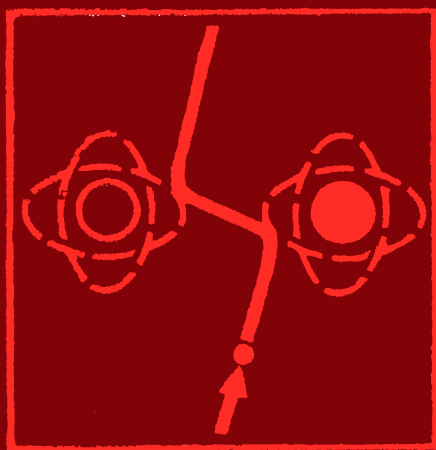


Б.М.СМИРНОВ

ВОЗБУЖДЕННЫЕ АТОМЫ



ИЗДАТЕЛЬСТВО
«НАУКА»

Б.М.СМИРНОВ

ВОЗБУЖДЕННЫЕ АТОМЫ



МОСКВА ЭНЕРГОИЗДАТ 1982

Смирнов Б. М. Возбужденные атомы. М.: Энергоиздат, 1982, 232 с.

Рассмотрены свойства возбужденных атомов и молекул, процессы их образования в газе и плазме, диффузия возбужденных атомов в газе. Представлены процессы разрушения возбужденных и метастабильных атомов и молекул в газе при столкновении с электронами, атомами и молекулами. Исследуются процессы релаксации возбужденных состояний при столкновениях — процессы передачи возбуждения, деполаризации, переходы между состояниями тонкой структуры и др. Представлена информация по процессам ионизации с участием возбужденных атомов — процессе Пеннинга, ассоциативной ионизации. Рассмотрены высоковозбужденные состояния атомов и процессы, протекающие при их участии. Книга содержит много справочного материала.

Для научных работников в области физики и химии плазмы, атомной и молекулярной физики, химической физики, а также в смежных областях физики.

Табл. 76. Ил. 52. Библиогр. 1280.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Цель данной книги — дать современную информацию, относящуюся к свойствам возбужденных атомов и молекул, а также процессам, протекающим при их участии. Эта информация используется в различных направлениях атомной и молекулярной физики, химической физики, физики и химии газов и плазмы, физики и химии атмосферы и т. п. При этом основное внимание в книге сосредоточено на физической картине рассматриваемых процессов безотносительно к приложениям и на конкретной информации, относящейся к этим процессам.

По своему духу данная книга следует книге автора «Ионы и возбужденные атомы в плазме» (Атомиздат, 1974). В ней использован и некоторый материал предыдущей книги. Однако за прошедшие годы в данной тематике произошли существенные изменения, что нашло отражение в книге. Здесь представлена новая информация, а также обобщен опыт, накопленный в этой области, что позволяет получить физические представления об исследуемых процессах, выявить отвечающие им закономерности. Такая физическая картина явлений дает возможность при необходимости оценить характеристики процессов, для которых конкретная информация отсутствует.

Интересно проанализировать характер изменения информации в рассматриваемой области. В данной книге 60% ссылок относится к работам, изданным после 1970 г., 34% ссылок к работам, опубликованным после 1975 г. Это отвечает удвоению информации за $8 \pm 0,4$ года или ежегодному увеличению информации на $8,7 \pm 0,4\%$. При этом накопление новой информации шло как за счет более детального исследования существующих проблем, так и в результате появления новых направлений.

Казалось бы, что исследования, проводимые в атомной физике, диктуются потребностями смежных прикладных областей. Например, практически вся информация по эксимерным молекулам, состоящим из возбужденного атома инертного газа и атома галогена, получена в последние годы и обязана созданию эксимерных лазеров. Однако таких примеров в рассматриваемой области относительно немного. Любопытно, что развитие исследуемого направления атомной физики определяется не практическими задачами, а связано с появлением новой экспериментальной

техники. Так, создание перестраиваемых лазеров позволило селективно получать высоковозбужденные атомы в заданных состояниях, что открыло принципиально новые возможности исследования высоковозбужденных атомов. Развитие пучковых методик дало возможность получать принципиально новую информацию о процессах столкновения с участием возбужденных атомов и молекул. Большое значение имело усовершенствование спектральных методов изучения распадающейся плазмы, методов электронной спектроскопии, масс-спектрометрической техники и т. п. Все это перевело экспериментальные исследования на более высокий уровень. Развитие экспериментальной техники и получение на этой основе принципиально новых результатов стимулировало теоретические исследования, что в целом существенно расширило физическую картину явлений, происходящих с участием возбужденных атомных частиц.

Большая трудность при написании данной книги состояла в сборе конкретной информации. По опыту автора, из-за большого потока информации выпуск монографии с учетом конкретной информации становится все более трудной проблемой, если рассматриваемая тематика не слишком узка. Большой объем информации приводит к созданию информационных центров, нацеленных на сбор и обработку конкретной информации. В частности, за рубежом существует семь информационных центров, работающих по тематике книги. По мнению автора, монографии такого плана, как предлагаемая, целесообразно создавать на базе информационных центров. Это позволит учесть конкретную информацию по отдельной тематике и представит ее в виде, удобном для использования специалистами других областей. Обширная библиография в книге связана с большим объемом конкретной информации.

Глава

1

ВОЗБУЖДЕННЫЕ АТОМЫ И МОЛЕКУЛЫ В ГАЗЕ

§ 1.1. Метастабильные атомы и молекулы

Метастабильные состояния атомов и молекул — такие состояния, которые не могут распадаться с высвечиванием фотона или же обладают большими излучательными временами жизни. Обычно это наинизшие возбужденные состояния атома или молекулы, из которых запрещен дипольный излучательный переход в основное и более низкие возбужденные состояния атома или молекулы.

Время жизни метастабильного состояния изолированной атомной частицы обусловлено процессом излучательного перехода, при котором происходит распад метастабильного состояния. Рассмотрим в качестве примера метастабильное состояние атома водорода $H(2^2S_{1/2})$ или подобное состояние иона гелия $He^+(2^2S_{1/2})$. Как показывает эксперимент, время жизни $H(2^2S_{1/2})$ больше $2 \cdot 10^{-3}$ с [1], а время жизни $He^+(2^2S_{1/2})$ больше 10^{-3} с [2]. При этом, хотя уровень $2^2S_{1/2}$ лежит выше уровня $2^2P_{1/2}$, поскольку расстояние между ними мало ($0,035 \text{ см}^{-1}$), переход между данными состояниями в результате излучения длится достаточно долго (для водорода [3] $\tau = 5 \cdot 10^9$ с).

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

Важное практическое значение имеют метастабильные состояния гелия $He(2^3S)$ и $He(2^1S)$. Время жизни состояния 2^3S относительно излучения двух дипольных фотонов составляет [6—9] $2,5 \cdot 10^8$ с. Время жизни относительно излучения магнитного фотона значительно меньше и согласно расчету [123] равно 7900 с

(2,2 ч). Этот результат подтверждается измерениями времени жизни ионов с двумя электронами в состоянии $1s2s(2^3S)$ (см., например, [157]). Теоретическое значение времени жизни метастабильного состояния $He(2^1S)$ относительно двухфотонного распада составляет $20 \cdot 10^{-3}$ с [6, 7, 10]. Экспериментальное значение этой величины согласно [11] равно $(38 \pm 8) \cdot 10^{-3}$ с, а согласно измерениям [12] составляет $(20 \pm 2) \cdot 10^{-3}$ с.

Запрет на излучение фотона из метастабильного состояния снимается за счет релятивистских и других типов взаимодействия. В табл. 1.1 приводятся времена жизни метастабильных состояний атомов относительно их излучательного распада, а в табл. 1.2 даются значения этих времен жизни для метастабильных со-

Т а б л и ц а 1.1 Характеристики излучательного распада метастабильных атомов

| Метастабильное состояние атома | Энергия возбуждения, эВ | Нижнее состояние излучательного распада метастабильного состояния | Длина волны излучательного перехода, мкм | Излучательное время жизни метастабильного состояния, с |
|--------------------------------|-------------------------|---|---|--|
| C ($1D_2$) | 1,26 | C ($3P$) | 0,9811 | 3230 [29] |
| C ($1S$) | 2,68 | C ($1D_2$) | 0,8730 | 2,0 [29] |
| N ($2D_{5/2}$) | 2,38 | N ($4S$) | 0,5202 | $1,4 \cdot 10^6$ [29] |
| N ($2D_{3/2}$) | 2,38 | N ($4S$) | 0,5199 | $6,1 \cdot 10^4$ [29] |
| N ($2P$) | 3,58 | N ($2D_{3/2}, 5/2$) | $\begin{cases} 1,040 \\ 1,041 \end{cases}$ | 12 [13, 14, 29] |
| O ($1D$) | 1,97 | O ($3P$) | 0,630 | 140 [13, 14, 218] |
| O ($1S$) | 4,19 | O ($1D$) | 0,5577 | 0,8 [13—15, 218] |
| O ($5S$) | 3,15 | O ($3P$) | 0,1356 | $1,8 \cdot 10^{-4}$ [124, 127] |
| F ($2P_{1/2}$) | 0,0501 | F ($2P_{3/2}$) | 24,747 | 700 [23, 24] |
| P ($2D_{3/2}$) | 1,41 | P ($4S$) | 0,8802 | $3,4 \cdot 10^3$ [29] |
| P ($2D_{5/2}$) | 1,41 | P ($4S$) | 0,8790 | $5 \cdot 10^3$ [29] |
| P ($2P_{1/2}$) | 2,32 | P ($2D_{3/2}$) | 1,358 | 5,1 [29] |
| P ($2P_{3/2}$) | 2,32 | P ($2D_{3/2}, 5/2$) | $\begin{cases} 1,357; \\ 1,354 \end{cases}$ | 3,4 [29] |
| S ($1D_2$) | 1,14 | S ($3P$) | 1,0824 | 28 [40] |
| S ($1S$) | 2,75 | S ($1D_2$) | 0,7727 | 0,47 [40] |
| Se ($1D_2$) | 1,19 | Se ($3P$) | 1,044 | 1,36 [17, 110] |
| Se ($1S$) | 2,78 | Se ($1D_2$) | 0,7770 | 1,0 [17, 110] |
| Br ($2P_{1/2}$) | 0,457 | Br ($P_{3/2}$) | 3,29 | 0,89 [17] |
| Te ($1D_2$) | 1,31 | Te ($3P$) | 0,947 | 0,28 [17] |
| Te ($1S$) | 2,88 | Se ($1D_2$) | 0,7911 | 0,025 [17] |
| I ($2P_{1/2}$) | 0,94 | I ($2P_{3/2}$) | 1,315 | $0,13 \pm 0,02$ [17—21] |
| Xe + ($2P_{1/2}$) | 1,31 | Xe + ($2P_{3/2}$) | 0,949 | 0,05 [22] |

стояний молекул. Следует отметить, что для атомов и ионов с большим числом электронов релятивистские взаимодействия типа спин-орбитального взаимодействия, взаимодействия орбитальных моментов отдельных электронов становятся значительными.

Они нарушают характер сложения моментов, справедливый для легких атомов. В частности, полный момент и полный спин атома перестают быть точными квантовыми числами атома. Далее, эти типы взаимодействия в значительной степени снимают запрет на излучение фотонов, так что во многих случаях деление нижних возбужденных состояний атомов на метастабильные и резонансно-возбужденные условно. Например, возбужденные состояния инертных газов типа $Kr(4p^55s) (^3P_1)$ мы относим к резонансно-возбужденным, хотя при отсутствии релятивистских типов взаимодействия в атоме оно было бы типичным метастабильным состоянием, у которого излучательный переход в основное состояние запрещен по спину. То же относится к состояниям атомов щелочноземельных металлов типа $Ca(^3P_1)$.

Большие излучательные времена жизни метастабильных состояний обеспечивают относительно высокую плотность частиц в этих состояниях, которая создается в слабоионизованном или возбужденном газе. Примером такого типа является слабоионизованная плазма в гелии. Если в процессе возбуждения и ионизации гелия поддерживать невысокую газовую температуру, то плотность метастабильных атомов будет превышать плотность заряженных частиц. В детальных исследованиях, проведенных в слабоионизованном гелии в Физико-техническом институте низких температур (Харьков), было показано [25—27], что при давлении гелия порядка миллиметра ртутного столба и температуре газа, изменяющейся от гелиевой до комнатной, плотность метастабильных атомов гелия в среднем на два порядка превышает плотность электронов. При этом в процессе импульсного возбуждения гелия плотность метастабильных атомов гелия достигала 10^{13} см^{-3} , плотность электронов порядка $10^{10}—10^{11} \text{ см}^{-3}$ при плотности гелия порядка 10^{17} см^{-3} . Столь высокая плотность метастабильного гелия отражается на свойствах газоразрядной плазмы.

В зависимости от плотности метастабильного гелия в газовом разряде гелия при низких температурах наблюдаются различные режимы горения разряда, которым соответствуют разные вольт-

Таблица 1.2. Характеристики излучательного распада метастабильных молекул [13, 14, 17]

| Метастабильное состояние | Энергия возбуждения метастабильного состояния, эВ | Время жизни, с | Длина волны перехода при излучательном распаде, мкм |
|--------------------------|---|----------------|---|
| $N_2 (A^3 \Sigma_u^+)$ | 6,22 | 2 | — |
| $O_2 (a^1 \Delta_g)$ | 0,98 | $3 \cdot 10^3$ | 1,27 |
| $O_2 (b^1 \Sigma_g^+)$ | 1,64 | 12 | 0,7619 |

амперные характеристики (ВАХ) носящие название *H*- и *T*-ветвей разряда [28].

Высокая плотность метастабильных состояний атомных частиц наблюдается и в других ситуациях. Так, плотность метастабильных молекул кислорода $O_2(^1\Delta_g)$ в атмосфере Земли на высоте около 50 км оказывается порядка 10^{10} см^{-3} [30—32] (плотность молекулярного азота и кислорода на этой высоте порядка 10^{16} см^{-3}). В работе [33] в слаботочном разряде в азоте была обнаружена плотность метастабильных молекул азота $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ порядка 10^{14} см^{-3} . Еще более высокая плотность метастабильных молекул была найдена в пламенах. Выполненные в работе [34, 35] лазерные измерения параметров кислородно-ацетиленового пламени показали, что возбужденные молекулы $C_2(a^3\Pi_u)$ присутствуют в нем с плотностью порядка 10^{16} см^{-3} .

Метастабильные состояния атомов и молекул в силу относительно высокой плотности частиц в этих состояниях играют важную роль в явлениях природы и используются в конкретных лабораторных установках, содержащих слабоионизованный или возбужденный газ. В качестве примера использования высокой плотности метастабильных состояний мы укажем гелий-неоновый лазер. Благодаря удобным характеристикам (простота конструкции и низкая стоимость, высокая стабильность) этот лазер получил наибольшее распространение среди лазеров. Принцип работы этого лазера [36] связан с разрушением метастабильных атомов гелия, которые образуются в газоразрядной He—Ne-смеси. Разрушение метастабильных атомов гелия сопровождается передачей возбуждения атомам неона, которые и создают лазерное излучение. В оптимальных режимах работы He—Ne-лазера непрерывного действия плотность возбужденных атомов порядка 10^{12} см^{-3} [37, 38] и на порядок превышает плотность электронов в системе.

§ 1.2. Резонансно-возбужденные состояния

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 других состояний. Однако резонансно-возбужденные атомы быстро разрушаются посредством излучения фотона. Время жизни резонансно-возбужденных состояний относительно высвечивания составляет 10^{-7} — 10^{-8} с.

В табл. 1.3 приведены энергии возбуждения для некоторых резонансно-возбужденных состояний атома и силы осцилляторов для перехода из основного состояния в резонансно-возбужденные состояния атома [39]. Сила осциллятора вводится как

$$f_{12} = \frac{2m\omega}{e^2\hbar} |(D_x)_{12}|^2, \quad (1.1)$$

Таблица 1.3. Силы осцилляторов для резонансных переходов из основного состояния атомов

| Атом | Переход | Длина волны, Å | Энергия пере- хода, эВ | Сила осцил- лятора |
|------|---------------------------|-------------------|---------------------------|-----------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| H | $1S - 2P$ | 1215,7 | 10,20 | 0,416 |
| | $1S - 3P$ | 1025,7 | 12,87 | 0,079 |
| He | $1^1S - 2^1P$ | 584,3 | 21,22 | 0,276 |
| | $1^1S - 3^1P$ | 537,0 | 23,09 | 0,0734 |
| Li | $2^2S_{1/2} - 2^2P_{1/2}$ | 6707,9 | 1,85 | 0,248 |
| | $2^2S_{1/2} - 2^2P_{3/2}$ | 6707,7 | 1,85 | 0,496 |
| Ne | $2^1S_0 - 2^3P_1$ | 743,72 | 16,67 | 0,012 |
| | $2^1S_0 - 2^1P_1$ | 732,90 | 16,85 | 0,12 |
| Na | $3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}$ | 5895,9 | 2,10 | 0,324 |
| | $3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$ | 5889,9 | 2,10 | 0,648 |
| Mg | $3^1S_0 - 3^3P_1$ | 4571,1 | 2,71 | $2,6 \cdot 10^{-6}$ |
| | $3^1S_0 - 3^1P_1$ | 2852 | 4,34 | 1,2 |
| Al | $3^2P_{1/2} - 4^2S_{1/2}$ | 3944,0 | 3,14 | 0,15 |
| | $3^2P_{1/2} - 3^2D_{3/2}$ | 3089,0 | 4,01 | 0,22 |
| Ar | $3^1S_0 - 3^3P_1$ | 1066,6 | 11,62 | 0,036 |
| | $3^1S_0 - 3^1P_1$ | 1048,2 | 11,89 | 0,28 |
| K | $4^2S_{1/2} - 4^2P_{1/2}$ | 7699,0 | 1,61 | 0,347 |
| | $4^2S_{1/2} - 4^2P_{3/2}$ | 7664,9 | 1,62 | 0,684 |
| Ca | $4^1S_0 - 4^3P_1$ | 6572,8 | 1,88 | $4,2 \cdot 10^{-5}$ |
| | $4^1S_0 - 4^1P_1$ | 4226,7 | 2,52 | 1,49 |
| Zn | $4^1S_0 - 4^3P_1$ | 3076,0 | 4,03 | $1,7 \cdot 10^{-4}$ |
| | $4^1S_0 - 4^1P_1$ | 2139,0 | 5,80 | 1,2 |
| Ga | $4^2P_{1/2} - 5^2S_{1/2}$ | 4033,0 | 3,07 | 0,129 |
| | $4^2P_{1/2} - 4^2D_{3/2}$ | 2874,0 | 4,31 | 0,32 |
| Kr | $4^1S_0 - 4^3P_1$ | 1235,8 | 10,00 | 0,16 |
| | $4^1S_0 - 4^1P_1$ | 1164,6 | 10,64 | 0,14 |
| Rb | $5^2S_{1/2} - 5^2P_{1/2}$ | 7947,6 | 1,56 | 0,363 |
| | $5^2S_{1/2} - 5^2P_{3/2}$ | 7800,2 | 1,59 | 0,726 |
| Sr | $5^1S_0 - 5^3P_1$ | 6892,6 | 1,80 | $8,6 \cdot 10^{-4}$ |
| | $5^1S_0 - 5^1P_1$ | 4607,3 | 2,69 | 1,54 |
| Cd | $5^1S_0 - 5^3P_1$ | 3261,0 | 3,80 | $1,8 \cdot 10^{-3}$ |
| | $5^1S_0 - 5^1P_1$ | 2288,0 | 5,42 | 1,2 |
| In | $5^2P_{1/2} - 6^2S_{1/2}$ | 4101,8 | 3,02 | 0,144 |
| | $5^2P_{1/2} - 5^2D_{3/2}$ | 3039,4 | 4,08 | 0,36 |

Продолжение табл. 1.3

| Атом | Переход | Длина волны, Å | Энергия перехода, эВ | Сила осциллятора |
|------|---------------------------|-------------------|-------------------------|---------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Xe | $5^1S_0 - 5^3P_1$ | 1469,6 | 8,44 | 0,26 |
| | $5^1S_0 - 5^1P_1$ | 1295,6 | 9,58 | 0,27 |
| Cs | $6^2S_{1/2} - 6^2P_{1/2}$ | 8943,5 | 1,386 | 0,394 |
| | $6^2S_{1/2} - 6^2P_{3/2}$ | 8521,2 | 1,455 | 0,814 |
| Ba | $6^1S_0 - 6^3P_1$ | 7911,3 | 1,57 | 0,085 |
| | $6^1S_0 - 6^1P_1$ | 5535,5 | 2,24 | 1,40 |
| Hg | $6^1S_0 - 6^3P_1$ | 2537 | 4,89 | 0,03 |
| | $6^1S_0 - 6^1P_1$ | 1849 | 6,70 | 1,2 |
| Tl | $6^2P_{1/2} - 7^2S_{1/2}$ | 3775,7 | 3,28 | 0,133 |
| | $6^2P_{1/2} - 6^2D_{3/2}$ | 2767,8 | 4,48 | 0,29 |

где индексами 1, 2 обозначено начальное и конечное состояния перехода; D_x — проекция оператора дипольного момента атома на направление поляризации фотона; $\hbar\omega$ — энергия кванта; m — масса электрона.

Частота спонтанного высвечивания атома в единицу времени — коэффициент Эйнштейна для излучательного перехода дается формулой [40]

$$A_{12} = \frac{4\omega^3}{\hbar c^3} |(D_x)_{12}|^2 g_2 = \frac{2e^2\omega^3}{mc^3} f_{12} \frac{g_2}{g_1}. \quad (1.2)$$

Здесь c — скорость света; g_1, g_2 — статистические веса основного и резонансно-возбужденного состояний*.

Следует отметить, что 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 долго задержаться в газовой системе.

Атомы в резонансно-возбужденных состояниях эффективно взаимодействуют с невозбужденными атомами. Оператор взаимодействия при больших расстояниях между ядрами R имеет вид

$$V = \frac{D_1 D_2 - 3(D_1 n)(D_2 n)}{R^3}, \quad (1.3)$$

где n — единичный вектор, направленный вдоль соединяющей ядра оси.

* Формулу (1.2) удобно записать в виде [42] $1/\tau = 6,7 \cdot 10^8 c^{-1} g_2 f_{12} / g_1 \lambda^2$, где λ — длина волны перехода, выраженная в микронах.

Как видно, потенциал взаимодействия между атомами в основном и резонансно-возбужденном состояниях убывает как R^{-3} при больших расстояниях между ядрами. Это наиболее эффективное взаимодействие нейтральных частиц при больших расстояниях между ядрами. Поэтому рассеяние резонансно-возбужденного атома на атоме в основном состоянии характеризуется наибольшими сечениями процессов. Характеристиками рассматриваемого взаимодействия и связанных с ними процессов являются матричные элементы

$$g_j^2 = \frac{1}{2j+1} \sum_{m, m_0} |\langle jm | \mathbf{D} | j_0 m_0 \rangle|^2, \quad (1.4)$$

где j_0, m_0, j, m — полный момент и проекция момента на выделенное направление в основном и возбужденном состояниях соответственно; \mathbf{D} — оператор дипольного момента атома. В табл. 1.4

Таблица 1.4. Усредненные по проекциям момента значения матричных элементов от оператора дипольного момента, взятые между основным и резонансно-возбужденным состояниями. Величины даны в атомных единицах

| Атом | I! | Li | Na | K | K | Rb | Rb | Cs | Cs |
|------------------------|--------|--------|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Возбужденное состояние | 2^2P | 2^2P | 3^2P | $4^2P_{1/2}$ | $4^2P_{3/2}$ | $5^2P_{1/2}$ | $5^2P_{3/2}$ | $6^2P_{1/2}$ | $6^2P_{3/2}$ |
| g^2 | 0,555 | 3,65 | 6,28 | 8,80 | 8,63 | 9,48 | 9,32 | 11,6 | 11,6 |

| Атом | He | Mg | Ca | Sr | Ba | Zn | Cd | Hg | Hg |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|----------|
| Возбужденное состояние | 2^1P | 3^1P | 4^1P | 5^1P | 6^1P | 4^1P | 5^1P | 6^1P_1 | 6^3P_1 |
| g^2 | 0,177 | 3,76 | 6,91 | 7,79 | 8,50 | 2,82 | 3,01 | 2,41 | 0,083 |

приводятся значения величин g_j^2 для атомов щелочных и щелочноземельных металлов [39, 43].

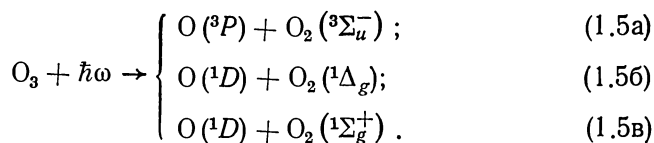
§ 1.3. Создание возбужденных состояний в газе

Рассмотрим способы образования метастабильных состояний атомов и молекул в заданных состояниях. Один из них использует большие времена жизни метастабильных состояний. Поэтому если газ возбудить импульсным способом, то через некоторое время возбужденные состояния распадутся, высвечивая фотоны, и только метастабильные состояния будут присутствовать с вы-

сской плотностью. Например, при импульсном возбуждении гелия в разряде [44—46] примерно через 10^{-7} с возбужденные состояния атомов гелия высвечиваются, и после этого электронное возбуждение в газе связано только с метастабильными состояниями 2^3S и 2^1S .

Этот способ создания метастабильных состояний широко применяют как для получения метастабильных атомов инертных газов, так и для образования метастабильных молекул O_2 и N_2 . При этом используют разные способы возбуждения газа — разряд в газе (импульсный, высокочастотный, сверхвысокочастотный), электронный пучок, импульсный источник излучения. Сама схема эксперимента, основанная на разном времени жизни метастабильных и других возбужденных состояний, строится по-разному. Наряду с импульсным возбуждением неподвижного газа, в котором образуются метастабильные частицы, используются непрерывные способы возбуждения газа в потоке. В последнем случае возбужденные частицы высвечиваются в движущемся газе вблизи области возбуждения. На некотором расстоянии от области возбуждения все электронное возбуждение газа содержится в возбуждении метастабильных частиц.

Селективный способ образования ряда метастабильных состояний атомов может быть связан с фотодиссоциацией некоторых молекул. Например, фотопоглощение озона протекает по следующим каналам:



Этот процесс играет важную роль в атмосфере Земли. Поскольку полный спин системы в процессе фотораспада сохраняется и электронный спин молекулы озона равен нулю, то это приводит к запрету целого ряда каналов процесса, содержащих в конечном канале атом в основном и молекулу в возбужденном метастабильном состоянии или атом в возбужденном метастабильном состоянии, а молекулу в основном состоянии (см. [44]).

Экспериментальные исследования показывают, что рассматриваемый процесс протекает по каналу (1.5a) в области длин волн фотонов 4500—7500 Å, когда разложение озона обусловлено поглощением в слабой полосе Шапюи с максимумом сечения поглощения примерно $5 \cdot 10^{-21}$ см² при длине волны вблизи 6000 Å [45, 46]. Поглощение в области сильного поглощения при длинах волн менее 3100 Å, где сечение превышает 10^{-19} см², идет с образованием возбужденного атома кислорода $O(^1D)^*$. При этом исследования [47—54] дают, что в области длин волн $2540 < \lambda <$

* Максимум сечения фотодиссоциации озона составляет $1,4 \cdot 10^{-17}$ см² при длине волны 2550 Å [45—47, 53].

$< 3100 \text{ \AA}$ процесс фоторазложения озона протекает по каналу (1.5б), а при меньших длинах волн — по каналу (1.5в). Отметим, что пороговые длины волн для каналов (1.5а), (1.5б) и (1.5в) составляют соответственно 11 400, 3100 и 2600 \AA .

На рис. 1.1 приведен квантовый выход возбужденных атомов кислорода $\text{O}(^1D)$ при фоторазложении озона*. Этот процесс приводит к заметной плотности метастабильных атомов кислорода в атмосфере Земли, составляющей порядка 10^2 см^{-3} на высотах 20—30 км [55], что влияет на протекающие в атмосфере химические процессы.

Отметим слабую зависимость эффективности процесса (1.5б) от колебательного возбуждения озона. В работе [217] измерялся квантовый выход процесса (1.5б) для колебательно-возбужденной молекулы озона. При длине волны излучения 3145 \AA , при которой по каналу (1.5б) разлагается малая часть озона, квантовый выход для процесса (1.5б) в случае колебательно-возбужденного озона составляет $0,15 \pm 0,07$. Это в пределах погрешности совпадает с квантовым выходом канала (1.5б) для невозбужденного озона, который составляет $0,12 \pm 0,04$ [51, 52, 173]. В пределах погрешности совпадают и абсолютные значения сечений фотораспада колебательно-возбужденного и невозбужденного озона в более короткой области длин волн. Такое совпадение результатов нетрудно понять, ибо процесс фотопоглощения озона связан с фотопереходом между электронными термами молекулы озона. Расстояние между этими термами составляет несколько электронвольт и поэтому мало меняется при колебательном возбуждении озона.

Представляет интерес распределение по колебательным уровням метастабильных молекул кислорода $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, образующихся в процессе (1.5б). Измерения [58] показывают, что в результате этого процесса образуется 57% невозбужденных молекул, 24%

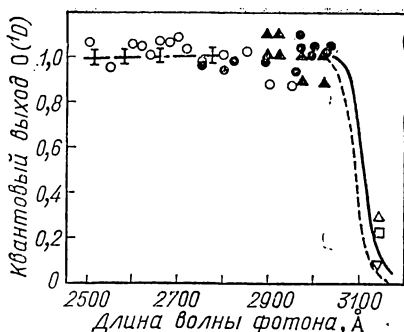


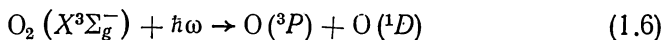
Рис. 1.1. Квантовый выход $\text{O}(^1D)$ при фотодиссоциации молекулы озона:

▲ — [48]; ● — [49]; ▽, □, △ — [50] для $T = 221$, 258 и 293 К соответственно; — — — [51]; — — — [52]; ○ — [53]; + — [54]

* Квантовый выход процесса в данном случае — вероятность того, что при фоторазложении молекулы озона образуется атом кислорода в состоянии $\text{O}(^1D)$. Отметим, что вероятность разложения молекул озона при этом может быть выше за счет последующих реакций его с возбужденными атомами и молекулами кислорода. Так, согласно измерениям [135] при облучении озона фотонами с длиной волны 3000 \AA на каждый поглощенный фотон разлагается $6,1 \pm 0,2$ молекулы озона в чистом озоне и $4,1 \pm 0,3$ молекулы озона в озоне, разбавленном азотом.

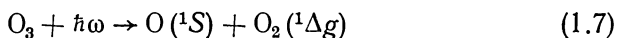
молекул образуется на первом колебательном уровне, 12% — на втором и 7% молекул — на третьем колебательном уровне.

При фотодиссоциации молекулярного кислорода коротковолновым УФ-излучением также возможно образование возбужденного атома кислорода $O(^1D)$. Порог процесса



соответствует длине волны 1760 Å. Область длин волн излучения, вызывающего данный процесс, примыкает к полосе Шумана—Рунге, отвечающей образованию связанного состояния этих частиц. Исследования [56, 57] показывают, что в области длин волн в районе 1300 Å резко возрастает выход $O(^1D)$ по мере уменьшения длин волн. При уменьшении длины волны от 1312 до 1295 Å квантовый выход $O(^1D)$ возрастает от 0,1 до 0,77 [56].

Атомарный кислород в метастабильном состоянии $O(^1S)$, видимо, можно получить при фоторазложении озона при облучении его коротковолновым излучением. Пороговая длина волны для процесса



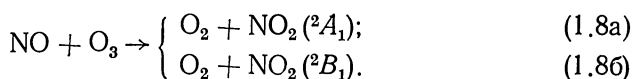
оказывается вблизи 1960 Å. Практически более удобным оказывается получать такие атомы при фоторазложении N_2O и CO_2 . Такой способ селективного получения атомов $O(^1S)$ нашел наибольшее распространение (см. [59—64]). При этом для фотодиссоциации молекул обычно используют излучение, находящееся в области вакуумного ультрафиолета с длиной волны 1050—1300 Å. Квантовый выход метастабильных атомов $O(^1S)$ составляет 0,9 [61], например при фотодиссоциации N_2O с длиной волны 1300 Å, а при фотодиссоциации CO_2 с длиной волны в районе 1070 Å квантовый выход равен $0,6 \pm 0,06$ [63, 64].

Подобным образом получают метастабильные атомы серы $S(^1S)$ при фотовозбуждении OCS излучением с длиной волны 1420—1700 Å [85] и метастабильные атомы селена $Se(^1S)$ путем фотовозбуждения OSe излучением аргон-фторного лазера с длиной волны 1930 Å [120]. Квантовый выход метастабильных атомов серы в первом случае [85] падает от единицы почти до нуля при изменении длины волны от 1577 до 1700 Å. С повышением температуры газа квантовый выход метастабильных атомов несколько повышается.

Рассматриваемый способ селективного получения метастабильных атомов и молекул при фотодиссоциации молекул получил широкое распространение. Основная проблема состоит в подборе таких молекул, которые при фотодиссоциации в заданной области длин волн обеспечивают образование метастабильных состоя-

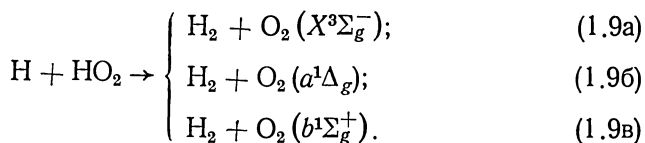
ний с высоким квантовым выходом. Например, для образования метастабильных атомов брома $\text{Br}(P_{1/2})$ такой наиболее подходящей молекулой является молекула CF_3Br [65, 66], а в случае образования метастабильных атомов иода $\text{I}(^2P_{1/2})$ — молекулы CF_3I , $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$. Фоторазложение рассматриваемых молекул протекает весьма эффективно — оно характеризуется высокими значениями сечений фотодиссоциации молекул ($\sim 10^{-17} \text{ см}^2$ [67]) и приводит к образованию атома иода в возбужденном метастабильном состоянии с квантовым выходом, близким к единице. Поэтому данный процесс составляет основу работы иодного лазера [68—73], генерирующего на переходе $\text{I}(^2P_{1/2}) \rightarrow \text{I}(^2P_{3/2}) + \hbar\omega$ ($\lambda = 1,315 \text{ мкм}$). Этот импульсный лазер перерабатывает энергию излучения импульсной лампы в энергию лазерного излучения и характеризуется высокими выходными параметрами.

Атомы и молекулы в возбужденных состояниях образуются при химических реакциях. Однако обычно этот процесс менее эффективен по сравнению с процессом образования невозбужденных частиц. В качестве примера такого типа рассмотрим подробно исследованную химическую реакцию:



Возбужденное состояние $\text{NO}_2(^2B_1)$ распадается с излучением фотонов в области длин волн $5200\text{—}8100 \text{ Å}$ (см., например, [74]). Измерения констант скоростей процессов (1.8a) и (1.8б) показали [75—84], что вероятность образования молекулы NO_2 в возбужденном состоянии в широкой области температур оказывается порядка нескольких процентов. Порядок этой величины сохраняется и при колебательном возбуждении молекул озона и окиси азота.

Другой пример образования электронно-возбужденных частиц, который мы представим, — химическая реакция



Исследования [206] показали, что при комнатной температуре квантовый выход канала (1.9a) при химической реакции атома водорода составляет 60%, для канала (1.9б) — 1,5%, а для канала (1.9в) — 0,03%. Как и ранее, вероятность образования частиц в возбужденных состояниях гораздо ниже, чем в основном.

До сих пор речь в основном шла о создании метастабильных состояний атомов и молекул. Что касается резонансно-возбужденных состояний, то их, естественно, удобнее получать при облучении газа или пара резонансным светом. При этом методы лазер-

ной спектроскопии настолько точны и совершенны, что позволяют возбуждать даже атомы, движущиеся с заданной скоростью, выделяя их среди всего ансамбля атомов (см., например, [86]). Это связано с возможностью перестраиваемого лазера, который генерирует излучение с заданной длиной волны и малой шириной спектральной линии. Указанное обстоятельство позволяет разделять изотопы в газе, возбуждая и ионизуя атомы выбранного изотопа [87—91], а также исследовать отдельные атомы. Как демонстрацию возможностей лазерной спектроскопии — методов возбуждения и детектирования атомов с помощью лазерного излучения — мы рассмотрим следующий пример [92, 93], связанный возможностью обнаружить один атом цезия примерно в 1 см^3 воздуха при атмосферном давлении. В исследуемом объеме воздуха, в котором улавливается один атом цезия, находится порядка 10^{19} молекул воздуха. При детектировании атома цезия использовали традиционный метод лазерной спектроскопии — селективное возбуждение и далее ионизацию возбужденного атома.

§ 1.4. Взаимодействие возбужденных атомов с атомами и молекулами

Рассматривая взаимодействие возбужденного атома с атомными частицами, мы будем иметь в виду такие возбужденные состояния, у которых электронная оболочка отличается от электронной оболочки основного состояния. Такие возбужденные состояния образуются в результате возбуждения одного из электронов из внешней электронной оболочки атома. Возбужденный электрон такого атома в основном определяет целый ряд свойств атома — его электрические и магнитные параметры, потенциал ионизации, химическую активность атома. Действительно, орбита этого электрона больше, чем у других электронов, так что он в первую очередь принимает участие в различного типа взаимодействиях.

Рассмотрим сначала атом инертного газа в нижних возбужденных состояниях. Структура электронной оболочки у метастабильного атома гелия в 2^3S - и 2^1S -состояниях — $\text{He}(1s, 2s)$, структура оболочки для метастабильных и резонансно-возбужденных состояний атомов инертного газа — $np^5(n+1)s$ (n — главное квантовое число валентных электронов для атома инертного газа в основном состоянии). Как видно, во всех случаях возбужденный электрон находится в s -состоянии.

Если считать, что свойства рассматриваемых возбужденных атомов инертного газа определяются возбужденным s -электроном, то эти атомы должны проявлять такие же свойства, как и атомы щелочного металла. Оказывается, что сходство в поведении возбужденных атомов инертного газа и атомов щелочного металла в основном состоянии выходит за рамки качественных аналогий. Так, поведение полного сечения рассеяния метастабильного атома гелия на атоме криптона [94] подобно этой ха-

Таблица 1.5. Сравнение параметров потенциала взаимодействия метастабильных атомов инертного газа с атомами инертного газа в основном состоянии, а также атомов щелочного металла и атомов инертного газа

| Метастабильный атом инертного газа — атом инертного газа в основном состоянии [97—102] | | | Аналогичная система, содержащая атом щелочного металла и атом инертного газа [103—119] | | |
|--|---------------|---------------|--|---------------|-----------------|
| Система взаимодействующих частиц | D , мэВ | r_m , Å | Система взаимодействующих частиц | D , мэВ | r_m , Å |
| He (2^3S) + Ar | 4,3 | 5,5 | Li + Ar | 5,3 | 5,0 |
| He (2^1S) + Ar | 3,8 | 5,5 | Li + Kr | 8,5 | 4,8 |
| He (2^3S) + Kr | $8 \pm 0,6$ | $4,8 \pm 0,2$ | K + Kr | $9,0 \pm 0,1$ | $5,1 \pm 0,1$ |
| Ar ($3P$) + Kr | $9,1 \pm 0,2$ | $5,1 \pm 0,8$ | Na + Kr | $8,6 \pm 0,1$ | $4,85 \pm 0,05$ |
| Ne ($3P$) + Kr | $8,0 \pm 0,5$ | $4,9 \pm 0,6$ | | | |

характеристике при рассеянии атома лития на атоме криптона [95]. В табл. 1.5 представлены параметры потенциала взаимодействия метастабильных атомов инертного газа с атомами инертного газа другого сорта [96—102]. Эти характеристики восстановлены из дифференциального сечения рассеяния этих атомов при низких энергиях. Сравнение с потенциалами взаимодействия частиц, где метастабильные атомы инертного газа заменены атомами щелочного металла, свидетельствуют и о количественном совпадении параметров метастабильных атомов инертного газа и соответствующих атомов щелочного металла.

Эту аналогию можно провести дальше, относя ее к химическим свойствам рассматриваемых частиц. В табл. 1.6, заимствованной из обзора [121], представлено сравнение параметров эксимерных молекул*, составленных из возбужденного атома инертного газа и

Таблица 1.6. Параметры эксимерных молекул, состоящих из возбужденных атомов инертного газа и атомов галогенов, и параметры молекул галогенов щелочных металлов*

| Молекула | Равновесное состояние между ядрами r_m , Å | Энергия диссоциации молекулы D_e , эВ | Энергия колебательного кванта $\hbar\omega_e$, см ⁻¹ |
|----------|---|--|---|
| Kr* F | 2,27 | 5,54 | 310 |
| Rb F | 2,27 | 5,80 | 373 |
| Xe* F | 2,49 | 5,30 | 309 |
| Cs F | 2,35 | 5,66 | 353 |
| Xe* Cl | 2,94 | 4,53 | 195 |
| Cs Cl | 2,91 | 4,87 | 214 |
| Xe* Br | 2,96 | 4,30 | 120 |
| Cs Br | 3,07 | 4,71 | 150 |
| Xe* J | 3,31 | 4,08 | 112 |
| Cs J | 3,35 | 4,39 | 119 |

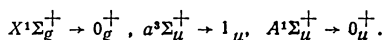
* Эксимерные молекулы—возбужденные молекулы. Они оказываются сильно связанными только при электронном возбуждении атома.

* В таблице D — глубина ямы, т. е. максимальная энергия притяжения взаимодействующих частиц, r_m — расстояние между ядрами, отвечающее дну ямы, т. е. $U(r_m) = -D$.

Таблица 1.7. Параметры гомоядерных молекул инертного газа*

| Молекула, состояние | R_e , Å | D_e , эВ | Литература | Молекула, состояние | R_e , Å | D_e , эВ | Литература |
|-------------------------------------|--------------|---------------|------------|-------------------------------------|--------------|---------------|------------|
| Ne ₂ ($a^3\Sigma_u^+$) | — | 2,00 | [126] | Ar ₂ ($a^3\Sigma_u^+$) | 2,33 | 0,78 | [129, 130] |
| Ne ₂ ($A^1\Sigma_u^+$) | — | 2,50 | [126] | Ar ₂ ($A^1\Sigma_u^+$) | — | 0,74 | [129] |
| Ne ₂ ($a^3\Sigma_u^+$) | 1,76 | 0,56 | [128] | Xe ₂ ($a^3\Sigma_u^+$) | 5,73 | 0,79 | [131] |
| Ne ₂ ($A^1\Sigma_u^+$) | 1,76 | 0,63 | [128] | Xe ₂ ($A^1\Sigma_u^+$) | 5,72 | 0,77 | [131] |

* В данной таблице и далее для наглядности мы пользуемся обозначениями случая «a» по Хунду, когда считается, что спин-орбитальное взаимодействие мало по сравнению с электростатическим расщеплением термов. Это не выполняется для тяжелых атомов. В общем случае квантовыми числами гомоядерной двухатомной молекулы являются проекция полного момента на ось молекулы, четность состояния (g, u) относительно плоскости, перпендикулярной к соединяющей ядра оси и делящей ее пополам, и четность состояния (+, -) относительно плоскости, проходящей через ось молекулы. В общем случае мы должны изменить обозначения термов состояний рассматриваемых молекул следующим образом:



атома галогена, с параметрами молекул, состоящих из атома щелочного металла и атома галогена. Как следует из этой таблицы, замена возбужденного атома инертного газа атомом щелочного металла с тем же состоянием возбужденного электрона не сильно изменяет параметры молекулы. Тем самым атом щелочного металла является хорошей моделью для возбужденного атома инертного газа*.

В рассматриваемых эксимерных молекулах химическая связь носит ионный характер и обязана притяжению отрицательного иона галогена и положительного иона инертного газа в системе. В эксимерных молекулах инертного газа может осуществляться и ковалентная химическая связь. Она проявляется в молекулах, состоящих из одинаковых атомов, и обусловлена передачей возбуждения от одного атома к другому**. В табл. 1.7 представлены параметры эксимерных молекул инертного газа, состоящих из одинаковых атомов. Как видно, энергия связи в эксимерной молекуле порядка электронвольта, т. е. в ней имеет место химическая связь.

Таким образом, возбужденные атомы инертного газа проявля-

* Укажем в качестве демонстрации удачный пример использования этой аналогии. В работе [122] исходя из химических свойств соединений атомов щелочного металла типа МОН (М — атом щелочного металла) было предсказано существование эксимерной молекулы типа Kr^*OH . Далее такая эксимерная молекула была обнаружена экспериментально.

** В эксимерных молекулах типа Ar_2F^* , Kr_2F^* одновременно осуществляется как ионная связь (между атомом фтора и возбужденным атомом инертного газа), так и ковалентная химическая связь (между атомами инертного газа, один из которых находится в возбужденном, другой — в основном состоянии).

Т а б л и ц а 1.8. Излучательные времена жизни возбужденных молекул

| Возбужденная молекула | Излучательное время жизни, 10^{-8} с |
|----------------------------------|--|
| $\text{Ar}_2 (a^3\Sigma_u^+)$ | 400 [136] |
| $\text{Ar}_2 (A^1\Sigma_u^+)$ | 0,3 [136] |
| $\text{Kr}_2 (a^3\Sigma_u^+)$ | 31 ± 4 [137—141, 180] |
| $\text{Xe}_2 (a^3\Sigma_u^+)$ | 9 ± 3 [136, 142—147, 194] |
| $\text{Xe}_2 (A^1\Sigma_u^+)$ | $0,57 \pm 0,10$ [136, 142—144, 147, 148] |
| $\text{Xe}_2 (B^3\Sigma_g^+)$ | 15 [147] |
| $\text{Xe}_2 (B^1\Sigma_g^+)$ | 50 [147] |
| $\text{ArF} (B^2\Sigma_{1/2}^+)$ | 0,4 [149] |
| $\text{KrF} (B^2\Sigma_{1/2}^+)$ | 0,8 [150] |
| $\text{XeF} (B^2\Sigma_{1/2}^+)$ | $1,6 \pm 0,2$ [151—154, 209—211, 213, 214] |
| $\text{XeF} (C^2\Pi_{3/2})$ | 10 [212, 213] |
| $\text{Ar}_2\text{F} (2^2B_2)$ | 16 ± 2 [155, 156] |
| $\text{Kr}_2\text{F} (2^2B_2)$ | 16 ± 2 [144, 156] |
| $\text{ArCl} (B^2\Sigma)$ | 0,9 [209] |
| $\text{KrCl} (B^2\Sigma)$ | 1,9 [209] |
| $\text{XeCl} (B^2\Sigma)$ | 1,1 [132] |
| $\text{XeCl} (C^2\Pi)$ | 12 [132] |
| $\text{XeI} (B^2\Sigma)$ | $1,4 \pm 0,2$ [215, 216] |
| $\text{HgCl} (B^2\Sigma)$ | $2,7 \pm 0,3$ [133, 219] |
| $\text{HgBr} (B^2\Sigma)$ | $2,4 \pm 0,1$ [134, 220] |
| $\text{HgI} (B^2\Sigma)$ | 2,7 [134] |

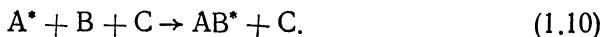
ют высокую химическую активность и образуют разные классы химических соединений. Эти химические соединения не существуют, когда атомы инертного газа находятся в основном состоянии. Поэтому химия эксимерных молекул играет важную роль. Наиболее существенное использование эксимерных молекул связано с газовыми лазерами, генерация которых обусловлена излучательным распадом эксимерных молекул. Число эксимерных молекул, используемых в газовых лазерах, достаточно велико (см., например, обзор [121]). В табл. 1.8 приведены времена жизни для некоторых эксимерных молекул, включающих в себя возбужденные атомы инертного газа и ртути.

§ 1.5. Образование возбужденных молекул при тройных столкновениях

Возбужденные молекулы инертных газов и других элементов, которые не имеют устойчивых молекул в основном состоянии,

образуются в газе из возбужденных атомов при тройных столкновениях. Поэтому соотношение между плотностями возбужденных атомов и таких молекул в газе определяется не только их термодинамическими характеристиками, но и скоростями тройного процесса и излучательных переходов. В этом параграфе мы сосредоточим свое внимание на константе скорости тройного процесса образования возбужденных молекул.

Рассматриваемый процесс протекает по схеме



Физика данного процесса состоит в следующем. Частицы A^* и B сближаются на расстояние, где они достаточно эффективно взаимодействуют. В этот момент времени одна из этих частиц сталкивается с частицей C и обменивается с ней энергией. Если в результате такого столкновения частица C собирает энергию, превышающую кинетическую энергию относительно движения частиц $A^*—B$, то эти частицы оказываются в связанном состоянии.

Поскольку сталкивающиеся частицы обмениваются энергией порядка их тепловой энергии T , то энергия связи первоначально образуемого состояния частиц $A^*—B$ также порядка T . Далее будем считать, что энергия диссоциации молекулы AB значительно превышает тепловую энергию T . Тем самым первоначально образуемое связанное состояние частиц AB^* — колебательно-возбужденное с высоким значением колебательного квантового числа. В результате последующих столкновений с частицами газа молекула AB^* переходит в нижние колебательные состояния.

Сделаем оценку для константы скорости тройного процесса (1.10) на основании теории Томсона [158]. Хотя эта теория первоначально относилась к процессу тройной рекомбинации положительного и отрицательного ионов, она может быть распространена на другие случаи образования связанного состояния частиц при тройном столкновении. В этой теории предполагается, что рассматриваемый процесс определяется упругим столкновением трех частиц, причем движение этих частиц как в начальном, так и в конечном канале описывается классическими законами. Последнее утверждение справедливо, ибо первоначально образуется высоковозбужденное связанное состояние частиц $A^*—B$ и для него справедливо квазиклассическое описание.

Удобство теории Томсона в том, что она позволяет разложить процесс тройного столкновения частиц на процессы парного взаимодействия и столкновения частиц. Тем самым эта теория передает физический характер процесса. В то же время, поскольку сама операция разделения тройного процесса на парные неточна, бессмысленно требовать от теории Томсона численных характеристик процесса. Она способна дать лишь порядок величины для константы скорости тройного процесса и предсказать ее зависимость от параметров задачи.

Уравнение баланса для плотности возбужденных молекул при наличии только процесса (1.10) имеет вид

$$d[AB^*]/dt = \mathcal{K} [A^*] [B] [C], \quad (1.11)$$

где $[X]$ — плотность частиц соответствующего сорта; \mathcal{K} — константа скорости тройного процесса, которая не зависит от плотностей частиц и имеет размерность $\text{см}^6/\text{с}$. Далее мы на основании теории Томсона оценим величину правой части в уравнении (1.11) и тем самым дадим оценку константы скорости тройного процесса [159, 160].

При этом мы учтем, что обмен энергией при столкновении частиц C и A^* (или C и B) того же порядка, что и энергия относительного движения, т. е. порядка тепловой энергии. (Мы считаем, что масса частиц A^* , B и C одного порядка). Поэтому для образования связанного состояния частиц A^* и B необходимо, чтобы в момент столкновения одной из них с частицей C энергия притяжения частиц A^* и B была порядка тепловой энергии. Отсюда, следуя Томсону, введем критический радиус b на основании соотношения

$$U(b) \sim T, \quad (1.12)$$

где $U(R)$ — потенциал взаимодействия частиц A^* и B при расстоянии R между ними.

Оценим характерную частоту ν превращения возбужденного атома A^* в молекулу AB^* . Как следует из проведенных рассуждений, эта величина есть произведение частоты столкновения частицы A^* или B с частицей C , в результате которого происходит обмен энергией порядка T , на вероятность нахождения частицы B в критическом объеме, т. е. на расстоянии от атома A^* , не превышающего критического радиуса b . Частота столкновения по порядку величины равна $[C]\bar{\nu}\sigma$, где $\bar{\nu}$ — характерная скорость столкновения; σ — сечение столкновения.

Вероятность того, что в момент столкновения в критическом объеме находится частица сорта B , есть $[B]b^3$. Отсюда имеем для частоты превращения возбужденного атома в возбужденную молекулу:

$$\nu \sim [C]\bar{\nu}\sigma [B]b^3.$$

Эта величина войдет в уравнение баланса для плотности возбужденных молекул следующим образом:

$$\frac{d[AB^*]}{dt} = \nu [A^*].$$

Сравнивая это уравнение баланса с уравнением (1.11) и используя найденное выражение для частоты превращения, получаем следующую оценку для константы скорости тройного процесса:

$$\mathcal{K} \sim \bar{\nu}\sigma b^3. \quad (1.13)$$

Это соотношение справедливо при относительно малой плотности частиц третьего сорта, когда расстояние порядка размера

критической области b частицы A^* и B проходят без столкновений с частицами третьего сорта:

$$[C] \sigma b \ll 1. \quad (1.14)$$

Согласно этому соотношению длина пробега частиц A^* и B в газе, состоящем из частиц C , много меньше размера критической области. В противном случае уравнение баланса для плотности возбужденных молекул (1.11) содержит в правой части другую зависимость от плотности частиц газа.

Определим зависимость константы скорости тройного процесса от параметров задачи. Входящее в формулу (1.13) сечение упругого столкновения частиц, отвечающее их рассеянию на большой угол, может быть оценено на основании соотношения (см., например, [161]):

$$\sigma \sim R_0^2, \text{ где } U(R_0) \sim T. \quad (1.15)$$

Здесь $U(R)$ — потенциал взаимодействия частиц A^* и C . Если частицы B и C одного сорта, то, как следует из соотношений (1.12) и (1.15), $\sigma \sim b^2$. Отсюда согласно формуле (1.13):

$$\mathcal{K} \sim \bar{v} b^5. \quad (1.16)$$

Оценим порядок константы скорости тройного процесса. Характерное значение тепловой скорости $\bar{v} \sim 10^4 \pm 10^5$ см/с, характерное значение $b \sim 3 \div 6$ Å. Отсюда $\mathcal{K} \sim 10^{-34} \div 10^{-31}$ см⁶/с. При этом за некоторыми исключениями, которые мы далее рассмотрим, зависимость константы скорости тройного процесса от температуры должна быть слабой. Действительно, если процесс определяется взаимодействием в области, где потенциал притяжения аппроксимируется зависимостью $U(R) = CR^{-n}$ от расстояния между ядрами R , то согласно формулам (1.12), (1.13), (1.15)

$\mathcal{K} \sim T^{\frac{1}{2} - \frac{5}{n}}$. Характерное значение $n = 4 \div 6$. Отсюда находим, что при монотонном изменении потенциала взаимодействия с расстоянием константа скорости тройного процесса медленно возрастает с уменьшением температуры. При наличии горба на кривой потенциала взаимодействия частиц этот вывод становится недействительным.

В табл. 1.9, 1.10 представлены результаты измерений для константы скорости образования возбужденных молекул при тройных столкновениях. Экспериментальные методы основаны на измерении скорости образования возбужденных молекул. Рассмотр-

* Эту формулу можно получить из размерных соображений. В классическом случае константа скорости процесса $A^* + 2B \rightarrow AB^* + B$ выражается через следующие параметры: T — тепловая энергия частиц; M — масса частицы; b — параметр, характеризующий взаимодействие частиц. Из этих параметров можно составить только одну комбинацию с размерностью см⁶/с, которая имеет вид $\sqrt{T/M} b^5$.

Т а б л и ц а 1.9. Константа скорости образования метастабильной молекулы при тройном столкновении с участием метастабильного атома

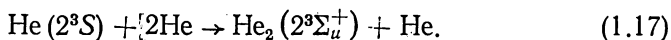
| Процесс | Константа скорости процесса, 10^{-33} см ⁶ /с |
|---|--|
| $\text{He}(2^3S) + 2\text{He} \rightarrow \text{He}_2(^3\Sigma_u^+) + \text{He}$ | $0,23 \pm 0,04$ [162—172] $0,43$ [166], $T=366$ K $2,8 \cdot 10^{-3}$ [162], $T=77$ K $1,4 \cdot 10^{-4}$ [166], $T=77$ K |
| $\text{Ne}(^3P_2) + 2\text{Ne} \rightarrow \text{Ne}_2^* + \text{Ne}$ | $0,5$ [174] $0,05$ [174], $T=77$ K |
| $\text{Ne}(^3P_0) + 2\text{Ne} \rightarrow \text{Ne}_2^* + \text{Ne}$ | $0,07$ [174], $T=77$ K |
| $\text{Ar}(^3P_2) + 2\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2^* + \text{Ar}$ | 11 ± 4 [136, 162, 175—180, 195, 207, 208, 221—223] |
| $\text{Ar}(^3P_0) + 2\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2^* + \text{Ar}$ | 10 ± 2 [195, 221] |
| $\text{Kr}(^3P_2) + 2\text{Kr} \rightarrow \text{Kr}_2^* + \text{Kr}$ | 36 ± 8 [141, 180—184] |
| $\text{Kr}(^3P_0) + 2\text{Kr} \rightarrow \text{Kr}_2^* + \text{Kr}$ | 54 [185] |
| $\text{Xe}(^3P_2) + 2\text{Xe} \rightarrow \text{Xe}_2^* + \text{Xe}$ | 55 ± 20 [180, 186—188, 194, 225—230] |
| $\text{Xe}(^3P_0) + 2\text{Xe} \rightarrow \text{Xe}_2^* + \text{Xe}$ | 40 ± 13 [228, 229, 231, 232] |
| $\text{Xe}(^3P_2) + \text{Xe} + \text{He} \rightarrow \text{Xe}_2^* + \text{He}$ | 14 [188] |
| $\text{Xe}(^3P_2) + \text{Xe} + \text{Ne} \rightarrow \text{Xe}_2^* + \text{Ne}$ | 12 [193] |
| $\text{Xe}(^3P_2) + \text{Xe} + \text{Ar} \rightarrow \text{Xe}_2^* + \text{Ar}$ | 23 [188] |
| $\text{Hg}(^3P_0) + 2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^* + \text{Hg}$ | 210 [189], $T=470$ K 290 [190], $T=470$ K 160 [191], $T=670$ K 10^3 [192], $T=430$ K |
| $\text{Hg}(^3P_0) + \text{Hg} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Hg}_2^* + \text{N}_2$ | |
| $\text{Hg}_2(^1\sigma_g^+) + \text{Hg} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Hg}_3^* + \text{N}_2$ | $2 \cdot 10^3$ [199] |

Т а б л и ц а 1.10. Константа скорости образования возбужденной молекулы при тройном соударении с участием резонансно-возбужденного атома или молекулы

| Процесс | Константа скорости процесса, 10^{-32} см ⁶ /с |
|--|--|
| $\text{Ar}(^3P_1) + 2\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2^* + \text{Ar}$ | $1,2 \pm 0,5$ [177—179, 195, 222—224] |
| $\text{Ar}(^3P_1) + 2\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2^* + \text{Ar}$ | $1,4 \pm 0,6$ [177—179, 222—224] |
| $\text{Kr}(^1P_1) + 2\text{Kr} \rightarrow \text{Kr}_2^* + \text{Kr}$ | $0,16 \pm 0,02$ [177, 196] |
| $\text{Hg}(^3P_1) + 2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^* + \text{Hg}$ | 16 [191] |
| $\text{ArF}^* + 2\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2\text{F}^* + \text{Ar}$ | 40 [197] |
| $\text{Cs}(6^2P) + \text{Cs} + \text{Xe} \rightarrow \text{Cs}_2(A^1\Sigma) + \text{Xe}$ | 420 [198], $T=620$ K |

рим в качестве примера тройное образование метастабильной молекулы гелия в гелии, которое наиболее подробно исследовано экспериментально.

Этот процесс протекает по схеме:



Соответствующие измерения проводятся в распадающейся плазме гелия. По поглощению пропускаемого через плазму излучения на длине волны 3889 Å, которое соответствует переходу $2^3S \rightarrow 2^3P$, 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.

Значения измеренных констант скоростей тройных процессов, приведенные в табл. 1.9, 1.10, согласуются с проведенными ранее оценками. Исключение составляет процесс (1.17). Особенность процесса образования метастабильной молекулы гелия связана со своеобразным видом потенциальной кривой $\text{He}_2({}^3\Sigma_u^+)$. По мере разведения ядер у этого состояния, как и у метастабильного состояния молекулы $\text{He}_2({}^3\Sigma_g^+)$, имеется потенциальный горб, высота которого составляет примерно 0,08 эВ [25, 200—205].

Согласно измерениям Лудлума и др. [166], 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/с.

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. В этом случае малая вероятность захвата метастабильного атома полностью компенсируется большим временем жизни автоионизационного (АИ) состояния метастабильной молекулы. Подобное изменение константы тройной рекомбинации атомов связано с квантовыми эффектами. Из-за наличия потенциального барьера расстояние между колебательными АИ-состояниями метастабильной молекулы даже при малых моментах соударения атомов в основном и метастабильном состояниях достаточно велико и, видимо, значи-

тельно превышает характерную тепловую энергию*. Это резко ограничивает число АИ-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 АИ-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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fite W. L. et al. — Phys. Rev., 1959, v. 116, p. 363.
2. Commins E. et al. — 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. Drake G. W. F., Dalgarno A. — Astrophys. J. Lett., 1968, v. 152, p. L121.
9. Bely O., Faucher P. — Astron. Astrophys., 1969, v. 1, p. 37.
10. Jacobs V. — Phys. Rev., 1971, v. 4A, p. 930.
11. Pearl A. S. — Phys. Rev. Lett., 1970, v. 24, p. 703.
12. 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.
13. Zipf E. C. — Canad. J. Chem., 1969, v. 47, p. 1863.
14. Corney A., Williams O. M. — J. Phys., 1972, v. 5B, p. 686.
15. Nicolaides C., Sinanoglu O., Westhaus P. — Phys. Rev., 1971, v. 4A, p. 1400.
16. Czyzak S. J., Krueger T. K. — Monthly Notices Roy. Astron. Soc., 1963, v. 126, p. 177.
17. Garstang R. H. — J. Res. Nat. Bur. Stand., 1964, v. 68A, p. 61.
18. O'Brien D. E., Bowen J. R. — J. Appl. Phys., 1969, v. 40, p. 4767.
19. Derwent R. G., Thrush B. A. — Chem. Phys. Lett., 1971, v. 9, p. 591.
20. Deakin J. J., Husain D., Wiesenfeld J. R. — Chem. Phys. Lett., 1971, v. 10, p. 146.
21. Comes F. J., Pionteck S. — Chem. Phys. Lett., 1976, v. 42, p. 558.
22. Armentrout P. B., Berman D. W., Beauchamp J. L. — Chem. Phys. Lett., 1978, v. 53, p. 255.
23. Schlossberg H. — J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 2044.
24. Stanton A. C., Colb C. E. — J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 6637.
25. Фуголь И. Я. — Успехи физ. наук, 1969, т. 97, с. 429.
26. Фуголь И. Я. Спектроскопическое исследование элементарных процессов в криогенной плазме. Автореф. дис. на соиск. учен. степени д-ра, физ.-мат. наук. Харьков, ФТИ, НТ, 1971.
27. Самоваров В. Н. Исследование элементарных и коллективных взаимодействий в ионизованном гелии при криогенных температурах. — Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. Харьков, ФТИ НТ, 1978.
28. Асиновский Э. И., Кириллин А. В. — В кн.: Химия плазмы. Вып. 5. М., Атомиздат, 1978, с. 66.
29. Schofield K. — J. Phys. Chem. Rev. Data, 1979, v. 8, p. 723.

* Согласно простым оценкам расстояние между соседними колебательными АИ-уровнями молекул He_2 ($^3\Sigma_u^+$) по порядку величины равно 0,1 эВ, расстояние между соседними вращательными АИ-уровнями равно Bj , где j — момент вращения ядер, величина B составляет тысячные доли электронвольта.

30. Evans W. F. S. e. a. — J. Geophys. Res., 1968, v. 73, p. 2885.
31. Haslett J. C., Megill L. R., Schiff H. I. — Canad. J. Phys., 1969, v. 47, p. 2351.
32. Reid G. C. — J. Geophys. Res., 1970, v. 75, p. 2551.
33. Kenty C. — J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 2545.
34. Baronavski A. P., McDonald J. R. — J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 3300.
35. Baronavski A. P., McDonald J. R. — Appl. Optics, 1977, v. 16, p. 1897.
36. Беннет В. Р. — Успехи физ. наук, 1963, т. 81, с. 119.
37. Белоусова И. М. и др. — Оптика и спектроскопия, 1968, т. 24, с. 779.
38. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Газовые лазеры. М., Атомиздат, 1971.
39. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М., Атомиздат, 1979.
40. Kernaahan J. A., Pang P. H. L. — Canad. J. Phys., 1975, v. 53, p. 1114.
41. Берестецкий В. Б., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Релятивистская квантовая механика. Ч. 1. М., Наука, 1968.
42. Касабов Г. А., Елисеев В. В. Спектроскопические таблицы для низкотемпературной плазмы. М., Атомиздат, 1973, с. 16.
43. Смирнов Б. М. Асимптотические методы в теории атомных столкновений. М., Атомиздат, 1973, с. 246.
44. Leighton P. A. Photochemistry of Air Pollution. N. Y. — Lond., Acad. Press, 1961.
45. Inn E. C. Y., Tanaka Y. — J. Opt. Soc. America, 1953, v. 43, p. 870.
46. Griggs M. — J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 857.
47. Scott P. M., Cvetanović R. J. — Ibid., 1971, v. 54, p. 1440.
48. Jones I. T. N., Wayne R. P. — Proc. Roy. Soc., 1970, v. 391A, p. 870.
49. Lin C. L., DeMore W. B. — J. Photochem., 1973, v. 2, p. 161.
50. Kuis S., Simonaitis R., Heicklen J. — J. Geophys. Res., 1975, v. 80, p. 1328.
51. Arnold I., Comes F. J., Moortgat G. K. — Chem. Phys., 1977, v. 2, p. 211.
52. Philen D. L., Watson R. T., Davis D. D. — Ibid., 1977, v. 67, p. 3316.
53. Fairchild P. W., Lee E. K. C. — Chem. Phys. Lett., 1978, v. 60, p. 36.
54. Kajimoto O., Cvetanovic R. J. — Inter. J. Chem. Kinetic., 1979, v. 11, p. 605.
55. Nicolet M. — Canad. J. Chem., 1974, v. 52, p. 1381.
56. Lee L. C. e. a. — J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 5602.
57. Slinger T. G., Black G. — Ibid., 1978, v. 68, p. 998.
58. Sparks R. K. e. a. — Ibid., 1980, v. 72, p. 1401.
59. Lawrence G. M. — Ibid., 1972, v. 57, p. 5616.
60. McEwan M. J., Lawrence G. M., Poland H. M. — Ibid., 1974, v. 61, p. 2157.
61. Black G. e. a. — Ibid., 1975, v. 62, p. 4266.
62. Black G., Sharples R. L., Slinger T. G. — Ibid., 1975, v. 63, p. 4546.
63. Slinger T. G., Sharpless R. L., Black G. — Ibid., 1977, v. 67, p. 5315.
64. Slinger T. G., Black G. — Ibid., 1978, p. 68, p. 989.
65. Donohue T., Wiesenfeld J. R. — Ibid., 1975, v. 63, p. 3130.
66. Wiesenfeld J. R., Wolk G. L. — Ibid., 1976, v. 65, p. 1506.
67. Hohl K., Kompa K. L. — Appl. Phys. Lett., 1973, v. 22, p. 77.
68. Kasper J. V. V., Pimentel G. C. — Ibid., 1964, v. 5, p. 331.
69. Андреева Т. Л. и др. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1965, т. 49, с. 1408.
70. Залесский В. Ю. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1971, т. 61, с. 892.
71. Hohl H., Kompa K. L. — In: Handbook Chemical Lasers. N. Y., Wiley-Interscience, 1976, Ch. 12.
72. Basov N. G., Zuev V. S. — Nuovo cimento, 1976, v. 31B, p. 129.
73. Михеев Л. Д. — Квантовая электроника, 1978, т. 5, с. 1189.
74. Braun W. e. a. — J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 461.
75. Кондратьев В. Н. Константы скорости газофазных реакций. М., Наука, 1971.
76. Johnson H. S., Crosby H. J. — J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 689.
77. Clyne M. A. A., Thrush B. A., Wayne R. P. — Trans. Faraday Soc., 1964, v. 60, p. 359.
78. Clough P. N., Thrush B. A. — Chem. Commun., 1966, v. 21, p. 783.
79. Clough P. N., Thrush B. A. — Trans. Faraday Soc., 1967, v. 63, p. 915.

80. Crumb L. M., Kaufman F. J. — Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 1270.
81. Ghormley J. A., Ellsworth R. L., Hochanadel C. J. — J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 1341; 1974, v. 78, p. 2698.
82. Stedman D. H., Niki H. — Environ Sci. Technol., 1975, v. 9, p. 735.
83. Gordon R. J., Lin M. C. — J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 1058.
84. Birks J. W. e. a. — Ibid., 1976, v. 65, p. 5181.
85. Black G., Sharpless R. L. — Ibid., 1979, v. 70, p. 5567.
86. Летохов В. С., Чеботаев В. П. Принципы нелинейной лазерной спектроскопии. М., Наука, 1975.
87. Карлов Н. В., Прохоров А. М. — Успехи физ. наук, 1976, т. 118, с. 583.
88. Летохов В. С., Мур С. Б. — Квантовая электроника, 1976, т. 3, с. 248—287.
89. Карлов Н. В., Прохоров А. М. — Успехи физ. наук, 1977, т. 123, с. 98.
90. Летохов В. С. — Там же, 1978, т. 125, с. 57.
91. Карлов Н. В. и др. — Там же, 1979, т. 127, с. 593.
92. Hurst G. S., Nayfeh M. H., Young J. P. — Appl. Phys. Lett., 1977, v. 30, p. 229.
93. Hurst G. S. e. a. — In: Proc. Intern. Conf. on Laser Spectr. N. Y. — Heidelberg. Springer-Verlag, 1977, v. 7, p. 44.
94. Rothe E. W., Neynaber R. H., Trujillo S. M. — J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 3310.
95. Rothe E. W., Neynaber R. H., Trujillo S. M. — Ibid., 1965, v. 42, p. 3306.
96. Chen C. H., Haberland H., Lee Y. T. — Ibid., 1974, v. 61, p. 3095.
97. Wang Z. F. e. a. — Ibid., 1976, v. 65, p. 1250.
98. Winicur D. H., Fraites J. L. — Ibid., 1975, v. 62, p. 63.
99. Bentley J., Fraites J. L., Winicur D. H. — Ibid., 1976, v. 65, p. 653.
100. Brutschy B. e. a. — Phys. Rev. Lett., 1976, v. 22, p. 1299.
101. Winicur D. H., Fraites J. L., Bentley J. — J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 1724.
102. Winicur D. H., Fraites J. L., Bentley J. — Ibid., 1976, v. 64, p. 1757.
103. Morse F. A., Bernstein R. B. — Ibid., 1962, v. 37, p. 2019.
104. Beck D. E., Loesch H. J. — Z. Phys., 1966, Bd 195, S. 444.
105. Buck U., Pauly H. — Ibid., 1968, Bd 214, S. 390.
106. Düren R., Raabe G. P., Schlier C. — Ibid., 1968, Bd 214, S. 410.
107. Bennewitz H. G., Haerten R., Muller G. — Ibid., 1969, Bd 226, S. 139.
108. Schlier C. — Ann. Rev. Phys. Chem., 1969, v. 20, p. 191.
109. Malerich C. J., Cross R. J. — J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 386.
110. Kernahan J. A., Pang P. H. L. — Canad. J. Phys., 1976, v. 54, p. 103.
110. Okel J. G. R., Van De Ree. — J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 4259.
111. Ury G. B., Wharton L. — Ibid., 1972, v. 56, p. 5832.
112. Hedges R. E. M., Drummond D. L., Gallagher A. — Phys. Rev., 1972, v. 6A, p. 1972.
113. Dehmer P., Wharten L. — J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 4821.
114. Reggin M. — Canad. J. Phys., 1974, v. 52, p. 1683.
115. Drummond D. L., Gallagher A. — J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 3426.
116. Carrington C. G., Gallagher A. — Ibid., 1974, v. 60, p. 3436.
117. York G., Scherps R., Gallagher A. — Ibid., 1975, v. 63, p. 1052.
118. Malerich C. J., Povodator K. B., Cross R. J. — Chem. Phys., 1977, v. 20, p. 409.
119. Düren R., Gröger W. — Chem. Phys. Lett., 1978, v. 56, p. 67.
120. Bischel W. K. e. a. — J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 5589.
121. Елецкий А. В. — Успехи физ. наук, 1978, т. 125, с. 279.
122. Кулагин В. М. — Докл. АН СССР, 1978, т. 241, с. 571.
123. Drake G. W. F. — Phys. Rev., 1971, v. 3A, p. 908.
124. Nowak G., Borst W. L., Fricke J. — Ibid., 1978, v. 17A, p. 1921.
125. Mulliken R. S. — J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 5170.
126. Morgenstern R. e. a. — Phys. Rev., 1973, v. 8A, p. 2372.
127. Julien L., Descoubes J. P., Laboë F. — J. Phys., 1979, v. 12B, p. L769.

128. Iwata S. — Chem. Phys., 1979, v. 37, p. 251.
129. Gillen K. T. e. a. — J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 1925.
130. Tanaka Y., Walker W. C., Yoshino K. — Ibid., 1979, v. 70, p. 380.
131. Ermler W. C., Lee Y. S., Pitzer K. S. — Ibid., 1978, v. 69, p. 976.
132. Finn T. G. e. a. — Appl. Phys. Lett., 1980, v. 36, p. 789.
133. Eden J. G. — Ibid., 1978, v. 33, p. 495.
134. Waynant R. W., Eden J. G. — Appl. Phys. Lett., 1978, v. 33, p. 708.
135. Arnold I., Comes F. J. — Chem. Phys., 1980, v. 47, p. 125.
136. Keto J. W., Cleason R. E., Walters G. K. — Phys. Rev. Lett., 1974, v. 33, p. 1365.
137. Leichner P. K., Ericson R. J. — Phys. Rev., 1974, v. 9A, p. 251.
138. Oka T. e. a. — J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 4740.
139. Haaks D., Becker K. H. — In: Proc. 5th Intern. Conf. VUV Radiation Physics, Montpellier, France, 1977.
140. Quigley G. P., Hughes W. M. — Appl. Phys. Lett., 1978, v. 32, p. 649.
141. Salamero Y. e. a. — J. Phys., 1979, v. 12B, p. 419.
142. Koehler H. A. e. a. — Phys. Rev., 1973, v. 9A, p. 1768.
143. George E. V., Rhodes C. K. — Appl. Phys. Lett., 1973, v. 23, p. 139.
144. Werner C. W. e. a. — Ibid., 1974, v. 25, p. 235.
145. Huber F. E. e. a. — J. Quant. Electr., 1976, v. 12, p. 353.
146. Leichner P. K. e. a. — Phys. Rev., 1976, v. 13A, p. 1787.
147. Ghelfenstein M., Lopez-Delgado R., Szwarc H. — Chem. Phys. Lett., 1977, v. 49, p. 312, v. 52, p. 236.
148. Bradley D. J., Hutchinson M. H. R., Koetser H. — Opt. Commun., 1973, v. 7, p. 187.
149. Bourene M. e. a. — J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 1668.
150. Mangano J. A. e. a. — Appl. Phys., 1975, v. 27, p. 495.
151. Ault E. C., Bradford R. S., Bhaumik M. L. — Appl. Phys. Lett., 1976, v. 29, p. 426.
152. Wang C. P. — Appl. Phys., 1976, v. 28, p. 326.
153. Eden J. G., Searles S. K. — Appl. Phys. Lett., 1977, v. 30, p. 287.
154. Burnham R., Harris N. W. — J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 2742.
155. Chen C. H., Payne M. G. — Appl. Phys. Lett., 1978, v. 32, p. 358.
156. Wadt W. R., Hay P. J. — Ibid., 1977, v. 30, p. 573.
157. Knight R. D., Prior M. H. — Phys. Rev., 1980, v. 21A, p. 179.
158. Thomson J. J. — Philos. Mag., 1924, v. 47, p. 334.
159. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М., Атомиздат, 1968.
160. Смирнов Б. М. Ионы и возбужденные атомы в плазме. М., Атомиздат, 1974.
161. Смирнов Б. М. Введение в физику плазмы. М., Наука, 1975.
162. Phelps A. V., Molnar J. P. — Phys. Rev., 1953, v. 89, p. 1202.
163. Phelps A. V. — Ibid., 1955, v. 99, p. 1307.
164. Benton E. E. e. a. — Ibid., 1962, v. 127, p. 206.
165. Sauter G. F., Oskam H. J. Techn. Publication Announcements, 1962, v. 2, p. 942.
166. Ludlum K. H., Larson L. P., Caffrey J. M. — J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 127.
167. Huggins R. W., Cahn J. H. — J. Appl. Phys., 1967, v. 38, p. 180.
168. Ludlum K. H., Caffrey J. M., Larson L. P. — J. Opt. Soc. America, 1968, v. 58, p. 269.
169. Фуголь И. Я., Григорашенко О. Н., Мышкис Д. А. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1971, т. 60, с. 423.
170. Lee F. W., Collins C. B. — J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 5189.
171. Deloche R. e. a. — Phys. Rev., 1976, v. 13A, p. 1140.
172. Myers G., Cunningham A. J. — J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 247.
173. Moorgat G. K., Kudzus E. — Geophys. Rev. Lett., 1978, v. 5, p. 191.
174. Phelps A. V. — Phys. Rev., 1959, v. 114, p. 1011.
175. Futch A. H., Grant F. A. — Ibid., 1956, v. 104, p. 356.
176. LaCalve J., Bourene M. — J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 1446.
177. LeCalve J., Bourene M., Dutuit O. — In: Proc. of 2th Eur. Study Conf. of Atom. and Molec. Phys. of Ioniz. Gases, Innsbruck, 1974, p. 7.

178. Boucigue R., Moerman P. — In: Proc. of 12th Intern. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases, Vienna, 1977, p. 13.
179. Bourene M., Dutuit O., LeCalve J. — J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 1668.
180. Boucigue R., Mortier P. — J. Phys., 1970, v. 3D, p. 1903.
181. Turner R. — Phys. Rev., 1967, v. 158, p. 121.
182. Leichner P. K., Ericson R. J. — Ibid., 1974, v. 9A, p. 251.
183. Wieme W., Lenaerts J. — In: Proc. 4th Eur. Study Conf. Atom. and Molec. Phys. of Ioniz. Gases, Essen, 1978.
184. Tracy C. J., Oskam H. J. — J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 1666.
185. Ku R. T. e. a. — Phys. Rev., 1973, v. 8A, p. 3123.
186. Robert A., Sadeghi N., Pebay-Peyroula J. C. — J. Phys., 1975, v. 8R, p. 1776.
187. Ault E. S., Bradford R. S., Bhaumik M. L. — Appl. Phys. Lett., 1975, v. 27, p. 413.
188. Rice J. K., Johnson A. W. — J. Chem. Phys., 1975, v. 27, p. 413.
189. McCoubrey A. O. — Phys. Rev., 1954, v. 93, p. 1249.
190. McCoubrey A. O., Matland C. C. — Ibid., 1956, v. 101, p. 603.
191. Stock M. e. a. — J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 2463.
192. Phaneuf R. A., Skonieczny J., Krause L. — Phys. Rev., 1973, v. 8A, p. 2980.
193. Wieme W., Lenaerts J. — J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 2708.
194. Millet P. e. a. — J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 92.
195. Ellis E., Twiddy N. D. — J. Phys., 1969, v. 2B, p. 1336.
196. Thonnard N., Hurst G. S. — Phys. Rev., 1972, v. 5A, p. 1110.
197. Rokni M. e. a. — Appl. Phys. Lett., 1977, v. 31, p. 79.
198. Benedict R. P., Drummond D. L., Schlie L. A. — J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 3155.
199. Callear A. B., Kendall D. R. — Chem. Phys. Lett., 1980, v. 70, p. 215.
200. Buckingham R. A., Dalgarno A. — Proc. Roy. Soc., 1952, v. 21, p. 327, 506.
201. Poshusta R. D., Matsen A. — Phys. Rev., 1963, v. 132, p. 307.
202. Scott D. R. e. a. — J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 2981.
203. Tanaka Y., Yoshino K. — Ibid., 1969, v. 50, p. 3087.
204. Kolker H. J., Michels H. H. — Ibid., 1969, v. 50, p. 1762.
205. Chow K. W., Smith A. L. — Ibid., 1971, v. 54, p. 1556.
206. Washida N., Akimoto H., Okuda M. — J. Chem. Phys., 1978, v. 82, p. 18.
207. Wieme W., Lenaerts J. — Phys. Lett., 1974, v. A47, p. 37.
208. Chen C. H. e. a. — J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 4028.
209. Castex M. C. e. a. — Chem. Phys. Lett., 1980, v. 70, p. 106.
210. Fisher C. H., Center R. E. — J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 2011.
211. Eden J. G., Waynant R. W. — Opt. Lett., 1978, v. 2, p. 13.
212. Dunning T. H., Hay P. J. — J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 134.
213. Pollakoff E. D. e. a. — Ibid., 1980, v. 72, p. 1786.
214. Trainor D. W., Jacob J. H., Rokni M. — Ibid., 1980, v. 72, p. 3646.
215. Hay P. J., Dunning T. H. — Ibid., 1978, v. 69, p. 2204.
216. Hemmati H., Collins G. J. — Appl. Phys., 1980, v. 51, p. 2961.
217. Zittel P. F., Little D. D. — J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 5900.
218. Schofield K. — J. Photochem., 1978, v. 9, p. 55.
219. Mandl A., Parks J. H. — Appl. Phys. Lett., 1978, v. 33, p. 498.
220. Djeu N., Mazza C. — Chem. Phys. Lett., 1977, v. 46, p. 172.
221. Kolts J. H., Setser D. W. — J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 4848.
222. Leichner P. K., Thieneman M. D. — Bull. Amer. Phys. Soc., 1977, v. 12, p. 1322.
223. Thonnard N., Hurst G. S. — Phys. Rev., 1972, v. 5A, p. 1110.
224. Firestone R. F., Oka T., Takao J. — J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 123.
225. Баранов М. Д. и др. — Журн. квантовой электроники, 1976, т. 5, с. 1084.
226. Timpson P. R., Anderson J. M. — Canad. J. Phys., 1970, v. 48, p. 1817.
227. Freeman C. G. e. a. — Chem. Phys. Lett., 1971, v. 10, p. 530.
228. Wieme W. — J. Phys., 1974, v. 7B, p. 850.
229. Leichner P. K. e. a. — Phys. Rev., 1976, v. 13A, p. 1787.
230. Tracy C. J., Brindle R. C., Oskam H. J. — J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 4321.
231. Atzmon R. e. a. — Chem. Phys. Lett., 1974, v. 29, p. 310.
232. Gleason R. E. e. a. — J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 1589.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ГАЗЕ

§ 2.1. Диффузия метастабильных атомов в собственном газе

В данной главе рассмотрим распространение возбуждений, которые связаны с электронным возбуждением атомов и молекул, в газе. Перенос возбуждения в газе влияет на кинетику возбуждений в газе, а иногда и определяет ее. Перенос возбуждения в газе может идти по двум каналам. Один из них обусловлен испусканием фотона возбужденным атомом. Этот фотон поглощается атомом в другом месте, атом возбуждается и тем самым осуществляется перенос электронного возбуждения из одной области пространства в другую. Такой способ распространения возбуждения часто встречается под названием «диффузия резонансного излучения», хотя термин «диффузия» не отвечает физике данного явления.

Этот способ распространения возбуждений в газе реализуется для резонансно-возбужденных атомов и молекул. Для метастабильных состояний переход возбуждения от одной атомной частицы к другой посредством одного фотона запрещен, так что перенос возбуждений в газе осуществляется в результате диффузии возбужденных атомов в газе. Этот процесс и будет далее рассмотрен.

Диффузия возбужденных атомов в газе — один из процессов, определяющих кинетику возбужденных атомов в газе. Если возбужденные атомы создаются в объеме относительно небольших размеров, то уход возбужденных атомов из этого объема целиком определяется диффузией атомов. Времена ухода за счет рассматриваемого процесса выражаются через коэффициент диффузии возбужденных атомов в газе (по порядку величины время нахождения возбужденного атома τ в объеме размера L равно $\tau \sim L^2/D$, где D — коэффициент диффузии возбужденных атомов в газе). Поэтому далее сосредоточим внимание на коэффициенте диффузии возбужденного атома в газе как на характеристике процесса диффузии.

При рассматриваемых условиях возбужденные атомы находятся в газом, так что распределение возбужденных атомов по скоростям максвелловское, их температура совпадает с температурой газа. При этом коэффициент диффузии возбужденных атомов в газе D с хорошей точностью выражается через сечение столкновения возбужденного атома и частицы газа на основании приб-

лижения Чемпена—Энскога [1—4]:

$$D = \frac{3 \sqrt{2\pi T}}{16 \sqrt{\mu} N \bar{\sigma}}^* \quad (2.1)$$

Здесь T — температура газа; N — плотность частиц в газе; μ — приведенная масса возбужденного атома и частицы газа; $\bar{\sigma}$ — усредненное сечение столкновения этих частиц, которое выражается через диффузионное сечение столкновения $\sigma^*(v)$ возбужденного атома и частицы газа формулой

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \exp(-x) x^2 dx \sigma^*(v), \quad x = \mu v^2 / 2T, \quad (2.2)$$

где v — относительная скорость столкновения частиц.

Формулы (2.1), (2.2) дают представление о зависимости коэффициента диффузии от параметров задачи. Наиболее распространен случай, когда упругое рассеяние при столкновении возбужденного атома и частицы газа определяется в основном той частью потенциала взаимодействия между сталкивающимися частицами, где последний резко зависит от расстояния между ядрами. При этом диффузионное сечение столкновения частиц слабо зависит от энергии столкновения, а усредненное сечение $\bar{\sigma}$ слабо зависит от температуры газа. Тогда в соответствии с формулой (2.1) зависимость произведения DN от температуры близка к \sqrt{T} . Реально эта зависимость находится в промежутке между \sqrt{T} и T (т.е. $\frac{d \ln(DN)}{d \ln T} = 0,5 \div 1$).

Экспериментальный метод измерения коэффициента диффузии возбужденных атомов связан с исследованием распадающейся слабоионизованной плазмы и измерением времени жизни возбужденных атомов в ней **. Возбужденные атомы образуются при импульсном или непрерывном возбуждении газа, и далее измеряется плотность возбужденных атомов N_b , которая удовлетворяет следующему уравнению баланса:

$$\partial N_b / \partial t = D \Delta N_b - N_b / \tau + M \quad (2.3)$$

* Формула (2.1) для DN , выраженной в $10^{19} \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, может быть записана как $DN = 4,278 \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{\mu} \bar{\sigma}}$, где температура газа T выражена в Кельвинах; приведенная масса — в единицах атомных масс; усредненное сечение $\bar{\sigma}$ — в 10^{-16}см^2 .

** Наиболее полная информация по коэффициентам диффузии возбужденных атомов в газе и методах их нахождения представлена в обзоре Н. П. Пенкина, Т. П. Редько [5]. Далее эта информация частично используется.

с граничным условием $N_b = 0$ на стенках, ограничивающих занятый плазмой объем. Первый член в правой части уравнения (2.3) описывает разрушение возбужденных атомов в результате их ухода на стенки, второй член описывает разрушение в объеме, а третий — образование возбужденных атомов под действием внешнего источника. Сравнение плотности, найденной из решения уравнения (2.3), с наблюдаемой плотностью возбужденных атомов позволяет восстановить параметры D и τ , входящие в это уравнение. Такое сравнение производится при разных давлениях газа. При этом существенно, что характерное время ухода возбужденных атомов на стенки изменяется пропорционально плотности газа, тогда как излучательное время жизни возбужденного атома не зависит от плотности газа, а характерное время тушения возбужденного атома в результате столкновения с частицами газа при парном и тройном процессе обратно пропорционально плотности или квадрату плотности газа. Это позволяет надежно разделить различные процессы разрушения возбужденных состояний.

Для измерения плотности метастабильных состояний атомов определяют коэффициент поглощения слабоионизованного газа для спектральной линии, 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 \AA , при поглощении которого метастабильные атомы переходят в состояние 2^3P , для исследования заселенности на метастабильном уровне 2^1S используют излучение с длиной волны 5016 \AA , отвечающее переходу $2^1S \rightarrow 2^1P$. Плотность возбужденных атомов, которые распадаются в результате излучательных переходов, может быть установлена по интенсивности излучения распадающейся плазмы на соответствующих линиях.

Другой способ измерения плотности атомов в метастабильном состоянии при нахождении коэффициента диффузии метастабильных атомов в газе связан с нахождением интенсивности излучения на запрещенных переходах из метастабильного в основное состояние. Относительное изменение этой интенсивности со временем позволяет восстановить время диффузии метастабильных атомов на стенки, а следовательно, восстановить коэффициент диффузии метастабильных атомов в газе.

В табл. 2.1 представлены значения величины DN для метастабильных атомов и молекул в собственном газе при комнатной температуре (D — коэффициент диффузии, N — плотность газа), а также приведены данные, усредненные по результатам указанных измерений, и представлена статистическая погрешность. В скобках указаны теоретические значения коэффициента диффузии для метастабильных атомов в газах, полученные в работе [57]. Остановимся несколько подробнее на методах расчета коэффициента диффузии. Как следует из формулы (2.1), основная

Таблица 2.1. Коэффициент диффузии метастабильных атомов и молекул в собственном газе при комнатной температуре

| Метастабильный атом, молекула | $DN, 10^{18} \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ | Литература |
|----------------------------------|---|----------------------|
| He(2^3S) | 15 ± 1 (17) | [6—19] |
| He(2^1S) | 15 ± 1 (13) | [7, 8, 12—14, 16—19] |
| He($2^3\Sigma_u$) | 12 ± 1 | [20, 21] |
| Ne($3P_2$) | $5,3 \pm 0,7$ (4,9) | [7, 24—32] |
| Ne($3P_0$) | $5,3 \pm 0,8$ (4,9) | [7, 26, 29, 31, 32] |
| Ar($3P_2$) | $1,8 \pm 0,3$ (2,0) | [24, 26, 35—39] |
| Ar($3P_0$) | $1,9 \pm 0,3$ (1,9) | [24, 26, 37, 39] |
| Kr($3P_2$) | $0,97 \pm 0,02$ (1,1) | [40—42] |
| Kr($3P_0$) | $1,3 \pm 0,2$ (1,0) | [42, 43] |
| Xe($3P_2$) | $0,54 \pm 0,08$ (0,75) | [26, 41, 44—47] |
| Xe($3P_0$) | $0,51 \pm 0,05$ (0,59) | [26, 42, 43, 45, 47] |
| N($2D$) | $6,4 \pm 1$ | [22] |
| N($2P$) | $5,2 \pm 0,6$ | [22] |
| N ₂ ($A^3\Sigma_u$) | $5,4 \pm 0,4$ | [49—53] |
| O ₂ ($1\Delta_g$) | 5,0 | [54] |
| Hg ₂ ($3O_u^-$) | 0,63 | [55] |

проблема здесь сводится к нахождению диффузионного сечения рассеяния метастабильного атома на частице газа, которое выражается через параметры потенциала взаимодействия этих частиц.

Имеются два предельных случая для рассматриваемой связи между потенциалом взаимодействия метастабильного атома с частицей газа. В первом из них диффузионное сечение рассеяния целиком определяется отталкивательной частью потенциала взаимодействия. Тогда в соответствии с общей оценкой сечения рассеяния [58] имеем для усредненного диффузионного сечения

$$\sigma \sim R_0^2, \text{ где } U(R_0) \sim T. \quad (2.4)$$

Здесь $U(R)$ — потенциал взаимодействия частиц на расстоянии R между ними; T — температура газа. Обычно в области отталкивания потенциал взаимодействия резко изменяется с расстоянием, т. е. $\frac{d \ln U(R)}{d \ln R} \gg 1$. Использование величины $\left(\frac{d \ln U}{d \ln R}\right)^{-1}$ в качестве малого параметра позволяет представить диффузионное сечение рассеяния как разложение по этому малому параметру. При этом диффузионное сечение рассеяния имеет вид [57, 59, 60]

$$\bar{\sigma} = \pi R_0^2, \quad U(R_0) = 2,2T. \quad (2.5)$$

Как видно, общая форма сечения в (2.5) и (2.4) совпадает, но наличие малого параметра позволяет найти значения численных коэффициентов, не определенных в формуле (2.4).

Рассматриваемый случай, когда диффузия метастабильных атомов обусловлена отталкивательной частью потенциала взаимодействия, имеет место при диффузии метастабильных атомов гелия в гелии. Именно этому посвящена основная часть теоретических работ [17, 18, 61, 62]. При диффузии метастабильных атомов других инертных газов в собственном газе диффузионное сечение рассеяния определяется областью притяжения сталкивающихся частиц. Поэтому диффузионное сечение рассеяния частиц близко к сечению захвата частиц за счет дальнедействующей части потенциала взаимодействия, отвечающей притяжению частиц. В частности если считать, что рассеяние определяется дальнедействующим взаимодействием $U(R) = CR^{-n}$, то сечение захвата [63]

$$\sigma_{\text{захв}} = \frac{\pi n}{(n-2)} \left[\frac{C}{2E} (n-2) \right]^{2/n}. \quad (2.6a)$$

Это дает для входящего в формулу (2.1) усредненного сечения

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{2} \Gamma(3 - 2/n) \sigma_{\text{захв}}(T). \quad (2.6b)$$

В частности, для ван-дер-ваальсового дальнедействующего взаимодействия $U(R) = CR^{-6}$ согласно формулам (2.6) имеем

$$\bar{\sigma} = 4,5 (C/T)^{1/3}. \quad (2.7)$$

Для взаимодействия возбужденного атома с невозбужденным атомом, обладающим замкнутой электронной оболочкой, постоянная Ван-дер-Ваальса равна в атомных единицах [64] $C = \alpha \bar{r}^2$, где α — поляризуемость невозбужденного атома, \bar{r}^2 — квадрат орбиты возбужденного электрона в возбужденном атоме. Если возбужденный электрон находится в s -состоянии, что относится к метастабильным состояниям атомов инертного газа, то [65] $\bar{r}^2 = \frac{1}{4J} \times \times \left(\frac{10}{J} + 1 \right)$, где J — потенциал ионизации метастабильного атома, выраженный в атомных единицах. С учетом этого формулу (2.7) приближенно можно представить в виде.

$$\bar{\sigma} = 99 \hat{A}^2 \left(\frac{\alpha}{J^2} \right)^{1/3}, \quad (2.8)$$

где α — поляризуемость атома газа, выраженная в атомных единицах; J — потенциал ионизации метастабильного атома в электронвольтах. Представленные в табл. 2.1 теоретические значения коэффициентов диффузии для метастабильных атомов инертных газов в собственном газе (за исключением гелия) выполнены по

представленной схеме без дополнительных упрощений [57]*. На рис. 2.1 проводится сравнение измеренных и рассчитанных коэффициентов диффузии метастабильных атомов неона с неоне при разных температурах. На рис. 2.2 приводится подобное сравнение для метастабильных атомов ртути в парах ртути при более высоких температурах.

Диффузия метастабильных атомов в чужом газе отличается от их диффузии в собственном газе отсутствием процесса передачи возбуждения. Однако передача возбуждения при столкновении метастабильных атомов мало влияет на характер их диффузии. Когда рассеяние атомов определяется отталкивательной частью потенциала взаимодействия, сечение передачи возбуждения обычно значительно меньше сечения рассеяния атомов, так как сечение передачи возбуждения определяется более резко убывающим с расстоянием потенциалом обменного взаимодействия сталкивающихся атомов. В этом случае передача возбуждения слабо влияет на процесс диффузии. В другом предельном случае, когда рассеяние атомов в основном и метастабильном состояниях определяется областью притяжения атомов, сечение передачи возбуждения не сильно отличается от диффузионного сечения рассеяния атомов. При этом сталкивающиеся частицы сближаются до малых расстояний между ними, где происходит отталкивание, а поскольку при малых расстояниях между ядрами передача возбуждения происходит эффективно, то вероятность передачи возбуждения при таких столкновениях порядка единицы. Поскольку при рассмотрении этого процесса мы считаем, что рассеяние частиц после захвата происходит изотропно, процесс передачи возбуждения оказывается несущественным, и диффузионное сечение рассеяния совпадает с сечением захвата метастабильного атома при столкновении.

В этом отношении процесс диффузии метастабильных атомов

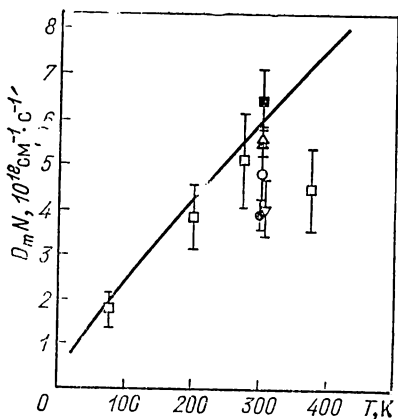


Рис. 2.1. Коэффициент диффузии метастабильных атомов неона в неоне:

— расчет [5] по формуле [2, 5];
эксперимент: ● — [26]; ○ — [35]; △ — [31];
■ — [7]; □ — [27]; ▲ — [29]; △ — [33]

* Отметим, что в представленной здесь схеме расчета мы опираемся на классический характер движения частиц. Он требует, чтобы основной вклад в сечение рассеяния внесли столкновения с большими моментами $l \sim \mu R_0 v \gg 1$, где R_0 — характерный прицельный параметр столкновения, определяющий сечение, v — средняя скорость столкновения. Этот критерий всегда хорошо выполняется, за исключением случая диффузии метастабильного атома гелия в гелии. Так для диффузии метастабильного атома аргона при комнатной температуре имеем $l \sim 200$.

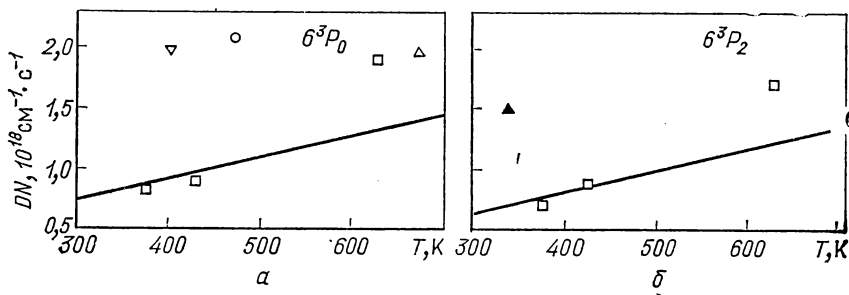


Рис. 2.2. Диффузия метастабильных атомов ртути в ртути (состояние возбужденного атома):

а — $\text{Hg}(6^3P_0)$; б — $\text{Hg}(6^3P_2)$. Сплошная линия — формулы (2.1), (2.2). Эксперимент: ▲ — [67]; ○ — [68]; ▽ — [69]; □ — [70]; △ — [71]

в газе существенно отличается от диффузии ионов в газе [4]. Сечение резонансной перезарядки ионов на атомах значительно превышает сечение упругого рассеяния этих частиц. Поэтому коэффициент диффузии ионов в собственном газе значительно меньше коэффициента диффузии ионов в чужом газе, масса частиц которого близка к массе иона. В случае диффузии метастабильных атомов такая принципиальная разница для собственного и чужого газа отсутствует.

Экспериментальные методы измерения коэффициента диффузии метастабильных атомов в чужом газе основаны на тех же идеях, что и при диффузии в собственном газе. Однако здесь появляются новые возможности для возбуждения метастабильных состояний в тех случаях, когда концентрация примесных частиц, из которых создаются метастабильные атомы, мала. Наряду с используемыми при исследовании метастабильных атомов в собственном газе способами возбуждения метастабильных состояний в газовом разряде и под действием электронного пучка и примесь часто возбуждается излучением. Фотолиз примеси при создании метастабильных атомов удобен своей селективностью, так как позволяют воздействовать только на частицы примеси, не взаимодействуя с частицами основного газа, которых значительно больше. Этот способ создания метастабильных состояний получил распространение при измерении коэффициентов диффузии метастабильных атомов примеси в чужом газе.

В табл. 2.2 приводятся значения коэффициентов диффузии метастабильных атомов инертного газа или метастабильных молекул газов в чужом инертном газе. В скобках для метастабильных атомов инертных газов даются коэффициенты диффузии, рассчитанные на основании формул (2.1), (2.8). Как видно, теория, использующая в качестве диффузионного сечения метастабильного атома на атоме, дает завышенное значение для диффузионного сечения по сравнению с экспериментом в случае диффу-

Таблица 2.2. Коэффициент диффузии газовых метастабильных атомов или метастабильных молекул в чужом газе при комнатной температуре

| Метастабильный атом | Инертный газ | DN^* , $10^{18} \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ | Литература |
|------------------------------------|--------------|---|--------------|
| He(2^3S) | Ne | 13 (11) | [34] |
| Ne(3^3P_2) | He | 20 (11) | [29, 31] |
| Ne(3^3P_0) | He | 20 (10) | [29, 31] |
| Ar(3^3P_2) | Ne | 5,5 } (3,8) 2,9 } | [36] [56] |
| Kr(3^3P_2) | Ar | 2,7 (1,6) | [39] |
| Xe(3^3P_2) | Ne | 5,1 (3,9) | [48] |
| | Ar | 2,5 (1,5) | [39] |
| N($2D$) | He | 25 | [21] |
| | Ar | 8,7 | [21] |
| N($2P$) | Ar | 6,9 | [21] |
| N ₂ ($A^3\Sigma_u^+$) | Ar | 5,0 | [50] |
| CO ($a^3\Pi$) | He | 21 ± 2 | [66] |
| CO ($a^3\Pi$) | | 34 ± 6* ² | [66] |

* D —коэффициент диффузии, N —плотность атомов газа.

*² $T=77 \text{ K}$.

зии метастабильных атомов в чужом газе. Отметим, что в более детально исследованном случае диффузии метастабильных атомов в собственном газе теория и эксперимент оказываются в приемлемом согласии (см. табл. 2.1, рис. 2.1, 2.2). Это расхождение можно отнести как к неточности эксперимента, так и к недостатку рассматриваемого простого варианта теории. При взаимодействии метастабильного атома с атомом другого сорта глубина потенциальной ямы меньше, чем при взаимодействии атомов одинакового сорта. Поэтому может оказаться, что область притяжения атомов не вносит основного вклада в диффузионное сечение

Таблица 2.3. Коэффициенты диффузии метастабильных атомов металлов в парах или в газах

| Метастабильный атом | Газ или пар | T , К | DN , $10^{18} \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ | Литература |
|----------------------|-------------|----------|---|------------|
| Cd(5^3P_2) | Cd | 620 | 3,2 | [72] |
| Cd(5^3P_0) | Cd | 620 | 3,5 | [72] |
| Cd(5^3P_1) | Kr | 670 | 16 | [73] |
| Cd(5^3P_1) | Xe | 670 | 8 | [73] |
| Hg(6^3P_0) | Ne | 300 | 7,6 | [74] |
| Hg(6^3P_0) | Ar | 300 | 4,0 | [75] |
| Hg(6^3P_2) | Ne | 300 | 6,7 | [74] |
| Hg(6^3P_2) | Ar | 300 | 2,8 | [75] |
| Tl($6^2P_{3/2}$) | Tl | 870—1030 | 1,3 | [76] |
| Ba($3D_{1, 2, 3}$) | He | 743—773 | 22—24 | [77] |

Таблица 2.4. Коэффициент диффузии метастабильных атомов в инертном газе (значения DN приведены в единицах $10^{18} \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)

| Метастабильный атом | Газ | | | | |
|------------------------------|-----------------|-------------------------|--|---------------|---------------|
| | He | Ne | Ar | Kr | Xe |
| O($1S$) I($2P_{1/2}$) | — 25 [79—81] | 13 [77, 78] 9,8 [79] | 8,6 [77, 78] 10 ± 3 [79, 81—83] | — 2,7 [79] | — 6,1 [84] |

рассеяния, тогда как это предположение составляет основу формулы (2.8).

Табл. 2.3 содержит экспериментальные значения для коэффициентов диффузии метастабильных атомов в металле в собственных парах и в чужом газе. В табл. 2.4 приводятся значения коэффициентов диффузии метастабильных атомов для элементов, которые в газовой фазе присутствуют в виде молекул. Измерение коэффициентов диффузии этих атомов основано на измерении интенсивности излучения на запрещенной линии, соответствующей переходу из метастабильного состояния. Интенсивность флюоресценции на этой линии позволяет восстановить изменение плотности метастабильных атомов со временем, что в конечном итоге дает значение коэффициента диффузии метастабильных атомов в газе, если тушение метастабильных состояний при столкновениях несущественно. Следует отметить, что энергии возбуждения рассматриваемых метастабильных состояний относительно невелики. Поэтому значения для коэффициентов диффузии метастабильных атомов в газах не сильно отличаются от значений коэффициентов диффузии в этих газах для атомов в основном состоянии.

§ 2.2. Распространение резонансного возбуждения в газе

При распространении резонансного возбуждения в газе наряду с диффузией возбужденных атомов* возникает новый механизм переноса возбуждения, связанный с излучением фотонов и поглощением их в другой области пространства. Этот механизм приводит к другой зависимости для характерного времени ухода возбуждения из заданной области от размеров этой области. Уравнение, описывающее перенос резонансного излучения, носит название уравнения Бибермана—Холстейна [86, 87]. Сам перенос резонансного излучения на большие расстояния (по сравнению с длиной пробега фотона в центре линии) обусловлен излучением

* Рассеяние резонансно-возбужденного атома на атоме в основном состоянии определяется процессом передачи возбуждения, причем сечение этого процесса велико по сравнению с газокинетическими сечениями. Поэтому коэффициент диффузии резонансно-возбужденных атомов в собственном газе значительно ниже, чем атомов в метастабильном состоянии. Так, эффективный коэффициент диффузии резонансно-возбужденных Hg(6^3P_1) атомов ртути в парах ртути составляет [85] $DN = 5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (ср. с табл. 2.1).

фотонов на крыльях линий. Далее мы определим характерное время $t(R)$ того, что в рассматриваемых условиях возбуждение перемещается на расстояние R .

Вероятность $p(R)$ того, что фотон пройдет расстояние R без поглощения, равна

$$p(R) = \int d\omega a(\omega) \exp(-k_\omega R). \quad (2.9)$$

Здесь $a(\omega)$ — функция распределения испускаемых фотонов по частотам, которая нормирована на единицу [$\int a(\omega) d\omega = 1$]; k_ω — коэффициент поглощения фотонов на частоте ω . Экспонента в подынтегральном выражении представляет собой вероятность того, что фотон частоты ω пройдет расстояние R , не поглотившись, $a(\omega) d\omega$ — вероятность излучения фотона в данном интервале частот. Характерное время прохождения резонансным фотоном, а следовательно, резонансным возбуждением расстояния R может быть определено посредством соотношения*:

$$\tau(R) = \tau/p(R), \quad (2.10)$$

где τ — излучательное время жизни резонансно-возбужденного атома. Величина $1/p$ в этой формуле представляет собой число переизлучений, за которые фотон проходит данное расстояние. Вероятность $p(R)$ зависит от формы линии излучения. Далее мы вычислим эту величину для двух представляющих практический интерес форм линии — лоренцевской и доплеровской.

Лоренцевская форма линии имеет место в случае, когда уширение линии создается в результате столкновения излучающего атома с окружающими частицами или за счет конечного времени жизни возбужденного атома. При этом характеристики излучения и поглощения фотона в зависимости от частоты имеют вид [89, 59]:

$$a(\omega) d\omega = \frac{dx}{\pi(1+x^2)}, \quad k_\omega = \frac{k_0}{1+x^2}, \quad x = \frac{v}{2(\omega - \omega_0)}, \quad (2.11)$$

где v — ширина спектральной линии; ω — частота испускаемого или поглощаемого фотона; ω_0 — частота фотона в центре линии; k_0 — коэффициент поглощения в центре линии. В рассматриваемом случае $k_0 R \gg 1$ имеем согласно формулам (2.9), (2.10) [88]:

$$p_L(R) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{\pi x^2} \exp\left(-\frac{k_0 R}{x^2}\right) = \frac{1}{\sqrt{\pi k_0 R}}; \quad (2.12)$$

$$\tau(R) = \tau \sqrt{\pi k_0 R}. \quad (2.13)$$

* Введенное таким способом среднее время несколько отличается от среднего времени перемещения возбуждения на расстояние R [88] для доплеровского механизма уширения спектральной линии. Однако поскольку оно дает ту же зависимость от параметров задачи и нас интересует качественное представление проблемы, то далее мы ограничимся введенным формулой (2.10) простым определением среднего времени.

При малых плотностях газа уширение спектральной линии обусловлено доплеровским механизмом, который связан с тем, что частота фотона, испускаемого движущимся атомом, отличается от частоты, отвечающей неподвижному атому. В этом случае зависимость характеристик излучения и поглощения фотона от его частоты имеет вид:

$$a_{\omega} d\omega = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-x^2) dx, \quad k_{\omega} = k_0 \exp(-x^2), \quad x = \frac{\nu}{(\omega - \omega_0)}, \quad (2.14)$$

причем обозначения в этой формуле те же, что и в формуле (2.11). Вычислим интеграл (2.9) с характеристиками (2.14) в пределе $k_0 R \gg 1$. Введя новую переменную $z = k_0 R \exp(-x^2)$, приведем его к виду

$$p_D(R) = \frac{1}{2k_0 R} \int_0^{k_0 R} \frac{\exp(-z) dz}{\sqrt{\ln k_0 R/z}}.$$

Учитывая, что основной вклад в интеграл вносят $z \sim 1$, заменим верхний предел бесконечностью и произведем разложение по параметру $\ln z / \ln k_0 R$. Получим [88]

$$p_D(R) = (2k_0 R \sqrt{\ln k_0 R + C})^{-1}, \quad (2.15)$$

где $C = -\int_0^{\infty} \exp(-z) \ln z dz = 0,577$ — постоянная Эйлера.

Отсюда согласно формуле (2.10) имеем при доплеровском механизме уширения спектральной линии:

$$\tau(R) = 2k_0 R \tau \sqrt{\ln k_0 R + C}. \quad (2.16)$$

Полученные результаты позволяют установить картину переноса резонансного излучения в объеме конечных размеров. Будем считать, что резонансное излучение заперто внутри заданного объема, т. е. $k_0 R \gg 1^*$. При этом характерное время выхода резонансного возбуждения за пределы заданного объема размера R в результате диффузии

$$\tau_{\text{диф}} \sim R^2/D. \quad (2.17)$$

Поскольку коэффициент диффузии D обратно пропорционален плотности газа N , то $\tau_{\text{диф}} \sim N$. Согласно формулам (2.14), (2.16) среднее время ухода резонансного излучения за пределы объема размера R имеет более слабую зависимость от размеров системы, которая связана с характером уширения спектральной линии. Оно не зависит от плотности газа, так как коэффициент поглощения

* Практически это заведомо выполняется, так как масштаб величины коэффициента поглощения для резонансного возбуждения в центре линии $k_0 \sim 10^5 - 10^7 \text{ см}^{-1}$.

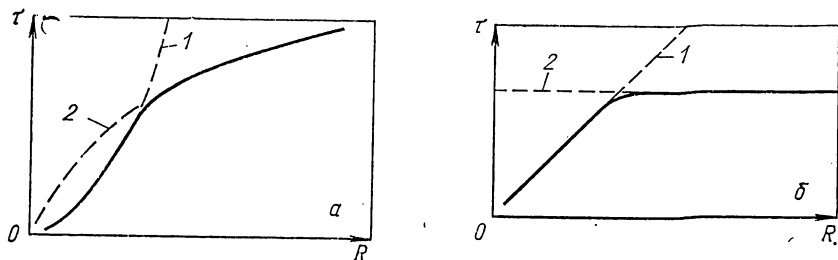


Рис. 2.3. Зависимость среднего времени ухода резонансных возбуждений за пределы объема газа от размера R системы (а) и от N — плотности газа (б): 1 — учет диффузии возбужденных атомов; 2 — учет переноса резонансного излучения. Сплошная кривая включает в себя оба механизма

k_0 не зависит от плотности газа*. Это позволяет составить суммарную картину переноса резонансного возбуждения в газе, включающую в себя диффузию возбужденных атомов и перенос резонансного излучения. При малых плотностях газа или малых размерах системы перенос возбуждения осуществляется за счет диффузии возбужденных атомов, и характерное время этого процесса определяется формулой (2.17). При высоких плотностях газа или больших размерах системы перенос возбуждения в газе обусловлен переносом резонансного излучения. Тогда характерное время переноса возбуждения зависит от формы спектральной линии и дается формулами (2.14), (2.16). На рис. 2.3 представлена зависимость среднего времени ухода резонансного возбуждения за пределы системы от плотности газа и размеров системы с учетом обоих механизмов переноса возбуждения.

§ 2.3. Дезактивация электронно-возбужденных состояний на стенках

Возбужденные атомы или молекулы, диффундируя в объеме, занятом возбужденным или слабоионизованным газом, попадают на стенки сосуда, ограничивающего этот объем. При этом они могут отдать свое возбуждение стенкам сосуда. Этот процесс мы далее и рассмотрим. Его характеристикой является величина γ — вероятность того, что отраженная от стенки первоначально возбужденная молекула теряет свое возбуждение.

* Действительно, при ударном уширении спектральной линии коэффициент поглощения фотона $k_0 = N\sigma_{\text{полг}}$, где N — плотность газа; $\sigma_{\text{полг}}$ — сечение поглощения атомом резонансного фотона. Сечение поглощения фотона обратно пропорционально ширине спектральной линии ν , которая представляет собой частоту столкновения излучающего атома с окружающими частицами газа и тем самым пропорциональна плотности частиц газа. Таким образом, $\sigma_{\text{полг}} \sim 1/N$, и при ударном механизме уширения спектральной линии коэффициент поглощения в центре линии не зависит от плотности газа. Отсутствие такой зависимости при доплеровском механизме уширения отвечает природе этого уширения, связанного с излучением фотона отдельным атомом безотносительно к присутствию других частиц.

Данный процесс по своей природе похож на тушение возбуждения при столкновении с атомами, молекулами или электронами. Именно сталкиваясь с атомами или молекулами стенки, являющейся диэлектриком, возбужденная частица передает свое возбуждение этим атомам или молекулам. В результате электронное возбуждение преобразуется в фоновые колебания (аналог колебаний молекулы) или в экситон (аналог электронного возбуждения партнера). Если материал стенки — металл, то электронное возбуждение первоначально отдается электронам металла и далее преобразуется на другие степени свободы металла.

В отличие от случая соударения возбужденной частицы с атомной частицей при столкновении ее со стенкой имеется гораздо больше возможностей для преобразования энергии возбуждения частицы в энергию различных степеней свободы стенки. Поэтому можно утверждать, что вероятность тушения возбужденного состояния частицы при столкновении со стенкой, как правило, выше, чем при лобовом соударении с атомом или молекулой материала стенки.

Проанализируем влияние рассматриваемого процесса на уравнение баланса для возбужденных частиц. Мы считаем, что движение в объеме определяется диффузией возбужденных частиц в нем. Поэтому тушение возбужденных состояний на стенках проявится только на граничном условии на стенках, которое имеет вид

$$-D \left. \frac{\partial N_b}{\partial x} \right|_{\text{стенка}} = \gamma \left. \frac{N_b \bar{v}}{4} \right|_{\text{стенка}}, \quad (2.18)$$

левая часть этого соотношения представляет собой диффузионный поток возбужденных частиц из объема, правая часть — поток возбужденных частиц, которые тушатся на стенках; вертикальная черта означает, что данное соотношение берется на стенке. При этом \bar{v} представляет собой среднюю тепловую скорость возбужденных частиц ($\bar{v} = \sqrt{8T/\pi M}$, T — температура газа в энергетических единицах, M — масса частицы); N_b — плотность возбужденных частиц, так что $\frac{1}{4} N_b \bar{v}$ — поток возбужденных частиц в стенку.

Проследим, как влияет тушение возбужденных частиц на стенке на плотность и распределение возбужденных частиц в объеме. Для этого рассмотрим простейшую ситуацию. Будем считать, что занимаемый газом объем ограничен двумя бесконечными параллельными стенками, расстояние между которыми L , и что возбужденные частицы создаются внешним источником на плоскости, расположенной посередине между стенками. Уравнение баланса для плотности возбужденных частиц N_b имеет вид

$$-D \frac{d^2 N_b}{dx^2} + M \delta(x) = 0, \quad (2.19)$$

где x — расстояние от центральной плоскости; первое слагаемое описывает уход возбужденных частиц в результате диффузии; второе — образование возбужденных частиц в газе под действием внешнего источника. К уравнению (2.19) следует добавить граничное условие (2.18), которое в данном случае может быть представлено в виде

$$\pm D \frac{dN_B}{dx} \Big|_{x=\pm L/2} = \gamma \frac{\bar{v}}{4} N_B \left(\pm \frac{L}{2} \right). \quad (2.20)$$

Представим решение уравнения (2.19) с граничным условием (2.20). Используем симметрию задачи, которая дает

$$N_B(x) = N_B(-x), \quad (2.21)$$

так что далее будем рассматривать только область $x > 0$. Интегрируя уравнение (2.19) по занятому газом объему и учитывая граничное условие (2.20), получаем следующее соотношение:

$$M = \frac{\gamma N_B \left(\frac{L}{2} \right) \bar{v}}{2}. \quad (2.22)$$

Это соотношение имеет простой физический смысл: число возбужденных частиц, образующихся в единицу времени под действием внешнего источника, равно числу тушений в единицу времени, происходящих на стенках.

Решение уравнения (2.19) в области $x > 0$ имеет вид

$$N_B(x) = N_0 - Cx,$$

причем граничное условие (2.20) дает

$$C = \frac{2N_0}{L} \left(\frac{L\bar{v}\gamma}{8D} + 1 \right)^{-1},$$

так что

$$N_0 = N_B \left(\frac{L}{2} \right) \left(\frac{L\bar{v}\gamma}{8D} + 1 \right). \quad (2.23)$$

Используя соотношение (2.22), получаем с учетом (2.23) для плотности возбужденных частиц:

$$N_B(x) = \frac{2M}{\gamma \bar{v}} \left(\frac{L\bar{v}\gamma}{8D} + 1 \right) \left[1 - \frac{2x}{L} \frac{1}{\left(1 + \frac{8D}{L\bar{v}\gamma} \right)} \right]. \quad (2.24)$$

Проанализируем полученное решение, которое связывает плотность возбужденных частиц с интенсивностью внешнего источника M , с процессами диффузии возбужденных частиц в объеме и их тушением на стенках. Отметим, что диффузионный характер движения возбужденных частиц в объеме автоматически требует выполнения условия, чтобы длина пробега возбужденных частиц в

газе $\lambda \sim D/\bar{v}$ была много меньше размеров системы. Тем самым мы имеем дело с условием $L \gg D/\bar{v}$.

Поэтому если $\gamma \sim 1$, то распределение плотности возбужденных частиц (2.24) преобразуется к виду

$$N_{\text{в}}(x) = \frac{ML}{4D} \left(1 - \frac{2x}{L}\right), \quad \frac{8D}{L\bar{v}} \ll \gamma. \quad (2.25a)$$

В рассматриваемом случае основное время, связанное с тушением, возбужденная частица тратит на движение к стенкам. Поэтому результат определяется диффузионным движением возбужденных частиц к стенкам и слабо зависит от эффективности тушения на стенках.

В другом предельном случае формула (2.24) дает

$$N(x) = \frac{2M}{\gamma\bar{v}}, \quad \gamma \ll \frac{8D}{L\bar{v}} \ll 1. \quad (2.25b)$$

Вероятность тушения возбужденной частицы на стенке настолько мала, что возбужденная частица много раз успевает пересечь объем газа, прежде чем произойдет ее тушение. При этом плотность возбужденных частиц не изменяется в пространстве.

Определим плотность возбужденных частиц в газе при условии (2.25b), учитывая при этом тушение возбужденных частиц при столкновении с частицами газа. Тушение в объеме мы будем считать слабым, так что частота тушения $\nu_{\text{туш}}$ ($\nu_{\text{туш}} = Nk_{\text{туш}}$, где N — плотность частиц газа; $k_{\text{туш}}$ — константа скорости тушения) мала по сравнению с частотой ухода возбужденных частиц на стенки в результате диффузии:

$$\nu_{\text{туш}} \ll D/L^2. \quad (2.26)$$

Согласно условиям (2.26) и (2.25b) возбужденные частицы хорошо перемешиваются по пространству, так что их плотность постоянна в пространстве.

Из условия баланса частиц получим в данном случае вместо соотношения (2.22):

$$M = 2 \frac{N_0 \bar{v}}{4} \gamma + N_0 \nu_{\text{туш}} L. \quad (2.27)$$

Это соотношение представляет собой баланс возбужденных частиц, образуемых под действием внешнего источника (левая часть), а также разрушаемых в результате тушения на стенках (первое слагаемое правой части) и в объеме (второе слагаемое правой части). Из этого соотношения следует

$$N_{\text{в}}(x) \equiv N_0 = \frac{M}{\bar{v}\gamma/2 + \nu_{\text{туш}}L}. \quad (2.28)$$

Как видно, при выполнении условия

$$\gamma \ll \nu_{\text{туш}} L / \bar{v} \quad (2.29)$$

плотность возбужденных частиц не зависит от эффективности тушения на стенках, ибо в этом случае тушение возбужденных частиц происходит в результате их столкновения с частицами газа в объеме.

Из проведенного анализа следует, что эффективность тушения возбужденных состояний на стенках отражается на распределении возбужденных частиц в газе лишь в узкой области параметров задачи:

$$v_{\text{туш}} L / \bar{v} < \gamma < D / L \bar{v}.$$

Видимо, это является причиной малой экспериментальной информации по эффективности тушения электронно-возбужденных частиц на стенках. Отметим, что тушение колебательно-возбужденных молекул на стенках исследовано значительно более подробно (см. например, обзор [9]), что связано с использованием точных лазерных методик для создания и детектирования колебательно-возбужденных молекул. Кроме того, из-за высокой плотности колебательно-возбужденных молекул в газовом разряде и в возбужденном газе тушение колебательных возбуждений в газе влияет на тепловой режим системы. Это повышает ценность информации по тушению колебательно-возбужденных молекул на стенках.

Экспериментальные методы определения вероятности тушения возбужденных частиц на стенках основаны на сравнении измеренной плотности возбужденных частиц с полученной решением уравнения баланса для плотности. Это уравнение типа (2.19), в него включена конкретная конфигурация системы и процессы, существенные при условиях эксперимента. Такое сравнение проводится при разных плотностях газа и позволяет восстановить параметры процессов тушения, в первую очередь константу скорости тушения возбужденной частицы при столкновении с частицами газа. В некоторых случаях анализ позволяет восстановить и эффективность тушения возбужденной частицы на стенках.

В табл. 2.5 представлены значения эффективности тушения метастабильного состояния молекулы кислорода $O_2(^1\Delta_g)$ на стенках из диэлектрического материала (стекло, пирекс). Как видно, эффективность тушения стенкой в этом случае мала, но она все же выше вероятности тушения возбужденного состояния этой молекулы при столкновении с другими молекулами, которая по порядку величины составляет $10^{-6} - 10^{-9}$ (см. табл. 3.11). В случае других возбужденных состояний тушение на стенках и в объеме про-

Т а б л и ц а 2.5. Эффективность тушения молекул $O_2(^1\Delta_g)$ на диэлектрической поверхности

| | | | | | |
|----------------------------------|------|------|------|---------------|------|
| Эффективность тушения, 10^{-5} | 2,1 | 4 | 1,3 | $1,2 \pm 0,2$ | 4,3 |
| Литература | [91] | [92] | [93] | [94] | [95] |

Таблица 2.6. Коэффициент вторичной эмиссии при тушении метастабильных атомов инертного газа на металлической поверхности

| Материал поверхности | Возбужденный атом | | |
|----------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------|
| | He (2^3S) | He (2^1S) | Ne ($^3P_2, 0$) |
| Золото | $0,57 \pm 0,02$ [98, 99] | $0,45 \pm 0,02$ [98, 99] | $0,49 \pm 0,02$ [98] |
| Нержавеющая сталь | $0,74 \pm 0,09$ [100] | $0,49 \pm 0,06$ [100] | — |

текает эффективнее. Так, согласно измерениям В. Н. Лисицина и др. [96] вероятность тушения метастабильного атома He(2^3S) на стенке из пирекса составляет 0,11, а для метастабильного атома He (2^1S) — 0,35. Измерения [97] дают для вероятности тушения на стенке из пирекса значения $\gamma > 0,25$ для метастабильного атома He(2^3S) и $0,5 < \gamma < 0,85$ для метастабильного атома Ar(3P_2). Для метастабильного атома ксенона Xe(3P_2) приводятся значения $0,75 < \gamma < 1$ [97].

Как видно, информация по вероятности тушения метастабильных атомов на стенках пока весьма ограничена и неопределенна. Это связано с большой эффективностью процессов тушения в объеме, так что тушение метастабильных состояний на стенках не столь существенно. По этой же причине определение эффективности тушения возбужденных состояний на стенках затруднено.

Энергия возбуждения метастабильных состояний атомов инертных газов превышает работу выхода электронов для большинства металлических поверхностей. Поэтому тушение таких возбужденных состояний на металлических поверхностях может сопровождаться вылетом свободных электронов с поверхности, причем эффективность данного процесса порядка единицы. В табл. 2.6 представлены значения коэффициента вторичной эмиссии при тушении метастабильных состояний атомов инертного газа на металлической стенке. Коэффициент вторичной эмиссии представляет собой отношение числа освободившихся электронов к числу возбужденных атомов, отдавших свое возбуждение стенке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиршфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
2. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
3. Ферцигер Д., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. Пер. с англ. М., Мир, 1976.
4. Смирнов Б. М. Ионы и возбужденные атомы в плазме. М., Атомиздат, 1974.
5. Пенкин Н. П., Редько Т. П. Диффузия возбужденных атомов в собственном газе и примесях. — В кн.: Спектроскопия газоразрядной плазмы. Л., изд. ЛГУ, 1976.

6. Ebbinghaus E. — *Ann. Phys.*, 1930, Bd 7, S. 267.
7. Biondi M. A. — *Phys. Rev.*, 1951, v. 82, p. 453; 1952, v. 88, p. 660.
8. Phelps A. V. — *Ibid.*, 1955, v. 99, p. 1307.
9. Егоров В. С., Козлов Ю. Г., Шухтин А. М. — *Оптика и спектроскопия*, 1963, т. 15, с. 839; 1964, т. 17, с. 154.
10. Rogers G., Biondi M. A. — *Phys. Rev.*, 1964, v. 134A, p. 1215.
11. Ferguson E. E., Fehsenfeld F. C., Schmeltekopf A. L. — *Ibid.*, 1965, v. 138A, p. 381.
12. Пахомов П. Л., Фуголь И. Я., Шевченко Ю. Ф. — *Журн. техн. физ.*, 1966, т. 34, с. 1312.
13. Пахомов П. Л., Резников Г. П., Фуголь И. Я. — *Оптика и спектроскопия*, 1966, т. 20, с. 10.
14. Фуголь И. Я., Пахомов П. — *Журн. эксперим. и теорет. физ.*, 1967, т. 53, с. 266.
15. Huggins R. W., Cahn J. H. — *J. Appl. Phys.*, 1967, v. 38, p. 180.
16. Sadeghi M., Peday-Peyroula J. C. — In: *Proc. 8th Intern. Conf. of Ioniz. Phenomena in Gases*, Vienna, 1967, p. 15.
17. Фуголь И. Я. — *Успехи физ. наук*, 1969, т. 97, с. 429.
18. Фуголь И. Я. Спектроскопическое исследование элементарных процессов в криогенной гелиевой плазме. Автореф. дисс. на соиск. уч. степени докт. физ.-мат. наук. ФТИ Н. Т. Харьков, 1971.
19. Pesnelle A., Watel G. — *Compt. rend. Acad. sci.*, 1971, v. 272, p. B785.
20. Phelps A. V. — *Phys. Rev.*, 1955, v. 99, p. 1307.
21. Gusinow M. A., Gerber R. A. — *Ibid.*, 1970, v. 2A, p. 1973.
22. Lin S. L., Kaufman F. — *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 55, p. 3760.
23. Cernogora G., Sadeghi N. — *Chem. Phys. Lett.*, 1980, v. 74, p. 417.
24. Engstrom R. W., Huxford W. S. — *Phys. Rev.*, 1940, v. 58, p. 67.
25. Grant F. A. — *Canad. J. Res.*, 1950, v. 28A, p. 339.
26. Molnar J. P. — *Phys. Rev.*, 1951, v. 83, p. 940.
27. Grant F. A., Krumbein A. D. — *Ibid.*, 1953, v. 90, p. 59.
28. Eckl D. J. — *Canad. J. Phys.*, 1953, v. 31, p. 806.
29. Dixon J. R., Grant F. A. — *Phys. Rev.*, 1957, v. 107, p. 118.
30. Blevis B. C., Anderson J. M., McKay R. W. — *Canad. J. Phys.*, 1957, v. 35, p. 941.
31. Phelps A. V. — *Phys. Rev.*, 1959, v. 114, p. 1011.
32. Metaxas A. C., Cozens J. R. — *J. Phys.*, 1972, v. 5D, p. 1077.
33. Grant F. A. — *Phys. Rev.*, 1951, v. 84, p. 844.
34. Ernie D. W., Oskam H. J. — *Ibid.*, 1980, v. 21A, p. 95.
35. Phelps A. V., Molnar J. P. — *Ibid.*, 1953, v. 89, p. 1202.
36. Futch A. H., Grant F. A. — *Ibid.*, 1956, v. 104, p. 356.
37. Ellis E., Twiddy N. D. — *J. Phys.*, 1969, v. B2, p. 1366.
38. Wieme W., Wieme-Lenaerts J. — *Phys. Lett.*, 1974, v. 47A, p. 37.
39. Kolts J. H., Setser D. W. — *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 68, p. 4848.
40. Smith D. S., Turner R. — *Canad. J. Phys.*, 1963, v. 41, p. 1949.
41. Lenaerts J., Wieme W. — In: *Proc. 11th Intern. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases*, Prague, 1973, p. 37.
42. Tracy C. J., Oskam H. J. — *J. Chem. Phys.*, 1976, v. 65, p. 1666.
43. Ku R. e. a. — *Phys. Rev.*, 1973, v. 8A, p. 3123.
44. Timpson P. R., Anderson J. M. — *Canad. J. Phys.*, 1970, v. 48, p. 1817.
45. Wieme W., Mortier P. — In: *Proc. 10th Intern. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases*, Oxford, 1971, p. 14.
46. Wieme W. — *J. Phys.*, 1974, v. 7B, p. 850.
47. Barbet A., Sadeghi N., Pebay-Peyroula J. C. — *Ibid.*, 1975, v. 8B, p. 1776.
48. Wieme W., Lenaerts J. — *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 72, p. 2708.
49. Krusch H. — *Z. Phys.*, 1968, Bd 208, S. 322.
50. Levron D., Phelps A. V. — *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 69, p. 2260.
51. Zipf E. C. — *Ibid.*, 1963, v. 38, p. 2034.
52. Hays G. N. e. a. — *Chem. Phys. Lett.*, 1972, v. 14, p. 352.
53. Bromer H. H., Spieweck F. — *Planet. Space. Sci.*, 1967, v. 15, p. 689.
54. Vidaud P. H., Wayne R. P., Yaron M. — *Chem. Phys. Lett.*, 1976, v. 38, p. 306.

55. McCoubrey A. C., Matland C. G. — *Phys. Rev.*, 1956, v. 101, p. 603.
56. Chenevier M., Sadeghi N., Pebay-Peyroula J. C. — *J. Phys. Lett.*, 1978, v. 39, p. L105.
57. Палкина Л. А., Смирнов Б. М., Чибисов М. И. — *Журн. эксперим. и теорет. физ.*, 1969, т. 56, с. 340.
58. Смирнов Б. М. Введение в физику плазмы. М., Наука, 1975.
59. Смирнов Б. М. Физика слабоионизованного газа. М., Наука, 1972.
60. Елецкий А. В., Палкина Л. А., Смирнов Б. М. Явления переноса в плазме. М., Атомиздат, 1975.
61. Buckingham R. A., Dalgarno A. — *Proc. Roy. Soc.*, 1952, v. 213A, p. 327, p. 506.
62. Kolker H. J., Michels H. H. — *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 50, p. 1762.
63. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Механика*. М., Физматгиз, 1958.
64. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М., Атомиздат, 1968.
65. Бете Г., Солпитер Э. *Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами*. М., Физматгиз, 1960.
66. Clark W. G., Setser D. W. — *Chem. Phys. Lett.*, 1975, v. 33, p. 71.
67. Biondi M. A. — *Phys. Rev.*, 1953, v. 90, p. 730.
68. McCoubrey A. O. — *Ibid.*, 1954, v. 93, p. 1249.
69. Nichikawa M., Tujii-e Y., Suita T. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1971, v. 31, p. 910.
70. Пенкин Н. П., Редько Г. П. — *Оптика и спектроскопия*, 1974, т. 36, с. 226.
71. Stock M. e. a. — *J. Chem. Phys.*, 1977, v. 67, p. 2463.
72. Пенкин Н. П., Редько Т. П. — *Оптика и спектроскопия*, 1967, т. 22, с. 699.
73. Пенкин Н. П., Весничева Г. А. — Там же, 1972, т. 32, с. 1248.
74. Пенкин Н. П., Редько Т. П., Крюков Н. А. — Там же, 1974, т. 37, с. 805.
75. Pickett R. C., Anderson R. — *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.*, 1969, v. 9, p. 697.
76. Whitkop P. G., Weiesenfeld J. R. — *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 72, p. 1297.
77. Corney A., Williams O. M. — *J. Phys.*, 1972, v. 5, p. 686.
78. Zipf E. C. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1969, v. 14, p. 264.
79. Abrahamson E. W. e. a. — *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1972, ser. 11, p. 48.
80. Donovan R. J., Husain D. — *Trans. Faraday Soc.*, 1966, v. 62, p. 1050.
81. Donovan R. J., Husain D. — *Advances. Photochem.*, 1971, v. 8, p. 1.
82. Husain D., Wiesenfeld J. R. — *Trans. Faraday Soc.*, 1967, v. 63, p. 1349.
83. Cadman P., Polanyi J. C. — *J. Phys. Chem.*, 1968, v. 72, p. 3715.
84. Donovan R. J., Husain D. — *Trans. Faraday Soc.*, 1966, v. 62, p. 2023.
85. Phelps A. V., McCoubrey A. O. — *Phys. Rev.*, 1960, v. 118, p. 1561.
86. Биберман Л. М. — *Журн. эксперим. и теорет. физ.*, 1947, т. 17, с. 416; 1949, т. 19, с. 584.
87. Holstein T. — *Phys. Rev.*, 1947, v. 72, p. 1212; 1951, v. 83, p. 1159.
88. Векленко Б. А. — *Журн. эксперим. и теорет. физ.*, 1958, т. 36, с. 204.
89. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. М., Наука, 1977.
90. Гершензон Ю. М., Розенштейн В. Б., Уманский С. Я. — В кн.: *Химия плазмы*. Вып. 4. М., Атомиздат, 1977, с. 61.
91. Clark I. D., Wynne R. P. — *Chem. Phys. Lett.*, 1969, v. 3, p. 93.
92. Findlay F. D., Fortin C. J., Snelling D. R. — *Ibid.*, p. 204.
93. Steer R. P., Ackerman R. A., Pitts J. N. — *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 51, p. 843.
94. Borrell P., Borrell P. M., Pedley M. D. — *Chem. Phys. Lett.*, 1977, v. 51, p. 300.
95. Leiss A. e. a. — *J. Photochem.*, 1978, v. 8, p. 211.
96. Лисицын В. Н., Проворов А. С., Чеботаев В. П. — *Оптика и спектроскопия*, 1970, т. 29, с. 119.
97. Sadeghi N., Pebay-Peyroula J. C. — *J. de Phys.*, 1974, t. 35, p. 353.
98. Dunning F. B., Smith A. C. H. — *J. Phys.*, 1971, v. 4B, p. 1696.
99. Woodard M. R. e. a. — *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 69, p. 2978.
100. Howard J. S. e. a. — *Phys. Rev. Lett.*, 1972, v. 6, p. 321.

ТУШЕНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ ТЕПЛОВЫХ АТОМНЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ

§ 3.1. Разрушение возбужденных состояний при участии электронов

Процесс разрушения возбужденных состояний атомов и молекул может идти по разным каналам. Ранее были рассмотрены каналы разрушения заданных возбужденных состояний, связанные с уходом возбужденных частиц за пределы объема, занятого возбужденным газом, с высвечиванием ими фотонов, а также связанные с переходом частиц в другие возбужденные состояния. Данная глава посвящена тушению возбужденных состояний в результате столкновения с заряженными и нейтральными частицами слабоионизованной плазмы.

Рассмотрим процесс тушения возбужденных состояний атома или молекулы при столкновении с электроном, который протекает по схеме:



При достаточной степени ионизации плазмы этот процесс может играть определяющую роль в разрушении возбужденных состояний. Действительно, константа скорости этого процесса $k \sim \sim v_e \sigma_{\text{туш}}$, где для тепловых энергий электрона $v_e \sim 10^7 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, характерное значение сечения тушения порядка газокинетического $\sigma_{\text{туш}} \sim 10^{-15} \text{ см}^2$, так что характерный масштаб константы скорости тушения возбужденных состояний электронным ударом составляет порядка $10^{-8} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Это на несколько порядков выше константы скорости тушения возбужденных состояний при столкновении с атомом или молекулой (так как относительная скорость столкновения в этом случае значительно меньше скорости электронов). Поэтому процесс тушения возбужденных состояний электронным ударом может оказаться существенней, чем процесс тушения возбужденных состояний при столкновении с атомом или молекулой, даже при малой степени ионизации плазмы.

Особенностью тушения возбужденных состояний при столкновении с медленным электроном является то, что константа скорости этого процесса не зависит от температуры электронов. Действительно, сечение перехода атома из возбужденного состояния в невозбужденное при столкновении с медленным электроном, энергия которого значительно меньше энергии перехода, обратно пропорционально скорости электрона [1]. Поэтому константа скорости этого процесса не зависит от скорости электронов, а ее усреднен-

ное по энергиям электронов значение не зависит от температуры электронов.

Воспользуемся принципом детального равновесия и выразим константу скорости тушения метастабильного состояния при соударении с медленным электроном через сечение возбуждения атома в метастабильное состояние вблизи порога. Согласно принципу детального равновесия сечение возбуждения и сечение разрушения возбужденного состояния атома связаны соотношением [2, 3]:

$$g_b E \sigma_b(E) = g_0 (E - E_0) \sigma_{\text{туш}}(E - E_0). \quad (3.2)$$

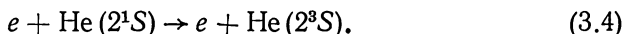
Здесь g_0 , g_b — статистический вес атома в основном и возбужденном состояниях соответственно; E_0 — энергия возбуждения рассматриваемого состояния; σ_b , $\sigma_{\text{туш}}$ — сечение возбуждения и тушения возбужденного состояния атома электронным ударом (в скобках указаны энергии, при которых они берутся). Соотношение (3.2) дает для константы скорости тушения возбужденного состояния медленным электроном выражение:

$$k_{\text{туш}} = \left\langle \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \sigma_{\text{туш}}(\varepsilon) \right\rangle = \frac{g_b}{g_0} \sqrt{\frac{2}{m}} E_0 \frac{d\sigma_b}{d\sqrt{E}} \Big|_{E_0}, \quad (3.3)$$

где ε — энергия медленного электрона ($\varepsilon = E - E_0$); m — масса электрона; угловые скобки означают усреднение по скоростям медленного электрона.

Используем формулу (3.3) для конкретного случая тушения метастабильного 2^3S -состояния атома гелия электронным ударом. Если для сечения возбуждения этого состояния воспользоваться данными Шульца и Фокса [4, 5], то формула (3.3) дает для константы скорости тушения $\text{He}(2^3\text{S})$ медленным электроном значение [3, 6] $k_{\text{туш}} = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. При этом $g_0 = 1$, $g_b = 3$. Расчет [7] в области температур 0—2000 К приводит к значению $k_{\text{туш}} = (2,8 \div 3,0) \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, а согласно расчету [20] эта величина равна $4,5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Статистическая обработка результатов измерений [8—10] приводит к значению константы скорости рассматриваемого процесса $(2,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, что согласуется с расчетными данными.

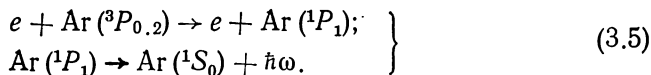
Что касается тушения метастабильного состояния атома гелия $\text{He}(2^1\text{S})$ электронным ударом, то этот процесс связан с переходом в другое метастабильное состояние атома гелия:



Процесс (3.4) сопровождается обменом налетающего и валентного электронов. Поэтому сечение процесса (3.4) того же порядка, что и сечение обмена между налетающим и валентным электронами при столкновении электрона с атомом щелочного металла, которое в соответствии с измерениями [11—14] имеет порядок 10^{-14} см^2 . Это дает для константы скорости процесса (3.4) масштаб $10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Согласно измерениям Фелпса [16] это значение при

тепловых энергиях составляет $3,5 \cdot 10^{-7} \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, а согласно измерениям [8] — $(7 \pm 1) \cdot 10^{-7} \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ *.

Эффективный канал разрушения метастабильных атомов других инертных газов электронным ударом отвечает процессам типа



Для легких атомов инертного газа (неона, аргона) метастабильные уровни 3P_2 , 3P_0 расположены достаточно близко к резонансно-возбужденному 1P_1 , так что даже при тепловых энергиях электронов процесс (3.5) характеризуется сечениями порядка га-зокинетического. Поэтому константа скорости тушения метастабильных атомов неона и аргона электронным ударом оказывается порядка $10^{-7} \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ в соответствии с измерениями [17—19]. В случае ксенона расстояние между метастабильными и резонансным уровнями становится большим, связь между ними гораздо слабее. По этой причине константа скорости тушения метастабильных состояний ксенона электронным ударом гораздо меньше, чем для неона и аргона, и согласно измерениям [21, 22] оказывается порядка $10^{-9} \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ при средней энергии электронов около 1 эВ. Константа скорости тушения метастабильного состояния криптона $\text{Kr} (^3P_2)$, разрушение которого протекает по схеме (3.5), при тепловых энергиях оказывается порядка [248] $10^{-8} \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [пороговая энергия перехода в состояние $\text{Kr} (^3P_1)$ равна 0,117 эВ].

§ 3.2. Тушение резонансно-возбужденных состояний атомов при столкновениях с молекулами

В слабоионизованной плазме или в возбужденном газе, кото-рые в основном состоят из атомов или молекул газа, один из наи-более важных механизмов разрушения возбужденных состояний атомов или молекул связан с соударением этих частиц с нейтраль-ными частицами плазмы или газа. При этом существуют различ-ные механизмы тушения возбужденных состояний атомным или молекулярным ударом. В данном параграфе мы рассмотрим туше-ние резонансно-возбужденных состояний, для которых тушение происходит наиболее эффективно.

Резонансно-возбужденные состояния атома — возбужденные состояния, из которых возможен переход в основное состояние в результате дипольного излучения (см. гл. 1). По этой причине такие состояния обладают малым временем жизни относительно излучения фотона. Процесс тушения резонансно-возбужденного состояния молекулярным ударом должен быть весьма эффектив-ным, чтобы он мог конкурировать с процессом разрушения данно-

* Согласно измерениям [15] сечение процесса обмена электрона с метаста-бильным атомом гелия [сечение процесса $e\downarrow + \text{He}(2^3S) \rightarrow e\uparrow + \text{He}(2^3S)$, где стрелка указывает направление спина электрона] при тепловой энергии составляет $(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-14} \text{см}^2$. Это отвечает константе скорости процесса $(11 \pm 3) \cdot 10^{-7} \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

го состояния при излучении фотона. В этом отношении эффективным оказывается только тушение резонансно-возбужденных состояний при столкновении с молекулой, в результате чего электронное возбуждение атомов перерабатывается 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 (3.6) энергия электронного возбуждения превращается в поступательную энергию сталкивающихся частиц или, если частица B является молекулой, расходуется на возбуждение колебательных уровней молекулы.

Чтобы данный процесс протекал с заметными сечениями, необходимо сближение или пересечение уровней энергии квазимолекулы AB для рассматриваемых состояний, между которыми происходит переход. Пересечение термов квазимолекулы должно происходить при расстояниях между ядрами, которые свободно достигаются в процессе столкновения. Уровни энергии двух состояний квазимолекулы, составленной из атомов, обычно пересекаются при расстояниях между ядрами, где потенциал взаимодействия этих атомов оказывается порядка десятка электронвольт и отвечает отталкиванию частиц. Поэтому при энергиях частиц, которые реализуются в газах, процесс (3.6) 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, т. е. энергии атомов невелики, то процесс тушения резонансно-возбужденного состояния атома атомным ударом происходит весьма неэффективно. Сечение такого процесса весьма мало, так что экспериментально часто 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. 3.1 приведены экспериментально измеренные сечения тушения резонансно-возбужденных атомов щелочных металлов в результате соударения с молекулами при тепловых энергиях. В табл. 3.2 даны сечения этих переходов, которые были измерены в пламени при температурах, близких к 1400 К.

Экспериментальные методы нахождения сечений тушения резонансно-возбужденных состояний основаны на измерении интенсивности резонансной флюоресценции атомов, находящихся в смеси с тушащими молекулами. Данные табл. 3.1 получены при измерении резонансной флюоресценции в парах щелочных металлов с примесью молекулярного газа. Резонансно-возбужденные со-

Таблица 3.1. Сечение тушения резонансно-возбужденных состояний атомов щелочных металлов молекулами при тепловых энергиях*. Сечения даны в Å²

| Тушащая молекула | Возбужденный атом | | | | | | | |
|------------------|------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | Na | K | | | Rb | | Cs | |
| | ² P | ² P _{1/2} | ² P _{3/2} | ² P | ² P _{1/2} | ² P _{3/2} | ² P _{1/2} | ² P _{3/2} |
| N ₂ | 39 ± 5 [25—30] | 35 [31] | 39 [31] | 26 ± 6 [31—34] | 58 [35] 37 [36] | 43 [35] 36 [36] | 66 ± 11 [37, 38] | 67 ± 3 [37, 38] |
| H ₂ | 17 ± 4 [25, 28, 29] | 7 ± 3 [31] | 4 ± 1,5 [31] | 7,0 ± 1,6 [31, 32, 34] | 6 ± 2 [35] | 3 ± 2 [37] | 7 [37] | 5 ± 2 [37] |
| HD | 11,5 [28, 29] | 11 [31] | 14 [31] | 12 [32] | 6 ± 2 [35] | 5 ± 2 [35] | 8 ± 3 [37] | 7 ± 5 [37] |
| D ₂ | 10,0 ± 0,2 [28, 29] | 2 ± 1 [31] | 1 ± 0,5 [31] | 8 [32] 4,5 [34] | 3 ± 1 [35] | 5 ± 2 [35] | 4 [37] | 3 ± 2 [37] |
| CO | 88 [25] 41 [29] | — — | — — | — — | — — | — — | — — | — — |

* Результаты измерений соответствуют температурам 400—500 К.

Таблица 3.2. Сечения тушения резонансно-возбужденных состояний атомов при соударении с молекулами в пламенах при температуре 1400—1800 К*

| Тушащая молекула | Возбужденный атом | | | | | | |
|------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| | Li (2 ² P) | Na (3 ² P) | K (4 ² P) | Rb (5 ² P) | Cs (6 ² P) | Tl (7 ² S) | Pb (7 ³ P ₁) |
| H ₂ | 16,3 | 8,6 ± 0,6 | 3,3 ± 0,1 | 3,0 ± 0,8 | 5,2 ± 0,5 | 0,2 | 1,3 ± 0,3 |
| N ₂ | 12,2 | 21,5 ± 0,5 | 18,6 ± 0,6 | 22 ± 3 | 48 ± 16 | 20 ± 0,6 | 18 ± 2 |
| O ₂ | — | 36 ± 2 | 52 ± 5 | 84 ± 4 | — | 41 ± 5 | 47 ± 9 |
| CO | 39,6 | 40 ± 2 | 42 ± 2 | 37 ± 6 | — | 43 ± 2 | 41 ± 9 |
| CO ₂ | 28,9 | 51 ± 1 | 67 ± 1 | 75 ± 6 | — | 102 ± 5 | 91 ± 16 |
| H ₂ O | 6,0 | 2,0 ± 0,3 | 2,9 ± 0,4 | 4,0 ± 0,2 | 13 ± 4 | 5,5 ± 0,6 | 25 ± 6 |

* Таблица основана на данных [23, 34—48, 60]; в тех случаях, когда измерения проводились в нескольких работах, приведены усредненные значения сечений и погрешность, отвечающая этому усреднению. Сечения даны в Å².

стояния атомов обычно создаются под действием короткого импульса резонансного излучения. Зависимость интенсивности флуоресценции возбужденных атомов от плотности примесных молекул позволяет восстановить сечение тушения возбужденных состояний этими молекулами.

Измерение сечений тушения при высоких температурах (1000—2500 К) осуществляется в пламенах, содержащих соли щелочного металла. При высокой температуре молекулы этих солей диссоциируют на атомы, тем самым в пламенах находятся атомы щелочного металла. Возбуждая их резонансным светом и измеряя поглощенную и излученную далее интенсивность света на резонансном переходе при разных давлениях примесных молекул, можно получить информацию о сечениях тушения резонансно-возбужденного состояния атомов.

Изящный способ измерения сечений тушения резонансно-возбужденных атомов щелочных металлов основан на фотодиссоциации молекул щелочно-галлоидных солей, находящихся в газе. Меняя длину волны излучения, возбуждающего и разваливающего молекулы, можно создавать возбужденные атомы щелочного металла с разными скоростями. В качестве примера на рис. 3.1 представлена взятая из работы [49] зависимость распределения по скоростям для возбужденных атомов лития, образующихся при возбуждении молекул LiI излучением с разной длиной волны. Для сравнения приведено термодинамическое распределение атомов лития по скоростям при температуре 850 К.

Измерение времени затухания резонансного излучения после прекращения короткого возбуждающего импульса позволяет получить информацию о протекающих с возбужденными атомами процессах. Нахождение этой величины при разных давлениях дает возможность определить сечение тушения возбужденного состояния атома молекулами. Существенна зависимость этих сечений от относительной скорости частиц, которая может быть восстановлена на основании измерений при разных длинах волн возбуждающего излучения (рис. 3.2).

Рассматриваемый метод имеет довольно богатую историю. Он был впервые предложен в двадцатых годах [50] и в первую очередь был использован при исследовании тушения возбужденных атомов галогеносодержащими молекулами (см. [46, 50—56]), а затем и другими молекулами [33, 51, 53—59]. Основным достоинством метода является

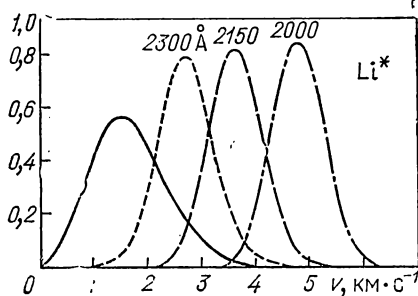


Рис. 3.1. Распределение по скоростям возбужденных атомов лития, образуемых при фотовозбуждении молекул LiI [49]:

сплошная кривая — максвелловское распределение атомов при температуре 850 К. Над каждым распределением указано, излучением какой длины оно создается

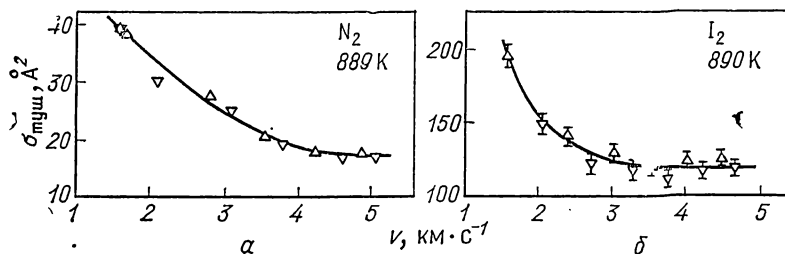


Рис. 3.2. Сечение тушения резонансно-возбужденного состояния атома лития $\text{Li}(2P)$ при столкновении с молекулой азота (а) и молекулой иода (б) [49]

возможность получения зависимости сечения тушения от относительной скорости столкновения частиц. Благодаря этому рассматриваемый подход привлекает наибольшее внимание в современных измерениях сечений тушения (см., например, [49, 59]).

Конкретные расчеты сечений тушения резонансно-возбужденных атомов молекулярным ударом выполнены в работах [62—73]. Механизм рассматриваемого процесса в следующем [62, 63]. Уровень 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 щелочного металла (рис. 3.3).

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 (АИ) состоянии. Так, в отрицательном ионе кислорода $\text{O}_2^- (^2P_g)$ валентный электрон обладает энергией связи 0,43—0,45 эВ [75]. Параметры терма этого иона восстанавливаются из данных по неупругому рассеянию электрона на молекуле кислорода [76]. Отрицательные ионы азота и водорода представляют собой АИ-состояния. АИ-состояние N_2^- появляется при рассеянии электрона с моментом $L=2$ на молекуле азота. Энергия возбуждения состояния $\text{N}_2^- (^2P_g)$ равна 1,8 эВ, ширина АИ-уровня 0,45 эВ [97, 98]. АИ-состояние отрицательного иона молекулы водорода отвечает рассеянию электрона с моментом $L=1$ на молекуле водорода. Энергия возбуждения уровня $\text{H}_3^- (^2\Sigma_u^+)$ составляет примерно 3 эВ, а его ширина равна приблизительно 2 эВ [77, 78].

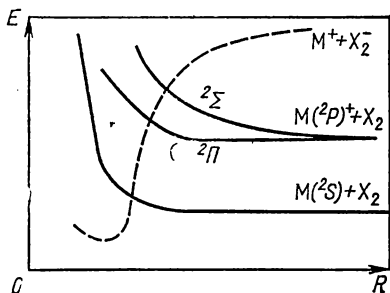


Рис. 3.3. Поведение термов квази-молекулы, составленной из атома щелочного металла (M) и молекулы (X_2) (тонкое расщепление уровней возбужденного атома M не учитывается)

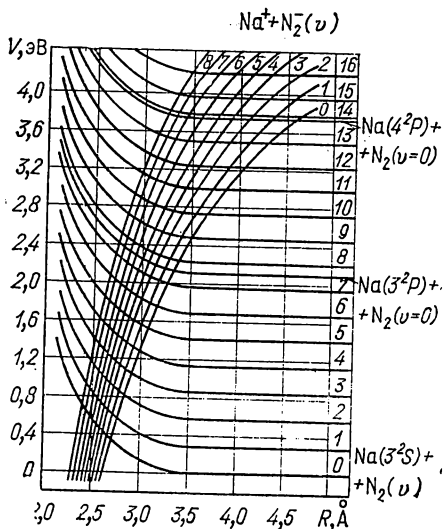


Рис. 3.4. Карта потенциальных кривых для взаимодействующих атома натрия и молекулы азота (R — расстояние между ядром атома натрия и серединой оси молекулы азота)

На рис. 3.4 дается картина потенциальных кривых в случае столкновения атома натрия и молекулы азота [65]. На рисунке представлены потенциальные кривые взаимодействующих частиц для разных колебательных состояний молекулы. Введение карты потенциальных кривых 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 АИ-уровня отрицательного иона молекулы X_2^- . Действительно, если бы энергия возбуждения АИ-состояния X_2^- была мала, а потенциал ионизации возбужденного атома $M(^2P)$ стремился к нулю, то указанные значения совпали бы с точностью до некоторого множителя. В общем случае они оказываются одного порядка.

Расщепление термов квази-молекулы определяет вероятность перехода между состояниями. Она обращается в нуль при некоторых конфигурациях ядер в системе $M - X_2$. 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. Усреднение по всевозможным траекториям столкновения приводит к тому, что сечение перехода не очень чувствительно к используемым значениям 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 порядка газокинетического сечения соударения возбужденного атома с молекулой.

Описанный расчет позволяет определить распределение образующихся в результате процесса молекул (3.6) по колебательным уровням. Так, в табл. 3.3 представлены результаты расчета Е. А. Андреева [70—72] в случае соударения резонансно-возбужденного атома калия с молекулой азота, соответствующие наиболее последовательному расчету данного типа. Полученные вероятности переходов слабо зависят от температуры газа, ибо переходы 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. 3.5, где сечение перехода представлялось в виде произведения сечения упругого рассеяния на вероятность перехода. Кривая 1 на рис. 3.5 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.

Рис. 3.5. Сечение тушения резонансно-возбужденного состояния атома калия при соударении с молекулой азота:

эксперимент: ● — [31]; ○ — [32]; □ — [45]; ■ — [41]; ▲ — [42]. Расчет Андреева [70, 71]: 1 — максимальное; 2 — минимальное; 3 — наиболее вероятное значение сечения

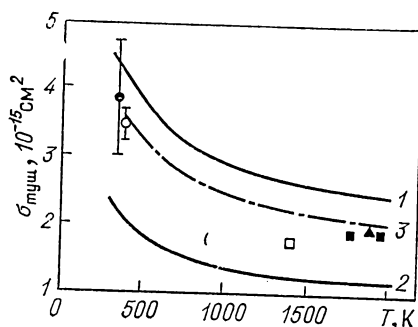


Таблица 3.4. Сечения процесса $\text{Hg}(6^3P_0) + \text{CO}(0) \rightarrow \text{Hg}(6^1S_0) + \text{CO}(v)$ при тепловых энергиях; в скобках указан номер колебательного состояния молекулы [88] в конечном канале

| v | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--|------|------|-----|-----|-----|------|------|------|
| $\sigma_{\text{туш}}, 10^{-17} \text{ см}^2$ | 0,45 | 0,91 | 1,5 | 1,7 | 1,5 | 0,65 | 0,13 | 0,06 |

Как следует из представленных данных, в результате тушения резонансно-возбужденных атомов при столкновении с молекулами имеет место достаточно плавное распределение молекул в конечном состоянии по колебательным состояниям. Это подтверждается немногочисленными экспериментами. Так, исследование тушения резонансно-возбужденного состояния атома рубидия молекулой азота, выполненное в работе [79], показало, что в результате этого процесса примерно с вероятностью 0,1 возбуждается пятый колебательный уровень молекулы азота. Энергия возбуждения этого колебания близка к энергии возбуждения резонансного уровня атома рубидия.

В табл. 3.4 представлены сечения тушения резонансно-возбужденного атома ртути молекулой CO, отвечающие разным колебательным состояниям молекулы CO в конечном состоянии. Как видно, и в этом случае наблюдается плавное распределение по колебательным состояниям для тушащей молекулы. На рис. 3.6 приводится распределение молекул CO и NO по колебательным состояниям, возбужденным в результате тушения электронно-возбужденного атома ртути. Подтверждается плавное распределение тушащих молекул по колебательным состояниям. Следует отметить, что только часть энергии электронного возбуждения атомов

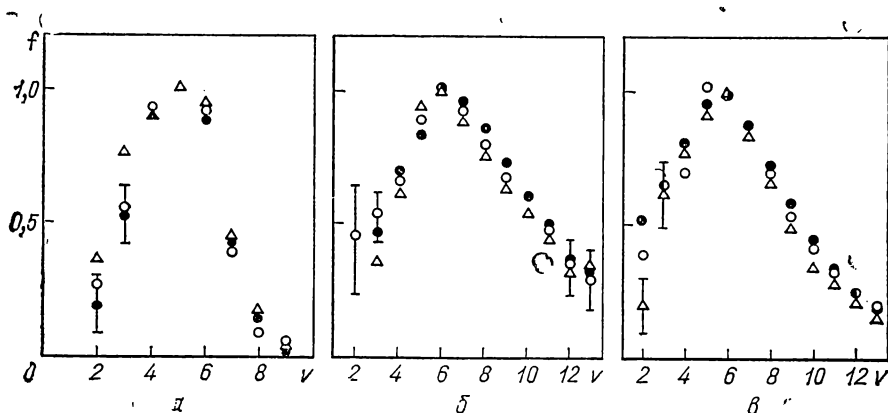


Рис. 3.6. Распределение молекул по колебательным уровням в результате тушения электронно-возбужденного состояния атома ртути: процессы тушения: а — $\text{Hg}(6^3P_0) + \text{CO}$ [74, 88]; б — $\text{Hg}(6^3P_1) + \text{NO}$ [88]; в — $\text{Hg}(6^3P_0) + \text{NO}$ [88]

тратится на возбуждение колебательных состояний. Для процесса тушения $\text{Hg}(6^3P_0) + \text{CO}$ на колебательные степени свободы молекулы CO идет примерно 27 % энергии электронного возбуждения [74], в процессе тушения $\text{Hg}(6^3P_1) + \text{NO}$ это составляет 32 %, а для процесса тушения $\text{Hg}(6^3P_0) + \text{NO}$ — 31 % [74].

Проведенные экспериментальные исследования для атомов щелочных металлов свидетельствуют о монотонном уменьшении сечения тушения с увеличением относительной скорости столкновения частиц (см. рис. 3.2, 3.5). Это связано с уменьшением сечения сближения частиц за счет их взаимодействия при увеличении относительной энергии столкновения.

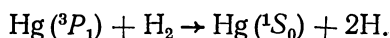
Ранее уже отмечалось, что сечения тушения резонансно-возбужденных атомов щелочных металлов молекулами сравнимы по порядку величины с газокинетическими сечениями. Это объясняется эффективностью взаимодействия для данных состояний, приводящих к пересечению уровней энергии в системе. При отсутствии пересечения электронных поверхностей, относящихся к разным каналам реакции, тушение оказалось бы гораздо менее эффективным. Такая ситуация имеет место, в частности, при тушении возбужденного состояния атома магния $\text{Mg}(^3P)$ при столкновении с молекулами [80]. Сечение тушения возбужденного состояния различными молекулами в этом случае оказывается на несколько порядков ниже характерного газокинетического сечения.

Рассматриваемый механизм тушения резонансно-возбужденного состояния молекулярным ударом является наиболее эффективным, так как он протекает через образование заряженных частиц — наиболее сильно взаимодействующих частиц. Данный механизм может иметь место и в случае тушения других возбужденных состояний и определяется в большой степени партнером по соударению, его способностью виртуально образовывать отрицательный ион. В этом отношении показательна информация, представленная в табл. 3.5 и относящаяся к распаду электронно-возбужденных состояний атома натрия при столкновении с молекулой азота. Как видно из таблицы, сечения образования атома натрия в основном и других возбужденных состояниях одного порядка. Это объясняется тем, что терм $\text{Na}^+ - \text{Na}_2^-$ пересекает все эти термы, и переходы между ними при близких соударениях происходят с вероятностью порядка единицы.

Таблица 3.5. Сечение тушения возбуждения атома натрия при столкновении с молекулой азота с переходом атома натрия в менее возбужденные состояния [81]

| Переход атома натрия | 5s—4s | 5s—3d | 5s—4p | 4p—4s | 4p—3d |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| Сечение при тепловых энергиях, \AA^2 | 46 | 10 | 32 | 24 | 19 |

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 данного процесса, исследованного в работах [82—84], составляет примерно 10^{-15} см^2 . 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 $\text{Hg}(6^3P_1)$ с молекулой водорода [82—84] при тепловых энергиях, приводящее к переходу его в основное состояние, значительно выше сечения рассматриваемого перехода при соударении возбужденного атома ртути с молекулами CO [85] и NO [86]. В последних двух случаях данный канал реакции, связанный с изменением электронного состояния молекулы, закрыт. В ряде случаев тушение резонансно-возбужденного состояния атома при соударении с молекулой может быть обусловлено химической реакцией замещения этих частиц. В табл. 3.6 представлены сечения тушения резонансно-возбужденного атома ртути в результате соударения его с молекулой [87], причем переходы происходят как в основное 6^1S_0 -состояние атома ртути, так и в метастабильное 6^3P_0 -состояние.

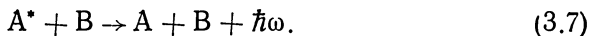
Таблица 3.6. Сечение тушения резонансно-возбужденного состояния атома ртути $\text{Hg}(6^3P_1)$ при соударении с молекулами

| Тушащая молекула | H_2 | D_2 | O_2 | N_2 | CO | CO_2 | Xe |
|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| $\sigma_{\text{туш}}, \text{ \AA}^2$ | 22 ± 3 [87, 231—235] | 22 ± 3 [87, 231, 234, 235] | 57 ± 6 [87, 231—233] | $0,9 \pm 0,2$ [87, 231—233, 236] | 19 ± 3 [87, 231—233] | 9 ± 2 [87, 231—233] | $< 2 \cdot 10^{-3}$ [87, 231] |

§ 3.3. Разрушение возбужденных состояний атомов инертных газов атомным и молекулярным ударом

Особенность метастабильных состояний атомов инертных газов связана с тем, что энергия возбуждения этих состояний относительно велика и составляет порядка 10 эВ (см. гл. 1). Поэтому при столкновении таких атомов с атомами и молекулами возможны различные процессы, связанные с переходами между электронными состояниями, такие, как передача электронного возбуждения партнеру по столкновению, эффект Пеннинга, т. е. ионизация партнера, диссоциация сталкивающейся молекулы и т. п. В тех случаях, когда эти каналы открыты, процесс тушения метастабильного состояния протекает эффективно и характеризуется сечениями порядка атомных. Поскольку указанные процессы переходов рассматриваются в других главах, в этом параграфе мы ограничимся случаями, когда каналы процесса, связанные с передачей возбуждения и ионизацией, закрыты. Тогда энергия электронного возбуждения либо уносится с фотоном, который излучается в процессе столкновения, либо частично тратится на колебательное возбуждение молекулы (вплоть до ее диссоциации).

Поскольку метастабильные атомы инертных газов характеризуются большим временем жизни по отношению к излучению фотона (см. гл. 1), то даже малоэффективные процессы тушения таких состояний при столкновении могут определять время жизни этих состояний в газе. Один из таких механизмов тушения метастабильных состояний атомов инертных газов, который имеет место, в частности, при столкновении метастабильного атома с собственным атомом, протекает по схеме:



Суть данного механизма связана с тем, что в квазимолекуле $A^* - B$ из-за взаимодействия партнеров снимается запрет на дипольный излучательный переход из рассматриваемого возбужденного состояния в основное. Время излучательного перехода уменьшается с уменьшением расстояния между сталкивающимися партнерами и обращается в бесконечность при их разведении на бесконечное расстояние. При столкновении рассматриваемых частиц, когда они достаточно близко находятся друг от друга, возможно излучение фотона квазимолекулой, составленной из сталкивающихся частиц, а тем самым возможно тушение метастабильного состояния. Однако время жизни квазимолекулы относительно излучения фотона при расстояниях между партнерами порядка атомных размеров много больше характерного времени столкновения частиц. Поэтому вероятность данного процесса даже при лобовых столкновениях много меньше единицы и сечение этого процесса по порядку величины много меньше характерных атомных величин.

В табл. 3.7 приведены измеренные сечения тушения метастабильных состояний атомов инертного газа с собственными атома-

Т а б л и ц а 3.7. Сечение разрушения метастабильных атомов атомами того же сорта при комнатной температуре

| Атом | He (2^1S)* | Ne ($3P_2$) | Ar ($3P_2$) | Ar ($3P_0$) | Xe ($3P_2$) |
|--|--------------------|---------------|------------------------|---------------|---------------|
| Сечение разрушения, 10^{-20} см ² | 1,0 [89] 3 [90] | 9 [89] | 2 [91, 92] 1,8 [93] | 10 [94] | 7,4 [95] |

* Метастабильный атом гелия в состоянии 2^3S не может разрушаться в результате рассматриваемого процесса (3.7), так как электростатическое взаимодействие атомов не снимает запрета по спине на дипольное излучение.

ми при комнатной температуре. В этих случаях тушение метастабильных состояний осуществляется в соответствии с процессом (3.7). Отметим, что рассматриваемый процесс представляет интерес не только с точки зрения времени жизни метастабильных состояний. Поскольку он приводит к излучению фотона, то этот механизм ответствен за излучательные характеристики возбужденного газа на длинах волн, находящихся в окрестности перехода из основного состояния атома инертного газа в метастабильное.

Представим простейший вариант теории данного процесса [95]. Установим связь между сечением рассматриваемого процесса (3.7) и параметрами взаимодействия сталкивающихся атомов. Введем $w(R)$ — вероятность высвечивания метастабильного атома, когда на расстоянии R от него находится возмущенный атом. Тогда вероятность излучения при соударении с данным прицельным параметром столкновения ρ равна $\int_{-\infty}^{+\infty} w(R) dt \ll 1$, а сечение рассматриваемого процесса

$$\sigma_{\text{туш}} = \int_0^{\infty} 2\pi\rho d\rho \int_{-\infty}^{+\infty} w(R) dt. \quad (3.8)$$

Используем в формуле (3.8) связь между R и t :

$$dt = dR/v \sqrt{1 - \frac{\rho^2}{R^2} - \frac{U(R)}{E}},$$

где v — относительная скорость соударения; $U(R)$ — потенциал взаимодействия метастабильного атома с атомной частицей для заданного состояния составленной из них квазимолекулы; E — кинетическая энергия ядер в системе центра инерций. Переходя в формуле (3.8) к интегрированию по dR и меняя порядок интегрирования, получаем для сечения данного перехода:

$$\sigma_{\text{туш}} = \frac{2\pi}{v} \int_0^{\infty} \sqrt{1 - \frac{U(R)}{E}} w(R) R^2 dR. \quad (3.9)$$

Отсюда найдем константу скорости данного процесса $k_{\text{туш}} = \langle v\sigma_{\text{туш}} \rangle$, усредненную по скоростям атомов. Будем считать,

что потенциал взаимодействия метастабильного атома с атомом отвечает отталкиванию, вернее глубина потенциальной ямы притяжения много меньше тепловой энергии частиц. Тогда, используя формулу (3.9) и усредняя константу процесса с помощью максвелловской функции распределения частиц по энергиям, получаем:

$$k_{\text{туш}} = \frac{2}{\pi^{1/2} T^{1/2}} \int_0^{\infty} E^{1/2} \exp(-E/T) dE v \sigma_{\text{туш}} = \\ = 2\pi \int_0^{\infty} \exp[-U(R)/T] \omega(R) R^2 dR. \quad (3.10)$$

В области, где $U(R) < 0$, подынтегральное выражение в формуле (3.10) следует умножить на величину $1 - \int_0^{-U(R)/T} \exp(-y) \times \times y^{1/2} dy$. В таком виде эта формула справедлива, если переходы в основном совершаются в классически доступной области расстояний между ядрами. Умножением подынтегрального выражения она может быть обобщена и на более общий случай.

Для оценки константы скорости данного процесса необходимо определить вероятность излучения атома в единицу времени, которая дается выражением:

$$\omega = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |D'_{0m}|^2 g_0.$$

Здесь ω — частота испускаемого фотона, так что $\hbar\omega$ — энергия возбуждения метастабильного состояния; D'_{0m} — матричный элемент оператора дипольного момента, взятый между возмущенными основным и метастабильным состояниями атома; g_0 — статистический вес основного состояния. Будем считать, что переход связан только с возмущением метастабильного состояния, ибо искажение волновой функции метастабильного состояния проявляется на более далеких расстояниях, чем для основного. Волновая функция метастабильного состояния с учетом возмущения со стороны налетающей атомной частицы равна

$$\Psi'_m = \psi_m + \sum \frac{V_{mk}}{\epsilon_m - \epsilon_k} \psi_k,$$

где ψ_m , ψ_k — волновые функции невозмущенного атома в метастабильном и других состояниях; V — оператор взаимодействия атомов; ϵ_m , ϵ_k — уровни энергии атома. Отсюда находим для вероятности излучения в единицу времени:

$$\omega = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} g_0 \left[\sum_k \frac{V_{mk} \cdot D_{0k}}{\epsilon_m - \epsilon_k} \right]^2,$$

где сумма берется по состояниям атома, из которых возможен переход в результате дипольного излучения в основное состояние; D — оператор дипольного момента атома.

Практически эта сумма определяется первым слагаемым, отвечающим переходу в первое резонансно-возбужденное состояние атома, которое будем обозначать индексом r . С учетом этого получаем для константы разрушения метастабильного атома:

$$k_{\text{туш}} = C \int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{U(R)}{T} \right] |V_{mr}(R)|^2 R^2 dR, \quad (3.11)$$

где $C = \frac{8\pi\omega^3 g^2}{3\hbar c^3 (\epsilon_r - \epsilon_m)^2}$; g — матричный элемент от оператора дипольного момента, взятый между основным и резонансно-возбужденным состояниями. Полученное выражение (3.11) позволяет определить и распределение испускаемых фотонов по частотам.

Оценим температурную зависимость для константы скорости тушения в случае, когда взаимодействие носит короткодействующий характер. Если считать, что волновые функции электрона для метастабильного и резонансно-возбужденного состояний имеют примерно одинаковый вид, то получим $V_{mr}(R) \sim U(R)$. Тогда интеграл (3.11) сходится в окрестности R_0 , определяющейся условием $U(R_0) = 2T$ [считаем, что $U(R)$ резко изменяется с изменением R]. Вычисляя искомый интеграл, получаем $k_{\text{туш}} \sim T^2$.

Результаты конкретных расчетов сечений тушения метастабильного гелия при столкновении с протоном и атомом гелия [96—98] сильно зависят от точности параметров взаимодействия. Во всяком случае, наличие малого множителя $(e^2/\hbar c)^3$ в формуле (3.11) приводит к тому, что константа скорости этого процесса значительно меньше характерной атомной величины ($\sim 10^{-8} \text{ см}^3 \times \text{с}^{-1}$), а сечение процесса значительно меньше характерных атомных поперечников ($\sim 10^{-16} \text{ см}^2$). Это подтверждается данными, приведенными в табл. 3.7.

Рассматриваемый механизм тушения (3.7), несмотря на малую эффективность, представляет самостоятельный интерес. Этим процессом определяется свечение газоразрядной плазмы в области спектра, примыкающей к переходу из метастабильного в основное состояние [99—101]. Отметим, что этим процессом определяются излучательные переходы с резонансных уровней с длиной волны фотонов, отличающейся от резонансной. Исследование такого рода процессов позволяет получить информацию о взаимодействии атомов.

При столкновении возбужденных атомов с молекулами тушение возбужденных состояний атомов инертного газа связано с переходом энергии электронного возбуждения атома на внутренние степени свободы молекулы — электронные и колебательные. В этом случае имеется больше возможностей для пересечения электронной поверхности системы сталкивающихся частиц для состояния, от-

вещающего метастабильному состоянию атома, с другими состояниями. Поэтому тушение метастабильного состояния при столкновениях с молекулами может идти достаточно эффективно. Это подтверждается данными, представленными в табл. 3.8. В этой таблице приведены экспериментальные значения для констант скоростей тушения метастабильных атомов инертного газа при соударении с молекулами. Как видно, константы скоростей тушения метастабильных состояний сравнимы с газокинетическими величинами. Тем самым каждое сильное сближение метастабильного атома инертного газа и молекулы при столкновении с заметной вероятностью приводит к тушению.

В табл. 3.9 представлены значения констант скоростей тушения метастабильного состояния молекулы гелия при столкновении с атомами и молекулами. Поскольку мы имеем дело с возбужденной молекулой, повышаются возможности для пересечения электронных поверхностей, и даже при соударении с атомом вероятность тушения при сближении частиц может стать заметной. Следует отметить, что в данном случае из-за большой энергии возбуждения метастабильного состояния тушение для большинства партнеров сопровождается их ионизацией. Измерение константы

Таблица 3.8. Константа скорости тушения метастабильных атомов инертного газа при столкновении с молекулами. Константа скорости дается в 10^{-11} $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и отвечает комнатной температуре

| Сталкивающаяся молекула | Метастабильный атом | | | | |
|-------------------------------|---------------------|-----------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | Ne (3P_2) | Ar (3P_2) | Ar (3P_0) | Kr (3P_2) | Xe (3P_2) |
| H ₂ | 5,0 [102] | 8,7±1,8 [103—109] | 7,8 [109] | 3,0 [109] | 1,6 [116] |
| D ₂ | — | 8,3 [107], 4,7 [109] | 7,8 [109] | 2,5 [109] | — |
| N ₂ | 8,4 [102] | 3,6±0,3 [107, 109—111] | 1,6 [109] | 0,4 [109] | 1,9 [116] |
| O ₂ | — | 17±3 [107, 109, 112, 113] | 24 [109] | 16 [109] | 22 [116] |
| CO | 5,4 [102] | 1,6±0,2 [103—107, 109, 112] | 13 [109] | 5,8 [109] | 3,6 [116] |
| NO | — | 20±2 [107—109] | 25 [109] | 19 [109] | 27 [109] |
| Cl ₂ | 41 [102] | 71 [109] | 72 [109] | 73 [109] | 72 [109] |
| F ₂ | 41 [102] | 75 [109] | 90 [109] | 72 [109] | 75 [109] |
| HCl | 17 [102] | — | — | — | — |
| HI | — | 75 [109] | — | — | — |
| HBr | — | 52 [109] | — | — | — |
| CO ₂ | — | 54±1 [107, 109, 110] | 59 [109] | 40 [109] | 45 [116] |
| N ₂ O | 22 [102] | 44±1 [107, 109] | 48 [109] | 31 [109] | 44 [116] |
| NF ₃ | 7,8 [102] | 14 [115] | 7 [109] | 12 [109] | 9 [115] |
| N ₂ F ₄ | 14 [102] | 3 [115] | — | 33 [115] | — |
| CH ₄ | — | 50±10 [107—110] | 55 [109] | 37 [109] | 33 [116] |
| SF ₆ | — | 27±8 [107, 109, 110] | 17 [109] | 18 [109] | 23 [109] |

Таблица 3.9. Константа скорости тушения метастабильного состояния молекулы $\text{He}_2(^3\Sigma_u^+)$ при столкновении с атомами и молекулами [117]

| Тушащая частица | Ne | Ar | N ₂ | CO | CO ₂ | CH ₄ |
|---|------|------|----------------|------|-----------------|-----------------|
| Константа скорости тушения метастабильного состояния, $10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ | 0,44 | 3,1 | 3,0 | 5,6 | 9,5 | 6,1 |
| Вероятность тушения при сильном сближении | 0,06 | 0,37 | 0,33 | 0,62 | 1,0 | 0,60 |

скорости тушения состояния $\text{Ar}_2(^3\Sigma_u^+)$ при столкновении с молекулой азота приводят при температуре 294 К к значению [127] $2,2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Это значение почти на порядок ниже константы скорости тушения возбужденных состояний атома аргона молекулой азота (см. табл. 3.8 и 3.10).

Тушение резонансно-возбужденных состояний атомов инертных газов 3P_1 , 1P_1 , находящихся по соседству с метастабильными состояниями 3P_0 , 3P_2 , должно происходить несколько более эффективно, чем тушение метастабильных состояний. Действительно, при этом существуют те же типы взаимодействий, что и в случае метастабильных состояний, но, кроме того, имеется дипольная связь с основным состоянием, которая может усиливать эффект тушения. В табл. 3.10 представлены экспериментальные значения константы скоростей тушения резонансно-возбужденных состояний атома аргона при столкновении с атомами и молекулами.

Таблица 3.10. Константа скорости тушения возбужденных состояний атома аргона при столкновении с атомами и молекулами. Константа скорости дается в $10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и соответствует температуре газа 300 К

| Тушащая частица | Возбужденный атом | |
|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| | Ar (3P_1) | Ar (1P_1) |
| Kr | 0,9 [121] | 0,1 [122, 123] |
| Xe | 22 [118—120] | 33 [118—120] |
| H ₂ | 20 [106, 118—120] | 25 ± 4 [106, 118—120] |
| N ₂ | 0,9 ± 0,2 [107, 118—120, 122—124] | 4,7 ± 0,9 [107, 118—120, 124] |
| CO | 5,0 ± 0,3 [106, 118—120] | 9,0 ± 0,3 [106, 118—120] |
| O ₂ | 25 [118—120] | 31 [118—120] |
| NO | 35 ± 4 [118—120, 122, 123] | 56 ± 3 [118—120, 125] |
| CO ₂ | 50 [118—120] | 74 [118—120] |
| N ₂ O | 45 [118—120] | 58 [118—120] |
| C ₂ H ₄ | 56 [118—120] | 103 [118—120] |
| SF ₆ | 63 [107, 118—120] | 85 [107, 118—120] |

Сравнение с данными табл. 3.8 показывает, что тушение резонансно-возбужденных состояний протекает несколько более эффективно, чем метастабильных состояний.

Наше рассмотрение в данном параграфе ограничивалось возбужденными состояниями атомов инертных газов, когда один из валентных электронов внешней p -оболочки переходит в ближайшее s -состояние. Например, в случае аргона незаполненные внешние электронные оболочки рассматриваемых возбужденных состояний имели структуру $Ar(3p^54s)$. Немногочисленные измерения показывают, что более возбужденные состояния тушатся несколько более эффективно. Это связано с новыми возможностями для переходов и новыми возможностями пересечений электронных потенциалов кривых или поверхностей из-за более высокой плотности состояний. В частности, в работе [126] были проведены измерения констант скоростей тушения возбужденных состояний атома аргона, отвечающих структуре электронной оболочки $Ar(3p^54p)$, в результате соударения с атомами аргона в основном состоянии. Измеренные значения констант скоростей тушения, отвечающие температуре газа 300 К, лежат в интервале $2 \cdot 10^{-11} \div 10^{-10} \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, т. е. по порядку величины приближаются к характерным газокинетическим величинам. Отметим, что в случае метастабильного атома аргона константа скорости тушения атомом аргона на несколько порядков меньше (см. табл. 3.7).

§ 3.4. Тушение метастабильных состояний атомов и молекул кислорода и азота при соударении с атомами и молекулами

Важную роль в кинетике возбужденного газа и слабоионизованной плазмы играют метастабильные атомы и молекулы, образующиеся в процессе возбуждения газовых атомов и молекул. Поскольку время жизни таких состояний относительно велико, плотность метастабильных состояний может стать заметной, поэтому эти состояния могут оказывать влияние на некоторые свойства газа.

В качестве примера такого типа рассмотрим метастабильные молекулы кислорода $O_2(^1\Delta_g)$ в верхней атмосфере Земли [128—131]. Плотность метастабильных молекул кислорода в данном состоянии на высоте 50 км составляет согласно измерениям [128] $3 \cdot 10^{10} \text{см}^{-3}$. Для сравнения укажем, что на этой высоте и широте 45° в северном полушарии для стандартной атмосферы (т. е. атмосферы с усред-

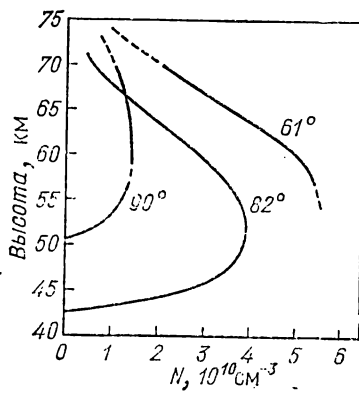
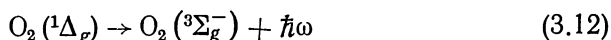


Рис. 3.7. Распределение плотности метастабильных молекул кислорода по высоте атмосферы в дневное время при разных зенитных углах Солнца

нейными параметрами) плотность молекулярного кислорода равна $4,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а плотность озона $7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ [132]. На рис. 3.7 представлены результаты одного из измерений для распределения плотности метастабильных молекул кислорода по высоте [129]. Эти ракетные измерения выполнены в районе форта Черчилл (Канада) 7 марта 1968 г. (зенитный угол Солнца 82°) и 21 апреля 1968 г. (зенитный угол Солнца 61 и 90°). Поскольку метастабильные молекулы кислорода в основном образуются при фотодиссоциации озона, то их плотность зависит, в частности, от параметров солнечного излучения — зенитного угла Солнца, интенсивности солнечного излучения в жесткой ультрафиолетовой области, а также от параметров атмосферы. При этом масштаб плотности метастабильных молекул кислорода на высоте 50—70 км в дневное время составляет порядка 10^{10} см^{-3} .

Столь высокая плотность метастабильных молекул кислорода, которая по порядку величины приближается к плотности озона, отражается на свойствах верхней атмосферы. Излучение метастабильных молекул кислорода



в области длин волн $\lambda \approx 12700 \text{ \AA}$ определяет наиболее мощное излучение дневной атмосферы. Интенсивность этого излучения составляет [131] $2 \cdot 10^7$ рэлей. Как возбужденное состояние молекулы кислорода метастабильное состояние $^1\Delta_g$ характеризуется более низким значением энергии диссоциации. Поэтому метастабильная молекула кислорода может диссоциировать на атомы при поглощении менее энергичных фотонов, чем те, которые способны разрушить молекулу в основном состоянии. Тем самым метастабильные молекулы кислорода в верхней атмосфере влияют на образование атомарного кислорода, поглощая ультрафиолетовое излучение Солнца, которое свободно проходит через молекулярный кислород.

Далее мы рассмотрим тушение метастабильных атомов и молекул при столкновении с молекулами. Такие состояния обладают большим временем жизни в газе, что затрудняет измерение констант скоростей исследуемых процессов и снижает их точность. Плотность метастабильных состояний или ее изменение во времени чаще всего измеряется по интенсивности излучения, испускаемого этими частицами. Однако интенсивность рассматриваемого излучения невелика, для большинства метастабильных частиц оно отвечает неудобной инфракрасной области спектра и, как правило, состоит из набора спектральных линий. Измерение плотности метастабильных атомов и молекул по поглощению ими резонансного излучения обычно оказывается весьма трудоемким, ибо резонансные фотоны находятся в неудобной области спектра. Все это затрудняет точное определение абсолютных значений констант скорости процессов. Этими обстоятельствами объясняются частые расхождения между результатами отдель-

Т а б л и ц а 3.11. Константа скорости тушения метастабильных атомов и молекул кислорода при столкновении с атомами и молекулами при тепловых энергиях*

| Парт- нер | Метастабильный атом, молекула | | | |
|----------------|--|---|---|--|
| | $O_2(^1\Delta_g)$ | $O_2(^1\Sigma_g^+)$ | O (1S) | O (1D) |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Ar | <1 (—20) [138] <2 (—19) [139, 140] | 1,5 (—17) [138] 2,5 (—15) [141] 3,2 (—16) [142] | <4 (—16) [154] <3 (—16) [157] (5±1) (—18) [247] | — |
| O(3P) | | | 7,5 (—12) [135] | |
| N ₂ | <1 (—20) [138] <7 (—20) [139] <1 (—19) [140, 144] <3 (—21) [143] | 2,2 (—15) [138, 142] 2 (—15) [145] 1,8 (—15) [149] 2,5 (—15) [141] 2,3 (—15) [147, 151] 3 (—15) [148] 2,2 (—15) [190] | <5 (—17) [142, 247] <1 (—17) [153] <2 (—16) [154] | 4 (—11) [155] 9 (—11) [145] 3 (—11) [134] 7,6 (—11) [136] 5,4 (—11) [137, 172] 6,9 (—11) [163, 174] |
| O ₂ | 1,7 (—18) [138] 2,3 (—18) [139] 2,2 (—18) [143] 2 (—18) [144] 1,6 (—18) [167] 1,5 (—18) [169] | 1,5 (—16) [138, 145, 165] 1,1 (—16) [142] 1 (—15) [148] 1 (—16) [147] 4,5 (—16) [149] 4,0 (—17) [190] 3,8 (—17) [191] | 3,2 (—13) [142] 2,1 (—13) [146] 5 (—13) [150, 249] 1 (—13) [153] 3,6 (—13) [154] (2,8±1,8) (—13) [247] | 6 (—11) [145] 5 (—11) [155] 3 (—11) [164, 249] 4,1 (—11) [134] 7,4 (—11) [172] 7,0 (—11) [174] |
| H ₂ | 3,7 (—18) [138] 2,1 (—19) [164] 4,2 (—18) [169] | 4 (—13) [138, 148, 166] 6,4 (—13) [142] | 1,1 (—15) [142] 1 (—15) [150, 157] 2,8 (—16) [154] 2,5 (—16) [171] 2,6 (—16) [247] | 1,3 (—10) [134] 1 (—10) [150] 2,9 (—10) [136, 137, 172] 2,7 (—10) [173] |
| D ₂ | 4 (—17) [138] | | | 1,3 (—10) [134] 1,8 (—10) [173] |
| NO | 2,5 (—11) [168] | 6 (—14) [138] 4 (—14) [148, 149] | 5,5 (—10) [150, 157] 8 (—11) [154] (5,7±0,6) (—10) [247] | 1,7 (—10) [172] |

Продолжение табл. 3.11

| Парт- нер | Метастабильный атом, молекула | | | |
|------------------|---|--|--|---|
| | O ₂ (¹ Δ _g) | O ₂ (¹ Σ _g ⁺) | O (¹ S) | O (¹ D) |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| CO | | 3, 5 (—15) [142] 2, 5 (—15) [152] 3 (—15) [145] | 9, 4 (—14) [150, 247] 5 (—13) [157] 4, 9 (—15) [154] | 5 (—11) [145] 8 (—11) [136] 7, 6 (—11) [137] 7, 3 (—11) [163] |
| CO ₂ | <8 (—20) [138] <4 (—18) [139, 140] <2, 6 (—18) [168] <1, 3 (—20) [169] >6 (—21) [169] | 3 (—13) [138, 145] 5 (—14) [141] 2 (—13) [142] 5 (—14) [151] 1, 5 (—13) [148] 4 (—13) [149] | 3 (—13) [150, 157] 4, 6 (—13) [142] 2, 5 (—14) [153] 3, 6 (—13) [154] (3, 6 ± 0, 4) (—13) [247] | 1, 1 (—10) [156] 3 (—12) [145] 2, 5 (—11) [136] 1, 8 (—11) [137, 142] 1, 2 (—11) [134] 2, 1 (—11) [163, 174] |
| N ₂ O | | | (9, 4 ± 1, 9) — (12) [247] | 1, 4 (—10) [134] 3, 8 (—11) [136] 2, 2 (—10) [137, 173] |
| H ₂ O | 4 (—18) [138] 1, 4 (—17) [139, 140] | 5 (—12) [138, 166] 1 (—12) [141] 2 (—11) [142] 4 (—12) [148] 1 (—13) [151] | 4 (—10) [142] 7 (—11) [154] 5 (—10) [247] | 2, 1 (—10) [134] 3, 6 (—11) [136] 3, 5 (—11) [137, 172] 3, 0 (—11) [163] 3, 0 (—10) [174] |
| O ₃ | 5, 1 (—15) [171] 4, 4 (—15) [177] | 7 (—12) [147] 2, 5 (—11) [155] 2, 3 (—11) [178] 2, 2 (—11) [179] 1, 8 (—11) [180] | (5, 8 ± 1, 2) (—10) [247] (8 ± 3) (—10) [249] | 2, 4 (—10) [134, 175, 176] 5 (—11) [136, 137] 3 (—11) [163] 2, 5 (—11) [155] 5, 3 (—10) [172] 2, 7 (—10) [174] |

* В таблице значение 2 (—19) соответствует 2 · 10^{—19} см³ · с^{—1}.

ных измерений. Поэтому при анализе экспериментальных данных по рассматриваемым процессам мы откажемся от принятой в этой книге традиции приводить усредненные по ряду измерений значения искомых величин, а будем представлять данные каждого отдельного измерения.

В табл. 3.11 даются константы скоростей тушения эффективно образующихся в атмосфере метастабильных атомов и молекул кислорода при столкновении с молекулами при тепловых энергиях. В табл. 3.12 подобные данные приводятся для метастабильных атомов и молекул азота. Механизм тушения метастабильного атома или молекулы связан с пересечением электронных уровней системы и связанными с этим переходами между электронно-колебательными состояниями системы, составленной из сталкиваю-

Таблица 3.12. Константа скорости тушения метастабильных атомов и молекул азота при столкновении с атомами и молекулами при тепловых энергиях

| Парт- нер | Метастабильный атом, молекула | | |
|--------------|---|---|--|
| | $N(^2D)$ | $N(^2P)$ | $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ |
| Ar | <2 (—16) [157] <1 (—16) [158] | 7 (—16) [158] | <7 (—15) [159] <2 (—19) [189] <7 (—15) [159] |
| N_2 | 6 (—15) [157] 1,6 (—14) [158] 2,3 (—14) [202] 1,5 (—14) [203] | 6 (—14) [158] ≤ 3 (—16) [202] ≤ 1 (—16) [203] | |
| O_2 | 7 (—12) [157] 6 (—12) [158] 1,4 (—11) [161] 9,3 (—12) [202] 5,2 (—12) [203] | 2,6 (—12) [203] ≤ 2 (—12) [133] 4,6 (—12) [202] | $<2,6$ (—18) [189] 3,8 (—12) [159] 6,5 (—12) [160, 162] |
| H_2 | 5 (—12) [157] 1,7 (—12) [202] 2,1 (—12) [203] | 8 (—16) [133] 1,9 (—15) [203] 3,0 (—15) [202] | 3 (—15) [157] <1 (—14) [162] 2,4 (—15) [189] |
| NO | 1,8 (—10) [157] 7 (—11) [158] 6,1 (—11) [202] 5,9 (—11) [203] | 2,8 (—11) [133] 3,4 (—11) [202] 3,2 (—11) [203] | 7 (—11) [157] 1,4 (—11) [160] 1,1 (—10) [162] 7 (—11) [159] |
| CO | 6 (—12) [157] 2,1 (—12) [203] | ≤ 7 (—15) [133] 9 (—13) [202] | 2,5 (—12) [157, 159] 2,2 (—12) [160] |
| CO_2 | 6 (—13) [157] 5 (—13) [158] 1,8 (—13) [203] | 1,4 (—15) [133] 1,1 (—15) [203] | $<2,8$ (—14) [159] <5 (—14) [157] <1 (—14) [162] |

щихся частиц. Трудно в общем случае предсказать положение электронных термов для разных конфигураций сталкивающихся частиц. Поэтому трудно делать заключение 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 при этом 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.

Указанные трудности теории, связанные с нахождением параметров пересечения электронных термов, сильно снижают возможности теории*. Поэтому основная информация по данному вопросу, которая далее будет представлена, является результатом экспериментальных исследований. Приведенные в табл. 3.11 и 3.12 константы скоростей тушения метастабильных состояний кислорода и азота при столкновениях указывают на широкий диапазон значений, в котором находятся эти величины. Особенно низкие значения констант скоростей относятся к тушению низковозбужденных метастабильных состояний атомным ударом. В этом случае пересечения электронных термов в системе отсутствуют, так что процесс протекает с низкой эффективностью**. По этой причине во многих случаях измеряемая константа скорости данного процесса оказывается ниже предела чувствительности эксперимента.

Рассмотрим каналы, по которым может идти тушение метаста-

Таблица 3.13. Каналы разрушения метастабильного состояния $O(^1S)$ при столкновении с молекулами

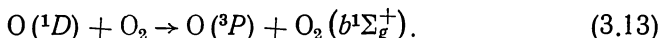
| Тушащая молекула | Конечное состояние | | |
|------------------|--------------------|-----------------|-----------------------------|
| | $O(^1D)$ | $O(^3P)$ | Продукты химической реакции |
| N_2O | $0,33 \pm 0,07$ | $0,67 \pm 0,07$ | $0 \pm 0,05$ |
| CO_2 | $0,63 \pm 0,05$ | $0,37 \pm 0,05$ | $0 \pm 0,03$ |
| H_2O | $0,30 \pm 0,06$ | $0,09 \pm 0,06$ | $0,61 \pm 0,06$ |
| NO | $0,64 \pm 0,06$ | $0,36 \pm 0,06$ | |
| O_2 | $0,31 \pm 0,07$ | $0,69 \pm 0,07$ | |

* О достижениях и возможностях теории можно судить по результатам работы [61], в которой анализируется процесс тушения метастабильного состояния атома кислорода $O(^1D)$ при столкновении с атомами инертного газа и рассчитываются константы скорости этого процесса.

** Даже в процессе тушения метастабильных состояний молекулы кислорода $O_2(^1\Delta_g)$ при столкновении двух метастабильных молекул константа скорости процесса при комнатной температуре оказывается равной [247] $1,7 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, т. е. на несколько порядков ниже характерных газокинетических значений этой величины.

бильного состояния. Они зависят от конкретного типа реакции. Например, в четырех из пяти случаев, рассмотренных в табл. 3.13, тушение сопровождается переходом электронной энергии возбуждения атома или части ее на колебательные и поступательные степени свободы*. В случае столкновения с молекулой воды тушение метастабильного состояния в основном связано с протеканием химической реакции.

Дополнительные исследования процесса тушения при столкновении $O(^1S) + O_2$, проведенные в работе [192], показали, что при этом отсутствует канал с образованием возбужденной молекулы кислорода в состоянии $O_2(b^1\Sigma_g^+)$. В противоположность этому тушение метастабильного атома кислорода в состоянии $O(^1D)$ при столкновении с молекулой кислорода сопровождается в основном образованием данного состояния [153]:



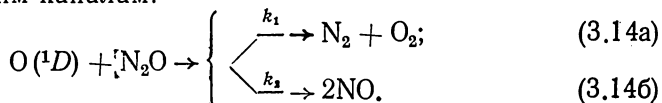
Если при столкновении метастабильного атома с молекулой отсутствует возможность передачи энергии электронного возбуждения на электронные уровни тушащей молекулы, то при тушении этих состояний заметная часть энергии тратится на возбуждение колебательных уровней. Так, исследование процессов тушения метастабильного атома кислорода $O(^1D)$ при столкновении с молекулами CO и N_2 показало [193], что в первом процессе примерно 40 % энергии метастабильных атомов преобразуется в колебательное возбуждение молекулы, а во втором — более 30 % энергии метастабильных состояний идет на возбуждение колебательных уровней молекул азота.

Отметим, что возможность участия метастабильного атома или молекулы в химической реакции соответствует большим значениям констант скоростей тушения, сравнимых с газокинетическим (порядка $10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$). Действительно, химическая реакция протекает в том случае, когда при достижимых конфигурациях сталкивающихся частиц возможно пересечение электронных поверхностей, отвечающих разным химическим сортам сталкивающихся частиц. Пересечением электронных поверхностей определяется тушение метастабильных состояний. Тем самым возможность протекания химической реакции свидетельствует о возможности эффективного тушения метастабильных состояний при столкновениях.

Метастабильные атомы и молекулы как возбужденные частицы обладают большей химической активностью, чем эти атомы и молекулы в основном состоянии. В некоторых случаях они участвуют в химических процессах, которые не происходят с соответст-

* При тушении метастабильного атома кислорода $O(^1D)$ молекулой азота квантовый выход N_2O (т. е. вероятность химической реакции с образованием N_2O) составляет 1,4 % в жидком азоте [181, 182]. С понижением давления в газообразном азоте квантовый выход закиси азота падает пропорционально квадрату давления и оказывается порядка 10^{-6} при атмосферном давлении [182, 183].

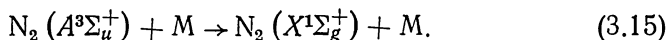
вующими невозбужденными частицами. В качестве примера такого типа рассмотрим тушение атома $O(^1D)$ при столкновении с молекулой N_2O . Оно определяется химическими реакциями и может идти по следующим каналам:



Процесс (3.14б) протекает в стратосфере и частично определяет образование там окислов азота [131, 184—187]. Отношение констант скоростей химических реакций (3.14а) и (3.14б) определено в работах [242—246]. Из статистической обработки результатов указанных работ следует, что отношение этих констант скоростей равно $0,75 \pm 0,11$ в чистой закиси азота и $k_1/k_2 = 0,88 \pm 0,08$ при сильном разбавлении закиси азота гелием. Разница в результатах связана с тем, что в чистой закиси азота в химическую реакцию вступает быстрый метастабильный атом кислорода, тогда как при разбавлении закиси азота гелием метастабильный атом успевает термализоваться, прежде чем вступает в химическую реакцию.

Что касается температурной зависимости для константы скорости тушения метастабильного состояния, то она связана с характером процесса. В тех случаях, когда вероятность тушения при тесных сближениях в процессе соударения мала и константа скорости тушения на несколько порядков ниже характерных значений газокинетических констант скоростей, константа скорости тушения резко растет с температурой. При этом увеличение энергии столкновения приводит к более тесным сближениям частиц, при которых процесс тушения протекает более эффективно. В другом случае, когда константа скорости тушения по порядку величины совпадает с характерными значениями газокинетических величин, константа скорости тушения слабо зависит от температуры. Тогда вероятность тушения при тесных сближениях порядка единицы, и изменение константы скорости тушения с температурой определяется зависимостью от температуры для константы скорости захвата сталкивающихся частиц, а эта зависимость слабая.

Особый случай представляет собой процесс тушения метастабильного состояния молекулы азота



Несмотря на относительно высокую энергию возбуждения этого метастабильного состояния (6,7 эВ), она заметно ниже энергии диссоциации молекулы азота (9,8 эВ). Потенциальные кривые молекулы азота в основном и метастабильном состояниях по мере увеличения расстояния между ядрами стремятся к одному и тому же пределу. Поэтому при сильном взаимодействии между колебательными состояниями в начальном и конечном состояниях процесса (3.15) возможен этот переход, который осуществляется так, что энергия колебательного возбуждения молекулы азота в конеч-

ном канале почти равна сумме энергий электронного и колебательного возбуждений в начальном канале. Тем самым переход осуществляется за счет перемешивания электронно-колебательных состояний молекулы азота из-за сильного взаимодействия с налетающей частицей. При таком механизме тушения оказывается не очень существенной внутренняя структура частицы, т. е. тушение метастабильного состояния атомом может осуществляться столь же эффективно, что и молекулой.

Перемешивание между состояниями тем сильнее, чем в более возбужденном колебательном состоянии находится метастабильная молекула (тем больше вероятность большого импульса соответствующего колебания ядер в метастабильном состоянии; конечному состоянию соответствует большая колебательная энергия). Эти закономерности проявляются в результатах измерений констант скоростей тушения метастабильной молекулы азота, находящейся на разных колебательных уровнях (табл. 3.14). Отметим, что в рассматриваемых случаях константы скоростей тушения метастабильного состояния молекулы азота на несколько порядков меньше константы скорости упругого столкновения частиц ($\sim 10^{-10} \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$). Это свидетельствует о малой степени перемешивания электронно-колебательных состояний во всех рассматриваемых случаях. Далее, обратим внимание на сильное расхождение констант скоростей тушения молекулы азота атомом аргона,

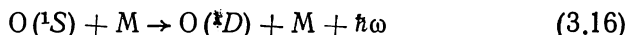
Таблица 3.14. Константа скорости процесса $\text{N}_2 (A^3\Sigma_u^+, v) + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 (X^1\Sigma_g^+, v') + \text{M}$ при тепловых энергиях и разных значениях колебательного квантового числа v (Сверху указан сорт тушащей частицы)

| v | По данным работы [188] | | | | |
|-----|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Тушащая частица | | | | |
| | He | Ne | Ar | Kr | Xe |
| 1 | 6,3 (—16) | 4,1 (—16) | 2,1 (—16) | — | — |
| 2 | 3,3 (—15) | 4,3 (—16) | 3,0 (—16) | 4,5 (—15) | 4,2 (—15) |
| 3 | 4,8 (—15) | 8,1 (—16) | 1,0 (—15) | 5,7 (—15) | 1,4 (—14) |
| 4 | 7,2 (—15) | 2,3 (—15) | 3,9 (—15) | 5,4 (—15) | 9,9 (—14) |
| 5 | 9,0 (—15) | 5,3 (—15) | 7,2 (—15) | 9,5 (—15) | 1,5 (—13) |
| 6 | 1,2 (—14) | 6,1 (—15) | 4,5 (—15) | 2,3 (—14) | 1,1 (—13) |
| 8 | 2,1 (—14) | 2,1 (—14) | 2,1 (—14) | 7,5 (—14) | 4,4 (—13) |

| v | По данным работы [189] | | |
|-----|------------------------|----------------|----------------|
| | Тушащая частица | | |
| | Ar | N ₂ | H ₂ |
| 0 | <2,0 (—19) | <2,6 (—18) | 2,4 (—15) |
| 1 | 1,3 (—18) | 3,8 (—17) | 4,4 (—14) |

измеренных в рассматриваемых двух работах для колебательного состояния метастабильной молекулы азота $v=1$. Такое расхождение подчеркивает трудности эксперимента.

Рассмотренный ранее малоэффективный механизм тушения метастабильных состояний с излучением фотонов исследовался для метастабильных состояний кислорода и азота в основном для атома кислорода. Процесс



вызвал особый интерес, поскольку в смеси в криптоном и ксеноном за счет рассматриваемого процесса была осуществлена генерация лазерного излучения [194—196] вблизи перехода $^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D}$ атома кислорода ($\lambda = 5577 \text{ \AA}$). В табл. 3.15 представлены константы скорости тушения метастабильных атомов кислорода и серы, сопровождающиеся эмиссией излучения. Это излучение непрерывно по спектру, но сосредоточено в узкой области длин волн соответствующего атомного перехода.

Излучательное время жизни метастабильного атома в процессе взаимодействия резко уменьшается. Так, для изолированного атома $\text{O}(^1\text{S})$ оно составляет $0,85 \text{ с}$ [199], для квазимолекулы $\text{ArO}(^1\text{S})$ оно равно $3,8 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ [200], а для $\text{XeO}(^1\text{S})$ — $2,9 \cdot 10^{-7} \text{ с}$ [241].

Отметим, что тушение метастабильного атома с испусканием излучения вносит малый вклад в суммарный процесс тушения. Отношение константы скорости тушения метастабильного состояния, сопровождающегося излучением, составляет малую долю полной константы скорости тушения при данных условиях. Так, полная константа скорости тушения $\text{O}(^1\text{S})$ при столкновении с атомом аргона составляет [201] $3,9 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, с атомом ксенона [201] — $6,7 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Согласно данным табл. 3.15 та часть, которая связана с испусканием излучения, составляет $4,7 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ для ар-

Таблица 3.15. Константа скорости тушения метастабильных атомов $\text{O}(^1\text{S})$, $\text{S}(^1\text{S})$, которое сопровождается эмиссией излучения в окрестности указанной длины волны. Данные относятся к комнатной температуре (296 K)

| Партнер | Метастабильный атом | | |
|----------------|--|------------------------|------------------------|
| | O(¹ S) | S(¹ S) | |
| | Конечное состояние, длина волны фотона | | |
| | ¹ D, 5577 Å | ¹ S, 7727 Å | ³ P, 4590 Å |
| He | 7 (—20) [241] | 5,6 (—20) [198] | 5 (—21) [198] |
| Ar | 4,7 (—18) [241] | 4,2 (—18) [198] | 1 (—20) [198] |
| Kr | 2,1 (—17) [241] | 1,5 (—17) [198] | 5 (—20) [198] |
| Xe | 2,1 (—15) [241] | 1,1 (—16) [198] | 5,5 (—19) [198] |
| | 1,7 (—15) [197] | | |
| H ₂ | 3,2 (—18) [241] | 1,7 (—18) [198] | — |
| N ₂ | 4,0 (—18) [241] | 3,3 (—18) [198] | — |

гона и $2,1 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ для ксенона соответственно. Подобное соотношение имеет место при тушении $\text{O}(^1\text{S})$ молекулами водорода и азота (ср. табл. 3.11 и 3.15), а также при тушении метастабильного атома серы $\text{S}(^1\text{S})$ атомами и молекулами (см. [198]).

§ 3.5. Тушение возбужденных короткоживущих состояний молекул при столкновениях

Электронно-возбужденные молекулы с небольшим временем жизни относительно излучения фотонов играют важную роль в слабоионизованной плазме и в возбужденном газе. Хотя их плотность в газе гораздо ниже, чем метастабильных молекул, именно излучательный распад этих частиц создает излучение, испускаемое плазмой или газом. Тушение этих состояний при столкновениях приводит к снижению эффективности переработки, вводимой в газ энергии в энергию свечения газа, и в этом плане представляет интерес.

В табл. 3.16 приводятся излучательные времена жизни для

Т а б л и ц а 3.16. Излучательные времена жизни электронно-возбужденных молекул (для нижнего колебательного уровня)

| Молекула, возбужденное состояние | $\text{CO}(a^3\Pi)$ | $\text{NH}(b^1\Sigma^+)$ | $\text{CH}(C^2\Sigma^+)$ | $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$ | $\text{N}_2(B^3\Pi_g)$ |
|--|--------------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| Времена жизни электронных состояний, с | $(7,5 \pm 1,5) \times 10^{-8}$ | 0,018 | $(1 \div 2) \cdot 10^{-8}$ | $(7,6 \pm 0,7) \times 10^{-7}$ | $(4 \div 8) \cdot 10^{-6}$ |
| Литература | [24, 204—208, 237—240] | [209, 210] | [204, 211, 212] | [24] | [213—216] |

Т а б л и ц а 3.17. Константа скорости тушения электронно-возбужденного состояния $\text{CO}(a^3\Pi)$ при столкновении с атомами и молекулами при комнатной температуре

| Тушащая частица | Константа скорости тушения, $10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ | Тушащая частица | Константа скорости тушения, $10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ |
|-----------------|---|-------------------------------|---|
| He | $< 0,001$ [207—219] | CO | $12,5 \pm 1$ [218, 219, 221, 223, 230] |
| Ar | $< 0,001$ [219] | NO | 24 ± 6 [207, 218, 219, 221, 223] |
| | 18 ± 3 [218, 221, 223, 230] | $\text{O}(^3P)$ | 19 [217] |
| D ₂ | 16 ± 4 [217, 221, 230] | CO ₂ | $1,6 \pm 0,3$ [207, 218, 220, 221, 223] |
| N ₂ | $3,8$ [227], 1 , [221] | CH ₄ | 31 ± 5 [221, 223, 230] |
| | $0,1$ [222], $0,9$ [223] | | |
| O ₂ | 15 ± 4 [217, 218, 221, 223, 230] | C ₂ H ₄ | 59 ± 14 [221, 223, 230] |

Таблица 3.18. Константа скорости тушения $\text{NH}(b^1\Sigma)$ и $\text{ND}(b^1\Sigma)$ при столкновении с атомами и молекулами при комнатной температуре, $\text{см}^3/\text{с}$

| Тушащая молекула | Возбужденная молекула | | Тушащая молекула | Возбужденная молекула | |
|------------------|--------------------------|--------------------------|------------------|--------------------------|--------------------------|
| | $\text{NH}(b^1\Sigma^+)$ | $\text{ND}(b^1\Sigma^+)$ | | $\text{NH}(b^1\Sigma^+)$ | $\text{ND}(b^1\Sigma^+)$ |
| $\text{O}(^3P)$ | 1,8 (—11) [210] | — | N_2 | 4,5 (—16) [210] | 3,8 (—17) [210] |
| $\text{N}(^4S)$ | 3,4 (—11) [210] | — | H_2 | 1,0 (—12) [210] | 9,0 (—13) [210] |
| He | 7,0 (—17) [210] | 5 (—18) [210] | O_2 | 2,4 (—15) [209] | — |
| Ar | 1,6 (—16) [209] | 5 (—18) [210] | NH_3 | 3,9 (—13) [209] | — |
| | 1,3 (—16) [210] | | ND_3 | — | 5,2 (—14) [210] |

Таблица 3.19. Константа скорости тушения электронно-возбужденного состояния $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$ при столкновении с атомами и молекулами при комнатной температуре [24]

| Тушащая частица | He | Ar | H_2 | O_2 | N_2 | CO | H_2O | CO_2 | NO_2 |
|---|--------------|--------------|---------------|--------------|---------------------|----|----------------------|---------------|---------------|
| Константа скорости тушения, $10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ | $\leq 0,001$ | $\leq 0,004$ | $9,2 \pm 3,5$ | 10 | $2,2^{+1,8}_{-1,2}$ | 30 | 50 ± 20 | 13 | 35 |

Таблица 3.20. Константа скорости тушения электронно-возбужденного состояния $\text{C}^2\Sigma^+$ молекулы CH молекулярным ударом при комнатной температуре

| Тушащая частица | Константа скорости тушения, $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ | Тушащая частица | Константа скорости тушения, $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ |
|-----------------|---|----------------------|---|
| N_2 | 7 (—14) [224] 1 (—12) [225] | H_2O | 4,5 (—11) [224] |
| H_2 | 1 (—12) [224] 1,7 (—11) [225] | NH_3 | 9,8 (—11) [224] 1 (—13) [226] |
| O_2 | < 4 (—11) [224] | CH_4 | 3,3 (—11) [224] 2,5 (—12) [225] |
| CO | 4,8 (—12) [224] | | |

некоторых электронно-возбужденных состояний молекул, тушение которых при столкновении с атомными частицами мы далее будем рассматривать. Несмотря на широкий диапазон времени жизни каждое из вошедших в таблицу возбужденных состояний молекулы ответственно за возникновение соответствующей полосы излучения. Регистрация излучения в этой полосе частот, в частности, позволяет измерять плотность возбужденных молекул. Например, высвечивание возбужденной молекулы $\text{CO}(a^3\Pi) \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+) + h\nu$ создает так называемую полосу Камерона — интеркомбинационную полосу в области длин 2000 Å.

В табл. 3.17—3.20 приведены константы скоростей тушения возбужденных состояний $\text{CO}(a^3\Pi)$, $\text{NH}(b^1\Sigma)$, $\text{OH}(^2\Sigma)$ и $\text{CH}(C^2\Sigma)$

Таблица 3.21. Константа скорости тушения состояния $N_2(B^3\Pi_g)$ при столкновении с молекулой азота для разных колебательных состояний возбужденной молекулы тепловых энергий столкновения

| Колебательное состояние | 0 | 1 | 2 | 3 |
|---|-----------|-----------|------------------------|----------------------|
| Константа скорости тушения, $10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ | 1,6 [228] | 2,2 [228] | 3,2 [228] 3,4 [214] | 25 [214] 28 [229] |

при столкновении с атомами и молекулами. Эти данные относятся к комнатной температуре газа и нижним колебательным состояниям возбужденной молекулы. Как видно, константы скоростей тушения хотя и меньше газокинетических, но, как правило, превышают константы скорости тушения метастабильных состояний. Что касается изотопного эффекта, за которым можно проследить по табл. 3.18, то он, видимо, более резко проявляется при столкновении с атомами, чем с молекулами.

Колебательная релаксация возбужденных молекул в результате столкновения с окружающими молекулами обычно протекает менее эффективно, чем тушение этих состояний. Например, константа скорости колебательной релаксации молекулы $CO(A^3\Pi)$ в гелии при комнатной температуре составляет [217] $6 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, что на несколько порядков меньше характерных значений или констант скоростей тушения этого состояния (см. табл. 3.17). Поэтому колебательное состояние электронно-возбужденного состояния молекулы в процессе его тушения не изменяется, и оно также является параметром, характеризующим возбужденное состояние.

В табл. 3.21 представлены константы скорости тушения электронно-возбужденного состояния молекулы азота $N_2(B^3\Pi_g)$ при соударении с молекулой азота в основном состоянии. Проявляется та же закономерность при тушении разных колебательных состояний, что и в случае метастабильного состояния молекулы азота $A^3\Sigma_u$ (см. табл. 3.14), а именно с ростом колебательного возбуждения несколько увеличивается константа скорости тушения, но она остается меньше характерных значений константы упругого столкновения частиц. Это означает, что даже при лобовом столкновении вероятность тушения электронного состояния много меньше единицы. По мере роста колебательного возбуждения для электронно-возбужденного состояния возрастает корреляция начального электронно-колебательного состояния с электронно-колебательным состоянием в конечном канале, что приводит к увеличению значения константы скорости тушения для электронно-возбужденного состояния.

Что касается зависимости константы скорости тушения от температуры, то при тушении короткоживущих возбужденных состояний молекулами в основном проявляются те же закономерности, что и при тушении молекулами метастабильных состояний.

Т а б л и ц а 3.22. Отношение $k_{\text{туш}}(300)/k_{\text{туш}}(77)$, где $k_{\text{туш}}(T)$ — константа скорости тушения возбужденного состояния $\text{CO}(a^3\Pi)$ молекулами при температуре T

| Тушащая молекула | H_2 | D_2 | O_2 | CO | CH_4 | C_2H_2 | C_2H_4 |
|------------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|---------------|------------------------|------------------------|
| Отношение констант скоростей | 2,0 | 1,5 | 1,4 | 1,7 | 2,0 | 2,6 | 2,7 |

Именно, если сечение тушения порядка газокинетического, ожидается слабая зависимость сечения тушения от скорости столкновения. В этом случае вероятность тушения при лобовых столкновениях порядка единицы и можно считать, что она слабо зависит от скорости столкновения. Тогда константа скорости тушения возбужденного состояния зависит от температуры так же, как константа скорости упругого рассеяния частиц, т. е. зависимость константы скорости тушения от температуры слабая.

В табл. 3.22 представлены отношения констант скоростей тушения возбужденного состояния $\text{CO}(a^3\Pi)$ разными молекулами для температур газа 300 и 77 К, которые были измерены в работе [230]. Как видно, в этой области температур зависимость константы скорости тушения от температуры газа T близка к $1/\sqrt{T}$, т. е. константа скорости тушения изменяется как относительная скорость частиц, а сечение тушения почти не зависит от температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1975.
2. Гуревич Л. Э. Основы физической кинетики. М. — Л., Гостехиздат, 1940.
3. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М., Атомиздат, 1968.
4. Schulz G. J., Fox R. — Phys. Rev., 1957, v. 106, p. 1179.
5. Baranger E., Gerjoy E. — Ibid., 1957, v. 106, p. 1182.
6. Смирнов Б. М. Ионы и возбужденные атомы в плазме. М., Атомиздат, 1974.
7. Nesbet R. K., Obaroi R. S., Bardsley J. N. — Chem. Phys. Lett., 1974, v. 25, p. 587.
8. Sadeghi M., Pebay-Peyroula J. C. — In: Proc. 8th Intern. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Vienna, 1967, p. 15.
9. Герасимов Г. Н., Старцев Г. П., Фриш М. С. — Оптика и спектроскопия, 1972, т. 32, с. 1032.
10. Deloche R. e. a. — Phys. Rev., 1976, v. 13A, p. 1140.
11. Balling L. C. — Ibid., 1966, v. 151, p. 1.
12. Collins R. E. e. a. — Phys. Rev. Lett., 1967, v. 19, p. 1366.
13. Collins R. E., Bederson B., Coldstein M. — Phys. Rev., 1971, v. 3A, p. 1976.
14. Hills D. e. a. — Phys., Rev. Lett., 1972, v. 29, p. 398.
15. Schearer L. D. — Phys. Rev., 1968, v. 171, p. 81.
16. Phelps A. V. — Ibid., 1955, v. 99, p. 1307.
17. Phelps A. V. — Ibid., 1959, v. 114, p. 1011.
18. Бочкова И. П. и др. — Оптика и спектроскопия, 1975, т. 38, с. 185.
19. Sadeghi N. — In: Proc. 11th Intern. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases, Prague, 1973, p. 17.
20. Фуголь И. Я., Григорашенко О. Н., Мышкис Д. А. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1971, т. 60, с. 423.

21. Евтушенко Г. С. 7-я Всесоюзная конф. по физике электронных и атомных столкновений. Изд. ПГУ, Петрозаводск, 1978, ч. 1, с. 43.
22. Коротков А. И., Левченко М. А., Сорокин Г. М. — Там же, с. 52.
23. Borker J. R., Weston R. E. — J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 1427.
24. Schofield K. — J. Phys. Chem. Ref. Data, 1979, v. 8, p. 723.
25. Norrish G. W., Smith W. M. — Proc. Soc., 1940, v. A176, p. 295.
26. Demtroder W. — Z. Phys., 1962, Bd 166, S. 42.
27. Hulpke E., Paul E., Paul W. — Ibid., 1964, Bd 177, S. 257.
28. Kibble B. P., Copley G., Krause L. — Phys. Rev., 1967, v. 159, p. 11.
29. Bastein C., Baumgartner G., Brosa B. — Z. Phys., 1969, Bd 218, S. 319.
30. Mintz K. J., LeRoy D. J. — Chem. Phys. Lett., 1971, v. 10, p. 280.
31. McGillis D. A., Krause L. — Canad. J. Phys., 1968, v. 46, p. 25.
32. Copley G., Krause L. — Ibid., 1969, v. 47, p. 553.
33. Gatzke Y. — Z. Phys. Chem., 1963, Bd 223, S. 231.
34. Smith W., Stewart J., Taylor G. — Canad. J. Chem., 1954, v. 32, p. 961.
35. Hrycyshyn E. C., Krause L. — Canad. J. Phys., 1970, v. 48, p. 2761.
36. Bellisio J. O., Davidovits P., Kidlmann P. J. — J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 2376.
37. McGillis D. A., Krause L. — Canad. J. Phys., 1968, v. 46, p. 1051.
38. McGillis D. A., Krause L. — Phys. Rev., 1967, v. 153, p. 44.
39. Jenkins D. R. — Proc. Roy. Soc., 1968, v. 306A, p. 413.
40. Jenkins D. R. — Ibid., 1966, v. 293A, p. 493.
41. Hooymayers H. P., Alkemade C. T. J. — J. Quant. Spectr. Rad. Transf., 1966, v. 6, p. 847.
42. Hooymayers H. P., Lijnse P. L. — Ibid., 1969, v. 9, p. 995.
43. Lijnse P. L., Elsenaar R. J. — Ibid., 1972, v. 12, p. 1115.
44. Lijnse P. L., Maas C. J. — Ibid., 1973, v. 13, p. 741.
45. Jenkins D. R. — Proc. Roy. Soc., 1968, v. 303A, p. 453.
46. Terenin A. N., Prileshajeva N. A. — Z. phys. Chem., 1931, Bd 13B, S. 72.
47. Hooymayers H. P., Nienhuis G. — J. Quant. Spectr. Rad. Transf., 1968, v. 8, p. 955.
48. Lijnse P. L., Zeegers P. J. T., Alkemade C. T. J. — Ibid., 1973, v. 13, p. 1033.
49. Lin S. M., Weston R. E. — J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 1443.
50. Terenin A. — Z. Phys., 1926, Bd 37, S. 98.
51. Winans J. G. — Ibid., 1930, Bd 60, S. 641.
52. Prileshajeva N. — Phys. Z. Sowjetunion, 1932, Bd 2, S. 350.
53. Hanson H. G. — J. Chem. Phys., 1955, v. 23, 1391.
54. Brus L. E. — Ibid., 1970, v. 52, p. 1716.
55. Earl B. L. e. a. — Ibid., 1972, v. 56, p. 867.
56. Earl B. L., Herm R. R. — Ibid., 1974, v. 60, p. 4568.
57. Kisilbasch B., Kondratjev V. N., Leipunsky A. I. — Phys. Z. Sowjetunion, 1932, Bd 2, S. 201.
58. Kondratjev V. N., Ziskiv M. S. — Ibid., 1935, Bd 8, S. 644.
59. Barker J. R., Weston R. E. — J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 1427.
60. Ham N. S., Hannaford P. — J. Phys., 1979, v. 12B, p. L199.
61. Cohen J. S., Wadt W. R., Hay P. J. — J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 2955.
62. Bjerre B., Nikitin E. E. — Chem. Phys. Lett., 1967, v. 1, p. 179.
63. Bauer E. — In: Proc. 5th Intern. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis., Leningrad, 1967, p. 236.
64. Bjerre B. — Ibid., p. 238.
65. Bauer E., Fisher E. R., Gilmore F. R. — J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 4173.
66. Бьерре А. — Журн. теорет. и эксперим. хим., 1968, т. 4, с. 583.
67. Andreev E. A., Voronin A. I. — Chem. Phys. Lett., 1969, v. 3, p. 488.
68. Fisher E. R., Smith C. K. — Ibid., 1970, v. 6, p. 438.
69. Fisher E. R., Smith C. K. — Appl. Optics, 1971, v. 10, p. 1803.
70. Андреев Е. А. — Теплофизика высоких температур, 1972, т. 10, с. 708.
71. Andreev E. A. — Chem. Phys. Lett., 1973, v. 4, p. 516.
72. Андреев Е. А., Никитин Е. Е. — В кн.: Химия плазмы. Вып. 3. М., Атомиздат, 1976, с. 28.
73. Bottcher C., Sukumar C. V. — J. Phys., 1977, v. 8B, p. 2853.

74. Horiguchi H., Tsuchiya S. — J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 762.
75. Смирнов Б. М. Отрицательные ионы. М., Атомиздат, 1978.
76. Spence D., Schulz G. J. — Phys. Rev., 1970, v. 2A, p. 1802.
77. Erhardt H. e. a. — Phys. Rev., 1968, v. 173, p. 222.
78. Boness M. J., Hasted J. B., Larkin I. W. — Proc. Roy. Soc., 1968, v. A305, p. 493.
79. Burrow P. D., Davidovits P. — Phys. Rev. Lett., 1968, v. 21, p. 1789.
80. Blickensderfer R. P., Breckenridge W. H., Morre D. S. — J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 368.
81. Gallagher T. F., Cooke W. E., Edelstein S. A. — Phys. Rev., 1978, v. 17A, p. 125.
82. Zemansky M. W. — Ibid., 1930, v. 36, p. 919.
83. Samson E. W. — Ibid., 1932, v. 40, p. 940.
84. Michael Y. V., Yen C. — J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 59.
85. Karl G., Kruus P., Polanyi J. C. — Ibid., 1967, v. 46, p. 224.
86. Karl G. e. a. — Ibid., 1967, v. 46, p. 244.
87. Pitre J., Deech J. S., Krause L. — In: Proc. 7th Intern. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis., Amsterdam, 1971, p. 672.
88. Fuskiki Y., Tsuchiya S. — Chem. Phys. Lett., 1973, v. 22, p. 47.
89. Biondi M. A. — Phys. Rev., 1952, v. 88, p. 660.
90. Phelps A. V. — Ibid., 1955, v. 99, p. 1307.
91. Phelps A. V., Molnar J. P. — Ibid., 1953, v. 89, p. 1202.
92. Futch A. H., Grant F. A. — Ibid., 1956, v. 104, p. 356.
93. Ellis E., Twiddy N. D. — J. Phys., 1969, v. 2B, p. 1366.
94. Barbet A., Sadeghi N., Pebay-Peyroula J. C. — Ibid., 1975, v. 8B, p. 1776.
95. Смирнов Б. М. Асимптотические методы в теории атомных столкновений. М., Атомиздат, 1973.
96. Burhop E. H. S., Marriott R. — Proc. Phys. Soc., 1956, v. A69, p. 271.
97. Allison D. C. S., Dalgarno A. — Ibid., 1963, v. 81, p. 23.
98. Allison D. C. S., Browne J. C., Dalgarno A. — Ibid., 1966, v. 89, p. 41.
99. Tanaka Y., Yoshino K. — J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 308.
100. Smith A. L. — Ibid., 1968, v. 48, p. 4817.
101. Powell H. T., Murray J. R., Rhodes C. K. — Appl. Phys. Lett., 1974, v. 25, p. 730.
102. Broom J. M., Kolts J. H., Setser D. W. — Chem. Phys. Lett., 1978, v. 55, p. 44.
103. Piper L. C., Velazco J. E., Setser D. W. — J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 3323.
104. Bourene M., Le Calve J. — Ibid., 1973, v. 58, p. 1452.
105. Le Calve J., Bourene M., Dutuit O. — In: Proc. 12th Intern. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases, Vienna, 1975, p. 14.
106. Bourene M., Dutuit O., Le Calve J. — J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 1668.
107. Le Calve J., Gutcheck R. A., Dutuit O. — Chem. Phys. Lett., 1977, v. 47, p. 470.
108. Dunn O. J., Young R. A. — J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 1996.
109. Velazco J. E., Kolts J. H., Setser D. W. — Ibid., 1978, v. 69, p. 4357.
110. De Jong H. J. — Chem. Phys. Lett., 1974, v. 25, p. 129.
111. Бочкова О. П., Чернышева Н. В., Толмачев Ю. А. — Оптика и спектроскопия, 1974, т. 36, с. 19.
112. Gutcheck R. A., Zipf E. C. — Bull. Amer. Phys. Soc., 1972, v. 17, p. 395.
113. Gersh M. E., Muschlitz E. E. — J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 3538.
114. Chen C. H. e. a. — Ibid., 1976, v. 65, p. 4028.
115. Velazco J. E., Kolts J. H., Setser D. W. — Ibid., 1976, v. 65, p. 3468.
116. Velazco J. E., Setser D. W. — Chem. Phys. Lett., 1974, v. 25, p. 197.
117. Lee F. W., Collins C. B. — J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 2798.
118. Hurst G. S., Wagner E. B., Payne M. G. — Ibid., 1974, v. 61, p. 3680.
119. McNeely J. R., e. a. — J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 2717.
120. Chen C. H. e. a. — Ibid., 1976, v. 65, p. 4028.
121. Chen C. H. e. a. — Ibid., p. 4028.

122. Chapman C. J., Masson A. J., Wayne R. P. — *Mol. Phys.*, 1972, v. 23, p. 979.
123. Boxall M. J., Chapman C. J., Wayne R. P. — *J. Photochem.*, 1975, v. 4, p. 405.
124. Firestone R. F., Chen. M. C. — *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 69, p. 2943.
125. Klots C. E. — *Ibid.*, 1972, v. 56, p. 124.
126. Chang R. S. F., Setser D. W. — *Ibid.*, 1978, v. 69, p. 3885.
127. Chen M. C., Firestone R. F. — *Ibid.*, 1979, v. 70, p. 2335.
128. Evans W. F. S. e. a. — *J. Geophys. Res.*, 1968, v. 73, p. 2885.
129. Haslett J. C., Megill L. R., Schiff H. I. — *Canad. J. Phys.*, 1969, v. 47, p. 2351.
130. Reid G. C. — *J. Geophys. Res.*, 1970, v. 75, p. 2551.
131. Мак-Ивен М., Филлипс Л. *Химия атмосферы*. Пер. с англ. М., Мир, 1978, с. 143.
132. Nicolet M. — *Rev. Geophys. and Space Phys.*, 1975, v. 13, p. 593.
133. Young R. A., Dunn O. J. — *J. Chem. Phys.*, 1975, v. 63, p. 1150.
134. Davidson J. e. a. — *Ibid.*, 1976, v. 64, p. 57.
135. Felder N., Young R. A. — *Ibid.*, 1972, v. 56, p. 6028.
136. Tully J. C. — *Ibid.*, 1975, v. 62, p. 1893.
137. Hampson R. F. e. a. — *J. Phys. Chem., Ref. Data*, 1973, v. 2, p. 267.
138. Becker K. H., Groth W., Schurath U. — *Chem. Phys. Lett.*, 1971, v. 8, p. 259.
139. Wayne R. P. — *Advances Photochem.*, 1969, v. 7, p. 311.
140. Clark J. D., Wayne R. P. — *Chem. Phys. Lett.*, 1969, v. 3, p. 93; *Proc. Roy. Soc.*, 1969, v. A314, p. 111.
141. Arnold S. J., Kubo M., Ogryzlo E. A. — *Advances Chem. Ser.*, 1969, v. 77, p. 133.
142. Stuhl F., Welge K. H. — *Canad. J. Chem.*, 1967, v. 47, p. 2311; 1969, v. 49, p. 1870.
143. Findlay F. D., Fortin C. J., Snelling D. R. — *Chem. Phys. Lett.*, 1969, v. 3, p. 204.
144. Steer R. P., Ackerman R. A., Pitts J. N. — *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 51, p. 843.
145. Noxon J. F. — *Ibid.*, 1970, v. 52, p. 1852.
146. Zipf E. C. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1967, v. 12, p. 225.
147. Izod T. P. J., Wayne R. P. — *Proc. Roy. Soc.*, 1968, v. A308, p. 81.
148. O'Brien R. J., Myers G. H. — *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 53, p. 3832.
149. Filseth S. V., Zia A., Wegle K. H. — *Ibid.*, 1970, v. 52, p. 5502.
150. Black G. e. a. — *Canad. J. Chem.*, 1969, v. 49, p. 1871.
151. Wallace L., Hunten D. M. — *J. Geophys. Res.*, 1968, v. 73, p. 4813.
152. Ogryzlo E. A. — *Canad. J. Chem.*, 1969, v. 49, p. 1871.
153. Young R. A., Black G. — *J. Chem. Phys.*, 1967, v. 47, p. 2311.
154. Filseth S. V., Stuhl F., Welge K. H. — *Ibid.*, 1970, v. 52, p. 239.
155. Gilpin R., Schiff H. I., Welge K. H. — *Ibid.*, 1971, v. 55, p. 1087.
156. Loewenstein M. — *Ibid.*, 1971, v. 54, p. 2282.
157. Black G. e. a. — *Ibid.*, 1969, v. 51, p. 116.
158. Lin C. L., Kaufman F. — *Ibid.*, 1971, v. 55, p. 3760.
159. Young R. A., Black G., Slinger T. G. — *Ibid.*, 1969, v. 50, p. 303.
160. Meyer J. A., Klosterboer D. H., Setser D. W. — *Ibid.*, 1971, v. 55, p. 2084.
161. Slinger T. G., Wood B. J., Black G. — *J. Geophys. Res.*, 1971, v. 76, p. 8430.
162. Taylor G. W., Setser D. W. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 4930.
163. Heidner R. F., Husain D., Wiesenfeld J. — *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 1973, part 2, v. 69, p. 927.
164. Penzhorn R. D. e. a. — *Environment Sci., and Techn.*, 1974, v. 8, p. 907.
165. Frankiewicz T. C., Berry R. S. — *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 58, p. 1787.
166. Thomas R. G. O., Thrush B. A. — *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 1975, part 2, p. 71, p. 666.
167. Borrell P., Borrell P. M., Pedley D. — *Chem. Phys. Lett.*, 1977, v. 51, p. 300.
168. Yaron M., von Engel A., Viand P. H. — *Ibid.*, 1976, v. 37, p. 159.
169. Leiss A. e. a. — *J. Photochem.*, 1978, v. 8, p. 211.
170. Derwent R. G., Thrush B. A. — *Trans. Farad. Soc.*, 1971, v. 67, p. 2036.
171. Arnold I., Comes F. — *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 47, p. 125.

172. Cvetanovic P. J. — *Canad. J. Chem.*, 1974, v. 52, p. 1452.
173. Heidner R. F., Husain D. — *Intern. J. Chem. Kinetic*, 1973, v. 5, p. 819.
174. Heidner R. F., Husain D., Wiesenfeld J. R. — *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 1973, part 2, v. 69, p. 927.
175. Streit G. E. e. a. — *J. Chem. Phys.*, 1976, v. 65, p. 4761.
176. Amimoto S. T., Force A. P., Wiesenfeld J. R. — *Chem. Phys. Lett.*, 1978, v. 60, p. 40.
177. Collins R. J., Husain D., Donovan R. J. — *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 1973, part 2, v. 69, p. 149.
178. Snelling D. R. — *Canad. J. Chem.*, 1974, v. 52, p. 257.
179. Slinger T. G., Black G. — *J. Chem. Phys.*, 1979, v. 70, p. 3434.
180. Amimoto S. T., Wiesenfeld J. R. — *Ibid.*, 1980, v. 72, p. 3899.
181. De More W. B., Raper O. F. — *Ibid.*, 1962, v. 37, p. 2048.
182. Kajimoto O., Cvetanovic R. J. — *Ibid.*, 1976, v. 64, p. 1005.
183. Simonaitis R., Lissi E., Heicklen J. — *J. Geophys. Res.*, 1972, v. 77, p. 4248.
184. Norton R. B., Barth C. A. — *Ibid.*, 1970, v. 75, p. 3903.
185. Nicolet M., Peetermans W. — *Ann. Geophys.*, 1972, v. 28, p. 751.
186. Strobel D. F., Oran E. S., Feldman P. D. — *J. Geophys. Res.*, 1976, v. 81, p. 3745.
187. Frederick J. E., Rusch D. W. — *Ibid.*, 1977, v. 82, p. 3509.
188. Roy C. L., Dreyer J. W., Perner D. — *J. Chem. Phys.*, 1975, v. 63, p. 2131.
189. Levron D., Phelps A. V. — *Ibid.*, 1978, v. 69, p. 2260.
190. Martin L. R., Cohen R. B., Schatz J. F. — *Chem. Phys. Lett.*, 1976, v. 41, p. 394.
191. Lawton S. A. e. a. — *J. Chem. Phys.*, 1977, v. 66, p. 1381.
192. Slinger T. G., Black G. J. — *Ibid.*, 1978, v. 68, p. 989, 998.
193. Slinger T. G., Black G. — *Ibid.*, 1974, v. 60, p. 468.
194. Powell H. T., Murray J. R., Rhodes C. K. — *Appl. Phys. Lett.*, 1974, v. 25, p. 730.
195. Александров В. Я. и др. — *Оптика и спектроскопия*, 1976, т. 41, с. 390.
196. Джонсон А. В. и др. — *Квантовая электроника*, 1976, т. 3, с. 916.
197. Cunningham D. L., Clark K. C. — *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 61, p. 1118.
198. Black G., Sharpless R. L., Slinger T. G. — *Ibid.*, 1975, v. 63, p. 4551.
199. Nicolaides C., Sinanoglu O., Westhaus P. — *Phys. Rev.*, 1971, v. 4A, p. 1400.
200. Zipt E. C. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1969, v. 14, p. 265.
201. Filseth S. V., Stuhl F., Welge K. H. — *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 52, p. 239.
202. Husain D., Kirsch L. J., Wiesenfeld J. R. — *Farad. Disc. Chem. Soc.*, 1972, v. 53, p. 201.
203. Husain D., Mitra S. K., Young A. N. — *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 1974, part II, v. 70, p. 1721.
204. Кузьменко Н. Е. и др. — *Успехи физ. наук*, 1979, т. 124, с. 451.
205. Slinger T. G., Black G. — *J. Chem. Phys. Lett.*, 1971, v. 55, p. 2164.
206. Lawrence G. M. — *Chem. Phys. Lett.*, 1971, v. 9, p. 575.
207. Wanchop T. S., Broida H. P. — *J. Chem. Phys.*, 1972, v. 56, p. 330.
208. Johnson C. E. — *Ibid.*, 1972, v. 9, p. 575.
209. Gelernt B., Filseth S. V., Carrington T. — *Chem. Phys. Lett.*, 1975, v. 36, p. 238.
210. Gelernt B., Filseth S. V., Carrington T. — *J. Chem. Phys.*, 1976, v. 65, p. 4940.
211. Hesser J. E., Lutz B. L. — *Astrophys. J.*, 1970, v. 159, p. 703.
212. Brozowski J. e. a. — *Ibid.*, 1976, v. 207, p. 414.
213. Jeunehomme M. — *J. Chem. Phys.*, 1976, v. 45, p. 1805.
214. Hartfusz H. J., Schmillen A. — *Z. Naturforsch.*, 1968, Bd 23a, S. 722.
215. Holstein M. e. a. — *Canad. J. Chem.*, 1969, v. 47, p. 1858.
216. Shemansky D. E., Broadfoot A. L. — *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.*, 1971, v. 11, p. 1385.
217. Felder W., Morrow W., Young R. A. — *Chem. Phys. Lett.*, 1972, v. 15, p. 100.
218. Slinger T. G., Black G. — *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 55, p. 2164.
219. Young R. A., Volkenburch G. V. — *Ibid.*, 1971, v. 55, p. 2990.
220. Lawrence G. M. — *Chem. Phys. Lett.*, 1971, v. 9, p. 575.
221. Taylor G. W., Setser D. W. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 4930.
222. Young R. A., Morrow W. — *J. Chem. Phys.*, 1975, v. 62, p. 1994.

223. Taylor G. W., Setser D. W. — Ibid., 1973, v. 58, p. 4840.
224. Braun W., Welge K. H., McNesby J. R. — Ibid., 1966, v. 45, p. 2650.
225. Bosnali M. W., Perner D. — Z. Naturforsch., 1973, Bd 26a, S. 1768.
226. Safrany D. R., Reeves R. R., Hartek P. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 3160.
227. Morcoux P. J., Piper L. G., Setser D. W. — J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 351.
228. Dreyer J. W., Perner D. — Chem. Phys. Lett., 1972, v. 16, p. 169.
229. Jonathan N., Petty R. — J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 3804.
230. Clark W. G., Setser D. W. — Chem. Phys. Lett., 1975, v. 33, p. 71.
231. Deech J. S., Pitre J., Krause L. — Canad. J. Phys., 1976, v. 49, p. 1976.
232. Barrat J. e. a. — J. Physiq., 1966, v. 27, p. 608.
233. Zemansky M. W. — Phys. Rev., 1930, v. 36, p. 919.
234. Yang K. — J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 5294.
235. Evans M. G. — J. Chem. Phys., 1934, v. 2, p. 445.
236. Matland C. G. — Phys. Rev., 1953, v. 92, p. 637.
237. Faibarn A. R. — J. Quant. Spectr. Rad. Transf., 1970, v. 10, p. 1321; 1971, v. 11, p. 1289.
238. Hasson V., Nicholls R. W. — J. Phys., 1971, v. 48, p. 681.
239. James T. C. — J. Molec. Spectr., 1971, v. 40, p. 545.
240. James T. C. — J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 4118.
241. Black G., Sharpless R. L., Slanger T. G. — J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 4546.
242. Simonaitis R., Greenberg R. I., Heicklen J. — Intern. J. Chem. Kinet., 1972, v. 4, p. 497.
243. Wiebe H., Paraskevopoulos G. — Canad. J. Chem., 1972, v. 50, p. 1808.
244. Ghormley J. A., Ellsworth R. L., Hohanadel C. J. — J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 1341.
245. Davidson J. A. e. a. — J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 1697.
246. Hermann N. e. a. — J. Photochem., 1979, v. 11, p. 173.
247. Schofield K. — Ibid., 1978, v. 9, p. 55.
248. Shaw M. J., Jones J. D. C. — Appl. Phys., 1978, v. 14, p. 393.
249. Королева Е. А., Хворостовская Л. Э. — Оптика и спектроскопия, 1972, т. 33, с. 627; 1973, т. 35, с. 19.

Глава

4

РЕЛАКСАЦИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ

§ 4.1. Общая схема релаксации возбужденных состояний

В гл. 3 были рассмотрены процессы тушения возбужденных состояний атомов и молекул при столкновениях. В результате этих процессов электронное возбуждение в заметной степени переходит на другие степени свободы. Максимальное сечение такого процесса порядка газокинетического. Имеется ряд столкновительных процессов с участием возбужденного атома, при которых электронное возбуждение атома не изменяется или почти не изменяется, но эти процессы проявляются в различных тонких эффектах. В частности, в табл. 4.1 представлены такие процессы, влияющие на параметры излучения или поглощения возбужденного атома. Простейшее из такого типа процессов — упругое столкновение воз-

Таблица 4.1. Процессы перехода между вырожденными состояниями или состояниями мультиплетной структуры и их влияние на характер излучения атомных частиц

| № п. п. | Процесс столкновения | Характеристика излучения, определяемая этим процессом |
|---------|---|---|
| 1 | Передача возбуждения | Ширина спектральной линии; сдвиг длины волны излучения при столкновении разных атомов или при наличии мультиплетной структуры |
| 2 | Деполяризация — изменение проекции момента возбужденного атома | Изменение поляризации излучения |
| 3 | Переход между состояниями мультиплетной структуры, в частности между состояниями тонкой структуры | Сдвиг длины волны излучения (сенситизированная флюоресценция) |

бужденного атома с атомом буферного газа, когда столкновение приводит к сбою фазы начального состояния. Этот процесс влияет на характер высвечивания атомов, определяя ширину и сдвиг спектральной линии излучения (или поглощения).

В том случае, когда возбужденное состояние атома вырождено или имеет мультиплетную структуру, появляются другие процессы столкновения, влияющие на характер излучения возбужденного атома (см. табл. 4.1). Эти процессы характеризуются большими сечениями, которые часто значительно превышают газокинетические сечения столкновения атомов. Совокупность данных процессов носит название процессов релаксации возбужденного состояния. Релаксационные процессы влияют на характер поглощения монохроматического излучения атомным газом и определяют параметры испускаемого излучения, такие, как поляризацию, длину волны, распределение по частотам и т. п.

Сами переходы в процессах релаксации возбужденных состояний интерферируют с процессами поглощения и излучения фотонов. Поэтому участие этих процессов в динамике релаксации состояния в общем случае нельзя учесть введением интегральных характеристик процесса — сечений переходов. Тем не менее для конкретного класса процессов можно воспользоваться свойствами симметрии системы, которые позволяют оперировать с сечениями переходов [1—4].

Наиболее типичный пример такого рода — релаксация атома в состоянии с моментом J и проекцией момента M , который находится в газе бесструктурных частиц. Столкновения с частицами газа не изменяет момента атома J , а учет сферически-симметричного распределения по направлениям скорости перехода соответ-

стует тому, что матрица перехода зависит только от разности проекции момента начального M и конечного M' состояний. Тем самым она может быть выражена через ограниченное число характеристик, которые включают в себя определенные сечения переходов. Эти сечения содержат в себе определенную комбинацию S -матриц переходов для изменения проекции момента атома при столкновении. Комбинация таких сечений, включающих в себя интерференцию отдельных переходов, дает и сечения переходов между состояниями мультиплетной структуры, если атом имеет мультиплетную структуру. Действительно, в процессе столкновения расщепление уровней за счет взаимодействия сталкивающихся частиц значительно превышает расстояние между уровнями мультиплетной структуры. Поэтому мультиплетное взаимодействие не влияет на характер изменения состояния атома в процессе столкновения. Это позволяет выразить сечение перехода между компонентами мультиплетной структуры через S -матрицы переходов между состояниями с разной проекцией атомов в рассмотренном случае.

Связь между характеристиками процессов излучения или поглощения фотона в атомной среде и процессами столкновения, а также между параметрами взаимодействия внешних полей с возбужденными атомами и процессами столкновения представлена в работах [1—10]. Эта связь позволяет выразить матрицу плотности, описывающую эволюцию атомной системы, через элементы S -матрицы перехода между определенными вырожденными состояниями системы. Далее мы сосредоточим внимание только на самих переходах такого типа.

§ 4.2. Резонансная передача возбуждения при столкновении атомов

Рассматриваемый процесс протекает по схеме



и для резонансно-возбужденного состояния атомов характеризуется сечениями, которые при тепловых энергиях столкновения на несколько порядков могут превышать газокINETические сечения. Поэтому данный процесс играет важную роль в явлениях переноса резонансного излучения, определяя ширину и сдвиг спектральной линии.

Оценим сечение передачи возбуждения при столкновении резонансно-возбужденного атома с атомом. В этом случае переход вызван диполь-дипольным взаимодействием атомов. Оператор диполь-дипольного взаимодействия атомов равен:

$$V = [-3 (\mathbf{D}_1 \mathbf{n})_z (\mathbf{D}_2 \mathbf{n})_z + |\mathbf{D}_1 \mathbf{D}_2| / R^3], \quad (4.2)$$

где R — расстояние между ядрами; \mathbf{n} — единичный вектор в направлении соединяющей ядра оси; \mathbf{D}_1 , \mathbf{D}_2 — оператор дипольного момента соответствующего атома. Сечение передачи определяется

прицельными параметрами столкновения, для которых сдвиг фазы между разными состояниями квазимолекулы, вырожденными при бесконечном разведении ядер, порядка единицы. Это дает ($\sigma_{\text{пер}} \sim R_0^2, \int V dt \sim 1$):

$$\sigma_{\text{пер}} \sim D^2/v, \quad (4.3)$$

где D — матричный элемент от оператора дипольного момента, взятый между основным и рассматриваемым резонансно-возбужденным состоянием.

В частности, в случае передачи резонансного возбуждения между состояниями S и P сечение передачи возбуждения составляет [11—13]:

$$\sigma_{\text{пер}} = 2,25\pi g^2/v, \quad (4.4)$$

где $g^2 = f/2\Delta E$; f — сила осциллятора для рассматриваемого $S \rightarrow P$ -перехода; ΔE — энергия перехода. Сечение упругого рассеяния в этом случае равно [13]:

$$\sigma_{\text{упр}} = 2,58\pi g^2/v, \quad (4.5)$$

а полное сечение рассеяния составляет [13]

$$\sigma_{\text{полн}} = \sigma_{\text{пер}} + \sigma_{\text{упр}} = 4,8\pi g^2/v.$$

Сечения перехода между вырожденными состояниями того же порядка, что и сечение передачи возбуждения. Так, в рассмотренном случае сечение передачи возбуждения с изменением проекции момента атома равно $0,560\pi g^2/v$, а сечение изменения проекции момента атома без передачи возбуждения составляет $0,602\pi g^2/v$. Эти сечения усреднены по направлениям столкновения.

В общем случае, когда резонансные переходы имеют место между состояниями атома с произвольным моментом, удобно оперировать с приведенным матричным элементом от оператора дипольного момента [15—17], который определяется по формуле (1.4):

$$g_j^2 = \frac{1}{2j+1} \sum_{m, m_0} |\langle jm | \mathbf{D} | j_0 m_0 \rangle|^2. \quad (4.6)$$

Здесь j_0, m_0 — момент и проекция момента на выделенное направление для атомов в нижнем состоянии; j, m — те же квантовые числа для атомов в возбужденном состоянии. Для $S \rightarrow P$ -перехода приведенный матричный элемент (4.6) совпадает с использованным в формулах (4.4), (4.5). Численные значения этой величины для резонансных переходов ряда атомов приведены в табл. 1.7.

Выясним характер передачи возбуждения при наличии мультиплетной структуры у одного из состояний перехода. Расщепление между термами квазимолекулы, составленной из сталкивающихся атомов, в области расстояний, ответственной за передачу возбуждения, в соответствии с формулой (4.3) составляет $U \sim g^2/\rho^3 \sim v^{3/2}/g$. Если эта величина превышает расстояние между уровнями тонкой

Т а б л и ц а 4.2. Сечения передачи возбуждения $\sigma_{\text{пер}}$ и упругого рассеяния $\sigma_{\text{упр}}$ в единицах $\pi g^2/v$ при столкновении атомов в основном и резонансно-возбужденном состояниях, обладающих полными моментами j_0, j ; ширина и сдвиг спектральной линии для резонансного излучения

| j_0, j | 0; 1 | 1/2; 1, 2 | 1/2; 3/2 | 1; 1 | 2; 1 |
|---|------|-----------|----------|------|------|
| $\sigma_{\text{пер}}$ | 2,25 | 1,12 | 1,66 | 1,7 | 2,0 |
| $\sigma_{\text{упр}}$ | 2,58 | 1,29 | 2,06 | 1,1 | 1,6 |
| Ширина спектральной линии, $\pi N g^2$ | 2,41 | 1,20 | 1,86 | 1,4 | 1,8 |
| Сдвиг спектральной линии, $\pi N g^2$ | 1,11 | 0,48 | 0,79 | 0,4 | 0,3 |

(сверхтонкой) структуры $\Delta\varepsilon$, то в процессе передачи возбуждения мультиплетным расщеплением можно пренебречь. Тогда сечение передачи возбуждения определяется формулой (4.3):

$$\sigma_{\text{пер}} \sim g^2/v, \quad \Delta\varepsilon \ll v^{3/2}/g.$$

В другом предельно противоположном случае

$$\Delta\varepsilon \gg v^{3/2}/g \quad (4.7)$$

переходы для каждого тонкого состояния происходят независимо. В табл. 4.2 представлены сечения передачи возбуждения и сечения упругого рассеяния атомов в основном и резонансно-возбужденном состояниях, рассчитанные для этого предельного случая в работах [11—18].

Процесс передачи возбуждения в первую очередь влияет на характер распространения резонансного излучения в газе. Теория уширения спектральных линий при поглощении резонансного излучения в газе подробно разработана [5, 6, 8, 9, 15—28]. Значения ширины и сдвига спектральной линии по порядку величины составляют

$$N \langle v\sigma \rangle \sim N g^2,$$

где N — плотность атомов газа; v — скорость столкновения; σ — характерное сечение сбоя фазы состояния при столкновении, которое в рассматриваемом случае может быть оценено по формуле (4.3).

В табл. 4.3 представлены значения ширины и сдвига спектральных линий резонансного излучения для различных значений моментов атома в основном и возбужденном состояниях, между которыми происходит переход [15—18]. Эти характеристики отвечают поглощению резонансного излучения газом. Следует отме-

тить, что численные значения спектральных величин различны для разных процессов поглощения и испускания резонансного излучения газом, к которым относятся процессы взаимодействия поляризованного и неполяризованного резонансного излучения с газом, эффект Ханле и другие процессы взаимодействия резонансного излучения с газом при наличии внешних полей. Хорошо разработанная теория этих процессов [5, 6, 8, 9, 15—28] громоздка и дает для каждого начального и конечного момента перехода атома набор численных коэффициентов, характеризующих неприводимые сечения столкновения атомов, которые определяют ширину, сдвиг линии и другие спектральные характеристики. Явления взаимодействия резонансного излучения с газом подробно исследованы экспериментально [29—39], причем экспериментальные результаты подтверждают данные теории. Эти вопросы детально рассмотрены в обзорах [3, 8].

Исследуемые процессы проявляются при распространении резонансного излучения в газовой среде, при взаимодействии лазерного излучения с оптически активным газом. Наряду с этим из-за высокой эффективности процессы столкновения резонансно-возбужденных атомов с собственными атомами проявляются в других физических ситуациях. Один из примеров такого типа рассмотрен в обзоре [40]. Передача возбуждения оказывается существенной при лазерном разделении изотопов, нарушая селективность возбуждения заданного изотопа. Это обстоятельство позволяет измерить сечение передачи возбуждения. В частности, при столкновении двух атомов европия в состояниях $^8S_{1/2}$ и $^6P_{1/2}$ сечение передачи возбуждения, которое одновременно приводит к передаче возбуждения другому изотопу, составляет $1,3 \cdot 10^{-13}$ см². Это сечение соответствует тепловым энергиям и усреднено по скоростям столкновения.

Процесс передачи возбуждения может приводить одновременно к изменению тонкого или сверхтонкого состояния атомов, если отвечающее этому переходу изменение энергии мало. Приведем один пример такого рода [41—45], который имеет практическое значение для мазера с оптической накачкой. Этот мазер работает на переходах между сверхтонкими уровнями атомов щелочных металлов. В процессе работы мазера атом щелочного металла прodelывает следующие переходы. Из нижнего сверхтонкого состояния он возбуждается внешним источником света в $^2P_{1/2}$ - или $^2P_{3/2}$ -состояние, далее в результате столкновения с атомами буферного газа он изменяет направление момента, так что при последующем высвечивании вероятность перехода атома в данное состояние сверхтонкой структуры пропорциональна его статистическому весу. Таким способом в результате разрушения атомов на нижнем сверхтонком уровне создается инверсная заселенность сверхтонких уровней атома, причем мощность мазера тем выше, чем мощнее источник излучения, т. е. чем выше плотность резонансно-возбужденных атомов. Эта плотность ограничена сверху из-за наличия процесса

$$A(m_s = 1/2) + A^* \rightarrow A^* + A(m_s = -1/2). \quad (4.8)$$

Указанный процесс передачи возбуждения с вероятностью 1/2 приводит к изменению направления спина атома в основном состоянии и тем самым к понижению инверсной заселенности уровней. Сечение этого процесса равно [46] $\sigma_{\text{пер}}/2$, где $\sigma_{\text{пер}}$ — сечение передачи возбуждения при соударении атомов.

Оценим максимальный порядок сечения передачи резонансного возбуждения. Рассмотрим случай столкновения атомов цезия в основном $6^2S_{1/2}$ - и резонансно-возбужденном $6^2P_{1/2}$ - состояниях при средней скорости столкновения, отвечающей температуре 300 К (средняя скорость равна $3,1 \cdot 10^4$ см·с⁻¹). Тогда согласно данным табл. 4.2 получим для сечения передачи возбуждения значение $1,2 \cdot 10^{-11}$ см². Как видно, рассматриваемый процесс является наиболее эффективным среди процессов столкновения с участием возбужденного атома — сечение этого процесса значительно превышает сечение любого другого процесса.

§ 4.3. Нерезонансная передача возбуждения

Нерезонансная передача возбуждения в газах, состоящих из атомов разных сортов, позволяет передавать возбуждение от одного сорта атомов к другому. Это является и способом создания сенсibilизированной флуоресценции, и способом регистрации рассматриваемого процесса. Процессу передачи нерезонансного возбуждения посвящены обзоры [47, 48].

Процесс нерезонансной передачи возбуждения играет важную роль при создании инверсной заселенности в газовых лазерах. Он лежит в основе работы наиболее распространенного He—Ne-лазера. Возбужденные атомы неона, которые обеспечивают генерацию излучения в этом лазере, образуются в результате передачи возбуждения от метастабильных атомов гелия к атомам неона. Такие процессы нерезонансной передачи возбуждения наиболее полно исследованы экспериментально [49—58]. Согласно рис. 4.1 константы скорости передачи возбуждения в рассматриваемых случаях экспоненциально убывают с уменьшением температуры. Такая ситуация при эндотермической передаче возбуждения имеет место, если переход осуществляется при расстоянии между ядрами, где происходит расталкивание сталки-

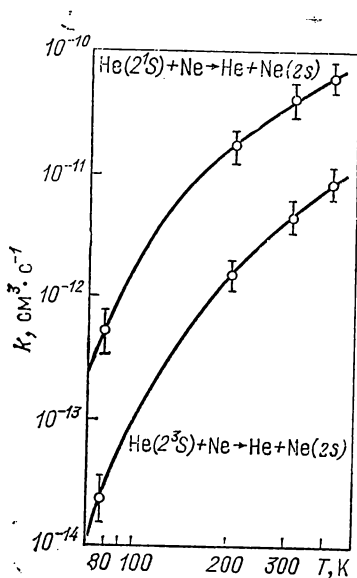


Рис. 4.1. Константа скорости передачи возбуждения при соударении метастабильного атома гелия с атомом неона [52]

вающихся частиц. Это означает, что пересечение уровней энергии квазимолекулы, между которыми осуществляется переход, имеет место на отталкивательной части кривой потенциала взаимодействия атомов. При этом константы скоростей для передачи возбуждения хорошо аппроксимируются зависимостями:

$$k = k_0 \exp(-\varepsilon_a/T), \quad (4.9)$$

причем энергия активации процесса ε_a совпадает с потенциалом взаимодействия атомов в точке пересечения термов, где осуществляется данный переход.

Кривые на рис. 4.1 отвечают формуле (4.9). При этом экспериментальные данные лучше всего аппроксимируются при следующих значениях входящих в эту формулу параметров: $k_0 = 2,1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и $\varepsilon_a = 0,041 \text{ эВ}$ для процесса $\text{He}(2^1S) + \text{Ne} \rightarrow \text{He}(1^1S) + \text{Ne}(3s)$; $k_0 = 3,3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $\varepsilon_a = 0,051 \text{ эВ}$ для процесса $\text{He}(2^3S) + \text{He}(1^1S) + \text{Ne}(2s)$.

Большая информация получена для нерезонансной передачи возбуждения при столкновении двух атомов металла. Эти данные восстанавливаются из спектроскопических исследований газоразрядной плазмы, создаваемой в смеси паров металлов, а также при исследовании сенсibilизированной флюоресценции при облучении паров смеси двух металлов резонансным излучением, вызывающим возбуждение атомов одного сорта. Некоторые данные такого типа, полученные в работах [59—62] для передачи возбуждения между атомами щелочных металлов в области температур 340—370 К, приведены в табл. 4.3.

Т а б л и ц а 4.3. Сечение передачи возбуждения при столкновении двух атомов щелочных металлов

| Переход | K ($4^2P_{1/2}$) + + Rb \rightarrow K + + Rb ($5^2P_{1/2}$) | K ($4^2P_{1/2}$) + + Rb \rightarrow K + + Rb ($5^2P_{3/2}$) | K ($4^2P_{3/2}$) + + Rb \rightarrow K + + Rb ($5^2P_{1/2}$) | K ($4^2P_{3/2}$) + + Rb \rightarrow K + + Rb ($5^2P_{3/2}$) |
|--|---|---|---|---|
| $\sigma_{\text{пер}}, 10^{-16} \text{ см}^2$ | $2,7 \pm 0,6$ [59] $2,2 \pm 0,6$ [60] $2,3 \pm 0,6$ [61] | 40 ± 8 [59] $5,3 \pm 0,8$ [61] | $1,9 \pm 0,6$ [50] $2,6 \pm 0,5$ [60] $2,5 \pm 0,5$ [61] | 27 ± 7 [59] $5,5 \pm 1,2$ [61] |
| Переход | Rb ($5^2P_{1/2}$) + + Cs \rightarrow Rb + + Cs ($6^2P_{1/2}$) | Rb ($5^2P_{1/2}$) + + Cs \rightarrow Rb + + Cs ($6^2P_{3/2}$) | Rb ($5^2P_{3/2}$) + + Cs \rightarrow Rb + + Cs ($6^2P_{1/2}$) | Rb ($5^2P_{3/2}$) + + Cs \rightarrow Rb + + Cs ($6^2P_{3/2}$) |
| $\sigma_{\text{пер}}, 10^{-16} \text{ см}^2$ | $0,5 \pm 0,1$ [62] | $1,5 \pm 0,4$ [62] | $0,3 \pm 0,1$ [62] | $0,9 \pm 0,2$ [62] |

§ 4.4. Столкновительная деполяризация возбужденных атомов

Деполяризация атома при столкновении с другой атомной частицей связана с переходами между состояниями с разными проекциями атома на выделенное направление. Она проявляется в раз-

личных явлениях взаимодействия поляризованного излучения с газом. Простейшее из них — зависимость поляризации свечения первоначально поляризованных атомов от давления газа [64—74]. Поляризация возбужденных атомов может быть создана в результате возбуждения газа поляризованным светом или электронным пучком. Столкновения с атомами газа частично гасят эту поляризацию.

Другое классическое явление, связанное с деполяризацией возбужденного атома при столкновении, — эффект Ханле [75]. Эффект Ханле характеризуется зависимостью поляризации излучения первоначально поляризованных возбужденных атомов от напряженности внешнего магнитного поля. При достаточной плотности газа эта зависимость выражается через сечение перехода между состояниями возбужденного атома с различными проекциями момента на направление магнитного поля под действием соударений с атомами газа. Сечение перехода между подуровнями возбужденного атома, отвечающее эффекту Ханле, было измерено в работах [72—78].

Имеется еще целый ряд методов спектроскопии, где проявляется деполяризация атомов при столкновении. Измерение соответствующих характеристик поляризованного излучения позволяет восстановить в этих случаях соответствующее сечение деполяризации. В частности, метод двойного параметрического резонанса [80—85] состоит в измерении интенсивности излучения возбужденных атомов в заданном направлении под действием определенным образом направленных переменного и постоянного магнитных полей. Сечение перехода между подуровнями возбужденного атома восстановлено данными методами в работах [78, 86—91].

Метод наблюдения сигнала оптической накачки [92] используется для паров щелочного металла, помещенного в магнитное поле. Пары щелочного металла облучаются циркулярно поляризованным светом, который приводит к переходу атома в резонансно-возбужденное состояние. Поскольку поляризованное излучение возбуждает в большой степени атомы с заданной проекцией спина на выделенное направление, то оптическая накачка приводит к отличному от нуля среднему значению проекции спина атомов основного состояния на выделенное направление. Это перераспределение может быть установлено по поглощению резонансного излучения заданной поляризации и позволяет восстановить сечение перехода между подуровнями возбужденного атома в результате соударения с атомами газа [92—97].

Большое значение имеют переходы между состояниями с разными проекциями момента при столкновении в лазерной спектроскопии при взаимодействии поляризованных монохроматических пучков света с газом. При этом все рассмотренные процессы мы не можем описывать единым сечением деполяризации, ибо для каждого явления характерна своя интерференция между процессами деполяризационных переходов при столкновениях и излучательными процессами. Только в единственном случае, когда

момент атома равен $1/2$, мы можем однозначно ввести сечение деполяризации [98]:

$$\sigma_{\text{деп}} = \int_0^{\infty} 2\rho d\rho |S_{1/2, -1/2}(\rho)|^2,$$

где $S_{1/2, -1/2}$ — компонента S -матрицы перехода между состояниями с разной проекцией атома. Во всех остальных случаях сечение деполяризации включает в себя некоторую комбинацию элементов S -матрицы перехода, которая отвечает рассматриваемому явлению.

Тем самым для атома с моментом j полная информация о процессе должна задаваться $2j(2j+1)$ количеством элементов, которое определяет возможные переходы в системе без учета симметрии. Картина процесса существенно упрощается, если провести усреднение по направлениям столкновения, что имеет место в газовых системах. В этом случае переход между магнитными подуровнями атома описывается только комбинацией $|m-m'|$, где m, m' — проекция момента атома на выделенное направление до и после столкновения. Тогда рассматриваемые переходы мы можем описать с помощью $2j$ -элементов. Другими словами, в рассматриваемом случае мы можем перейти к такому представлению, в котором S -матрица диагональна. Ее недиагональные элементы обращаются в нуль после усреднения по углам. При этом вся информация содержится в $2j$ -элементах, т. е. имеется $2j$ неприводимых сечений деполяризации, через которые выражается сечение деполяризации для каждого конкретного явления.

Физика процесса деполяризации состоит в следующем. При сближении атомов происходит расщепление уровней энергии возбужденного атома за счет взаимодействия с другим атомом, причем энергия этого взаимодействия зависит от проекции момента возбужденного атома на соединяющую ядра ось. Будем характеризовать это взаимодействие потенциалом $V(R)$, который возрастает по мере сближения атомов. Если при столкновении атомов эта величина значительно меньше частоты вращения ядер* $\dot{\Theta} = \rho v/R^2$ (ρ — прицельный параметр столкновения, v — относительная скорость столкновения), то нет переходов в системе координат, связанной с атомом. Это означает, что взаимодействие между атомами не приводит к переходам между магнитными подуровнями в неподвижной системе координат.

В другом предельном случае $V(R) \gg \dot{\Theta}$ вращение оси молекулы не приводит к переходам между состояниями с различной проекцией момента на ось квазимолекулы. В области $V(R) \sim \dot{\Theta}$ происходит переход от одного представления к другому. Будем для простоты считать, что эта область перехода достаточно узка, и мы

* Сравниваются соответствующие частоты. Из-за использования системы атомных единиц может появиться искаженное представление, будто сравниваются величины разной размерности.

можем заменить ее точкой. Тогда вероятность перехода между состояниями с разной проекцией момента при столкновении атомов определяется углом, на который повернется ось квазимолекулы в области $V(R) > \dot{\Theta}$. В этой области момент атома проецируется на вращающуюся ось квазимолекулы, причем между состояниями с разной проекцией момента на эту ось переходы отсутствуют.

Это дает возможность получить оценку для характерного сечения деполяризации. Оно равно по порядку величины $\sigma_{\text{деп}} \sim R_0^2$, где $V(R_0) \sim \dot{\Theta}(R_0) \sim v/R_0$. В частности, для $V(R) = CR^{-r}$ сечение деполяризации равно

$$\sigma_{\text{деп}} \sim (C/v)^{2/n-1} \quad (4.10)$$

В табл. 4.4 даются значения сечений деполяризации в случае ван-дер-ваальсового взаимодействия атомов [98—103], которое имеет вид

$$V_m(R) = \frac{(j^2 - m^2)(C_{\parallel} - C_{\perp}) + (j^2 - m_0^2)C_{\perp}}{(j^2 - m_0^2)R^6}. \quad (4.11)$$

Здесь j — момент атома; m — его проекция на выделенное направление; $m_0 = 0$ для целого и $m_0 = 1/2$ для полуцелого значения момента, так что C_{\parallel} , C_{\perp} — постоянные ван-дер-ваальсового взаимодействия для максимальной и минимальной проекций момента на соединяющую ядра ось.

Отметим, что при анализе процесса деполяризации мы считали момент атома сохраняющимся квантовым числом. Тем самым мультиплетное расщепление уровней полагается либо много меньшим, либо много большим расщепления энергии квазимолекулы $V(R)$ из-за электростатического взаимодействия атомов. В первом случае само мультиплетное расщепление не играет роли в процессе деполяризации атома. Во втором деполяризация отвечает заданному мультиплетному состоянию атома, причем переходы между разными мультиплетными состояниями адиабатически маловероятны. Когда электростатическое расщепление термов $V(R)$ сравнивается с мультиплетным расщеплением уровней, картина переходов становится сложной, ибо при этом деполяризация интерферирует с переходами между уровнями с разной мультиплетной структурой.

Экспериментальные методы исследования деполяризации возбужденных атомов при столкновениях включают в себя измерение поляризации резонансного излучения газа, возбужденного поляризованным резонансным излучением, анализ эффекта Ханле,

Таблица 4.4. Неприводимые сечения деполяризации атомных состояний с моментом j при столкновениях со сферически-симметричными атомами (в единицах $\pi [(C_{\parallel} - C_{\perp})/v]^{2/5}$)

| Угловой момент | σ_1 | σ_2 | σ_3 | σ_4 |
|----------------|------------|------------|------------|------------|
| 1 | 0,766 | 0,689 | — | — |
| 3/2 | 0,770 | 0,957 | 0,848 | — |
| 2 | 0,610 | 0,833 | 0,862 | 0,664 |

Т а б л и ц а 4.5. Неприводимые сечения деполаризации резонансно-возбужденного атома щелочного металла при столкновении с атомом инертного газа, 10^{-15} см². Литература указана под соответствующими цифрами

| Партнер | Тип неприводимого сечения деполаризации | Деполаризуемый атом, его состояние | | | | | | | | | |
|---------|---|---|--|-----------------------------|-----------------------------|--|----------------------------------|--|--|--|--|
| | | Na | | K | | Rb | | Cs | | | |
| | | $P_{1/2}$ | $P_{3/2}$ | $P_{1/2}$ | $P_{3/2}$ | $P_{1/2}$ | $P_{3/2}$ | $P_{1/2}$ | $P_{3/2}$ | | |
| He | $\sigma^{(0)}$ | $8,6 \pm 1,0$ [104—110] | $4,5 \pm 0,3$ [104—109, 113] | $5,4 \pm 0,6$ [117, 118] | $3,2 \pm 0,8$ [117, 118] | $7 \cdot 10^{-3}$ [121, 122] | 0,01 [121, 122] | $\sim 10^{-5}$ [122, 131] | $(3 \pm 1) \cdot 10^{-5}$ [122, 131] | | |
| | $\sigma^{(1)}$ | 11 ± 1 [106—109, 111] | 10 ± 1 [104—109, 113, 114, 116] | 4 ± 1 [118, 119] | 9 ± 1 [118, 120] | $2,3 \pm 0,5$ [98, 123— 128] | 10 ± 3 [101, 126, 127] | $0,9 \pm 0,3$ [98, 124, 127, 132— 135] | $1 \pm 0,4$ [101, 127, 136, 92] | | |
| | $\sigma^{(2)}$ | — | 14 ± 2 [107—109, 113, 116] | — | 13 ± 1 [118, 120] | — | 12 ± 4 [101, 126, 127] | — | 12 ± 3 [127, 136] | | |
| | $\sigma^{(3)}$ | — | 11 ± 2 [107—109, 113, 116] | — | 10 [118] | — | 6 [101] | — | — | | |
| Ne | $\sigma^{(0)}$ | $7,7 \pm 0,7$ [104—106, 109, 110] | $3,8 \pm 0,2$ [104—106, 109] | 1,4 [117] | 0,9 [117] | $(2 \div 20) \times$ $\times 10^{-4}$ [121, 122] | $2 \cdot 10^{-4}$ [121, 122] | $(1 \div 10) \times$ $\times 10^{-7}$ [122, 131] | $(1 \div 10) \times$ $\times 10^{-6}$ [122, 131] | | |

| Партнер | Тип неприводимого сечения деполаризации | Деполаризуемый атом, его состояние | | | | | | | |
|---------|---|--|------------------------------------|-------------------|--------------------------|--|--|--------------------------------------|------------------------------|
| | | Na | | K | | Rb | | Cs | |
| | | $P_{1/2}$ | $P_{3/2}$ | $P_{1/2}$ | $P_{3/2}$ | $P_{1/2}$ | $P_{3/2}$ | $P_{1/2}$ | $P_{3/2}$ |
| Ne | $\sigma^{(1)}$ | 11 ± 1 [106, 109, 110] | 11 ± 1 [106, 109, 114, 115] | 2,0 [118, 119] | 12 ± 3 [118, 120] | $2 \pm 0,3$ [98, 124, 126, 129] | 10 ± 2 [101, 124, 126, 127, 129] | $0,5 \pm 0,3$ [98, 124, 133—135] | 9 ± 1 [101, 136, 92] |
| | $\sigma^{(2)}$ | — | 15 ± 2 [109, 116] | — | 16 ± 4 [118, 120] | — | 14 ± 4 [101, 124, 126, 129] | — | 10 ± 2 [101, 136] |
| | $\sigma^{(3)}$ | — | 11 ± 1 [109] | — | 15 [118] | — | 12 ± 2 [101, 129] | — | — |
| Ar | $\sigma^{(0)}$ | 12 ± 1 [104—106, 109, 110, 112] | $6,2 \pm 0,4$ [104—106, 109] | 3,7 [117] | 2,2 [117] | $(5 \div 10) \times 10^{-5}$ [121, 122] | $(7 \div 16) \times 10^{-5}$ [121, 122] | $2 \cdot 10^{-6}$ [131] | $5 \cdot 10^{-5}$ [131] |
| | $\sigma^{(1)}$ | 18 ± 2 [106, 110, 111] | 18 ± 2 [106, 109, 114, 116] | 4,0 [118, 119] | 20 ± 4 [118, 120] | $2,9 \pm 0,3$ [98, 124, 126] | 20 ± 4 [93, 101, 124, 126] | $0,8 \pm 0,2$ [98, 124, 134, 135] | 21 ± 3 [101, 136, 92] |
| | $\sigma^{(2)}$ | — | 27 ± 4 [109, 116] | — | 29 ± 5 [118, 120] | — | 25 ± 4 [101, 124, 126] | — | 28 ± 4 [101, 136] |

| Партнер | Тип неприводимого сечения деполяризации | Деполяризуемый атом, его состояние | | | | | | | | | |
|---------|---|--------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|--------------------------|---|--|---------------------------------|----------------------------|---|---|
| | | Na | | K | | Rb | | Cs | | | |
| | | $P_{1/2}$ | $P_{3/2}$ | $P_{1/2}$ | $P_{3/2}$ | $P_{1/2}$ | $P_{3/2}$ | $P_{1/2}$ | $P_{3/2}$ | | |
| Ar | $\sigma^{(3)}$ | — | 17 ± 2 [116] | — | 22 [118] | — | 20 [101] | — | — | — | — |
| Kr | $\sigma^{(0)}$ | 11 ± 2 [104—106, 109, 110] | $5,5 \pm 0,9$ [104—106, 109] | 6,1 [117] | 4,1 [117] | $(4 \div 6) \times 10^{-5}$ [121, 122] | $(7 \div 16) \times 10^{-5}$ [121, 122] | $8 \cdot 10^{-6}$ [131] | $2 \cdot 10^{-4}$ [131] | | |
| | $\sigma^{(1)}$ | 21 ± 5 [106, 109, 110] | 22 ± 4 [106, 109, 114, 116] | 5 ± 1 [118, 119] | 28 ± 3 [118, 120] | $3,2 \pm 0,3$ [98, 124, 126] | 29 ± 5 [101, 126] | $1 \div 4$ [98, 134, 135] | 30 [92] | | |
| | $\sigma^{(2)}$ | — | 31 ± 3 [109, 116] | — | 35 ± 5 [118, 120] | — | 35 ± 6 [101, 126] | — | — | — | — |
| | $\sigma^{(3)}$ | — | 25 ± 2 [116] | — | 26 [118] | — | 26 [101] | — | — | — | — |

| Партнер | Тип непрерывного сечения деполаризации | Деполаризуемый атом, его состояние | | | | | | | |
|---------|--|--|---------------------------------------|-------------------------|--------------------------|---|--|----------------------------|---------------------------------|
| | | Na | | K | | Rb | | Cs | |
| | | $P_{1/2}$ | $P_{3/2}$ | $P_{1/2}$ | $P_{3/2}$ | $P_{1/2}$ | $P_{3/2}$ | $P_{1/2}$ | $P_{3/2}$ |
| Xe | $\sigma^{(0)}$ | 11 ± 1 [104—106, 109, 110, 112] | $5,3 \pm 0,6$ [104—106, 109] | 10 [117] | 7,2 [117] | $(3 \div 8) \times 10^{-5}$ [121, 122] | $(7 \div 15) \times 10^{-5}$ [121, 122] | $7 \cdot 10^{-6}$ [101] | $3 \cdot 10^{-4}$ [131] |
| | $\sigma^{(1)}$ | 23 ± 6 [106, 109, 110] | 21 ± 6 [106, 109, 114, 116] | 7 ± 1 [118, 119] | 30 ± 4 [118, 120] | 6 ± 2 [126, 128—130] | 31 ± 1 [93, 101, 126] | 1—3 [98, 134, 135] | 36 ± 3 [101, 136, 32] |
| | $\sigma^{(2)}$ | — | 34 ± 4 [109, 116] | — | 41 ± 7 [118, 120] | — | 43 ± 6 [93, 101] | — | 53 ± 13 [101, 136] |
| | $\sigma^{(3)}$ | — | 28 ± 2 [116] | — | 30 [118] | — | 32 [101] | — | — |

изучение поляризации резонансного излучения при помещении газа в сильное магнитное поле, которое приводит к расщеплению уровней, значительно превышающему сверхтонкое расщепление, и тем самым устраняет влияние ядерных спинов на деполяризацию момента атома. В табл. 4.5 приведены теоретические и экспериментальные результаты по неприводимым сечениям деполяризации резонансно-возбужденных атомов щелочного металла при столкновении с атомами инертного газа

§ 4.5. Переходы между компонентами тонкой структуры

Это наиболее подробно исследованный процесс перехода между состояниями мультиплетной структуры при атомных столкновениях. Данным процессом определяется явление сенсibilизированной флюоресценции, когда поглощение газом резонансного излучения сопровождается испусканием фотонов с другой частотой. Такое явление происходит в результате высвечивания возбужденного атома, изменившего состояние тонкой структуры после столкновения с атомом газа. Исследование явления сенсibilизированной флюоресценции и лежит в основе экспериментального изучения процесса перехода между состояниями тонкой структуры.

Наиболее полно исследован процесс перехода между состояниями тонкой структуры при столкновении резонансно-возбужденного атома щелочного металла с атомами инертного газа. Подробный обзор теории этих процессов содержится в работах Е. Е. Никитина [137, 138], получившего основные теоретические результаты по рассматриваемым процессам. Сводка экспериментальных результатов представлена в табл. 4.6, которые соответствуют температуре газа в области 400 К. Для немногих пучковых экспериментов они соответствуют средней относительной скорости при этой температуре. Для большинства измерений, которые проводились в газовой фазе, эти сечения восстановлены из экспериментально измеренных значений константы скорости перехода между состояниями тонкой структуры по формуле

$$\bar{\sigma}(T) = \langle v\sigma \rangle / \langle v \rangle.$$

Здесь $\langle v \rangle = \sqrt{8T/\pi\mu}$ — средняя скорость соударения атомов (μ — приведенная масса их ядер); $\langle v\sigma \rangle$ — измеряемая константа скорости перехода между состояниями тонкой структуры, причем угловые скобки означают усреднение с максвелловской функцией распределения атомов по скоростям. Эта константа скорости перехода восстанавливается по измерению потока излучения на частоте, отвечающей переходу из резонансно-возбужденного состояния атома щелочного металла с заданной тонкой структурой. Резонансно-возбужденные атомы создаются в одном из состояний тонкой структуры в результате облучения инертного газа с малой примесью щелочного металла монохроматическим светом от внешнего источника.

Т а б л и ц а 4.6. Экспериментально измеренные сечения переходов между компонентами тонкой структуры резонансно-возбужденных атомов щелочных металлов в результате соударения с атомами инертных газов при температуре, близкой к 400 К, 10^{-15} см²

| Воз- буж- денный атом | Расстояние между состояниями тонкой структуры, см ⁻¹ | Переход | Партнер | | | | | | | | |
|--------------------------------|--|-------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|---|------------------------|--------------------------|----------------|----------------|-----------|----------------|
| | | | He | Ne | Ar | Kr | Xe | N ₂ | H ₂ | HD | D ₂ |
| Na | 17,2 | $3^3P_{1/2} \rightarrow 3^3P_{3/2}$ | 7,7 [104] 8,6 [105] | 6,8 [104] 6,7 [105] | 10 [139] 13,2 [140] 11 [105] 6,6 [104] | 8,5 [105] | 9,0 [105] | 14,4 [141] | 8 [141] | 8,4 [141] | 9,8 [141] |
| | | $3^3P_{3/2} \rightarrow 3^3P_{1/2}$ | 4,1 [104] 4,5 [105] | 3,6 [104] 3,5 [105] | 6 [139] 6,5 [104] 5,6 [105] | 6,8 [104] 4,4 [105] | 6,2 [104] 4,6 [105] | 7,6 [141] | 4,2 [141] | 4,4 [141] | 5,2 [141] |
| K | 57,7 | $4^3P_{1/2} \rightarrow 4^3P_{3/2}$ | 8,4 [104] 6 [142, 143] | 2,2 [104] 1,1 [142] 1,4 [143] | 5,4 [104] 2,6 [142] 3,7 [143] | 5,9 [142] 6,2 [143] | 10,3 [142] 10,4 [143] | 10 [144] | 7,4 [144] | 7,4 [144] | 7,2 [144] |
| | | $4^3P_{3/2} \rightarrow 4^3P_{1/2}$ | 5,3 [104] 4,1 [142, 143] | 1,4 [104] 0,7 [142] 0,95 [143] | 3,4 [104] 1,6 [142] 2,2 [143] | 4,1 [143] | 7,2 [143] | 6,6 [144] | 5,3 [144] | 4,9 [144] | 5,0 [144] |

| Воз- буж- денный атом | Расстояние между состояни- ями тонкой структуры, см ⁻¹ | Переход | Партнер | | | | | | | | |
|--------------------------------|--|-------------------------------------|---|--|--|-------------------------------|--|----------------|----------------|---------------|----------------|
| | | | He | Ne | Ar | Kr | Xe | N ₂ | H ₂ | HD | D ₂ |
| Rb | 237,6 | $5^3P_{1/2} \rightarrow 5^3P_{3/2}$ | 0,01 [145] 7,6·10 ⁻² [121] | 10 ⁻⁴ —10 ⁻³ [145] 1,7·10 ⁻⁴ [121] | 10 ⁻⁴ —10 ⁻³ [145] 10 ⁻⁴ [121] | 6,4·10 ⁻⁵ [121] | 7,9·10 ⁻⁵ [121] 2,4 [146] | — | — | — | |
| | | $5^3P_{3/2} \rightarrow 5^3P_{1/2}$ | 0,012 [145] 0,01 [121] | 10 ⁻⁴ —10 ⁻³ [145] 2,3·10 ⁻⁴ [121] | 10 ⁻⁴ —10 ⁻³ [145] 1,6·10 ⁻⁴ [121] | 1,5·10 ⁻⁴ [121] | 2,1·10 ⁻⁴ [121] | — | — | — | |
| Cs | 554,1 | $6^3P_{1/2} \rightarrow 6^3P_{3/2}$ | 4·10 ⁻⁶ [142] 5,7·10 ⁻⁶ [121] | 1,9·10 ⁻⁶ [142, 147] | 1,6·10 ⁻⁶ [142, 147] | 8,3·10 ⁻⁶ [147] | 7,2·10 ⁻⁶ [147] | 0,47 [148] | 0,67 [143] | 0,48 [148] | 0,42 [148] |
| | | $6^3P_{3/2} \rightarrow 6^3P_{1/2}$ | 2,7·10 ⁻⁵ [121] 3,9·10 ⁻⁵ [142, 147] | 3,1·10 ⁻⁵ [142, 147] | 5,2·10 ⁻⁵ [142, 147] | 1,8·10 ⁻⁴ [147] | 2,7·10 ⁻⁴ [147] | 2,5 [148] | 4,4 [143] | 3,2 [148] | 2,8 [148] |

Согласно принципу детального равновесия приводимые усредненные сечения для прямого и обратного перехода между состояниями тонкой структуры связаны принципом детального равновесия

$$\bar{\sigma}(P_{1/2} \rightarrow P_{3/2}) = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\Delta\epsilon}{T}\right) \bar{\sigma}(P_{3/2} \rightarrow P_{1/2}),$$

где $\Delta\epsilon$ — расстояние между компонентами тонкой структуры. Отношение этих сечений при комнатной температуре в случае резонансно-возбужденного атома натрия равно $1/2$ ($\Delta\epsilon \ll T$), для цезия — 8.

Следуя работам [79, 149—152], представим физическую картину данного процесса. Для этой цели мы исследуем предельные случаи для соотношения между параметрами задачи. Исследуемый процесс описывается тремя характерными энергиями: $\Delta\epsilon$, энергией электростатического расщепления уровней за счет взаимодействия $V(R)$ и энергией вращения ядер Θ . Если в области перехода мультиплетное расщепление уровней мало по сравнению с двумя параметрами, то эволюция системы не зависит от мультиплетного расщепления уровней. При этом мультиплетное расщепление является своеобразной меткой, позволяющей разделить состояния изолированного атома. А сечение перехода между выделенными состояниями тонкой структуры атома является определенной комбинацией неприводимых сечений деполяризации, которые для конкретных случаев представлены в табл. 4.4 и 4.5.

Если мультиплетное расщепление уровней достаточно велико, переходы между разными состояниями тонкой структуры адиабатически маловероятны. Сечения перехода между состояниями тонкой структуры в этом случае значительно меньше характерного значения газокинетического сечения. Как следует из табл. 4.6, это имеет место при переходе между состояниями тонкой структуры резонансно-возбужденных атомов рубидия и цезия. При этом с ростом температуры сечение перехода между состояниями тонкой структуры резко возрастает. Это подтверждается экспериментальными исследованиями [122], где константа скорости рассматриваемых переходов при столкновении атомов щелочного металла с атомами инертных газов измерялась в области температур 300—900 К.

Конкретные расчеты сечений переходов между компонентами тонкой структуры резонансно-возбужденного атома щелочного металла с атомами инертных газов выполнены в работах [123, 149—160]. Основная проблема

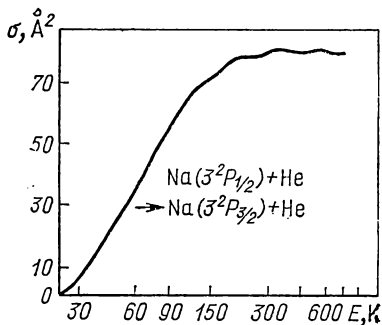


Рис. 4.2. Рассчитанное [159] сечение перехода между состояниями тонкой структуры резонансно-возбужденного атома натрия при соударении с атомом гелия

связана с нахождением термов квазимолекулы, составленной из сталкивающихся атомов. В качестве примера на рис. 4.2 представлено сечение рассматриваемого процесса для столкновения атомов натрия с атомом гелия [159], причем в расчет закладывались потенциальные кривые квазимолекулы, вычисленные Байлисом [160]. Как видно, кривая сечения имеет пороговый характер, что связано с переходом квазимолекулы на отталкивательный терм в процессе эволюции квазимолекулы.

Большое внимание уделено процессу перехода между состояниями тонкой структуры резонансно-возбужденного атома щелочного металла, сталкивающегося с собственным атомом в основном состоянии. Теория этих процессов представлена в работах [161, 162], которым мы и будем следовать далее. Взаимодействие резонансно-возбужденного атома с собственным атомом в основном состоянии оказывается порядка g^2/R^3 , где g — матричный элемент оператора дипольного момента, взятый между основным и резонансно-возбужденным состояниями (численные значения g^2 даются в табл. 1.7). При расстоянии между ядрами

$$R_0 \sim (g^2/\Delta\epsilon)^{1/3} \quad (4.12)$$

происходит пересечение некоторых уровней квазимолекулы, которые при бесконечном расстоянии между ядрами отвечают состояниям с разной тонкой структурой. Это пересечение и определяет переходы между состояниями тонкой структуры.

На рис. 4.3 приведена диаграмма уровней квазимолекулы, составленной из атомов щелочного металла в основном и резонансно-возбужденном состояниях [162]. Как видно, некоторые уровни с одинаковой четностью, принадлежащие состояниям разной тонкой структуры, пересекаются. При этом для всех щелочных металлов, кроме лития, выполняется соотношение

$$\frac{1}{\tau_{\text{ст}}} \sim \frac{v}{R_0} \sim \frac{v\Delta\epsilon^{1/3}}{g^2} \ll \Delta\epsilon \sim \frac{g^2}{R_0^3}, \quad (4.13)$$

где $\tau_{\text{ст}}$ — характерное время столкновения.

Это означает, что переходы возможны только между пересекающимися уровнями, а между остальными они адиабатически маловероятны. Так как пересекающиеся уровни отвечают состояниям, обладающим разной проекцией момента на соединяющую ядра ось, то переход между этими состояниями может происходить под действием вращения оси. Этот переход будет осуществляться в области расстояний между ядрами, пока разность уровней рассматриваемых состояний меньше или порядка $\dot{\Theta}$. При обратном соотношении между этими величинами переходы между данными состояниями адиабатически маловероятны. Таким образом, переход осуществляется в области ΔR расстояний между ядрами, которая определяется соотношением

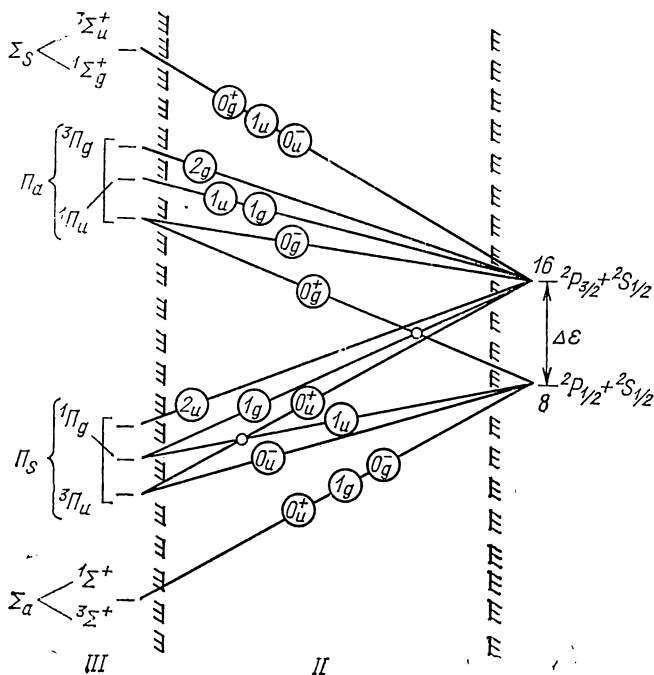


Рис. 4.3. Поведение термов квазимолекулы [162], составленной из одинаковых атомов щелочного металла в основном и резонансно-возбужденных состояниях при изменении расстояния между ними:

I — область больших расстояний между ядрами, где потенциал взаимодействия между атомами мал по сравнению с энергией тонкого расщепления уровней $\Delta\epsilon$; *II* — в этой области величины $V(R)$ и $\Delta\epsilon$ сравнимы; *III* — область расстояний между ядрами, где потенциал, электростатического взаимодействия атомов $V(R)$ значительно превышает энергию тонкого расщепления. В кружках указаны проекция полного момента на соединяющую ядра ось и другие квантовые числа состояний квазимолекулы

$$g^2 \frac{\Delta R}{R_0^4} \sim \frac{v}{R_0}.$$

За это время ось квазимолекулы повернется на угол $\Delta\Theta \sim \Delta R/R_0$, который порядка вероятности перехода. Действительно пока разность соседних уровней энергии состояний квазимолекулы много больше Θ , то проекция момента квазимолекулы на соединяющую ядра ось строго сохраняется и переходы между этими состояниями адиабатически маловероятны. При обратном соотношении между разностью уровней энергии и величиной Θ сохраняется проекция момента на неподвижную ось в пространстве. Поэтому вероятность перехода между состояниями с разной проекцией момента на соединяющую ядра ось в рассматриваемом случае порядка угла, на который повернется квазимолекула, пока вращение оси нарушает связь между направлением оси и направ-

лением момента. В результате получаем для вероятности перехода

$$\mathcal{P} \sim \Delta R/R_0 \sim v R_0^2/g^2. \quad (4.14)$$

Будем считать, что ядра сталкивающихся атомов в области перехода движутся по прямолинейным траекториям, что справедливо при кинетической энергии ядер E , значительно превышающей энергию перехода: $E \gg \Delta \epsilon$. В этом случае имеем для сечения перехода:

$$\sigma \sim \mathcal{P} R_0^2 \sim v R_0^4/g^2 \sim v g^{2/3}/\Delta \epsilon^{4/3}.$$

Точное решение задачи, выполненное в работе [161], позволяет определить числовой коэффициент в этом выражении. Сечение перехода между состояниями тонкой структуры, усредненное по начальным состояниям атомов, равно [161]:

$$\sigma \left(\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} \sigma \left(\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} \right) = 1,37 \frac{v g^{2/3}}{\Delta \epsilon^{4/3}}. \quad (4.15)$$

Соответственно усредненное по максвелловскому распределению атомов сечение перехода между состояниями тонкой структуры равно [161]:

$$\bar{\sigma} \left(\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2} \right) = 1,56 \frac{\langle v \rangle g^{2/3}}{\Delta \epsilon^{4/3}} = 2,45 \frac{T^{1/2} g^{2/3}}{\mu^{1/2} \Delta \epsilon^{4/3}}, \quad (4.16)$$

где $\langle v \rangle = \sqrt{8T/\pi\mu}$ — средняя относительная скорость ядер; T — температура газа; μ — приведенная масса ядер.

Если разность энергий состояний атома с разной тонкой структурой велика по сравнению с температурой газа $T \ll \Delta \epsilon$, то расстояние между ядрами, при котором происходит переход, достигается в результате захвата атомов. Для перехода из состояния $P_{3/2}$ вероятность перехода по-прежнему может быть оценена по формуле (4.14), но сближение до этих расстояний возможно только при столкновении с прицельными параметрами $\rho_{\text{захв}}$, при которых возможен захват ($g^2/\rho_{\text{захв}}^3 \sim T$). Подставив в формулу (4.14) скорость ядер $v \sim \sqrt{\Delta \epsilon/\mu}$, получим для сечения перехода

$$\bar{\sigma} \left(\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2} \right) \sim \mathcal{P} \rho_{\text{захв}}^2 \sim \frac{g^{2/3}}{\mu^{1/2} T^{2/3} \Delta \epsilon^{1/6}}. \quad (4.17)$$

Сечение обратного перехода определяется принципом детального равновесия (4.11).

В табл. 4.7 приводятся экспериментально измеренные сечения перехода между компонентами тонкой структуры для столкновения резонансно-возбужденных атомов щелочных металлов с собственными атомами в основном состоянии. Там же приводятся сечения для перехода $P_{3/2} \rightarrow P_{1/2}$, вычисленные по формуле (4.16). Как видно из проведенного сравнения, рассмотренный механизм перехода между состояниями тонкой структуры при столкновении

Таблица 4.7. Сечение перехода между компонентами тонкой структуры возбужденного атома щелочного металла при соударении с атомом щелочного металла в основном состоянии

| Сталкивающиеся атомы | $\Delta\varepsilon$, см ⁻¹ | Температура, К | Сечение перехода, 10 ⁻¹⁶ см ² | | Литература | Формула (4.16) для перехода $P_{3/2} \rightarrow P_{1/2}$ | Сечение захвата (4.18) |
|----------------------|--|----------------|--|-------------------------------|------------|---|------------------------|
| | | | $P_{3/2} \rightarrow P_{1/2}$ | $P_{3/2} \rightarrow P_{1/2}$ | | | |
| Na—Na | 17,2 | 560 | 17 | 11 | [163] | 11 | 7,8 |
| K—K | 57,7 | 420 | 53±5 | 28±3 | [164] | 9,6 | — |
| | | 540 | 33 | 16 | [165] | 1,9 | 8,3 |
| | | 490 | 12 | 6 | [166] | — | — |
| | | 330 | 37±4 | 25±8 | [170] | — | — |
| Rb—Rb | 237,6 | | | | | 0,2 | 8,7 |
| | | 360 | 5,3±0,6 | 6,8±0,9 | [168] | — | — |
| | | 380 | 6,0±0,8 | 7,2±1,1 | [168] | — | — |
| | | 390 | 7,2±0,3 | 7,4±2,5 | [168] | — | — |
| Cs—Cs | 554,1 | 470 | 6 | 13 | [169] | 0,05 | 11 |
| K—Rb | 57,7 | 300—350 | 0,64±0,06 | 3,1±0,3 | [166] | — | — |
| | | 350 | 26±6 | 18±5 | [167] | — | — |

резонансно-возбужденного атома щелочного металла со своим атомом в основном состоянии хорошо подходит только для натрия.

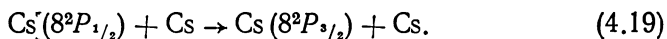
В других случаях важную роль играет обменное взаимодействие, что впервые было установлено в работе [171]. Трудности расчета потенциала обменного взаимодействия ограничивают возможности теории в этих случаях [137]. Обменное взаимодействие приводит к расщеплению электронных термов квазимолекулы, которые в отсутствие обменного взаимодействия пересекаются и между которыми происходит переход. Это повышает вероятность перехода (4.14). В частности, максимальное сечение такого перехода при малых температурах $T \lesssim \Delta\varepsilon$ определяется захватом при столкновении атомов. Если считать, что этот захват связан с диполь-дипольным взаимодействием атомов, то оно равно [162]:

$$\sigma_{\text{захв}} \approx (g^2/T)^{2/3}. \quad (4.18)$$

В табл. 4.7 приводятся значения сечений захвата (4.18) при столкновении рассматриваемых атомов. Как видно из проведенного сравнения, этот механизм реализуется при столкновении тяжелых атомов.

Переход между компонентами тонкой структуры имеет практическое значение в прикладной оптике, когда один из уровней тонкой структуры является уровнем перехода при испускании или поглощении фотона. Примером тому является лазер на цезии [172—174], который возбуждается гелиевой лампой. Длина волны наиболее интенсивной линии гелиевой лампы 3^3P-2^3S совпадает

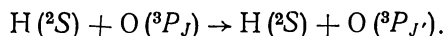
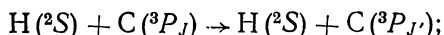
с длиной волны резонансной линии цезия $6^2S_{1/2} - 8^2P_{1/2}$, так что цезиевый лазер может работать на переходах $8^2P_{1/2} \rightarrow 7^2S_{1/2}$, $8^2P_{1/2} \rightarrow 6^2D_{3/2}$. Однако наряду с этим наблюдается усиление [175] на переходах, верхним уровнем которых является $8^2P_{1/2}$. Очевидно, заселение уровня $8^2P_{1/2}$ происходит в результате рассматриваемых здесь процессов



Экспериментальное значение сечения этого процесса в области температур 500—800 К составляет $(19 \pm 6) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ [176, 177], теоретическое — $3,3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ [178]. Подобная картина наблюдается при селективном фотовозбуждении паров цезия в состоянии $7P$, когда возбуждение осуществляется в одно из состояний дублета, а лазерная генерация идет из другого состояния [179].

Рассмотренный процесс перехода между компонентами тонкой структуры представляет практический интерес для физики верхней атмосферы и астрофизики: именно излучение атомарного кислорода на длине волны 63μ на переходе $O(^3P_1) \rightarrow O(^3P_2) + h\nu$ существенно влияет на тепловой баланс верхней атмосферы [180]. Равновесная заселенность уровней тонкой структуры атомарного кислорода поддерживается в результате рассматриваемых процессов столкновительных переходов между состояниями тонкой структуры, причем на больших высотах термодинамическое равновесие между состояниями тонкой структуры атомов кислорода не успевает восстанавливаться из-за малой плотности газа.

Остывание межзвездной среды, возможно, в заметной степени связано с протеканием следующих процессов [181—185];



Этим и вызывается интерес к перечисленным процессам. Возбуждение уровней тонкой структуры приводит затем к высвечиванию атомов с переходом между состояниями с разной тонкой структурой. При этом ввиду малой плотности межзвездного вещества ($1-10^2 \text{ см}^{-3}$) время высвечивания значительно меньше времени перехода между уровнями тонкой структуры в результате соударений. Поэтому поступательная энергия атомов, израсходованная на возбуждение уровней тонкой структуры, в конечном итоге переходит в энергию излученных фотонов.

Рассмотренные примеры переходов между состояниями тонкой структуры с участием резонансно-возбужденных атомов щелочных металлов позволяют составить физическую картину этого процесса. Представленные для этих случаев закономерности имеют место и для других процессов такого типа. Экспериментальное исследование переходов между состояниями тонкой структуры с участием других атомов или состояний проведено в работах [47, 186--199]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьяконов М. И., Перель В. И. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1965, т. 48, с. 345.
2. Omont A. — J. Physiq., 1965, v. 26, p. 26.
3. Omont A. — Progress in Quant. Electr., 1977, v. 5, p. 69.
4. Никитин Е. Е., Бурштейн А. И. — В кн.: Газовые лазеры. Под ред. Р. И. Солюхина, В. П. Чеботаева. Новосибирск, Наука, 1977, с. 7.
5. Omont A., Meunier J. — Phys. Rev., 1968, v. 169, p. 92.
6. Berman P. R., Lamb W. E. — Ibid., 1969, v. 187, p. 221.
7. Happer W. — Rev. Mod. Phys., 1972, v. 44, p. 169.
8. Lewis E. L. — Phys. Rep., 1980, v. 58, p. 3.
9. Вдовин Ю. А., Галицкий В. М., Якимец В. В. — В кн.: Вопросы теории атомных столкновений. Под ред. Ю. А. Вдовина. М., Атомиздат, 1970, с. 3.
10. Галицкий В. М., Никитин Е. Е., Смирнов Б. М. Теория столкновения атомных частиц. М., Наука, 1981.
11. Watanabe T. — Phys. Rev., 1965, v. 139A, p. 1375.
12. Вайнштейн А. И., Галицкий В. М. — Препринт НГУ. Новосибирск, 1965.
13. Вайнштейн А. И., Галицкий В. М. — В кн.: Вопросы теории атомных столкновений. Под ред. Ю. А. Вдовина. М., Атомиздат, 1970, с. 39.
14. Чибисов М. И. — Докл. АН СССР, 1969, т. 186, с. 1063.
15. Вдовин Ю. А. и др. — В кн.: Вопросы теории атомных столкновений. Под ред. Ю. А. Вдовина. М., Атомиздат, 1970, с. 50.
16. Вдовин Ю. А., Добродеев Н. А. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1969, т. 55, с. 1047.
17. Добродеев Н. А. — В кн.: Вопросы теории атомных столкновений. Под ред. Ю. А. Вдовина. М., Атомиздат, 1970, с. 71.
18. Вдовин Ю. А., Галицкий В. И. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1975, т. 69, с. 103.
19. Власов А. А., Фурсов В. С. — Там же, 1936, т. 6, с. 750.
20. Byron F. W., Foley H. M. — Phys. Rev., 1964, v. 134A, p. 625.
21. Дьяконов М. И., Перель В. М. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1965, т. 48, с. 345.
22. Ali A. W., Griem H. R. — Phys. Rev., 1965, v. 140A, p. 1044.
23. Omont A. — Compt. rend. Acad. sci., (Paris) 1965, v. 260, p. 3331.
24. Казанцев А. П. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1966, т. 51, с. 1751.
25. Вдовин Ю. А., Галицкий В. М. — Там же, 1967, т. 52, с. 1345.
26. Stacey D. N., Cooper J. — Phys. Lett., 1969, v. 30A, p. 49.
27. Вдовин Ю. А., Галицкий В. М., Ермаченко В. М. — В кн.: Вопросы теории атомных столкновений. Под ред. Ю. А. Вдовина. М., Атомиздат, 1970, с. 120.
28. Carrington C. G., Stacey D. N., Cooper J. — J. Phys., 1973, v. 6B, p. 417.
29. Kuhn H. G., Vaughan J. M. — Proc. Roy. Soc., 1964, v. 277A, p. 297.
30. Lagarde D., Lennuier R. — Compt. rend. Acad. sci., (Paris), 1965, v. 261, p. 919.
31. Vaughan J. M. — Proc. Roy. Soc., 1966, v. A295, p. 164.
32. Happer W., Saloman E. B. — Phys. Rev., 1967, v. 160, p. 23.
33. Kuhn H. G., Lewis E. L. — Proc. Roy. Soc., 1967, v. A299, p. 423.
34. Пенкин Н. П., Шабанова Л. М. — Оптика и спектроскопия, 1969, т. 26, с. 91.
35. Бетеров И. М., Чеботаев В. П. — Письма ЖЭТФ, 1969, т. 9, с. 216.
36. Lewis E. L., Rebbeck M. M., Vaughan J. M. — J. Phys., 1971, v. 4B, p. 741.
37. Hsieh J. C., Baird J. C. — Phys. Rev. 1972, v. 6A, p. 141.
38. Stacey D. N., Thompson R. C. — Acta physiol. Polon., 1978, v. A54, p. 833.
39. Gallagher A., Lewis E. L. — Phys. Rev., 1974, v. 10A, p. 321; 1977, v. 16A, p. 1337.
40. Карлов Н. В. и др. — Успехи физ. наук, 1979, т. 126, с. 593.
41. Григорьянц В. В., Жаботинский М. Е., Золин В. Ф. Квантовые стандарты частоты. М., Наука, 1967.
42. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Газовые лазеры. М., Атомиздат, 1971.

43. Kostler A. — J. Opt. Soc. America, 1957, v. 47, p. 460.
44. Davidovits P., Novick R. — IEEE, 1966, v. 54, p. 155.
45. Hartmann F. — Ann. phys., ser. 14, Franz., 1967, v. 2, p. 329.
46. Чибисов М. И. — Докл. АН СССР, 1968, т. 180, с. 1094.
47. Краулия Э. К. — В кн.: Сенсбилизированная флюоресценция смесей паров металлов. Рига, Зинатне, 1969, т. 2, с. 3; 1971, т. 3, с. 3; 1973, т. 4, с. 3; 1977, т. 6, с. 3; 1979, т. 7, с. 3.
48. Богданов И. П., Бочкова О. П., Фриш С. Э. — В кн.: Спектроскопия газоразрядной плазмы. Л., изд. ЛГУ, 1976, т. 1, с. 3.
49. Phelps A. V. — In: Proc. 3th Intern. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases, Venice, 1957 (Milan, 1957, p. 818).
50. Javan A., Bennett W. R., Herriott D. R. — Phys. Rev. Lett., 1961, v. 6, p. 106.
51. Benton E. E. e. a. — Phys. Rev., 1962, v. 128, p. 206.
52. Jones C. R., Niles F. E., Robertson W. W. — J. Appl. Phys., 1969, v. 40, p. 3967.
53. Schmeltekopf A. L., Fehsenfeld F. C. — J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 3173.
54. Arrathoon R. — J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 1187.
55. Lindinger W., Schmeltekopf A. L., Fehsenfeld F. C. — Ibid., 1974, v. 61, p. 2890.
56. Meyers G., Cunningham A. J. — Ibid., 1977, v. 67, p. 1942.
57. Lee F. W., Collins C. B. — Ibid., 1977, v. 67, p. 2798.
58. Ernie D. W., Oskam H. J. — Phys. Rev., 1980, v. 21A, p. 95.
59. Hryciyshyn E. E., Krause L. — Canad. J. Phys., 1969, v. 47, p. 215.
60. Ornstein M. H., Zare R. N. — Phys. Rev., 1969, v. 181, p. 214.
61. Stacey V., Zare R. N. — Ibid., 1970, v. 1A, p. 1125.
62. Czajkowski M., McGillis D. A., Krause L. — Canad. J. Phys., 1969, v. 44, p. 741.
63. Hugher R. H., Kau R. B., Weaver L. D. — Phys. Rev., 1963, v. 129, p. 1630.
64. John R. M. St., Lin C. C. Atomic collisions processes — In: Proc. 3 Intern. Conf. on Phys. Electr. and Atom. Collis. Amsterdam, 1964, p. 163.
65. Федоров В. Л., Мезенцев А. П. — Оптика и спектроскопия, 1965, т. 19, с. 12.
66. Heddle D. W. O., Keessing R. G. W. — Proc. Roy. Soc., 1967, v. 299, p. 212.
67. Hafner H., Kleinpoppen H. — Z. Phys., 1967, Bd 198, S. 315.
68. Kleinpoppen H., Neugarl R. — Ibid., S. 321.
69. Cahill P., Schwartz R., Jette A. N. — Phys. Rev. Lett., 1967, v. 19, p. 283.
70. Heidman H. G. M., Smit C., Smit J. A. — Physica, 1969, v. 45, p. 305.
71. Berdowski W., Shiner T., Krause L. — Phys. Rev., 1971, v. 4A, p. 984.
72. Hughes R. H., Key R. B., Weaver L. D. — Ibid., 1968, v. 129, p. 1630.
73. Теплова С., Чайка М., Черенковский В. — Оптика и спектроскопия, 1968, т. 25, с. 346.
74. Маркова Г., Хвостенко Г. И., Чайка М. — Там же, 1967, т. 23, с. 835.
75. Hanle W. — Z. Phys., 1924, Bd 30, S. 93.
76. Gallagher A. — Phys. Rev., 1967, v. 157, p. 68.
77. Lanipe B., Barrat J. — Compt. rend. Acad. sci., 1967, t. 264, p. 146.
78. Barger R. — Phys. Rev., 1967, v. 145, p. 94.
79. Никитин Е. Е., Уманский С. Я. Неадиабатические переходы при медленных атомных столкновениях. М., Атомиздат, 1979.
80. Smith W. W., Gallagher A. — Phys. Rev., 1966, v. 145, p. 26.
81. Lirio A., De Zafra R. L., Goshen R. J. — Ibid., 1964, v. 134A, p. 1198.
82. Дьяконов М. И. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1964, т. 47, с. 2213.
83. Brossel J., Bitter F. — Phys. Rev., 1952, v. 86, p. 308.
84. Dodd J. N., Series G. W. — Proc. Roy. Soc., 1961, v. A263, p. 353.
85. Александров Е. Б., Константинов О. В., Перель В. И. — Оптика и спектроскопия, 1964, т. 16, с. 193.
86. Byron F. W., Jr., McDemdrott M. N., Novick R. — Phys. Rev., 1964, v. 134A, p. 645.
87. Schearer L. D. — Ibid., 1968, v. 166, p. 30.
88. Cook D. W., Timsit R. S., May A. D. — Canad. J. Phys., 1969, v. 47, p. 747.

89. Baumann M., Eiböfner A. — Z. Naturforsch., 1968, Bd 23a, S. 1409.
90. Tittel K. — Z. Phys., 1965, Bd 187, S. 421.
91. Casalta D., Barrat M. — Compt. rend. Acad. sci., 1967, t. 265, p. 1335.
92. Fricke J. e. a. — Phys. Rev., 1967, v. 163, p. 45.
93. Житников Р. А. и др. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1970, т. 58, с. 831.
94. Fricke J., Haas J. — Z. Naturforsch., 1966, Bd 21a, S. 1319.
95. Elbel M., Naumann F. — Z. Phys., 1967, v. 204, p. 501.
96. Franz F. A. — Phys. Rev., 1967, v. 163, p. 45.
97. Житников Р. А., Кулешов А. П., Окуневич А. И. — Phys. Lett., 1969, v. 29A, p. 239.
98. Gordejev E. P., Nikitin E. E., Ovchinnikova M. Ya. — Canad. J. Phys., 1969, v. 48, p. 1819.
99. Faroux J. P., Brossel J. — Compt. rend. Acad. sci., 1966, v. B263, p. 612.
100. Ребане В. Н. — Оптика и спектроскопия, 1968, т. 24, с. 296.
101. Окуневич А. И., Перель В. И. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1970, т. 58, с. 667.
102. Гордеев Е. П., Никитин Е. Е., Овчинникова М. Я. — Оптика и спектроскопия, 1971, т. 30, с. 189.
103. Петрашень А. Г., Ребане В. Н., Ребане Т. К. — Там же, 1973, т. 35, с. 408.
104. Jordan J. A., Franken P. A. — Phys. Rev., 1966, v. 142, p. 20.
105. Pitre J., Krause L. — Canad. J. Phys., 1967, v. 45, p. 2671.
106. Schneider W. B. — Z. Phys., 1971, Bd 248, S. 387.
107. Reid R. H. G. — J. Phys., 1973, v. 6B, p. 2018.
108. Wilson A. D., Shimoni Y. — Ibid., 1975, v. 8B, p. 2393.
109. Gay J. C., Schneider W. B. — Z. Phys., 1976, Bd A278, S. 211.
110. Pascale J., Olson R. E. — J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 3538.
111. Elble M., Schneider W. B. — Physica, 1973, v. 68, p. 146.
112. Apt. J., Pritchard D. E. — Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, p. 91.
113. Lewis E. L., McNamara L. F. — Phys. Rev., 1972, v. 5A, p. 2643.
114. Elbe M., Schneider W. B. — In: Proc. Intern. Conf. on Optical Pump and Line Shape. Ed. by T. Skalinski, Warsaw, 1968, p. 493.
115. Elble M., Schneider W. B. — Z. Phys., 1971, Bd 241, S. 244.
116. Elble M., Kamke B., Schneider W. B. — Physica, 1974, v. 77, p. 137.
117. Chapman G. D., Krause L. — Canad. J. Phys., 1966, v. 44, p. 753.
118. Lewis E. L., Wheeler C. S., Wilson A. D. — J. Phys., 1977, v. 10B, p. 2619.
119. Neiwhitecka B., Krause L. — Canad. J. Phys., 1975, v. 53, p. 1499.
120. Berdowski W., Shiner T., Krause L. — Phys. Rev., 1971, v. 4A, p. 984.
121. Pitre B., Rae A. G. A., Krause L. — Canad. J. Phys., 1966, v. 44, p. 731.
122. Gallagher A. — Phys. Rev., 1968, v. 172, p. 88.
123. Kumer L., Callaway J. — Phys. Lett., 1968, v. 28A, p. 385.
124. Gallagher A. — Phys. Rev., 1967, v. 163, p. 206.
125. Bulos B. R., Happer W. — Phys. Rev., 1971, v. 4A, p. 849.
126. Kamke B. — Z. Phys., 1975, Bd 273A, S. 23.
127. Roneff E., Suzor A. — J. Physiq., 1974, t. 35, p. 727.
128. Brouillard B., Guyet R. — J. Phys., 1977, v. 10B, p. 2143.
129. Shimoni Y., Wilson A. — J. Chem. Phys., 1975, v. 61, p. 289.
130. Doeblor H., Kamke B. — Z. Phys., 1977, Bd 280A, S. 111.
131. Krause L. — Appl. Opt., 1966, v. 5, p. 1375.
132. Guiry J., Krause L. — Phys. Rev., 1975, v. 12A, p. 2407.
133. Franz F. A., Sooriamoothi C. E. — Phys. Rev., 1974, v. 10A, p. 126.
134. Niewitecka B., Krause L. — Canad. J. Phys., 1976, v. 54, p. 748.
135. Guiry J., Krause L. — Phys. Rev., 1972, v. 6A, p. 273.
136. Guiry J., Krause L. — Ibid., 1976, v. 14A, p. 2034.
137. Nikitin E. E. — In: The excited state in chemical physics. Ed. by J. W. McGowan. N. Y., J. Wiley, Inc., 1975, p. 317.
138. Nikitin E. E. Atomic physics, v. 4. Ed. by G. zu Putliz, E. W. Weber, A. Winnaker. N. Y., Plenum Press, 1975, p. 539.
139. Lochte-Holtgreven W. — Z. Phys., 1928, Bd 47, S. 363.
140. Seiwert R. — Ann. Phys., 1966, v. 18, p. 54.
141. Stupavsky M., Krause L. — Canad. J. Phys., 1968, v. 46, p. 2127.

142. Chapman C. D. e. a. — In: Proc. 4th Intern. Conf. on Phys. Electr. and Atom. Collis. Quebec, Canada, 1965, p. 55.
143. Chapman G. D., Krause L. — Canad. J. Phys., 1965, v. 43, p. 563.
144. McGillis D. A., Krause L. — Canad. J. Phys., 1968, v. 46, p. 25.
145. Beahn T. H., Mandelberg H. J., Condell W. J. — Bull. Amer. Phys. Soc., 1965, v. 10, p. 459; Phys. Rev., 1966, v. 141, p. 83.
146. Hrycushyn E. S., Krause L. — In: Proc. VI Conf. on Elektr. and Atom. Collis., Boston, 1969, p. 714.
147. Czajkowski M., McGillis D. A., Krause L. — Canad. J. Phys., 1966, v. 44, p. 91.
148. McGillis D. A., Krause L. — Ibid., 1968, v. 46, p. 1051.
149. Никитин Е. Е. — Оптика и спектроскопия, 1965, т. 19, с. 191.
150. Nikitin E. E. — J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 744.
151. Ovchinnikova M. Ja., Nikitin E. E. — In: Proc. 5th Intern. Conf. on Phys., Electr. and Atom. Collis. Leningrad, Nauka, 1967, p. 226.
152. Gordejev E. P., Nikitin E. E., Ovchinnikova M. Ya. — Canad. J. Phys., 1969, v. 47, p. 1819.
153. Callaway J., Dugan A. F. — Phys. Rev., 1963, v. 163, p. 26.
154. Никитин Е. Е. — Оптика и спектроскопия, 1967, т. 22, с. 379.
155. Дашевская Е. И., Никитин Е. Е. — Оптика и спектроскопия, 1967, т. 22, с. 866.
156. Masnou-Seeuws F. — J. Phys., 1970, v. 3B, p. 1437.
157. Reid R. G. — In: Proc. 6th Intern. Conf. on Phys. Electr. and Atom. Collis., Cambridge, Massachusetts, 1969, p. 655.
158. Reid R. H. G., Dalgarno A. — Phys. Rev. Lett., 1969, v. 22, p. 1029.
159. Reid R. H. G., Dalgarno A. — Chem. Phys. Lett., 1970, v. 6, p. 85.
160. Baylis W. E. — J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 2665.
161. Вдовин Ю. А., Галицкий В. М., Добродеев Н. А. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1969, т. 56, с. 1344.
162. Dashevskaya E. I., Voronin A. I., Nikitin E. E. — Canad. J. Phys., 1969, v. 47, p. 1237.
163. Seiwert R. — Ann. Physik, 1956, Bd 18, S. 54.
164. Pitre J., Krause L. — Canad. J. Phys., 1968, v. 46, p. 125.
165. Hoffman K., Seiwert R. — Ann. Phys., 1961, v. 7, p. 71.
166. Czajkowski M., Krause L. — Canad. J. Phys., 1965, v. 43, p. 1259.
167. Hrycushyn E. B., Krause L. — Ibid., 1969, v. 47, p. 223.
168. Rae A. G., Krause L. — Ibid., 1965, v. 43, p. 1574.
169. Bunke H., Seiwert R. Optik und Spektroskopie aller Wellenlangen. Berlin, Akademie-Verlag, 1962, S. 409.
170. Chapman G. D., Krause L. — Canad. J. Phys., 1965, v. 43, p. 563.
171. Овчинникова М. Я. — Теорет. и эксперим. хим., 1965, т. 1, с. 22.
172. Schawlow A. L., Townes C. H. — Phys. Rev., 1958, v. 112, p. 1940.
173. Бутаева Ф. А., Фабрикант В. А. — В кн.: Сборник работ по экспериментальной физике. Физ. ин-та им. П. Н. Лебедева, М., 1969, с. 62.
174. Rabinowitz P., Jacobs S., Gould G. — Appl. Opt., 1962, v. 1, p. 513.
175. Jacobs S., Gould G., Rabinowitz P. — Phys. Rev. Lett., 1961, v. 7, p. 415.
176. Pimbert M., Pascale J., Berlande J. — In: Proc. 6th Intern. Conf. on Phys., Electr. and Atom. Collis., Cambridge, Massachusetts, 1969, p. 670.
177. Pimbert M., Rocchiccioli J. L., Guvellier J. — Compt. rend. Acad. sci., 1970, t. 270B, p. 684.
178. Zembekov A. A., Nikitin E. E. — Chem. Phys. Lett., 1971, v. 9, p. 213.
179. Sorokin P. P., Lankard I. R. — J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 2184.
180. Bates D. R. — Proc. Phys. Soc., 1951, v. 64B, p. 805.
181. Dieter N. H., Goss W. M. — Rev. Mod. Phys., 1966, v. 38, p. 256.
182. Field G. B. Interstellar Matter in Galaxies, N. Y., 1962.
183. Callaway J., Dugan A. F. — Phys. Rev., 1967, v. 163, p. 26.
184. Bahocall J. N., Wolf R. A. — Astron. J., 1968, v. 152, p. 701.
185. Воронин А. И., Гордеев Е. П., Уманский С. Я. — Астрон. журн., 1970, т. 48, с. 275.
186. Dixon J. R., Grant F. A. — Phys. Rev., 1957, v. 107, p. 118.

187. Phelps A. V. — Ibid., 1958, v. 114, p. 1011.
188. Waddell B. V., Hurst G. S. — J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 3892.
189. Pimbert M. e. a. — In: Proc. 7th Intern. Conf. on Phys., Electr. and Atom. Collis., Amsterdam, 1971, v. 1, p. 667.
190. Cuvellier J. e. a. — Compt. rend. Acad. sci., 1973, t. 276B, p. 855.
191. Siara I. N., Hrysyshyn E. S., Krause L. — Canad. J. Phys., 1972, v. 50, p. 1826.
192. Siara I. N., Krause L. — Ibid., 1973, v. 51, p. 251.
193. Pace P. W., Atkinson J. B. — Ibid., 1974, v. 52, p. 1635.
194. Rocchiccioli J. L. — Compt. rend. Acad. sci., 1972, t. 274B, p. 787.
195. Pace P. W., Atkinson J. B. — Canad. J. Phys., 1974, v. 52, p. 1641.
196. Biraben F., Cagnac B., Grynberg C. — Compt. rend. Acad. sci., 1975, t. 280B, p. 235.
197. Дмитриева Л. М. и др. — Оптика и спектроскопия, 1977, т. 42, с. 1038.
198. Cahuzac P., Damaschini P. — Opt. Commun., 1977, v. 20, p. 111.
199. Catherinot A., Dubereuil B., Gousset G. — Phys. Rev., 1980, v. 21A, p. 618.

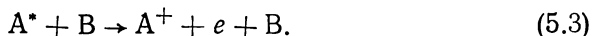
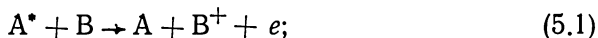
Глава

5

ПРОЦЕССЫ ИОНИЗАЦИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ С АТОМАМИ И МОЛЕКУЛАМИ

§ 5.1. Ионизация атома при соударении с резонансно-возбужденным атомом

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 (5.1) 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 процесса 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 вычислено сечение процесса (5.1) в случае, когда атом 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] числовым 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 (5.1) будем считать, что относительная скорость столкновения атомов намного меньше характерной скорости электрона в атоме. Тогда частота распада $\omega(R)$ 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

$$\frac{dP(\rho, t)}{dt} = -\omega(R) [1 - P(\rho, t)].$$

Решив это уравнение, найдем вероятность перехода процесса (5.1) при столкновении с прицельным параметром ρ :

$$P(\rho) = 1 - \exp \left[- \int_{-\infty}^{+\infty} \omega(R) dt \right]. \quad (5.4)$$

Вероятность перехода для процесса (5.1) в единицу времени, когда R не меняется (частота оже-эффекта для квазимолекулы), равна [4]

$$\omega(R) = 2\pi |V_{12}|^2 g_2,$$

где индексы 1 и 2 относятся к состояниям A^*+B и A^++e+B 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.

$$V = \sum_{A,B} \left(\frac{z_A z_B}{R} + \frac{1}{|R - r_A + r_B|} - \frac{1}{|R + r_B|} - \frac{1}{|R - r_A|} \right),$$

где r_A, r_B — радиус-векторы атомных электронов, отсчитанные от ядра, соответствующего данному электрону; вектор 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 степени $1/R$. При этом, если 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:

$$V = \frac{D_A D_B - 3(D_A n)(D_B n)}{R^3}.$$

Здесь \mathbf{n} — единичный вектор, направленный по \mathbf{R} ; $\mathbf{D}_A = \sum_A \mathbf{r}_A$ — оператор дипольного момента атома А; $\mathbf{D}_B = \sum_B \mathbf{r}_B$ — оператор дипольного момента атома В (суммирование проводится по всем электронам данного атома).

Выберем за ось x системы координат, которой мы будем пользоваться, направление относительной скорости столкновения \mathbf{v} за ось y — направление вектора прицельного параметра, за ось z — направление, перпендикулярное плоскости движения $(\mathbf{v}, \boldsymbol{\rho})$. 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

$$\begin{aligned} \omega = 2\pi |V_{12}|^2 g_2 = \frac{c}{2\pi\omega R^6} \{ (D_x^A)^2 [\sigma_{\text{фот}}^x (1 - 3 \cos^2 \theta)^2 + \\ + \sigma_{\text{фот}}^y 9 \sin^2 \theta \cos^2 \theta] + (D_y^A)_{12}^2 [\sigma_{\text{фот}}^x 9 \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \\ + \sigma_{\text{фот}}^y (1 - 3 \sin^2 \theta)^2] + (D_z^A)_{12}^2 \sigma_{\text{фот}}^z \}. \end{aligned}$$

Здесь $\sigma_{\text{фот}}^{x,y,z} \equiv \frac{4\pi^2\omega}{c} (D_{x,y,z}^B)_{12}^2 g_2$ — сечение ионизации атома В электромагнитной волной, вектор поляризации которой направлен по оси x , y или z соответственно, а энергия фотона совпадает с энергией возбуждения атома А и равна ω . Входящая в сечение фотоионизации, как и в выражение для частоты распада атомов, плотность конечных состояний g_2 отвечает плотности состояний свободного электрона.

Усредним выражение для вероятности распада квазимолекулы в единицу времени по начальным состояниям атома В (по проекции момента этого атома в начальном состоянии на выделенное направление). Хотя такое усреднение следует проводить над окончательным выражением для сечения перехода, использование его на данном этапе не изменит заметно результата, но значительно упростит получаемые выражения. Такое усреднение эквивалентно усреднению сечения фотоионизации по направлениям поляризации электромагнитной волны и дает $\sigma_{\text{фот}}^x = \sigma_{\text{фот}}^y = \sigma_{\text{фот}}^z = \sigma_{\text{фот}}$, где $\sigma_{\text{фот}}$ — усредненное сечение фотоионизации. Если начальное состояние атома В соответствует S -состоянию, то это соотношение справедливо без усреднения.

Таким образом, после усреднения по проекции момента начального атома В, получим для вероятности распада квазимоле-

кўлы в ёдиницу времён:

$$\omega(R) \doteq \frac{c\sigma_{\text{фот}}}{2\pi\omega R^6} [(D_x^A)_{12}^2 (1 + 3 \cos^2 \theta) + (D_y^A)_{12}^2 (1 + 3 \sin^2 \theta) + (D_z^A)_{12}^2].$$

При вычислении сечения ионизации атома В будем считать, что сталкивающиеся атомы движутся по прямолинейным траекториям $\mathbf{R} = \mathbf{r} + \mathbf{v}t$. Пользуясь введенной ранее системой координат, которая остается неподвижной в процессе столкновения атомов, получаем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \omega(R) dt = \frac{9c\sigma_{\text{фот}}}{32\omega\rho^5 v} \left[(D_x^A)_{12}^2 + \frac{7}{3} (D_y^A)_{12}^2 + \frac{2}{3} (D_z^A)_{12}^2 \right].$$

На основе этого выражения определим сечение процесса (5.1), используя соотношение $\int_0^\infty 2\pi\rho d\rho [1 - \exp(-C/\rho^5)] = \pi\Gamma\left(\frac{3}{5}\right) C^{2/5}$.

Находим сечение ионизации

$$\sigma_{\text{ион}} = \pi\Gamma\left(\frac{3}{5}\right) \left\{ \frac{9c\sigma_{\text{фот}}}{32\omega v} \left[(D_x^A)_{12}^2 + \frac{7}{3} (D_y^A)_{12}^2 + \frac{2}{3} (D_z^A)_{12}^2 \right] \right\}^{2/5}. \quad (5.5)$$

Полученный результат справедлив при произвольном значении момента в начальном состоянии атома А, а также при произвольном его направлении. Усредним найденное сечение ионизации по направлению момента атома А.

Рассмотрим сначала случай, когда возбужденное состояние атома А соответствует Р-состоянию, а основное S-состоянию. Пусть проекция момента атома А в возбужденном состоянии на выбранное направление равна нулю. Пусть это выбранное направление характеризуется углами θ, φ в системе координат, где за полярную выбрана ось x , а угол φ отсчитывается в плоскости yz от оси y . Тогда при данном начальном условии сечение ионизации

$$\sigma_{\text{ион}} = \sigma_0 \left[1 - \frac{1}{4} \cos^2 \theta + \frac{3}{4} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi - \frac{1}{2} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \right]^{2/5},$$

где

$$\sigma_0 = \pi\Gamma\left(\frac{3}{5}\right) \left[\frac{3c\sigma_{\text{фот}}}{8\omega v} (D_{12}^A)^2 \right]^{2/5} = \pi\Gamma\left(\frac{3}{5}\right) \left(\frac{9c\sigma_{\text{фот}} f_A}{16\omega^2 v} \right)^{2/5}$$

и $f_A = \frac{2}{3} \omega (D_{12}^A)^2$ — сила осциллятора для перехода атома А 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:

$$\sigma_{\text{ион}} = 0,986\tau_0, \\ \sigma_0 = \pi\Gamma\left(\frac{3}{5}\right) \left(\frac{9c\sigma_{\text{фот}} f_A}{16\omega^2 v} \right)^{2/5} = 3,72 \left(\frac{c\sigma_{\text{фот}} f_A}{\omega^2 v} \right)^{2/5}. \quad (5.6)$$

При усреднении сечения ионизации (5.5) для произвольного значения момента атома А в возбужденном состоянии следует поступить следующим образом. Выберем направление, на которое проекция момента возбужденного атома А 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 проецируется момент атома. 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

$$\sigma_{\text{ион}}^x = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{3}{4} \right)^{2/5} + \frac{2}{3} \left(\frac{9}{8} \right)^{2/5} \right] \sigma_0 = 0,996 \sigma_0;$$

$$\sigma_{\text{ион}}^y = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{7}{4} \right)^{2/5} + \frac{2}{3} \left(\frac{5}{8} \right)^{2/5} \right] \sigma_0 = 0,969 \sigma_0;$$

$$\sigma_{\text{ион}}^z = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} \right)^{2/5} + \frac{2}{3} \left(\frac{5}{4} \right)^{2/5} \right] \sigma_0 = 0,982 \sigma_0.$$

Величины $\sigma_{\text{ион}}^x$, $\sigma_{\text{ион}}^y$, $\sigma_{\text{ион}}^z$ соответствуют сечению ионизации, усредненному по проекции момента возбужденного атома на данную ось.

Если в формуле (5.5) ограничиться только сферически-симметричной частью суммы квадратов дипольных моментов, т. е. в сумме

$$(D_x)_{12}^2 + \frac{7}{3} (D_y)_{12}^2 + \frac{2}{3} (D_z)_{12}^2 = \frac{4}{3} (D_{12})^2 - \frac{1}{3} (D_x)_{12}^2 + (D_y)_{12}^2 - \frac{2}{3} (D_z)_{12}^2$$

ограничиться только первым членом, мы получим сечение ионизации атома при столкновении с P -атомом, равное σ_0 . Это на 1,4 % отличается от точного результата. Погрешность окажется еще меньшей, если основное состояние атома А обладает отличным от нуля моментом, ибо тогда имеется большее число конечных состояний. Поэтому с практически достаточной точностью формулу (5.5) можно представить в виде

$$\sigma_{\text{ион}} = \pi \Gamma \left(\frac{3}{5} \right) \left[\frac{3 \sigma_{\text{фот}}}{8 \omega v} (D^A)_{12}^2 \right]^{2/5} = 3,16 \left[\frac{\sigma_{\text{фот}}}{\omega v} (D)_{12}^2 \right]^{2/5},$$

где ω — энергия возбуждения атома А; $\sigma_{\text{фот}}(\omega)$ — усредненное по направлению начального момента сечение ионизации атома В фотоном энергии ω ; $(D^A)_{12}$ — матричный элемент оператора дипольного момента атома А, взятый между начальным и конечным состояниями этого атома.

В табл. 5.1 приведено полученное на основе формулы (5.6) сечение ионизации атомов и молекул при столкновении с атомом гелия в 2^1P -состоянии при комнатной температуре. Сечение берется при скорости $\sqrt{2T/\mu}$, так что $T=300$ К, μ — приведенная масса сталкивающихся атомов. Использована сила осциллятора для

Таблица 5.1. Сечение ионизации атомов и молекул в результате столкновения 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] |
| Сечение ионизации (5.6) 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 (5.9) при комнатной температуре, 10^{-15} см ² | 10,8 | 12,4 | 14,5 | 8,54 | 11 | 10,6 |

перехода 1^1S-2^1P атома гелия [5], равная 0,276. Как следует из таблицы, большое сечение ионизации атомов оправдывает метод, использованный при их получении. Действительно, поскольку обычно $\sigma_{\text{фот}}$ порядка атомной величины, то сечение рассматриваемого перехода оказывается порядка $v^{-2/5}$, т. е. при малых скоростях столкновения оно значительно больше характерной атомной величины. Это оправдывает использование асимптотического метода, на основании которого выведена формула (5.5).

Полученный результат справедлив, если ширина функции распределения освободившихся электронов по энергии намного меньше средней энергии этих электронов $\omega - J$ (ω — 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

$$\sigma_{\text{ион}} \gg v^2/(\omega - J)^2.$$

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—13]:

$$\sigma_{\text{фот}} = g \frac{16\pi}{3\sqrt{3}} \frac{1}{n^5 \omega^3},$$

где ω — 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 сече-

ния фотоионизации в формулу (5.6), получим для сечения ионизации возбужденного атома в результате соударения с резонансно-возбужденным атомом:

$$\sigma_{\text{ион}} = \frac{9}{\omega^2 n^2} (gf_A)^{2/3}. \quad (5.7)$$

Эту формулу удобно использовать для оценки и в случае, если атом В в процессе (5.1) находится в основном состоянии.

При выводе формул (5.6), (5.7) 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. В результате захвата частицы сближаются до расстояний порядка атомных размеров. В этой области расстояний между ядрами ширина автоионизационного (АИ) уровня квазимолекулы, составленной из сталкивающихся частиц, достаточно велика, так что АИ-состояние распадается. Действительно, из-за большой ширины уровня распад АИ-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 (5.6), (5.7) 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 ван-дер-ваальсовым потенциалом притяжения $U = -CR^{-6}$, где R — расстояние между ядрами, C — константа Ван-дер-Ваальса. При этом сечение захвата [14]

$$\sigma_{\text{захв}} = \frac{3}{2} \pi \left(\frac{2C}{E} \right)^{1/3}, \quad (5.8)$$

где E — энергия относительного движения атомов. Учитывая, что один из атомов находится в возбужденном состоянии, имеем [15] $C = \alpha \bar{r}^2$, где α — поляризуемость атома В в основном состоянии; \bar{r}^2 — квадрат орбиты возбужденного электрона атома A^* , 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 скорости процесса $\langle v\sigma \rangle$, так что эффективное сечение процесса следует определить по формуле

$$\sigma_{\text{захв}}(T) = \frac{\langle v\sigma \rangle}{\langle v \rangle} = \frac{3}{2} \pi \Gamma \left(\frac{3}{5} \right) \left(\frac{2\alpha \bar{r}^2}{T} \right)^{1/3} = 5,36 \left(\frac{\alpha \bar{r}^2}{T} \right)^{1/3}. \quad (5.9)$$

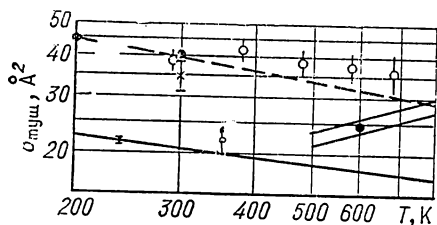


Рис. 5.1. Сечение тушения возбуждения $\text{He}(3^1P)$ при столкновении с атомом неона:

эксперимент: ● — [17, 18]; ▼ — [19]; ○ — [20]. Теория: сплошная кривая — [21], пунктир — формула (5.9)

В табл. 5.1 приводятся значения определенных по этой формуле сечений захвата резонансно-возбужденных атомов гелия атомами инертных газов при комнатной температуре. Эти значения и являются сечениями рассматриваемого процесса ионизации при комнатной температуре.

В работе [16] измерено сечение процесса $\text{Hg}(^3P) + \text{Cs} \rightarrow \text{Hg}(6^1S) + \text{Cs}^+ + e$ путем сравнения константы скорости этого процесса с сечением фотоионизации атома цезия. Сечение процесса оказалось равным $(6 \pm 2) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$, что более чем на порядок превышает сечения, рассчитанные по формулам (5.6), (5.7). Формула (5.9) дает в данном случае сечение ионизации $\sigma_{\text{ион}} = (2,3 \div 2,9) \times 10^{-14} \text{ см}^2$, если считать, что поляризуемость возбужденного атома ртути заключена в пределах 100—200 а. е.

Другой пример такого типа представлен на рис. 5.1, где приводится сечение тушения резонансно-возбужденного атома гелия $\text{He}(3^1P)$ при столкновении с атомом неона. Это тушение отвечает ионизации атома неона, т. е. процессу (5.1). Как видно, экспериментальные сечения этого процесса хорошо согласуются с сечением захвата сталкивающихся частиц (5.9).

§ 5.2. Процесс Пеннинга

Если возбуждаемый атом в процессе (5.1) является метастабильным, то этот процесс носит название процесса Пеннинга. В процессе Пеннинга энергия возбуждения метастабильного атома тратится на ионизацию сталкивающихся с ним атомов. Этот процесс был открыт в 1937 Круиткофом, Пеннингом и Драйвестейном [22, 23], которые обнаружили, что небольшое добавление аргона к неону (концентрации аргона порядка 0,01 %) заметно понижало потенциал зажигания разряда в неоне. Причина этого явления — образование свободных электронов при столкновении метастабильного атома неона с атомом аргона. Поэтому для зажигания разряда в неоне с примесью аргона для образования новых электронов достаточно возбуждать атомы неона в метастабильное состояние, а не ионизовать их, как это требуется в отсутствие примеси.

Процесс Пеннинга играет важную роль в газоразрядной плазме, создаваемой на основе инертных газов. В результате этого процесса разрушаются метастабильные атомы и создаются заряженные частицы плазмы. Поэтому процесс Пеннинга влияет на

электрические характеристики плазмы. В то же время этот процесс отражается на времени распада плазмы, содержащей легкоионизуемые примеси. Например, время распада плазмы гелия или неона (время рекомбинации заряженных частиц в ней) зависит от малых добавок примесей других инертных газов. Чем меньше плотность атомов примеси, тем медленнее разрушаются метастабильные атомы и тем дольше сохраняется плазма.

Исследование распадающейся плазмы составило основу первоначального метода измерения константы скорости

Таблица 5.2. Излучательные переходы, используемые для определения плотности атомов в метастабильном состоянии

| Метастабильное состояние атома | Используемый излучательный переход | Длина волны фотона для этого перехода, Å |
|--------------------------------|------------------------------------|--|
| He (2^3S) | $2^3S \rightarrow 2^3P$ | 10830 |
| | $2^3S \rightarrow 3^3P$ | 3889 |
| | $2^3S \rightarrow 4^3P$ | 3188 |
| He (2^1S) | $2^1S \rightarrow 2^1P$ | 20582 |
| | $2^1S \rightarrow 3^1P$ | 5016 |
| | $2^1S \rightarrow 4^1P$ | 3965 |
| He ($3^3\Sigma_u$) | $3^3\Sigma_u \rightarrow 3^1\Pi_u$ | 4650 |
| Ne (3^3P_2) | $3^3P_2 \rightarrow 3^3D_3$ | 6402 |
| Ar (4^3P_2) | $4^3P_2 \rightarrow 4^3D_3$ | 8115 |
| Kr (5^3P_2) | $5^3P_2 \rightarrow 5^3D_3$ | 8106 |

процесса Пеннинга. Слабоионизованная плазма создается в некоторый момент времени и после этого распадается. По поглощению резонансного излучения, соответствующего переходу из метастабильного состояния в резонансно-возбужденное состояние атома (табл. 5.2), измеряется плотность метастабильных атомов со временем. Одновременно измеряются другие параметры плазмы, которые в совокупности позволяют описать картину распада слабоионизованной плазмы и восстановить параметры протекающих в ней процессов. При этом константа скорости пеннинговского процесса измеряется в двух модификациях этого эксперимента. В одной из них (см., например, [35—37]) слабоионизованная плазма создается в некоторый момент времени и проводятся измерения временной зависимости параметров слабоионизованной плазмы в послесвечении. В другой модификации [27, 32, 34] слабоионизованная плазма, содержащая метастабильные атомы, возбуждается в некоторой точке пространства стационарно. При этом создается проток газа, так что плазма распадается по мере удаления от точки возбуждения. Измерение параметров распадающейся плазмы по длине трубки, в которой осуществляется проток плазмы, позволяет восстановить константу скорости пеннинговского процесса.

Развитие импульсной техники привело к новым модификациям при нахождении константы скорости пеннинговского процесса по исследованию распадающейся плазмы. Так, в работах [24—26] для этой цели измерялось время спада интенсивности свечения на переходе $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ после облучения гелий-азотной смеси пучком высокоэнергетических электронов (~ 600 кэВ) с наносекундной длительностью пучка. Электронно-возбужденные молекулярные ионы азота образуются в результате процесса Пеннинга

с участием метастабильного атома гелия и молекулы азота, а время спада свечения характеризует время разрушения метастабильных атомов молекулами азота. Зависимость этого времени от давления азота позволяет восстановить константу скорости процесса Пеннинга с участием молекулы азота.

Добавление других атомов и молекул и нахождение времени спада свечения в зависимости от их плотности дает возможность установить константу скорости для процесса Пеннинга с участием рассматриваемых частиц. При этом по поглощению резонансного излучения, соответствующего переходу из заданного метастабильного состояния, определяется изменение плотности атомов в данном метастабильном состоянии со временем. Это позволяет установить константу скорости процесса Пеннинга с участием атомов в заданном метастабильном состоянии [25, 26] независимым образом и тем самым повысить надежность результата.

В настоящее время наиболее распространенный метод измерения константы скорости процесса Пеннинга использует пучковую методику. При этом процесс Пеннинга происходит при столкновении пучка атомов, содержащего метастабильные атомы, с газом или другим пучком частиц, где находятся атомы или молекулы, столкновение с которыми исследуется. Сечение процесса восстанавливается по току ионов или электронов, образующихся в зоне реакции. Несомненным преимуществом этого метода является возможность измерять сечение процесса, а не усредненную константу скорости, как это имеет место в случае исследования распадающейся плазмы. Далее, пучковый метод позволяет варьировать энергию сталкивающихся частиц в широких пределах. И, наконец, он дает возможность проводить измерения с атомными частицами, не существующими в газовой фазе, так что пучковый метод является единственным способом получения такого рода информации.

Мы рассмотрим две модификации пучкового метода в зависимости от способа создания пучка метастабильных атомов. В первой из них метастабильные атомы создаются возбуждением теплового пучка атомов. Во второй образование метастабильных атомов обусловлено перезарядкой пучка ионов на атомах мишени. Ясно, что первый метод относится к невысоким энергиям столкновения, масштаба тепловых энергий. Второй метод гораздо удобнее для исследования процессов столкновения при высоких относительных энергиях, составляющих электронвольты и более.

На рис. 5.2 представлена типичная схема эксперимента [28] для первого случая. Исследуются процессы Пеннинга при столкновении метастабильного атома гелия с атомами или молекулами. Проанализируем эту схему с демонстрацией модификаций различных элементов эксперимента. Метастабильные атомы гелия образуются после возбуждения теплового пучка атомов гелия, проходящего в зону, облучаемую электронным пучком. Возможен и прямой способ получения пучка атомов гелия, содержащего метастабильные атомы, когда этот пучок извлекается из области,

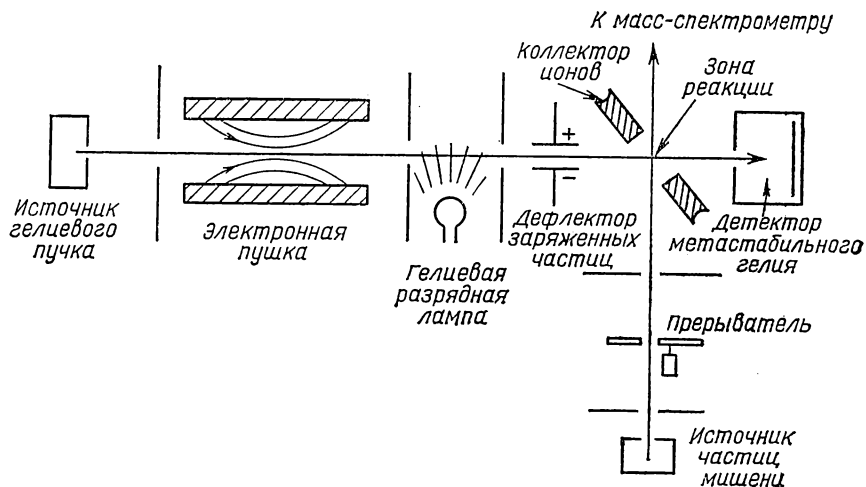


Рис. 5.2. Схематическая диаграмма аппаратуры в методе пересекающихся пучков

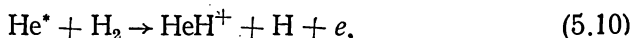
возбуждаемой разрядом. Образующий после электронной пушки пучок содержит атомы гелия в основном и метастабильных 2^3S - и 2^1S -состояниях. Соотношение между количеством 2^3S - и 2^1S -атомов гелия можно изменить, облучая пучок гелиевой лампой. В спектре излучения лампы присутствуют резонансные фотоны, вызывающие переходы $2^3S \rightarrow 2^3P$ и $2^1S \rightarrow 2^1P$. Поскольку высвечивание 2^1P -атомов переводит возбужденные атомы гелия в основное состояние, то облучение гелиевой лампой приводит к разрушению 2^1S -атомов в пучке. Электронная пушка и разрядная лампа создают определенное количество заряженных частиц в пучке. Они удаляются из пучка после прохождения его между обкладками конденсатора.

Таким способом создается тепловой пучок атомов гелия, содержащего примесь метастабильных атомов в 2^3S -состоянии и регулируемое количество примеси атомов в 2^1S -состоянии. Скорость атомов в пучке может регулироваться как источником пучка, так и селектором скоростей, который устанавливается на его пути. Проходя через зону реакции, пучок, содержащий метастабильные атомы, попадает на детектор. Детектором служит металлическая пластина (золотая или стальная). Метастабильные атомы, попадая на пластину, вызывают вторичную эмиссию электронов. По току электронов восстанавливается поток метастабильных атомов в пучке, что позволяет в конечном итоге восстановить абсолютное значение сечения исследуемого процесса.

Атомы или молекулы мишени, с которыми происходит столкновение пучка, содержащего метастабильные атомы, либо формируются в виде пучка, либо находятся под малым давлением в

камере столкновения вместе с детектором метастабильных атомов. В первом случае тепловой пучок атомов или молекул создается обычным образом, модулируется прерывателем и может проходить через селектор, формирующий пучок данной скорости. В зоне реакции находится коллектор ионов, который измеряет полный ток образующихся ионов. Кроме того, образующиеся ионы направляются в масс-спектрометр, что позволяет установить относительный выход для различных каналов реакции.

Рассмотрим другой тип пучковой методики, в которой пучок возбужденных атомов создается перезарядкой ионов на атомах или молекулах мишени. Наиболее удобным для измерения сечений в процессе Пеннинга является метод догоняющих пучков. Продемонстрируем возможности этого метода на примере исследования процесса



которое было выполнено в работе [29]. Пучок метастабильных атомов гелия создается перезарядкой ионов гелия с энергией 4 кэВ. Одновременно с этим создается пучок молекул H_2 путем перезарядки ионов H_2^+ на молекулах водорода. Эти два пучка запускаются в одном направлении, так что один из них «догоняет» другой.

Идея метода догоняющих пучков состоит в следующем. Если скорости частиц в обоих пучках близки, то при относительно небольшом изменении энергии частиц в одном из пучков можно

Т а б л и ц а 5.3. Сечение процесса Пеннинга

| Метастабиль- ный атом | Партнер | | | | | | |
|-------------------------------------|------------------------------------|--|---|----------------|------------|-----------------|--|
| | Ar | Kr | Xe | H | Na | Cs | H ₂ |
| He (2 ³ S) | 7±4 [27, 33—50] | 8,8±0,9 [25, 33, 34, 38, 42—44, 46, 49, 51] | 12±2 [25, 33, 34, 38, 42—44, 46, 48, 51, 52] | 22 [53, 54] | 14 [55] | 6,5 [68, 86] | 2,3±1,4 [25, 27, 33, 34, 38, 42—44, 48, 51, 56] |
| He (2 ¹ S) | 25±10 [27, 33, 34, 45, 46] | 34±20 [4, 27, 33, 46] | 40±30 [33, 34, 26, 46, 52] | 33 [53, 54] | 17 [55] | 22 [68] | 2,7±0,8 [27, 34, 53, 58] |
| Ne (3 ² P ₂) | 3,1±0,8 [25, 35—37, 44, 65, 66] | 1—15 [44, 65, 66] | 12±5 [44, 65, 66] | — | — | — | 0,2—3,5 [25, 38, 44, 66] |

получать весьма малые относительные энергии относительного движения частиц. Тем самым, имея дело с энергиями пучка в килоэлектронвольтовой области энергий, можно исследовать процессы, протекающие при относительной энергии столкновения в доли электронвольт (см. [30]).

Вернемся к рассматриваемому процессу (5.10). Пусть $E_1 = M_1 v^2/2$ — энергия ядер гелия в лабораторной системе координат, M_1 — масса ядра гелия, v — их скорость. Если атомы водорода обладают такой же скоростью, то их энергия в лабораторной системе координат составляет $E_2 = M_2 v^2/2$, где M_2 — масса молекулы водорода. Теперь будем считать, что мы можем менять энергию пучка для молекулярного водорода вблизи E_2 . Если эта энергия составляет $E_2 + \Delta E_2$, то относительная скорость движения пучков равна $\Delta v = \Delta E_2 / M_2 v$, а энергия относительного движения частиц в системе центра инерций составляет:

$$\varepsilon = \frac{\mu \Delta v^2}{2} = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \frac{\Delta E_2}{E_2} \cdot \Delta E_2. \quad (5.11a)$$

Проведем численные оценки. В рассматриваемом эксперименте [29] $E_1 = 4$ кэВ, так что $E_2 = 2$ кэВ. Пусть $\Delta E_2 = 10$ эВ. Тогда энергия частиц в системе центра инерций составляет $\varepsilon = 0,01$ эВ. Принятое значение ΔE_2 вполне приемлемо, ибо разброс по энергиям в пучке ионов гелия и молекулярного водорода менее 1,5 эВ. Таким образом, работая с пучками килоэлектронвольтных энергий в методе догоняющих пучков, можно исследовать процессы,

при тепловых энергиях, 10^{-16} см²

по столкновению

| N ₂ | O ₂ | CO | NO | CO ₂ | N ₂ O | SF ₆ |
|---|--|---|---------------------------------|---|-----------------------------|------------------|
| 5,3±1 [25, 27, 33, 34, 38, 42—44, 48, 50, 57—59] | 14±2 [25, 27, 34, 42, 48, 51, 60] | 8±2 [25, 27, 34, 42, 50, 58, 61] | 17±1 [25, 27, 42, 44, 51] | 51±6 [25, 27, 38, 42, 48, 50, 58, 61] | 36±2 [25, 27, 46, 51] | 28±8 [25, 27] |
| 11±4 [27, 34, 46, 58] | 25±12 [27, 34, 46, 58, 59] | 16±7 [27, 34, 46, 58] | 36±3 [27, 46] | 70±10 [27, 46, 58] | 38 [46] | 53 [27] |
| 1,3—10 [25, 44, 46] | 0,9—25 [66, 67] | 3—11 [44, 66] | 21 [66] | 11 [66] | 25 [66] | 38 [25] |

протекающие при тепловых и более высоких энергиях. Удобным в этом методе является способ регулирования относительной энергии сталкивающихся частиц, которая достигается изменением энергии одного из пучков первоначальных ионов за счет изменения ускоряющего потенциала.

Еще одним удобством метода догоняющих пучков является возможность создания высокой относительной концентрации метастабильных атомов данного сорта в пучке. Это достигается выбором подходящей мишени, перезарядка на которой приводит к преимущественному образованию атомов в заданном метастабильном состоянии. Так, при перезарядке ионов гелия на парах натрия создается пучок атомов гелия, содержащий 94 % метастабильных атомов гелия в 2^3S -состоянии [31]. Метод догоняющих пучков позволил получить большую информацию о сечениях процесса Пеннинга, относящуюся как к зависимости сечения от энергии столкновения, так и к вкладу отдельных каналов процесса и абсолютных значений сечений процесса Пеннинга.

В табл. 5.3 и 5.4 представлены экспериментальные значения сечений пеннинговского процесса при тепловых энергиях. Даются усредненные значения сечений по указанным работам и статистическая погрешность, полученная из обработки результатов этих работ. В тех случаях, когда разброс данных разных измерений велик, приводятся границы измеренных значений. При этом следует отметить сильное расхождение между данными, полученными различными методами. Так, сечение пеннинговского процесса для столкновения $He(2^3S) - Ar$ при комнатной температуре после статистической обработки данных [26, 27, 33, 69] измерений в послесвечении составляет $6,6 \pm 0,8 \text{ \AA}^2$. В то же время использование пучковой методики [45, 46] дает для сечения этого процесса при скорости столкновения, совпадающей со средней тепловой скоростью, значение $19 \pm 3 \text{ \AA}^2$. Такое расхождение между разными методиками трудно объяснить разным способом усреднения сечения по скоростям, хотя такая операция, несомненно, приводит к отличию результатов в силу резкой зависимости сечения рассматриваемого процесса от скорости (см. рис. 5.5).

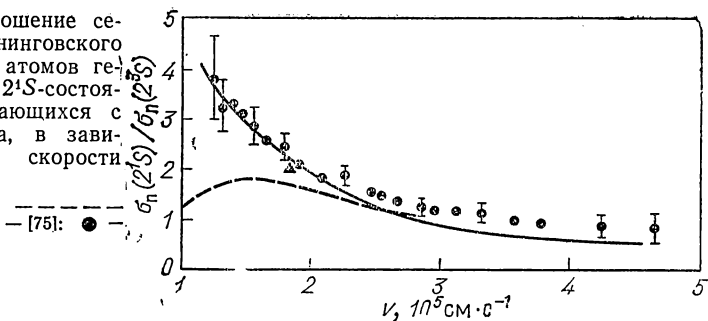
Таблица 5.4. Сечения процесса Пеннинга при температуре 500—600 К, 10^{-15} см^2

| Партнер по столкновению | Метастабильный атом | | | |
|-------------------------|---|---------------------------|----------------|----------------|
| | He (2^3S) | Ne (3P_2) | Ar (3P_2) | Kr (3P_2) |
| Zn | $3,6 \pm 0,7$ [64, 158, 159] | 4,2 [64] | 5,3 [64] | 9,3 [64] |
| Cd | $7,2 \pm 2,5$ [64, 158, 159] $2,6$ [63]* | $4,6$ [64] $2,3$ [63]* | $6,5$ [64] | 11 [64] |

* Измеренное сечение отвечает образованию иона в основном состоянии.

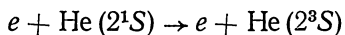
Рис. 5.3. Отношение сечений пеннинговского процесса для атомов гелия в 2^3S и 2^1S -состояниях, сталкивающихся с атомом аргона, в зависимости от скорости столкновения.

эксперимент:
[72]: \blacktriangle — [74];
[76]



Особый интерес вызывает сравнение сечений пеннинговского процесса с участием одинаковых партнеров столкновения, но для разных метастабильных состояний атома. В первую очередь это относится к метастабильным атомам гелия. В табл. 5.5 и на рис. 5.3 приводятся значения для отношения сечений пеннинговского процесса, если в первом случае метастабильный атом гелия находится в 2^1S -состоянии, во втором — в 2^3S -состоянии. Обычно в источнике метастабильных атомов гелия находится смесь атомов в 2^3S - и 2^1S -состояниях, и возникает отдельная проблема разделения процессов, протекающих с каждым из метастабильных атомов.

Имеется много вариантов решения этой проблемы. Так, в работе Даннинга и Смита [70] сорт метастабильных атомов определялся по разному электронному току, который возникает при попадании метастабильного атома на золотую пластинку. В работе Шмельтекопфа и Фесенфельда [27] для определения сорта метастабильных атомов использовалась большая эффективность процесса



при наличии тепловых электронов. Плотность тепловых электронов регулировалась добавлением примеси SF_6 , к молекулам которой тепловые электроны легко прилипают. В работах [55, 71, 78] отношение сечений рассматриваемых процессов определялось по спектру электронов ионизации. Последний метод обладает дополнительными преимуществами, позволяя установить искомую величину для каждого электронного состояния образующегося иона в отдельности. Так, в работе Чермака [78] было определено, что в процессе Пеннинга при столкновении метастабильного атома гелия с молекулой HCl отношение сечений для синглетного и триплетного состояний гелия составило 0,37 для образующегося $X^2\Pi$ -состояния иона HCl^+ и 0,32, если ион образуется в возбужденном $A^2\Sigma^+$ -состоянии. При участии молекулы COS это отношение составляет 0,65, если ион COS^+ образуется в основном $X^2\Pi$ электронном состоянии, 0,78 для состояния иона $B^2\Sigma^+$ и 0,48, если ион образуется в состоянии $C^2\Sigma^+$.

Таблица 5.5. Отношение сечений пеннинговского процесса для метастабильных столкновения и для разных

| Ar | Kr | Xe | Н | Na | K | Cs | H ₂ |
|--------------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------------|
| 3,1 [27] | 3,6 [27] | 3,7 [27] | 1,5 | 1,2 [55] | 1,1 [55] | 3,4 [68] | 1,5 [27] |
| 8,3 [33] | 6,2 [27] | 7,4 [27] | [53, 54]* | | | | 0,65 [34] |
| 1,3 [45] | 1,3 [70] | 1,3 [70] | | | | | 0,87 [53] |
| 1,34 [46] | 1,5 [71] | 1,6 [71] | | | | | 0,67 [70] |
| 1 [69] | | 0,9 [52] | | | | | 0,57 [71] |
| 1,1 [70, 71] | 2,4 [72] | 2,4 [72] | | | | | 0,89 [73] |
| 1,7 [72, 78] | | | | | | | 1,4—1,7 [77] |

* Энергия столкновения 0,37 эВ.

Следует отметить большой разброс в значениях отношения сечений пеннинговского процесса при участии метастабильных атомов гелия в 2^1S - и в 2^3S -состояниях (табл. 5.5). Видимо, отдельные экспериментальные методы детектирования метастабильных атомов гелия характеризуются большой погрешностью. На рис. 5.3 представлена зависимость для отношения сечения пеннинговского процесса при участии $He(2^1S) + Ar$ к сечению процесса с участием $He(2^3S) + Ar$ от скорости столкновения частиц.

§ 5.3. Зависимость сечения процесса Пеннинга от скорости сталкивающихся частиц

Рассмотрим механизм пеннинговского процесса. На рис. 5.4 представлены молекулярные термы, между которыми происходит переход при пеннинговском процессе. На основании этих термов можно составить физическую картину пеннинговского процесса.

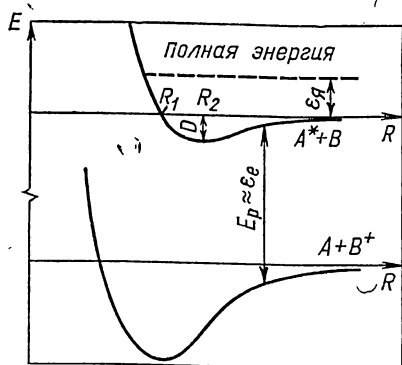


Рис. 5.4. Молекулярные термы при процессе Пеннинга

Уровень энергии квазимолекулы, составленной из сталкивающихся частиц в процессе Пеннинга (5.1), расположен в непрерывном спектре, ибо по определению процесса Пеннинга энергия возбуждения метастабильного атома превышает потенциал ионизации его партнера. Поэтому составленная из сталкивающихся частиц квазимолекула находится в АИ-состоянии и скорость ее распада связана с шириной $\Gamma(R)$ этого АИ-уровня при заданном расстоянии R между ядрами (см. рис. 5.4). Поскольку ширина уровня определяется взаимодействием сталкивающихся частиц, то она резко

атомов гелия, находящихся в 2^1S - и 2^3S -состояниях, при тепловых энергиях партнеров по столкновению

| N_2 | O_2 | CO | NO | CO_2 | N_2O | SF_6 |
|---------------------------------------|-----------------------|---|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------|----------|
| 2,4 [27] [34, 55, 70] 1,35 [46] | 2,8 [27] 1,46 [46] | 3,1 [27] 1,29 [46] 0,9 [70] 1,0 [73] | 1,8 [27] 0,99 [46] 0,9 [70] | 1,9 [27] 0,93 [46] 0,90 [78] | 1,23 [46] 0,90 [78] | 2,5 [27] |

возрастает при сближении атомов, так что распад в основном совершается при наименьших расстояниях сближения, где между сталкивающимися частицами действуют силы отталкивания [79, 80].

Вероятность ионизации в результате соударения с прицельным параметром ρ согласно формуле (5.4) равна

$$P_i(\rho) = 1 - \exp \left[- \int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma(R) dt \right], \quad (5.116)$$

так как $\Gamma(R)$ — вероятность распада АИ-уровня квазимолекулы в единицу времени.

Особенность процесса Пеннинга связана с тем, что для большинства исследованных случаев сечения пеннинговского процесса значительно ниже газокINETического сечения столкновения частиц [81]. Для демонстрации этого факта в табл. 5.6 представлены значения вероятности ионизации при столкновении метастабильного атома гелия с некоторыми атомами и молекулами. Приведенные данные подтверждают указанную точку зрения.

Учитывая указанный факт, при невысоких скоростях столкновения сечение пеннинговского процесса согласно Бейтсу, Беллу и

Таблица 5.6. Сечение эффекта Пеннинга и вероятность ионизации при тесном соударении для метастабильного 2^3S -состояния атома гелия при тепловых энергиях [42]

| Партнер | Сечение ионизации, \AA^2 | Вероятность ионизации | Партнер | Сечение ионизации, \AA^2 | Вероятность ионизации |
|---------|-----------------------------------|-----------------------|---------|-----------------------------------|-----------------------|
| Ar | 7 | 0,11 | N_2 | 5 | 0,07 |
| Kr | 8 | 0,12 | CO | 8 | 0,12 |
| He | 11 | 0,15 | O_2 | 15 | 0,23 |
| H_2 | 1,5 | 0,03 | NO | 16 | 0,24 |

Кингстону [82] можно представить в виде

$$\sigma_{\pi} = f_w P_i \sigma_{\text{захв}}. \quad (5.12)$$

Здесь $\sigma_{\text{захв}}$ — сечение захвата метастабильного атома сталкивающейся с ним частицей; P_i — вероятность ионизации при сближении сталкивающихся частиц; f_w — вероятность того, что данный процесс разрешен по полному электронному спину системы, составленной из сталкивающихся атомов (например, в случае столкновения двух метастабильных атомов гелия $\text{He}(2^3S) + \text{He}(2^3S)$ процесс ионизации запрещен при полном спине 2, ибо полный электронный спин в конечном канале $\text{He} + \text{He}^+ + e$ равен 0 или 1; вероятность того, что полный электронный спин системы в рассматриваемом случае составляет 0 или 1, равна $f_w = \frac{4}{9}$).

Формула (5.12) описывает такую физическую ситуацию, когда ионизация имеет место при сильном сближении сталкивающихся частиц, а это сближение осуществляется за счет захвата сталкивающихся частиц в потенциале притяжения, действующего между ними. Тогда вероятность ионизации, протекающей при малых расстояниях между частицами по сравнению с прицельным параметром столкновения, можно считать не зависящей от прицельного параметра столкновения. Это и оправдывает формулу (5.12) в рассматриваемом случае.

Получим более общее выражение для сечения пеннинговского процесса, учитывая, что вероятность ионизации при каждом столкновении частиц много меньше единицы. При этом мы будем опираться на работы [83, 84]. Малая вероятность ионизации позволяет провести разложение в формуле (5.11), представив ее в виде

$$P_i = \int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma dt = \frac{2}{v} \int_{r_0}^{\infty} \frac{\Gamma(R) dR}{\sqrt{1 - \frac{\rho^2}{R^2} - \frac{U(R)}{E}}}, \quad (5.13)$$

где $r_0(\rho)$ — расстояние наибольшего сближения ядер; $U(R)$ — потенциал взаимодействия частиц; v — относительная скорость соударения; E — энергия частиц в системе центра инерций.

Отсюда находим для сечения процесса Пеннинга $\sigma_{\pi} = f_w \int_0^{\infty} 2\pi \rho d\rho P_i(\rho)$, подставляя в эту формулу выражение для P_i и меняя в полученном двойном интеграле пределы интегрирования [83, 84]:

$$\sigma_{\pi} = \frac{4\pi f_w}{v} \int_{R_0}^{\infty} R^2 \Gamma(R) \sqrt{1 - \frac{U(R)}{E}}, \quad (5.14)$$

где R_0 — расстояние наибольшего сближения при нулевом прицельном параметре $U(R_0) = E$.

Отметим, что проведенное при получении формулы (5.14) изменение последовательности интегрирования опиралось на одно-

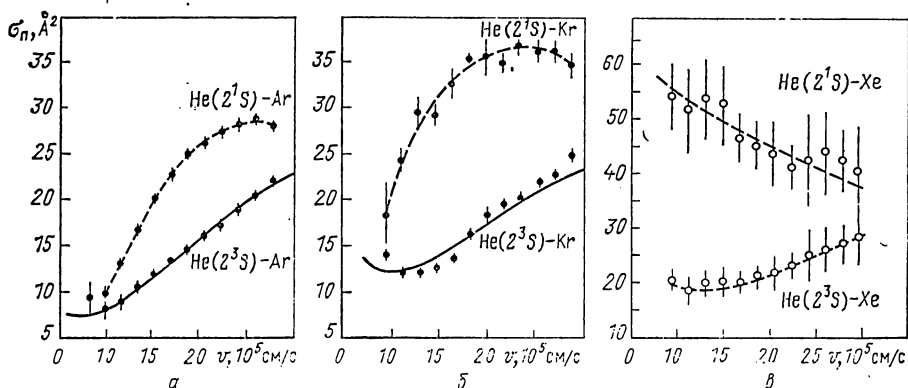


Рис. 5.5. Зависимость сечения пеннинговского процесса [72] для столкновения метастабильного атома гелия в 2^3S -состоянии (нижние кривые) и 2^1S -состояния (верхние кривые) с атомами аргона (а), криптона (б) и ксенона (в) от скорости столкновения

значную связь между расстоянием наибольшего сближения ядер r_0 и прицельным параметром столкновения ρ . Поэтому данная формула справедлива, если процесс в основном протекает в отталкивательном потенциале взаимодействия атомов в начальном канале. Она неприменима в случае, когда данный процесс определяется захватом сталкивающихся частиц. При этом в рассматриваемой области энергий имеет место монотонный рост сечения пеннинговского процесса с увеличением энергии столкновения частиц. Действительно, с увеличением энергии столкновения достигаются более близкие расстояния между частицами, где из-за большей ширины АИ-уровня ионизация протекает с большей вероятностью. На рис. 5.5 представлены зависимости от скорости столкновения для сечения пеннинговского процесса при столкновении метастабильных атомов гелия с атомами инертных газов [72]. Как видно, при тепловых скоростях столкновения для этих частиц осуществляется описанный выше случай.

В пределе высоких скоростей столкновения, для которых с ростом энергии столкновения значение $R_0^2 \Gamma(R_0)$ уменьшается, сечение пеннинговского процесса определяется прямолинейными траекториями. Для таких столкновений нижний предел интегрирования можно заменить нулем и пренебречь потенциалом взаимодействия частиц по сравнению с энергией столкновения. Тем самым формула (5.14) преобразуется к виду

$$\sigma_{\pi} = \frac{4\pi}{v} f_w \int_0^{\infty} R^2 \Gamma(R) dR, \quad (5.15)$$

т. е. сечение пеннинговского процесса обратно пропорционально скорости столкновения. Такая зависимость сечения пеннинговского

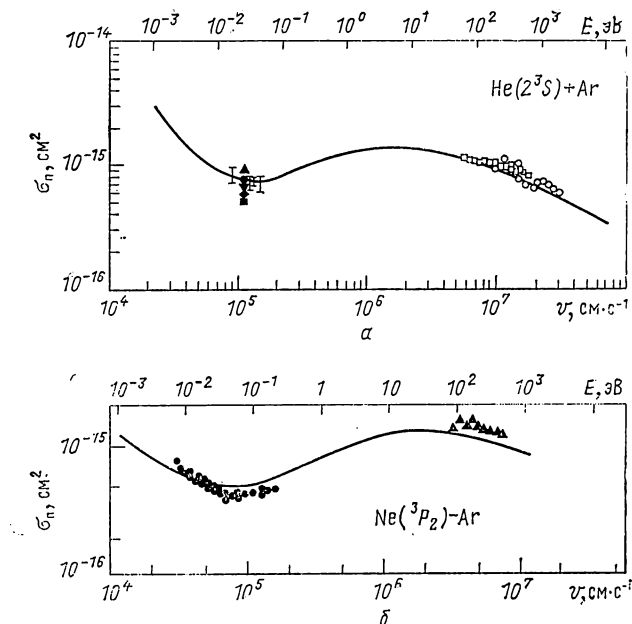


Рис. 5.6. Зависимость сечения процесса Пеннинга от скорости соударения частиц: a — $\text{He}(2^3S) + \text{Ar}$: — расчет [87]; I — эксперимент [80]; \square — эксперимент [85, 89]; остальное табл. 5.4; b — $\text{Ne}(^3P_2) - \text{Ar}$: — расчет [87]; \bullet — эксперимент [90–92]; \blacktriangle — эксперимент [85]

процесса от скорости столкновения подтверждается экспериментом [85, 86] (рис. 5.6).

Как видно, важной характеристикой, определяющей сечение пеннинговского процесса, является ширина АИ-уровня $\Gamma(R)$ для начального канала реакции. Эта величина в соответствующих единицах совпадает с частотой распада уровня квазимолекулы при фиксированном расстоянии между ядрами. Поскольку частота распада АИ-уровня обусловлена взаимодействием валентных элек-

Таблица 5.7. Ширина АИ-уровня системы $\text{He}(2^3S) + \text{Ar}$ и параметры при аппроксимации ширины зависимостью $\Gamma(R) = A \exp(-\alpha R)$

| Данные | Литература | Параметры $\Gamma(R)$ | | Значения $\Gamma(R)$ | | |
|--------------|------------|-----------------------|----------|----------------------|------------|------------|
| | | A | α | $R=4$ | $R=5$ | $R=6$ |
| эксперимента | [72] | $3,3 \cdot 10^3$ | 2,56 | 0,12 | $9,1^{-3}$ | $6,9^{-4}$ |
| | [75] | $7,4 \cdot 10^3$ | 2,80 | 0,10 | $6,1^{-3}$ | $3,7^{-4}$ |
| | [76] | $4 \cdot 10^3$ | 2,78 | 0,06 | $3,7^{-3}$ | $2,3^{-4}$ |
| | [100] | $5,3 \cdot 10^3$ | 2,80 | 0,07 | $4,4^{-3}$ | $2,7^{-4}$ |
| | [101] | $1,2 \cdot 10^3$ | 2,64 | 0,03 | $2,2^{-3}$ | $1,6^{-4}$ |
| теории | [87] | 1 | 1,50 | $2,5^{-3}$ | $5,5^{-4}$ | $1,2^{-4}$ |

тронов сталкивающихся частиц, то ширина $\Gamma(R)$ резко убывает с увеличением расстояния между ядрами. В табл. 5.7 представлены параметры $\Gamma(R)$, аппроксимирующие ее в области расстояний, ответственных за ионизацию при пеннинговском процессе при участии $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{Ar}$, а также значения этой величины в указанной области расстояний. Эти данные получены при обработке соответствующих экспериментальных данных.

Конкретные расчеты константы пеннинговского процесса, позволяющие определить как промежуточный результат ширину АИ-уровня квазимолекулы и потенциал взаимодействия частиц при разных расстояниях между ядрами, выполнены в работах [87, 88, 93—99, 106]. Наибольшие трудности представляет определение ширины АИ-уровня квазимолекулы в той области расстояний между ядрами, где ее значение невелико. Ширина АИ-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. 5.7 приведена зависимость ширины АИ-состояния $\Gamma(R)$ от расстояния между ядрами для простейшего процесса Пеннинга $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{H}$. Эта ширина рассчитана в работах [82, 88, 98, 102] и определена в работе [103] из обработки эксперимента. По степени совпадения результатов разных работ можно судить о возможностях теории.

Пользуясь представленной информацией, проанализируем зависимость сечения пеннинговского процесса от скорости столкновения и константы скорости этого процесса от температуры. Формулы (5.12) и (5.14) описывают две предельные физические ситуации. В первой из них ионизация при пеннинговском процессе определяется захватом сталкивающихся частиц в потенциале притяжения. Во второй область расстояний между сталкивающимися частицами, отвечающая притяжению, не вносит вклада в сечение процесса. Если энергия столкновения частиц в пеннинговском процессе E много меньше глубины потенциальной ямы D , отвечающей взаимодействию сталкивающихся частиц, то сечение процесса дается формулой (5.12). В этом случае динамика столкновения такова, что при прицельном параметре столкновения $\rho \leq \rho_{\text{захв}}$ ($\rho_{\text{захв}}$ — прицельный параметр столкновения, начиная с которого осуществляется сильное сближение частиц) расстояние наибольшего сближения частиц r_0 близко к $r_{\text{мин}}$ — расстоянию между

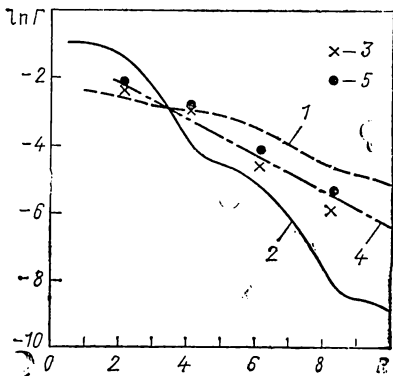


Рис. 5.7. Зависимость ширины АИ-состояния квазимолекулы $\text{He}(2^3\text{S})-\text{H}$ от межядерного расстояния:

расчет: --- [82]; — [88];
× — [98]; ····· [102]. Обработка
эксперимента: ● — [103]

частицами, при котором потенциал взаимодействия между ними обращается в нуль [$U(r_{\text{мин}})=0$]. При $\rho > \rho_{\text{захв}}$ расстояние наибольшего сближения оказывается масштаба прицельного параметра столкновения. Поскольку при $E \ll D$ имеем $r_{\text{мин}} \ll \rho_{\text{захв}}^*$, то при прицельных параметрах, меньших $\rho_{\text{захв}}$, процесс ионизации практически не зависит от прицельного параметра столкновения и энергии столкновения частиц. При $\rho > \rho_{\text{захв}}$ взаимодействие между частицами, определяющее переход, слабое, так что эта область прицельных параметров не вносит вклада в сечение. Поэтому сечение пеннинговского процесса в рассматриваемой области энергий $E \ll D$ определяется формулой (5.12), причем зависимость этого сечения от энергии столкновения такая же, как и для сечения захвата сталкивающихся частиц.

Указанная зависимость сечения пеннинговского процесса от скорости подтверждается экспериментальными данными. Так, в работах [90—92] измерялась зависимость сечения пеннинговского процесса от скорости столкновения метастабильного атома неона $\text{Ne}(^3P_2)$ с атомами аргона, криптона и ксенона в области скоростей столкновения $v = (0,32 \div 1,7) \cdot 10^5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ (энергия столкновения меньше 0,3 эВ). В соответствии с полученными результатами сечение пеннинговского процесса аппроксимируется зависимостью v^{-s} , где показатель $s=0,62$ в случае столкновения с атомом аргона, $s=0,73$ для столкновения с атомом криптона и $s=0,87$ для столкновения с атомом ксенона. Отметим, что для дальнего действия взаимодействия $U = -CR^{-6}$ этот показатель s должен быть равен 0,67.

Рассмотрим другой предельный случай, когда ионизация происходит в области отталкивательного потенциала между сталкивающимися частицами. Используем формулу (5.14) для сечения пеннинговского процесса. Будем считать, что наиболее резкая функция в подынтегральном выражении этой формулы $\Gamma(R)$. Разлагая остальные сомножители вблизи точки поворота, получаем

$$\sigma_{\text{и}} = f_w \frac{2\pi^{3/2}}{v\alpha^{3/2}} \sqrt{\frac{|U'(R_0)|}{E}} R_0^2 \Gamma(R_0), \quad (5.16)$$

* В частности, для употребительного модельного потенциала взаимодействия частиц $U(R) = -2D(R/R_0)^6 + D(R/R_0)^{12}$ при $E \ll D$ имеем $r_{\text{мин}}/\rho_{\text{захв}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{E}{D}\right)^{1/6}$.

Далее, расстояние наименьшего сближения частиц для этого потенциала составляет $r_0 = r_{\text{мин}} \left(1 - \frac{E}{24D} + \frac{E}{24D} \frac{\rho^2}{r_{\text{мин}}^2}\right)$, а расстояние наибольшего сближения частиц при прицельном параметре столкновения $\rho_{\text{захв}}$ равно

$$r_0^{\text{захв}} = \sqrt{\frac{2}{3}} \rho_{\text{захв}} = \sqrt{2} \left(\frac{D}{E}\right)^{1/6} r_{\text{мин}} \gg r_{\text{мин}}.$$

где $\alpha = -\frac{d \ln \Gamma}{dR} \Big|_{R=R_0}$; $E = U(R_0)$ и полученная формула справедлива при условии $\alpha R_0 \gg 1$. Формула (5.16) характеризует рост сечения пеннинговского процесса с увеличением энергии столкновения. Действительно, при увеличении энергии столкновения на dE относительное изменение сечения за счет последнего сомножителя составляет $\frac{d\sigma_{\pi}}{\sigma_{\pi}} \sim \frac{d \ln \Gamma}{dR} dR_0 \sim \alpha dR_0$. Считая, что потенциал взаимодействия частиц заметно изменяется при изменении расстояния между частицами на величину, сравнимую с ним, т. е. $|U'(R_0)| \sim \sim U(R_0)/R_0 \sim E/R_0$, имеем из условия $E = U(R_0)$ соотношение $dE \sim E dR_0/R_0$. Это дает, что относительное изменение сечения (5.16) за счет последнего сомножителя равно по порядку величины $d\sigma_{\pi}/\sigma_{\pi} \sim \alpha R_0 dE/E$. При условии $\alpha R_0 \gg 1$ это превышает относительное изменение сечения за счет других параметров, которые масштаба dE/E . Тем самым в области параметров $\alpha R_0 \gg 1$ сечение пеннинговского процесса монотонно возрастает с ростом энергии. Оно имеет максимум при $\alpha R_0 \sim 1$. Последнее соотношение для энергии столкновения удобно представить в виде

$$U\left(\frac{1}{\alpha}\right) \sim E. \quad (5.17)$$

Проведенный анализ позволяет построить зависимость сечения пеннинговского процесса от энергии столкновения, представленную схематично на рис. 5.8. Область 1 отвечает области энергий столкновения $E \ll D$ и описывается формулой (5.12). Минимум сечения отвечает энергии столкновения $E \sim D$. В области 2 сечение пеннинговского процесса дается формулой (5.16). Оно определяется отталкивательной частью потенциала взаимодействия, причем $d \ln \Gamma(R_0)/d \ln R_0 \gg 1$. Максимум сечения соответствует условию $d \ln \Gamma(R_0)/d \ln R_0 \sim 1$, которое совпадает с (5.17). В области 3 основной вклад в сечение вносят столкновения с прямолинейными траекториями, причем сечение определяется формулой (5.15). Как видно, представленные на рис. 5.6 сечения конкретных пеннинговских процессов имеют тот же вид.

Необходимо выяснить, какая часть кривой рис. 5.8 отвечает протеканию пеннинговского процесса при тепловых энергиях. Как следует из рис. 5.4, в случае пеннинговского процесса при столкновении метастабильных атомов гелия с атомами процесс проис-

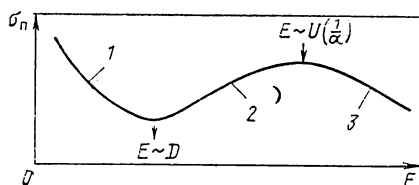


Рис. 5.8. Схематичный вид сечения пеннинговского процесса

ходит в основном на отталкивательной части потенциала взаимодействия (участок 2 на рис. 5.8). Это соответствует росту сечения пеннинговского процесса с ростом энергии столкновения или температуры. Другой результат дает расчет Олсона (см. рис. 5.5, а) и измерения Джонеса и Робертсона [80] константы скорости пеннинговского процесса $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{Ag}$ в области температур 100—600 К. Согласно этим данным при тепловых энергиях столкновения соответствуют области минимума сечения пеннинговского процесса (см. рис. 5.8).

Однако дополнительный анализ экспериментальных данных для процесса $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{Ag}$ свидетельствует о том, что минимум сечения должен наблюдаться при гораздо более низких энергиях столкновения. Действительно, глубина ямы для потенциала взаимодействия $\text{He}(2^3\text{S}) - \text{Ag}$, полученная из обработки экспериментальных данных [74, 76, 100], находится в интервале 4—15 мэВ. При этих же энергиях следует ожидать и минимум сечения для рассматриваемого пеннинговского процесса. В частности, расчет [76] с использованием параметров потенциала взаимодействия, полученных из обработки экспериментальных данных, дает, что минимальное сечение пеннинговского процесса $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{Ag}$ ожидается при энергии столкновения 10 мэВ (100 К).

Такая же ситуация имеет место и при столкновении метастабильных атомов гелия с молекулами. Например, в работе Чера и Холлингсворза [104], где по пространственной зависимости излучения молекулярного иона в потоке газа было найдено, что константа скорости дезактивации $\text{He}(2^3\text{S})$ в азоте, кислороде, угарном и углекислом газах зависит от температуры газа по закону $k_{\pi} \sim T^{1 \pm 0.5}$. Согласно измерениям И. П. Богдановой и В. Д. Марусина [105] сечение процесса Пеннинга $\text{He}(2^1\text{S}) + \text{Ar}$ изменяется от 3,5 до 10 Å² при изменении температуры от 120 до 575 К, а при соударении $\text{He}(2^1\text{S})$ с атомом ксенона сечение процесса Пеннинга изменяется от 38 до 54 Å² в области температур 200—575 К.

На рис. 5.9 представлены температурные зависимости для константы скорости пеннинговского процесса при столкновении метастабильного атома гелия с атомами и молекулами. Эти данные также подтверждают вывод о том, что рассмотренные сечения растут с температурой, т. е. в случае пеннинговского процесса при столкновении метастабильных атомов гелия в 2^3S - и 2^1S -состояниях с атомами и молекулами при тепловых энергиях ионизация в основном протекает в отталкивательной области взаимодействия частиц.

Другая ситуация имеет место при тепловых столкновениях метастабильного $^3\text{P}_2$ -атома неона с более тяжелыми атомами инертных газов [90—92] (см. рис. 5.6, б). В этих случаях σ_{π} убывает с ростом энергии столкновения (участок 1 на рис. 5.8) и ведет себя подобно сечению захвата в дальнедействующем потенциале взаимодействия при столкновении атомов [см. формулу (5.12)].

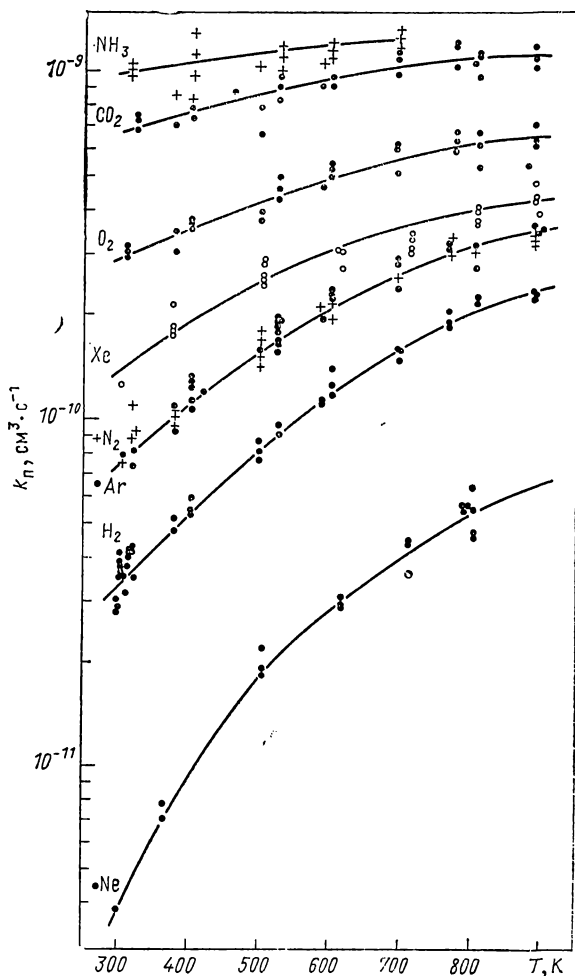


Рис. 5.9. Константа скорости пеннинговского процесса при столкновении метастабильного 2^3S -атома гелия с атомами и молекулами [48]

Представляет интерес выражение для константы скорости пеннинговского процесса, протекающего в газе с максвелловским распределением сталкивающихся частиц по энергиям. Особенно простой вид имеет эта величина в случае, когда процесс происходит в области расстояний, где сталкивающиеся частицы отталкиваются (области 2, 3 на рис. 5.8). Используя формулу (5.14) для σ_p , усредняя константу скорости пеннинговского процесса по максвелловскому распределению частиц, получаем после изменения порядка интегрирования в выражении для константы скорости

процесса:

$$k_{\pi} = \langle v\sigma_{\pi} \rangle \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi} T^{3/2}} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{T}\right) E^{1/2} dE v \sigma_{\pi} =$$

$$= 4\pi f_w \int_0^{\infty} R^2 \Gamma(R) \exp\left[-\frac{U(R)}{T}\right] dR. \quad (5.18)$$

Формула (5.18) 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 $N_a 4\pi R^2 dR \exp\left[-\frac{U(R)}{T}\right]$, где N_a — плотность атомов примеси. Частота пеннинговского процесса при расстоянии R между ними равна $f_w \Gamma(R)$, так что усредненная по расстоянию между ядрами частота пеннинговского процесса.

$$N_a k_{\pi} = N_a \int_0^{\infty} 4\pi R^2 dR \exp\left[-\frac{U(R)}{T}\right] f_w \Gamma(R),$$

что совпадает с полученной ранее формулой (5.18).

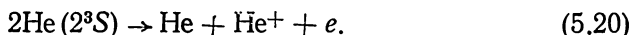
Особый случай представляет собой пеннинговский процесс при столкновении двух возбужденных атомов. При этом ширина АИ-уровня из-за сильного взаимодействия между частицами относительно велика, так что вероятность ионизации при тесном сближении частиц равна единице. Поэтому σ_{π} совпадает с сечением упругого столкновения частиц, приводящих к их сближению. В частности, при малых скоростях столкновения согласно формуле (5.12) [82]

$$\sigma_{\pi} = f_w \sigma_{\text{захв}}. \quad (5.19)$$

При больших энергиях столкновения, когда вероятность ионизации при каждом столкновении становится малой, σ_{π} определяется формулой (5.15), т. е. падает обратно пропорционально скорости столкновения.

Особенностью пеннинговского процесса при столкновении двух возбужденных атомов является монотонная зависимость сечения от энергии столкновения — оно убывает с ростом энергии столкновения (ср. с рис. 5.8).

Среди рассматриваемых процессов наиболее полное экспериментальное исследование относится к столкновению двух метастабильных атомов гелия



Статистическая обработка сечений, измеренных в работах [107—115], дает для этого процесса при температуре 300 К или относительной энергии столкновения 0,033 эВ значение $(10 \pm 1) \cdot 10^{-15}$ см². Вычисление этого сечения по формуле (5.19)

Таблица 5.8. Показатель s в зависимости ($\sigma_{\Pi} \sim v^{-s}$) для столкновения двух метастабильных атомов при невысоких энергиях столкновения

| Сталкивающиеся частицы | Показатель | Литература | Сталкивающиеся частицы | Показатель | Литература |
|------------------------|------------|------------|------------------------|------------|------------|
| He*—He* | 0,76 | [126] | Ag*—Na | 0,67 | [125] |
| He*—Ne* | 0,82 | [119, 124] | Ag*—K* | 0,8 | [127] |

с использованием выражений (5.8), (5.9) для сечения захвата дает [15, 117—119], для сечения ионизации то же значение 10^{-14} см². При этом мы использовали значение постоянной Ван-дер-Ваальса для взаимодействия двух метастабильных атомов гелия $C_6=3300$ [120]. Значение коэффициента f_w в формуле (5.12) для процесса (5.20) равно 4/9, ибо этот процесс запрещен при полном спине сталкивающихся атомов, равном двум.

На рис. 5.10 проведено сравнение измеренных значений константы скорости процесса (5.20) при разных температурах с рассчитанными по формулам (5.12), (5.8). В рассматриваемом случае эти формулы дают

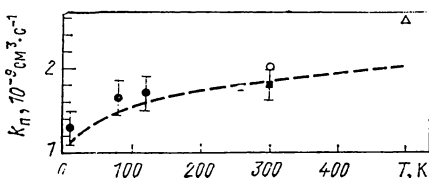
$$\sigma_{\Pi} = \frac{4}{9} \bar{\sigma}_{\text{захв}} = 2,38 \left(\frac{C}{T} \right)^{1/3} = \frac{6,8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2}{T^{1/3}}, \quad (5.21)$$

где температура выражена в градусах Кельвина.

Отметим, что для невысоких энергий столкновения зависимость сечения от энергии столкновения такая же, как у сечения захвата одной частицы другой. Поэтому если аппроксимировать зависимость $\sigma_{\Pi} \sim v^{-s}$ и считать, что захват обусловлен дальнедействующим взаимодействием частиц, то в соответствии с формулой (5.8) имеем $s=2/3$. В табл. 5.8 приведены значения этого показателя, полученные из обработки экспериментальных данных [123—127]. В эту таблицу мы внесли и процесс столкновения Ag*—Na, ибо в силу относительно малой энергии связи электрона в атоме натрия по своей природе он аналогичен процессам, протекающим при участии двух возбужденных частиц. Как видно, используемая простая модель достаточно хорошо описывает реальные ситуации.

Рис. 5.10. Константа скорости пеннинговского процесса $2\text{He}(2^3\text{S}) \rightarrow \text{He}^+ + \text{He} + e$.

Эксперимент: ■ — [108—115]; ● — [107];
 Δ — [121]; пунктир — расчет по формуле (5.21)



§ 5.4. Спектр освобождающихся электронов в процессе Пеннинга

Большую информацию о физике пеннинговского процесса и отвечающих ему характеристиках дает исследование спектра освобождающихся электронов. Эти исследования, начатые Чермаком [128], превратились в отдельное направление, получившее название «пеннинговской спектроскопии». Этому направлению посвящено большое число экспериментальных работ [55, 71, 128—140, 144] и ряд обзоров [141, 142]. Прежде чем представить возможности этого направления и дать его результаты, установим связь между спектром электронов, освобождающихся в процессе Пеннинга, и параметрами этого процесса.

Будем считать, что ширина АИ-уровня квазимолекулы $\Gamma(R)$ мала по сравнению с интересующими нас масштабами энергии. Тогда согласно принципу Франка—Кондона можно считать, что энергия электрона, освободившегося при расстоянии R между ядрами, равна $V(R)$ — разности энергий состояний $A^* + B$ и $A + B^+$ (см. рис. 5.1). Отсюда находим, что вероятность освобождения электрона с энергией, заключенной в интервале от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$, для соударения с заданным прицельным параметром

$$dP_i = d\epsilon \int d \left[1 - \exp \left(- \int_{-\infty}^t \Gamma dt \right) \right] \delta[\epsilon - V(R)].$$

Считая, что вероятность процесса Пеннинга мала, получаем отсюда для сечения процесса, приводящего к освобождению электрона с энергией ϵ :

$$\frac{d\sigma_{\Pi}}{d\epsilon} = \int_0^{\infty} 2\pi\rho d\rho \int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma(R) dt \delta[\epsilon - V(R)].$$

Далее, меняя пределы интегрирования и используя те же операции, что и при выводе формулы (5.11), получаем:

$$\frac{d\sigma_{\Pi}}{d\epsilon} = \frac{4\pi}{v} \int_{R_0}^{\infty} R^2 \Gamma(R) \sqrt{1 - \frac{U(R)}{E}} dR \delta[\epsilon - V(R)]. \quad (5.22)$$

Здесь $d\sigma_{\Pi}$ — сечение пеннинговского процесса, приводящего к освобождению электронов с энергией от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$; E — энергия соударения частиц в системе центра инерций; $U(R)$ — потенциал взаимодействия частиц в начальном состоянии; R_0 — расстояние наибольшего сближения при лобовом ударе; $U(R_0) = E$.

Если проинтегрировать дифференциальное сечение пеннинговского процесса (5.22) по энергиям вылетевшего электрона, то мы придем к формуле (5.14). [Множитель f_w при выводе формулы (5.22) полагали равным единице для упрощения записи.] При этом, как и при выводе формулы (5.14), считаем, что ионизация в процессе Пеннинга в основном имеет место в отталкивательной

области потенциала взаимодействия сталкивающихся частиц. Формулу (5.22) нетрудно обобщить на случай, когда масштабы энергии освободившегося электрона сравнимы с шириной уровня. В этом случае согласно формуле Брейта — Вигнера δ -функцию в формуле (5.22) следует заменить выражением

$$\frac{\Gamma(R)}{2\pi \left\{ [\epsilon - V(R)]^2 + \frac{1}{4} \Gamma^2(R) \right\}}.$$

Будем считать, что глубина ямы в потенциале взаимодействия атомов A^* и B мала по сравнению с тепловой энергией сталкивающихся частиц. Тогда, проделав те же выкладки, что и при выводе формулы (5.15), получим следующее выражение для функции распределения электронов по энергиям:

$$F(\epsilon) = \frac{R_e^2 \Gamma(R_e) \exp[-U(R_e)/T]}{V'(R_e) \int_0^\infty \Gamma(R) R^2 dR \exp[-U(R)/T]}. \quad (5.23)$$

Здесь $F(\epsilon)d\epsilon$ — вероятность того, что электрон освобождается с энергией в интервале от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$; R_e — расстояние между ядрами, при котором освобождается электрон с энергией ϵ : $V(R_e) = \epsilon$. Функция $F(\epsilon)$ нормирована на единицу: $\int F(\epsilon) d\epsilon = 1$.

С помощью формулы (5.23) на основе экспериментального спектра освободившихся 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 наибольшего сближения атомов. На рис. 5.11 приведен спектр электронов, освобождающихся при столкновении метастабильных атомов гелия с атомами аргона и ксенона [138]. На рис. 5.12 представлен спектр электронов, вылетающих при соударении метастабильных атомов гелия с атомами ртути [138]. Как видно, процесс соударения метастабильного атома $He(2^1S)$ относится к первому из указанных случаев, а атома $He(2^3S)$ — ко второму.

Измерение спектра освободившихся электронов позволяет определять состояние продуктов реакции по энергии вылетевших электронов. Так, в табл. 5.9 приведены относительные значения для константы образования иона ртути в соответствующем электронном состоянии при соударении метастабильного атома гелия с атомом ртути [137, 138]. Эти величины характеризуются относительным числом электронов, освобождающихся с данной энергией, которая соответствует рассматриваемому состоянию образующе-

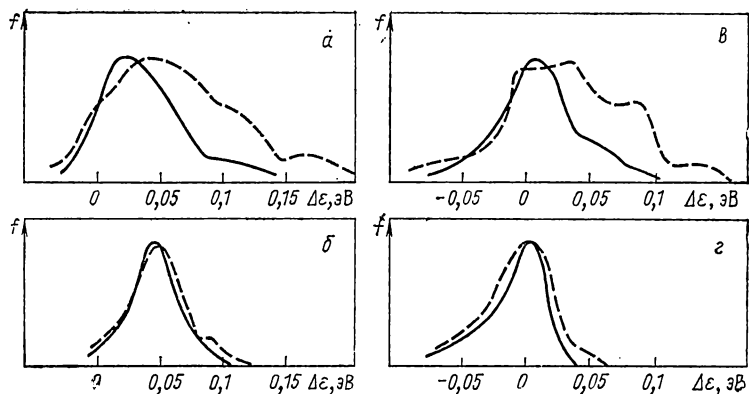


Рис. 5.11. Спектр электронов, освободившихся при столкновении метастабильных атомов гелия с атомами аргона и ксенона [138] ($\Delta\epsilon = \epsilon - E_{\text{возб}} + J$, $E_{\text{возб}}$ — энергия возбуждения метастабильного атома):

а — $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{Ar}$; б — $\text{He}(2^1\text{S}) + \text{Ar}$; в — $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{Xe}$; г — $\text{He}(2^1\text{S}) + \text{Xe}$; — — — — $T = 100 \text{ K}$; — — — — 500 K

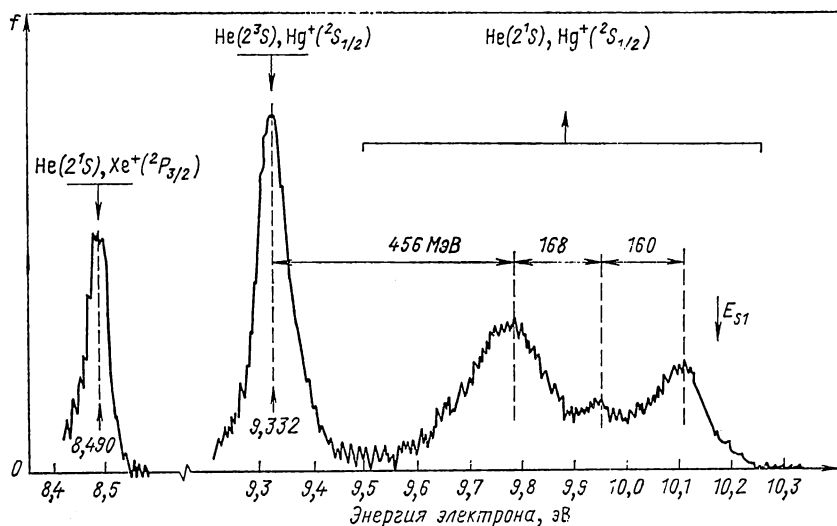


Рис. 5.12. Спектр электронов ионизации в случае соударения метастабильных атомов гелия с атомами ртути

гося 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 освободившихся

Т а б л и ц а 5.9. Относительные константы скорости для процесса Пеннинга при соударении метастабильного атома гелия с атомом ртути, приводящие к заданному конечному состоянию иона ртути

| Состояние метастабильного гелия | | 2^3S | | | | 2^1S | | | |
|--|-----------------------------------|-------------|---------------|--------------------------------|---------------|-----------------------|---------------|--------------------------------|---------------|
| Состояние обра- зующегося иона ртути | Относительное сечение процесса | $^2S_{1/2}$ | $^2D_{5/2}$ | $^2D_{3/2} +$ $+ ^2P_{1/2}$ | $^2P_{3/2}$ | $^2S_{1/2}$ | $^2D_{5/2}$ | $^2D_{3/2} +$ $+ ^2P_{1/2}$ | $^2P_{3/2}$ |
| | | 1 | 0,38 [138] | 0,34 [138] | 0,15 [138] | 1,05 [137, 138] | 1,27 [138] | 0,98 [138] | 0,29 [138] |
| | | | 0,52 [131] | 0,40 [131] | 0,32 [131] | | 1,23 [131] | 0,94 [131] | |

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 этого значения в зависимости от относительного поведения термов сталкивающихся частиц в начальном и конечном состояниях. В табл. 5.10 приведены значения величины $\bar{\epsilon} - E_{\text{возб}} + J$ в некоторых конкретных случаях столкновения метастабильных атомов гелия с атомами [138]. 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 соот-

Т а б л и ц а 5.10. Сдвиг средней энергии электронов в процессе Пеннинга

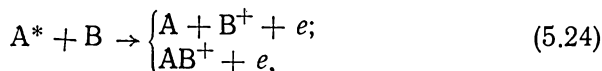
| Состояние метастабильного атома гелия | | 2^1S | | |
|---------------------------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Образующийся ион | | Ar+ ($^2P_{3/2}$) | Kr+ ($^2P_{3/2}$) | Xe+ ($^2P_{3/2}$) |
| Сдвиг 10^{-3} эВ | средней энергии электрона, | +46 | +25 | +5 |

Продолжение табл. 5.10

| Состояние метастабильного атома гелия | | 2^3S | | | |
|---------------------------------------|-----------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Образующийся ион | | Hg+ ($^2S_{1/2}$) | Hg+ ($^2D_{5/2}$) | Hg+ ($^2D_{3/2}$) | Hg+ ($^2P_{3/2}$) |
| Сдвиг электрона, 10^{-3} эВ | средней энергии | —50 | —67 | —83 | —100 |

ношение 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 сравнима с тепловыми энергиями. В табл. 5.11 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 (5.24). 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.

Современные экспериментальные методы исследования пеннинговского процесса позволяют определить даже такие детали про-

Таблица 5.11. Отношение сечения ассоциативной ионизации, отвечающей образованию молекулярного иона, к полному сечению пеннинговского процесса, %

| Метастабильный атом | Партнер | | |
|---------------------|--|--|--------------------------------|
| | Ar | Kr | Xe |
| He (2^3S) | 15 [71, 147] 17 [71]* 14 [146]*** 12 [66]** | 17 [71] 13 [147] 24 [71]* 11 [146]*** | 11 [71] 6 [147] 18 [71]* |
| He (2^1S) | 21 [71] 9 [147] 44 [71]* 4 [66]** | 13 [71] 8 [147] 46 [71]* | 2 [71] 6 [147] 7 [71]* |
| Ne ($^3P_{0,2}$) | 31 [66] 34 [146] | 30 [66] 34 [145] 32 [146] | 24 [66] 23 [145] |

Примечание. Результаты, помеченные одной звездочкой, соответствуют температуре 90 К; двумя звездочками — 600 К, не помеченные — температуре 320—430 К; три звездочки — состояние метастабильности атома не идентифицировалось.

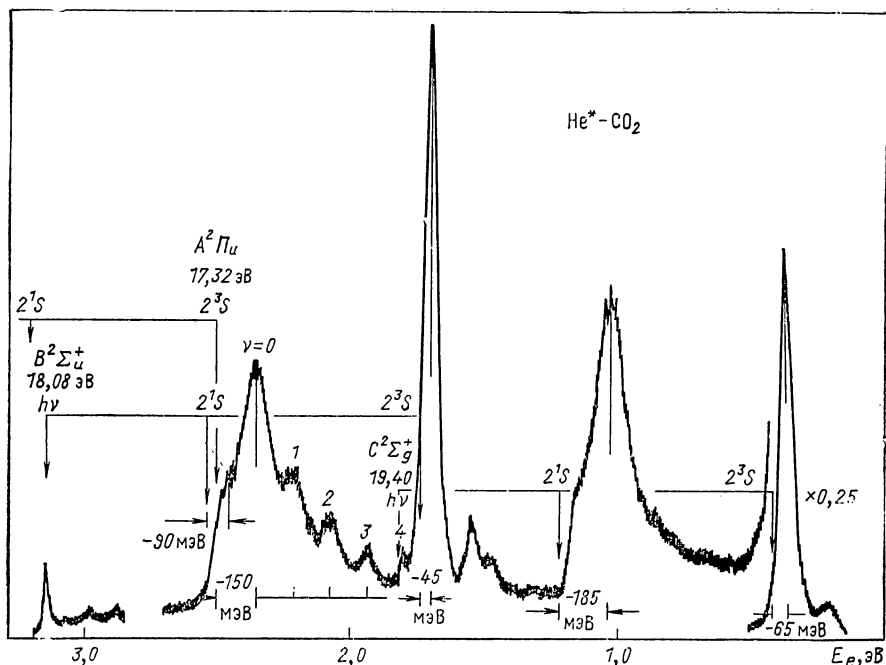


Рис. 5.13. Спектр электронов в процессе Пеннинга с участием метастабильного атома гелия и молекулы углекислого газа

цесса, как распределение электронов ионизации по углам разлета относительно направления скорости соударения. Эти измерения проведены в работах [134, 139, 140] для процесса Пеннинга при столкновении метастабильного атома гелия с атомами и молекулами. Поток метастабильных атомов пропускается через газ со скоростью потока, сравнимой с тепловой скоростью. При этом относительная скорость столкновения метастабильных атомов гелия с более тяжелыми частицами газа определяется скоростью потока. Измеряется энергия электронов, позволяющая установить, при распаде какого метастабильного состояния они образуются, ибо первоначально метастабильные атомы находятся как в 2^3S -, так и в 2^1S -состояниях. Одновременное измерение углового распределения освободившихся электронов устанавливает относительный вид углового распределения при распаде 2^3S - и 2^1S -атомов *.

Представленные данные по спектру освободившихся электронов относились к случаю столкновения метастабильного атома с атомом. При участии молекул спектр электронов ионизации становится сложнее [136, 137, 144, 151], ибо образующиеся ионы могут

* В случае столкновения с атомом аргона, 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 равно 0,6, а при угле вылета 130° — 1,2.

Т а б л и ц а 5.13. Относительная вероятность данного продукта реакции в

| Мишень | NO | | H ₂ | | | N ₂ | |
|--|-----------------|-------------------|-----------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Ион в конечном канале реакции | NO ⁺ | NeNO ⁺ | H ₂ ⁺ | NeH ⁺ | NeH ₂ ⁺ | N ₂ ⁺ | NeN ₂ ⁺ |
| Относительная вероятность выхода иона, % | 99,3 99* | 0,7 1* | 78 78* | 22 20* | 0 2* | 94,1 | 5,9 |

* Результаты со звездочкой получены в работе [55] и соответствуют температуре 30 К;

находиться не только в электронно-возбужденном, но и в колебательно-возбужденном состоянии. На рис. 5.13 в качестве примера такого типа приводится спектр электронов ионизации при столкновении метастабильных атомов гелия с молекулой углекислого газа [144]. Как видно, наряду с резонансами, отвечающими образованию электронно-возбужденного молекулярного иона, наблюдаются слабо выраженные резонансы, соответствующие образованию разных колебательных состояний.

Что касается поляризации освободившихся электронов, то она должна совпадать с поляризацией спинов метастабильных атомов в случае соударения их с атомами или молекулами с нулевым спином [106]. Это утверждение экспериментально [161] подтверждается в процессах столкновения метастабильного ²³S-атома гелия с атомами и молекулами Ar, H₂, N₂, CO₂, N₂O. В случае столкновения метастабильного атома гелия с молекулой CO наблюдаемая поляризация электронов ионизации оказывается ниже первоначальной поляризации метастабильного атома гелия примерно на 30 % (точность измерения поляризации в рассматриваемом эксперименте 10 %).

§ 5.5. Продукты реакции в процессе Пеннинга

Поскольку при протекании процесса Пеннинга происходит заметное изменение электронной энергии сталкивающихся и образующихся атомов, молекул и ионов, то этот процесс может протекать по разным каналам. В данном параграфе мы рассмотрим состояния и структуру частиц, образующихся в результате процесса Пеннинга, и выясним закономерности, связанные с конечным каналом реакции. Некоторые результаты такого рода, полученные из анализа спектра образующихся электронов, представлены в предыдущем параграфе.

Процесс Пеннинга может идти по разным каналам [уравнения (5.1) и (5.2)] с точки зрения сорта образующегося иона. Первый из этих процессов носит название процесса пеннинговской ионизации, второй — процесса ассоциативной ионизации. Обычно при тепловых энергиях столкновения вклад в ионизацию за счет пеннинговской ионизации больше или сравним с вкладом за счет ассо-

процессе Пеннинга с участием метастабильного атома Ne ($^3P_{0,2}$)

| CO | | O ₂ | | CO ₂ | | N ₂ O | | | |
|------|-------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------|-----|-----|---------------------|
| CO+ | NeCO+ | O ₂ ⁺ | NeO ₂ ⁺ | CO ₂ ⁺ | NeCO ₂ ⁺ | N ₂ O+ | NO+ | O+ | NeN ₂ O+ |
| 92,5 | 7,5 | 99,7 | 0,3 | 99,4 | 5,6 | 76 | 17 | 6,3 | 0,7 |

результаты без звездочки получены в работе [66] для температуры газа 435 К.

Т а б л и ц а 5.14. Относительная вероятность данного канала реакции для процесса A ($^3P_{0,2}$) + NO

| Метастабильный атом А | | Ar | Kr |
|-------------------------------|------|------------------------|--------------------------|
| Ион в конечном канале реакции | NO+ | 81 [55]* | 74 [55]* |
| | | 81 [66]* ² | 64 [66]* ² |
| | | 80 [130]* ³ | 98 [130]* ³ |
| | | 82 [150]* ³ | 65 [150]* ³ |
| | ANO+ | 80 [150]* ⁴ | 80 [150]* ⁴ |
| | | 19 [55]* | 26 [55]* |
| | | 19 [66]* ² | 36 [66]* ² |
| | | 20 [130]* ³ | 1, 5 [130]* ³ |
| | | 18 [150]* ³ | 35 [150]* ³ |
| | | 20 [150]* ⁴ | 20 [150]* ⁴ |

* Температура газа 320 К; ** Температура газа 435 К; ** Температура газа 300 К; **4 Температура газа 600 К.

циативной ионизации. Это следует из табл. 5.11—5.15, где приведены относительные вероятности образования различного сорта ионов для ряда конкретных процессов Пеннинга.

Данные, представленные в табл. 5.11—5.15, измеряются двумя способами. Один из них использует пеннинговскую электронную спектроскопию и позволяет определить сорт ионов по энергии освобождающихся электронов [55, 71, 130]. Другой способ использует масс-спектрометрическую методику [66, 146—155, 157] и позволяет определить относительный выход данного иона

Т а б л и ц а 5.15. Относительный выход ионов, %, для процесса Пеннинга $\text{He}^* + \text{H}_2\text{O}, \text{D}_2\text{O}$ (He^* — смесь метастабильных [157] атомов в 2^3S -и 2^1S -состояниях, температура 340 К)

| Мишень | | H ₂ O | D ₂ O |
|-------------------------------|---|------------------|------------------|
| Ион в конечном канале реакции | H ₂ O ⁺ , D ₂ O ⁺ | 78 | 76 |
| | OH ⁺ , OD ⁺ | 17,8 | 19,3 |
| | H ⁺ , D ⁺ | 3,1 | 3,1 |
| | HeH ⁺ , HeD ⁺ | 0,7 | 0,5 |
| | HeO ⁺ | 0,2 | — |

либо абсолютное значение сечения или константы скорости пеннинговского процесса при данном сорте образующегося иона.

В табл. 5.12 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 [148, 149]. 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 дейтоны может быть объяснено следующим образом [149]. Энергия диссоциации иона HeH_2^+ мала ($\sim 0,2$ эВ), так что колебательное движение протонов в нем почти такое же, что и у иона H_2^+ . Ион HeH^+ может стать продуктом реакции $\text{He}^+ + \text{H}_2$, если частицы He и H_2^+ в конечном канале реакции окажутся связанными и если ион H_2^+ находится 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 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 [154], 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 (5.18) константа скорости 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: $\sigma_{D_2}/\sigma_{H_2} = 1,22$, а $\sigma_{HD}/\sigma_{H_2} = 1,13$, где индекс внизу указывает, какая молекула ионизуется в результате пеннинговского процесса. Проведенные измерения при одинаковых условиях дают [154] $\sigma_{D_2}/\sigma_{H_2} = 1,15 \pm 0,05$, $\sigma_{HD}/\sigma_{H_2} = 1,03 \pm 0,05$. Расхождение между теоретическим и экспериментальным результатами объясняется разным распределением по расстояниям между ядрами в молекулах H_2 , HD , D_2 .

На основании проведенного анализа можно сделать вывод, что зависимость характеристик процесса Пеннинга от изотопного состава молекул. Это утверждение демонстрируется данными, сокогда изотопный состав молекул существенно влияет на энергетические параметры процесса. В случае, когда процесс протекает вдали от порога, параметры процесса мало зависят от изотопного состава молекул. Это утверждение демонстрируется данными, содержащимися в табл. 5.15, где представлен относительный выход различных ионов в процессе Пеннинга с участием метастабильных атомов гелия и неона, а также разных изотопов молекулы воды.

Из общих соображений следует, что процесс ассоциативной ионизации может вносить основной вклад в ионизацию при процессе Пеннинга, если относительная энергия столкновения частиц значительно меньше энергии диссоциации образующегося иона. В этом случае кинетическая энергия относительного движения частиц в конечном канале меньше энергии притяжения образующихся частиц, если отрыв электрона происходит при расстояниях между ядрами, отвечающих сильному притяжению образующихся частиц (см. рис. 5.3). По мере увеличения энергии столкновения вероятность образования связанного состояния частиц в конечном канале падает, т. е. относительная вероятность процесса ассоциативной ионизации падает с ростом энергии столкновения. Это подтверждается многочисленными экспериментами [29, 74, 75, 123—127, 173], согласно которым относительное сечение процесса ассоциативной ионизации падает с ростом энергии столкновения и вклад ассоциативной ионизации в полное сечение пеннинговского процесса падает с увеличением энергии столкновения. При энергии столкновения, сравнимой с энергией диссоциации образуемого иона или превышающей его, сечение ассоциативной ионизации становится весьма малым.

В качестве демонстрации это-

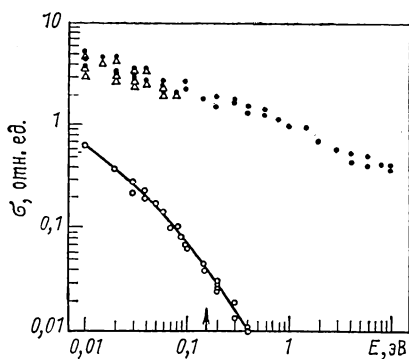


Рис. 5.14. Зависимость полного сечения пеннинговского процесса (●) и сечения ассоциативной ионизации (○) от энергии столкновения для пары $Ag^* - Na$

Таблица 5.16. Сечение процесса (5.25), измеренное по свечению в разряде

| Метаста- бильное состояние атома гелия | Сечение процесса (5.25), 10^{-16} см ² |
|---|--|
| 2 ³ S | 5,1 [24]; 2,0 [167]; 1,5 [168] |
| 2 ¹ S | 4,9 [167]; 2,5 [168] |

го факта на рис. 5.14 приведено относительное сечение ассоциативной ионизации и полное сечение пеннинговского процесса $\text{Ar}^* + \text{Na}$ в зависимости от скорости столкновения. Положение стрелки соответствует равенству между энергией диссоциации образующегося молекулярного иона Na^+Ar ($\sim 0,16$ эВ согласно [163, 164]) и кинетической энергии относительного движения.

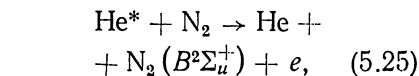
Определенную информацию о процессе дает исследование

Таблица 5.18. Парциальные сечения пеннинговского процесса при столкновении метастабильного 2³S-атома гелия с метастабильными атомами металлов [142]

| Состояние атома | Образуемый ион и его состояние | Парциальное сечение, 10^{-16} см ² |
|-------------------------------------|--|---|
| Hg (6 ³ P ₂) | Hg+ (7 ² P _{1/2}) | 10 |
| Zn (4 ³ P ₂) | Zn+ (6 ² S _{1/2}) | 1,5 |
| | Zn+ (5 ² P _{1/2}) | 2 |
| | Zn+ (5 ² P _{3/2}) | 1 |
| Cd (5 ³ P ₂) | Cd+ (5 ² F _{7/2}) | 0,10 |
| | Cd+ (7 ² P _{3/2}) | 0,10 |
| | Cd+ (6 ² D _{5/2}) | 1,5 |
| | Cd+ (6 ² D _{3/2}) | 1,0 |
| | Cd+ (4 ² F _{7/2}) | 2,5 |
| | Cd+ (4 ² F _{5/2}) | 2,0 |
| | Cd+ (7 ² S _{1/2}) | 0,35 |
| | Cd+ (6 ² P _{3/2}) | 2,5 |

Таблица 5.17. Каналы реакции процесса $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{CO}$ [169]

| Конечный продукт | Относительный выход, % | Константа скорости процесса, 10^{-11} см ³ ·с |
|---|------------------------|--|
| $e + \text{He} + \text{CO} + (B^2\Sigma)$ | 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 |



где атом гелия находится в метастабильном состоянии. В табл. 5.16 приведены сечения такого процесса. Сравнение с данными табл. 5.3 показывает, что вероятность ионизации согласно уравнению (5.25) с образованием возбужденного иона при пеннинговской ионизации с участием метастабильного атома гелия и молекулы азота составляет порядка нескольких десятков процентов.

Табл. 5.17 содержит другой пример такого типа [169], относящийся к столкновению метастабильного атома гелия с молекулой CO. В этом слу-

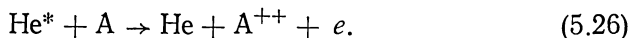
Таблица 5.19. Характеристики пеннинговского процесса (5.26)

| Атом мишени и его электронная конфигурация | Метаустойчивый атом гелия | Разность потенциалов возбуждения метастабильного атома гелия и потенциал появления двухзарядного иона, эВ | Относительная вероятность образования двухзарядного иона при энергии столкновения 0,1 эВ, % |
|--|---------------------------|---|---|
| Ba (6s ²) | He (2 ³ S) | 4,60 | 1 |
| | He (2 ¹ S) | 5,39 | 1,8 |
| Y (4d 5s ²) | He (2 ³ S) | 1,20 | 2 |
| | He (2 ¹ S) | 1,99 | 2 |
| Ce (4f 5d 6s ²) | He (2 ³ S) | 3,50 | 2,8 |

чае вероятность образования иона в основном состоянии ниже, чем в возбужденном.

В табл. 5.18 приводятся парциальные сечения пеннинговского процесса при столкновении метастабильного атома гелия с метастабильными атомами металлов, которые отвечают образованию иона в разных состояниях. Эти результаты получены при исследовании послесвечения в распадающейся плазме [142]. В рассматриваемых случаях энергия возбуждения сталкивающихся атомов достаточно велика, так что имеется много состояний иона, образование которых энергетически разрешено.

Потенциал возбуждения метастабильного атома гелия превышает потенциал появления двухзарядных ионов ряда элементов. Поэтому при столкновении метастабильного атома гелия с атомами этих элементов наряду с однозарядными ионами образуются двухзарядные:



Этот процесс наблюдался для ряда элементов в работах [172—174]. В табл. 5.19 приведены относительные вероятности процесса образования двухзарядных ионов в процессе Пеннинга по сравнению с однозарядными для ряда случаев, когда процесс образования двухзарядных ионов энергетически разрешен.

§ 5.6. Ассоциативная ионизация

Процесс ассоциативной ионизации, протекающий с участием возбужденного атома, характеризуется уравнением реакции (5.2). В данном параграфе мы рассмотрим процесс ассоциативной ионизации, когда прямая ионизация атома В энергетически запрещена, т. е. потенциал возбуждения атома А меньше потенциала ионизации атома В. Образование молекулярных ионов в парах цезия, возбуждаемых светом, было обнаружено Молером и Бокнером [181] в 1930 г. Однако процесс образования молекулярных ионов

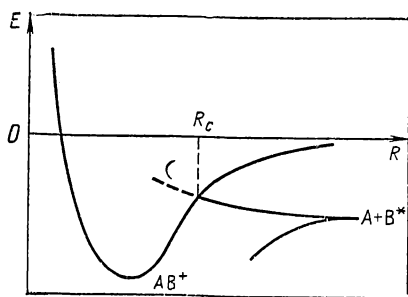
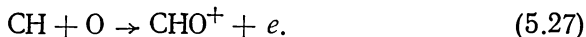


Рис. 5.15. Ход термов при ассоциативной ионизации $A+B^* \rightarrow AB^* + e$.

ший взаимодействию возбужденного атома A^* с атомом В. При некотором расстоянии между ядрами R_c происходит пересечение этих термов, и при меньших расстояниях состояние A^*+B становится автоионизационным. Оно может распадаться с образованием молекулярного иона и свободного электрона.

Ассоциативная ионизация играет важную роль при образовании заряженных частиц в высокотемпературном газе или в слабоионизованной плазме в тех случаях, когда энергия возбуждения недостаточна для прямой ионизации атомов. Так, основной процесс образования заряженных частиц в пламенах, где происходит сжигание углеводородов, обязан процессу [183—189]:



В воздухе при высокой температуре образование заряженных частиц происходит по схеме [130—136]



В послесвечении азотной плазмы образование заряженных частиц происходит по схеме [116, 155]:



Большое значение процесс ассоциативной ионизации играет при развитии искры и молнии. Первая стадия пробоя в газе при атмосферных давлениях — 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·с⁻¹). Эта стадия пробоя связана [197, 198] с появле-

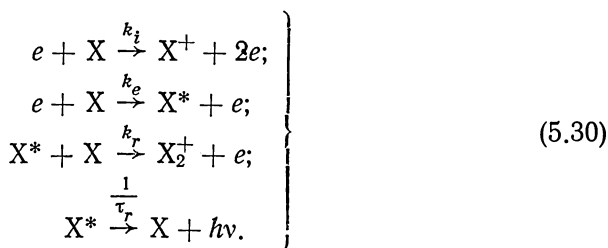
при этом не был идентифицирован. Процесс ассоциативной ионизации впервые наблюдался Хорнбеком и Молнаром [182] в 1951 г. Этот процесс является основным каналом образования заряженных частиц в газах, возбуждаемых излучением (в частности, резонансным излучением).

Физика процесса ассоциативной ионизации может быть понята из представленного рис. 5.15, на котором приведены электронные термы молекулярного иона AB^+ и один из термов, отвечаю-

нием возбужденных атомов за счет поглощения фотонов, движущихся к положительному электроду. Сами фотоны возникают при излучении атомов, возбужденных электронным ударом. 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 (стример), движущаяся против тока электронов и приводящая к увеличению плотности заряженных частиц, т. е. к созданию проводящего канала. Процесс ассоциативной ионизации играет определяющую роль в образовании заряженных частиц в плазме щелочного металла низкого давления, создаваемой под действием газового разряда или резонансного излучения (162, 165, 175, 199, 200).

При взаимодействии моноэнергетического пучка электронов с газом появление ионов в нем происходит при энергии электронов, недостаточной для прямой ионизации частиц газа. Это связано с процессом ассоциативной ионизации. Электронный пучок возбуждает атомы газа, которые при столкновении с атомами в основном состоянии образуют молекулярные ионы. Пороговая энергия электронов в этом случае определяется порогом возбуждения тех состояний, из которых в результате ассоциативной ионизации возможно образование молекулярных ионов. В табл. 5.20 представлены значения потенциалов появления ряда молекулярных ионов, т. е. наименьшей энергии электронов в пучке, при которой в газе или смеси наблюдается образование ионов. Во всех исследуемых случаях это значение ниже потенциала ионизации атома основного газа.

На этом способе возбуждения газа электронным ударом основаны первоначальные методы исследования процесса ассоциативной ионизации [182, 203, 204, 210—220]. При этом газ возбуждается монохроматическим пучком электронов, способным ионизовать атомы газа. В газе протекают следующие процессы:



Над стрелкой указаны константы скорости или времена, характеризующие написанные процессы. Изменение плотности частиц данного сорта удовлетворяет уравнениям

Т а б л и ц а 5.20. Потенциалы появления молекулярных ионов

| Молекулярный ион | Потенциал появления иона, эВ | Потенциал ионизации атома, эВ |
|---|---|-------------------------------|
| He ₂ ⁺ HeNe ⁺ HeAr ⁺ HeKr ⁺ | 23,3±0,1 [182, 201, 202] 23,0±0,4 [201, 202] 17,9 [201] 19,9 [201] | 24,59 |
| Ne ₂ ⁺ NeAr ⁺ NeKr ⁺ NeXe ⁺ | 20,9 [182, 201] 16,6±0,1 [201, 203] 16,6 [201] 16,0 [201] | 21,56 |
| Ar ₂ ⁺ ArKr ⁺ ArXe ⁺ | 14,9±0,2 [182, 204—206] 14,0 [205] 13,5 [205, 207] | 15,76 |
| Kr ₂ ⁺ | 13,1±0,1 [182, 201, 202, 206] | 14,0 |
| KrXe ⁺ | 12,3 [201] | |
| | 12,2 [202] | |
| Xe ₂ ⁺ Cs ₂ ⁺ | 11,3±0,1 [202, 205, 206] 2,82 [208] | 12,1 3,89 |

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= N_e N_a k_i; & \frac{dN_2}{dt} &= N^* N_a k_r; \\ \frac{dN^*}{dt} &= N_e N_a k_e - N^* \left(\frac{1}{\tau_r} + k_r N_a \right), \end{aligned} \right\}, \quad (5.31)$$

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 (5.31) для момента времени, когда импульс электронов прекратился, получаем:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{k_e}{k_i} \frac{k_r \tau_r N_a}{1 + k_r \tau_r N_a} \left\{ 1 - C \exp \left[- \left(\frac{1}{\tau_r} + k_r N_a \right) t \right] \right\}, \quad (5.32)$$

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 тока ионов будет пропорционально плотности ионов и его измерение даст возможность определить интересные 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 излучательное время жизни состояния τ , и константу скорости возбуждения электронным ударом возбужденного состояния атома, которое эффективно участвует в ассоциативной ионизации.

Если имеется несколько возбужденных состояний атома, для которых процесс ассоциативной ионизации идет эффективно, то в правой части формулы (5.32) следует ввести сумму по этим состояниям. Возможность выявления таких состояний рассматриваемым методом зависит не только от сечения ассоциативной ионизации для этих состояний, но и от разрешающей способности используемой аппаратуры. Так, например, исследование гелия рассматриваемым методом позволило обнаружить четыре возбужденных уровня, приводящих к ассоциативной ионизации [215]. По излучательному времени жизни уровней и по зависимости сечения их возбуждения от энергии электронов удается идентифицировать эти уровни [217]. Следует отметить, что такой способ нахождения численных характеристик процесса ассоциативной ионизации не может конкурировать с современными экспериментальными способами исследования данного процесса (см. табл. 5.22). Поэтому в настоящее время этот метод практически не используется.

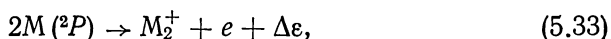
В рассмотренном случае электронный пучок использовался для создания возбужденных атомов. Другой способ образования возбужденных атомов может быть связан с фотовозбуждением газа. Хотя таким способом в силу правил отбора можно получать только атомы с определенной симметрией уровней, этот способ позволяет избавиться от различных побочных процессов, протекающих при возбуждении атомов электронным ударом. При этом возбужденные атомы образуются только в одном состоянии, что и определяет удобство данного метода. Особенно широкое распространение он получает в связи с появлением удобного источника возбуждения — перестраиваемого лазера.

Рассматриваемый метод состоит в одно- или двукратном фотовозбуждении атомов и измерении тока образующихся при этом молекулярных ионов. Такой метод получил распространение в двух модификациях. В одной из них исследуется процесс ассоциативной ионизации в результате возбуждения резонансных состояний атомов газа резонансным возбуждением. Ассоциативная

Таблица 5.21. Параметры процесса ассоциативной ионизации (5.33) при столкновении двух резонансно-возбужденных атомов щелочного металла

| Сорт и состояние сталкивающихся атомов | Дефект реакции, эВ | Температура, К | Константа скорости процесса (5.33), $10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ | Среднее сечение процесса, 10^{-16} см^2 | Литература |
|--|--------------------|--|---|---|------------|
| Li (2^2P) | -0,74 | 900 | — | $5 \cdot 10^{-3}$ | [221] |
| Na (3^2P) | 0 | 500 | — | 100 | [222] |
| | | Пучок; $v = 3,8 \times 10^4 \text{ см/с}$ | — | 0,5 | [223] |
| K (4^2P) | 0,1 | 550 | 380 ± 40 | 38 | [224] |
| Rb (5^2P) | 0,2 | 450 | 9 ± 2 | 1,3 | [225] |
| Cs (6^2P) | 0,33 | 470 | $3,2 \pm 0,4$ | 0,7 | [189, 226] |
| | | 425 | $2 \pm 0,2$ | 0,54 | [189, 227] |
| | | 500 | 1,6 | 0,5 | [228] |
| | | 500 | 2,5 | 0,65 | [229] |

ионизация происходит при столкновении двух резонансно-возбужденных атомов. Во втором варианте ассоциативная ионизация происходит при столкновении возбужденного атома с атомом в основном состоянии. Первый вариант получил наиболее широкое распространение при столкновении двух резонансно-возбужденных атомов щелочных металлов. В табл. 5.21 представлены характеристики процесса



где $M(^2P)$ — атом щелочного металла в нижнем резонансно-возбужденном состоянии. Отметим, что при участии двух метастабильных атомов ртути процесс ассоциативной ионизации $2\text{Hg}(6^3P_2) \rightarrow \text{Hg}_2^+ + e$ протекает гораздо более эффективно, чем в случае атомов щелочных металлов. Указанному процессу отвечает сечение ассоциативной ионизации, равное $5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ [233]*.

Наряду с созданием возбужденных атомов в результате фото-возбуждения получило распространение исследование ассоциативной ионизации на основе измерения спектральных характеристик газоразрядной плазмы. При этом первоначальное возбуждение атомов происходит в газовом разряде, дальнейшее селективное

* Отметим, что такое значение сечения оказывается большим не только по сравнению с поперечником молекулярного иона ртути, но и заметно превышает сечение захвата (5.9) при столкновении двух возбужденных атомов ртути, которое является верхней границей для сечения ассоциативной ионизации. Действительно, согласно оценкам постоянная ван-дер-ваальсового взаимодействия двух метастабильных атомов ртути равна $C \sim 1000$, что согласно формуле (5.9) дает для сечения захвата при соударении этих атомов при комнатной температуре $\sigma = 1,5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$. Это заметно ниже измеренного сечения ассоциативной ионизации.

Т а б л и ц а 5.22. Среднее сечение ассоциативной ионизации
 $\text{He}^* + \text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + e$ при температуре 320 К

| Возбужденное состояние атома гелия | 3^3S | 3^1S | 3^3P | 3^3D | 3^1P | 3^1D |
|---|---|-------------------------|--|---|-----------------------------------|---------------------------------|
| Потенциал ионизации из этого состояния, эВ | 1,87 | 1,67 | 1,58 | 1,52 | 1,50 | 1,42 |
| Сечение ассоциативной ионизации, \AA^2 | $<0,01^*$ $0,07^{*2}$ $<0,3^{*3}$ | $<0,1^*$ $<3,7^{*3}$ | $1,6 \pm 0,1^*$ $1,9^{*2}$ $<4^{*3}$ | $4,5 \pm 0,5^*$ $2,8^{*2}$ $2,4 \pm 0,5^{*3}$ | $3,1 \pm 1,0^*$ $1 \pm 1^{*3}$ | $20 \pm 4^*$ $15 \pm 4^{*3}$ |

* — [230, 231], *² — [170], *³ — [171].

возбуждение заданных состояний создается под действием резонансного источника света. В результате образуются возбужденные атомы в заданном состоянии. Ассоциативная ионизация с участием этих атомов приводит к образованию молекулярных ионов, которые регистрируются. Как видно, схема измерений в данном методе аналогична предыдущему методу. Однако поскольку в данном подходе возникают дополнительные возбуждения в газовом разряде, нарушающие селективность, он требует большего внимания.

В табл. 5.22 представлены средние значения сечения ассоциативной ионизации, протекающей при столкновении атомов гелия в возбужденном и основном состояниях. Эти сечения измерены в газоразрядной плазме, где метастабильные атомы гелия (в 2^3S - и 2^1S -состояниях) возбуждались резонансным светом [230, 231]. Как видно, наиболее эффективно ассоциативная ионизация идет из состояния 3^1D . Это связано с положением термов He_2^+ и H_2^+ . На рис. 5.16 представлена картина электронных термов [234], по которым движутся ядра в процессе ассоциативной ионизации из состояния $\text{He}(3^1D)$. Этому состоянию соответствует максимальное сечение ассоциативной ионизации среди рассматриваемой группы состояний.

Нетрудно проследить характер перехода для рассматриваемого процесса. Система сталкивающихся частиц, первоначально находящаяся на терме $\text{He}(3^1D) + \text{He}$, в процессе сближения ядер переходит на отталкивательный терм, который пересекается с термом молекулярного иона. Переход в это состояние и приводит к ионизации.

Отметим, что измеренное среднее сечение ассоциативной ионизации примерно втрое больше πR_c^2 , где R_c — точка пересечения

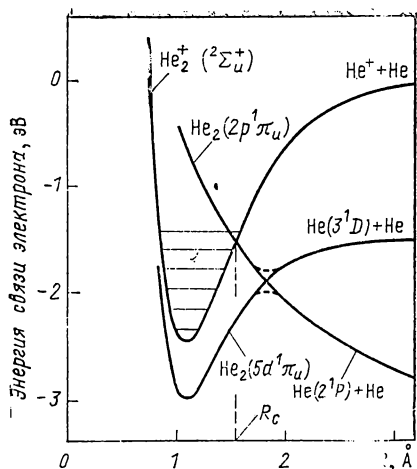


Рис. 5.16. Положение потенциальных кривых молекул и молекулярного иона гелия, ответственных за процесс $\text{He}(3^1D) + \text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + e$

тивной ионизации определяется формулами (5.13), (5.14), в которых верхний бесконечный предел в интеграле следует заменить расстоянием пересечения термов R_c . Это дает для сечения ассоциативной ионизации:

$$\sigma_{ac} = \frac{4\pi}{v} f_w \int_{R_0}^{R_c} R^2 \Gamma(R) \sqrt{1 - \frac{U(R)}{E}} dR. \quad (5.34)$$

Здесь E — энергия относительного движения ядер; v — относительная скорость столкновения; $U(R)$ — потенциал взаимодействия частиц в начальном канале; R_0 — расстояние наименьшего сближения при лобовом столкновении, так что $U(R_0) = E$; $\Gamma(R)$ — ширина АИ-уровня; f_w — вероятность нахождения системы в начальном канале.

Представим выражение для сечения ассоциативной ионизации вблизи порога. Учитывая, что вблизи порога ширина АИ-уровня не зависит от расстояния между ядрами, и вводя $U' = \left. \frac{\partial U}{\partial R} \right|_{R_c}$,

отталкивательного терма с границей непрерывного спектра (см. рис. 5.16). Это означает, что кинетическая энергия ядер в точке образования молекулярного иона, т. е. при расхождении между ядрами, близко к R_c , значительно превышает тепловую энергию ядер. Тем самым ассоциативная ионизация в данном случае определяется захватом сталкивающихся частиц за счет действующего между ними притяжения*.

Получим выражение для сечения ассоциативной ионизации. Этот процесс по своей природе аналогичен пеннинговскому процессу, с той разницей, что распад АИ-состояния происходит при расстояниях между ядрами $R < R_c$. Поэтому сечение ассоци-

* Отметим, что усреднение сечения захвата для пары $\text{He}(3^1D) - \text{He}$ при температуре 500 К согласно формуле (5.9) составляет $2,8 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. При этом использовано значение квадрата орбиты валентного электрона $\bar{r}^2 = 200$ в соответствии с общей формулой [179] для водородоподобного атома. Как видно, сечение захвата несколько превышает сечение ассоциативной ионизации. В случае столкновения частиц $\text{H}(2s) + \text{H}_2$ усредненное сечение захвата при температуре 300 К согласно формуле (5.9) составляет $9,3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Это совпадает с измеренным сечением [180] ассоциативной ионизации, которое равно $9 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$.

$E_{\text{пор}}$ — пороговую энергию, получаем $E - U(R) = |U'| (R - R_0)$, $E - E_{\text{пор}} = |U'| (R_c - R_0)$. Подставляя эти соотношения в формулу (5.34), получаем пороговую зависимость сечения от энергии:

$$\sigma_{\text{ас}} = A \frac{(E - E_{\text{пор}})^{1/2}}{E}; \quad A = \frac{4\pi \sqrt{2\mu} R_c^2 \Gamma}{3 |U'|}. \quad (5.35)$$

Здесь μ — приведенная масса сталкивающихся частиц.

Выражение для константы скорости процесса в полной аналогии с формулой (5.18), как следует из формулы (5.34), имеет вид

$$k_{\text{ас}} = 4\pi f_w \int_0^{R_c} R^2 \dot{\Gamma}(R) dR \exp\left[-\frac{U(R)}{T}\right]. \quad (5.36)$$

Когда распад в основном происходит в окрестности точки пересечения уровней, где потенциал взаимодействия частиц в начальном канале можно аппроксимировать прямой линией [$U(R) - U(R_c) = |U'| (R_c - R)$], формула (5.36) приводится к виду

$$k_{\text{ас}} = 4\pi f_w R_c^2 \Gamma \frac{T}{|U'|} \exp\left[-\frac{U(R_c)}{T}\right]. \quad (5.37)$$

При этом мы использовали, что вблизи точки пересечения ширина АИ-уровня $\Gamma(R)$ не зависит от расстояния между ядрами.

Отметим, что усредненное сечение ассоциативной ионизации меньше $\pi R_c^2 \exp[-U(R_c)/T]$, где πR_c^2 — максимально возможное сечение, а экспонента представляет собой вероятность того, что частицы при сближении попадают в область протекания процесса. Отсюда получаем верхнюю оценку для константы скорости ассоциативной ионизации:

$$k_{\text{ас}} < \sqrt{\frac{8T}{\pi\mu}} \pi R_c^2 \exp\left[-\frac{U(R_c)}{T}\right], \quad (5.38)$$

где μ — приведенная масса. Это дает критерий применимости формулы (5.37), которая получена в предположении, что вероятность ассоциативной ионизации при каждом прицельном параметре столкновения мала:

$$\Gamma \ll |U'| \sqrt{V T \mu}. \quad (5.39)$$

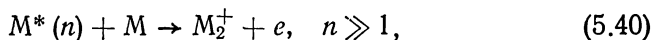
Такой же критерий получается непосредственно из требования $\int \Gamma dt \ll 1$. Действительно,

$$\int \Gamma dt \sim \Gamma \Delta R / v \sim \Gamma \Delta R \sqrt{\mu / T},$$

где ΔR — ширина области вглубь от точки пересечения, которая вносит основной вклад в сечение ассоциативной ионизации. От-

сюда, требуя, чтобы вероятность ассоциативной ионизации при каждом столкновении была мала ($\int \Gamma dt \ll 1$), приходим к критерию (5.39).

Среди процессов ассоциативной ионизации с участием высоко-возбужденных атомов наиболее полно исследован процесс



протекающий при участии атомов щелочного металла. Экспериментальное исследование этого процесса, осуществленное А. Н. Ключаревым с сотр. [142, 162, 165, 175, 177, 178, 220, 236], основано на измерении ионных токов в парах щелочных металлов при селективном возбуждении атомов резонансным светом в заданное состояние. Максимальные сечения процесса ассоциативной ионизации отвечают значениям главного квантового числа возбужденного атома $n \sim 10$, что попадает в область исследуемых состояний. Теория процесса (5.40) значительно упрощается по сравнению с общим случаем ассоциативной ионизации. Действительно, с одной стороны, система сталкивающихся частиц обладает симметрией, а с другой, электрон сильно возбужден и процесс определяется кулоновским взаимодействием электрона с атомным остатком. Поэтому теория [142, 176, 235, 236] в рассматриваемом случае позволяет получать общие выражения для константы скорости процесса, так что сопоставление теории с экспериментом дает возможность установить механизмы и закономерности исследуемых процессов.

Представим оценку параметров процесса (5.40), считая, что переход происходит в области отталкивания сталкивающихся частиц. Представим квазимолекулу $A^* - A$ в начальном и конечном каналах как состояние электрона, находящегося в поле молекулярного иона A_2^+ . Тогда начальный канал соответствует нечетному состоянию молекулярного иона и связанному состоянию электрона, а конечный канал — четному состоянию молекулярного иона A_2^+ и свободному электрону. Изменение электронной энергии составляет $\Delta(R)$, где $\Delta(R)$ — потенциал обменного взаимодействия атома A и иона A^+ при расстоянии R между ними. При этом для больших значений n энергия связи электрона равна $1/2n^2$, так что точка пересечения дается выражением

$$\Delta(R_c) = 1/2n^2. \quad (5.41)$$

Оценим, для каких значений n при заданной температуре ожидается максимум сечения. Для больших значений n имеем

$$\Gamma \sim 1/n^3. \quad (5.42)$$

Действительно, ширина АИ-уровня содержит в своем выражении квадрат волновой функции ψ_n возбужденного электрона и определяется областью расстояний, малой по сравнению с размером орбиты этого электрона. Поскольку $\psi_n(0) \sim n^{-3/2}$, то

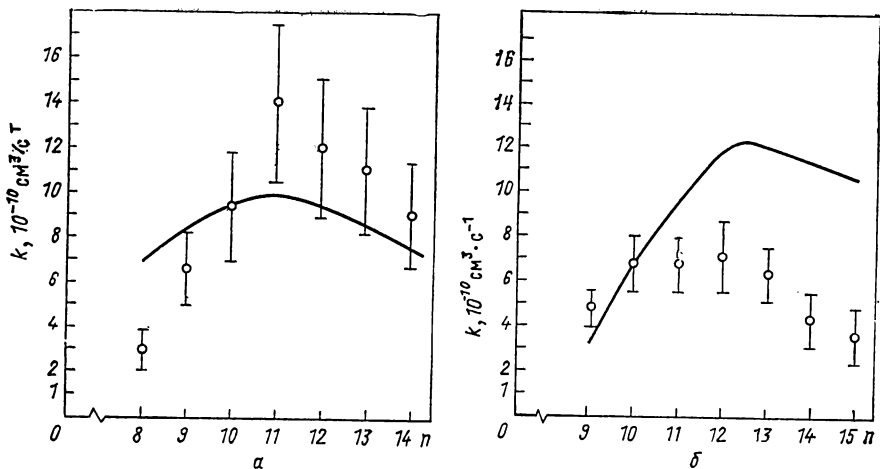


Рис. 5.17. Сечение ассоциативной ионизации при температуре 520 К:
 $a - \text{Rb}(np) + \text{Rb}(5s) \rightarrow \text{Rb}_2^+ + e$; $b - \text{Cs}(np) + \text{Cs}(6s) \rightarrow \text{Cs}_2^+ + e$; сплошная кривая — теория [235]; эксперимент: \bigcirc — [220, 226]

зависимость Γ от главного квантового числа дается формулой (5.42). Используя это в формуле (5.37) и учитывая, что $U(R_c) \sim \Delta(R_c) \sim 1/n^2$, находим, что максимум этого выражения следует ожидать при

$$n \sim 1/\sqrt{T}, \quad (5.43)$$

что для масштаба комнатных температур дает $n \geq 10$, т. е. ассоциативная ионизация наиболее эффективно осуществляется с высоких уровней. При этом в соответствии с формулой (5.38) имеем оценку для максимального значения константы скорости ассоциативной ионизации:

$$k_{\text{ac}}^{\text{макс}} \leq 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{c}^{-1}.$$

На рис. 5.17 представлена зависимость константы ассоциативной ионизации от главного квантового числа при участии атомов рубидия и цезия в основном и сильновозбужденном состояниях [235].

Другой пример процесса (5.40) исследован в работе [209] и относится к реакции $\text{CS}_2^*(n) + \text{CS}_2 \rightarrow \text{CS}_3^+ + \text{CS} + e$. Установлено, что в исследованной области значений главного квантового числа $n=4 \div 8$ сечение ассоциативной ионизации падает с ростом главного квантового числа. Если относительное сечение этого процесса при $n=4$ принять за единицу, то при $n=5$ оно составит 0,32, при $n=6$ 0,24, а при $n=7$ и $n=8$ равно 0,23.

Используя накопленную информацию по сечениям ассоциативной ионизации при невысоких энергиях столкновения, можно разбить эти процессы на два класса, применяя для их описания

различные модели. В первом случае ассоциативная ионизация осуществляется в области притяжения между сталкивающимися частицами. Тогда сечение этого процесса не сильно отличается от сечения захвата сталкивающихся частиц, определяемого формулой (5.9). Во втором случае процесс происходит на отталкивательной части потенциала взаимодействия сталкивающихся частиц. Тогда ионизация осуществляется вблизи точки поворота и сечение этого процесса дается формулами (5.34), (5.35). Во втором механизме процесса сечение значительно ниже, чем в первом.

Наиболее перспективный способ измерения сечений ассоциативной ионизации опирается на пучковую методику. В этом случае процесс протекает в области, где пересекаются пучки сталкивающихся атомных частиц, и сечение процесса устанавливается по току заряженных частиц, извлекаемых из зоны реакции. Такой подход включает в себя все преимущества пучковой методики: возможность проводить измерения с частицами, не существующими в газовой фазе, и возможность устанавливать зависимость сечения процесса от относительной скорости столкновения. При современном состоянии пучковой методики основная трудность измерения сечения ассоциативной ионизации связана с созданием пучка электронно-возбужденных частиц. Такая задача решается по-разному в зависимости от конкретной ситуации.

В этом отношении удобным процессом является ассоциативная ионизация с участием атомов лантаноидов и трансурановых атомов. Такие атомы характеризуются относительно небольшим потенциалом ионизации, но образуют очень прочные молекулярные связи с газовыми атомами или молекулами. Поэтому энергетически разрешен процесс ассоциативной ионизации, когда атомы лантаноидов или трансурановой группы элементов находятся в основном состоянии. Указанное обстоятельство сильно облегчает экспериментальную методику, в которой пучок атомов металла, создаваемый различными способами, пересекается с пучком реагирующих с ними атомных частиц. Таким способом были измерены сечения ассоциативной ионизации при столкновении некоторых атомов лантаноидов, актиноидов и других металлов (Ti, Cd, Zr и др.) с атомами и простыми молекулярными частицами [237—244]. В табл. 5.23 в качестве демонстрации этих результатов представлены сечения ассоциативной ионизации с участием урана и тория, полученные в работах [240, 241, 244]. Пучок атомов урана и тория характеризуется здесь температурой испарителя, которая немногим превышала 2000 К, атомам и молекулам кислорода отвечает температура, сравнимая с комнатной.

На рис. 5.18 даются относительные сечения образования разных ионов урана в процессе $U + O_2$ в зависимости от кинетической энергии атомов урана [242]. Естественно, что по мере повышения энергии столкновения повышается вероятность образования простых ионов. Энергия диссоциации молекулярного иона UO^+ составляет примерно 8 эВ. Это характерное значение для кинети-

Т а б л и ц а 5.23. Характеристики процесса ассоциативной ионизации атомов урана и тория с атомами кислорода и состоящими из них молекулами [230, 231, 234]

| Процесс | Дефект реак- ции, эВ | Сечение про- цесса, Å ² | Процесс | Дефект реак- ции, эВ | Сечение про- цесса, Å ² |
|--------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| $U+O \rightarrow UO++e$ | 2,1 | $16,2 \pm 0,4$ | $Th+O_3 \rightarrow Th_3^++e$ | 1,7 | $2 \cdot 10^{-3}$ |
| $U+O_2 \rightarrow UO_2^++e$ | 4,1 | $0,17 \pm 0,03$ | $\rightarrow ThO_2^++O+e$ | 1,7 | 0,1 |
| $U+O_3 \rightarrow UO_2^++O+e$ | 3,0 | 2 | $\rightarrow ThO^++O_2+e$ | 1,7 | 4 |
| $\rightarrow UO^++O_2+e$ | 1,0 | 2 | $\rightarrow ThO_2^++O^-$ | 3,2 | 0,02 |
| $Th+O \rightarrow ThO^++e$ | 2,8 | $10,3 \pm 3,2$ | $\rightarrow ThO^++O_2^-$ | 2,2 | 0,01 |
| $Th+O_2 \rightarrow ThO_2^++e$ | 2,8 | $0,15 \pm 0,03$ | | | |

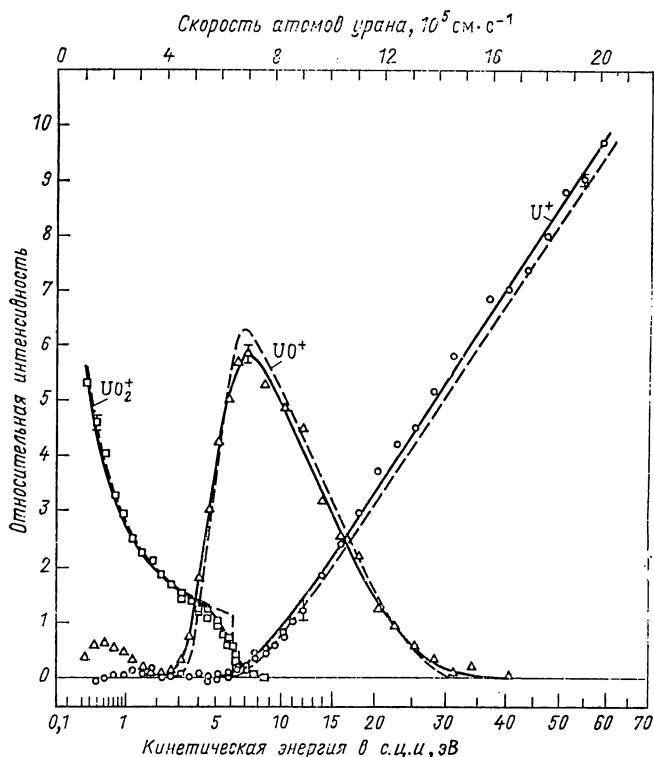


Рис. 5.18. Распределение по сортам ионов при столкновении атома урана с молекулой кислорода в зависимости от относительной энергии столкновения

ческой энергии сталкивающихся частиц, которая разделяет области преимущественного образования молекулярного или атомного иона. Возможность образования электронно-возбужденных атомных частиц смещает эту границу в область более высоких энергий.

На рис. 5.19 приведено распределение по энергии для электронов, освобождающихся в результате процесса $U + O_2 \rightarrow UO_2^+ + e$ при невысоких энергиях столкновения [245]. Нулевая энергия электронов соответствует запирающему потенциалу около 2 В. Тем самым спектр электронов состоит из трех пиков, отвечающих разным колебательным состояниям молекулярного иона UO_2^+ , расстояние между которыми составляет 0,08 эВ [246]. Как видно, в результате рассматриваемого процесса освобождаются в основном медленные электроны, энергия которых мала по сравнению с дефектом реакции 4,1 эВ. Отсюда следует, что молекулярный ион образуется в возбужденном состоянии.

Более трудным является пучковый метод измерения сечения ассоциативной ионизации, протекающий с участием возбужденных частиц. При этом используется тот факт, что столкновение невозбужденных частиц не приводит к ионизации. Пучок атомов содержит часть атомов в возбужденном состоянии, причем только они определяют ионизацию. Такой подход дает возможность определить относительные сечения — зависимость сечения от скорости столкновения, вероятность протекания реакции по заданному

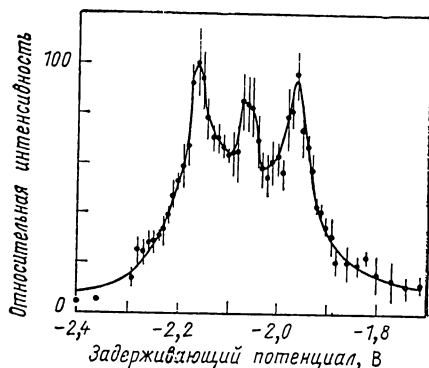


Рис. 5.19. Спектр электронов, освобождающихся при ассоциативной ионизации $U + O_2 \rightarrow UO_2^+ + e$. Ось абсцисс соответствует задерживающему потенциалу, позволяющему снять распределение электронов по энергиям

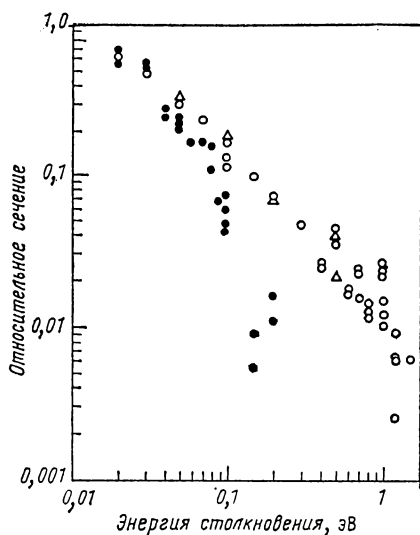
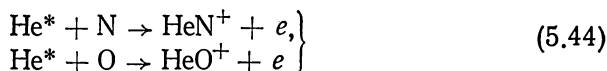


Рис. 5.20. Сечение ассоциативной ионизации при столкновении метастабильного атома гелия с атомом азота и кислорода:

○ — $He^* + N \rightarrow HeN^+ + e$, атомы азота в пучке образуются при перезарядке N^+ в криптоне; Δ — тот же процесс, но атомы азота получают при перезарядке N^+ на ксеноне; ● — процесс $He^* + O \rightarrow HeO^+ + e$, причем атомы кислорода получают при перезарядке O^+ на атомах криптона

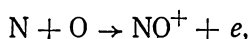
каналу. Определение абсолютных измерений в таком подходе представляет большие трудности и приводит обычно к значительной погрешности.

Пучковый метод измерения сечений ассоциативной ионизации, протекающей с участием возбужденных атомов, широко используется при исследовании процессов с метастабильными атомами инертного газа (см. § 5.2). На рис. 5.20 в качестве примера такого типа представлена зависимость сечений процессов

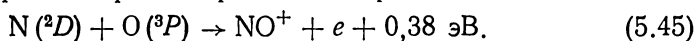


от энергии столкновения. Атом гелия находится в метастабильном состоянии и образуется путем перезарядки ионов гелия на соответствующих мишенях.

Подобный метод может быть использован и при исследовании процессов с другими метастабильными атомами. Например, процесс



как показывают исследования, наиболее эффективно протекает, когда атом азота находится в 2D -состоянии, а атом кислорода — в основном 3P -состоянии. В пучках этих атомов, созданных перезарядкой ионов на произвольных мишенях, определенная часть атомов находится в указанных состояниях. Это позволяет исследовать характеристики рассматриваемого процесса



На рис. 5.21 представлена зависимость сечения данного процесса от энергии столкновения. В настоящее время развиваются методы возбуждения атомов в пучках с помощью перестраиваемого лазера. Это открывает новые возможности исследования пучковых методик для измерения сечений ассоциативной ионизации, когда рассматриваемые процессы происходят с участием резонансно-возбужденных атомов. Такие измерения, в частности, выполнены для процесса $2\text{Na}(^3P) \rightarrow \text{Na}_2^+ + e$ [223] и можно ожидать в дальнейшем развития этого направления (см. [247]).

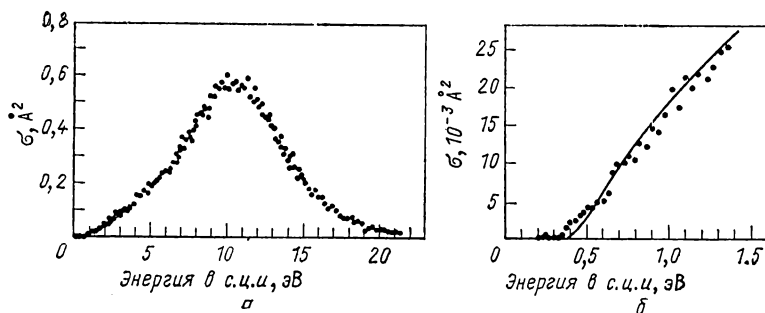


Рис. 5.21. Сечение процесса $\text{N}(^2D) + \text{O}(^3P) \rightarrow \text{NO}^+ + e$ (а) и пороговый закон сечения (б); сплошная кривая — формула (5.35).

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. Soc., 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. — Ibid., 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. Sigiura 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. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М., Атомиздат, 1968.
16. Бродский В. Б., Ворончев А. Т., Татаринов М. — Журн. техн. физ., 1970, т. 40, с. 1116.
17. Kubota S., Davies C., King T. A. — Phys. Rev., 1974, v. A11, p. 1200.
18. Kubota S., Davies C., King T. A. — J. Phys., 1975, v. 8B, p. 1220.
19. Nayfeh M. H., Chen C. H., Payne M. G. — Phys. Rev., 1976, v. A14, p. 1739.
20. Kono A., Hattori S. — Chem. Phys. Lett., 1979, v. 68, p. 347.
21. Watanabe T., Katsuura K. — J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 800.
22. Kruithof A. A., Penning F. M. — Physica, 1937, v. 4, p. 430.
23. Kruithof A. A., Druyvestein M. J. — Ibid., 1937, v. 4, p. 450.
24. Ueno T., Hatano Y. — Chem. Phys. Lett., 1976, v. 40, p. 283.
25. Yokoyama A. e. a. — Chem. Phys., 1980, v. 45, p. 439.
26. Yokoyama A. e. a. — In: 11th Intern. Conf. on Phys. Electr. and Atom. Collis., Kyoto, 1979, p. 882.
27. Schmeltekopf A. L., Fehsenfeld F. C. — J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 3, 3173.
28. Howard J. S. e. a. — Phys. Rev. Lett., 1972, v. 29, p. 321.
29. Neynaber R. H., Magnuson G. D., Layton J. K. — J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 5128.
30. Беляев В. А., Брежнев В. Г., Ерастов Е. М. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1967, т. 52, с. 1170.
31. Neynaber R. H., Magnuson G. D. — J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 5239.
32. Bolden R. C. e. a. — J. Phys., 1970, v. 3B, p. 45.
33. Benton E. E. e. a. — Phys. Rev., 1962, v. 128, p. 206.
34. Sholette W. P., Muschlitz E. E. — J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 3368.
35. Biondi M. A. — Phys. Rev., 1951, v. 83, p. 653.
36. Biondi M. A. — Ibid., 1952, v. 88, p. 660.
37. Phelps A. V., Molnar J. P. — Phys. Rev., 1953, v. 89, p. 1202.
38. Jesse W. P., Sadauskis J. — Phys. Rev., 1955, v. 100, p. 1755.
39. Colegrove F., Franken P. A. — Ibid., 1960, v. 119, p. 680.
40. MacLennan D. A. — Ibid., 1966, v. 148, p. 218.
41. Jonnes C. R., Roberston W. W. — J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 4240.
42. Bolden R. C. e. a. — J. Phys., 1970, v. B3, p. 61.
43. Schmeltekopf A. L., Fehsenfeld F. C. — J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 3173.
44. Sinda T., Pesnelle A. — In: Proc. 7th Intern. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis. Amsterdam, 1971, p. 1107.
45. Howard J. S. e. a. — Phys. Rev. Lett., 1972, v. 29, p. 321.
46. Riola J. P. e. a. — J. Phys., 1974, v. 7B, p. 376.
47. Arrathoon R. — J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 1187.
48. Lindinger W., Schmeltekopf A. L., Fehsenfeld F. C. — J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 2890.

49. Pesnelle A., Watel G., Manus C. — J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 3590.
50. Lee F. W., Collins C. B. — Ibid., 1976, v. 65, p. 5189.
51. Collins C. B., Lee F. W. — J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 1275.
52. Бочкова О. П., Толмачев Ю. А. — Оптика и спектроскопия, 1972, т. 33, с. 183.
53. Howard J. S. e. a. — J. Phys., 1973, v. 6B, p. L109.
54. Shaw M. J. e. a. — Chem. Phys. Lett., 1971, v. 8, p. 148.
55. Hotop H., Niehaus A. — Z. Phys., 1968, Bd 125, S. 395.
56. Veatch G. E., Oskam H. J. — Phys. Rev., 1973, v. 8, p. 389.
57. Mark T. D., Oskam H. J. — Ibid., 1971, v. A4, p. 1445.
58. Куприянов С. Е. Возбужденные ионы, атомы и молекулы, их свойства и влияние на элементарные процессы. Автореф. дис. на соиск. учен. степени докт. физ.-мат. наук. Ин-т Физ. химии им. Карпова, Л., 1970.
59. Бочкова О. П., Чернышева Н. В., Толмачев Ю. А. — Оптика и спектроскопия, 1972, т. 33, с. 623.
60. Myers G., Cunningham A. J. — J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 3352.
61. Cher M., Hollingworth C. S. — Ibid., 1969, v. 50, p. 4942.
62. Бочкова О. П., Толмачев Ю. А. — Оптика и спектроскопия, 1972, т. 33, с. 183.
63. Cermak V. — Collect. Czech Chem. Commun., 1971, v. 36, p. 948.
64. Risebery L. A., Parks W. F., Schearer L. D. — Phys. Rev., 1973, v. 8A, p. 1962.
65. Tang S. Y., Marcus A. B., Muschlitz E. E. — J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 566.
66. West W. P. e. a. — J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 1237.
67. Беннет В. Р. — Успехи физ. наук, 1963, т. 81, с. 119.
68. Толмачев Ю. А., Фогель Д. — Оптика и спектроскопия, 1980, т. 48, с. 818.
69. Sholette W. P., Muschlitz E. E. — J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 1962.
70. Dunning F. B., Smith A. C. H. — J. Phys., 1970, v. 3B, p. L60.
71. Hotop H., Niehaus A., Schmeltekopf A. L. — Z. Phys., 1969, Bd 229, S. 1.
72. Woodard M. R. e. a. — J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 2978.
73. Howard J. S. e. a. — J. Phys., 1973, v. 6B, p. L109.
74. Chen C. H., Haberland H., Lee Y. T. — J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 3095.
75. Pesnelle A., Watel G., Manus C. — Ibid., 1975, v. 62, p. 3950.
76. Illenberger E., Niehaus A. — Z. Phys., 1975, Bd B20, S. 33.
77. Cohen J. S., Lane N. F. — J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 580.
78. Cermak V. — J. Electr. Spectrosc., 1976, v. 9, p. 419.
79. Bell K. L., Dalgarno A., Kingston A. E. — J. Phys., 1968, v. B1, ser. 2, p. 18.
80. Johns C. R., Robertson W. E. — J. Chem. Phys., 1968, v. 59, p. 4240.
81. Ferguson E. E. — Phys. Rev., 1962, v. 128, p. 210.
82. Bates D. R., Bell K. L., Kingston A. E. — Proc. Phys. Soc., 1967, v. 91, p. 288.
83. Miller W. H. — J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 3563.
84. Смирнов Б. М. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1971, т. 60, с. 66.
85. Moseley J. T. e. a. — Phys. Rev., 1972, v. 6A, p. 1025.
86. Johnson C. E., Tipton C. A., Robinson H. G. — J. Phys., 1978, v. 11B, p. 927.
87. Olson R. E. — Phys. Rev., 1972, v. 6A, p. 1031.
88. Bell K. L. — J. Phys., 1970, v. 3B, p. 1308.
89. Peterson J. R., Lorents D. C., Moseley J. T. — In: Proc. 7th Inter. Conf. on Phys. Electr. and Atom. Collis., Amsterdam, 1971, p. 1089.
90. Tang S. Y., Muschlitz E. E. — Bull. Amer. Phys. Soc., 1970, v. 15, p. 425.
91. Tang S. Y., Muschlitz E. E. — In: Proc. 7th Intern. Conf. on Phys. Electr. and Atom. Collis., Amsterdam, 1971, p. 1109.
92. Tang S. Y., Marcus A. B., Muschlitz E. E. — J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 566.
93. Matsuzawa M., Katzuura K. — Ibid., 1970, v. 52, p. 3001.
94. Miller W. H., Schaefer H. F. — Ibid., 1970, v. 53, p. 1421.
95. Micha D. A. e. a. — Chem. Phys. Lett., 1971, v. 8, p. 587.
96. Fujii H., Nakamura H., Mori M. — J. Phys. Soc. Japan, 1970, v. 29, p. 1030.
97. Далидчик Ф. Н. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1975, т. 68, с. 908.
98. Miller W. H., Slocumb C. A., Schaefer H. F. — J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 1347.
99. Garrison B. J., Miller P. H., Schaefer H. F. — Ibid., 1973, v. 59, p. 3193.

100. Wang Z. F. e. a. — Ibid., 1976, v. 65, p. 1250.
101. Калинин А. П., Леонас В. Б. — Письма ЖЭТФ, 1975, т. 21, с. 715.
102. Андреев Е. А., Смирнов Б. М. — Оптика и спектроскопия, 1978, т. 45, с. 226.
103. Niehaus A. — Ber. Bunsen Ges. phys. Chem., 1973, Bd 77, S. 632.
104. Cher M., Hollingsworth C. S. — J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 4942.
105. Bogdanova I. P., Marusin V. D. — In: Proc. 8th Intern Conf. Electr. Atom. Collis., Belgrade, 1973, p. 868.
106. Micha D. A., Nakamura H. — Phys. Rev., 1975, v. 11A, p. 1988.
107. Phelps A. V., Molnar J. P. — Ibid., 1953, v. 89, p. 1202.
108. Пахомов П. Л., Фуголь И. Я. — Докл. АН СССР, 1964, т. 159, с. 57.
109. Johnson A. W., Gerado J. B. — Phys. Rev., 1973, v. A7, p. 925.
110. Wells W. E. e. a. — Ibid., 1973, v. A8, p. 381.
111. Deloche R. e. a. — Ibid., 1976, v. A16, p. 1140.
112. Jardino M., Lambert F., Deloche R. — Compt. rend. Acad. Sci., 1974, t. 278, p. 1087.
113. Castell F. R., Blondi M. A. — Bull. Amer. Phys. Soc., 1975, v. 20, p. 251.
114. Pitchford L. C., Taylor K. N., Collins C. B. — J. Phys., 1975, v. 8B, p. 142.
115. Myers G., Cunningham A. J. — J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 247.
116. Словецкий Д. И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М., Наука, 1980.
117. Garrison B. J., Miller W. H., Schaefer H. F. — J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 3193.
118. Смирнов Б. М. Ионы и возбужденные атомы в плазме. М., Атомиздат, 1974.
119. Neynaber R. H., Tang S. Y. — J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 5783.
120. Dalgarno A. — Advances Phys. Chem., 1967, v. 12, p. 143.
121. Hurt W. B. — J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 2713.
122. Фуголь И. Я., Григорашенко О. Н., Мышкис Д. А. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1971, т. 60, с. 423.
123. Neynaber R. H., Magnuson G. D. — Phys. Rev., 1975, v. A12, p. 891.
124. Neynaber R. H., Magnuson G. D. — J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 430.
125. Neynaber R. H., Magnuson G. D., Tang S. Y. — Ibid., 1977, v. 67, p. 5619.
126. Neynaber R. H., Tang S. Y. — Ibid., 1978, v. 68, p. 5112.
127. Neynaber R. H., Tang S. Y. — Ibid., 1979, v. 71, p. 3608.
128. Čermak V. — Ibid., 1966, v. 44, p. 3774, 3781.
129. Čermak V., Herman Z. — Chem. Phys. Lett., 1968, v. 2, p. 359.
130. Herman Z., Čermak V. — Col. Czechoslov. Chem. Commun., 1968, v. 38, p. 468.
131. Čermak V. — Coll. Czechosl. Chem. Commun., 1968, v. 33, p. 2739.
132. Čermak V. — Chem. Phys. Lett., 1970, v. 4, p. 515.
133. Čermak V. — Coll. Czechosl. Chem. Commun., 1971, v. 36, p. 948.
134. Hotop H. e. a. — Chem. Phys. Lett., 1971, v. 10, p. 493.
135. Brion C. E., McDowell C. A., Stewart W. B. — Ibid., 1972, v. 13, p. 79.
136. Čermak V. — J. Electr. Spectr. and Relat. Phenomena, 1976, v. 8, p. 325.
137. Čermak V., Spirko V., Yench A. J. — Ibid., 1976, v. 8, p. 339.
138. Hotop H., Niehaus A. — Z. Phys., 1969, Bd 228, S. 68.
139. Ebding T., Niehaus A. — Z. Phys., 1974, Bd 270, S. 43.
140. Leu M., Siska P. M. — J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 2179.
141. Куприянов С. Е., Кабанов С. П. — В кн.: Химия плазмы. Вып. 3. М., Атомиздат, 1976, с. 189.
142. Девдариани А. З., Ключарев А. Н., Толмачев Ю. А. — В кн.: Физика электронных и атомных столкновений. М., Изд-во МГУ, 1978, с. 182.
143. Леонас В. Б., Калинин А. П. — Успехи физ. наук, 1977, т. 121, с. 561.
144. Čermak V. — J. Electr. Spectr. and Relat. Phenomena, 1976, v. 9, p. 419.
145. Niehaus A. — Ber. Bunsenges phys. Chem., 1973, Bd 77, S. 632.
146. Kramer H. L., Herce J. A., Muschlitz E. E. — J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 4166.
147. Herce J. A., Foster K. O., Muschlitz E. E. — Bull. Amer. Phys. Soc., 1968, v. 13, p. 206.
148. Hotop H., Niehaus A. — Z. Phys., 1968, Bd 215, S. 395.
149. Куприянов С. Е. — Химия высоких энергий, 1972, т. 6, с. 107.
150. Куприянов С. Е., Вербовская Г. В. — Там же, 1972, т. 7, с. 102.

151. Cermak V., Yench A. J. — J. Electr. Spectr. and Relat. Phenomena, 1976, v. 8, p. 109.
152. Куприянов С. Е. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1965, т. 48, с. 467.
153. Куприянов С. Е. — Химия высоких энергий, 1968, т. 2, с. 102.
154. Penton J. R., Muschlitz E. E. — J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 5083.
155. Lund R. E., Oskam H. J. — Z. Phys., 1969, Bd 219, S. 131.
156. Preston R. K., Cohen J. S. — J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 1589.
157. Sanders R. A., Muschlitz E. E. — Intern. J. Massspectr. and Ion. Phys., 1977, v. 23, p. 99.
158. Collins G. J. — J. Appl. Phys., 1972, v. 44, p. 4633.
159. Fahey D. W., Parks W. F., Schearer L. D. — J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 2310.
160. Drukarev G. F., Ob'edkov V. D., Janev R. K. — Phys. Lett., 1972, v. 42A, p. 213.
161. Kelicher P. J. e. a. — Phys. Rev., 1975, v. 11A, p. 1271.
162. Ключарев А. Н. — В кн.: Сенсibilизированная флюоресценция смесей паров металлов. Под ред. Э. К. Краулина. Рига, Изд-во Латв. ГУ, 1979, с. 85.
163. Powers T. R., Cross R. J. — J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 626.
164. Злупко В. Н., Савин Л. С., Синицкий О. Н. В кн.: Тезисы 7-й конф. по физике электронных и атомных столкновений. Петрозаводск, 1978, т. 2, с. 19.
165. Ключарев А. Н. и др. — Оптика и спектроскопия, 1979, т. 47, с. 194.
166. Бочкова О. П., Чернышева Н. В. — Там же, 1979, т. 28, с. 35.
167. Бочкова О. П., Чернышева Н. В., Толмачев Ю. А. — Там же, 1972, т. 33, с. 623.
168. Девдариани А. З. — Там же, 1977, т. 42, с. 230.
169. Hurt W. B., Crable W. C. — J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 734.
170. Delforge J. — Appl. Math. Comp., 1976, v. 2, p. 311.
171. Dubreuil B., Catherinot A. — Phys. Rev., 1980, v. 21A, p. 188.
172. Arrathoon R., Littlewood I. M., Webb C. E. — Phys. Rev. Lett., 1973, v. 31, p. 1168.
173. Hotop H. — Rad. Res., 1974, v. 59, p. 379.
174. Gerard K., Hotop H. — Chem. Phys. Lett., 1976, v. 43, p. 175.
175. Ключарев А. Н. — В кн.: Химия плазмы. Вып. 7. М., Атомиздат, 1980, с. 109.
176. Janev R. K., Michajlov A. A. — Phys. Rev., 1980, v. 21A, p. 819.
177. Klucharev A. N., Lazarenko A. V., Vujnović V. — J. Phys., 1980, v. 13B, p. 1143.
178. Ключарев А. Н., Лазаренко А. В. — Оптика и спектроскопия, 1980, т. 48, с. 412.
179. Бете Г., Солпитер Э. — Квантовая механика атомов. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
180. Mentall J. E., Guyon P. M. — J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 3845.
181. Mohler F., Boeckner C. — J. Res. Nat. Bur. Std., 1930, v. A5, p. 399.
182. Hornbeck I. A., Molnar J. P. — Phys. Rev., 1951, v. 84, p. 621.
183. Shuler C. F. K. E., Tenn J. B. Ionization in High Temperature Gases. N. Y., Acad. Press, 1963.
184. Green J. A., Sugden T. M. — In: Proc. 9th Intern. Sympos. on Combust. N. Y., Acad. Press, 1963, p. 607.
185. Fontijn A., Miller W. H., Hogan I. M. — In: Proc. 10th Intern. Sympos. on Combust., Pitsburg, 1965, p. 545.
186. Lawton I., Yeinberg F. — Proc. Roy. Soc., 1964, v. 227, p. 468.
187. Peeters I., van Tiggele A. — In: 12th Sympos. on Combust, Pitsburg, 1969, p. 969.
188. MacGregor M., Berry S. R. — J. Phys., 1973, v. B6, p. 181.
189. Добролеж Б. В., Ключарев А. Н., Сепман В. Ю. 4 Всесоюз. конф. по физике низкотемп. плазмы. Киев, 1975, с. 128.
190. Lin S. C., Neal R. A., Fyfe W. I. — Phys. Fluids, 1962, v. 5, p. 1633.
191. Lin S. C., Teare J. D. — Ibid., 1963, v. 6, p. 355.
192. Поддубный Л. И. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1964, т. 47, с. 918.
193. Thompson W. P. — Bull. Amer. Phys. Soc., 1965, v. 10, p. 727.
194. Young R. A., John G. S. — J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 4156.

195. Frohn A., De Boer P. L. T. — J. Amer. Inst. Aeronaut. Astronaut., 1967, v. 5, p. 261.
196. Ringer G., Gentry W. R. — J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 1902.
197. Лозанский Э. Д., Фирсов О. Б. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1969, т. 56, с. 670.
198. Лозанский Э. Д., Фирсов О. Б. — Теория искры. М., Атомиздат, 1975.
199. Моргулис Н. Д., Корчевой Ю. П., Пржонский А. М. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1967, т. 53, с. 417.
200. Корчевой Ю. П. и др. — Журн. техн. физ., 1976, т. 46, с. 2310.
201. Munson M. S. B., Franklin J. L., Field F. H. — J. Phys. Chem., 1963, v. 67, p. 1542.
202. Kaul W., Taubert R. — Z. Naturforsch., 1962, Bd 17a, S. 88.
203. Fuchs R., Kaul W. — Ibid., 1960, Bd 15a, S. 108.
204. Hornbeck J. A. — Phys. Rev., 1951, v. 84, p. 1072.
205. Lee Y., Mahan B. H. — J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 2893.
206. Huffman R. E., Katayama D. H. — Ibid., 1966, v. 45, p. 138.
207. Williams R. A., Naiditch S. — Ibid., 1967, v. 47, p. 343.
208. Harris L. P. — J. Appl. Phys., 1965, v. 36, p. 1543.
209. Gress M. E. e. a. — J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 4242.
210. Kaul W., Fuchs R. — Z. Naturforsch., 1960, Bd 15a, S. 326.
211. Pahl M. — Ibid., 1959, Bd 14a, S. 239; 1963, Bd 18a, S. 1276.
212. Dahler J. S. e. a. — J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 3332.
213. Kaul W. — In: Proc. 6th Intern. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Paris, 1963, v. 1, p. 169.
214. Lampe F. W., Hess G. G. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 2952.
215. Kaul W., Seyfried P., Taubert R. — Z. Naturforsch., 1963, Bd 18a, S. 432, 884.
216. Becker P. M., Lampe F. W. — J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 3857.
217. DeCorpo J. J., Lampe F. W. — Ibid., v. 51, p. 943.
218. Holcombe N. T., Lampe F. W. — Ibid., 1972, v. 57, p. 449.
219. Clark I. D., Masson A. J., Wayne R. P. — Molec. Phys., 1972, v. 23, p. 995.
220. Ключарев А. Н., Лазаренко А. В., Шеверев В. А. — Оптика и спектроскопия, 1979, т. 46, с. 1157.
221. Von Hellfeld A., Caddick J., Weiner J. — Phys. Rev. Lett., 1978, v. 40, p. 1369.
222. Bearman G. H., Leventhal J. J. — Ibid., 1978, v. 41, p. 1227.
223. De Jong A., van der Valk F. — J. Phys., 1979, v. 12B, p. L561.
224. Ключарев А. Н., Сепман В. Ю., Вуйнович В. — Оптика и спектроскопия, 1977, т. 42, с. 558.
225. Klucharev A., Serpan V., Yujnovic V. — J. Phys., 1977, v. 10B, p. 715.
226. Бородин В. М., Ключарев А. Н., Сепман В. Ю. — Оптика и спектроскопия, 1975, т. 39, с. 407.
227. Добролеж Б. В., Ключарев А. Н., Сепман Н. Ю. — Там же, 1975, т. 38, с. 1090.
228. Antonov E. E. e. a. — In: Proc. 12th Intern. Conf. on Ioniz Phenomena in Gases., Eindhoven, 1975, p. 33.
229. Корчевой Ю. П. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1978, т. 75, с. 1231.
230. Teter M. P., Niles F. E., Robertson W. W. — J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 3018.
231. Wellenstein H. F., Robertson W. W. — Ibid., 1972, v. 56, p. 107.
232. Stevefelt J. — Phys. Rev., 1973, v. 8, p. 2507.
233. Tan K. L., von Engel A. — J. Phys., 1968, v. D1, p. 258.
234. Stevefelt J. — Phys. Rev., 1973, v. A8, p. 2507.
235. Думан Е. Л., Шматов И. П. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1980, т. 79, с. 2116.
236. Девдариани А. З. и др. — Письма в ЖТФ, 1978, с. 4, с. 1013.
237. Fite W. L., Irving P. — J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 4227.
238. Zavitsanos P. D. — Ibid., 1973, v. 59, p. 2162.
239. Cohen R. B., Young C. E., Wexler S. — Chem. Phys. Lett., 1972, v. 19, p. 99.
240. Fite W. L., Lo H. H., Irving P. — J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 1236.
241. Lo H. H., Fite W. L. — Chem. Phys. Lett., 1974, v. 29, p. 39.
242. Young C. E. e. a. — J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 306.
243. Young C. E. e. a. — Ibid, 1976, v. 65, p. 2562.

244. Patterson T. A., Siegel M. W., Fite W. L. — Ibid., 1978, v. 69, p. 2163.
245. Vasu P., Lo H. H., Fite W. L. — Chem. Phys. Lett., 1978, v. 54, p. 89.
246. Green D. W., Gabelnick S. D., Reed A. T. — J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 1697.
247. Леонас В. Б. — Успехи физ. наук, 1979, т. 127, с. 319.

Глава

6

РИДБЕРГОВСКИЕ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ

§ 6.1. Свойства высоковозбужденных атомов

Высоковозбужденные состояния атомов принято называть ридберговскими. Размер таких атомов весьма велик и составляет по порядку величины $a_0 n^2$, где a_0 — радиус Бора, n — главное квантовое число возбужденного электрона. Возбужденный электрон в ридберговском атоме в основном находится в кулоновском поле атомного остатка. Исследование структуры уровней для атомов в ридберговских состояниях дает информацию о различного типа тонких взаимодействиях в атоме, которые определяют отклонение от кулоновского закона взаимодействия электрона и атомного остатка и поэтому выступают в виде возмущений.

Атомы в ридберговских состояниях представляют интерес для астрофизики. Переходы между ридберговскими состояниями атома водорода ответственны за появление рекомбинационных линий в радиоизлучении [1—7]. Наблюдение этих линий дает информацию о межзвездном водороде. В середине шестидесятых годов большое внимание было уделено атомам водорода в ридберговских состояниях в связи с возможностью инжектировать возбужденные атомы водорода с $n=9\div 15$ в горячую плазму и таким способом создавать плазму для термоядерного синтеза [8—10]. Дальнейшие исследования показали неконкурентоспособность такого способа создания плазмы.

Большой интерес к ридберговским состояниям атомов в последние годы связан с развитием новых методов получения высоковозбужденных атомов, использующих возбуждение атомов перестраиваемым лазером. Эти методы позволили селективно создавать высоковозбужденные атомы в заданных состояниях и исследовать процессы, протекающие с высоковозбужденным атомом в выделенном состоянии. Такие исследования дают качественно новую информацию о процессах, протекающих с участием высоковозбужденных атомов.

Создание экспериментальной техники, позволяющей селективно получать атомы в заданном высоковозбужденном состоянии, имеет и прикладное значение. На переходах между высоковозбужденными состояниями могут быть созданы мазеры [11, 12]. Ридберговские состояния атомов используются в качестве детектора

длинноволнового излучения [13—15, 167, 168, 206, 221, 222], в частности, теплового излучения тел при температуре поверхности ниже комнатной температуры.

Можно ожидать успешного использования высоковозбужденных атомов в метрологии. Например, в работе [219] была измерена разность энергий между соседними ns -уровнями атома натрия ($n=32\div 40$) по двухфотонному поглощению СВЧ-сигнала атомами, селективно возбужденными в заданное ns -состояние. Погрешность измерений 10^{-8} — 10^{-7} . Дальнейшее увеличение точности позволит измерить постоянную Ридберга в единицах частоты (сейчас она измеряется в единицах длины волны) и представит новый способ нахождения отношения массы электрона к массе нуклона.

Электронная энергия высоковозбужденного атома, пока мы ограничиваемся только кулоновским взаимодействием электрона и атомного остатка, составляет [16, 17] (в атомных единицах)

$$\epsilon = -1/2n^2, \quad (6.1)$$

где n — главное квантовое число состояния, причем рассматриваемое состояние $2n^2$ -кратно вырождено (дважды по направлению спина электрона, n^2 -кратно по координатным квантовым числам). Учет некулоновского взаимодействия электрона с атомным остатком частично снимает это вырождение. Обозначив оператор некулоновского взаимодействия V , находим, что сдвиг уровня рассматриваемого состояния с главным квантовым числом n под действием возмущения составляет

$$\Delta\epsilon = \langle \psi_n | V | \psi_n \rangle, \quad (6.2)$$

где ψ_n — волновая функция высоковозбужденного электрона. Поскольку взаимодействие V существенно в области порядка размера атомного остатка, где $\psi_n \sim n^{-1/2}$, то

$$\Delta\epsilon = A/n^3. \quad (6.3)$$

Будем считать, что некулоновское взаимодействие электрона с атомным остатком сферически-симметричное. Тогда это взаимодействие частично снимает кулоновское вырождение, причем состояние высоковозбужденного атома характеризуются квантовыми числами nlm (l — орбитальный момент, m — его проекция). Сдвиг уровня под действием некулоновского взаимодействия представим в виде $\Delta\epsilon_{nl} = \delta_l/n^3$, где δ_l — так называемый квантовый дефект, который зависит только от орбитального момента состояния. Прибавив эту добавку к энергии электрона (6.1), представим электронную энергию высоковозбужденного атома в виде

$$\epsilon_{nl} = -\frac{1}{2(n - \delta_l)^2}. \quad (6.4a)$$

Из общих соображений следует, что квантовый дефект убывает с ростом орбитального момента, ибо при этом резко убывает

Таблица 6.1. Квантовый дефект в атоме гелия [18, 19]

| Состояние | $3S$ | $1S$ | $3P$ | $1P$ | D | F | G |
|------------------|------|------|------|------|-------|-------------------|-------------------|
| Квантовый дефект | 0,30 | 0,14 | 0,07 | 0,01 | 0,003 | $3 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ |

вероятность нахождения высоковозбужденного электрона в области, занятой атомным остатком. В качестве демонстрации этого факта в табл. 6.1 представлены значения квантового дефекта для высоковозбужденного атома гелия. Как видно, с ростом орбитального момента значение квантового дефекта резко падает и формулы (6.1) и (6.4a) дают близкие результаты. В табл. 6.2 представлены типы взаимодействия, определяющие квантовый дефект, и их вклад в эту величину для высоковозбужденного атома гелия. Квантовый дефект в основном определяется электростатическим взаимодействием возбужденного электрона с атомным остатком, когда высоковозбужденный электрон проникает внутрь атомного остатка.

Формулу (6.4a) можно записать в виде

$$\epsilon_{nl} = -\frac{1}{2(n^*)^2}, \quad (6.4б)$$

введя таким образом эффективное главное квантовое число n^* . Такой способ представления энергии связи электрона наиболее употребителен для тяжелых атомов, для которых разность $\delta_l = n - n^*$ может составлять несколько единиц (см. [11]). Действительно, отсчет главного квантового числа начинается с внутренних электронов атома, так что валентный электрон невозбужденного тяжелого атома характеризуется главным квантовым числом, равным нескольким единицам, тогда как

Таблица 6.2. Вклад в квантовый дефект D -состояния атома гелия со стороны различных механизмов взаимодействия [19]

| Тип взаимодействия | Вклад в квантовый дефект, 10^{-4} |
|---|-------------------------------------|
| Поляризация атомного остатка внешним электроном | 24 |
| Обменное взаимодействие электронов | 7 |
| Экранирование внутреннего электрона внешним | 2 |
| Спин-спиновое и спин-орбитальное взаимодействие | 1 |
| Другие взаимодействия | 0,2 |
| Всего | ≈ 34 |

* В дальнейшем для простоты мы не будем делать различия между главным квантовым числом состояния электрона n и эффективным главным квантовым числом n^* , так как это различие для высоковозбужденных состояний не имеет принципиального значения. Поэтому в используемых далее формулах там, где главное квантовое число характеризует энергию связи электрона, при более строгом рассмотрении следует n заменить n^* .

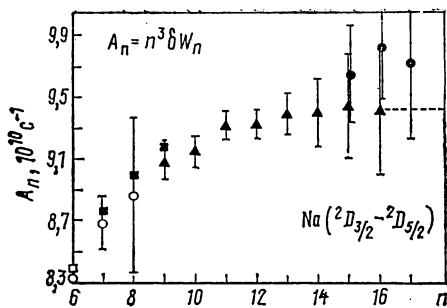


Рис. 6.1. Тонкое расщепление $D_{3/2}$ — $D_{5/2}$ -уровней атома натрия:

эксперимент: ● — [14]; ▲ — [20]; ■ — [21]; ○ — [226]; пункт — асимптотический предел при $n \rightarrow \infty$

его потенциал ионизации отвечает $n^* = 1 \div 2$. Например, в случае атома рубидия (внешняя электронная оболочка атома в основном состоянии $5s$) величина $\delta_l = n - n^*$ равна [11, 54] 3,16 для состояний 2S ; 2,69 для состояний 2P и 1,40 для состояний 2D . В случае атома стронция (внешняя электронная оболочка атома в основном состоянии $5s^2$) величина $\delta_l = n - n^*$ составляет согласно [11, 12] 3,27 для высоковозбужденных состояний 1S ; 2,73 для состояний 1P и 2,37 для состояний $^1,^3D$.

Для высоковозбужденного атома цезия (электронная оболочка основного состояния $6s$) квантовый дефект равен [214—216] 4,048 для 2S -состояний; 2,476 для $^2D_{3/2}$ -состояний и 2,466 для $^2D_{5/2}$ -состояний.

Отметим, что зависимость (6.3) от главного квантового числа характерна для любого типа взаимодействия в высоковозбужденном атоме, когда это взаимодействие существенно в области порядка размеров атомного остатка. В качестве примера на рис. 6.1 представлена экспериментальная зависимость от главного квантового числа для дублетного расщепления $D_{3/2} - D_{5/2}$ -уровней высоковозбужденного атома натрия [20, 21]. Тонкое расщепление уровней определяется внутренней областью атомного остатка, так что величина $A_n = n^3 \delta W_n$ (δW_n — тонкое расщепление уровней) не зависит от n при больших значениях n . Эта закономерность проявляется на рис. 6.1. Согласно [218] асимптотический предел величины A_n составляет $9,758 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$, обработка приведенных экспериментальных данных дает $(9,43 \pm 0,15) \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Другой пример такого рода — дублетное расщепление D -состояний атома цезия, которое согласно результатам работы [216] в области значений главного квантового числа $11 < n < 48$ аппроксимируется зависимостью $\delta W_n = (1902,9 \pm 1,0)n^{-(2,9827 \pm 0,0010)}$, где δW_n выражено в см^{-1} . Как видно, эта зависимость практически совпадает с (6.3).

§ 6.2. Создание атомов в ридберговских состояниях

Рассмотрим экспериментальные методы получения высоковозбужденных атомов. Они используют процессы трех типов: возбуждение атомов и молекул электронным ударом, перезарядку ионов на атомах и молекулах [9, 10, 22—33], процесс возбуждения атомов и молекул электронным ударом [34—43], а также процесс диссоциации молекул электронным ударом с образованием высоковозбужденных атомов [35, 44—50]. Эти процессы широко использовались на ранней стадии изучения атомов в рид-

берговских состояниях. Недостатком их является то, что они приводят к образованию целого спектра состояний высоковозбужденных атомов. При этом сечение образования атомов с данным значением главного квантового числа $n \gg 1$ характеризуется зависимостью

$$\sigma_n(E) = \sigma_0(E)/n^3, \quad (6.5)$$

где σ_0 зависит от номера состояния.

Зависимость (6.5) нетрудно получить, учитывая, что взаимодействие и переходы совершаются в области, малой по сравнению с размером ридберговского атома. Вероятность перехода равна

$$P_{0n} = |\langle \Psi(R = \infty) - \psi_0 | \psi_n \rangle|^2,$$

где ψ_0, ψ_n — волновая функция атома в начальном и конечном состояниях $\Psi(R)$ — точная волновая функция системы при расстоянии R между ядром атома и налетающей частицей. Поскольку взаимодействие с налетающей частицей имеет место в ограниченной области координат электрона, то и изменение волновой функции системы Ψ происходит только в этой области. Волновая функция сильновозбужденного электрона вблизи ядра изменяется как $\psi_n \sim n^{-3/2}$. Отсюда получаем зависимость (6.5).

В табл. 6.3 приводятся значения энергии налетающего электрона $E_{\text{макс}}$, при которой сечения возбуждения соответствующего атома инертного газа в высоковозбужденные состояния имеют максимум, значения сечений σ_0 в формуле (6.5) при этой энергии и при энергии 100 эВ. Эти данные восстановлены из измерений в работе [42].

Только оптические методы позволяют создавать ридберговские атомы в заданном состоянии. Существующие методы селективного возбуждения ридберговских состояний атомов опираются на использование перестраиваемых лазеров. Появление перестраиваемых лазеров открыло новые возможности в селективном возбуждении ридберговских состояний атомов и привело исследования ридберговских состояний на новый научный уровень. В настоящее время перестраиваемые лазеры в комбинации с нелинейными кристаллами позволяют получать плавно перестраиваемое по частоте излучение в области от 2000 до 30 000 Å (энергия фотона соответственно от 6 до 0,4 эВ).

Имеются различные способы лазерного возбуждения ридберговских состояний атомов. Простейший из них — однофотонное

Т а б л и ц а 6.3. Значения параметров, входящих в формулу (6.5) [42]

| Атом | He | Ne | Ar | Kr | Xe |
|---|------|------|-----|-----|-----|
| $E_{\text{макс}}, \text{ эВ}$ | 70 | 60 | 28 | 20 | 20 |
| $\sigma_0(E_{\text{макс}}), 10^{-16} \text{ см}^2$ | 0,77 | 0,63 | 6,5 | 4,0 | 10 |
| $\sigma_0(E=100 \text{ эВ}), 10^{-16} \text{ см}^2$ | 0,67 | 0,61 | 1,5 | 2,0 | 4,6 |

возбуждение, связанное с возбуждением ридберговского состояния в результате поглощения одного фотона. В качестве примера такого способа возбуждения приведем работы [51—53], где атомы гелия в состоянии n^3P ($n=8\div 17$) создавались возбуждением метастабильных атомов гелия $\text{He}(2^3S)$ перестраиваемым лазером на красителе с удвоением частоты на АДФ-кристалле (дифосфат аммония). В результате длина волны лазера менялась в пределах от 2723 до 2626 Å; метастабильные атомы гелия создавались в газовом разряде. В послесвечении газового разряда проводились измерения. Другой пример такого типа — возбуждение np -уровней атома рубидия в области значений главного квантового числа $n=28\div 60$ [54] и возбуждение np -уровней атома цезия для $n=28\div 78$ [55].

Другой способ лазерного возбуждения ридберговских состояний связан с двухфотонным возбуждением, когда резонансное возбуждение данного состояния сопровождается одновременным поглощением двух фотонов (см., например, [56—59]). В отличие от однофотонного возбуждения уровней двухфотонная лазерная спектроскопия позволяет исследовать другие возбужденные состояния с изменением орбитального момента электрона $\Delta l=0,2$. Казалось бы, двухфотонный способ возбуждения сильно уступает по эффективности однофотонному, так как коэффициент двухфотонного поглощения содержит дополнительный малый параметр, построенный на отношении напряженности электромагнитного поля к характерной величине атомного поля. Однако несмотря на это двухфотонная лазерная спектроскопия имеет существенные преимущества перед однофотонными процессами. Коэффициент однофотонного поглощения возрастает по мере уменьшения ширины линии лазерного излучения и достигает насыщения, когда эта ширина сравнивается с доплеровской. Тем самым однофотонная лазерная спектроскопия позволяет исследовать структуру коэффициента поглощения в масштабах порядка доплеровской ширины спектральной линии.

Другая ситуация имеет место при использовании двухфотонной лазерной спектроскопии. В обычной схеме эксперимента падающее излучение оказывается частично запертым в области между двумя параллельными зеркалами. Поэтому обычно поглощаются два фотона, движущиеся в противоположных направлениях, так что действие доплеровского смещения частоты для движущегося атома исключается. Как видно, преимущества двухфотонной лазерной спектроскопии проявляются при малой ширине линии лазерного излучения по сравнению с доплеровской шириной. Во-первых, по мере уменьшения ширины лазерного излучения возрастает коэффициент двухфотонного поглощения, тогда как коэффициент однофотонного поглощения в этом пределе выходит на насыщение. Тем самым относительная эффективность двухфотонной лазерной спектроскопии увеличивается с уменьшением ширины лазерной линии. Во-вторых, двухфотонная лазерная спектроскопия позволяет исследовать тонкую структуру в спектре по-

глощений, масштаб которой характеризуется шириной лазерной линии. Разрешение однофотонной лазерной спектроскопии определяется доплеровской шириной линии.

Отметим, что рассмотренные способы, использующие пере-страиваемый лазер, приводят к созданию сильновозбужденных атомов с малым орбитальным моментом электрона. Это обусловлено правилами отбора при поглощении фотонов, согласно которым для разрешенных переходов однофотонное поглощение приводит к изменению орбитального момента электрона не более чем на единицу. Чтобы получать атомы с большими значениями орбитального момента, необходимо использовать сильное электромагнитное поле. При достаточной напряженности поля происходит перемешивание состояний с разными значениями орбитального момента электрона, так что состояние возбужденного атома характеризуются параболическими квантовыми числами nn_1n_2m . При этом под действием поля энергетические уровни атома расщепляются, так что настройка в резонанс может производиться за счет изменения напряженности электрического поля при постоянной частоте лазерного излучения.

Мы приведем некоторые детали эксперимента Коча, который предложил и разработал данный метод [60, 61]. Пучок протонов с энергией 7,51 кэВ перезаряжается на атомах ксенона и далее проходит через две области между конденсаторами с постоянными электрическими полями F_1 и F_2 . В этих областях происходит возбуждение атомов водорода излучением линии R22 лазера на углекислом газе. Распределение первоначально образуемых атомов водорода по состояниям соответствует закону $f_n \sim n^{-3}$. В первом конденсаторе напряженность поля порядка десятков киловольт на сантиметр и в ней происходит возбуждение состояний с переходом из $n=7$ в $n=10$. Во втором конденсаторе напряженность электрического поля порядка сотен вольт на сантиметр, в этой области осуществляются переходы из $n=10$ в $n=31$.

Согласно расчетам в области первого конденсатора при напряженности электрического поля $F_1=42,56$ кВ/см имеет место резонанс для перехода 7; 2; 4; 0→10; 1; 8; 0, а при напряженности поля $F_1=42,62$ кВ/см поглощение лазерного фотона отвечает переходу 7; 1; 3; 2→10; 0; 7; 2. Как видно, для детектирования атомов в строго заданных состояниях необходима высокая точность напряженности электрического поля, которая в опубликованных работах составляет $\Delta F/F \sim 10^{-3}$ и далее планируется ее снижение до 10^{-5} . Во втором конденсаторе некоторый вклад в расщепление уровней вносит электрическое поле лазера, которое при интенсивности 20 Вт/см² характеризуется напряженностью электрического поля 90 В/см.

Таким образом, рассматриваемый метод, рассчитанный на получение высоковозбужденных атомов с произвольным значением орбитального момента, требует высокой стабильности внешних полей. При использовании постоянного электрического поля в конденсаторе он позволяет создавать в конечном итоге атомы в со-

стояниях с $n \sim 25 \div 30$, в случае переменного электромагнитного поля в конденсаторе область значений расширяется вплоть до $n \sim 70$.

Далее мы поставим перед собой задачу оценить, сколь высоко-возбужденные состояния можно создавать с помощью перестраиваемого лазера. Поскольку эффективность поглощения резко падает с ростом номера уровня, то в дальнейшем мы будем ориентироваться на однофотонную лазерную спектроскопию. При этом будем считать, что линия лазерного излучения достаточно узка, а газ или пучок атомов достаточно разрежен, так что ширина линии поглощения определяется доплеровским механизмом уширения. Селективное возбуждение выделенных состояний имеет место в том случае, если ширина линии поглощения много меньше расстояния между соседними уровнями. В рассматриваемом случае ширина линии доплеровского уширения $\Delta\omega \sim \omega_0 v_T/c$, где ω_0 — частота перехода в центре линии; v_T — тепловая скорость атомов; c — скорость света; расстояние между соседними уровнями имеет масштаб ω_0/n^3 . Отсюда находим, что при рассматриваемых условиях возможность селективного возбуждения ридберговского уровня дается условием

$$n^3 \ll c/v_T. \quad (6.6)$$

Проведем численные оценки. Величина c/v_T имеет порядок 10^6 (температуру газа или продольную температуру атомов в пучке считаем порядка комнатной). Это дает $n < 100$, т. е. имеется возможность селективно возбуждать уровни с главным квантовым числом меньше 100. Отметим, что при проведении этой оценки мы считали газ или пучок атомов достаточно разреженным, так что ударное уширение спектральной линии несущественно.

Оценим селективность возбуждения за счет неустойчивости длины волны перестраиваемого лазера. Ширина линии ΔE вместе с ее неустойчивостью для перестраиваемого лазера на красителе составляет обычно несколько десятых долей см^{-1} . Полагая, что это значение лежит в пределах от 0,1 до 1 см^{-1} , определяем предельное значение главного квантового числа n для селективно возбуждаемого ридберговского состояния атома из соотношения

$$\Delta E = 1/n^3. \quad (6.7)$$

Здесь ΔE — выраженная в атомных единицах разность энергии возбуждения для состояний с главным квантовым числом n и $n+1$. Из этого соотношения найдем, что при поставленных условиях предельные значения главного квантового числа для селективно возбуждаемых ридберговских состояний атомов лежат в области $n = 60 \div 130$.

Проведенные оценки показывают, что с помощью перестраиваемого лазера можно селективно возбуждать ридберговские состояния атомов вплоть до $n \sim 100$. При этом мы использовали параметры лазера на красителях, т. е. считали, что возбуждающие

это состояние фотоны соответствуют оптической и прилегающим к ней областям спектра, а ширина лазерной линии также относится к перестраиваемому лазеру на красителе. Описанные выше экспериментальные методы позволяют селективно создавать атомы в ридберговских состояниях с $n \lesssim 100$. Однако указанная граница для главного квантового числа не является принципиальной. Можно изменить схему получения ридберговских состояний атомов, проводя это возбуждение ступенчатым способом, так что последней стадией этого процесса является возбуждение из ридберговского состояния с главным квантовым числом $n' \lesssim 100$. Тогда условия (6.6) и (6.7) смягчаются. Условие (6.6) в этом случае примет вид

$$n \lesssim (cn'^2/v_T)^{1/3}, \quad (6.8)$$

где n — главное квантовое число конечного ридберговского состояния. Как видно, в рассматриваемой схеме возбуждения доплеровское уширение спектральных линий не запрещает селективное создание ридберговских атомов с $n \lesssim 10^3$. Условие (6.7) в этом случае принимает вид

$$\Delta\omega/\omega \sim n'^2/n^3. \quad (6.9)$$

При $n' \approx 10^2$, $n \approx 10^3$ эта формула дает $\frac{\Delta\omega}{\omega} \sim 10^{-5}$.

Полученные теоретические оценки для предельных значений главного квантового числа селективно образуемых ридберговских состояний атомов находятся в противоречии с возможностями эксперимента. Действительно, согласно этим оценкам ридберговские атомы с $n \sim 10^3$ могут быть селективно получены путем возбуждения состояний $n' \sim 100$. Это может быть достигнуто при использовании перестраиваемого лазера в сантиметровой области длин волн с относительной шириной линии 10^{-5} , что в настоящее время нереально. Тем не менее представленная схема позволяет повысить предел для главного квантового числа селективно возбуждаемых ридберговских состояний. Если на последней ступени возбуждения использовать перестраиваемый лазер на углекислом газе в области длин волн 10,6 мкм, что соответствует $n=11$, то граница за счет доплеровского уширения линии в соответствии с условием (6.8) составит $n \sim 500$. Для таких значений главного квантового числа ширина линии лазера согласно условию (6.9) должна удовлетворять критерию $\Delta\omega/\omega \sim 10^{-6}$. Эти условия могут быть достигнуты при использовании современной экспериментальной техники.

Возможности создания атомов с высокими значениями главного квантового числа, а также возможность исследования протекающих с участием этих атомов процессов или возможности использования этих состояний для других целей зависят от эффективности фотопроцессов, приводящих к образованию или разру-

ишению высоковозбужденных атомов. Поэтому далее будут исследованы такие процессы.

§ 6.3. Излучательные переходы высоковозбужденных атомов

Рассмотрим процессы образования высоковозбужденных атомов при фотопроцессах, а также процессы поглощения и испускания фотонов высоковозбужденными атомами. Исследование этих процессов позволит оценить возможности селективного создания высоковозбужденных атомов в заданных состояниях, а также возможность их использования для различных исследований.

Определим сначала сечение фотовозбуждения атома в заданное ридберговское состояние с целью выяснить, какие высоковозбужденные состояния атомов в реальных условиях можно создавать селективным образом. При этом используем одинаковую природу процесса фотовозбуждения атома в ридберговское состояние и процесса фотоионизации атома вблизи порога. Эти процессы характеризуются одинаковым механизмом взаимодействия при переходе, который определяется областью порядка размеров атома в начальном состоянии, и отличаются только тем, что в первом случае электрон переходит в состояние дискретного, во втором — непрерывного спектра. Это определяет простую связь между сечениями данных процессов. В частности, если ширина линии поглощения значительно превышает расстояние между соседними энергетическими уровнями ридберговского атома, то сечение поглощения в дискретном спектре совпадает с сечением фотоионизации атома. Пользуясь аналогией между данными процессами, далее мы установим связь между соответствующими им сечениями (см. также [43]).

Воспользуемся тем, что сила осциллятора для возбуждения высоколежащих связанных состояний электрона с главным квантовым числом n изменяется как n^{-3} (см., например, [16]). Это позволяет написать сечение возбуждения в следующем виде:

$$\sigma_n = \frac{C}{n^3} a(\omega - \omega_n), \quad (6.10)$$

где C — постоянная нормировки; $a(\omega - \omega_n)$ — функция, характеризующая форму спектральной линии поглощения. Эта функция нормирована на единицу $\int a d\omega = 1$ и ее значение зависит только от разности частоты возбуждающих фотонов ω и частоты, соответствующей переходу в центре линии ω_n . В масштабе частот атомных переходов эта функция является дельта-функцией: $a_\omega = \delta(\omega - \omega_n)$. Ширина функции распределения определяется механизмом уширения (см. например, [62]).

Будем исходить из того, что в пределе большой ширины линии поглощения, значительно превышающей расстояние между уровнями с разными значениями n , сечение поглощения фотона совпадает с сечением фотоионизации вблизи порога. Действительно, в

этом случае дискретный спектр возбужденного электрона воспринимается фотоном как непрерывный спектр, а поведение слабосвязанного и свободного медленного электрона в области атомного остатка одинаково. Поэтому мы имеем:

$$\sigma_{\text{ион}} = \sum_n \sigma_n = \sum_n \frac{C}{n^3} a(\omega - \omega_n). \quad (6.11)$$

При этом в $\sigma_{\text{ион}}$ включена та часть сечения фотоионизации, которая отвечает образованию медленного электрона с тем же орбитальным моментом (или с той же четностью состояния), который обладает возбужденный электрон.

Определим константу нормировки в формуле (6.10). При рассматриваемых условиях сумму в формуле (6.11) можно заменить интегралом. Далее, энергия рассматриваемого атомного перехода равна

$$\omega_n = J - 1/2n^2,$$

где J — потенциал ионизации атома в основном состоянии.

Отсюда

$$\sigma_{\text{ион}} = C \int \frac{dn}{n^3} a\left(\omega - J + \frac{1}{2n^2}\right).$$

Пользуясь условием нормировки для функции распределения $\int a(x) dx = 1$, получим $\sigma_{\text{ион}} = C$, так что

$$\sigma_n = \frac{\sigma_{\text{ион}}}{n^3} a(\omega - \omega_n). \quad (6.12)$$

При выводе этой формулы мы использовали предположение $\Delta\omega \ll 1/n^2$, где $\Delta\omega$ — ширина линии поглощения, так как мы считали, что в процессе поглощения фотонов данной частоты участвуют только дискретные состояния атома. Однако полученная формула справедлива и при нарушении этого критерия.

Формула (6.12) может быть представлена в более конкретном и удобном для анализа виде, если нижнее состояние атома характеризуется большим значением главного квантового числа $n' \gg 1$. Тогда можно получить простые выражения для сечения возбуждения, воспользовавшись формулой Крамерса [63] для сечения фотоионизации возбужденного атома:

$$\sigma_{\text{ион}} = \frac{16\pi}{3\sqrt{3}} \frac{1}{cn'^5\omega^3}. \quad (6.13)$$

Здесь $c=137$ — скорость света; $\omega = \frac{1}{2n'^2} - \frac{1}{2n^2}$ — энергия поглощаемого фотона. Формула (6.9) представляет собой усредненное по моменту и его проекции классическое сечение ионизации электрона. Она справедлива, если $n - n' \gg 1$, так что классическое описание электрона, совершающего переход, законно. С учетом

(6.13) формула (6.12) может быть представлена в виде

$$\begin{aligned}\sigma(n' \rightarrow n) &= \frac{128\pi}{3\sqrt{3}c} \frac{n'}{n^3} \left(1 - \frac{n'^2}{n^2}\right)^{-3} a(\omega - \omega_n) = \\ &= \frac{0,565n'}{n^3} \left(1 - \frac{n'^2}{n^2}\right)^{-3} a(\omega - \omega_n).\end{aligned}\quad (6.14)$$

В реальных условиях создания атомов в ридберговских состояниях плотность атомов невелика, так что имеет место доплеровский механизм уширения спектральной линии. В этом случае функции распределения $a(\omega - \omega_n)$ для центра линии равна $a(0) = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{Mc^2}{2\pi T}}$, где ω — частота поглощаемого фотона; M — масса ядра атома; c — скорость света; T — температура газа. Подставляя это в формулу (6.14), получаем для сечения рассматриваемого фотоперехода в центре линии:

$$\sigma(n' \rightarrow n) = 1,13 \left(\frac{n'}{n}\right)^3 \left(1 - \frac{n'^2}{n^2}\right)^{-4} \left(\frac{Mc^2}{2\pi T}\right)^{1/2}. \quad (6.15)$$

В частности, при $n=2n'$ и $T=273$ К эта формула дает $(n' \rightarrow n) = \sigma_0 \sqrt{M}$, где M — масса ядра, выраженная в единицах атомных масс, а $\sigma_0 = 10^{-12}$ см². Отметим, что при рассматриваемых условиях сечение фотоионизации атома в n -м состоянии этим же фотоном согласно формуле (6.13) равно $\sigma_{\text{ион}} = \sigma' n$, где $\sigma' = 1,9 \cdot 10^{-17}$ см². Поскольку реально $n \lesssim 10^2$, то сечение ионизации высоковозбужденного атома примерно на три порядка ниже сечения фотовозбуждения атома на заданный уровень. Тем самым высоковозбужденные атомы, создаваемые в результате лазерного возбуждения атомов, не разрушаются под действием этого лазерного излучения.

Другая оценка, проведенная на основе представленных формул для сечения возбуждения, позволяет понять, какая часть атомов в нижнем состоянии может быть переведена в высоковозбужденное состояние n . Будем считать в соответствии с проведенными оценками, что сечение фотовозбуждения в n -е состояние имеет порядок $\sigma \sim 10^{-12}$ см². Пусть пучок атомов движется со скоростью порядка тепловой, $v \sim 10^5$ см/с, и длина освещаемого лазером пути $l \sim 1$ см. Тогда каждый попадающий в эту зону атом, находящийся в состоянии n' , возбуждается с вероятностью порядка единицы, если поток лазерных фотонов составляет $j \sim v/l\sigma \sim 10^{17}$ /см⁻²·с⁻¹. Это отвечает мощности перестраиваемого лазера $\mathcal{P} \sim 0,1$ Вт/см⁻², что соответствует реальным перестраиваемым лазерам на красителях.

Рассмотрим случай использования для накачки импульсного лазера, длительность которого мала по сравнению со временем прохождения атома в зоне облучения (при рассматриваемых условиях 10 мкс). Атом в нижнем состоянии n' будет возбуждаться в состояние n с вероятностью порядка единицы, если число фото-

нов на единицу площади порядка $1/\sigma \sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Это соответствует энергии лазерного излучения в импульсе порядка $10^{-6} \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$. Такие энергии легко достижимы в существующих лазерных системах. Отсюда приходим к выводу, что при современной лазерной технике можно селективно перевести в выбранное высоковозбужденное состояние заметную часть атомов с нижнего состояния перехода. Тем самым существующая лазерная техника позволяет селективно создавать высоковозбужденные состояния атомов с относительно высокой плотностью атомов в заданном состоянии*. Высокая эффективность современных методов получения атомов в заданных ридберговских состояниях обеспечила прогресс в исследовании процессов, протекающих при участии высоковозбужденных атомов.

Другой тип излучательных переходов для ридберговских состояний, который мы далее рассмотрим, ответствен за излучательное время жизни высоковозбужденных атомов. Эта величина определяется излучательными переходами в нижние состояния и изменяется пропорционально n^3 с ростом возбуждения. Поэтому излучательное время жизни высоковозбужденных состояний велико и они могут быть рассмотрены как метастабильные состояния. Кроме того, излучательное время жизни высоковозбужденного состояния резко возрастает с увеличением орбитального момента состояния. Чтобы представить масштаб величин для излучательного времени жизни высоковозбужденного состояния, мы далее приведем значения частот наиболее интенсивных излучательных переходов из высоковозбужденного состояния для атомов водорода.

Таким наиболее эффективным излучательным переходом из состояния nl является переход в состояние $n'=l$, $l'=l-1$. Этот переход вносит наибольший вклад в излучательное время жизни высоковозбужденного состояния. Вероятность такого перехода в единицу времени в соответствии с общими формулами излучательных переходов в атоме водорода [16, 64] равна

$$A(nl \rightarrow l, l-1) = \frac{16}{3c^3 n^2} \frac{(n+l-1)!}{(n-l)!(2l+1)!} \frac{(n-l)^{2n-2l} (4n l)^{2l}}{(n+l)^{2n+2l}}. \quad (6.16)$$

Здесь A — выраженный в атомных единицах коэффициент Эйнштейна для рассматриваемого перехода из верхнего состояния в нижнее, усредненный по проекции орбитального момента электрона; c — скорость света. Искомую величину удобно сравнить с вероятностью излучательного перехода в единицу времени для $2p$ -состояния атома водорода, т. е. величиной $A_0 = A(21 \rightarrow 10) = 6,27 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$. Используя эту характеристику, представим фор-

* При рассмотренных условиях число высоковозбужденных атомов в заданном состоянии на единицу площади луча достигает 10^{12} см^{-2} , что при длине освещаемой лазером ячейки $l \sim 1 \text{ см}$ соответствует плотности высоковозбужденных атомов порядка 10^{12} см^{-3} .

Таблица 6.4. Значения приведенной вероятности излучательного перехода в единицу времени для разных значений орбитального момента при $l \ll n$

| l | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|------|------|-------|-------|--------|
| $n^3 \frac{A(nl \rightarrow l, l-1)}{A(21 \rightarrow 10)}$ | 6,68 | 1,56 | 0,498 | 0,182 | 0,0723 |

мулу (6.16) в случае $l \ll n$:

$$A(nl \rightarrow l, l-1) = \frac{A_0}{n^3} \frac{3^7}{2^4} \frac{\exp(-4l) (4l)^{2l}}{(2l+1)!}. \quad (6.17)$$

Табл. 6.4 включает в себя расчеты по этой формуле для небольших значений орбитального момента*. Как видно, излучательное время жизни резко убывает с ростом орбитального момента.

Проведенный анализ позволяет оценить масштаб излучательных времен жизни для высоковозбужденных атомов** и их зависимость от квантовых чисел. Для $n \sim 50$ излучательное время жизни $\tau \sim 10^{-5}$ с, так что в пучковом методе создания высоковозбужденных атомов эта величина значительно превышает время нахождения высоковозбужденных атомов в исследуемой зоне.

Определенный интерес представляют излучательные переходы между высоковозбужденными состояниями. Сила осциллятора для перехода $nl \rightarrow n'l'$ для $n, n' \gg 1$ дается выражением [65, 66]:

$$f(nl \rightarrow n', l \pm 1) = \frac{n_c}{3s} \left[J'_s(\varepsilon s) \pm \frac{l_c}{\sqrt{n_c^2 - l_c^2}} J_s(\varepsilon s) \right]^2, \quad (6.18)$$

где $s = n - n'$; $n_c = \frac{2nn'}{n + n'}$; $l_c = \max(l, l')$; $\varepsilon = 1 - l_c^2/n_c^2$;

J_s — функция Бесселя. В связи с громоздкостью выражений мы ограничимся переходами между близкими уровнями. В случае перехода на соседний уровень на основе формулы (6.18) имеем

*При $l \gg 1$ зависимость от l имеет вид

$$A(nl \rightarrow l, l-1) \sim \frac{1}{n^3} \left(\frac{2}{e} \right)^e l^{-3/2}$$

** Отметим, что, хотя излучательный переход в нижнее возбужденное состояние вносит большой вклад в излучательное время жизни высоковозбужденного состояния, этот переход не определяет излучательное время жизни. Так, для перехода $np \rightarrow n's$ коэффициенты Эйнштейна $A(n1 \rightarrow n'0)$ относятся для переходов в конечные состояния $1s, 2s, 3s, 4s$ как $1 : 0,58 : 0,43 : 0,46$, а в случае перехода $nd \rightarrow n'p$ для перехода в конечные состояния $2p, 3p, 4p$ относятся как $1 : 0,82 : 0,69$. Тем самым приведенные формулы (6.16), (6.17) могут быть использованы только для оценки излучательного времени жизни высоковозбужденного состояния и определения его зависимости от параметров состояния.

для $l \gg n$:

$$A(nl \rightarrow n-1, \quad l \pm 1) = \frac{1,81}{n^5} A_0, \quad (6.19)$$

где $A_0 = A(21 \rightarrow 10) = 6,27 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$.

Сравнивая формулу (6.19) с формулой (6.17), находим, что излучательные переходы с высоковозбужденного состояния на соседние уровни вносят малый вклад ($\sim 1/n^2$) в излучательное время жизни ридберговского состояния атомов. Однако такие переходы могут быть использованы для получения длинноволнового излучения. Для оценки возможностей мазера, генерирующего излучение на таких переходах, определим сечение поглощения фотона на рассматриваемом переходе:

$$\sigma_{\text{полг}} = \frac{\pi^2 c^2}{\omega_0^2} a(\omega - \omega_0) A(nl \rightarrow n', \quad l \pm 1).$$

При этом будем считать, что уровни водородоподобны, т. е. в соответствии с формулой (6.7) частота перехода в центре линии составляет $\omega_0 = \frac{1}{n^3}$, а характер уширения доплеровский, так что, как и в формуле (6.15), функция распределения фотонов для центра линии составляет $a(0) = \frac{1}{\omega_0} \sqrt{\frac{Mc^2}{2\pi T}}$, где M — масса ядра возбужденного атома; T — температура газа. Тогда на основе формулы (6.19) получим при комнатной температуре газа:

$$\sigma_{\text{полг}} = 1,08 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2 n^4 \sqrt{M}, \quad (6.20)$$

где масса ядра M выражена в единицах атомных масс. В табл. 6.5 представлены параметры для рассматриваемых излучательных переходов — положение уровня n , который обеспечивает заданную длину волны для перехода между соседними уровнями, и параметры этих переходов.

Анализ табл. 6.6 свидетельствует об удобстве использования высоковозбужденных состояний атомов в качестве источников монохроматического длинноволнового излучения. Построенные на их основе мазеры обладают целым рядом преимуществ по срав-

Т а б л и ц а 6.5. Характеристики излучательных переходов атомов в ридберговских состояниях между соседними уровнями ($n \rightarrow n-1$)

| Длина волны фотона, см | 0,01 | 0,1 | 1 | 10 |
|---|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| n | 13 | 28 | 60 | 130 |
| $A(nl \rightarrow n-1, \quad l \pm 1)$ | $3,0 \cdot 10^3$ | 66 | 1,4 | 0,03 |
| $\sigma_{\text{полг}}/\sqrt{M}, \text{ см}^2$ | $3,1 \cdot 10^{-10}$ | $6,6 \cdot 10^{-9}$ | $1,4 \cdot 10^{-7}$ | $3,1 \cdot 10^{-6}$ |

Таблица 6.6. Излучательные характеристики перехода $nf \rightarrow nd$

| n | 10 | 15 | 20 |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|
| Длина волны фотона, см | 1,5 | 5,0 | 11,8 |
| Излучательное время жизни состояния, с | $3,2 \cdot 10^{-6}$ | $1,1 \cdot 10^{-5}$ | $2,6 \cdot 10^{-5}$ |
| $A(nf - nd)$, s^{-1} | $6,2 \cdot 10^{-3}$ | $8,1 \cdot 10^{-4}$ | $1,9 \cdot 10^{-4}$ |
| $\sigma_{\text{погл}}$, cm^2 | $6,8 \cdot 10^{-9}$ | $3,4 \cdot 10^{-8}$ | $1,1 \cdot 10^{-7}$ |

Продолжение табл. 6.6.

| n | 25 | 30 | 35 | 40 |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Длина волны фотона, см | 23 | 40 | 63 | 40 |
| Излучательное время жизни состояния, с | $5 \cdot 10^{-5}$ | $8,7 \cdot 10^{-5}$ | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | $2,0 \cdot 10^{-4}$ |
| $A(nf - nd)$, s^{-1} | $6,3 \cdot 10^{-5}$ | $2,5 \cdot 10^{-5}$ | $1,2 \cdot 10^{-5}$ | $6,0 \cdot 10^{-6}$ |
| $\sigma_{\text{погл}}$, cm^2 | $2,6 \cdot 10^{-7}$ | $5,5 \cdot 10^{-7}$ | $1,0 \cdot 10^{-6}$ | $1,7 \cdot 10^{-6}$ |

нению с существующими водородным и рубидиевым лазерами. Эти преимущества связаны с тем, что в данном случае используется разрешенный переход, тогда как в существующих лазерах — сильно запрещенный переход. Поэтому в рассматриваемом случае мы имеем большое сечение поглощения фотона и высокий коэффициент усиления, что существенно облегчает получение генерации. Кроме того, имеется много переходов, а следовательно, много возможностей для получения генерации.

Для демонстрации таких возможностей в табл. 6.6 приведены характеристики излучательных переходов $nl \rightarrow n, l+1$. Как видно из табл. 6.5, генерация излучения в сантиметровом диапазоне длин волн затруднительна, ибо трудно селективно создавать атомы в состояниях с $n \geq 100$. Поэтому для этой цели удобно использовать переходы $nl \rightarrow n, l \pm 1$, которые обеспечат эти длины волн при относительно малых значениях главного квантового числа n . Частота перехода в атомных единицах составляет $(\delta_l - \delta_{l+1})/n^3$, ширина линии излучения и поглощения фотона для такого перехода определяется излучательным временем жизни, которое дается формулой (6.16). Значения квантовых дефектов d - и f -состояний в табл. 6.6 брались из табл. 6.1 и соответствуют возбужденному атому гелия.

Анализ табл. 6.6 свидетельствует о больших значениях сечения поглощения и излучения фотона, которая определяется эффективностью используемого излучательного перехода. Для сравнения укажем, что частота излучательного перехода между компонентами сверхтонкой структуры атома водорода на длине волны 21 см, который используется в водородном лазере, составляет

$2,8 \cdot 10^{-15} \text{ с}^{-1}$. Согласно табл. 6.6 разрешенный переход на этой длине волны между высоковозбужденными состояниями атома происходит на десять порядков быстрее. Высокое сечение излучения фотона, а следовательно, высокий коэффициент усиления обеспечивают относительную легкость получения генерации в рассматриваемой системе, которая работает в режиме сверхизлучения. Далее, мощность таких мазеров может быть оценена по формуле $\mathcal{P}\lambda_0/\lambda_m$, где \mathcal{P} , λ_0 — мощность и длина волны перестраиваемого лазера; λ_m — длина волны мазера. Оцененная по этой формуле мощность рассматриваемого мазера в сантиметровой области длин волн составляет 10^{-5} — 10^{-6} Вт, тогда как мощность рубидиевого мазера, работавшего на запрещенном переходе между состояниями сверхтонкой структуры, оказывается порядка 10^{-10} Вт. И наконец, возможность выбора различных переходов и возможность их перестройки во внешнем электрическом или магнитном поле делают такой мазер весьма удобным источником длинноволнового излучения. При всех достоинствах рассматриваемого мазера следует отметить, что по стабильности длины волны генерируемого излучения он не может конкурировать с водородным мазером.

§ 6.4. Методы регистрации атомов в ридберговских состояниях

Создание атомов в ридберговских состояниях нацелено на исследование их параметров и главным образом на исследование процессов, протекающих с их участием. Поэтому важным элементом в плане исследования атомов в ридберговских состояниях является разработка надежных методов обнаружения этих атомов. Существует несколько способов детектирования возбужденных атомов. Один из них связан с измерением интенсивности излучения на линиях, возникающих при излучательном распаде атома в ридберговском состоянии (см., например, [51—53, 58]). Другие способы основаны на ионизации высоковозбужденного атома с образованием и регистрацией ионов. Первый из них использует ионизацию атомов в ридберговских состояниях при столкновении с молекулами, другой — ионизацию вблизи металлической поверхности. В третьем способе ионизация возбужденных атомов происходит вблизи термокатода под действием столкновений с электронами, в четвертом методе ионизация высоковозбужденных атомов происходит во внешнем электрическом поле. Далее мы проанализируем каждый из методов регистрации атомов в ридберговских состояниях.

Регистрация высоковозбужденных атомов по флуоресценции этих атомов применяется только для невысоких значений главного квантового числа. Это связано с тем, что время жизни возбужденных состояний резко растет с ростом возбуждения ($\sim n^3$ для состояний с небольшим орбитальным моментом), так что интенсивность излучения резко падает с ростом возбуждения.

Кроме того, сама интенсивность флюоресценции мала, что отражается на чувствительности метода. В качестве примера наиболее полного использования возможностей рассматриваемого метода регистрации высоковозбужденных атомов приведем данные работы [58], где по флюоресценции возбужденных атомов рубидия измерялся спектр двухфотонного поглощения на переходе $5s \rightarrow 32d$. Измерялась флюоресценция на переходах $np \rightarrow 5s$ ($n \geq 6$) атома рубидия в области длин волн $3800\text{--}4800 \text{ \AA}$, которые вызывались ступенчатым фотораспадом высоковозбужденных nd -атомов рубидия. Интенсивность сигнала флюоресценции убывала с ростом возбуждения по закону $n^{-(4,4 \pm 0,6)}$. Столь резкое падение чувствительности ограничивает возможность метода для больших значений главного квантового числа. Поэтому высоковозбужденные атомы обычно регистрируются по току ионов, образующихся при ионизации этих атомов.

Другие способы обнаружения высоковозбужденных атомов связаны с регистрацией ионов, образующихся при их ионизации. Используются различные способы ионизации высоковозбужденных атомов в целях их регистрации. Один из них отвечает ионизации высоковозбужденных атомов при столкновении с атомами или молекулами [34, 35]. Второй из рассматриваемых способов регистрации высоковозбужденных атомов обусловлен их разрушением вблизи металлической поверхности [35, 36, 50, 67, 69]. Ионизация высоковозбужденных атомов вблизи металлической поверхности связана с их перезарядкой на металлической поверхности, сопровождающейся уходом электрона в металл. При столкновении высоковозбужденного атома с металлической поверхностью этот процесс протекает с единичной вероятностью [70].

Весьма чувствительный способ регистрации высоковозбужденных атомов рассматриваемым способом опирается на использование термоионного детектора [37, 43, 56, 57, 59, 68]. В такой схеме возбужденные атомы ионизируются вблизи нагретого катода в результате столкновения с электронами. Далее ионы проникают в область пространственного заряда диода и влияют на ток диода. Этот метод обладает высокой чувствительностью [56, 57, 59, 69], обеспечивая коэффициент усиления для образующихся ионов порядка 10^5 . В частности, в работе [59] он позволил регистрировать высоковозбужденные атомы рубидия вплоть до $n=85$.

Недостаток методов регистрации высоковозбужденных атомов по их ионизации при столкновении с атомами молекулами или по их ионизации вблизи нагретого катода состоит в отсутствии селективности методов. Эти методы позволяют с одинаковой чувствительностью регистрировать атомы с разными главными квантовыми числами, начиная с некоторого их значения. То же относится и к случаю, когда высоковозбужденные атомы проходят через металлическую сетку. В зависимости от размеров ячейки сетки этот метод позволяет с одинаковой чувствительностью регистрировать высоковозбужденные атомы, начиная с определенного главного квантового числа.

В этом отношении наиболее привлекательным является метод регистрации атомов в ридберговских состояниях, использующий ионизацию высоковозбужденных атомов в постоянном однородном электрическом поле. Такой метод получил наиболее широкое распространение в последнее время. Далее мы исследуем физику происходящего при этом процесса.

Процесс ионизации атома в постоянном электрическом поле связан с подбарьерным уходом электрона в классически доступную область движения электрона (рис. 6.2). Первоначальное экспериментальное [71] и теоретическое [72, 73] исследование этого процесса проводилось в связи с исчезновением оптических линий атомов при увеличении напряженности электрического поля, в которое помещен флюоресцирующий газ. Это обусловлено распадом возбужденных атомов в электрическом поле. Поэтому возбужденные атомы, которые в отсутствие электрического поля излучали бы фотон и переходили бы в более низкое состояние, ионизовались в электрическом поле, что и приводило к исчезновению соответствующих оптических линий. В дальнейшем неоднократно возвращались к этому процессу, как к способу ионизации возбужденных атомов. Поэтому данный процесс неоднократно рассматривался в обзорах и монографиях (см., например, [74—77]).

Теория ионизации атома в постоянном электрическом поле основана на асимптотических предположениях [78, 79], согласно которым время подбарьерного перехода электрона в непрерывный спектр мало по сравнению с характерными электронными временами. При этом классически доступная область движения электрона отделена от области действия поля атомного остатка достаточно широким барьером, так что частота просачивания электрона сквозь барьер экспоненциально убывает с уменьшением напряженности поля. К сожалению, существующие теории ионизации атома [77] относятся к случаю, когда ширина барьера значительно превышает размер атома. Это имеет место для слабовозбужденного атома или для отрицательного иона. В случае ионизации сильновозбужденного атома представляет интерес область значений для напряженности электрического поля, когда ширина барьера сравнима с размерами ямы.

Определим зависимость параметров распада высоковозбужденного атома от напряженности электрического поля. Потенциал, в котором находится электрон,

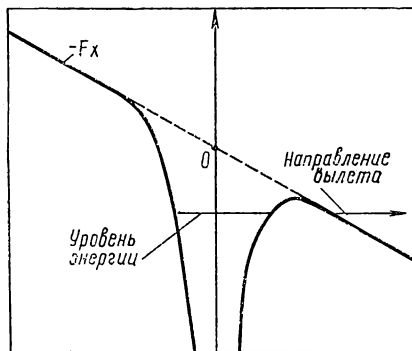


Рис. 6.2. Разрез потенциала, в котором находится электрон при распаде возбужденного атома в электрическом поле

$$U = -\frac{1}{r} - Fz, \quad (6.21)$$

где r — расстояние электрона от атомного остатка; z — координата вдоль электрического поля; F — напряженность электрического поля. Потенциал ионизации атома согласно формулам (6.1), (6.4) $\varepsilon = 1/2n^2$ *, где n — главное квантовое число. Как видно, при напряженности электрического поля

$$F_0 = 1/16n^4 \quad (6.22)$$

барьер пропадает в точке на оси $z_0 = 4n^2$. Через эту точку соприкасаются область действия потенциала атомного остатка и классически разрешенная область движения электрона. При $F < F_0$ эти области разделяются.

Однако формула (6.22), получившая широкое распространение, некорректна. Она не учитывает реальную геометрию системы, а также смещение уровня энергии электрона под действием поля. Напряженность электрического поля, при которой ожидается выход уровня в непрерывный спектр, зависит от параболических квантовых чисел состояния n_1, n_2, m . Для состояния $n_1 = n$, электронная орбита которого максимально вытянута в сторону понижения электрического поля, электрическое поле понижает уровень энергии электрона. Поэтому выход этого уровня в непрерывный спектр происходит при более высоком поле, чем дает формула

(6.22), согласно которой $F_0 = 0,130 n^{-4}$ [106]. Еще более высокие поля приведут к выходу в непрерывный спектр для состояния $n_2 = n$, ибо в этом случае орбита электрона обращена в сторону, противоположную полю. Критическая напряженность поля в этом случае составляет [106] $F_0 = 0,383 n^{-4}$. При $m = n$ критическая напряженность поля, при которой данный уровень переходит в непрерывный спектр, равна $F_0 = 0,208 \cdot n^{-4}$. На рис. 6.3 представлена зависимость от параболических квантовых чисел для напряженности поля, приводящей к исчезновению дискретного уровня, а также для электронной энергии в этом случае [225].

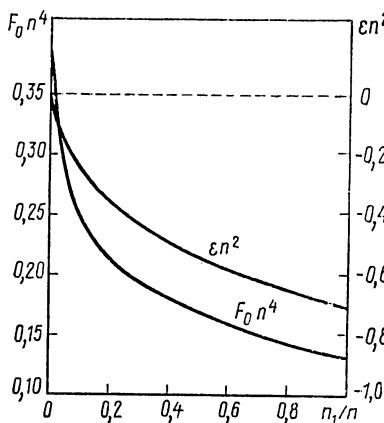


Рис. 6.3. Зависимость напряженности электрического поля F_0 , при котором уровень энергии высоковозбужденного электрона выходит в непрерывный спектр, и электронной энергии ε при этой напряженности поля:

n_1, n_2 — параболические квантовые числа электрона, азимутальное квантовое число $m=0$, так что $n_1 + n_2 \approx n$

* Обычно таким способом определяют эффективное квантовое число, которое может немного отличаться от главного квантового числа электрона. Для упрощения записи мы не включаем в рассмотрение такое различие.

Распад высоковозбужденного атома, помещенного в электрическое поле, реально происходит при $F_0 - F \ll F_0$. Поэтому далее мы найдем зависимость частоты ионизации высоковозбужденного атома от напряженности электрического поля в области параметров $n \gg 1$, $F_0 - F \ll F_0$. При этом ограничимся экспоненциальной зависимостью, которая определяется проницаемостью барьера и дается формулой

$$\omega \sim \exp \left[-2 \int_{z_1}^{z_2} |p| dz \right], \quad (6.23)$$

где $p = \sqrt{2(U - \epsilon)}$; z_1, z_2 — нули подынтегрального выражения $p(z_{1,2}) = 0$. Используя формулу (6.16) и вычисляя интеграл в предположении, что энергия электронного состояния в окрестности F_0 не зависит от напряженности поля, получаем:

$$\omega \sim \exp [-2\pi \sqrt{2n} (F_0 - F)/F]. \quad (6.24)$$

Учет только экспоненциальной зависимости от напряженности электрического поля имеет смысл, когда показатель экспоненты достаточно велик. Поскольку $n \gg 1$, то это имеет место и в некоторой части рассмотренной области параметров $F_0 - F \ll F_0$.

Согласно формуле (6.24) вероятность ионизации высоковозбужденного атома в единицу времени в электрическом поле резко убывает с уменьшением поля, когда переход носит туннельный характер (т. е. $F < F_0$). В то же время сама напряженность электрического поля, при которой осуществляется выход рассматриваемого терма в непрерывный спектр, существенно зависит от квантовых чисел состояния. Поэтому картина распада возбужденных состояний атома в электрическом поле оказывается довольно сложной. Экспериментально легко устанавливается напряженность электрического поля, при которой распадается первая фракция*. Поскольку эта величина не сильно зависит от времени пролета высоковозбужденного атома в электрическом поле, в первом приближении можно считать, что начало распада осуществляется при напряженности поля, когда первый из группы уровней, относящихся к данному состоянию, выйдет в непрерывный спектр. Для напряженности такого поля имеет место закон подобия $F_0 n^4 = \text{const}$, причем если выбрать $F_0 n^4 = 0,13$, то эта величина в обычных единицах равна $F_0 n^4 = 6,7 \cdot 10^8$ В/см. В табл. 6.7 представлены экспериментальные значения величины $F_0 n^4$, найденной при соответствующих условиях эксперимента.

* При попадании высоковозбужденных атомов в область электрического поля в момент времени, когда электрическое поле, в котором находится высоковозбужденный атом, изменяется, могут происходить переходы между состояниями атома. Поэтому иногда наблюдается несколько резонансов [82, 230] при распаде в электрическом поле высоковозбужденных атомов в заданном состоянии. Это объясняется тем, что в результате включения поля атомы перешли в разные состояния. Тем самым характер распада высоковозбужденных атомов в электрическом поле в случаях, когда они в одном и том же состоянии создаются в электрическом поле или вне его, несколько различен [231].

Т а б л и ц а 6.7. Критические поля, при которых для соответствующего эксперимента имел место распад состояния с данным n

| Возбуждаемый атом | Способ создания | Область значений главного квантового числа | $F_0 n^4$, 10^8 В/см | Литература |
|-------------------|----------------------|--|-------------------------|------------|
| H | Перезарядка | 9—16 | 5,8 | [29] |
| He | То же | 9—17 | 5,8 | [29] |
| H | » | 19—28 | 6,5 | [31] |
| Na | » | 12—14 | 3,3 | [229] |
| Na | Лазерное возбуждение | 26—37 | 3,6 | [80] |
| Xe | То же | 24—40 | 4,6 | [81] |
| Rb | » | 28—60 | 3,2 | [54] |
| Rb | » | 28—52 | 3,2 | [55] |
| Na | » | 16—21, $l=m=0$ | 4,7 | [82] |
| | | 16—19, $l=1, m=0$ | 3,7 | [82] |
| | | 16—19, $l=1, m=1$ | 3,9 | [82] |
| | | 15—19, $l=2, m=0$ | 3,6 | [82] |
| | | 15—19, $l=2, m=1$ | 3,8 | [82] |
| | | 15—19, $l=2, m=2$ | 4,3 | [82] |
| Na | » | 22—31, $l=0$ | 3,5 | [230] |
| | | 26—30, $l=1$ | 3,8 | [230] |
| | | 20—30, $l=2$ | 3,7÷3,9 | [230] |
| Yb | » | 24—57 | 3,2 | [232] |
| Среднее значение | | | 4,2±1,0 | |

§ 6.5. Переходы между высоковозбужденными состояниями атомов при столкновении с электроном

Столкновения сильновозбужденных атомов с заряженными частицами приводят к наиболее эффективным переходам между состояниями возбужденного атома. Это обусловлено дальнедействующим характером взаимодействия налетающей частицы со слабосвязанным электроном. Поэтому при не очень быстрых столкновениях сечение перехода электрона сравнимо с квадратом размера электронной орбиты, который равен [16]:

$$\bar{r}^2 = (n^2/2) [5n^2 + 1 - 3l(l+1)]. \quad (6.25)$$

Рассмотрим столкновение атома в ридберговском состоянии с электроном. Электронные столкновения наиболее эффективно вызывают переходы между ридберговскими состояниями. Это связано, с одной стороны, с малой массой и соответственно большой скоростью электрона. С другой, существенно дальнедействующее кулоновское взаимодействие налетающего и слабосвязанного электрона, так что тушение ридберговских состояний атома электронным ударом характеризуется большими сечениями, которые порядка поперечника возбужденных атомов. Соответственно процесс тушения ридберговских состояний атома электронным ударом

становится существенным в слабоионизованном газе даже при весьма малой степени ионизации газа.

Теоретическое исследование процесса столкновения электрона с высоковозбужденным атомом первоначально развивалось по двум направлениям. С одной стороны, теория опиралась на методы теории возмущений квантовой механики, использующие борновское, борн-кулоновское приближения, метод внезапных возмущений для процесса столкновения электрона с высоковозбужденным атомом и часто дипольное приближение для взаимодействия налетающего и слабосвязанного электрона и т. п. (см. [83—96]). Как показали дальнейшие исследования, теория возмущений может рассчитывать на правильный результат для переходов на соседние уровни в области достаточно больших скоростей столкновения.

Другое направление теории опиралось на чисто классические представления о движении слабосвязанного электрона, так что процесс столкновения описывался как столкновение двух классических электронов в поле кулоновского центра. Такое описание впервые использовал Гризинский [97], однако конкретная реализация классических представлений в его работах не выдерживает серьезной критики. В дальнейшем классический подход к данной задаче был четко сформулирован [66, 98—105, 107], задача однозначно поставлена. В результате столкновения двух электронов в поле кулоновского центра происходит обмен энергией между ними, что и определяет конечное состояние возбужденного электрона. Эта задача является трехтельной, ибо в процессе рассеяния электронов существенно их кулоновское взаимодействие с атомным остатком. Поэтому результат не может быть представлен в аналитическом виде и наиболее подходящим в данном случае является метод Монте-Карло, позволяющий в конечном итоге получить численные решения для рассматриваемой задачи. Как показывает анализ, классические подходы оправданы для переходов на дальние сильновозбужденные уровни или в непрерывный спектр.

Корректная теория столкновения электрона с сильновозбужденным атомом должна использовать квазиклассическое (а не классическое) представление о слабосвязанном электроном. Такой подход был сформулирован и развит в работах [66, 108—110] и представлен в монографии [111]. Трудности этого подхода связаны с учетом переходов между многими состояниями, к чему мы придем, как только откажемся от теории возмущений. Однако задача упростится, если использовать предположение, что возбужденные уровни расположены эквидистантно. Это справедливо для больших значений квантовых чисел $n \gg 1$ и приводит к тому, что характеристики переходов зависят только от разности главных квантовых чисел Δn , что существенно упрощает задачу. Такой квазиклассический подход позволяет определить сечение перехода для $\Delta n \ll n$. Тем самым квазиклассический подход устанавливает мост между результатами, полученными при использовании теории воз-

мушений и справедливыми для $\Delta n = 0, 1$, а также между результатами классических подходов, относящихся к области $\Delta n \gg 1$.

Экспериментальные исследования переходов между состояниями высоковозбужденного атома в результате столкновения с электронами в настоящее время весьма ограничены. Однако поскольку в последнее время создана совершенная экспериментальная техника для исследования атомов в ридберговских состояниях, не вызывает сомнения, что в ближайшее время экспериментальные исследования в этом направлении пойдут широким фронтом. В работах [41, 42] исследовано тушение высоковозбужденных состояний атома в результате столкновения с быстрыми электронами. Пучок электронов с энергией в области 100 эВ, который создавал исследуемые высоковозбужденные состояния атомов инертных газов, частично приводил к их тушению. Зависимость скорости образования атомов в заданном состоянии от интенсивности пучка позволяет восстановить сечение тушения, которое в рассматриваемой области параметров хорошо аппроксимируется формулой:

$$\sigma_{\text{туш}} = \frac{6,6n^4}{E} \ln(4En^2). \quad (6.26)$$

Интересно сравнить это выражение с борновским сечением, которое имеет вид [17]:

$$\sigma_{\text{туш}} = \frac{3\pi n^4}{3E} \ln(cEn^2) = \frac{5,2n^4}{E} \ln(cEn^2), \quad (6.27)$$

где численный множитель c порядка единицы. При получении этого выражения мы считали, что орбитальный момент электрона относительно невелик: $l \ll n$. Это отвечает условиям эксперимента и дает $\langle d_x^2 \rangle = 5/6n^4 (d_x$ — оператор дипольного момента высоковозбужденного атома).

В работах [51—53] исследовалось тушение высоковозбужденных состояний атома при столкновении с медленным электроном. В указанном эксперименте с помощью перестраиваемого лазера возбуждался один из переходов $\text{He}(2^3S \rightarrow n^3P)$, где $n = 8 \div 17$. Гелий до этого возбуждался электрическим разрядом и содержал достаточно большое число атомов в метастабильном 2^3S -состоянии. Наблюдение производилось за n^3P -состоянием. Послеразрядная слабоионизованная плазма гелия содержала медленные электроны, столкновения с участием которых приводили к переходам между высоковозбужденными состояниями атомов. На рис. 6.4—6.6 приводятся результаты этих измерений для константы скорости тушения соответствующих состояний.

Для теоретической интерпретации данных результатов мы используем простые соображения, которые включают в себя физику процесса и позволяют получить зависимость константы скорости перехода от параметров задачи. Если рассматривать движение налетающего электрона как движение по траектории, то нетрудно

получить, что при не очень больших скоростях столкновения в области прицельных параметров, малых по сравнению с размером атома, теория возмущений нарушается. Соответственно при этих прицельных параметрах вероятность тушения возбужденного состояния равна единице. При больших прицельных параметрах столкновения по сравнению с размером возбужденного атома вероятность тушения мала, ибо мало взаимодействие между электронами и атомами. Тем самым максимальное сечение тушения высоковозбужденного атома электронным ударом порядка квадрата размера атома, определяемого по формуле (6.25). Поэтому при $n \gg l$ сечение тушения изменяется с ростом возбуждения атома, как n^4 . С учетом этого и экспериментальных данных представим константу скорости тушения в виде

$$k_{\text{туш}} = \sigma_0 \sqrt{\frac{2T_e}{m}} n^4, \quad (6.28)$$

где $\sigma_0 \approx 10^{-16}$ см². Из условия, чтобы формула (6.28) хорошо описывала эксперимент, мы выбираем $\sigma_0 = 3,6 \cdot 10^{-16}$ см². На рис. 6.5

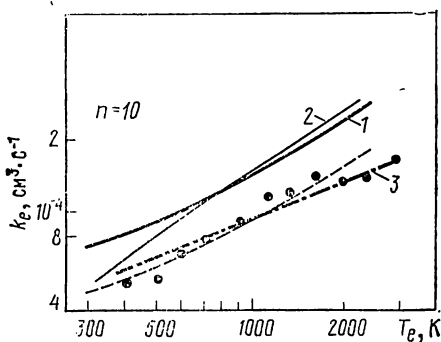


Рис. 6.5. Зависимость константы скорости тушения He(10^3P) электронным ударом от электронной температуры:

● — эксперимент [52]; теория 1 — [101, 107]; 2 — [96]; 3 — формула (6.28)

Рис. 6.6. Константа скорости тушения He (13^3P) электронным ударом с переходом в другие состояния при температуре электронов 400 К: эксперимент 1; ● — [52], теория 2 — [96]

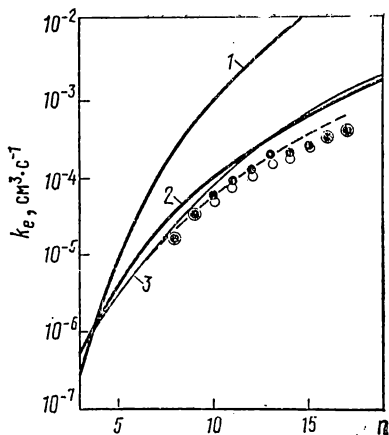
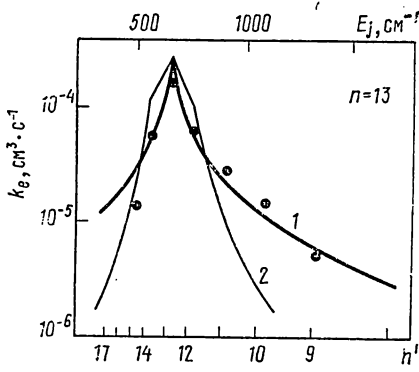


Рис. 6.4. Константа скорости тушения состояний He(n^3P) электронным ударом при температуре электронов 400 К:

● — эксперимент [52]; теория 1 — [97]; 2 — [101, 107]; 3 — [96]; ○ — формула (6.28)



приводится сравнение экспериментальных результатов с этой формулой.

Отметим, что полуэмпирическая формула (6.28) справедлива в области, где $T_e \sim 1/n^2$. С увеличением энергии электронов при $T_e \gg 1/n^2$ константа скорости тушения должна уменьшаться в соответствии с результатами борновского приближения. Это утверждение находится в противоречии с результатами, полученными в эксперименте [53], где данные рис. 6.5 распространены на область более высоких электронных температур вплоть до $T_e \sim \sim 8000$ К. Согласно результатам этого эксперимента в рассматриваемой области температур $T_e n^2 \gg 1$ константа скорости тушения состояния с главным квантовым числом $n=10$ аппроксимируется зависимостью, близкой к $k_{\text{туш}} \sim T_e$.

Что касается неупругого столкновения иона с высоковозбужденным атомом, то, казалось бы, он аналогичен процессу с участием электрона. Действительно, переходы происходят за счет действия кулоновского поля, а рассеяние заряженных частиц несущественно. Тогда в рамках теории возмущений для сечения тушения высоковозбужденного состояния ионным ударом мы можем использовать формулу (6.27), заменив в ней скорость электрона на скорость иона. Применим эту формулу к условиям эксперимента [228], в котором исследовался процесс тушения высоковозбужденного состояния $\text{Na}(nd)$ ($n=20 \div 34$) при столкновении с ионом He^+ с энергией иона 450 и 600 эВ. Сечение перехода из $28d$ -состояния при энергии иона 450 эВ оказалось равным $2,6 \cdot 10^{-8}$ см². При указанных значениях параметров величина перед логарифмом в формуле (6.27) составляет $3,9 \cdot 10^{-8}$ см², т. е. логарифм меньше единицы. Теория возмущений справедлива, когда логарифм много больше единицы, т. е. в условиях рассматриваемого эксперимента теория возмущений нарушается. Это подтверждается и зависимостью сечения тушения от главного квантового числа. Согласно формуле (6.27) $\sigma_{\text{туш}} \sim n^4$, а измеренные сечения при энергии столкновения 450 эВ и $n=21 \div 28$ аппроксимируются зависимостью $n^{5,17 \pm 0,35}$, при энергии столкновения 600 эВ и $n=20 \div 27$ зависимостью $n^{5,16 \pm 0,15}$.

§ 6.6. Ионизация высоковозбужденных атомов электронным ударом

Особый интерес представляет процесс ионизации при столкновении электрона с высоковозбужденным атомом. Из общих соображений следует, что в этом случае справедливо классическое описание движения электрона. Действительно, при обычной постановке задачи мы можем считать, что если в результате столкновения электронов уменьшение энергии налетающего электрона превысит потенциал ионизации атома, то ионизация имеет место. Потенциал ионизации атома $1/2 n^2$, расстояние между соседними уровнями электрона $1/n^3$, так что при $n \gg 1$ дискретность энергии начального состояния электрона несущественна для данного процесса. Тем самым классическое описание процесса ионизации сильновозбужденного атома электроном корректно.

Рассмотрим ионизацию возбужденного атома при столкновении с электроном на основе классического подхода. В этой схеме процесс ионизации может быть представлен как процесс упругого столкновения двух электронов с обменом энергией между ними. Если при этом налетающий электрон приобретает энергию, превышающую энергию связи электрона, то происходит ионизация. Рассмотрим сначала этот процесс в рамках простейшей модели, считая, что кулоновское взаимодействие электронов с атомным остатком в процессе рассеяния не изменяется. Тогда данный процесс можно представить как результат рассеяния свободных электронов. Особенно просто сечение ионизации может быть найдено при модельном предположении, согласно которому скорость валентного электрона равна нулю. Сечение столкновения двух электронов, один из которых до столкновения покоится, с передачей этому электрону энергии в промежутке от $\Delta\epsilon$ до $\Delta\epsilon + d\Delta\epsilon$ согласно формуле Резерфорда равно:

$$d\sigma = \frac{\pi e^4}{E} \frac{d\Delta\epsilon}{(\Delta\epsilon)^2}, \quad (6.29)$$

где E — энергия налетающего электрона. Отсюда находим сечение ионизации атома при сделанных модельных предположениях:

$$\sigma_{\text{ион}} = \int_J^E d\sigma = \frac{\pi e^4}{E} \left(\frac{1}{J} - \frac{1}{E} \right), \quad (6.30)$$

где J — потенциал ионизации возбужденного атома.

Формула (6.30) носит название формулы Томсона. Она была получена Томсоном в 1912 г. [111] и до сих пор используется для оценок сечений ионизации атома электронным ударом. Эта формула основана на модели, так что нет смысла выяснять ее критерии применимости. Чтобы перейти от модели к реальной ситуации, в первую очередь нужно учесть движение валентного электрона. Эта задача была выполнена в работах [112, 113]. Далее, чтобы избежать слишком громоздких формул, мы проведем вычисление сечения ионизации в предельном случае, когда скорость налетающего электрона v много больше скорости валентного электрона u .

Постановка данной задачи выглядит следующим образом. Распределение валентных электронов по скоростям u дается функцией распределения $\varphi(u)$ [$\varphi(u) du$ — вероятность того, что скорость валентного электрона сосредоточена в интервале от u до $u + du$; $\int \varphi(u) du = 1$]. В процессе рассеяния налетающего электрона на валентном потенциале их взаимодействие с атомным остатком не изменяется. Наша цель — вычислить сечение ионизации в предельном случае $v \gg \bar{u}$.

Изменение импульса налетающего электрона при рассеянии на малые углы равно

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

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

$$\sigma_{\text{ион}} = \int_0^{\infty} 2\pi \rho d\rho \varphi(u) du = \int \frac{8\pi}{v^2} \frac{d\Delta p}{\Delta p^3} \varphi(u) du, \quad (6.31)$$

где интеграл берется по области параметров, для которых изменение энергии $\Delta\epsilon$ валентного электрона превышает его энергию связи J .

Перейдем в полученной формуле для сечения ионизации к новой переменной $\Delta\epsilon = \frac{1}{2}[(u + \Delta p)^2 - u^2]$. Имеем $\Delta p = \sqrt{(un)^2 + 2\Delta\epsilon}$ — un , где n — единичный вектор, направленный вдоль Δp . Отсюда $d\Delta p = [(un)^2 + 2\Delta\epsilon]^{-1/2} d\Delta\epsilon$, и для сферически-симметричного распределения валентных электронов получаем

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{ион}} &= \frac{8\pi}{v^2} \int \frac{d\Delta\epsilon}{\sqrt{u^2 \cos^2 \theta + 2\Delta\epsilon}} \cdot \frac{\varphi(u) u^2 du d\cos \theta d\varphi}{[\sqrt{u^2 \cos^2 \theta + 2\Delta\epsilon} - u \cos \theta]^3} = \\ &= \frac{\pi}{E} \int_J^E \frac{d\Delta\epsilon}{\Delta\epsilon^3} \left(\Delta\epsilon + \frac{2u^2}{3} \right) \varphi(u) 4\pi u^2 du = \frac{\pi}{E} \int_J^E \frac{d\Delta\epsilon}{\Delta\epsilon^3} \left(\Delta\epsilon + \frac{2\bar{u}^2}{3} \right) = \\ &= \frac{\pi}{E} \left[\frac{1}{J} - \frac{1}{E} + \frac{\bar{u}^2}{3} \left(\frac{1}{J^2} - \frac{1}{E^2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (6.32)$$

Здесь θ — угол между векторами n и u ; черта сверху означает усреднение по распределению валентных электронов; $E = v^2/2$ — энергия налетающего электрона. При $\bar{u}^2 = 0$ эта формула переходит в формулу Томсона.

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

$$\sigma_{\text{ион}} = \frac{\pi}{J^2} f\left(\frac{E}{J}\right), \quad f(x) = \frac{5}{3x} - \frac{1}{x^2} - \frac{2}{3x^3}. \quad (6.33)$$

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 получаемый результат для сечения отрыва электрона.

Установим связь между классическим и квантовыми выражениями сечения ионизации возбужденного атома электронным ударом. Покажем, что борновское сечение ионизации высоковозбужденного атома совпадает с классическим выражением в случае, когда энергия освобожденного электрона значительно превышает потенциал ионизации атома. При больших скоростях налетающего электрона сечение ионизации может быть найдено на основе борновского приближения, согласно которому оно дается выражением [17, 121, 182]:

$$\sigma_{\text{ион}} = \int \frac{q_1}{q} |f_{q'}|^2 dO_{q_1} d\tau', \quad f_{q'} = -\frac{2}{K^2} [\exp(-i\mathbf{K}\mathbf{r})]_{0q'}. \quad (6.34)$$

Здесь \mathbf{q} , \mathbf{q}_1 — волновой вектор налетающего электрона до и после столкновения; \mathbf{q}' — волновой вектор валентного электрона после столкновения; $\mathbf{K} = \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}$ — изменение волнового вектора налетающего электрона в результате столкновения; индексом 0 обозначено начальное состояние валентного электрона; $f_{q'}$ — амплитуда рассеяния налетающего электрона при ионизации атома; dO_{q_1} — элемент телесного угла, характеризующий рассеяние валентного электрона; \mathbf{r} — координата ионизируемого электрона.

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

$$\sigma_{\text{ион}} = \frac{8\pi}{q^2} \int dq' \int_{K_{\text{мин}}}^{K_{\text{макс}}} \frac{dK}{K^3} |[\exp(-i\mathbf{K}\mathbf{r})]_{0q'}|^2. \quad (6.35)$$

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

Теперь определим дифференциальное сечение ионизации, когда энергия освобождающего электрона значительно превышает потенциал ионизации атома. В этом случае волновая функция вылетающего электрона может быть заменена плоской волной $\psi_{q'} = \exp(i\mathbf{q}'\mathbf{r})$, так что матричный элемент, входящий в выражение для сечения ионизации, равен

$$[\exp(-i\mathbf{K}\mathbf{r})]_{0q'} = \int \psi_0^*(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{q}' - \mathbf{K})\mathbf{r}] d\mathbf{r},$$

где $\psi_0(\mathbf{r})$ — волновая функция валентного электрона в возбужден-

ном атоме. На основе этого преобразуем выражение (6.35) для сечения ионизации:

$$d\sigma_{\text{ион}} = \frac{8\pi}{q^2} \frac{dK}{K^3} \int dq' |\exp(-iKr)|_{0q'}|^2 = \frac{8\pi}{q^2} \frac{dK}{K^3} \int \varphi(q' - K) dq'. \quad (6.36)$$

Здесь $\varphi(k) = |\int \psi_0(r) \exp(ikr) dr|^2 = |\psi_0(k)|^2$ — функция распределения валентного электрона по волновым векторам, причем $\int \varphi(k) dk = 1$, $\psi_0(k)$ — компонента Фурье волновой функции налетающего электрона. Как видно, формула (6.36), полученная на основании борновского приближения, в точности повторяет классическую формулу (6.31).

Классическая модель Томсона и ее модификации составляли содержание теоретических работ по исследованию ионизации атомов электронным ударом на первой стадии изучения этой проблемы. Интерес к классическому рассмотрению процесса ионизации атома электронным ударом ослаб после того, как Бете [114] в 1930 г. 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.

Проанализируем связь классического и квантового подхода для сечения ионизации возбужденного атома электронным ударом с современных позиций. Противоречие, отмеченное Бете, остается в силе. Действительно, классический подход дает зависимость сечения ионизации от энергии $\sigma \sim 1/E$ при больших энергиях. Это подтверждается расчетом сечений ионизации атома электронным ударом на основании метода Монте-Карло [см., например [98]], где были использованы классические законы движения валентного и налетающего электронов. Кроме того, это вытекает непосредственно из формулы (6.33), которая при больших энергиях налетающего электрона является точной. Действительно, единственное предположение, использованное при получении этой формулы для сильновозбужденного атома, соответствует пренебрежению связью электронов с атомным остатком в процессе рассеяния. Характерные расстояния между электронами, вносящее основной вклад в сечение ионизации, порядка $1/\sqrt{EJ}$, тогда как характерное расстояние от электронов до ядра порядка $1/J \ll 1/\sqrt{EJ}$. Тем самым при больших энергиях налетающего электрона предположение, использованное при получении формулы (6.33), оправдано.

Расхождение между классическим и борновским сечениями ионизации пропадает по мере роста возбуждения атома. Это было продемонстрировано в серии теоретических работ [115—118], где как при классическом подходе, так и в квантовой теории пренеб-

Таблица 6.8. 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 | | | | |

регалось взаимодействием электронов и иона в процессе ионизации. При этом Кингстон [118] рассчитал сечение ионизации атома водорода электронным ударом в классическом и борновском приближениях для основного и возбужденного состояний атома. В табл. 6.8 приводится [115, 116] отношение классического сечения ионизации атома водорода, полученного с помощью правильной функции распределения атомного 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 на рис. 6.7, 6.8. На этих рисунках сравниваются сечения ионизации атома водорода электронным ударом и спектр освободившихся электронов [117].

Дальнейший анализ сложившейся ситуации, связанной с противоречием между классическим борновским приближениями для сечения ионизации возбужденного атома электронным ударом, был проведен Кингстоном [118]. Он использовал обычные представления для классического $\sigma_{\text{ион}}^{(\text{кл})}$ и борновского $\sigma_{\text{ион}}^{(\text{борн})}$ сечений ионизации:

$$\sigma_{\text{ион}}^{(\text{кл})} = \pi C_n / E; \quad (6.37a)$$

$$\sigma_{\text{ион}}^{(\text{борн})} = \frac{\pi}{E} (A_n \lg E + B_n). \quad (6.37b)$$

Кингстон определил асимптотические значения входящих в эти выражения коэффициентов в пределе больших значений главного квантового числа. Они равны:

$$C_n = \frac{10}{3} n^2; \quad B_n = 1,06 C_n = 3,5 n^2; \quad A_n = 1,46 n. \quad (6.38)$$

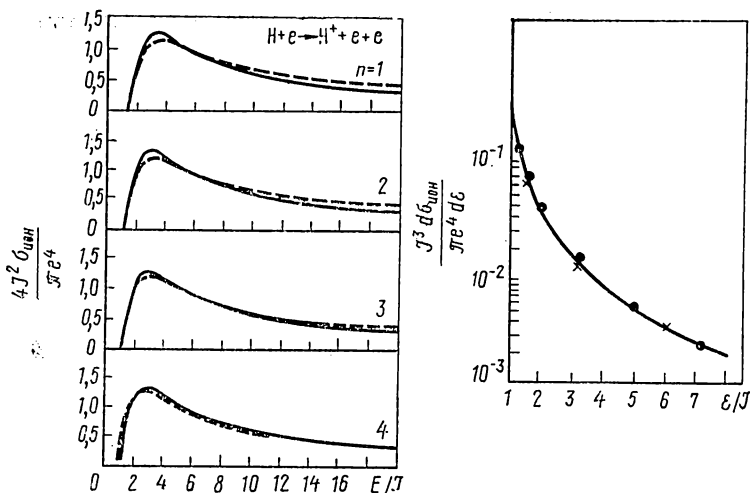


Рис. 6.7. Сечение ионизации атома водорода в разных возбужденных состояниях электронным ударом. Сплошная кривая — классическая теория, пунктир — борновское приближение

Рис. 6.8. Распределение освобожденных электронов по энергиям при ионизации атома водорода электронным ударом для энергии электрона, в девять раз превышающей потенциал ионизации атома:

сплошная кривая — классическая теория; борновское приближение: ● — $n=1$; × — $n=3$

Как видно, с увеличением главного квантового числа вклад логарифмического члена падает и классическое выражение для сечения ионизации приближается к борновскому.

Резюмируя проведенный анализ о применимости классического описания процесса ионизации высоковозбужденного атома электронным ударом, отметим следующее. Классическое описание неприменимо для таких столкновений, когда энергия освобожденного электрона сравнима с потенциалом ионизации атома. А эти столкновения вносят заметный вклад в сечение, так что классический подход может дать неправильные зависимости от энергии для сечения ионизации возбужденного атома. Однако по мере степени возбуждения атома вклад в сечение от указанных столкновений падает, так что выражения для полных сечений ионизации, полученных в классическом и борновском приближениях, оказываются близкими.

§ 6.7. Перезарядка иона на высоковозбужденном атоме

Среди процессов столкновения иона с высоковозбужденным атомом наибольший интерес представляет процесс перезарядки иона на атоме. Сечение этого процесса сравним с размером высоковозбужденного атома. На рис. 6.9 представлен разрез поверхности потенциала, в котором находится электрон в случае мед-

ленного сближения иона и возбужденного атома. При некотором расстоянии R_0 между ядрами потенциальный барьер, разделяющий области действия ионов, пропадает, так что возможен переход электрона от одного иона к другому по классическому доступному пути. Тем самым при медленных столкновениях сечение резонансной перезарядки равно [119, 120].

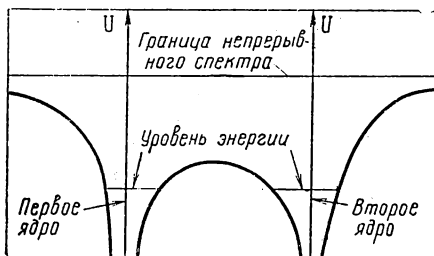


Рис. 6.9. Разрез потенциала, в котором находится электрон при перезарядке иона на высоковозбужденном атоме

$$\sigma = \pi R_0^2/2. \quad (6.39)$$

Множитель $1/2$ учитывает, что при медленных столкновениях электрон успевает совершить много переходов между ямами, так что вероятность оказаться ему во второй яме равна $1/2$.

Расстояние R_0 , при котором пропадает барьер между ямами, порядка размера высоковозбужденного атома $R_0 \sim n^2$. Эта величина зависит от квантовых чисел электрона. Для заданного главного квантового числа n наибольшее значение R_0 соответствует тому состоянию, у которого электронная орбита наиболее вытянута вдоль соединяющей ядра оси ($n_\xi = 0$, $n_\eta = 2n$). Для этого состояния R_0 и электронная энергия ε равны:

$$R_0 = \pi^2 n^2/2; \quad \varepsilon = -8/\pi^2 n^2. \quad (6.40)$$

Этот результат подтверждается теорией возмущения [122] (см. также [123—125]). При этом существенно, что R_0 зависит не только от n , но и от других квантовых чисел. Однако если считать, что основная зависимость связана с главным квантовым числом, что согласно формуле (6.40) хорошо выполняется, то мы можем получить универсальную формулу для сечения перезарядки. Это отвечает предположению, что если в процессе столкновения иона с возбужденным атомом положение электрона меняется сильно, а его энергия слабо (он слабо обменивается энергией с ядрами при рассеянии на них), то мы по-прежнему при нахождении сечения резонансной перезарядки в качестве параметра, характеризующего состояние электрона, можем использовать только потенциал ионизации J . Поскольку сечение резонансной перезарядки связано с переходом классического электрона, то из соображений размерности (мы располагаем параметрами: e — заряд; m — масса электрона; J , v — скорость столкновения) сечение резонансной перезарядки можно представить в виде

$$\sigma = \frac{\pi R_0^2}{2} f\left(\frac{v}{\sqrt{2J/m}}\right), \quad (6.41)$$

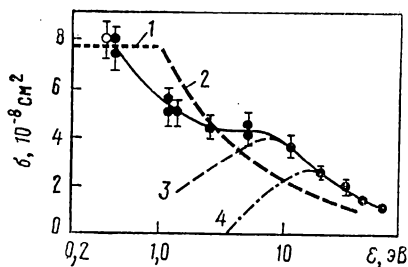


Рис. 6.10. Сечение потери электро- на высоковозбужденным атомом во- дорода с $44 \leq n \leq 50$ при столкнове- нии с протоном в зависимости от энергии столкновения:

● — эксперимент [32], теория для $n=47$; резонансная перезарядка: 1 — формулы (6.39), (6.40); 2 — формулы (6.41), (6.42); ионизация: 3 — борновское приближе- ние [83]; 4 — классический расчет [98]

где $f(x)$ — универсальная функция для рассматриваемого процес- са, причем $f(0) = 1$.

При больших скоростях столкновения сечение перезарядки обратно пропорционально скорости столкновения. Действитель- но, вероятность перехода для произвольного прицельного парамет- ра столкновения в этом случае мала и пропорциональна времени, в течение которого возможен переход электрона из поля одного остатка в поле другого, т. е. обратно пропорциональна скорости столкновения. Вычисленное в [126, 127] сечение перезарядки в рассматриваемой области скоростей дает для универсальной функции в формуле (6.41):

$$f(x) = 0,4/x, \quad x \gg 1. \quad (6.42)$$

На рис. 6.10 проводится сравнение формул (6.40), (6.42) для сечения резонансной перезарядки высоковозбужденного атома с экспериментом [32]. Измеренное в этом эксперименте сечение по- тери электрона высоковозбужденным атомом при столкновении его с ионом при малых скоростях столкновения совпадает с сече- нием перезарядки высоковозбужденного атома на ионе.

Оценим роль подбарьерных переходов при резонансной пере- зарядке иона на высоковозбужденном атоме. Общая схема учета подбарьерных переходов представлена в работах [128, 129], на- шей целью является учет добавки от подбарьерных переходов при малых скоростях столкновения. Для этого оценим экспоненциаль- ную зависимость для потенциала обменного взаимодействия иона с атомом $\Delta(R)$, который определяется зависимостью [127, 130] $\Delta(R) \sim \psi^2(R/2)$, где $\psi(r)$ — волновая функция электрона на рас- стоянии r от ядра. В соответствии с этой формулой экспоненциаль- ная зависимость для потенциала обменного взаимодействия имеет вид

$$\Delta(R) \sim \exp \left[-2 \int_{z_0}^{R/2} \sqrt{2(U - \epsilon)} dz \right]. \quad (6.43)$$

Здесь z — координата вдоль соединяющей ядра оси; U — потен- циал взаимодействия электрона с остатком, когда он находится на оси; ϵ — энергия электрона; z_0 — точка поворота, т. е. $U(z_0) = 0$.

Будем считать, что $\Delta R = R - R_0 \ll R_0$. В этом случае имеем

$$U - \varepsilon = -\frac{1}{z} - \frac{1}{R-z} + \frac{1}{R} + \frac{1}{2n^2} = \frac{3\Delta R}{R_0^2} - \frac{16(R/2 - z)^4}{R_0^3},$$

что дает следующую экспоненциальную зависимость для потенциала обменного взаимодействия:

$$\Delta(R) = A \exp\left[-\frac{3\pi(R-R_0)}{4\sqrt{2}R_0}\right] = A \exp\left[-\frac{3(R-R_0)}{4n}\right], \quad (6.44)$$

где A — предэкспоненциальный множитель и учтено, что $R_0 = \frac{\pi^2 n^2}{2}$. Теперь вычислим добавку к сечению перезарядки при малых скоростях за счет подбарьерных переходов, используя для сечения перезарядки формулу [127]

$$\sigma_{\text{пер}} = \frac{\pi \rho_0^2}{2}, \quad \text{где } \int \Delta(R) dt \big|_{\rho=R_0} = 0,28, \quad (6.45)$$

т. е. ρ_0 — прицельный параметр столкновения, для которого выполняется последнее соотношение, причем $\rho_0 > R_0$. Вычисляя этот интеграл, находим соотношение для ρ_0 :

$$\frac{v}{v_0} = \exp\left[-\frac{3}{4n}(\rho_0 - R_0)\right],$$

где параметр v_0 слабо зависит от скорости столкновения v . Возстановив из этого соотношения ρ_0 и подставляя его в сечение перезарядки, найдем с учетом того, что $\rho_0 - R_0 \ll R_0$:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{пер}} &= \frac{\pi \rho_0^2}{2} = \frac{\pi R_0^2}{2} + \Delta\sigma, \quad \text{где } \Delta\sigma = \pi R_0(\rho_0 - R_0) = \\ &= \frac{4\pi n}{3} \ln \frac{v_0}{v}. \end{aligned} \quad (6.46)$$

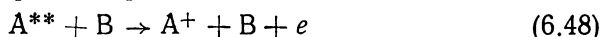
Отсюда получим

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_{\text{пер}}} = \frac{16}{3\pi^2 n} \ln \frac{v_0}{v}. \quad (6.47)$$

Здесь $\Delta\sigma$ представляет собой ту часть сечения перезарядки, которая определяется подбарьерными переходами, т. е. прицельными параметрами столкновения $\rho > R_0$. Как видно, для сильновозбужденного атома эта часть сечения относительно невелика, т. е. подбарьерные переходы вносят малый вклад в сечение перезарядки высоковозбужденного атома на ионе.

§ 6.8. Ионизация атомов в ридберговских состояниях при столкновении с атомами и молекулами

Рассматриваемый процесс протекает по схеме:



и сопровождается переходом электрона в непрерывный спектр.

Поскольку электрон в атоме находится в сильновозбужденном состоянии, то анализ этого процесса существенно упрощается по следующим причинам. Во-первых, размер области взаимодействия электрона с налетающей атомной частицей много меньше размера возбужденного атома. Во-вторых, движение электрона в возбужденном атоме можно описывать классическими законами, ибо изменение энергии электрона при рассматриваемом переходе $\sim 1/n^2$ (n — главное квантовое число) значительно превышает разность энергий для соседних уровней, которая равна $1/n^3$. Тем самым дискретность уровней энергии электрона не существенна для данного процесса.

Отмеченные особенности процесса позволяют разделить процесс взаимодействия электрона со своим остатком и процесс столкновения электрона с налетающей атомной частицей. Эти особенности процесса дают возможность описывать его на основании той же модели, которую мы использовали при исследовании процесса ионизации высоковозбужденного атома электронным ударом. Именно, будем рассматривать процесс (6.48) как результат рассеяния классического электрона на налетающей атомной частице. Если при таком столкновении электрону будет передана энергия, превышающая энергию связи электрона, то ионизация имеет место.

Опираясь на данную модель, получим выражение для сечения ионизации, которое используем для анализа конкретных случаев. Вероятность ионизации в условиях рассматриваемой модели равна в единицу времени $N \langle |v - v_a| \int d\sigma \rangle$, где N — плотность налетающих атомов; v — скорость электрона; v_a — относительная скорость ядер; $d\sigma$ — сечение рассеяния электрона на атоме, причем интеграл по $d\sigma$ отвечает таким углам рассеяния, когда передача энергии от атома электрону превышает энергию связи электрона в атоме J ; угловые скобки означают усреднение по скоростям электрона в атоме. Разделив эту величину на поток налетающих атомов Nv_a , получим выражение для сечения ионизации [131—133]:

$$\sigma_{\text{ион}} = \left\langle \frac{|v - v_a|}{v_a} \int_{\Delta E \geq J} d\sigma \right\rangle. \quad (6.49)$$

Рассмотрим предельный случай, когда скорость столкновения значительно превышает характерную скорость электрона в атоме. Тогда согласно формуле (6.49) сечение ионизации высоковозбужденного атома равно

$$\sigma_{\text{ион}} = \left\langle \int_{\Delta E \geq J} d\sigma \right\rangle.$$

Далее, изменение энергии электрона при упругом рассеянии на атомной частице равно в данном случае $\Delta E = v_a \Delta p = v_a^2 (1 - \cos \theta)$, где θ — угол рассеяния электрона в системе центра инерций. Тем самым мы получим для сечения ионизации [131—133]:

$$\sigma_{\text{ион}} = \frac{\sigma_e}{2} \int_{\Delta E \gg J}^{\pi} d \cos \theta = \sigma_e \left(1 - \frac{J}{2v_a^2} \right), \quad v_a^2 \gg J. \quad (6.50)$$

Таким образом, в рассматриваемом предельном случае сечение ионизации высоковозбужденного атома совпадает с сечением упругого рассеяния электрона на атомной частице σ_e . Физический смысл этого результата прост: любое столкновение электрона с налетающей атомной частицей сопровождается достаточной для ионизации передачей энергии.

Полученное выше совпадение сечения ионизации высоковозбужденного атома при столкновении с нейтральной атомной частицей и сечения упругого рассеяния электрона на этой частице было впервые предсказано в работе [134] при исследовании процесса столкновения высоковозбужденного атома водорода и атома водорода в основном состоянии. Справедливость формулы (6.50), которая может быть представлена в виде

$$\sigma_{\text{ион}} = \sigma_e(v_a), \quad v_a \gg 1/n, \quad (6.51)$$

продемонстрирована данными на рис. 6.11. На этом рисунке проведено сравнение левой и правой частей формулы (6.51) [135, 136]. Сечение ионизации высоковозбужденного атома дейтерия при столкновении с молекулой азота [135, 136] сравнивается с сечением упругого рассеяния электрона на молекуле [137, 138]. Диапазон изменения скорости столкновения достаточно широк, так что в этой области сечение упругого рассеяния электрона на молекуле претерпевает изменения. Как видно из рис. 6.11, в рассматриваемом примере имеет место не только близость абсолютных значений сечений, составляющих левую и правую части формулы (6.51), но и проявляется тенденция к одинаковой зависимости сечения от скорости столкновения.

Сечение ионизации высоковозбужденных атомов при столкновении с нейтральной атомной частицей становится большим, если имеется резонанс в упругом рассеянии при малых энергиях столкновения электрона с данной частицей. Это имеет место при соударении высоковозбужденных атомов со сложными галогеносодержащими молекулами. Тогда для константы скорости процесса имеем на основе формулы (6.49) [132, 133, 139]:

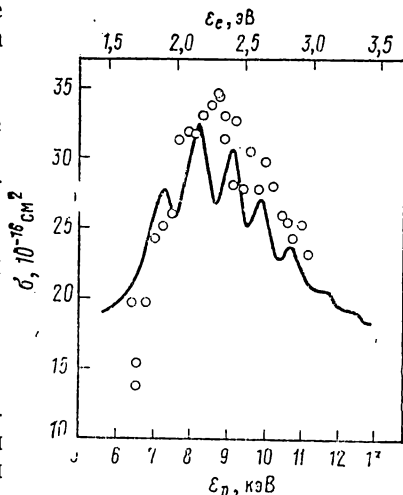


Рис. 6.11. Сечение ионизации высоковозбужденного атома дейтерия ($35 \leq n \leq 50$) при столкновении с молекулой азота [135, 136] (светлые кружки) в сравнении с сечением упругого рассеяния электрона на молекуле азота (сплошная кривая [137, 138])

$$k_{\text{ион}} = \bar{v}_a \sigma_{\text{ион}} = \langle |v - v_a| \int_{\Delta E \geq J} d\sigma \rangle. \quad (6.52)$$

Здесь усреднение, как и ранее, проводится по скоростям слабосвязанного электрона, и формула справедлива, если сечение рассеяния электрона на молекуле мало по сравнению с поперечником высоковозбужденного атома.

Экспериментальное исследование рассматриваемого процесса было выполнено в работах [140—142]. В этих работах была измерена константа скорости ионизации для состояний ксенона $\text{Xe}(nf)$ с $n=25 \div 41$ в результате столкновения при тепловых энергиях с целым рядом сложных молекул, таких, как SF_6 , CCl_4 , CCl_3F , C_7F_{14} , C_6F_6 , CH_3I , CH_3Br . Константа скорости рассматриваемого процесса в некоторых случаях возрастает с ростом главного квантового числа n (CCl_4 , CCl_3F , CH_3I), при столкновении с молекулой SF_6 константа скорости рассматриваемого процесса не зависит от главного квантового числа и составляет $4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}^*$ [141], в случае столкновения с молекулой C_7F_{14} сечение процесса убывает с ростом главного квантового числа.

На рис. 6.12 проводится сопоставление константы скорости ионизации высоковозбужденного атома ксенона при столкновении с молекулой CCl_4 и константы скорости диссоциативного прилипания электрона к этой молекуле [143—145]. Как видно, имеется некоторое соответствие между указанными характеристиками. Сечение ионизации изменяется с ростом главного квантового числа приблизительно по закону $\sigma_{\text{ион}} \sim n$, что соответствует зависимости $\sigma_e \sim 1/v$ для сечения рассеяния электрона на молекуле от скорости электрона v . Отметим, что в рассматриваемых случаях большое сечение ионизации связано с резонансным характером рассеяния электрона на молекуле, которое сопровождается образованием автоионизационного состояния отрицательного иона молекулы.

При этом в формулу (6.52) входит именно сечение захвата электрона молекулой безотносительно к конечному каналу процесса, которым для сложных молекул обычно является диссоциативное прилипание электрона к молекуле.

Рассматриваемый механизм ионизации высоковозбужденного атома при столкновении с нейтральной частицей связан с тем, что электрон забирает энергию у этой частицы, достаточную для его освобождения. При столкновении с молекулой эта энергия может быть взята с внутренних степеней свободы молекулы, из энергии возбуждения ее враща-

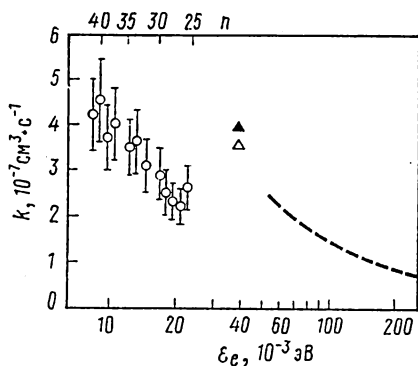


Рис. 6.12. Константа скорости ионизации $\text{Xe}(nf)$ при столкновении с молекулой CCl_4 (светлые кружки [141]) и константа диссоциативного прилипания электрона к молекуле CCl_4 : — — — [143]; Δ — [144]; \blacktriangle — [145]

тельного состояния. Тем самым сечение ионизации в данном случае в соответствии с формулой (6.49) равно [131—133, 146—152]:

$$\sigma_{\text{ион}} = \langle |v - v_a| \sigma_{\text{вр}} \rangle / v_a, \quad (6.53)$$

где $\sigma_{\text{вр}}$ — сечение тушения вращательного возбуждения молекулы электронным ударом, причем мы считаем, что потенциал ионизации рассматриваемого высоковозбужденного состояния атома меньше изменения вращательной энергии молекулы.

В рассматриваемом случае сечение ионизации высоковозбужденного атома определяется характером взаимодействия медленного электрона с молекулой. Для простоты далее мы рассмотрим область невысоких скоростей столкновения

$$v_a n \ll 1 \quad (6.54a)$$

и в то же время сильновозбужденных состояний, для которых характерное изменение вращательной энергии $\Delta E_{\text{вр}}$ велико по сравнению с потенциалом ионизации атома J :

$$\Delta E_{\text{вр}} \gg J. \quad (6.54b)$$

Поскольку изменение вращательной энергии $\Delta E_{\text{вр}} \sim B j$, где B — вращательная постоянная молекулы; j — вращательный момент и при температуре газа T наиболее вероятное значение вращательного момента равно $j \sim \sqrt{T/B}$ ($T \gg B$), то критерий (6.54b) принимает вид*

$$J \ll \sqrt{B T}. \quad (6.55a)$$

С учетом условий (6.54) формула (6.53) для сечения ионизации высоковозбужденного атома при столкновении с молекулой имеет вид

$$\sigma_{\text{ион}} = \langle v \sigma_{\text{вр}} \rangle / v_a, \quad (6.56)$$

где $\sigma_{\text{вр}}$ — сечение тушения для вращательного возбуждения молекулы электронным ударом.

В табл. 6.9 содержится сводка формул [131—133] для сечения ионизации высоковозбужденного атома при соударении с вращательно-возбужденной молекулы. Их основу составляют борновские выражения для сечения изменения вращательного состояния молекулы при столкновении электрона с дипольной [153, 154] и квадрупольной [155] молекулами, которые справедливы в пределе малых скоростей столкновения электронов. Эти формулы отвеча-

* Поскольку вращательная постоянная молекулы в атомных единицах порядка $1/\mu$, где μ — масса ядер, а $T \sim \mu v_a^2$, то критерий (6.55a) в атомных единицах может быть представлен в виде

$$v_a \gg 1/n^2. \quad (6.55b)$$

Таблица 6.9. Сводка данных для сечения ионизации высоковозбужденных атомов при столкновении с вращательно-возбужденными линейными молекулами

| Тип молекулы | Тушение вращательного уровня молекулы электронным ударом | | Сечение ионизации высоковозбужденного атома при выполнении условий (6.54) | |
|---------------|--|--|--|---|
| | Правило отбора для вращательного перехода | Сечение вращательного перехода в борновском приближении | При заданном значении вращательного момента молекулы | Усреднение по распределению молекул по вращательным состояниям и поступательному движению |
| Дипольная | $j \rightarrow j-1$ | $\frac{4\pi D^2}{3E} \frac{j}{(2j+1)} \times \times \ln \frac{\left(\sqrt{1 + \frac{2Bj}{E}} + 1 \right)}{\left(\sqrt{1 + \frac{2Bj}{E}} - 1 \right)}$ | $\frac{8\pi D^2}{3(2j+1)v_a} \times \times \sqrt{\frac{j}{B}}$ | $\frac{3,22 D^2 \mu^{1/2}}{B^{1/4} T^{3/4}}$ |
| Квадрупольная | $j \rightarrow j-2$ | $\frac{8\pi Q^2}{15} \frac{j(j-1)}{(2j+1)(2j-1)} \times \times \sqrt{1 + \frac{2B(2j-1)}{E}}$ | $\frac{16\pi Q^2}{15v_a} \times \times \frac{j(j-1)\sqrt{B}}{(2j+1)\sqrt{2j-1}}$ | $\frac{0,74 Q^2 \mu^{1/4} B^{1/4}}{T^{1/4}}$ |

Здесь D — дипольный момент молекулы; Q — квадрупольный момент молекулы; E — энергия налетающего электрона; j — вращательный момент молекулы до столкновения; B — вращательная постоянная молекулы; v_a — относительная скорость столкновения ядер; T — температура газа, в котором происходит процесс; μ — приведенная масса ядер.

ют выполнению условий (6.54), усреднение по вращательным состояниям молекулы проведено в предположении $j \gg 1$ *

При столкновении с дипольной молекулой согласно табл. 6.9 зависимость сечения ионизации высоковозбужденного атома от характеристик дипольной молекулы выражается через параметр $D^2 \mu^{1/2}$, где D — дипольный момент молекулы; μ — приведенная масса ядер; B — вращательная постоянная молекулы**. Для демонстрации этой связи на рис. 6.13 приводится заимствованное из работы [148] представление сечений ионизации ряда высоковоз-

* Для оценки области применимости формул представим критерий применимости для молекулы азота ($B=2 \text{ см}^{-1}$) и $T=300 \text{ К}$. В этом случае условие (6.54а) имеет вид $n \ll 4 \cdot 10^3$, а условие (6.54б) с $j_0 = \sqrt{T/B}$ ($j_0 \approx 10$) дает $n \gg 40$.

** Используемые формулы для сечений неупругого столкновения электрона с молекулой относятся к линейным молекулам (см. табл. 6.9). В работе Латимера [151] проведены расчеты сечений ионизации высоковозбужденных атомов при соударении с симметричными и линейными молекулами NH_3 , H_2S , SO_2 , HCl сечений неупругого столкновения электронов с ними, которые получены в работе [154]. Отметим, что для линейной и симметричной молекулы нет принципиальной разницы для сечения рассматриваемого процесса.

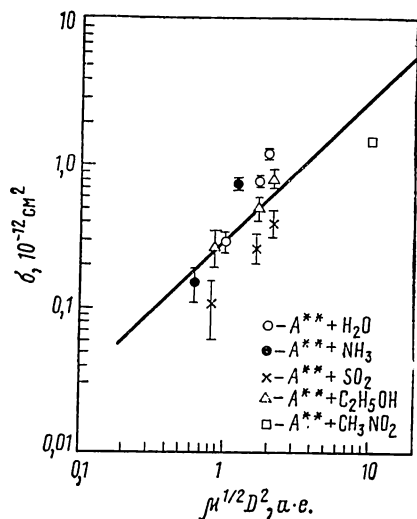


Рис. 6.13. Сечение ионизации высоковозбужденного атома при столкновении с дипольной молекулой (эксперимент — [156]) в зависимости от параметра $\mu^{1/2} D^2$ [148]. Прямая отвечает линейной зависимости сечения от указанного параметра

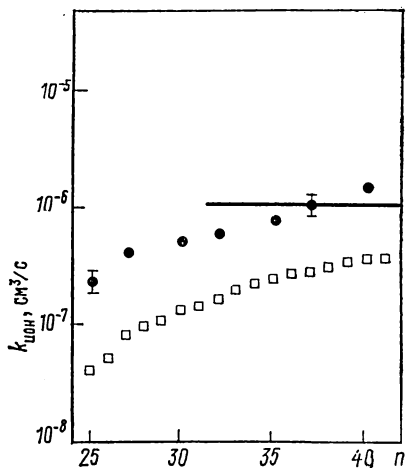


Рис. 6.14. Константа скорости ионизации высоковозбужденного атома $\text{Xe}(nf)$ при столкновении с молекулой воды:

○ — эксперимент [160]; □ — импульсное приближение [152]; сплошная кривая — асимптотический предел при $n \rightarrow \infty$ — формула (6.57)

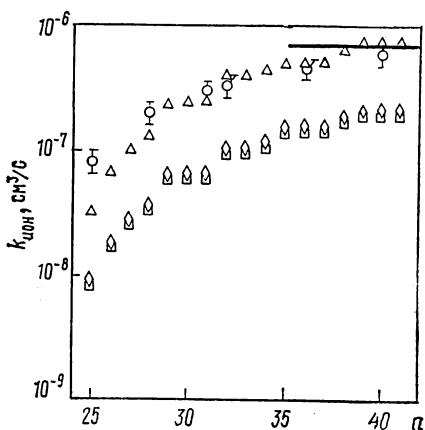
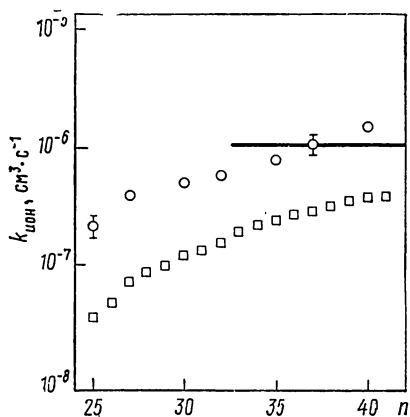


Рис. 6.15. Константа скорости ионизации высоковозбужденного атома $\text{Xe}(nf)$ при столкновении с молекулой аммиака;

○ — эксперимент [160]; Δ , \square , \diamond — варианты приближения [152]; сплошная кривая — асимптотический предел при $n \rightarrow \infty$ [формула (6.57)]

бужденных атомов при соударении с дипольными молекулами против параметра $D^2\mu^{1/2}$, отложенного по оси абсцисс. Использованы экспериментальные данные [156]. Другие измерения сечений данного процесса выполнены в работах [157—168, 181]. На рис. 6.14, 6.15 приводятся измеренные в работе [160] константы скорости ионизации высоковозбужденных атомов с молекулами воды и аммиака соответственно. Эти константы скорости сравниваются с результатами расчета в импульсном приближении [140], а также с асимптотическим выражением для константы скорости ионизации, которое оправдано при выполнении условия (6.546) и в соответствии с выражениями табл. 6.9 имеет вид

$$k_{\text{ион}} = 5,1 D^2 / (BT)^{1/4}. \quad (6.57)$$

Отметим, что граница нарушения условия (6.546) $\Delta E_{\text{вр}} = J$ для вращательного момента молекулы $j = \sqrt{T/B}$ соответствует $n = 32$ для молекулы воды и $n = 35$ для молекулы аммиака.

Рассмотренные выше механизмы ионизации высоковозбужденного атома при столкновении с атомом или молекулой отвечали рассеянию слабосвязанного электрона на налетающей частице. В результате рассеяния (упругого или неупругого) электрон приобретает энергию, необходимую для его отрыва. Далее мы исследуем другой механизм ионизации, обусловленный рассеянием тяжелых частиц. В результате этого ядро высоковозбужденного атома приобретает дополнительный импульс. Если изменение скорости ядра сравнимо со скоростью электрона на орбите, то при таком соударении может произойти ионизация высоковозбужденного атома.

Будем считать, что основной вклад в сечение рассматриваемого процесса вносят малые углы рассеяния и малые прицельные параметры столкновения по сравнению с размером высоковозбужденного атома*. Последнее обстоятельство позволяет использовать поляризационное взаимодействие для сталкивающегося атома с атомным остатком $U(R) = -\alpha/2R^4$, где α — поляризуемость налетающего атома; R — расстояние между ядрами. Изменение импульса ядра в силу рассеяния на малые углы составляет:

$$\Delta p \equiv M \Delta v = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial U}{\partial R} \frac{v_a t}{R} dt \sim \frac{\alpha}{\rho^4 v_a},$$

где M — масса ядра высоковозбужденного атома; v_a — относительная скорость столкновения; t — время; ρ — прицельный параметр столкновения. Основной вклад в сечение вносят столкновения,

* Согласно измерениям [155] дифференциального сечения рассеяния атома лития в ридберговских состояниях на атомах инертного газа это значение практически не отличается от сечения рассеяния иона лития на атомах инертных газов. Тем самым экранировка поля иона высоковозбужденным электроном не существенна.

для которых изменение скорости иона Δv сравнимо со скоростью электрона на орбите $\sim 1/n$. Это дает

$$\Delta v \sim \alpha / M v_a \rho^4 \sim \frac{1}{n},$$

откуда получаем для сечения процесса $\sigma \sim \rho^2 \sim \left(\frac{\alpha n}{M v_a} \right)^{1/2}$.

Точное решение задачи, позволяющее определить численный множитель в выражении для сечения, дает для сечения ионизации высоковозбужденного атома в результате данного механизма [131—133]:

$$\sigma_{\text{ион}} = 4,8 (\alpha n / M v_a)^{1/2}. \quad (6.58)$$

Определим критерии применимости полученного результата. В соответствии с использованными предположениями сечение (6.58) много больше сечения захвата иона налетающего атома (рассеяние на малые углы), но много меньше поперечника высоковозбужденного атома (отсутствие экранировки поля иона слабо-связанным электроном). Отсюда имеем

$$(a / M v_a^2)^{1/2} \ll (\alpha n / M v_a)^{1/2} \ll n^4. \quad (6.59a)$$

Правая часть соотношения хорошо выполняется для высоковозбужденных атомов, левая требует выполнения условия

$$v_a \gg 1/n, \quad (6.59b)$$

т. е. относительная скорость ядер много больше скорости слабо-связанного электрона на орбите. Только при выполнении этого условия может реализоваться рассматриваемый механизм. Критерии (6.59) обеспечивают справедливость и неявно использованного предположения о внезапности возмущения — изменение скорости ядра происходит за малые времена по сравнению с периодом обращения электрона на орбите, который имеет вид $\rho / v_a \ll n^3$. Как видно, условие мгновенности рассеяния требует, чтобы $\sigma_{\text{ион}} / n^4 \ll (v_a n)$, и так как согласно (6.59) $\sigma_{\text{ион}} \ll n^4$ и $v_a n \gg 1$, то это условие автоматически выполняется.

Как видно, сечение ионизации, отвечающее упругому рассеянию ядер, растет с увеличением главного квантового числа n возбужденного атома и может оказаться в любом соотношении с сечением ионизации (6.49), определяемым упругим рассеянием слабо-связанного электрона на налетающем атоме. Отметим, что сечения ионизации высоковозбужденного атома (6.46) и (6.58), отвечающие разным механизмам процесса, определяются различными областями взаимодействия сталкивающихся частиц. Поэтому они вносят независимый вклад в полное сечение ионизации, т. е. полное сечение ионизации высоковозбужденного атома при соударении с атомом является суммой сечений (6.49) и (6.58).

§ 6.9. Процессы тушения ридберговских состояний атомов при соударениях с атомами и молекулами

Процессы разрушения рассматриваемых ридберговских состояний атомов в результате соударения с атомами и молекулами можно условно разделить на два типа. К первому относятся переходы в состояния с другими квантовыми числами:

$$A^{**}(n) + B \rightarrow A^{**}(n') + B. \quad (6.60)$$

При таких столкновениях потенциал ионизации электрона изменяется, так что они играют роль в таких процессах, как ступенчатая ионизация атомов в высоковозбужденных состояниях при столкновениях с атомами и молекулами, а также при тройной рекомбинации электрона и молекулярного иона, когда третьим телом является атом или молекула.

Другой тип исследуемых процессов отвечает изменению орбитального момента высоковозбужденных атомов:

$$A^{**}(nl) + B \rightarrow A^{**}(nl') + B. \quad (6.61)$$

Экспериментальное исследование такого типа процессов осуществляется по простой схеме. Высоковозбужденные атомы в состоянии с заданными квантовыми числами создаются обычным способом — последняя ступень возбуждения обеспечивается перестраиваемым лазером, с помощью которого происходит селективное заселение заданных высоковозбужденных состояний. Далее измеряется затухание во времени сигнала флюоресценции, которая обусловлена высвечиванием рассматриваемых высоковозбужденных состояний. По зависимости этой характеристики от давления буферного газа устанавливается сечение тушения рассматриваемого ридберговского состояния в результате столкновения с атомами или молекулами буферного газа.

В табл. 6.10 представлена сводка результатов по экспериментальному исследованию тушения высоковозбужденных состояний атомов при столкновениях. Тушение этих состояний связано с переходами с малым изменением энергии и тем самым обычно отвечает процессу (6.61). Отметим, что поскольку исследование флюоресценции высоковозбужденных атомов резко усложняется с ростом главного квантового числа состояния (см. § 6.4), то и проведение измерения относится к не очень большим значениям n .

Теоретическое исследование процесса (6.60) начинается с работы Л. П. Питаевского [183], в которой рассматривалась тройная рекомбинация электрона и иона на атомах. По ходу этого процесса при низких температурах первоначально образуется атом на высоковозбужденных уровнях, а затем в результате столкновений с атомами буферного газа происходит миграция по уровням возбужденного атома. В работе [183] был найден коэффициент диффузии по возбужденным состояниям, который определяет коэффициент рекомбинации электрона и иона. Для нахождения указанной величины была введена модель для переходов между

Т а б л и ц а 6.10. Экспериментальное исследование процессов тушения
ридберговских состояний при столкновениях

| Атом, возбужденное состояние | Область значений главного квантового числа | Партнер по столкновению | Литература |
|------------------------------|--|-------------------------------|------------|
| Na (n^2D) | 8—15 | He, Ne, Ar | [169—171] |
| Na (n^2S) | 6—11 | He, Ar, Xe | [172, 173] |
| He (n^3P) | 8—17 | ^4He , ^3He | [52] |
| He (n^1S , n^3S) | 2—11 | He, Ne, Ar | [174] |
| Rb (n^2P) | 12—22 | He, Ne, Ar, Rb | [175] |
| Rb (n^2S) | 12—18 | Rb | [176] |
| Rb (n^2S) | 12—18 | He | [177, 223] |
| Rb (n^2D) | 9—15 | He | [177, 223] |
| Rb (n^2F) | 9—21 | He, Ar, Xe, Rb | [178, 222] |
| Cs (n^2S) | 9—14 | Cs | [179] |
| Cs (n^2D) | 8—14 | Cs | [179] |
| Cs (n^2S) | 9—15 | Cs | [180] |
| Xe (nf) | 22—39 | NH_3 | [164, 224] |
| Xe (nf) | 26—36 | SF_6 | [227] |

высоковозбужденными состояниями, основу которой составляет упругое рассеяние слабосвязанного электрона на атоме. В результате скорость миграции по уровням выражается через сечение упругого рассеяния свободного электрона на атоме и плотность состояний слабосвязанного электрона. Далее, следуя работе Л. П. Питаевского [183], определим коэффициент диффузии для миграции слабосвязанного электрона по уровням энергии и на основании этого оценим характеристики процесса (6.60).

По определению, коэффициент диффузии в пространстве энергии равен

$$D = \frac{1}{2} \frac{\partial \overline{\Delta \varepsilon^2}}{\partial t} \equiv \frac{1}{2} \int \langle (\varepsilon - \varepsilon')^2 N_a v_e d\sigma (\varepsilon \rightarrow \varepsilon') \rangle, \quad (6.62)$$

где $\Delta \varepsilon$ — изменение энергии для электронной системы, и в правой части равенства мы ввели модельное рассмотрение данной задачи, считая электрон в процессе столкновения свободным. Тем самым ε , ε' — энергия электрона до и после столкновения с атомами; $d\sigma(\varepsilon \rightarrow \varepsilon')$ — дифференциальное сечение рассеяния электрона на атоме с соответствующим изменением энергии электрона; v_e — скорость электрона; N_a — плотность атомов; усреднение $\langle \rangle$ проводится по скоростям атомов.

При упрощении выражения (6.62) мы используем, что скорость атома мало изменяется в процессе столкновения, ибо импульс электрона мал по сравнению с импульсом атома. Тогда из условия сохранения модуля относительной скорости столкновения в ре-

результате упругого столкновения $|\mathbf{v}_e - \mathbf{v}_a| = |\mathbf{v}_e' - \mathbf{v}_a|$ получим

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon - \varepsilon' = \frac{1}{2} (v_e^2 - v_e'^2) = v_a (\mathbf{v}_e - \mathbf{v}_e'). \quad (6.63)$$

Это дает для выражения (6.62):

$$D = \frac{1}{6} \langle v_a^2 \rangle N_a v_e \int |\mathbf{v} - \mathbf{v}_e|^2 d\sigma.$$

Переходя в систему центра инерций, т. е. в систему координат, где ион покоится, имеем $|\mathbf{v}_e - \mathbf{v}_e'| = 2v_e \sin \theta/2$, где θ — угол рассеяния: было использовано, что скорость электрона мало изменяется по абсолютной величине при рассеянии на атоме. Вводя $\sigma_e^* = \int (1 - \cos \theta) d\sigma$ — транспортное сечение рассеяния электрона на атоме, получим для коэффициента диффузии в пространстве энергии за счет соударений с атомами газа [183]:

$$D = \frac{1}{3} \langle v_a^2 \rangle N_a v_e^3 \sigma_e^*. \quad (6.64)$$

Проведем оценки, исходя из полученного результата, и выясним критерии применимости использованной модели. Характерная скорость электрона на орбите $v_e \sim 1/n$, так что характерное изменение электронной энергии согласно формуле (6.63) составляет $\Delta \varepsilon \sim \frac{1}{n} v_a$. При сделанных предположениях эта величина гораздо больше расстояния между соседними уровнями ($\sim 1/n^3$), но меньше потенциала ионизации высоковозбужденного атома ($\sim 1/n^2$). Отсюда получаем условия на скорость атома

$$\frac{1}{n^2} < v_a < 1/n. \quad (6.65)$$

Оценим характерное сечение рассматриваемого процесса σ . По определению,

$$D \equiv \frac{1}{2} \frac{\partial \overline{\Delta \varepsilon^2}}{\partial t} \sim \Delta \varepsilon^2 \cdot N_a v_a \sigma.$$

Сравнивая это выражение с формулой (6.64) при учете (6.63), получаем

$$\sigma \sim \frac{v_e}{v_a} \sigma_e^* \sim \frac{\sigma_e^*}{n v_a}. \quad (6.66)$$

На основе критерия (6.65) находим

$$\sigma_e^* \ll \sigma \ll n \sigma_e^*. \quad (6.67)$$

Тем самым сечение перехода между ридберговскими состояниями при столкновении с атомами заметно превышает характерные сечения ионизации атома в высоковозбужденных состояниях.

Формула (6.66) может быть получена из общего выражения (6.49) для процессов рассматриваемого типа. Действительно, используя формулу (6.44) для сечения перехода в произвольные со-

стояния (с любым изменением энергии электрона ΔE) и считая для определенности $v_e \gg v_a$, получаем из формулы (6.49):

$$\sigma_{\text{туш}} = \frac{\langle v \sigma_{ea} \rangle}{v_a} = \frac{8}{3\pi n v_a} \sigma_e. \quad (6.68)$$

Как видно, это формула для сечения тушения ридберговского состояния совпадает с оценкой (6.66) и определяет численный коэффициент в последней.

Проанализируем еще один критерий применимости полученных результатов и используемых для этой цели полуклассического подхода или импульсного приближения. Мы считаем, что рассматриваемый переход, который в нашей модели происходит в результате рассеяния электрона на атоме, полностью формируется за время столкновения тяжелых частиц. Это дает:

$$\Delta \varepsilon \tau \gg 1, \quad (6.69)$$

где $\Delta \varepsilon$ — изменение энергии при переходе; τ — время столкновения. Поскольку $\tau \sim a/v_a$, где a — размер сильно возбужденного атома, v_a — скорость движения ядер, критерий (6.69) имеет вид

$$\xi = \Delta \varepsilon a / v_a \gg 1. \quad (6.70)$$

Согласно формуле (6.63) характерное изменение энергии при переходе $\Delta \varepsilon \sim v_a v_e$ (v_e — характерная скорость электрона). Подставляя это выражение в формулу (6.70) с учетом $v_e \sim n$, $a \sim n^2$, находим, что правая часть формулы (6.70) порядка n , т. е. критерий (6.70) выполняется для переходов, вносящих основной вклад в сечение тушения.

Казалось бы, полученные результаты находятся в противоречии с принципиальными представлениями физики атомных столкновений. Давайте оценим параметр Мессии ξ для рассматриваемого перехода:

$$\xi = \Delta \varepsilon a / v_a.$$

Как видно, для рассматриваемых переходов параметр Мессии равен

$$\xi = \frac{\Delta \varepsilon a}{v_a} \sim n \gg 1. \quad (6.71)$$

Согласно теории атомных столкновений [182] вероятность перехода между двумя состояниями, которому соответствует большой параметр Мессии $\xi \gg 1$, адиабатически маловероятна [$\sim \exp(-\xi)$]. Указанное противоречие для использованной модели столкновения с участием высоковозбужденного атома устраняется после учета большого числа уровней в системе. В процессе каждого столкновения в переходе участвует много состояний, и рассматриваемый переход является результатом совокупности переходов между большим числом близких уровней, для которых параметр Мессии невелик. Все эти переходы совершаются в процессе одного столкновения.

Введенная Л. П. Питаевским модель свободных электронов для неупругого столкновения высоковозбужденного атома с атомом была далее развита Бейтсом и Кхарой [184] при исследовании той же задачи — тройной рекомбинации электронов и ионов на атомах. В этой работе была показана важная роль дискретности возбужденных уровней атома, которая проявляется даже при малых численных значениях параметра, отвечающего отношению разности энергий для соседних уровней к характерному изменению энергии при переходах. Дальнейшее развитие представлений, сформулированных в этих работах, привело Фланнери [185, 186] к созданию полуклассической теории переходов между высоковозбужденными состояниями атомов при столкновениях. На основе этого далее в работах Мацузавы [187—195] было сформулировано и развито импульсное приближение*.

Многочисленные теоретические исследования процесса (6.61), для перехода в состояния с близкой энергией [197—204] были основаны на короткодействующем характере взаимодействия слабосвязанного электрона с налетающим атомом. Используя эти работы**, выясним особенности сечения процесса (6.61). Оператор короткодействующего взаимодействия слабосвязанного электрона с налетающим атомом равен (в атомных единицах)

$$V = 2\pi L\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}),$$

где L — длина рассеяния электрона на атоме; \mathbf{r} — координата электрона; \mathbf{R} — координата ядра атома. При выполнении условий теории возмущений вероятность перехода между состояниями i и k с близкой энергией за счет рассматриваемого взаимодействия равна

$$P_{ik} = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} V_{ik} dt \right|^2 = 4\pi^2 L^2 \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^*(\mathbf{R}) \psi_k(\mathbf{R}) dt \right|^2, \quad (6.72)$$

где \mathbf{R} — точка на траектории движения налетающего атома.

Формула (6.72) может быть использована для оценки сечения процесса (6.61) и его зависимости от главного квантового числа. Поскольку плотность слабосвязанного электрона в классически доступной области движения $|\psi|^2 \sim a^{-3} \sim n^{-6}$, где $a \sim n^2$ — размер высоковозбужденного атома, и $\int dt \sim a/v_a \sim n^2/v_a$, то $P_{ik} \sim L^2/v_a^2 n^8$ (v_a — относительная скорость ядер). Это дает для сечения рас-

* В процессе ионизации высоковозбужденного атома импульсное и классическое приближения для электрона требуют выполнения одинаковых критериев [196].

** Хотя поляризационное взаимодействие слабосвязанного электрона с налетающим атомом влияет на сечение тушения ридберговского состояния, учет только короткодействующей части потенциала взаимодействия между ними позволяет разобраться в принципиальной стороне вопроса.

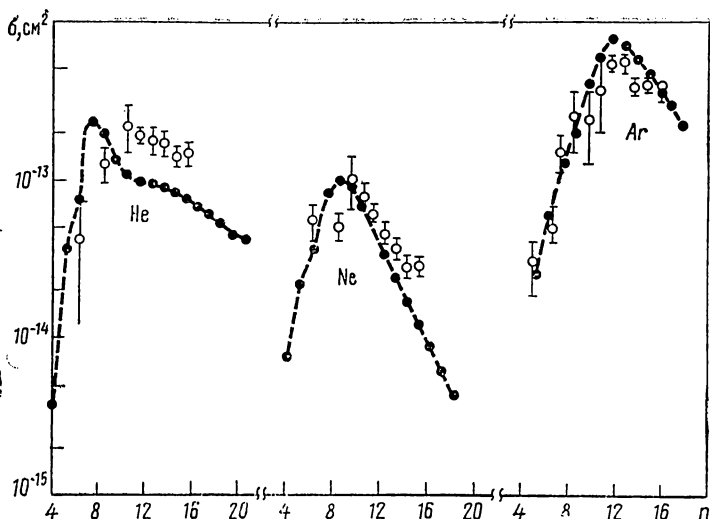


Рис. 6.16. Сечение тушения высоковозбужденного атома $\text{Na}(n^2D)$ при столкновении с атомами инертного газа:

○ — эксперимент [169, 170]; ● — теория [198] для перехода в состояние $\text{Na}(n^2F)$

смаатриваемого процесса:

$$\sigma \sim a^2 P_{ik} \sim \frac{L^2}{v_a^2 n^4}, \quad L/v_a \ll n^4. \quad (6.73)$$

Справа написан критерий применимости результата $P_{ik} \ll 1$. Зависимость (6.73) была получена в ряде указанных работ [195—202] для конкретных переходов при больших n .

Проанализируем полученный результат. Сечение тушения выделенного ридберговского состояния резко убывает с ростом главного квантового числа в области, где сечение тушения много меньше поперечника атома. В области малых значений главного квантового числа, для которых выполняется условие, обратное к (6.73), сечение тушения ридберговских состояний растет с ростом главного квантового числа. При этом основной вклад в сечение тушения вносит периферическая часть атома, и сечение тушения сравнимо с поперечником возбужденного атома. Максимум сечения достигается при значениях главного квантового числа $n_{\text{макс}} \sim (L/v_a)^{1/4}$ и составляет

$$\sigma_{\text{макс}} \sim L/v_a. \quad (6.74)$$

Для тепловых скоростей столкновения это соответствует $n_{\text{макс}} \sim 10$ и $\sigma_{\text{макс}} \sim 10^{-13} \text{ см}^2$.

На рис. 6.16, 6.17 проводится сравнение теории и эксперимента для сечений тушения состояний $\text{Na}(n^2D)$ атомами инертных газов. Как видно, масштаб величины для проделанных оценок выдерживается.

Проведенное выше рассмотрение относится к переходам между состояниями с не очень малыми значениями орбитального момента. Оценим величину параметра Мессе для исследуемых переходов. Входящая в это выражение разность энергий для перехода $nl \rightarrow nl'$ равна $\Delta \epsilon \sim (\delta_l - \delta_{l'})/n^3$, где δ_l — квантовый дефект (см. табл. 6.1, 6.2). Параметр Мессе равен

$$\xi = \Delta \epsilon a / v_a \sim \delta_l / n v_a, \quad (6.75)$$

где квантовый дефект берется для состояния с меньшим l . Для $l \geq 1$ в силу малости квантового дефекта параметр Мессе оказывается малым и соответствующие переходы происходят свободно. Другая ситуация имеет место в случае перехода с участием высоковозбужденных состояний с орбитальным моментом $l=0,1$. В этих случаях параметр Мессе $\xi \geq 1$ при не очень больших значениях n . Тогда вероятность перехода при столкновении определяется конкретным видом потенциальных кривых электронной энергии для ближайших состояний, а переходы происходят в окрестности областей сближения потенциальных кривых. Соответственно сечение перехода при этом значительно меньше поперечника возбужденного атома.

Отметим, что формулы (6.68), а также (6.73), (6.74) отража-

ют два разных предельных случая для тушения высоковозбужденных состояний атома при короткодействующем характере взаимодействия с налетающей атомной частицей. В первом случае выполняется условие (6.69), согласно которому неопределенность в энергии за время столкновения $1/\tau$ много меньше энергии перехода $\Delta \epsilon$. При этом переход представляет собой совокупность многих переходов в окрестности точек пересечения и псевдопересечения уровней. Во втором случае переход осуществляется между рассматриваемыми близкими по энергии состояниями. Относительный сбой фазы для волновых функций этих состояний за время соударения мал, что и позволяет заменить единицей выражения вида $\exp(i\Delta \epsilon t)$ в формулах для вероятностей переходов между этими состояниями.

Особенно эффективное туше-

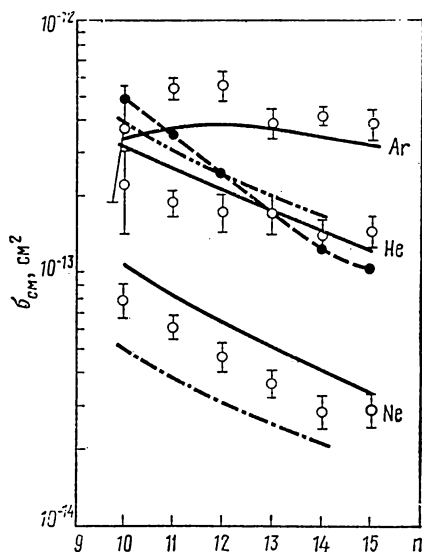
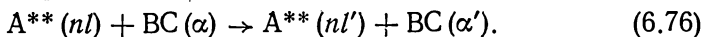


Рис. 6.17. Сечение тушения высоковозбужденного атома $\text{Na}(n^2D)$ при столкновении с атомами инертных газов:

○ — эксперимент [169, 170]; теория: — — — [189]; — [190]; ●, — — — формула (6.73)

ние высоковозбужденных состояний атома происходит при столкновениях с молекулами. Этот вопрос исследовался как теоретически [193, 205], так и экспериментально [164, 224]. Рассматриваемый процесс протекает по схеме



Используя полученные выражения, определим сечение процесса (6.76) для столкновения с дипольной молекулой при малой скорости столкновения $v_a \ll 1/n$. Согласно формуле (6.49) имеем для сечения процесса (6.76):

$$\sigma_{\text{туш}} = \langle v \sigma_{\text{упр}} \rangle / v_a. \quad (6.77)$$

где $\sigma_{\text{упр}}$ — сечение упругого рассеяния электрона на молекуле, которое определим на основании теории возмущения [207]:

$$\sigma_{\text{упр}} = 8\pi D^2 / 3v^2,$$

где D — дипольный момент молекулы. Подставляя эту формулу в выражение (6.77), получаем

$$\sigma_{\text{туш}} = \frac{1}{v_a} \frac{8\pi}{3} D^2 \left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = \frac{128D^2 n}{9v_a}. \quad (6.78)$$

Формула (6.78) справедлива при выполнении условия (6.54а). Сечение (6.78) значительно больше подсчитанного по формулам (6.56), (6.57), в которых использовалось сечение неупругого перехода между вращательными уровнями. Отношение этих сечений совпадает с отношением левой и правой частей в критерии (6.54а).

Рассмотренные выше процессы тушения высоковозбужденных состояний отвечают изменению заселенности заданных уровней. На этом основано и экспериментальное исследование рассматриваемых процессов. Другие процессы столкновения высоковозбужденных атомов с нейтральными атомными частицами отвечают изменению фазовых характеристик состояний при сохранении их заселенности. Экспериментальное исследование такого типа процессов релаксации высоковозбужденных состояний сводится к измерению сечений уширения спектральных линий [208—212, 217] сечений деполяризации состояний одно- и двухфотонного переходов [213]. Эти сечения гораздо больше сечений тушения возбуждения состояний и определяются интерференционными эффектами при столкновениях. Поскольку основу таких процессов составляет не характер взаимодействия частиц, а характер самих интерференционных явлений при конкретных условиях, то эти процессы здесь не рассматриваются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dupree A. K., Goldberg L. — Ann. Rev. Astron. Astrophys., 1970, v. 8, p. L23.
2. Carson T. R., Roberts M. J. Atoms and Molecules in Astrophysics. Lond., Acad. Press, 1972.
3. Brocklehurst M., Seaton M. J. — Monthly Not. Roy. Astron. Soc., 1972, v. 157, p. 179.
4. Chaisson E. J., Malkan M. A. — Astrophys. J., 1976, v. 210, p. 108.

5. Takayanagi K. — Comments Atom. Molec Phys., 1977, v. 6, p. 177.
6. Pankonin V., Thomasson P., Barsuhn J. — Astron. Astrophys., 1977, v. 54, p. 335.
7. Somerville W. B. — Rep. Progr. Phys., 1977, v. 40, p. 483.
8. Sweetman D. R. — Nucl. Fusion Suppl, 1962, v. 1, p. 279.
9. Riviere A. C., Sweetman D. R. — In: Proc. 6th Intern. Conf. on Ioniz. Phenomena Gases, Paris, 1963, p. 105.
10. Федоренко Н. В., Анкудинов В. А., Ильин Р. Н. — Журн. техн. физ., 1965, т. 35, с. 585.
11. Moore Ch. E. — Atomic energy levels. — J. Res. Nat. Bur. Std., Washington, 1949, v. 1; 1952, v. 11; 1957, v. 111.
12. Esherrick P. — Phys. Rev., 1977, v. 15A, p. 1920.
13. Kleppner D., Ducas T. W. — Bull. Amer. Phys. Soc., 1976, v. 21, p. 600.
14. Gallagher T. F. e. a. — Phys. Rev., 1977, v. 15A, p. 1937.
15. Ducas T. W., Zimmerman M. L. — Ibid., 1977, v. 15A, p. 1523.
16. Бете Г., Г., Солпитер Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
17. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. — Квантовая механика. М., Физматгиз, 1954.
18. Martin W. C. — J. Res. Nat. Bur. Std., 1960, v. 64A, p. 79.
19. Wing W. H., Lea K. R., Lamb W. E. — In: Atomic Physics. V. 3. Ed. by S. J. Smith, G. K. Walters. N. Y., Plenum Publ. Corp., 1973, p. 119.
20. Fabre C., Haroche S. — Opt. Commun, 1975, v. 13, p. 393.
21. Fredriksson K., Svanberg S. — J. Phys., 1976, v. 9B, p. 1237.
22. Ильин Р. Н. и др. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1964, т. 47, с. 1235.
23. Федоренко Н. В., Анкудинов В. А., Ильин Р. Н. — Журн. техн. физ., 1965, т. 35, с. 585.
24. Ильин Р. Н. и др. — Там же, 1966, т. 36, с. 1241.
25. Опарин В. А., Ильин Р. Н., Соловьев Е. С. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1967, т. 52, с. 369.
26. Hiskes J. R. — Phys. Rev., 1969, v. 180, p. 146.
27. Le Doucen R., Guidini J. — Compt. rend. Acad. sci. (Paris), 1969, t. B268, p. 918.
28. Berkner K. H. e. a. — Phys. Rev., 1969, v. 182, p. 103.
29. Ильин Р. Н. и др. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1970, т. 59, с. 103.
30. Bayfield J. E., Koch P. M. — Phys. Rev. Lett., 1974, v. 33, p. 258.
31. Bayfield J. E., Khayrallah G. A., Koch P. M. — Phys. Rev., 1974, v. 9A, p. 209.
32. Koch P. M., Bayfield J. E. — Phys. Rev. Lett., 1975, v. 34, p. 448.
33. Bayfield J. — In: The Physics of Electronic and Atomic Collisions. Ed. by Risley J. S., Geballe R. University of Washington Press, Seattle, 1976, p. 726.
34. Cermak V., Herman Z. — Collect. Czech. Commun., 1964, v. 29, p. 953.
35. Куприянов С. Е. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1965, т. 48, с. 467; 1966, т. 51, с. 1011; 1968, т. 55, с. 460.
36. Куприянов С. Е. — Оптика и спектроскопия, 1966, т. 20, с. 163.
37. Hotop H., Niehaus A. — J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 2506; Z. Phys., 1968, Bd 215, S. 395.
38. Shibata T., Fukuyama T., Kuchitsu K. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1974, v. 47, p. 2573.
39. Stockdale J. A. e. a. — J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 4279.
40. Klots C. E. — Ibid, 1977, v. 66, p. 5240.
41. Schiavone J. A. e. a. — Phys. Rev., 1977, v. 16A, p. 48.
42. Schiavone J. A., Tarr S. M., Freund R. S. — Ibid., 1979, v. 20A, p. 71.
43. Бейгман И. Л., Вайнштейн Л. А., Сюняев Р. А. — Успехи физ. наук, 1968, т. 95, с. 267.
44. Borst W. L., Zipf E. C. — Phys. Rev., 1971, v. 4A, p. 153.
45. Freund R. S. — J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 3125.
46. Smyth K. C., Schiavone J. A., Freund R. S. — Ibid., 1973, v. 59, p. 5225; 1974, v. 60, p. 1358.
47. Schiavone J. A., Smyth K. C., Freund R. S. — Ibid., 1975, v. 63, p. 1043.
48. Finn T. G. e. a. — Ibid, 1975, v. 63, p. 1596.

49. Wells W. C., Borst W. L., Zipf E. C. — Phys. Rev., 1976, v. 14A, p. 695.
50. Куприянов С. Е. — В кн.: Физика электронных и атомных столкновений. Лекции 4 Всесоюз. школы по физике электронных и атомных столкновений. М., изд. МГУ, 1978, с. 43.
51. Delpech J. F., Boulmer J., Devos F. — Phys. Rev. Lett., 1977, v. 39, p. 1400.
52. Devos F., Boulmer J., Delpech J. F. — J. Phys., 1979, t. 40, p. 215.
53. Baran G. e. a. — In: Proc. 11th Intern. Conf. on Phys. Electr. and Atom. Collis., Kyoto, 1979, p. 952.
54. Liberman S., Pinard J. — Phys. Rev., 1979, v. 20A, p. 507.
55. Duong H. T., Liberman S., Pinard J. — Opt. Commun., 1976, v. 18, p. 533.
56. Popescu D. e. a. — Phys. Rev., 1974, v. 9A, p. 1182.
57. Esherrick P. e. a. — Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, p. 1296.
58. Kato Y., Stoicheff B. P. — J. Opt. Soc. Amer. Lett., 1976, v. 66, p. 490.
59. Harvey K. C., Stoicheff B. P. — Phys. Rev. Lett., 1977, v. 38, p. 537.
60. Koch P. M. — Ibid., 1978, v. 41, p. 99.
61. Koch P. M., Bowlin J. B., Mariani B. — In: Proc. 11th Intern. Conf. on Phys. Electr. and Atom. Collis., Kyoto, 1979, p. 956.
62. Собыльман И. И. Введение в теорию атомных спектров. М., Физматгиз, 1963.
63. Kramers H. A. — Philos. Mag., 1923, v. 46, p. 836.
64. Gordon W. — Ann. Phys., 1929, v. 2, p. 1031.
65. Naccache P. F. — J. Phys., 1972, v. 58, p. 1308.
66. Percival I. C., Richards D. — Advances Atom. Mol. Phys., 1975, v. 11, p. 2.
67. Куприянов С. Е. — Письма в ЖЭТФ, 1967, т. 5, с. 245.
68. Сурский Г. А., Куприянов С. Е. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1968, т. 54, с. 109.
69. Camus P., Morillon C. — J. Phys., 1977, v. 10B, p. 133.
70. Чаплик А. В. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1968, т. 54, с. 332.
71. Trautenberg H. R., Gebauer R., Lewin G. — Naturwissenschaften, 1930, Bd 8, S. 417.
72. Lanczos C. — Z. Phys., 1930, Bd 62, S. 518; Bd 65, S. 431; 1931, Bd 68, S. 204.
73. Бете Г. Квантовая механика простейших систем. М.—Л., ОНТИ, 1935, с. 193.
74. Riviere A. C. Methods of Experimental Physics. Acad. Press, 1968, v. 7A, p. 208.
75. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М., Атомиздат, 1968.
76. Летохов В. С., Митин В. И., Пурецкий А. А. — В кн.: Химия плазмы. М., Атомиздат, 1977, т. 4, с. 3.
77. Bayfield J. E. — Phys. Rep. 1979, v. 6, p. 317.
78. Rice M. H., Good R. H. — J. Opt. Soc. Amer., 1962, v. 52, p. 239.
79. Смирнов Б. М., Чибисов М. И. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1965, т. 49, с. 841.
80. Ducas T. W. e. a. — Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 366.
81. Stebbings R. F. e. a. — Phys. Rev., 1975, v. 12A, p. 1453.
82. Gallagher T. F. e. a. — Ibid., 1977, v. 16A, p. 1098.
83. Bates D. R., Griffing G. — Proc. Phys. Soc., 1953, v. 66, p. 961.
84. Seaton M. J. — Ibid., 1962, v. 79, p. 1105.
85. McCoyd G. C., Milford S. N. — Phys. Rev., 1963, v. 130, p. 206.
86. Sagarh H. E. — Proc. Phys. Soc., 1964, v. 83, p. 763.
87. Вайнштейн Л. А. — Оптика и спектроскопия, 1965, т. 18, с. 538.
88. Omidvar K. — Phys. Rev., 1965, v. 140A, p. 38.
89. Stanffer A. D., McDowell M. R. C. — Proc. Phys. Soc., 1965, v. 85, p. 61; 1966, v. 89, p. 289.
90. Kingston A. E., Lauer J. E. — Ibid., 1966, v. 87, p. 399; v. 88, p. 597.
91. Crothers D. S. F., Holt A. R. — Ibid., 1966, v. 88, p. 75.
92. Старостин А. Н. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1967, т. 52, с. 124.
93. Подлубный Л. И. — Оптика и спектроскопия, 1967, т. 22, с. 359.
94. Подлубный Л. И., Сергеев В. М. — Там же, 1969, т. 27, с. 216.

95. Бейгман И. Л., Урнов А. М., Шевелько В. П. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1970, т. 31, с. 978.
96. Johnson L. C. — *Astrophys. J.*, 1972, v. 174, p. 227.
97. Gryzinski M. — *Phys. Rev.*, 1959, v. 115, p. 374; 1965, v. 138A, p. 305.
98. Abrines R., Percival I. C., Valentine N. A. — *Proc. Phys. Soc.*, 1966, v. 89, p. 515.
99. Братцев В. Д., Очкур В. И. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1967, т. 52, с. 955.
100. Burgess A., Percival I. C. — *Advances Atom. and Molec. Phys.*, 1968, v. 4, p. 109.
101. Mansbach P., Keck J. C. — *Phys. Rev.*, 1969, v. 181, p. 275.
102. Percival I. C., Richards D. — *J. Phys.*, 1970, v. 3B, p. 1035.
103. Keck J. C. — *Advances Atom. and Molec. Phys.*, 1972, v. 8, p. 39.
104. Bates D. R., Snyder R. — *J. Phys.*, 1973, v. 5B, p. 642.
105. Gryzinski M., Kunk J., Zgorzelskii O. — *Ibid.*, 1973, v. 6B, p. 2292.
106. Banks D., Leopold J. G. — *Ibid.*, 1978, v. 11B, p. L5, 37.
107. Delpach J. F., Boulmer J., Stevefelt J. — *Advances Electronics and Electron. Phys.*, 1975, v. 39, p. 121.
108. Бейгман И. Л., Вайнштейн Л. А., Собельман И. И. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1969, т. 57, с. 1703.
109. Presnjakov L. P., Urnov A. M. — *J. Phys.*, 1970, v. 5B, p. 153.
110. Бейгман И. Л., Пресняков Л. П., Урнов А. М. — Препринт ФИАН № 3. М., 1975.
111. Thomson J. — *Philos. Mag.*, 1912, v. 23, p. 449.
112. Thomas L. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1927, v. 28, p. 713.
113. Webster D., Hansen W., Duveneck F. — *Phys. Rev.*, 1933, v. 43, p. 833.
114. Bethel H. — *Ann. phys.*, 1930, v. 4, p. 325.
115. Kingston A. E. — *Phys. Rev.*, 1964, v. 135A, p. 1537.
116. Kingston A. E. — *Proc. Phys. Soc.*, 1966, v. 87, p. 193.
117. Garsia J. D. — *Phys. Rev.*, 1967, v. 177, p. 223.
118. Kingston A. E. — *J. Phys.*, 1968, v. 1B, p. 559.
119. Сена Л. А. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1939, т. 9, с. 1320.
120. Сена Л. А. Столкновения электронов и ионов с атомами газа. Л. — М., Физматгиз, 1948.
121. Вайнштейн Л. А., Собельман И. И., Юков Е. А. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий. М., Наука, 1979, § 10.
122. Комаров И. В., Пономарев Л. И., Славянов С. Ю. Сферонидальные и кулоновские сферонидальные функции. М., Наука, 1976.
123. Bates D. R., Mapleton R. A. — *Proc. Phys. Soc.*, 1966, v. 87, p. 657.
124. Bates D. R., Reid R. H. G. — *J. Phys.*, 1969, v. 2B, p. 851.
125. Bates D. R., Reid R. H. G. — *Ibid.*, 1969, v. 2B, p. 887.
126. Смирнов Б. М. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1970, т. 59, с. 1226.
127. Смирнов Б. М. Асимптотические методы в теории атомных столкновений. М., Атомиздат, 1973.
128. Toshima N. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1979, v. 46, p. 927; v. 46, p. 1295; v. 47, p. 257.
129. Toshima N. — In: *Proc. 11th Intern. Conf. on Phys. Electr. and Atom. Collis.*, Kyoto, 1979, p. 958.
130. Никитин Е. Е., Смирнов Б. М. — Успехи физ. наук, 1978, т. 124, с. 201.
131. Смирнов Б. М. Физика слабоионизованного газа. М., Наука, 1972, с. 131.
132. Смирнов Б. М. Ионы и возбужденные атомы в плазме. М., Атомиздат, 1974.
133. Smirnov B. M. — In: *The Physics of Electronic and Atomic Collisions*. Ed. by J. S. Risley, R. Geballe. University of Washington Press, Seattle, 1976, p. 701.
134. Butler S. T., May R. M. — *Phys. Rev.*, 1965, v. 137A, p. 10.
135. Koch P. M. — *Phys. Rev. Lett.*, 1979, v. 43, p. 432.
136. Koch P. M. — In: *Proc. 11th Intern. Conf. on Phys. Electr. and Atom. Collis.*, Kyoto, 1979, p. 956.
137. Mathur D., Hasted J. B. — *J. Phys.*, 1977, v. 10B, p. L26.
138. Golden D. E. — *Advances Atom. and Molec. Phys.*, 1978, v. 14, p. 1.

139. Matsuzawa M. — J. Phys. Soc. Japan, 1972, v. 32, p. 1088, v. 33, p. 1108.
140. West W. P. e. a. — Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, p. 854
141. Foltz G. W. e. a. — J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 1352.
142. Hildenbrandt G. F. e. a. — Ibid., 1978, v. 68, p. 1349.
143. Christodoulides A. A., Christophorou L. G. — Ibid., 1971, v. 54, p. 4691.
144. Davis F. J., Compton R. N., Nelson D. R. — Ibid., 1973, v. 59, p. 2324.
145. Warman J. M., Sauer M. C. — Ibid, 1970, v. 52, p. 642.
146. Matsuzawa M. — Ibid., 1971, v. 55, p. 2685.
147. Matsuzawa M. — Ibid., 1973, v. 58, p. 2679.
148. Matsuzawa M. — J. Electr. Spectr., 1974, v. 4, p. 1.
149. Fowler G. N., Preist T. W. — J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 1601.
150. Preist T. W. — J. Chem Soc. Farad. Trans., 1972, v. 68, p. 1, p. 661.
151. Latimer C. J. — J. Phys, 1977, v. 10B, p. 1889.
152. Matsuzawa M. — Preprint N 3573 of Tokyo University, 1979.
153. Crawford O. H., Dalgarno A., Hays P. B. — Molec. Phys., 1967, v. 13, p. 181.
154. Itikawa Y. — J. Phys. Soc. Japan, 1971, v. 30, p. 835.
155. Gerjoy E., Stein S. — Phys. Rev., 1955, v. 97, p. 1671.
156. Hotop H., Niehaus A. — J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 2506.
157. Куприянов С. Е. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1966, т. 51, с. 1011.
158. Hotop H., Niehaus A. — Z. Phys., 1968, Bd 215, S. 395.
159. Куприянов С. Е. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1968, т. 55, с. 460.
160. Foltz G. W. e. a. — In: Proc. 5th Intern. Conf. on Atom. Phys., Berkeley, California, Plenum Press., 1976, p. 256.
161. Matsuzawa M., Chupka W. A. — Chem. Phys. Lett., 1977, v. 50, p. 373.
162. Stebbings R. F. e. a. — In: Proc. 10th Intern. Conf. on Phys. Electr. and Atom. Collis., Paris, 1977, p. 170.
163. Smith K. A. e. a. — Phys. Rev. Lett., 1978, v. 40, p. 1362.
164. Kellert F. G. e. a. — In: Proc 11th Intern. Conf. on Phys. Electr. and Atom. Collis., Kyoto, 1979, p. 938.
165. Hiraishi H. e. a. — Ibid., p. 948.
166. Kondow T. e. a. — Ibid., p. 950
167. Betting E. J. e. a. — J. Chem. Phys, 1979, v. 70, p. 3551.
168. Gallagher T. F., Cooke W. E. — Phys. Lett., 1979, v. 42, p. 835.
169. Gallagher T. F., Edelstein S. A., Hill R. M. — Phys. Rev. Lett., 1975, v. 75, p. 644.
170. Gallagher T. F., Edelstein S. A., Hill R. M. — Phys. Rev., 1977, v. 15A, p. 1945.
171. Gallagher T. F., Cooke W. E., Edelstein S. A. — Ibid., 1978, v. 17A, p. 904.
172. Gallagher T. F., Cooke W. E. — Bull. Amer. Phys. Soc., 1978, v. 23, p. 1102.
173. Gallagher T. F., Cooke W. E. — Phys. Rev., 1979, v. 19A, p. 2161.
174. Hitachi A. e. a. — In: Proc. 11th Intern. Conf. on Phys. Electr. and Atom. Collis., Kyoto, 1979, p. 944.
175. Gounand F., Fournier P. R., Berlande J. — Phys. Rev., 1977, v. 15A, p. 2212.
176. Gounand F., Fournier P. R., Hugon M. — In: Proc. 11 Intern. Conf. on Phys. Electr. and Atom. Collis., Kyoto, 1979, p. 930.
177. Hugon M., Fournier P. R., Gounand F. — Ibid., p. 932.
178. Hugon M. e. a. — Ibid., p. 934.
179. Deech J. S. e. a. — J. Phys., 1977, v. 10B, p. 137.
180. Pendrill L. R. — Ibid., 1977, v. 10B, p. L469.
181. Stebbings R. F. — Science, 1976, v. 193, p. 537.
182. Мотт Н., Месси Г. Теория атомных столкновений. М., Мир, 1969.
183. Пятаевский Л. П. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1962, т. 42, с. 1326.
184. Bates D. R., Khare S. P. — Proc. Phys. Soc., 1965, v. 85, p. 231.
185. Flannery M. R. — Ann. Phys., 1970, v. 61, p. 465.
186. Flannery M. R. — Ibid., 1973, v. 79, p. 480.
187. Matsuzawa M. — J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 2685.
188. Matsuzawa M. — Ibid., 1973, v. 58, p. 2674.
189. Matsuzawa M. — Phys. Rev., 1974, v. 9A, p. 241.
190. Matsuzawa M. — J. Phys., 1975, v. 86, p. 2114.
191. Matsuzawa M. — Ibid., 1976, v. 9B, p. 2559.
192. Matsuzawa M. — Ibid., 1977, v. 10B, p. 1543.

193. Matsuzawa M. — Phys. Rev., 1978, v. 18A, p. 1396.
194. Matsuzawa M. — Ibid., 1979, v. 20A, p. 860.
195. Matsuzawa M. — J. Phys., 1979, v. 12B, p. 3743.
196. Александров Н. Л. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1979, т. 76, с. 1236.
197. Gersten J. I. — Phys. Rev., 1976, v. 14A, p. 1354.
198. Olsón R. E. — Ibid., 1977, v. 15A, p. 631.
199. Omont A. J. — J. Physiq., 1977, t. 38, p. 1343.
200. Hickman A. P. — Phys. Rev., 1978, v. 18A, p. 1339.
201. Derouard J., Lombardi M. — J. Phys., 1978, v. 11, p. 3875.
202. Hickman A. P. — Phys. Rev., 1979, v. 19A, p. 994.
203. Matsuzawa M. — In: Proc. 11th Intern. Conf. on Phys. Electr. and Atom. Collis., Kyoto, 1979, p. 942.
204. De Prunele E., Pascale J. — Ibid., p. 928.
205. Rundel R. D. — Ibid., p. 936.
206. Kellert F. G. e. a. — Ibid., p. 940.
207. Altshuler S. — Phys. Rev., 1957, v. 107, p. 114.
208. Мазинг М. А., Врублевская Н. А. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1965, т. 50, с. 343.
209. Flusberg A., Mossberg T. W., Hartmann S. R. — Opt. Commun., 1978, v. 24, p. 207.
210. Gallagher T. F., Cooke W. E. — Phys. Rev., 1979, v. 19A, p. 820.
211. Flusberg A. e. a. — Ibid, p. 1607.
212. Kachru R., Mossberg T. W., Hartmann S. R. — In: Proc. 11th Intern. Conf. on Phys. Electr. and Atom. Collis., Kyoto, 1979, p. 948.
213. Pendrill L. R., Series G. W. — J. Phys., 1978, v. 118, p. 4049.
214. Eriksson K. B., Johansson I., Norlen G. — Arkiv fys., 1964, v. 28, p. 233.
215. Eriksson K. B., Wenaker I. — Phys. Script, 1970, v. 1, p. 21.
216. Lorenzen C. J., Weber K. H., Niemax K. — Opt. Commun., 1980, v. 33, p. 271.
217. Мазинг М. А., Серапинас П. Д. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1971, т. 60, с. 541.
218. Chang T. N., Larijani F. — J. Phys, 1980, v. 13B, p. 1307.
219. Goy P. e. a. — J. Phys., 1980, v. 13B, p. L81.
220. Gallagher T. F., Cooke W. — Appl. Phys. Lett., 1979, v. 34, p. 369.
221. Cooke W. E., Gallagher T. F. — Phys. Rev., 1980, v. 21A, p. 588.
222. Hugon M. e. a. — J. Phys, 1979, v. 12B, p. 2707.
223. Hugon M. e. a. — Ibid., 1980, v. 13B, p. 1585.
224. Kellert F. G. e. a. — J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 6312.
225. Кадомцев М. Б., Смирнов Б. М. — Журн. эксперим. и теорет. физ., 1981, т. 80, с. 1715.
226. Salour M. M. — Opt. Commun., 1976, v. 18, p. 377.
227. Kellert F. G. e. a. — J. Chem. Phys, 1980, v. 72, p. 6312.
228. MacAdam K. B., Crosby D. A., Rolfes R. — Phys. Rev. Lett., 1980, v. 44, p. 980.
229. Littman M. G., Zimmerman M. L., Kleppner D. — Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, p. 486.
230. Vialle J. L., Duong H. T. — J. Phys., 1979, v. 12B, p. 1407.
231. Jeys T. H. e. a. — Phys. Rev. Lett., 1980, v. 44, p. 390.
232. Barbier L., Champeau R. J. — J. Physiq., 1980, t. 41, p. 947.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Процессы с участием эксимерных молекул

Эксимерные молекулы — возбужденные молекулы, которые образуют устойчивую химическую связь только в возбужденном состоянии (см. гл. 1). Наиболее изученные среди этих молекул — эксимерные молекулы, состоящие из возбужденного атома инертного газа и атомов инертного газа или атома галогена. Распад таких молекул с излучением фотона создает лазерное излучение в эксимерных лазерах, поэтому рассматриваемые эксимерные молекулы явились предметом детальных исследований. В гл. 1 представлены энергетические параметры и времена жизни эксимерных молекул, а также скорости процесса образования эксимерных молекул инертных газов при тройных столкновениях. Далее, как дополнение к материалу гл. 1, будут рассмотрены некоторые процессы с участием эксимерных молекул, состоящих из возбужденного атома инертного газа и атома галогена. Эти процессы существенны для соответствующих эксимерных лазеров (см., например [1]).

В табл. 1 представлены параметры процесса образования эксимерной молекулы при реакции возбужденного атома инертного газа A^* с галогенсодержащей молекулой RX (R — радикал, X — атом галогена). Эта реакция приводит к образованию эксимерной молекулы AX^* . Рассматриваемая химическая реакция протекает по гарпунному механизму [2, 3], согласно которому первоначально образуется положительный ион A^+ и отрицательный ион RX^- . Далее за счет кулоновского взаимодействия ионов происходит сближение частиц, в результате которого осуществляется химическая реакция, сопровождаемая перестройкой молекул. Этот механизм определяет большое значение константы скорости процесса.

Данные в табл. 1 относятся к простейшим галогенсодержащим молекулам и атому инертного газа, находящемуся в 3P_2 -состоянии. Согласно рассматриваемому механизму химической реакции зна-

Таблица 1. Константа скорости процесса $A(^3P_2) + RX \rightarrow AX^* + \text{продукты}$
при тепловых энергиях [4—7]

| A | RX | AX* | Константа скорости процесса, 10^{-10} см ³ /с | A | RX | AX* | Константа скорости процесса, 10^{-10} см ³ /с |
|----|-----------------|-------|---|----|-----------------|-------|---|
| Ar | F ₂ | ArF* | 9,0 | Xe | F ₂ | XeF* | 7,5 |
| | NF ₃ | ArF* | 1,0 | | NF ₃ | XeF* | 0,9 |
| | Cl ₂ | ArCl* | 7,1 | | OF ₂ | XeF* | 5,7 |
| Kr | F ₂ | KrF* | 6,2 | | Cl ₂ | XeCl* | 7,2 |
| | NF ₃ | KrF* | 1,0 | | Br ₂ | XeBr* | 5—20 |
| | OF ₂ | KrF* | 5,3 | | | | |
| | Cl ₂ | KrCl* | 7,3 | | | | |

чение константы скорости процесса должно быть близким для разных возбужденных состояний атома инертного газа с одинаковой электронной оболочкой. Действительно, в единицах 10^{-10} см³/с эта величина для процесса $\text{Ar}^* + \text{F}_2 \rightarrow \text{ArF}^* + \text{F}$ равна [6] 9,4, 8,9 и 12,9 для состояний 3P_2 , 3P_1 и 1P_1 соответственно, а в случае процесса $\text{Kr}^* + \text{F}_2 \rightarrow \text{KrF}^* + \text{F}$ для этих состояний она равна 7,2, 6,8 и 7,6 соответственно.

Экимерные молекулы образуются в колебательно-возбужденных состояниях при рассматриваемых химических реакциях.

Таблица 2. Значение f_v для разных электронных состояний $\text{XeCl}(B)$ и $\text{XeCl}(C)$ образуемой экимерной молекулы в результате реакции (1) [8]

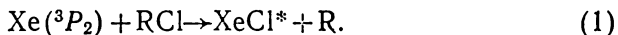
| Молекула | | Cl ₂ | ClF | SCl ₂ | S ₂ Cl ₂ | COCl ₂ | PCl ₃ | SOCl ₂ | CCl ₄ | SO ₂ Cl ₂ |
|--------------------|----------|-----------------|------|------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|---------------------------------|
| Конечное состояние | <i>B</i> | 0,77 | 0,71 | 0,69 | 0,73 | 0,20 | 0,47 | 0,71 | 0,67 | 0,71 |
| | <i>C</i> | 0,73 | — | — | — | 0,30 | 0,64 | 0,74 | 0,67 | 0,74 |

Таблица 3. Константы скорости тушения экимерных молекул

| Экимерная молекула | Тушащая частица | Константа скорости тушения, см ³ /с | Экимерная молекула | Тушащая частица | Константа скорости тушения, см ³ /с |
|---|-----------------|--|---|-------------------------|--|
| $\text{ArF}^*(B)$ [9] $\text{KrF}^*(B)$ [10—12] $\text{XeF}^*(B)$ [13—15] | Ar | 8 (—11)* | $\text{HgCl}^*(B)$ [19] $\text{HgBr}^*(B)$ [19—21] $\text{Hgl}(B)$ [20] | CH_3J | 3,6 (—10) |
| | F_2 | 2 (—9) | | He | 4,1 (—14) |
| | Kr | 1 (—11) | | Ne | 3,3 (—14) |
| | F_2 | 6 (—10) | | Ar | 5,0 (—14) |
| | He | 4,1 (—13) | | Kr | 7,3 (—14) |
| | Ne | 7,7 (—13) | | Xe | 3,1 (—13) |
| | Ar | 4,9 (—12) | | N_2 | 6,1 (—14) |
| | Xe | 3,3 (—11) | | Cl_2 | 1,7 (—10) |
| | F_2 | 3,8 (—10) | | CCl_4 | 1,6 (—10) |
| | NF_3 | 2,8 (—11) | | He | <3,4 (—14) |
| $\text{XeF}^*(C)$ [16] | XeF_2 | 2,6 (—10) | $\text{HgI}^*(B)$ [20] | Ne | <3,4 (—14) |
| | He | 1,2 (—13) | | Ar | 7,2 (—14) |
| | Ne | 3 (—13) | | Xe | 3,8 (—14) |
| | Ar | 9 (—14) | | N_2 | <3,4 (—14) |
| | Xe | 1 (—12) | | Br_2 | 2,9 (—10) |
| | F_2 | 8 (—11) | | HBr | 1,3 (—10) |
| | NF_3 | 1,6 (—11) | | CF_3Br | 8,7 (—11) |
| | XeF_2 | 1,7 (—10) | | CCl_3Br | 1,8 (—10) |
| | N_2 | 4 (—13) | | He | <2,9 (—14) |
| | Ne | 1,0 (—12) | | Ne | <2,9 (—14) |
| $\text{XeCl}^*(B)$ [17] | Xe | 3,2 (—11) | | Ar | 1,1 (—13) |
| | HCl | 1,4 (—9) | | Xe | 2,2 (—13) |
| | Br_2 | 8 (—10) | | J_2 | <1,1 (—8) |
| | Xe | 9 (—12) | | N_2 | 2,9 (—14) |
| $\text{XeBr}^*(B)$ [7] | J_2 | 5 (—10) | | CF_3J | <2,9 (—10) |
| $\text{XeJ}^*(B)$ [18] | | | | | |

* В таблице использованы такие обозначения: 8 (—11) означает $8 \cdot 10^{-11}$.

В качестве демонстрации этого факта в табл. 2 представлена доля энергии f_v , которая в среднем идет на колебательное возбуждение эксимерной молекулы XeCl^* , образуемой в результате химической реакции



Важным процессом в эксимерных лазерах является тушение эксимерных молекул атомами и молекулами газов. Эти процессы могут протекать по разным каналам и в конечном итоге приводят к распаду рассматриваемого возбужденного состояния молекулы. В табл. 3 приведены константы скорости тушения ряда эксимерных молекул некоторыми атомами и молекулами.

Рассмотренные здесь процессы с участием эксимерных молекул влияют на параметры эксимерных лазеров. Сама представленная информация получена в основном из анализа спектроскопических данных для лазерных смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елецкий А. В. — Успехи физ. наук, 1978, т. 125, с. 279.
2. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., Наука, 1974, § 23.
3. Зембеков А. А. и др. — В сб.: Химия плазмы. Вып. 6. М., Атомиздат, 1979, с. 3.
4. Velazco J. E., Kolts J. H., Setser D. W. — J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 3468.
5. Брау Ч. — В кн.: Эксимерные лазеры, Под ред. Ч. Роудза. Пер. с англ. М., Мир, 1981, с. 118.
6. Chen C. H., Payne M. G. — J. Quant. Electr., 1979, v. 15, p. 149.
7. Hart G. A., Searles S. K. — J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 2033.
8. Kolts J. H., Velazco J. E., Setser D. W. — J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 1247.
9. Rokni M. e. a. — Appl. Phys. Lett., 1977, v. 31, p. 79.
10. Rokni M. e. a. — Phys. Rev., 1977, v. 16A, p. 2216.
11. Eden J. C. e. a. — Appl. Phys. Lett., 1978, v. 32, p. 733.
12. Quigley G. P., Hughes W. M. — Ibid., 1978, v. 32, p. 649.
13. Rokni M. e. a. — Ibid., 1977, v. 30, p. 458.
14. Brashears H. C. e. a. — Chem. Phys. Lett., 1977, v. 48, p. 84.
15. Eden J. G., Waynant R. W. — Opt. Lett., 1978, v. 2, p. 13; J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 2850.
16. Waynant R. W. — Appl. Phys. Lett., 1980, v. 36, p. 493.
17. Finn T. G. e. a. — Ibid., p. 789.
18. Hemmati H., Collins G. J. — J. Appl. Phys., 1980, v. 51, p. 2961.
19. Mandl A., Parks J. H., Roxlo C. — J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 504.
20. Roxlo C., Mandl A. — J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 541.
21. Бажулин С. П. и др. — Квантовая электроника, 1978, т. 5, с. 684.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| Предисловие | 3 |
| Глава 1. Возбужденные атомы и молекулы в газе | 5 |
| § 1.1. Метастабильные атомы и молекулы | 5 |
| § 1.2. Резонансно-возбужденные состояния | 8 |
| § 1.3. Создание возбужденных состояний в газе | 11 |
| § 1.4. Взаимодействие возбужденных атомов с атомами и молекулами | 16 |
| § 1.5. Образование возбужденных молекул при тройных столкновениях | 19 |
| Список литературы | 25 |
| Глава 2. Распространение возбуждения в газе | 30 |
| § 2.1. Диффузия метастабильных атомов в собственном газе | 30 |
| § 2.2. Распространение резонансного возбуждения в газе | 38 |
| § 2.3. Дезактивация электронно-возбужденных состояний на стенках | 41 |
| Список литературы | 46 |
| Глава 3. Тушение возбужденных состояний при тепловых атомных и молекулярных столкновениях | 49 |
| § 3.1. Разрушение возбужденных состояний при участии электронов | 49 |
| § 3.2. Тушение резонансно-возбужденных состояний атомов при столкновениях с молекулами | 51 |
| § 3.3. Разрушение возбужденных состояний атомов инертных газов атомным и молекулярным ударом | 61 |
| § 3.4. Тушение метастабильных состояний атомов и молекул кислорода и азота при соударении с атомами и молекулами | 67 |
| § 3.5. Тушение возбужденных короткоживущих состояний молекул при столкновениях | 77 |
| Список литературы | 80 |
| Глава 4. Релаксация возбужденных состояний при столкновении | 85 |
| § 4.1. Общая схема релаксации возбужденных состояний | 85 |
| § 4.2. Резонансная передача возбуждения при столкновении атомов | 87 |
| § 4.3. Нерезонансная передача возбуждения | 91 |
| § 4.4. Столкновительная деполяризация возбужденных атомов | 92 |
| § 4.5. Переходы между компонентами тонкой структуры | 100 |
| Список литературы | 109 |
| Глава 5. Процессы ионизации возбужденных атомов при столкновениях с атомами и молекулами | 113 |
| § 5.1. Ионизация атома при соударении с резонансно-возбужденным атомом | 113 |
| § 5.2. Процесс Пеннинга | 120 |
| § 5.3. Зависимость сечения процесса Пеннинга от скорости сталкивающихся частиц | 128 |
| § 5.4. Спектр освобождающихся электронов в процессе Пеннинга | 140 |

| | |
|---|------------|
| § 5.5. Продукты реакции в процессе Пеннинга | 146 |
| § 5.6. Ассоциативная ионизация | 151 |
| Список литературы | 166 |
| Глава 6. Ридберговские состояния атомов | 171 |
| § 6.1. Свойства высоковозбужденных атомов | 171 |
| § 6.2. Создание атомов в ридберговских состояниях | 174 |
| § 6.3. Излучательные переходы высоковозбужденных атомов | 180 |
| § 6.4. Методы регистрации атомов в ридберговских состояниях | 187 |
| § 6.5. Переходы между высоковозбужденными состояниями атомов при столкновении с электроном | 192 |
| § 6.6. Ионизация высоковозбужденных атомов электронным ударом | 196 |
| § 6.7. Перезарядка иона на высоковозбужденном атоме | 202 |
| § 6.8. Ионизация атомов в ридберговских состояниях при столкновении с атомами и молекулами | 205 |
| § 6.9. Процессы тушения ридберговских состояний атомов при соударении с атомами и молекулами | 214 |
| Список литературы | 221 |
| Приложение. Процессы с участием эксимерных молекул | 227 |
| Список литературы | 228 |

Борис Михайлович Смирнов
ВОЗБУЖДЕННЫЕ АТОМЫ

Редактор В. Н. Безрукова
Художественный редактор А. Т. Кирьянов
Переплет художника В. М. Блинова
Технический редактор О. Н. Адашкина
Корректор З. Б. Драновская

ИБ № 408

Сдано в набор 07.07.81. Подписано в печать 04.03.82.
Т-05963 Формат 60×90/16 Бумага типографская № 1
Гарнитура литературная Печать высокая Усл. печ. л.
14,5 Уч.-изд. л. 17,2 Тираж 1450 экз. Заказ 604
Цена 2 р. 80 к.

Энергониздат, 113114, Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10

Московская типография № 6 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли.
109088, Москва, Ж-88, Южнопортовая ул., 24.

