

01; 02

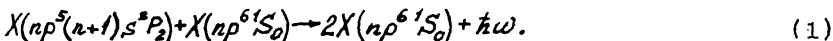
© 1991

СТОЛКНОВИТЕЛЬНЫЙ РАДИАЦИОННЫЙ РАСПАД МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ 3P_2 В ИНЕРТНЫХ ГАЗАХ

А.Л. Загребин

Инертные газы являются основной компонентой различных лазерных смесей и элементарные процессы с участием метастабильных атомов $X(^3P_2)$, где $X = Ar, Kr, Xe$, играют важную роль в создании инверсной заселенности. В то же время, экспериментальные данные о скорости распада метастабильных состояний при атомных столкновениях получены только для комнатной температуры, а зависимость скорости распада от давления газовой смеси практически не исследована. Результаты теоретического анализа для процессов распада состояний 3P_2 при несимметричных столкновениях атомов инертных газов $X(^3P_2) + Y(^1S_0)$ приводятся в [1]. В настоящей работе рассматриваются симметричные столкновения.

Для атомов Kr и Xe с большим расщеплением ΔE между уровнями 3P_2 и 3P_1 гибель метастабильного состояния при тепловых ($T \sim 300$ К) парных столкновениях определяется радиационным распадом



Для атомов Ne с малым ΔE основным каналом гибели состояния 3P_2 являются неупругие переходы $^3P_2 \rightarrow ^3P_1$, а для атомов Ar можно ожидать конкуренцию обоих механизмов распада и изменение их относительной роли в тепловом диапазоне (при $T \approx 100$ К преобладает процесс (1), а при $T \approx 1000$ К — переход $^3P_2 \rightarrow ^3P_1$). Ниже приводятся результаты расчетов температурных зависимостей констант скоростей $K_{rad}^{ip}(T)$ реакций (1) для столкновений $Ar^* + Ar$, $Kr^* + Kr$, $Xe^* + Xe$ при низком давлении, а также при наличии дополнительного буферного газа с достаточно высоким давлением ($K_{rad}^{ip}(T)$).

Процесс (1) обусловлен радиационным распадом квазимолекулярного состояния $1_u(^3P_2)$. В существенной для реакции (1) области межатомных расстояний R потенциал $U(R)$ взаимодействия в состоянии $1_u(^3P_2)$ лишь незначительно отличается от хорошо известного потенциала для состояния $0_u^+(^3P_1)$, см. [2]. Поэтому далее при расчетах в качестве $U(R)$ используются потенциалы Леннарда-Джонса (12-6) с рекомендованными в [2] для состояний $0_u^+(^3P_1)$ значениями R_e и D_e (в ат. ед. 4.37 и 0.0257

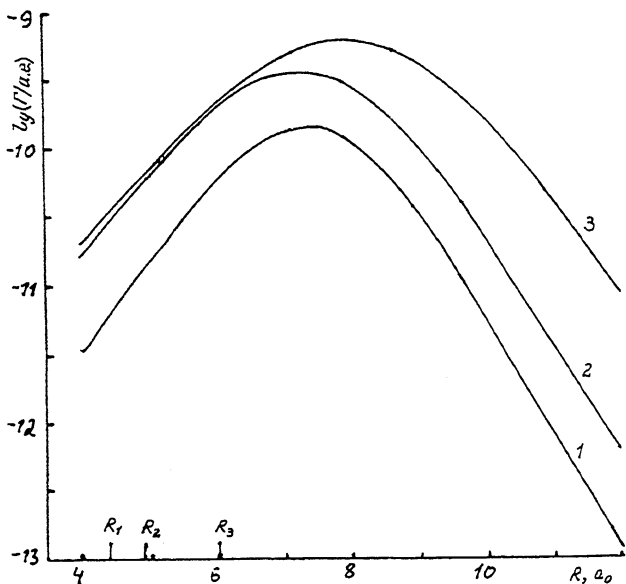


Рис. 1. Радиационная ширина квазимолекулярного состояния $1\mu(^3P_2)$: 1 - для Ar_2^* , 2 - для Kr_2^* , 3 - для Xe_2^* . R_1 , R_2 и R_3 - величины R_e для $1\mu(^3P_2)$ - состояния Ar_2^* , Kr_2^* и Xe_2^* .

для Ar_2^* , 4.91 и 0.0246 для Kr_2^* , 6.01 и 0.0202 для Xe_2^*). Отметим, что дополнительный анализ показал слабую зависимость вычисленных значений χ_{rad}^{4p} от вариации величин R_e и D_e в разумных пределах.

Радиационная ширина метастабильного (в пределе $R \rightarrow \infty$) квазимолекулярного состояния $1\mu(^3P_2)$, как и в случае состояния $1(^3P_2)$ гетероядерной квазимолекулы, определяется примешиванием под действием межатомного взаимодействия к волновой функции состояния ($1\mu(^3P_2)$) функций резонансных состояний $1\mu(^1P_2)$ и $1\mu(^3P_1)$. Матрица эффективного гамильтониана для нечетных состояний квазимолекулы $\chi(np^6(n+1)s) - \chi(np^6)$ аналогична матрице [1] для гетероядерной квазимолекулы с заменой величин V_{Σ} , V_{Π} , ΔV на соответствующие величины $V_{\Sigma u}$, $V_{\Pi u}$, ΔV_u для нечетных состояний гомоядерного иона X_2^+ и дополнительным введением резонансного диполь-дипольного взаимодействия, которое оказывается несущественным для расчета радиационных ширин ввиду своей относительной малости по сравнению с расщеплением между атомными уровнями (в достижимой для тепловых столкновений области R). В этой области расщепления между диабатическими 1μ -термами близки к расщеплениям между соответствующими атомными уровнями. Поэтому амплитуды перемешивания волновых функций определяются атомными константами и недиагональ-

ными матричными элементами межатомного взаимодействия, которые пропорциональны расщеплению ΔV_{μ} между $^2\Sigma_{\mu}^{+}$ и $^2\Pi_{\mu}^{-}$ состояниями иона X_2^{+} (см. [1]). В рамках асимптотической теории для гомоядерных ионов инертных газов $\Delta V_{\mu} = \Delta_0 / 2$, где зависимость $\Delta_0(R)$ определена в [3, 4]:

$$\Delta_0 = 3A^2 \exp(-1/\rho) R^{2/\rho-1} \exp(-\gamma R), \quad (2)$$

$f_{Ar} = 1.070$, $A_{Ar} = 2.11$, $f_{Kr} = 1.014$, $A_{Kr} = 2.22$, $f_{Xe} = 0.944$, $A_{Xe} = 2.37$ (в ат. ед.). Отметим, что асимптотические зависимости $\Delta V_{\mu}(R)$ хорошо согласуются с восстановленными по неэмпирическим расчетам ионных термов [5, 6]. Таким образом, расчет радиационной ширины $\Gamma(R)$ (рис. 1) квазимолекулярного состояния $1_{\mu}(^3P_2)$ сводится к диагонализации матрицы эффективного гамильтониана (см. [1]).

Для рассматриваемых систем потенциал $\mathcal{U}(R)$ взаимодействия в распадающемся состоянии $1_{\mu}(^3P_2)$ имеет глубокую яму ($D_e/k \sim 5000 \text{ K} \gg 300 \text{ K}$). Известная формула квазистатического приближения для константы скорости радиационного распада

$$K_{rad}^{hp}(T) = \frac{1}{5} 4\pi \int_0^{\infty} \Gamma(R) \exp(-\mathcal{U}(R)/kT) R^2 dR \quad (3)$$

(множитель $1/5$ - статический вес состояния $1_{\mu}(^3P_2)$) справедлива, когда связанные и квазисвязанные состояния X_2^{*} находятся в термодинамическом равновесии с состояниями свободного движения $X^{*} + X$ [7, 8], так что атомное 3P_2 и квазимолекулярное $1_{\mu}(^3P_2)$ состояния распадаются совместно. Такая ситуация возможна при наличии буферного газа Y (например, $Y = He, Ne$) с достаточно высоким давлением, когда равновесная заселенность связанных состояний и состояний свободного движения достигается за счет столкновений $X^{*} + X + Y$ и $X_2^{*} + Y$. Величина K_{rad}^{hp} (рис. 2) при $T < D_e/k$ сильно зависит от температуры и параметра D_e . Поэтому полученные значения K_{rad}^{hp} носят оценочный характер.

При низком давлении радиационный распад происходит в парных столкновениях (1) и необходимо учитывать ограничение на сближение атомов X^{*} и X вследствие центробежного барьера. В этом случае [7, 8]

$$K_{rad}^{lp}(T) = \frac{1}{5} \left\{ 4\pi \int_0^{R_0} \Gamma(R) \exp[-\mathcal{U}(R)/kT] R^2 dR + 8\sqrt{\pi} \int_{R_0}^{\infty} \Gamma(R) f(R, T) R^2 dR \right\}, \quad (4)$$

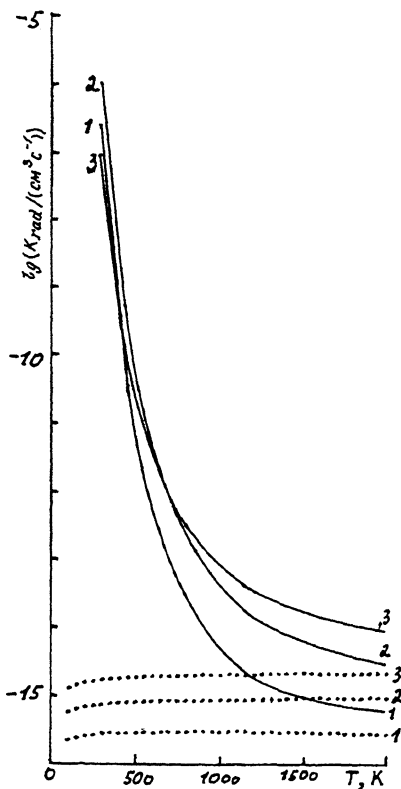


Рис. 2. Температурные зависимости $K_{rad}^{hp}(T)$ (сплошные кривые) и K_{rad}^{lp} (пунктирные кривые). 1 - для $Ar^* + Ar$, 2 - для $Kr^* + Kr$, 3 - $Xe^* + Xe$.

где

$$f(R, T) = \int_0^{\infty} [\epsilon - \mathcal{U}(R)/kT]^{1/2} \exp(-\epsilon) d\epsilon - \int_0^{\tilde{\epsilon}} [\epsilon - \mathcal{U}(R)/kT - \epsilon \rho_{or}^2/R]^{1/2} \exp(-\epsilon) d\epsilon, \quad (5)$$

R_0 - корень уравнения $\mathcal{U}(R) = 0$, $\tilde{\epsilon}(R, T^0)$ - корень уравнения

$$\epsilon - \mathcal{U}(R)/kT - \epsilon \rho_{or}^2/R^2 = 0, \quad (6)$$

$\rho_{or}(\epsilon)$ - параметр удара, для которого происходит орбитирование при энергии столкновения $E = \epsilon kT$. Для потен-

циала (12-6) зависимость $\rho_{or}(\epsilon)$ определена в [7]

$$\rho_{or}^2(\epsilon) = \frac{3}{2} R_e^2 \left(\frac{2D_e}{\epsilon} \right)^{1/3} \frac{2(1+(1-5\epsilon/4D_e)^{1/2}) - \epsilon/D_e}{(1+(1-5\epsilon/4D_e)^{1/2})^{5/3}} \quad (7)$$

Величина K_{rad}^{lp} (рис. 2) слабо зависит от температуры и возможной неточности использованных потенциалов взаимодействия. Интересной особенностью процессов (1) является рост усредненных сечений $\langle \sigma_{rad}^{lp}(T) \rangle = K_{rad}^{lp}(T)/\bar{v}$ с уменьшением температуры. Такой характер температурных зависимостей K_{rad}^{lp} и $\langle \sigma_{rad}^{lp} \rangle$ связан с учтенным в (4) наличием глубокой потенциальной ямы в распадающемся состоянии $1\epsilon(^3P_2)$, а также с тем обстоятельством, что радиационная ширина $\Gamma(R)$ достигает максимума в классически доступной области R (рис. 1). Отметим, что в случае отталкивательного характера распадающегося состояния и возрастания в окрестности точки поворота ширины Γ с уменьшением R , величины K_{rad} и $\langle \sigma_{rad} \rangle$ достаточно быстро растут с температурой. Такая ситуация имеет место для процессов радиационного распада при столкновениях $Ar(4^3P_2)$, $Kr(5^3P_2)$, $Xe(6^3P_2)$, $Hg(6^3P_2) + He, Ne$ [1, 9].

Вычисленные для $Kr^* + Kr$ и $Xe^* + Xe$ значения K_{rad}^{lp} ($T=300\text{ K}$) = $7.4 \cdot 10^{-16}$ и $1.7 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ хорошо согласуются с экспериментальными данными $6.0 \cdot 10^{-16}$ [10] и $2.1 \cdot 10^{-15}$ [11]. Для столкновений $Ar^* + Ar$ при $T=300\text{ K}$ гибель состояния 3P_2 определяется неупругими переходами $^3P_2 \rightarrow ^3P_1$.

В заключение отметим, что повышение давления газовой смеси способствует образованию связанных состояний, что может привести к существенному увеличению экспериментальных значений K_{rad} и усилению температурной зависимости. Это обстоятельство необходимо учитывать при обработке экспериментальных данных. Так, среди приведенных в [10] экспериментальных данных разных авторов имеет место значительное отличие результатов, полученных при низком и высоком давлениях.

Автор благодарен А.З. Девдариани и Ю.Н. Демкову за обсуждение работы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] D e v d a r i a n i A.Z., Z a g r e b i n A.L.,
B l a g o e v K.B. // Ann. Phys. Fr. 1989.
V. 14. N 5. P. 467-604.
- [2] C a s t e x M.C. In: Spectral Line Shapes. V. 4.
A. Deepak Publ., Hampton, Virginia, USA. 1987.
P. 289-313.
- [3] Д у м а н Е.Л., С м и р н о в Б.М. // Оптика и спектроскопия. 1972. Т. 32. В. 3. С. 448-454.
- [4] Г а л и ц к и й В.М., Н и к и т и н Е.Е., С м и р -
н о в Б.М. Теория столкновения атомных частиц. М.: Нау-
ка, 1981. 255 С.
- [5] W a d t W.R. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68.
N 2. P. 402-414.
- [6] E r m l e r W.C., L e e Y.S., P i t z e r K.S. //
J. Chem. Phys. 1978. V. 69. N 3. P. 976-983.
- [7] Д е в д а р и а н и А.З., С е б я к и н Ю.Н. // Журнал
прикладной спектроскопии. 1985. Т. 42. № 1. С. 29-
35.
- [8] Б е л я е в А.К., Д е в д а р и а н и А.З., С е б я -
к и н Ю.Н. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 58.
В. 3. С. 505-510.
- [9] З а г р е б и н А.Л., Л е д н е в М.Г. // Письма в
ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 24. С. 11-15.
- [10] J a n s s e n s H., V a n m a r s k e M.,
D e s o r r e r e E., B o u c i q u é R.,
W i e m e W. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86.
N 9. P. 4935-4944.
- [11] L e i c h n e r P.K., P a l m e r K.F.,
C o o k J.T., T h i e n e m a n M. // Phys.
Rev. 1976. V. A13. N 5. P. 1787-1792.

П о с т у п и л о в Р е д а к ц и ю
2 а п р е л я 1991 г.