

02

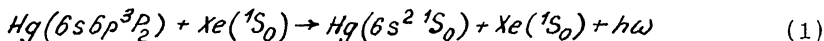
© 1992

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ РТУТЬ-КСЕНОНОВОЙ СМЕСИ ВБЛИЗИ ЗАПРЕЩЕННОЙ АТОМНОЙ ЛИНИИ $Hg6^3P_2-6^1S_0$

А.Л. Загребин,

М.Г. Леднев

В последние годы возрос интерес к исследованию столкновительноиндуцированного излучения и поглощения вблизи запрещенных атомных линий. Для наиболее известного процесса такого рода $He(2^1S_0) + He(1^1S_0) \rightarrow He(1^1S_0) + He(1^1S_0) + \hbar\omega$ данные уникального пучкового эксперимента [1] согласуются с результатами последнего расчета [2]. Излучение вблизи запрещенных линий $^3P_2 - ^1S_0$ при столкновениях атомов инертных газов анализируется в [3]. Для тепловых ($300\text{ K} \leq T \leq 1000\text{ K}$) столкновений метастабильных атомов $Zn(4^3P_2)$, $Cd(5^3P_2)$, $Hg(6^3P_2)$ с атомами инертных газов первые теоретические оценки сечения радиационного распада (переход $^3P_2 - ^1S_0$) и формы спектрального распределения фотонов, излучаемых в процессе столкновения, получены в [4] на основании асимптотической теории межатомного взаимодействия. Для столкновений $Hg(6^3P_2) + He$, Ne и $Cd(5^3P_2) + He$, Ne , Ar , Kr , Xe в [5, 6] выполнены расчеты с привлечением потенциалов межатомного взаимодействия, полученных методом псевдопотенциала. Эксперименты [7, 8] для процесса



подтвердили предварительные теоретические оценки [4] и поставили вопрос о более детальном теоретическом анализе единственного экспериментально исследованного процесса (1), столкновительноиндуцированного радиационного распада метастабильного состояния 3P_2 атома второй группы в инертном газе.

Механизм радиационного распада (1) обусловлен примешиванием межатомным взаимодействием к адиабатическим волновым функциям $|\Omega = \pm 1(^3P_2)\rangle$ метастабильного в пределе разъединенных атомов состояния $1(^3P_2)$ квазимолекулы $Hg(6^3P_2) - Xe$ адиабатических функций резонансных состояний $1(^1P_1)$ и $1(^3P_1)$ конфигурации $Hg(6s6p) - Xe$ [4-6]. Данные по потенциалу взаимодействия и радиационной ширине для состояния $1(^3P_2)$ квазимолекулы $Hg(6^3P_2) - Xe$ в литературе отсутствуют. Для их определения воспользуемся предложенным в [3] полуэмпирическим методом анализа квазимолекулярных термов.

Матричные элементы эффективного гамильтониана квазимолекулы $Hg(6s6p) - Xe$ выражаются через атомные константы и величины $^1H_{\sigma, \pi}(R)$, $^3H_{\sigma, \pi}(R)$, представляющие собой потенциалы

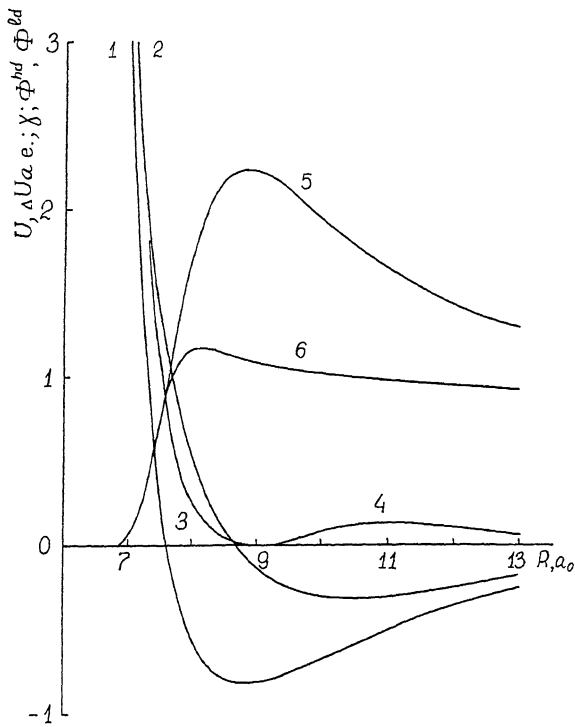


Рис. 1. Адиабатический потенциал $U(R)$ взаимодействия $Hg(6^3P_2)$ Xe в состоянии $1(^3P_2)$ (кривая 1 - величина $U \cdot 10^3$, а. е.); разностный потенциал $\Delta U(R)$ для квазимолекулярного перехода $1(^3P_2) - 0^+(6^1S_0)$ (кривая 2 - величина $\Delta U \cdot 10^3$, а. е.); приведенная вероятность $\gamma(R) = \Gamma(R)/\Gamma(^1P_1)$ радиационного перехода $1(^3P_2) - 0^+(6^1S_0)$ (кривая 3 - величина $\gamma \cdot 10^3$, кривая 4 - величина $\gamma \cdot 10^4$); зависимость $\phi^{hd}(R)$ при $T=300$ К (кривая 5); зависимость $\phi^{id}(R)$ при $T=300$ К (кривая 6).

взаимодействия атомов $Hg(6^1P)$, $Hg(6^3P)$ с атомом Xe в $1, ^3\Sigma^+_-$, $1, ^3\Pi$ -состояниях [4, 5, 9]. С учетом относительно слабого синглет-триплетного перемешивания ($a = 0.979$) $\gg |b|$, $b = -0.203$ [4, 5] и одинакового (в первом приближении) характера зависимостей $^1H_{\sigma}(R)$ и $^3H_{\sigma}(R)$, а также $^1H_{\pi}(R)$ и $^3H_{\pi}(R)$, при анализе триплетных термов можно пренебречь отличием величин $^1H_{\sigma,\pi}$ от $^3H_{\sigma,\pi}$. Тогда все шесть триплетных термов выражаются через две величины $^3H_{\sigma}(R)$, $^3H_{\pi}(R)$, которые могут быть

определены по двум экспериментальным потенциалам для состояний $1(^3P_1)$ и $0^+(^3P_1)$ [10]. Восстановленные таким образом зависимости ${}^3H_{\sigma, \pi}(R)$ позволили определить (по формулам [5]) представленные на рис. 1 потенциал взаимодействия $U(R)$ и радиационную ширину $\Gamma(R) = \gamma(R) \cdot \Gamma(^1P_1)$ для состояния $1(^3P_2)$ квазимолекулы $Hg(6s6p) - Xe(\Gamma(^1P_1) = 1.84 \cdot 10^{-8}$ а. е. - радиационная ширина атомного состояния $Hg(6^1P_1)$). При определении разностного потенциала $\Delta U(R) = U(R) - U_0^1(R)$ (рис. 1) использовался потенциал $U_0^1(R)$ для основного состояния $0^+(^1S_0)$ квазимолекулы $HgXe$ из работы [11], т. к. предложенная в [10] зависимость $U_0^1(R)$ справедлива только в окрестности минимума потенциальной кривой $U_0(R)$ и не может быть использована в существенной для процесса (1) области меньших межъядерных расстояний.

Форма спектрального распределения излучаемых при столкновениях (1) фотонов определяется известной формулой квазистатического приближения

$$I^{hd}(\Delta\omega, T) = A \frac{R_C^2 \Gamma(R_C) \phi^{hd}(T, R_C)}{|d\Delta U(R)/dR|_{R=R_C}}, \quad (2)$$

где

$$\phi^{hd}(T, R_C) = \exp(-U(R_C)/kT), \quad (3)$$

$\Delta\omega = \omega - \omega_0$, ω_0 - частота запрещенного атомного перехода $3p_2 - ^1S_0$, R_C - кондоновская точка - корень уравнения $\hbar\Delta\omega = \Delta U(R)$, коэффициент A определяется выбранной нормировкой распределения $I(\Delta\omega, T)$ формула (2) с функцией ϕ^{hd} (3) справедлива при достаточно высокой плотности атомов Xe в газовой смеси ($N_{Xe} > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [12]), когда связанные и квазисвязанные (вследствие центробежного барьера) состояния Hg^*Xe находятся в термодинамическом равновесии с состояниями инфинитного движения $Hg^* + Xe$. В пределе низкой плотности газовой смеси ($N_{Xe} < 10^{17} \text{ см}^{-3}$) радиационный распад (1) происходит только при парных столкновениях, а вкладом связанных и квазисвязанных состояний $HgXe^*$ в формировании спектрального распределения можно пренебречь [12]. В этом случае спектральное распределение $I^{ld}(\Delta\omega, T)$ определяется формулой (2) с заменой функции $\phi^{hd}(T, R)$ на $\phi^{ld}(T, R)$. Зависимость $\phi^{ld}(T, R)$ получена в [13, 14] с учетом ограничения на сближении атомов вследствие центробежного барьера. В области $R > R_r$, где R_r - корень уравнения $U(R) = 0$,

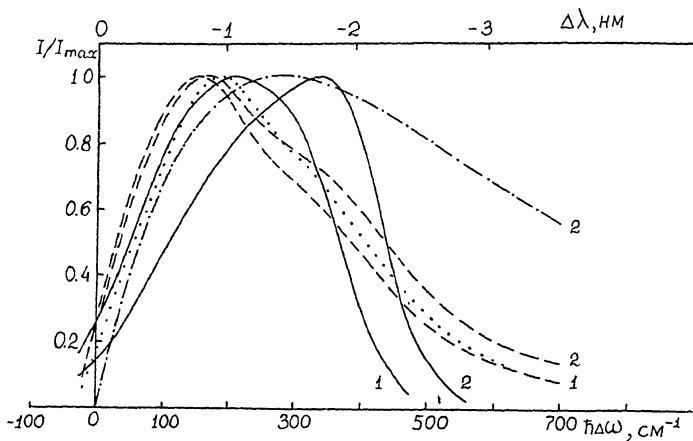


Рис. 2. Спектральные распределения фотонов, излучаемых в реакции (1). Сплошные кривые – эксперимент [8], штриховые кривые $I^{hd}(\Delta\omega)$, пунктирные кривые $I^{ld}(\Delta\omega)$, штрих-пунктирная кривая – асимптотическая оценка [4], 1 – $T=322$ К, 2 – $T=400$ К.

$$I^{ld}(T, R) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\int_0^{\infty} e^{-\varepsilon} \left(\varepsilon - \frac{U(R)}{kT} \right)^{1/2} d\varepsilon - \right.$$

$$\left. - \int_0^{\tilde{\varepsilon}} e^{-\varepsilon} \left(\varepsilon - \frac{U(R)}{kT} - \frac{\varepsilon \rho_{or}^2(\varepsilon)}{R^2} \right)^{1/2} d\varepsilon \right], \quad (4)$$

величины $\rho_{or}(\varepsilon)$ и $\tilde{\varepsilon}(R, T)$ определены в [12, 13]. В области $R \leq R_r$, где $U(R) \geq 0$, функция ϕ^{ld} совпадает с ϕ^{hd} (3). Зависимости $\phi^{ld}(R)$ и $\phi^{hd}(R)$ при $T=300$ К приводятся на рис. 1.

Вычисленные спектральные распределения $I^{hd}(\Delta\omega, T)$ и $I^{ld}(\Delta\omega, T)$ приводятся на рис. 2. При $T \gg 300$ К форма спектрального распределения $I(\Delta\omega)$ для процесса (1) достаточно слабо зависит от плотности газовой смеси (распределения для предельных случаев I^{hd} и I^{ld} близки). Это связано с двумя обстоятельствами: 1) В области $R > R_r = 7.6 a_0$ величина $\Gamma(R)$ мала, так что радиационные переходы (1) происходят в основном в области отталкивания ($R < R_r$), где функции ϕ^{hd} и ϕ^{ld} совпадают. 2) Глубина потенциальной ямы для состояния $1(3P_2)$ в масштабе kT (при $T \gg 300$ К) невелика $D_e/k = 258$ К, $R_e = 8.83 a_0$, поэтому отличие функций ϕ^{hd} и ϕ^{ld} при $R > R_r$ также невелико. В противном случае при $D_e \gg kT$ функции ϕ^{hd} и ϕ^{ld} отличаются по порядку величины [15].

Вычисленные распределения $I^{hd}(\Delta\omega)$ при $T=322$ К и $T=400$ К согласуются с экспериментальными распределениями [8]. Отличие результатов расчета $I^{hd}(\Delta\omega)$ от экспериментальных распределений в области больших сдвигов $\hbar\Delta\omega \approx 500$ см⁻¹ (рис. 2) связано с неточностью найденного потенциала $U(R)$ при $R < 7a_0$, т. к. использованный при определении $U(R)$ потенциал [10] для состояния $1(3P_1)$ справедлив в области $7.5a_0 \leq R \leq 12a_0$.

При $T=322$ К экспериментальное распределение $I(\Delta\omega)$ [8] имеет максимум при $\hbar\Delta\omega_m^{exp} = 205$ см⁻¹ и ширину на полувысоте $\hbar\delta\omega^{exp} = 317$ см⁻¹, расчет $I^{hd}(\Delta\omega)$ дает: $\hbar\Delta\omega_m^{hd} = 150$ см⁻¹, $\hbar\delta\omega^{hd} = 355$ см⁻¹; расчет $I^{ld}(\Delta\omega)$ дает: $\hbar\Delta\omega_m^{ld} = 190$ см⁻¹, $\hbar\delta\omega^{ld} = 352$ см⁻¹. При $T=400$ К: $\hbar\Delta\omega_m^{exp} = 346$ см⁻¹, $\hbar\delta\omega^{exp} = 330$ см⁻¹ [8]; $\hbar\Delta\omega_m^{hd} = 160$ см⁻¹, $\hbar\delta\omega^{hd} = 402$ см⁻¹; $\hbar\Delta\omega_m^{ld} = 190$ см⁻¹, $\hbar\delta\omega^{ld} = 395$ см⁻¹. Эксперимент [7] выполнен для высокой плотности газовой смеси ($N_{Xe} > 10^{18}$ см⁻³), однако спектральное распределение $I(\Delta\omega)$ в [7] получено с более низким разрешением, чем в [8]. При $T=293$ К для распределения [7] $\hbar\Delta\omega_m^{exp} = 244$ см⁻¹, $\hbar\delta\omega^{exp} = 446$ см⁻¹.

Достаточно хорошее согласие результатов расчета с экспериментальными распределениями $I(\Delta\omega, T)$ свидетельствуют об адекватности предложенного механизма радиационных переходов (1) и надежности установленных зависимостей $U(R)$ и $T(R)$ для состояния $1(3P_2)$ квазимолекулы $HgXe$.

Авторы благодарны А.З. Девдариани за обсуждение работы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Dehnboitel C., Feltgen R., Hofmann G. // Phys. Rev. 1980. V. A 42. N 9. P. 5389-53951.
- [2] Zygelman B., Dalgarno A. // Phys. Rev. 1988. V. A38. N 4. P. 1871-1884.
- [3] Devdariani A.Z., Zagrebina A.L., Blagoev K.B. // Ann. Phys. Fr. 1989. V. 14. N 5. P. 467-604.
- [4] Девдариани А.З., Загребин А.Л. // Опт. и спектр. 1985. Т. 58. В. 6. С. 1223-1227.
- [5] Загребин А.Л., Леднев М.Г. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 24. С. 11-15.
- [6] Загребин А.Л., Леднев М.Г. // ЖПС. 1990. Т. 53. № 3. С. 426-432.
- [7] Callagar A.B., Duk K. // Chem. Phys. 1987. V. 113. N 1. P. 73-86.
- [8] Крюков Н.А., Пенкин Н.П., Редько Т.П. // Опт. и спектр. 1989. Т. 66. В. 6. С. 1235-1238.

- [9] Загребин А.Л., Леднев М.Г., // Опт. и спектр. 1992. Т. 72. В. 3. С. 15-21.
- [10] Okunishi M., Nakazawa H., Yamanouchi K., Tsuchiya S. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. N 10. P. 7526-7527.
- [11] Grusick T., Findelsen M. // J. Phys. 1983. V. B 16. N 6. P. 975-989.
- [12] Беляев А.К., Девдариани А.З., Себякин Ю.Н. Опт. и спектр. 1985. Т. 59. В. 3. С. 505-510.
- [13] Девдариани А.З., Себякин Ю.Н. // ЖПС. 1985. Т. 42. № 1. С. 29-35.
- [14] Остроухова И.И., Смирнов Б.М., Шляпников Г.В. // ЖЭТФ. 1977. Т. 73. В. 1. С. 166-177.
- [15] Девдариани А.З., Загребин А.Л. // Опт. и спектр. 1992. Т. 72. В. 3. С. 51-61.

Поступило в Редакцию
12 марта 1992 г.