

Квазимолекулярные оптические переходы вблизи резонансных линий атомов Kr и Xe в атмосфере гелия

© А.З. Девдариани^{1,3}, А.Л. Загребин², М.Г. Леднев²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
198504 Санкт-Петербург, Россия

² Балтийский государственный технический университет „ВОЕНМЕХ“ им. Д.Ф. Устинова,
190005 Санкт-Петербург, Россия

³ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
191186 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: snbrn2@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.06.2019 г.

В окончательной редакции 13.10.2019 г.

Принята к публикации 21.10.2019 г.

Выполнено теоретическое исследование спектров излучения и поглощения вблизи резонансных линий $^{1,3}P_1-^1S_0$ атомов Kr и Xe в атмосфере атомов гелия при равновесных условиях. Потенциальные кривые для возбужденных состояний квазимолекул $Kr(4p^55s) + He$ и $Xe(5p^56s) + He$ получены в рамках совместного использования метода эффективного гамильтониана и метода псевдопотенциала. Для основного состояния используются экспериментальные данные. На основе этих потенциальных кривых в рамках квазистатического приближения рассчитаны спектральные профили квазимолекулярного излучения и поглощения для коротковолновых крыльев резонансных линий. Для поглощения полученные результаты сравниваются с имеющимися экспериментальными данными.

Ключевые слова: квазимолекулярные термы, поглощение и излучение света, столкновения атомов, резонансные переходы, крылья спектральных линий.

DOI: 10.21883/OS.2020.02.48956.218-19

1. Введение

Интерес к изучению радиационных процессов в смесях инертных газов связан с их широким применением в когерентных и некогерентных источниках излучения [1]. В настоящей работе вычислены и сопоставлены с экспериментальными данными профили спектральных линий в поглощении и излучении вблизи переходов $^{1,3}P_1-^1S_0$ в атомах Kr, Xe в атмосфере атомов He.

Форма далеких крыльев разрешенных спектральных линий определяется, главным образом, характером взаимодействия излучающих (поглощающих) атомов с атомами буферного газа. Поэтому определение потенциалов взаимодействия в основном и возбужденных состояниях является необходимым этапом при расчетах спектров квазимолекулярного излучения и поглощения. В то же время сравнение вычисленных спектров с экспериментальными данными дает возможность судить о качестве различных методов расчета потенциалов взаимодействия.

Для гетероядерных квазимолекул инертных газов неэмпирическое определение потенциалов взаимодействия в возбужденных состояниях связано со значительными вычислительными трудностями. Как отмечено в [2], трудности связаны с тем, что энергии электронного возбуждения оказываются близкими к порогу ионизации, что приводит к необходимости в расчетах *ab initio* одновременного учета большого числа ридберговских диффузных орбиталей. В настоящее время расчеты в

подходе *ab initio* существуют только для ограниченного набора пар взаимодействующих атомов, а именно ArNe, ArHe, ArKr [3–5]. Для рассматриваемых в работе пар $Kr^* + He$, $Xe^* + He$ расчеты потенциалов взаимодействия в возбужденных состояниях на сегодняшний день в таком подходе отсутствуют.

В настоящей работе в разд. 2 для возбужденных состояний были использованы потенциалы взаимодействия, впервые определенные в [6,7] в рамках методов эффективного гамильтониана и псевдопотенциала [8]. Такой подход для определения термов возбужденных состояний, который можно назвать полуэмпирическим, на сегодняшний день представляется наиболее надежным. Для основного состояния были использованы эмпирически определенные потенциалы взаимодействия [9], которые воспроизводят экспериментальные результаты лучше, чем определенные *ab initio*.

В разд. 3 расчеты коротковолновых крыльев квазимолекулярного излучения и поглощения в смесях Kr + He, Xe + He вблизи резонансных линий атомов криптона и ксенона выполнены в рамках квазистатического приближения [10]. Для спектра поглощения приводится сравнение результатов вычислений с экспериментальными данными, полученными на оборудовании BESSY [11] с помощью перестраиваемого синхротронного излучения.

Предварительные результаты работы доложены на 23 Международной конференции по форме спектральных линий [12].

2. Потенциалы взаимодействия

Расчет потенциалов взаимодействия возбужденных атомов $\text{Kr}(4p^5 5s)$ и $\text{Xe}(5p^5 6s)$ с атомами He в основном состоянии был выполнен в работах [6,7] в рамках метода эффективного гамильтониана, который учитывает промежуточный тип связи атомных угловых моментов в возбужденном атоме инертного газа, и с использованием метода псевдопотенциала [8].

Согласно [8], адиабатические потенциалы взаимодействия $U_\Omega(R)$ (Ω — модуль проекции полного электронного момента на молекулярную ось) для квазимолекулы $X^*(np^5(n+1)s) + \text{He}(^1S_0)$ ($X = \text{Kr}, \text{Xe}$) выражаются через три функции $V_\Sigma(R)$, $V_\Pi(R)$ и $U_\sigma(R)$, а также атомные константы. Функции $V_\Sigma(R)$ и $V_\Pi(R)$ представляют собой потенциалы взаимодействия иона X^+ с атомом гелия в Σ и Π -состояниях без учета спин-орбитального взаимодействия. Функция $U_\sigma(R)$ является матричным элементом оператора взаимодействия атома гелия, поляризованного ионом X^+ , с возбужденным s -электроном.

Расщепление адиабатических потенциалов на Ω -компоненты определяется ион-атомным взаимодействием. В настоящей работе в отличие от [6], где $V_\Sigma(R)$ и $V_\Pi(R)$ предполагались одинаковыми и совпадающими с поляризационным потенциалом, использовались, как и в [7], полуэмпирические ион-атомные потенциалы, определенные в [13], которые учитывают взаимодействие конфигураций $X^+ + \text{He}$ и $\text{He}^+ + X$. Функция $U_\sigma(R)$ вычислена в рамках метода псевдопотенциала, предложенного в [14,15] и развитого в работах [6,8,16,17].

Вычисленные адиабатические потенциалы для состояний $^1,3P_1(\Omega = 0^+, 1)$ квазимолекул $\text{Kr}(4p^5 5s) + \text{He}$ и $\text{Xe}(5p^5 6s) + \text{He}$, а также разностные потенциалы представлены на рис. 1, 2. Поскольку в масштабе рисунков соответствующие кривые для каждой квазимолекулы почти совпадают при разных Ω , то на рис. 1 представлены результаты только для $\text{KrHe}(^1P_1, \Omega = 1)$, а на рис. 2 для $\text{XeHe}(^3P_1, \Omega = 0^+)$. Для потенциалов взаимодействия $\text{Kr}, \text{Xe} + \text{He}$ в основном состоянии были использованы потенциалы взаимодействия, полученные в [9], надежность которых для пары $\text{Kr} + \text{He}$ подтверждена в [18].

3. Квазимолекулярное поглощение и излучение при тепловых столкновениях $\text{Xe} + \text{He}, \text{Kr} + \text{He}$

В процессе формирования крыльев атомных спектральных линий определяющую роль играют характер потенциалов взаимодействия атомов в ходе столкновения и зависимость вероятности квазимолекулярного оптического перехода от межатомного расстояния. Представленные в предыдущем разделе потенциалы взаимодействия в основном и возбужденных состояниях были использованы для расчета характеристик процессов квазимолекулярного излучения и поглощения вблизи резонансных атомных линий $\text{Xe}(5p^5 6s \ ^1,3P_1 - 5p^6 \ ^1S_0)$ и

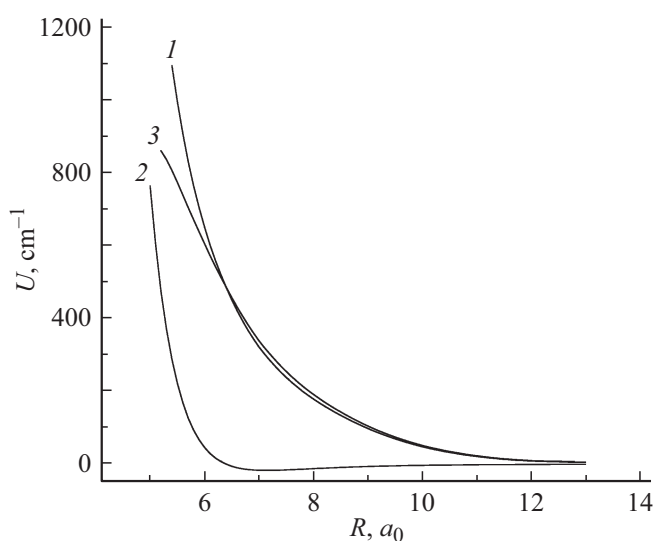


Рис. 1. Адиабатические потенциалы взаимодействия в возбужденном (1) и основном (2) состояниях, а также разностный потенциал (3) для квазимолекулы $\text{Kr}(4p^5 5s \ ^1P_1) + \text{He}$ в состоянии $\Omega = 1$.

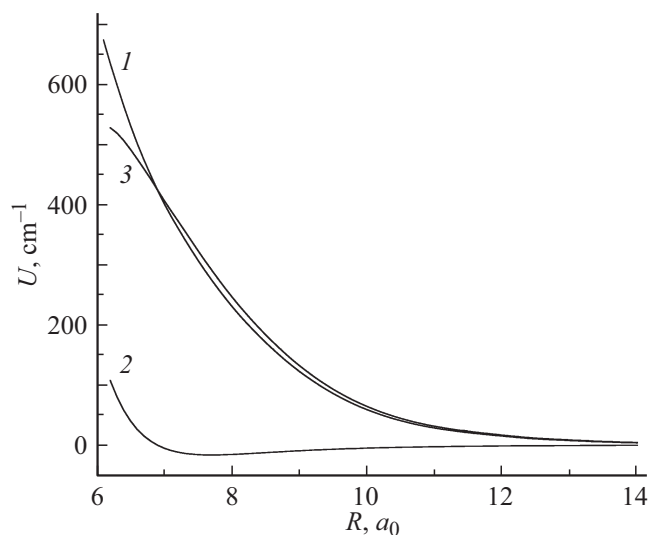


Рис. 2. Адиабатические потенциалы взаимодействия в возбужденном (1) и основном (2) состояниях, а также разностный потенциал (3) для квазимолекулы $\text{Xe}(5p^5 6s \ ^3P_1) + \text{He}$ в состоянии $\Omega = 0^+$.

$\text{Kr}(4p^5 5s \ ^1,3P_1 - 4p^6 \ ^1S_0)$, индуцированных столкновениями с невозбужденными атомами гелия.

Как видно из рис. 1, 2, в областях межатомных расстояний, ответственных за формирование далеких крыльев и доступных для тепловых столкновений, значения разностных потенциалов положительны. Таким образом, столкновения с атомами гелия приводят к формированию коротковолновых крыльев резонансных атомных линий криптона и ксенона. Расчеты соответствующих спектральных распределений коэффициентов поглощения $K_{\text{abs}}(T, \omega)$ и константы скорости излучения $I(T, \omega)$ для условий термодинамического равновесия проводи-

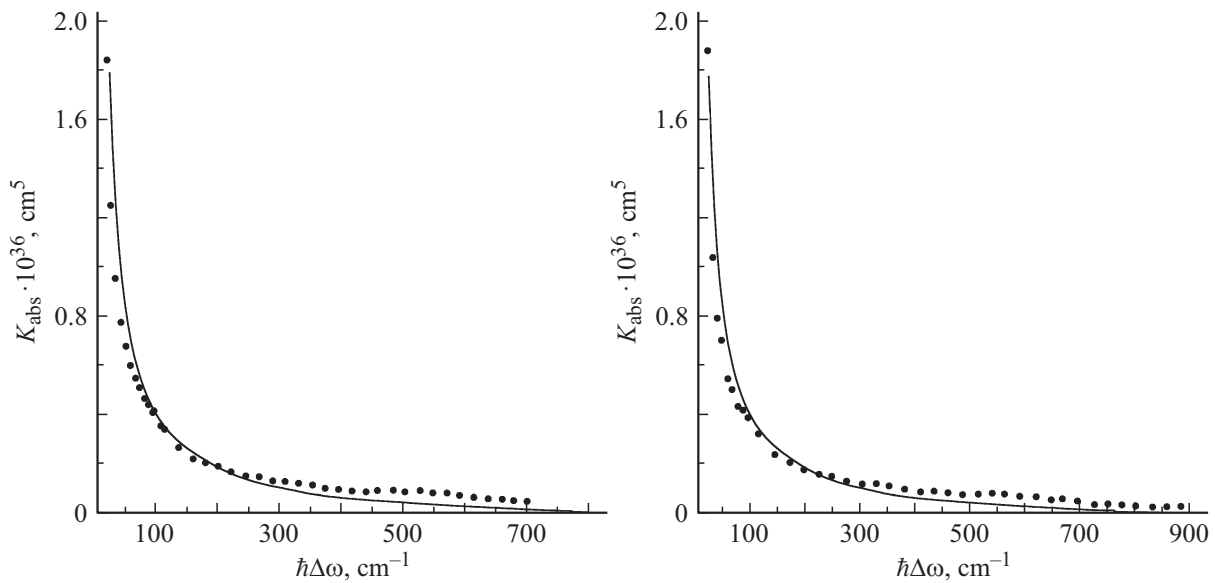


Рис. 3. Спектральные распределения коэффициентов поглощения для переходов Kr ($^1S_0-^3P_1$) (слева) и Kr ($^1S_0-^1P_1$) (справа) при температуре $T = 300$ К. Сплошные линии соответствуют результатам вычислений, точки — экспериментальным значениям.

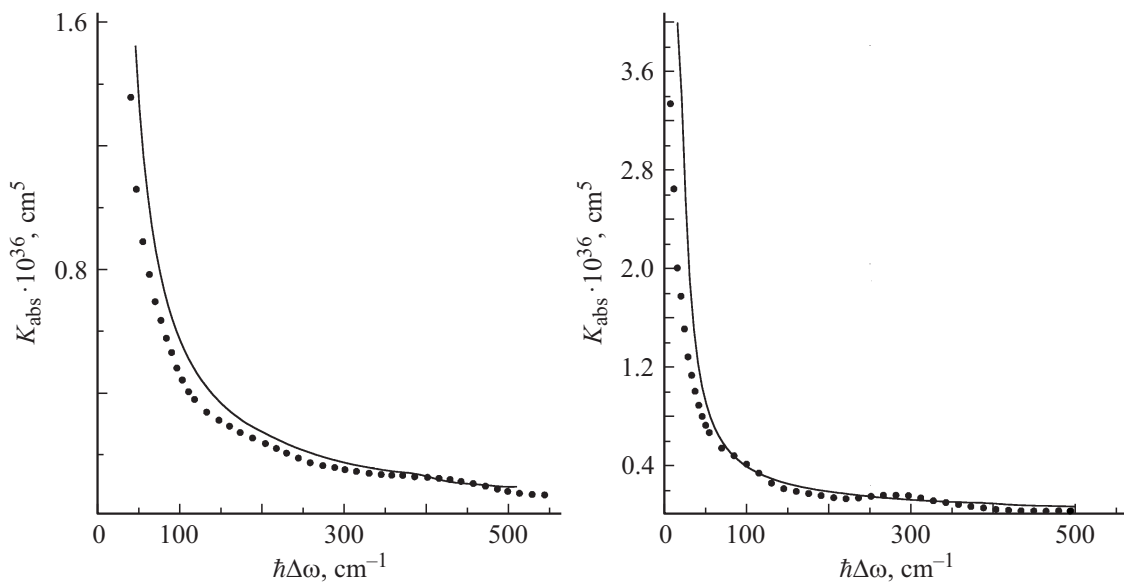


Рис. 4. Спектральные распределения коэффициентов поглощения для переходов Xe ($^1S_0-^3P_1$) (слева) и Xe ($^1S_0-^1P_1$) (справа) при температуре $T = 300$ К. Сплошные линии соответствуют результатам вычислений, точки — экспериментальным значениям.

лись в рамках квазистатического приближения [10]:

$$K_{\text{abs}}(\omega, T) = \frac{\lambda^2}{4} \hbar A \sum_{\Omega} \sum_{R_c} \frac{g_{\Omega} 4\pi R_c^2 \exp\left[-\frac{U_0(R_c)}{kT}\right]}{\left|\frac{d\Delta U_{\Omega}(R_c)}{dR}\right|}, \quad (1)$$

$$I(\omega, T) = \hbar A \sum_{\Omega} \sum_{R_c} \frac{g_{\Omega} 4\pi R_c^2 \exp\left[-\frac{U_0(R_c)}{kT}\right]}{\left|\frac{d\Delta U_{\Omega}(R_c)}{dR}\right|}. \quad (2)$$

Здесь $\Omega = 0^+, 1$, λ — длина волны квазимолекулярного перехода, $\Delta U_{\Omega}(R) = U_{\Omega}(R) - U_0(R)$ — соответствующий

разностный потенциал, R_c — так называемая кондонская точка или корень уравнения $\Delta U_{\Omega}(R_c) = \hbar\Delta\omega = \hbar(\omega - \omega_0)$, $\omega = 2\pi c/\lambda$, ω_0 — частота атомного перехода, g_{Ω} — относительный статистический вес квазимолекулярного состояния ($g_{0^+} = 1/3$, $g_1 = 2/3$ для излучения и $g_{0^+} = 1$, $g_1 = 2$ для поглощения), $A(R)$ — вероятность соответствующего квазимолекулярного перехода (коэффициент Эйнштейна), которая в общем случае зависит от межатомного расстояния R . Но в рассматриваемых случаях такой зависимостью можно пренебречь, поскольку в существенной для тепловых столкновений области межатомных расстояний малость

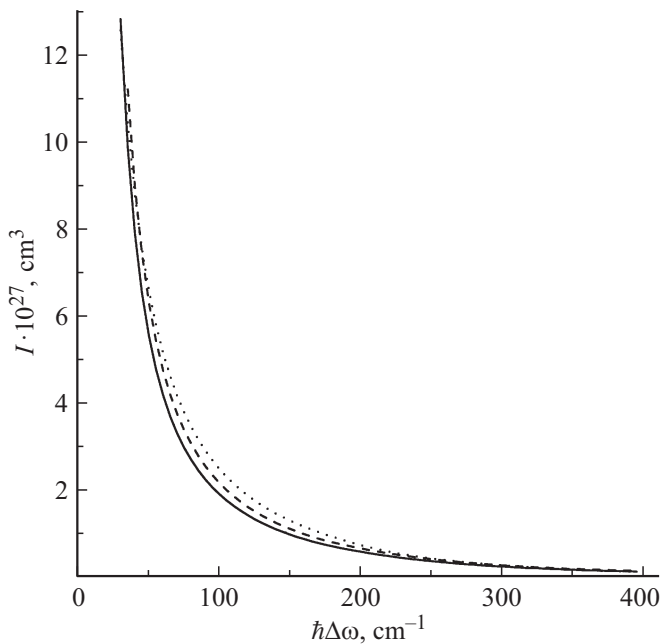


Рис. 5. Спектральные распределения константы скорости излучения для переходов $\text{Xe}(^1P_1-^1S_0)$ (сплошная линия), $\text{Xe}(^3P_1-^1S_0)$ (штриховая линия) и $\text{Kr}(^1P_1, ^3P_1-^1S_0)$ (пунктирная линия). Распределения для двух переходов в атоме криптона в масштабе рисунка совпадают.

изменения $A(R)$ определяется малостью квадрата отношения расщеплений термов с различными Ω , которые пропорционально зависят от величины $V_{\Sigma}(R) - V_{\Pi}(R)$, к тонкому расщеплению атомных уровней [8]. Поэтому в расчетах использовались значения коэффициентов Эйнштейна для соответствующих свободных атомов, вычисленные по данным о силах осцилляторов из работы [19]: $\text{Kr}(^1S_0-^3P_1, \lambda_0 = 123.6 \text{ nm}) = 0.214$, $\text{Kr}(^1S_0-^1P_1, \lambda_0 = 116.5 \text{ nm}) = 0.193$, $\text{Xe}(^1S_0-^3P_1, \lambda_0 = 147.0 \text{ nm}) = 0.273$, $\text{Xe}(^1S_0-^1P_1, \lambda_0 = 129.6 \text{ nm}) = 0.186$. Результаты расчетов спектров квазимолекулярного излучения и поглощения представлены на рис. 3–5.

Полученные с использованием перестраиваемого синхротронного излучения спектры поглощения высокого разрешения [20] позволяют провести сравнение рассчитанных распределений с экспериментальными данными. Эксперимент проводился на оборудовании BESSY [11] в условиях газовой ячейки при концентрациях $\text{Kr}(\text{Xe})$ и He порядка 10^{16} и 10^{19} cm^{-3} соответственно. Результаты приводятся на рис. 3 и 4 для смесей $\text{Kr} + \text{He}$ и $\text{Xe} + \text{He}$ соответственно. Как видно из представленных рисунков, вычисленные спектральные распределения коэффициента поглощения для обеих смесей находятся в удовлетворительном согласии с данными эксперимента. Для смеси $\text{Xe} + \text{He}$ различие между результатами вычислений и экспериментом существенное, что может быть связано с неучтенным в расчете квазимолекулярных термов взаимодействием с близлежащими состояниями конфигурации $\text{Xe}(5p^5 6p) + \text{He}$.

Результаты расчетов спектров излучения при температуре $T = 300 \text{ K}$ для смесей $\text{Kr}^* + \text{He}$ и $\text{Xe}^* + \text{He}$ представлены на рис. 5. Экспериментальные спектры излучения для этих смесей на сегодняшний день отсутствуют.

4. Заключение

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что совместное использование методов эффективного гамильтониана и псевдопотенциала [8] дают достаточно хорошие результаты при расчете квазимолекулярных термов для случая взаимодействия возбужденных атомов Kr^* , Xe^* с атомами гелия, о чем свидетельствует сравнение полученных спектров поглощения с результатами прецизионного эксперимента [20]. Это позволяет обоснованно надеяться на возможность дальнейшего успешного применения указанных методов для расчета квазимолекулярных термов этих и других возбужденных атомов с промежуточным типом связи угловых моментов, взаимодействующих с атомами гелия и неона.

Авторы благодарны рецензенту за ссылку на работу [21], в которой экспериментально исследованы спектры поглощения гетероядерных квазимолекул инертных газов вблизи резонансных линий при $T \sim 160 \text{ K}$. В этой работе в качестве главных особенностей поглощения в смесях $\text{He} + \text{Xe}, \text{Kr}$ отмечается существование „интенсивного монотонного уширения в коротковолновом крыле“ как следствие переходов из связанного состояния основного терма в свободное состояние возбужденного терма [21]. Согласно результатам настоящей работы (рис. 1, 2) коротковолновое крыло формируется свободно-свободными переходами, а квазистатическое крыло в длинноволновой области отсутствует.

В работе [21] также отмечается наличие „слабого горба (a weak shoulder)“ в окрестности резонансной линии Xe . Слабо выраженный горб со сдвигом от центра линии $\sim 450 \text{ nm}$ присутствует и в экспериментальных данных [20], полученных в условиях газовой ячейки при $T \sim 300 \text{ K}$, однако выполненный расчет (рис. 4) его не воспроизводит. Учитывая значения температуры, при которой проводились эксперименты в [20,21], наиболее вероятной причиной появления слабо выраженного горба в коротковолновом крыле можно считать нарушение условия квазистатического приближения о локализации перехода при $R = R_c$.

Согласно расчетам [9], глубина потенциальных ям основного состояния димеров HeKr, HeXe , локализованных при $R_m \sim 7-7.5a_0$, составляет $-(17-18) \text{ cm}^{-1}$, что допускает существование одного связанного состояния с энергией $-(6-7) \text{ cm}^{-1}$ (при аппроксимации потенциалом Морзе) и амплитудой колебаний $\sim 3a_0$ [21]. При $T \sim (160-300) \text{ K}$ длина волны атома гелия составляет $(2-3)a_0$, так что в области $R_m \sim 7-7.5a_0$ локализируются 1–2 пучности волновой функции сплошного спектра, поэтому фактор Франка-Кондона для свободно-свободного перехода имеет слабо выраженную осцилляционную структуру и качественно не отличается от

такового для слабосвязанного состояния. Дальнейшее уточнение формы спектра, связанное с обобщением квазистатических формул (1), (2), может быть выполнено в рамках равномерного квазиклассического приближения для радиационных переходов подобно тому, как это сделано в [22] для легких квазимолекул $\text{He}(2^1S) + \text{He}$, $\text{Ar}(^3P_2) + \text{He}$, но только после необходимого анализа зависимости квазимолекулярного дипольного момента оптического перехода от расстояния.

Финансирование работы

Один из соавторов (А.З.Д) благодарен Министерству образования и науки РФ за частичную поддержку работы (проекты № 3.5042.2017/6.7, 3.1738.2017/4.6).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Герасимов Г.Н. // УФН. 2004. Т. 174. № 2. С. 155.
- [2] Devdariani A.Z., Chesnokov E.A., Zagrebina A.L., Lednev M.G., Petsalakis I.D., Theodorakopoulos G., Liebermann H.-P., Buenker R.J. // Chem. Phys. 2006. V. 330. N 1–2. P. 101.
- [3] Petsalakis I.D., Buenker R.J., Liebermann H.-P., Alekseyev A., Devdariani A.Z., Theodorakopoulos G. // Chem. Phys. 2000. V. 113. N 14. P. 5812.
- [4] Petsalakis I.D., Liebermann H.-P., Buenker R.J., Theodorakopoulos G. // Chem. Phys. 2001. V. 115. N 14. P. 6365.
- [5] Petsalakis I.D., Theodorakopoulos G., Liebermann H.-P., Buenker R.J. // Chem. Phys. 2002. V. 117. N 8. P. 3639.
- [6] Загребин А.Л., Павловская Н.А. // Опт. и спектр. 1987. Т. 62. В. 1. С. 27; Zagrebina A.L., Pavlovskaya N.A. // Opt. Spectrosc. 1987. V. 62. N 1. P. 17.
- [7] Загребин А.Л., Павловская Н.А. // Опт. и спектр. 1989. Т. 66. В. 5. С. 996. Zagrebina A.L., Pavlovskaya N.A. // Opt. Spectrosc. 1989. V. 66. N 5. P. 582.
- [8] Devdariani A.Z., Zagrebina A.L., Blagoev K.B. // Annales de Phys. 1989. V. 14. N 5. P. 467.
- [9] Keil M., Danielson L.J., Dunlop P.J. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. N 1. P. 296.
- [10] Девдариани А.З. // Опт. и спектр. 1999. Т. 86. № 6. С. 954; Devdariani A.Z. // Opt. Spectrosc. 1999. V. 86. N 6. P. 853.
- [11] Alekseev V.A., Schwentner N. // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 436. N 4–6. P. 327.
- [12] Alekseeva O.S., Devdariani A.Z., Grigorian G.M., Lednev M.G., Zagrebina A.L. // J. Phys.: Conf. Series. 2017. P. 810. P. 012029.
- [13] Hausamann D., Morgner H. // Mol. Phys. 1985. V. 54. N 5. P. 1085.
- [14] Иванов Г.К. // Теор. и эксп. химия. 1978. Т. 14. № 5. С. 610; Ivanov G.K. // Theor. Exp. Chem. 1978. V. 14. N 5. P. 472.
- [15] Иванов Г.К. // Теор. и эксп. химия. 1979. Т. 15. № 6. С. 644; Ivanov G.K. // Theor. Exp. Chem. 1979. V. 15. N 6. P. 502.
- [16] Девдариани А.З., Загребин А.Л. // Опт. и спектр. 1986. Т. 61. В. 2. С. 231. Devdariani A.Z., Zagrebina A.L. // Opt. Spectrosc. 1986. V. 61. N 2. P. 143.
- [17] Загребин Ф.Л., Павловская Н.А. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 4. С. 435. Zagrebina A.L., Pavlovskaya N.A. // Sov. J. Chem. Phys. (UK). 1990. V. 7. N 4. P. 687.
- [18] Haley T.P., Cybulski S.M. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. N 11. P. 5487.
- [19] Chan W.F., Cooper G., Guo X., Burton G.R., Brion C.E. // Phys. Rev. A. 1992. V. 46. N 1. P. 149.
- [20] Alekseeva O., Alekseev V., Devdariani A., Lednev M., Zagrebina A. // 20th. ICSLS, AIP Conference Proceedings, 2010. P. 231.
- [21] Freeman D.E., Yoshino K., Tanaka Y. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 3462.
- [22] Девдариани А.З., Загребин А.Л., Ребентрост Ф., Церковный С.И., Чесноков Е.А. // ЖЭТФ. 2002. Т. 122. № 3. С. 421; Devdariani A.Z., Zagrebina A.L., Rebentrost F., Tserkovnyi S.I., Chesnokov E.A. // J. Exp.Theor. Phys. 2002. V. 95. N 3. P. 413.