

ИЗЛУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛ  $Ne_3^*$ ,  $Ar_3^*$ ,  $Kr_3^*$ .

Ф.Ю. Наумкин

*В рамках классического подхода рассчитаны спектры флуоресценции, радиационные времена жизни и сечения вынужденного излучения тримеров  $Ne_3^*$ ,  $Ar_3^*$ ,  $Kr_3^*$ . Их характеристики близки к двухатомным за исключением вдвое-втрое больших времен жизни и меньших сечений для метастабильных состояний.*

В условиях высоких давлений в плазме инертных газов возникают тримеры  $R_3^*$ , например, в реакциях конверсии  $R_2^* + 2R = R_3^* + R$ , по аналогии с ионами. Они могут давать существенный вклад в спектр излучения. В предшествующих работах /1, 2/ для них получены связанные первые возбужденные состояния  $A0_{(u)}^+$ ,  $A1_{(u)}$ , из которых, согласно расчетам дипольных моментов /3/, разрешены переходы в основное состояние  $X0_{(g)}^+$ . В /4/ на их счет предполагалось отнести наблюдаемые широкополосные спектры. В данной работе в рамках классического подхода /5/ определяются характеристики излучения трехатомных эксимеров.

Для расчета спектров требуется энергия основного состояния, для которого, поскольку  $R_2$  связаны взаимодействием Ван-дер-Ваальса, и обменные силы проявляются слабо, можно ожидать, что сумма парных потенциалов достаточно хорошо описывает энергию  $R_3$ . В ряде работ, исследовавших трехтельные эффекты в трехатомных нейтральных комплексах  $R_3$  ( $R = Ne - Xe$ ), получена неаддитивность потенциала порядка нескольких процентов в равновесной конфигурации  $r_e$  для  $R_3^*$ , быстро убывающая с ростом расстояния между атомами /6/. В расчете спектров важна разность энергий возбужденного и основного состояний, которая значительно больше энергии последнего, так что вклад неаддитивности незначителен и в дальнейшем не учитывается.

Поскольку  $R_3^*$  линейны и симметричны в связанных состояниях /1, 2/, вблизи их  $r_e$  энергия  $R_3$  близка к удвоенной энергии  $R_2$ , и можно ожидать длинноволновое смещение спектра  $R_3^*$  относительно  $R_2^*$ . Также растет и наклон основного терма, что предполагает большую ширину спектра.

Спектры спонтанного излучения для переходов из состояния  $AO_{(u)}^+$  в основное для  $R_2^*$  и  $R_3^*$  приведены на рис. 1 (введена нормировка на полную вероятность радиационного распада возбужденного состояния  $/5/$ ). Из-за малого зазора по энергии между термами  $AO_{(u)}^+$  и  $Al_{(u)}$  состояний их спектры излучения перекрываются.

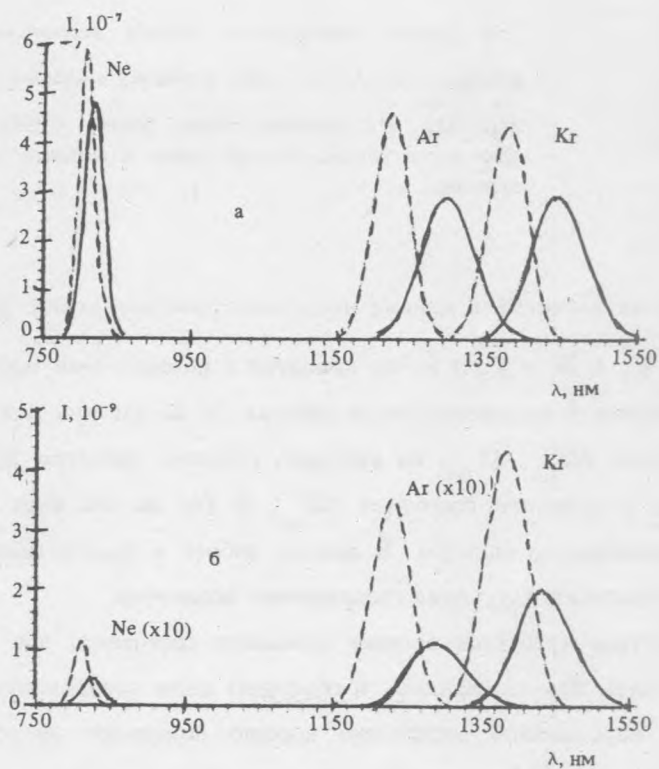


Рис. 1. Спектры флуоресценции  $R_3^*$  (сплошная линия) и  $R_2^*$  (пунктир) при 300 К для переходов  $AO_{(u)}^+ \rightarrow XO_{(g)}^+$  (а) и  $Al_{(u)} \rightarrow XO_{(g)}^+$  (б).

Заметим, что для  $Ne_3^*$ , термодинамически неустойчивого ввиду отсутствия колебательных уровней в потенциальной яме, предполагается непрерывное заселение в пределах последней. Т.е. подразумевается, что возникают виртуальные квазисвязанные трехатомные эксимеры, с бoльцмановским распределением вероятности разных конфигураций.

Сопоставление с известными длинами волн  $\lambda_m$  максимумов спектров  $R_2^*$  (126 и 146 нм для Ar и Kr) выявляет коротковолновый сдвиг теоретических контуров на 3—7 нм, что можно отнести на счет завышения энергии используемых расчетных термов димеров вследствие недооценки энергии

диссоциации  $D_c$  по сравнению с экспериментами. Поэтому имеет смысл основное внимание уделить смещению спектров  $R_3^*$  относительно  $R_2^*$ .

Сравнение контуров для  $R_2^*$  и  $R_3^*$  показывает малый длинноволновый сдвиг  $\Delta\lambda(2-3)$  тримеров относительно димеров (табл. 1), что объясняется слабой связью  $R_2^* - R$ , а также увеличением  $r_c / 1, 2/$ , что понижает энергию основного состояния. Сдвиг  $\Delta\lambda(2-3)$  возрастает приблизительно от 1—2 нм у Ne до 5—8 нм у Ar и Kr. Спектр  $Ne_3^*$  почти совпадает со спектром  $Ne_2^*$ , а  $\lambda_m$   $Ar_3^*$  и  $Kr_3^*$  приходится на длинноволновую границу спектров  $Ar_2^*$  и  $Kr_2^*$ .

Спектры тримеров шире, чем спектры димеров, тогда как их максимумы ниже. При этом полуширина  $\Delta\lambda_{1/2}$  спектров для состояний  $AI_{(u)}$  на 5—10 Å больше (табл. 1). Для термов  $AO_{(u)}^+$  снижение интенсивности по сравнению с  $R_2^*$  — не более 20—30 %, а для  $AI_{(u)}$  оно достигает 2—3 раз из-за уменьшения дипольных моментов перехода /3/. Спектры  $R_3^*$  значительно симметричнее относительно  $\lambda_m$ , чем спектры  $R_2^*$  (особенно для Ne).

Т а б л и ц а 1

Спектральные параметры перехода  $\frac{AO_{(u)}^+}{AI_{(u)}} \rightarrow XO_{(g)}^+$  в  $R_3^*$  ( $R_2^*$ )

Параметр	Ne	Ar	Kr
$\Delta\lambda_{1/2}, \text{Å}$	$\frac{31 (25)}{35 (25)}$	$\frac{85 (55)}{96 (62)}$	$\frac{88 (65)}{92 (69)}$
$\tau, \frac{\text{нс}}{\text{мкс}}$	$\frac{2,2 (2,1)}{21 (12)}$	$\frac{3,3 (2,8)}{8,2 (3,4)}$	$\frac{4,0 (3,5)}{0,58 (0,32)}$
$\sigma_{sc}, \text{Å}^2$	$\frac{0,080 (0,096)}{8 \cdot 10^{-6} (18 \cdot 10^{-6})}$	$\frac{0,12 (0,17)}{4,6 \cdot 10^{-5} (14 \cdot 10^{-5})}$	$\frac{0,16 (0,21)}{0,0011 (0,0021)}$
$\Delta\lambda(2-3), \text{Å}$	$\frac{10}{16}$	$\frac{75}{70}$	$\frac{65}{45}$

Близость спектров излучения тримеров и димеров затрудняет отнесение  $R_3^*$  к возможным кандидатам на широкополосное излучение.

Возбуждение инертных газов (Ar, Kr, Xe) при их сверхзвуковом истечении из сопла порождает непрерывные спектры, смещенные на 10 нм от регистрируемых одновременно спектров  $R_2^*$  /7/, к которым они близки по ширине. Авторы отнесли это излучение на счет ионных комплексов  $R_2^+R_2^*$ ,

локализованных в кластерах  $R_n$  большего размера. Сдвиг спектров димеров вызван поляризационным взаимодействием, большим у возбужденных состояний. Однако остается неясной причина конкретного выбора вида комплекса, поскольку можно допустить и появление  $R^+R_2^*$ , и т.д. Поэтому вполне можно предположить, что в действительности спектры вызваны молекулами  $R_3^*$ , эффективному образованию которых способствуют низкотемпературные условия эксперимента, объясняющие и существенно меньшее наблюдаемое наложение этих спектров на контур димера по сравнению с нашими расчетами при нормальной температуре.

Рост ширины спектра при снижении его максимума предполагает вклады разного знака в изменение полной вероятности перехода и, следовательно, радиационного времени жизни  $\tau$ . Сравнение  $\tau$  для  $R_3^*$  и  $R_2^*$  (табл. 1) обнаруживает слабое влияние третьего атома в состояниях  $O_{(u)}^+$ , что непосредственно связано с малой энергией связи  $R_2^* - R$  и с тем, что здесь доминирует терм  ${}^1\Sigma_{(u)}^+$ , из которого разрешен переход. Отличие  $\tau$  от случая димеров возрастает от 0,1 нс для Ne до 0,5 нс для Kг.

Отметим, что в случае квазисвязанного  $Ne_3^*$  приведенное время жизни соответствует вероятности его радиационного распада, когда образуется виртуальная трехатомная молекула.

Таким образом, и в связанных стационарных состояниях, и в появляющихся при коллинеарных столкновениях  $R_2^*$  с  $R$  виртуальных излучательное время жизни димера в состояниях  $O_{(u)}^+$  слабо возмущается третьим атомом.

Для состояний  $1_{(u)}$   $\tau$  для тримеров в 2—3 раза больше, чем для димеров (табл. 1). Это связано с тем, что возмущение, вносимое атомом в волновые функции  $R_2^*$ , проявляется намного сильнее, так как переход обусловлен малой примесью состояния  ${}^1\Pi_{(u)}$ , а основной вклад дает терм  ${}^3\Sigma_{(u)}^+$ , для которого правила отбора по спине запрещают переход.

Сопоставление  $\tau$  для  $R_2^*$  с известными экспериментальными данными (табл. 2) показывает разумное согласие, подтверждая адекватность расчетов, а также применимость используемого приближения слабого искажения дипольных моментов перехода атомов при их объединении в молекулу. Отметим хорошее совпадение  $\tau$  для состояний  $A1_{(u)}$  и систематическую недооценку  $\tau$  для термов симметрии  $O_{(u)}^+$ . Но более поздние измерения для Kг и Хе /8/ свидетельствуют в пользу меньших значений и согласуются с нашими расчетами. Меньшее  $\tau(AO_u^+)$  для  $Ne_2^*$  по сравнению с расчетами /9/ с теми же термами связано с использованием в этой работе дипольного момента перехода, зависящего от расстояния еще в отсутствие спин-орбитального взаимодействия, что

несколько снижает его величину. При его подстановке в наш расчет получено полное согласие. В какой-то мере данный эффект может проявляться и в других эксимерах, увеличивая  $\tau(AO_u^+)$ .

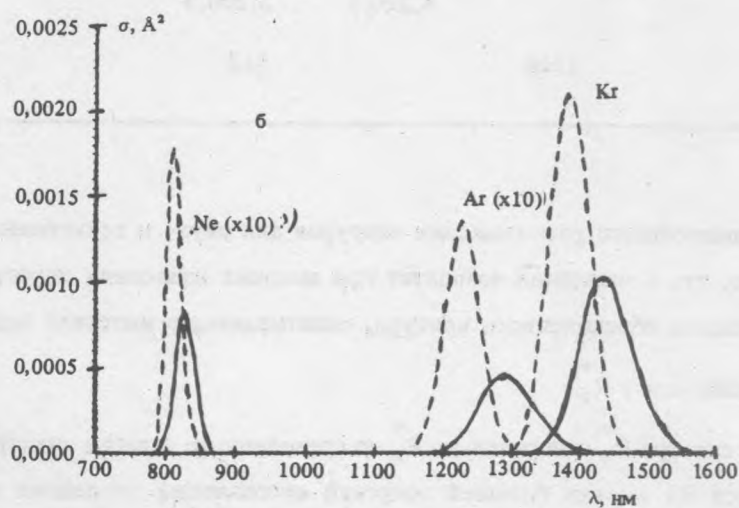
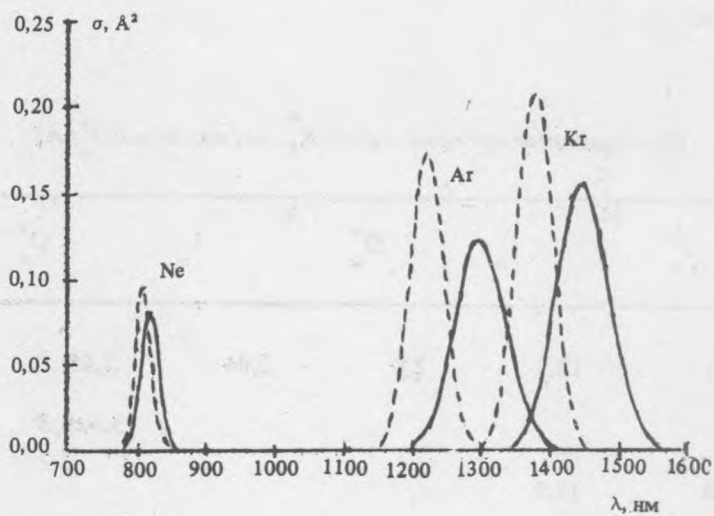


Рис. 2. Сечения вынужденного излучения  $R_3^*$  (сплошная линия) и  $R_2^*$  (пунктир) при 300 К для переходов  $AO_{(u)}^+ \rightarrow XO_{(g)}^+$  (а) и  $Al_{(u)}^+ \rightarrow XO_{(g)}^+$  (б).

Контур сечений вынужденного излучения  $\sigma_{sc}^*$  (рис. 2) для  $R_3^*$  имеют небольшой длинноволновой сдвиг, несколько шире и ниже в максимуме по сравнению с  $R_2^*$  (табл. 1). Как и в  $R_2^*$ , от Ne к Kr растет максимальное значение  $\sigma_{sc}^m$ : 0,08—0,16 Å<sup>2</sup> для состояний  $AO_{(u)}^+$  и  $8 \cdot 10^{-6}$ — $1,1 \cdot 10^{-3}$  Å<sup>2</sup> для метастабилей  $A1_{(u)}$ , при этом отличие от димеров 0,02—0,05 Å<sup>2</sup> ( $AO_{(u)}^+$ ) и  $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$  Å<sup>2</sup> ( $A1_{(u)}$ ).

Таблица 2

Радиационные времена жизни  $R_2^*$ , нс/мкс для  $AO_{(u)}^+/A1_{(u)}$

Работа	Ne		Ar		Kr	
	$O_{(u)}^+$	$1_{(u)}$	$O_{(u)}^+$	$1_{(u)}$	$O_{(u)}^+$	$1_{(u)}$
Здесь	2,1	12,1	2,8	3,44	3,45	0,321
/8/ эксп.					3,4±0,3	0,26±0,01
/9/ теор.	2,8	11,9				
/10/ эксп.			4,2±0,1	3,2±0,3		
/11/		12±6		4±2		0,36±0,16

Близость относительного расположения контуров для двух- и трехатомных эксимеров ведет к их перекрыванию, что в принципе позволяет при высоких давлениях перестраивать длину волны излучения в пределах объединенного контура, охватывающего интервал около 10 нм, в 1,5—2,5 раза более широкий, чем у  $R_2^*$ .

Малый сдвиг спектра  $R_3^*$  относительно  $R_2^*$  по сравнению со сдвигом спектров  $RX^*$  и  $R_2X^*$  (здесь также добавляется R) вызван большей энергией диссоциации последних и их нелинейностью, ведущей к большей энергии основного состояния.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Абаренов А.В., Наумкин Ф.Ю., Певгов В.Г. Краткие сообщения по физике ФИАН, №7, 9 (1989).
2. Наумкин Ф.Ю., Певгов В.Г. Краткие сообщения по физике ФИАН, №10, 5 (1989).
3. Наумкин Ф.Ю. Краткие сообщения по физике ФИАН, №9, 10, 25 (1992).
4. Артеев М.С. и др. Опт. спектр., 63 (3), 677 (1987).
5. Наумкин Ф.Ю. Краткие сообщения по физике ФИАН, №8, 23 (1991).
6. Wells B.H., Wilson S. Mol. Phys., 57 (1), 21 (1986). Chalasinski G. et al. J. Chem. Phys., 92 (4), 2481 (1990).
7. Бондаренко Е.А. и др. Опт. спектр., 70 (5), 1015 (1991); Верховцева Э.Т. и др. Хим. физ., 10 (7), 956 (1991).
8. Bonifield T.D. et al. Chem. Phys. Lett., 69 (2), 290 (1980). J. Chem. Phys., 72 (5), 2914 (1980).
9. Schneider B.J., Cohen J.S. J. Chem. Phys., 61 (8), 3240 (1974).
10. Keto J.W. et al. Phys. Rev. Lett., 33 (23), 1365 (1974).
11. Мак-Каскер М. Эксимеры инертных газов. Эксимерные лазеры (ред. Ч. Роудз), М., Мир, 1981, с. 70.

Институт общей физики РАН

Поступила в редакцию 3 июля 1992 г.