

## ФОТОПОГЛОЩЕНИЕ ТРЕХАТОМНЫМИ ИОНАМИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Ф.Ю. Наумкин

*Рассчитаны сечения фотопоглощения ионов  $R_3^+$  ( $R$  — инертный газ), охватывающие широкий спектральный интервал от видимого диапазона, где достигается максимум  $\sim 10^{-16}$  см<sup>2</sup>, до области поглощения  $R_2^+$ . Анализируются сериальные закономерности и проводится сравнение с известными теоретическими и экспериментальными данными.*

Энергии и моменты переходов молекулярных ионов от  $Ne_3^+$  до  $Xe_3^+$ , полученные методом двухатомных комплексов в молекулах (ДКМ) в предшествующих работах /1/, могут быть использованы для многих приложений, в частности, при расчете сечений фотопоглощения  $\sigma_a$ .

Интерес к  $R_3^+$  возник как к возможным сильным поглотителям по аналогии с  $R_2^+$ . В /2/ отмечалась возможность больших сечений для  $R_3^+$  по сравнению с  $R_2^+$ , что противоречило расчету Мичелса для  $Ag_3^+$  /3/, дававшему, однако, равновесную конфигурацию в виде правильного треугольника, в отличие от линейной симметричной, полученной в /2/ и подтвержденной многими другими исследованиями. Авторы /4/ также использовали метод ДКМ в расчете термов и моментов перехода для  $Ag_3^+$ , на основании которых вычислено  $\sigma_a$  при  $T = 40$  К, соответствующей условиям экспериментов /5/, с которыми проводилось сравнение. Теоретический максимум  $\sigma_a^{\max} = 4,2 \text{ \AA}^2$  на длине волны  $\lambda^{\max} = 540$  нм втрое превышает эмпирическое значение  $1,5 \text{ \AA}^2 \pm 50\%$  при  $\lambda^{\max} = 520$  нм. Причина несогласия — завышение момента перехода вследствие ошибочного устранения диагональных элементов в его матрице, а также использование в качестве исходных данных результатов Стевенса для  $Ag_2^+$  /6/, завышающих моменты и недооценивающих  $D_c$ . Данные /5/ хорошо согласуются с независимыми измерениями /7/, дающими оценку  $\sigma_a^{\max} = 1,8 \text{ \AA}^2$ .

Для  $Kr_3^+$  аналогичные измерения /8/ дают  $\sigma_a^{\max} = 0,81 \pm 0,08 \text{ \AA}^2$  при  $\lambda^{\max} = 612$  нм.

В работе /9/ в области поглощения  $Ag_2^+$  получено для  $Ag_3^+$   $\sigma_a^{\max} = 0,2 \text{ \AA}^2$  при  $\lambda^{\max} = 280$  нм, что дало авторам основание предположить несимметричную линейную структуру с поляризационной связью  $Ag_2^+ - Ag$ .

Поглощение  $Ag_3^+$  в видимом диапазоне потребовало введения Кг для перезарядки этих ионов в активной среде  $XeF(C \rightarrow A)$  лазера /10, 11/.

Для  $Ag_n^+$  и  $Kg_n^+$  ( $n > 3$ ) /12, 8/  $\sigma_a$  имеют спектральные диапазоны, близкие к случаю  $n = 3$ , ввиду их слабой связи, имеющей поляризационную природу, по отношению к распаду на  $R_{n-1}^+ + R$  /13/.

Термодинамически равновесные константы /14/ для реакций типа  $R_2^+ + 2R = R_3^+ + R$  подразумевают значительные концентрации при обычных рабочих давлениях для  $Ag_3^+$ ,  $Kg_3^+$  и  $Xe_3^+$ . Так, при 6 атм  $Ag$  в  $XeF(C \rightarrow A)$  лазерах количество ионов  $Ag_3^+$  в 3 раза меньше, чем  $Ag_2^+$ , а при 1 атм  $Xe$  около 90%  $Xe_2^+$  переходит в  $Xe_3^+$ .  $Ne_3^+$  имеет минимальную энергию связи среди  $R_3^+$  /13/.

В данной работе приводятся расчетные значения  $\sigma_a$  для  $Ag_3^+$ ,  $Kg_3^+$ ,  $Xe_3^+$ .

Три моды колебаний рассматриваются не независимо, как в /3, 4/, а в совокупности, с помощью одномерного алгоритма по одной координате при фиксированных смещениях по остальным, с последующим усреднением.

Используется классический формализм, связывающий вероятность  $A_w dw$  поглощения кванта  $hw$  с вероятностью  $W(p, r) dp dr$  для ядер иметь импульс  $p$  на расстоянии  $r$ , где  $V - V_0 = hw$  ( $V, V_0$  — энергии конечного и начального состояний):

$$A_w dw = A dr \int W(p, r) dp,$$

и  $A$  — коэффициент Эйнштейна; вследствие принципа Франка—Кондона  $w$  не зависит от  $p$ . В итоге получим:

$$\sigma_a = (\lambda^2/4) A_w = (\lambda^2/4) A / (dw/dr) \int W(p, r) dp.$$

Обычно /6/ используется больцмановское заселение колебательных уровней, классический аналог которого — непрерывное распределение по терму начального состояния с  $W(p, r) = \exp[-(p^2/2m + V_0(r))/kT]$ .

Проверка показывает, что отказ от дискретности дает в случае  $R_2^+$  прекрасное согласие с квантовыми расчетами даже при заселении только нескольких первых уровней; тем более справедливо такое приближение для  $R_3^+$  с большим числом близко расположенных колебательных уровней с разными модами.

Сечения  $R_3^+$  в видимом диапазоне представлены на рис. 1 для  $T = 40$  и  $300$  К. Там же показаны данные экспериментов /5, 7, 8/ для  $Ag_3^+$  и  $Kg_3^+$ , с которыми наблюдается хорошее согласие в  $\sigma_a^{\max}$ ,  $\lambda^{\max}$  и форме контура в целом, достигнутое для  $Ag_3^+$  аккуратным учетом электростатических

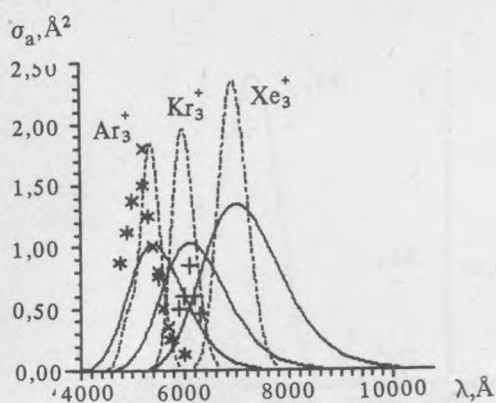


Рис. 1. Сечения фотопоглощения  $R_3^+$  ( $R = Ar, Kr, Xe$ ) при  $T = 300$  К (сплошная линия) и 40 К (пунктир). Эксперименты ( $T \approx 40$  К):  $\ast, \times$  —  $Ar_3^+$  /5, 7/,  $+$  —  $Kr_3^+$  /8/.

дипольных моментов, диагональных в матрице соответствующего оператора /1/. Завышение по сравнению с экспериментальным /8/ теоретического сечения для  $Kr_3^+$  в максимуме близкого к его значению для  $Ar_3^+$ , не следует считать ошибкой метода, поскольку и для  $Ar_2^+$  и  $Kr_2^+$  получены близкие максимальные значения на основе тех же моментов перехода /15/. В /8/ переоценка  $\sigma_a$  в крыле контура для  $Ar_3^+$  по сравнению с данными /5, 7/ предполагает его недооценку в максимуме (при  $T = 40$  К), что, вероятно, имеет место и в случае  $Kr_3^+$ , сечение которого определялось в тех же условиях.

Общая тенденция в ряду  $Ar - Xe$  состоит в увеличении сечений и их сдвиге в длинноволновую область (табл. 1). Повышение температуры значительно расширяет контуры и понижает их максимумы.

Т а б л и ц а 1

Параметры сечений фотопоглощения для  $R_3^+$  ( $T = 300$  К)

	$Ar_3^+$	$Kr_3^+$	$Xe_3^+$
$\lambda^{\max}$ , нм	540	610	700
$\sigma_a^{\max}$ , $\text{Å}^2$	1,0	1,0	1,3
$\Delta\lambda_{1/2}$ , нм	120	140	160

Вклады отдельных переходов в полное сечение представлены на рис. 2, а их параметры содержатся в табл. 2. Переход  $1^2\Sigma_{1/2u}^+ \rightarrow 2^2\Sigma_{1/2g}^+$  практически полностью определяет спектр в

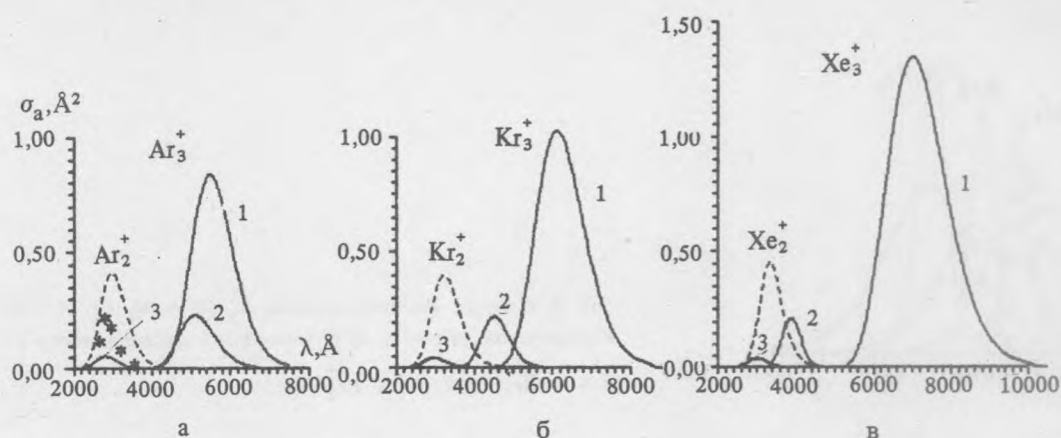


Рис. 2. Вклады отдельных переходов в спектр  $Ar_3^+$  (а),  $Kr_3^+$  (б) и  $Xe_3^+$  (в). 1 —  $1^2\Sigma_{1/2u}^+ \rightarrow 2^2\Sigma_{1/2g}^+$ , 2 —  $1^2\Sigma_{1/2u}^+ \rightarrow 2^2\Pi_{1/2g}$ , 3 —  $1^2\Sigma_{1/2u}^+ \rightarrow 3^2\Sigma_{1/2u}^+$ ; пунктир —  $1^2\Sigma_u^+ \rightarrow 2^2\Sigma_g^+$ , \* — эксперимент [9].

видимом диапазоне и его  $\sigma_a^{\max}$  и  $\lambda^{\max}$  монотонно растут от  $Ar_3^+$  к  $Xe_3^+$ . У  $Ar_3^+$  в той же области находится и переход  $1^2\Sigma_{1/2u}^+ \rightarrow 2^2\Pi_{1/2g}$ , сечение которого убывает в ряду  $Ag - Xe$  и смещается в коротковолновую область, так что у  $Xe_3^+$  дает существенное поглощение в том же интервале длин волн, что и  $Xe_2^+$ .

Т а б л и ц а 2

$\sigma_a^{\max}$ ,  $\text{Å}^2$  ( $\lambda^{\max}$ , нм) для переходов  $R_3^+$  ( $T = 300 \text{ K}$ )

Переход	$Ar_3^+$	$Kr_3^+$	$Xe_3^+$
$1^2\Sigma_{1/2(u)}^+ \rightarrow 2^2\Pi_{1/2(g)}$	0,23(510)	0,22(450)	0,21(388)
$\rightarrow 2^2\Sigma_{1/2(g)}^+$	0,84(550)	1,0(610)	1,3(700)
$\rightarrow 3^2\Sigma_{1/2(u)}^+$	0,06(280)	0,04(295)	0,04(300)

Переход  $1^2\Sigma_{1/2u}^+ \rightarrow 3^2\Sigma_{1/2u}^+$  для всех  $R_3^+$  накладывается на спектр  $R_2^+$ ; его сечение убывает от  $Ag$  к  $Xe$ . Заметим, что  $\lambda^{\max} = 280 \text{ нм}$  совпадает с измеренной в [9]. Причиной недооценки сечения [9] для  $Ar_3^+$  может быть недостаточно надежное выделение ионов  $Ar_3^+$  или иная их температура. Данный переход разрешается при асимметричных колебаниях иона  $R_3^+$ , когда последний ведет себя

как два двухатомных иона с зарядом  $1/2$ , двигающихся в противофазе. При этом основной заряд остается на сближенной паре атомов. Так что в указанном перекрывании сечений нет ничего удивительного, и нет необходимости считать  $R_3^+$  несимметричным, как в /9/. Данные результаты подтверждают предположение авторов /16/ относительно причин УФ поглощения  $Ag_3^+$ .

Итак, фотопоглощение  $Ag_3^+$ ,  $Kr_3^+$  и  $Xe_3^+$  охватывает широкий спектральный интервал от видимой области, где его сечение достигает  $\sim 10^{-16}$  см<sup>2</sup>, до спектра  $R_2^+$ , в согласии с экспериментами. Вклады отдельных переходов регулярно меняются в ряду  $Ag - Xe$ . Учет диагональных матричных элементов дипольного момента приводит к правильным значениям сечения. Асимметричные колебания иона  $R_3^+$ , в которых он ведет себя подобно  $R_2^+$ , обуславливают наложение спектров этих ионов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Наумкин Ф.Ю., Певгов В.Г. Краткие сообщения по физике ФИАН, №10, 5 (1989); №8, 28 (1991).
2. W a d t W.R. Appl. Phys. Lett., 38, 1030 (1981).
3. M i c h e l s H.H. Appl. Phys. Lett., 35, 153 (1979).
4. G a d e a F.X., A m a r o u c h e M. Chem. Phys., 140, 385 (1990).
5. L e v i n g e r N.E. et al. J. Chem. Phys., 89, 71 (1988).
6. S t e v e n s W.J. J. Chem. Phys., 67, 2860 (1977).
7. C h e n Z.Y. et al. J. Chem. Phys., 91, 4019 (1989).
8. C h e n Z.Y. et al. J. Chem. Phys., 93, 3215 (1990).
9. D e l u c a M.J., J o h n s o n M.A. Chem. Phys. Lett., 162, 445 (1989).
10. N a c h s h o n Y. et al. J. Appl. Phys., 56, 38 (1984).
11. N i g h a r W.L. et al. IEEE J. Quant. Electr., QE—25, 791 (1989).
12. L e v i n g e r N.E. et al. J. Chem. Phys., 89, 5654 (1988).
13. H i r a o k a K., M o r i T. J. Chem. Phys., 92, 4408 (1990).
14. Газовые лазеры. Под ред. Мак-Даниэль И., Нигэн У. М., Мир, 1986.
15. W a d t W.R. J. Chem. Phys., 73, 3915 (1980).
16. N a g a t a T. et al. Chem. Phys. Lett., 176, 526 (1991).