

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ ТРЕХАТОМНЫХ ЭКСИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Ф.Ю. Наумкин, В.Г. Певгов

Проведен расчет 24-х первых возбужденных состояний Ar_3^ и Kr_3^* методом двухатомных комплексов в молекулах с учетом спин-орбитального взаимодействия. Показано, что первые возбужденные состояния слабо связаны ($D_e = 0,1 - 0,2$ эВ), и излучение из них имеет длины волн, близкие к соответствующим длинам волн Ar_2^* и Kr_2^* .*

В настоящее время ведутся исследования лазерных сред на основе инертных газов при высоких давлениях с вводом энергии посредством электронного пучка. В /1, 2/ сообщается о наблюдении широкополосных спектров излучения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах, которые не удается уверенно соотнести с конкретными молекулярными системами. В /1/ сделано предположение о том, что излучение обусловлено переходами из возбужденных состояний тримеров R_3^* (R – атом инертного газа).

В данной работе проведен расчет термов молекул Ar_3^* и Kr_3^* в состояниях, коррелирующих при бесконечном разведении атомов с $R^*((n+1)s^1P_1, ^3P_{0,1,2}) + 2R(^1S_0)$, методом двухатомных комплексов в молекулах (ДКМ) с учетом спин-орбитального взаимодействия (СО). Цель исследования – проверка указанного выше предположения /1/ и оценка устойчивости R_3^* , знание которой необходимо в кинетических расчетах соответствующих сред в условиях высоких давлений, когда роль многоатомных комплексов может стать существенной.

Основы метода ДКМ без учета СО в приложении к системам типа R_3^+ , R_3^* изложены в /3/. Суть процедуры сводится к следующему: полный гамильтониан системы разбивается на части, соответствующие двух- и одноатомным фрагментам молекулы, из минимального базиса строятся волновые функции (ВФ), являющиеся собственными для фрагментов, термы которых, известные из других источников, используются для составления матрицы полного гамильтониана. При этом явного вида ВФ знать не требуется.

Учет СО осуществляли способом, описанным в /4/ и заключающимся в добавлении к матрице гамильтониана (без СО) матрицы СО, элементы которой аппроксимируются атомарными значениями.

В качестве исходных двухатомных термов взяты эмпирические потенциалы /5/ для основных состояний Ar_2 и Kr_2 и данные вариационных расчетов CI /6/ для термов (без СО) Ar_2^* и Kr_2^* .

Результаты расчетов представлены на рис. 1 и в табл. 1, 2. Рисунки иллюстрируют профили поверхностей потенциальной энергии Ar_3^* в линейной геометрии при удалении бокового атома. Обозначены диссоциационные пределы – состояния системы $R_2 + R$. Характерная особенность термов – их пологость для расстояний, превышающих R_e на 0,5 Å. СО приводит к появлению многочисленных квазипересечений состояний с одинаковой симметрией.

В целом наблюдается качественное сходство в поведении термов Ar_3^* и Kr_3^* . Первые возбужденные состояния $0^-, 0^+$ и 1-симметрий являются связанными, что подтверждается соответствующим расчетом без учета СО и в нелинейной геометрии. Остальные состояния в линейной геометрии неустойчивы.

В табл. 1 приведены параметры связанных состояний Ar_3^* и Kr_3^* , обладающих равнобедренной конфигурацией с той же, что и у димеров, симметрией. При переходе от аргона к криптону (увеличение атомного номера) D_e и R_e возрастают. По сравнению с R_2^* , у тримеров D_e существенно меньше, а R_e – больше на 0,1 Å.

Принимая в качестве энергии основного состояния R_3 сумму основных термов составных димеров, получим для переходов из связанных состояний тримеров длины волн λ излучения, приведенные в табл. 2. Сопоставление с указанными там же λ димеров (для принятых здесь двухатомных термов) показывает небольшой сдвиг в длинноволновую область.

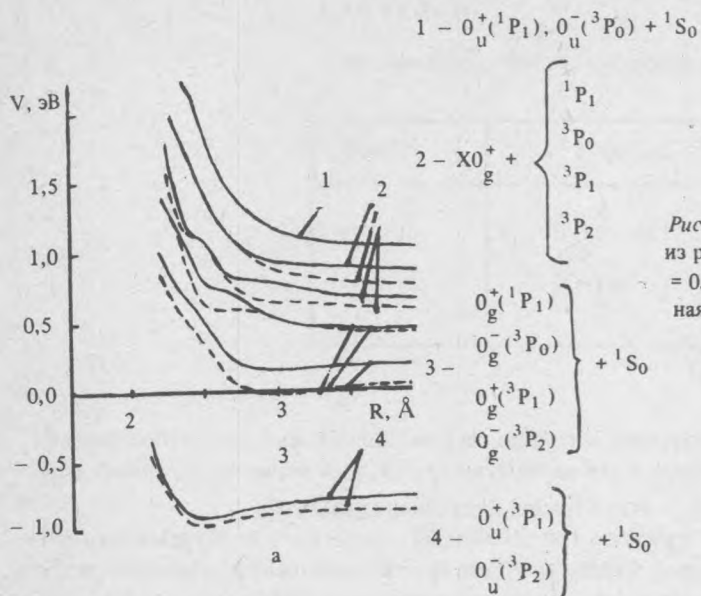


Рис. 1. Профили термов Ag_3^* при удалении бокового атома из равновесного положения в линейной геометрии: а) для $\Omega = 0$, 0^+ (сплошная линия), 0^- (пунктир); б) для $\Omega = 1$ (сплошная линия) и $\Omega = 2$ (пунктир).

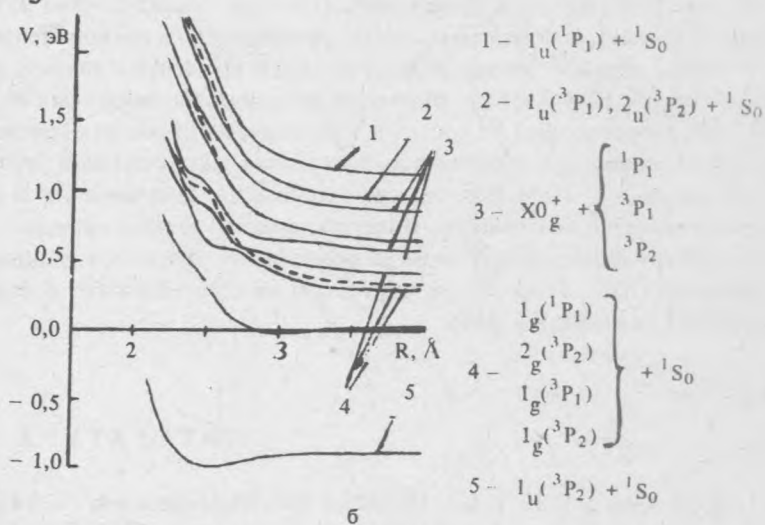


Таблица 1

Параметры D_e и R_e связанных состояний R_3^* (R_2^*)

Терм	$\text{Ar}_3^*(\text{Ar}_2^*)$		$\text{Kr}_3^*(\text{Kr}_2^*)$	
	$R_e, \text{Å}$	$D_e, \text{эВ}$	$R_e, \text{Å}$	$D_e, \text{эВ}$
$0_u^+(^3P_1)$	2,52 (2,44)	0,14 (0,63)	2,87 (2,78)	0,18 (0,50)
$0_u^-, 1_u(^3P_2)$	2,52 (2,44)	0,09 (0,65)	2,89 (2,79)	0,12 (0,48)