

СВЯЗАННО-СВОБОДНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СПЕКТРЕ ArKr^*

© 2005 г. А. В. Логинов, доктор физ.-мат. наук

ВНЦ “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

E-mail: loginov@soi.spb.ru

Рассчитаны относительные интенсивности $I_\nu(\lambda) = \varepsilon^{-1/2} \lambda^{-6} |\int \psi_\nu(R) \psi_\varepsilon(R) dR|^2$ связанно-свободных переходов $\nu \rightarrow \varepsilon$ в ИК спектре ArKr^* в области 1–3 мкм.

Коды OCIS: 300.2140.

Поступила в редакцию 23.11.2004.

Введение

Спектры газоразрядной плазмы инертных газов являются в последние десятилетия объектом интенсивных исследований. В настоящее время основной прикладной интерес этих исследований сосредоточен вокруг попыток получить источники излучения – как широкополосные, так и лазерные – в вакуумной ультрафиолетовой области. Попытки интерпретировать экспериментальные спектры как эмиссионные спектры двухатомных молекул инертных газов стимулировали появление многочисленных работ, посвященных расчету межъядерных потенциалов упомянутых молекул. Первоначально эти работы концентрировались на гомоядерных димерах, для которых были получены обширные результаты по потенциальным кривым. В последние годы очередь дошла и до смешанных (гетероядерных) молекул инертных газов. В частности, это произошло благодаря многообещающим экспериментальным результатам, полученным при изучении электроразрядной плазмы в смесях тяжелых инертных газов [1]. И к настоящему моменту в литературе имеются межъядерные потенциалы гетероядерных молекул, рассчитанные для различных комбинаций инертных газов, образующих эти молекулы (см., например, [2] и ссылки там). Наличие потенциальных кривых, в свою очередь, позволяет проводить расчеты, предсказывающие диапазон длин волн и форму спектра той или иной молекулы. А если в дополнение к межъядерным потенциалам имеется еще и функция дипольного момента соответствующего электронного перехода, то можно получить не только форму спектра (т. е. относительные интенсивности), но и привести этот спектр к абсолютной шкале.

Целью настоящей работы является расчет относительной интенсивности связанно-свободных переходов в молекуле ArKr^* . Стимулом для выполнения расчета явилось, с одной стороны, наличие систематических данных по межъядерным потенциалам указанной молекулы, рассчитанным в работе [3]. С другой стороны, связанно-свободные переходы всегда

интересны как возможные лазерные переходы. Оговоримся сразу, что длины волн рассмотренных здесь переходов лежат в инфракрасной области спектра.

Метод расчета

Зависимость плотности распределения энергии излучения от длины волны (именно эта зависимость с учетом заселенности колебательных уровней ν и определяет форму спектра) выражается с точностью до константы следующим образом [4]:

$$I_\nu(\lambda) = \varepsilon^{-1/2} \lambda^{-6} |\int \psi_\nu(R) \mu(R) \psi_\varepsilon(R) dR|^2, \quad (1)$$

где λ – длина волны связанно-свободного перехода $\nu \rightarrow \varepsilon$, $\psi_\nu(R)$ – колебательная волновая функция уровня ν верхнего связанного электронного состояния, $\mu(R)$ – функция дипольного момента изучаемого электронного перехода, $\psi_\varepsilon(R)$ – колебательная волновая функция нижнего отталкивательного электронного состояния, соответствующая положительному значению энергии связи ε . Амплитуда функции $\psi_\varepsilon(R)$ нормирована при больших значениях R на величину $\pi^{-1/2} \varepsilon^{-1/4}$. Связь длины волны λ и энергии связи ε при этом определяется выражением $\lambda \sim 1/(E_A - E_B - |E_\nu| - \varepsilon)$, где E_A – энергия состояния возбужденного атома, к которому диссоциирует молекула в верхнем связанном состоянии; E_B – энергия состояния возбужденного атома, к которому диссоциирует молекула в нижнем отталкивательном состоянии; E_ν – отрицательная энергия колебательного уровня ν верхнего связанного электронного состояния, отсчитанная от значения E_A ; ε – положительная энергия связи нижнего отталкивательного электронного состояния, отсчитанная от значения E_B . Функция дипольного момента $\mu(R)$ в данном расчете заменялась константой. Волновые функции были найдены посредством численного интегрирования колебательного уравнения Шредингера

$$d^2\psi/dR^2 + [E - U(R)]\psi = 0 \quad (2)$$

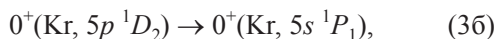
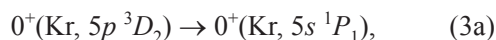
по методу Нумерова в модификации [5]. Алгоритм реализации методики [5] детально описан в [6].

Межъядерные потенциалы $U(R)$ были взяты из работы [3].

Погрешность вычисления волновой функции дискретного спектра $\psi_v(R)$ ($E < 0$) по методике [5] определяется тем, насколько точно удастся приблизить значение функции $\psi_v(R)$ к нулю на правом конце промежутка интегрирования, получив при этом нужное количество узлов. В данном случае это удалось проделать с точностью до 3–4-й значащей цифры. Погрешность вычисления функции непрерывного спектра $\psi_e(R)$ ($E > 0$) можно оценить по тому, насколько постоянна амплитуда колебаний функции $\psi_e(R)$ также на правом конце промежутка интегрирования (при максимальных значениях R). В данном случае амплитуда постоянна с точностью до 3–4-й значащей цифры.

Результаты и обсуждение

В работе рассмотрены следующие электронные переходы в молекуле ArKr^* (в обозначениях работы [3]):



При этом рассмотрены переходы с первых семи колебательных уровней ($v = 0-6$) для каждого верхнего связанного состояния.

Строго говоря, форма спектра определяется суммой

$$I(\lambda) = \sum C_v I_v(\lambda), \quad (4)$$

где C_v – заселенность колебательного уровня v , а $I_v(\lambda)$ определяется формулой (1). В данной работе вопрос о заселенностях не рассматривался, поэтому полученные результаты имеют в известной степени промежуточный характер. Тем не менее, учитывая некоторые особенности величин $I_v(\lambda)$, можно высказать определенное суждение о форме спектра молекулы ArKr^* , по крайней мере, для некоторых из континуумов (3).

Для большей наглядности мы предпочли графическую форму представления результатов. При этом приведены зависимости $I_v(\lambda)$ только для трех из рассмотренных электронных переходов (3). На рис. 1–3 приведены $I_v(\lambda)$, рассчитанные по формуле (1) для переходов (3е), (3в), (3д) соответственно.

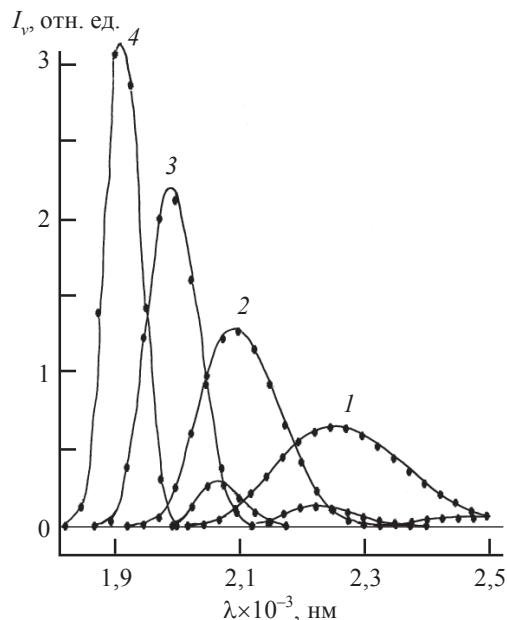


Рис. 1. Зависимости $I_v(\lambda)$ для перехода $1(\text{Kr}, 5p^3D_2) \rightarrow 1(\text{Kr}, 5s^1P_1)$. $v = 3$ (1), 4 (2), 5 (3), 6 (4).

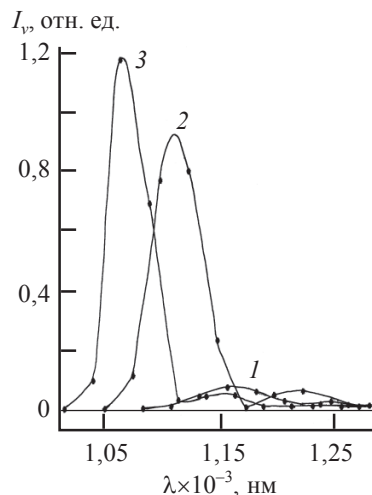


Рис. 2. Зависимости $I_v(\lambda)$ для перехода $1(\text{Kr}, 5p^3S_1) \rightarrow 1(\text{Kr}, 5s^3P_1)$. $v = 4$ (1), 5 (2), 6 (3).

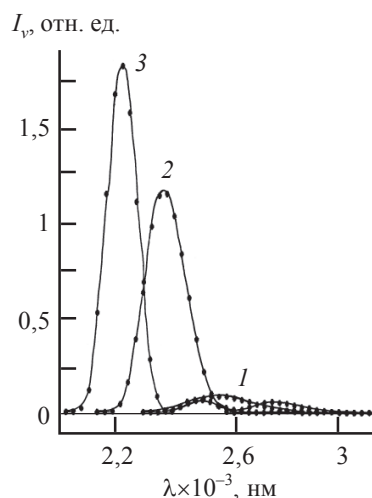


Рис. 3. Зависимости $I_v(\lambda)$ для перехода $1(\text{Kr}, 5p^3S_1) \rightarrow 1(\text{Kr}, 5s^1P_1)$. $v = 4$ (1), 5 (2), 6 (3).

Из рис. 1 легко видеть, что максимумы функций $I_\nu(\lambda)$ для электронного перехода (3е) плавно повышаются с ростом колебательного квантового числа ν , а сами функции заметно перекрываются. По этой причине, не зная коэффициентов C_ν из соотношения (4), вряд ли можно сказать что-либо определенное о форме континуума (3е). Примерно та же ситуация наблюдается для всех остальных переходов (3), исключая (3в) и (3д). Что касается двух последних переходов (рис. 2, 3), то максимумы функций $I_\nu(\lambda)$ при $\nu = 5, 6$ превосходят максимумы тех же функций при $\nu \leq 4$ более чем на порядок. Учитывая, что энергетический интервал $E(\nu = 6) - E(\nu = 4)$ для состояния 1 (Kr, $5p^3S_1$) составляет, согласно нашим расчетам, $\sim 0,0013$ ат. ед., вряд ли следует ожидать такой же большой разницы между соответствующими коэффициентами C_ν . Напомним, что при колебательной температуре T , равной, например, 10^3 К, величина kT (k – постоянная Больцмана) составляет $\sim 0,00317$ ат. ед. Что касается высоких колебательных уровней, то расчет функций $I_\nu(\lambda)$ для обсужда-

емых переходов (3в), (3д) при $\nu \geq 7$ показал, что как максимумы, так и ширины этих функций резко уменьшаются с ростом ν . Поэтому можно предположить, что форма континуумов (3в), (3д) определяется в основном величинами $I_\nu(\lambda)$ при $\nu = 5, 6$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимов Г.Н., Халлин Р., Крылов Б.Е. // Опт. и спектр. 2000. Т. 88. № 2. С. 210.
2. Petsalakis I.D., Theodorakopoulos G., Lieberman H.P., Buenker R.J. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 14. P. 6365.
3. Spiegelmann F., Gadea F.X., Castex M.C. // Chem. Phys. 1990. V. 145. P. 173.
4. Coolidge A.S., James H.M., Present R.D. // J. Chem. Phys. 1936. V. 4. № 3. P. 193.
5. Hajj F.Y. // J. Phys. B. 1980. V. 13. № 23. P. 4521.
6. Логинов А.В., Соловьева Г.С. // Опт. и спектр. 1987. Т. 63. В. 2. С. 449.