

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

АЛЕКСЕЕВА ОЛЬГА СЕРГЕЕВНА

**РАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АТОМОВ
С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ ТИПОМ СВЯЗИ УГЛОВЫХ МОМЕНТОВ**

Специальность 01.04.05 – Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2014

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном университете

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий сектором кафедры оптики СПбГУ
Девдариани Александр Зурабович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий кафедрой теоретической физики и
астрономии РГПУ им. А.И. Герцена
Беляев Андрей Константинович

доктор физико-математических наук, профессор
кафедры ОФиСЕ, заведующий лабораторией
«Фотофизика поверхности» центра «Информационные
оптические технологии» НИУ ИТМО
Вартанян Тигран Арменакович

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «09» октября 2014 г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета
Д 212.232.45 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-
Петербургском государственном университете по адресу: 198504, Санкт-Петербург,
Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1, Малый Конференц-зал физического факультета.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке имени М. Горького СПбГУ

Автореферат разослан « » _____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.232.45
доктор физико-математических наук

Сухомлинов В.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В настоящее время наблюдается рост теоретического и экспериментального интереса к исследованию так называемых ван-дер-ваальсовых молекул. Ван-дер-ваальсовы молекулы характеризуются малыми значениями энергий диссоциации (порядка $10 - 1000 \text{ см}^{-1}$), что затрудняло их экспериментальное исследование традиционными оптическими методами. Развитие методов лазерной спектроскопии (в частности, метода лазерно-индуцированной флюоресценции), а также техники охлаждения молекулярных пучков за счет адиабатического расширения при сверхзвуковом течении сделало возможным изучение слабо связанных молекулярных состояний таких систем и получение надежных данных по потенциалам взаимодействия в излучающих состояниях.

Практический интерес к этим системам обусловлен возможностью создания на их основе эффективных источников монохроматического излучения в ВУФ области. Спектроскопия тяжелых металлов (кадмий, ртуть) в атмосфере представляет собой актуальную задачу экологии.

С теоретической точки зрения ван-дер-ваальсовы молекулы являются удобным объектом для изучения взаимодействия атомов в различных областях межъядерного расстояния. В настоящее время достаточно хорошо исследовано дальнедействующее (дисперсионное) взаимодействие между атомами. В то же время взаимодействие в области расстояний, сравнимых с радиусом орбиты возбужденного электрона, остается актуальной задачей. Надежные данные по потенциалам взаимодействия в областях малых и средних межатомных расстояний (порядка $R = (6 \div 8) a_0$) необходимы для рассмотрения различных элементарных процессов в низкотемпературной плазме (таких как, например, тушение возбужденных метастабильных состояний, уширение спектральных линий, столкновительно-индуцированное излучение и поглощение и т.д.). Понимание механизмов взаимодействия в простейших ван-дер-ваальсовых молекулах позволяет

перейти к количественному изучению более сложных комплексов (кластеров).

Цели диссертационной работы

Целью данной работы является развитие полуэмпирических методов расчета в применении к взаимодействию возбужденных атомов металлов второй группы с атомами инертных газов в основном состоянии, а также процессам несимметричных столкновений атомов инертных газов друг с другом.

Методология и методы исследования, достоверность результатов

В работе рассматривается взаимодействие атомов тяжелых металлов с атомами тяжелых инертных газов, при этом используются полуэмпирические методы исследования (метод эффективного гамильтониана и полуэмпирический метод анализа квазимолекулярных термов). Развитие полуэмпирических методов на сегодняшний день представляется перспективным, т.к. они позволяют получить надежную информацию об энергетических термах и дипольных моментах переходов для систем с промежуточным типом связи угловых моментов, не прибегая к дорогостоящим квантовохимическим расчетам *ab initio*.

Достоверность результатов подтверждается, в частности, хорошим согласием рассчитанных спектров поглощения смесей $Kr^* + He$, $Xe^* + He$ с данными эксперимента, полученными с помощью синхротронного излучения. Хорошее согласие в доступной для сравнения области межатомных расстояний наблюдается и при сопоставлении полученных полуэмпирических потенциалов взаимодействия с результатами *ab initio* расчетов.

Положения, выносимые на защиту

1. Полуэмпирический расчет квазимолекулярных термов систем $Cd(5s5p) + Kr$ и $Cd(5s5p) + Ar$.
2. Расчет процессов квазимолекулярного поглощения и излучения вблизи запрещенной атомной линии $Cd(5^1S_0 - 5^3P_2)$ и констант скорости

- радиационного тушения метастабильного состояния $\text{Cd}(5^3P_2)$, индуцированных столкновениями с атомами инертных газов (Kr, Ar) в основном состоянии.
3. Расчет радиационных времен жизни состояний $v' 1(^3P_2)$ и вероятностей $A(v', v'')$ переходов $v' 1(^3P_2) - v'' 0^+(^1S_0)$ в зависимости от значений колебательного квантового числа v' для систем CdAr, CgKr, HgAr, HgKr, HgXe.
 4. Расчет процессов квазимолекулярного поглощения в смесях $\text{Xe}^* + \text{He}$, $\text{Kr}^* + \text{He}$ и сравнение полученных результатов с экспериментом.

Научная новизна

1. Впервые процедура восстановления потенциалов взаимодействия систем CdKr, CdAr, проводимая в рамках метода эффективного гамильтониана и полуэмпирического метода анализа квазимолекулярных термов, выполнена с использованием экспериментальных данных для четырех (двух триплетных $0^+(^3P_1)$ и $1(^3P_1)$ и двух синглетных $0^+(^1P_1)$ и $1(^1P_1)$) излучающих состояний. Полученные при этом результаты сравниваются с имеющимися в литературе результатами *ab initio* расчетов.
2. Впервые на основе полуэмпирических потенциалов взаимодействия вычислены спектры поглощения и излучения смесей паров кадмия и атомов инертных газов (Kr, Ar) вблизи запрещенной атомной линии $\text{Cd}(5^1S_0 - 5^3P_2)$, а также константы скорости процесса радиационного тушения метастабильного состояния $\text{Cd}(5^3P_2)$ в столкновениях с атомами инертных газов (Kr, Ar).
3. Впервые вычислены времена жизни колебательных состояний $v' 1(^3P_2)$ и вероятности $A(v', v'')$ переходов $v' 1(^3P_2) - v'' 0^+(^1S_0)$ для систем CdAr, CdKr, HgAr, HgKr, HgXe. Полученные результаты

сравниваются с временами жизни метастабильных состояний 3P_2 атомов Cd, Hg.

4. Впервые вычислены спектры поглощения в смесях $Kr^* + He$, $He^* + He$. Результаты вычислений сравниваются с данными эксперимента.

Практическая значимость работы

Развиваемые в работе полуэмпирические методы позволяют получать надежные результаты для квазимолекулярных термов многоэлектронных систем с промежуточным типом связи угловых моментов, избегая трудоемких неэмпирических расчетов. Используемые методы за счет их простоты могут найти применение и дальнейшее развитие в расчетах более сложных систем, например, кластеров. Вычисленные термы и вероятности переходов могут служить основой для рассмотрения различных элементарных процессов, играющих важную роль в газовых средах и низкотемпературной плазме.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на следующих международных конференциях: 21th International Conference on Spectral Line Shapes (Санкт-Петербург, Россия, 2012), 20th International Conference on Spectral Line Shapes (St. John's, Canada, 2010), Atmosphere, Ionosphere, Safety: AIS-2008 (Калининград, Россия, 2008), XXV International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (Freiburg, Germany, 2007), European Conference on Atoms Molecules and Photons IX (Heraklion, Crete, Greece, 2007), International seminar on Quasi-molecular Absorption/Radiative Processes in Astrophysics and Laboratories (QMARPAL) (Санкт-Петербург, Россия, 2007).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 13 работ, из них 4 статьи в иностранных журналах, включенных в международные базы цитирования, 1 статья в российском журнале, входящем в перечень ВАК.

Личный вклад автора

Положения, выносимые на защиту, отражают личный вклад автора в работу. Постановка целей и задач диссертационной работы, а также подготовка публикаций выполнены совместно с д.ф.-м.н. Девдариани А.З., к.ф.-м.н. Загребиным А.Л. и к.ф.-м.н. Ледневым М.Г.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованной литературы, включающего 83 наименования. Работа содержит 84 страницы, 21 рисунок, 12 таблиц, 2 приложения.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи, научная новизна, а также положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена расчету полуэмпирических потенциалов взаимодействия систем CdAr, CdKr. Приведено обоснование выбранных методов расчета. Для восстановления потенциалов взаимодействия атомов кадмия с атомами инертных газов (Ar, Kr) использовались метод эффективного гамильтониана и полуэмпирический метод анализа квазимолекулярных термов. При этом впервые процедура восстановления производилась с использованием экспериментальных данных не только для триплетных ($0^+(^3P_1)$ и $1(^3P_1)$), но и для синглетных ($0^+(^1P_1)$ и $1(^1P_1)$) излучающих состояний. Выполнено сравнение восстановленных потенциалов с имеющимися результатами *ab initio* расчетов для состояния $1(^3P_2)$.

Матрица эффективного гамильтониана строится в базисе квазимолекулярных волновых функций $|^{1,3}P_J\Omega_{ic}\rangle$ (Ω - проекция полного электронного момента на межъядерную ось) промежуточного типа связи угловых моментов, которые представляют собой произведения атомных волновых функций $|^{1,3}P_J\Omega_{ic}\rangle = |M(^{1,3}P_J\Omega)\rangle_{ic}^{at} |RG(^1S_0)\rangle$ (M – атом металла Π

группы, RG – атом инертного газа). Атомная волновая функция промежуточного типа связи $\left| M(1,3P_J\Omega) \right\rangle_{ic}^{at}$ строится в виде линейной комбинации волновых функций, соответствующих LS-связи.

Полученные полуэмпирические квазимолекулярные термы для триплетных состояний 3P_2 систем CdAr и CdKr приведены на рис. 1, 2. Параметры аппроксимирующих потенциалов Морзе для состояния $1(^3P_2)$ сведены в таблицу 1.

Таблица 1.

Параметры потенциалов Морзе для состояния $1(^3P_2)$ молекул CdAr и CdKr

	CdKr	CdAr
R_e , а.е.	9.25	9.50
D_e , см^{-1}	108	57
ω_e , см^{-1}	10.7	11.8

Сравнение полученных потенциалов взаимодействия с результатами *ab initio* расчетов [1] для состояний $1(^3P_2)$ для CdKr и CdAr приводится на рисунках 3 и 4.

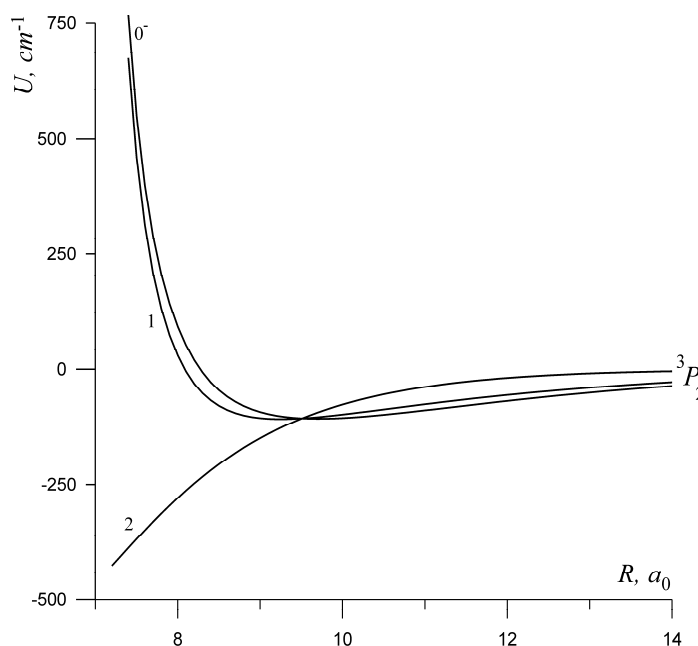


Рис. 1. Полуэмпирические квазимолекулярные термы системы Cd(5s5p) + Kr в состояниях $\Omega = 0^-, 1, 2 (^3P_2)$

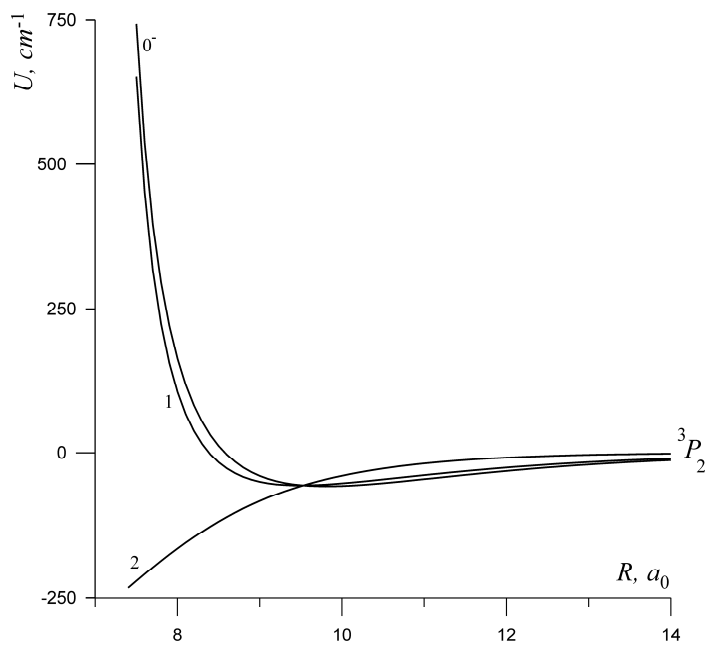


Рис. 2. Полуэмпирические квазимолекулярные термы системы $\text{Cd}(5s5p) + \text{Ag}$ в состояниях $\Omega = 0^-, 1, 2$ (3P_2)

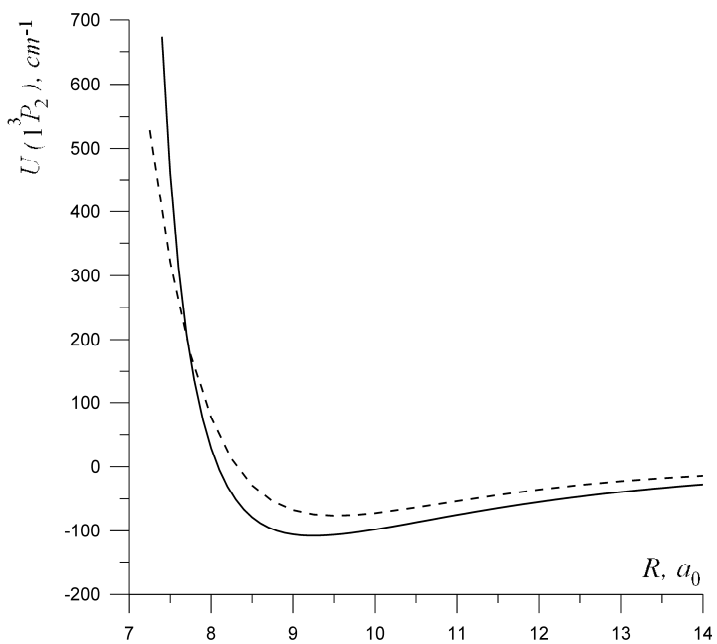


Рис. 3. Полуэмпирический потенциал взаимодействия (сплошная кривая) и результаты *ab initio* расчетов [1] (пунктирная кривая) для $\text{Cd}(5s5p) + \text{Kr}$ в состоянии $\Omega = 1$ (3P_2)

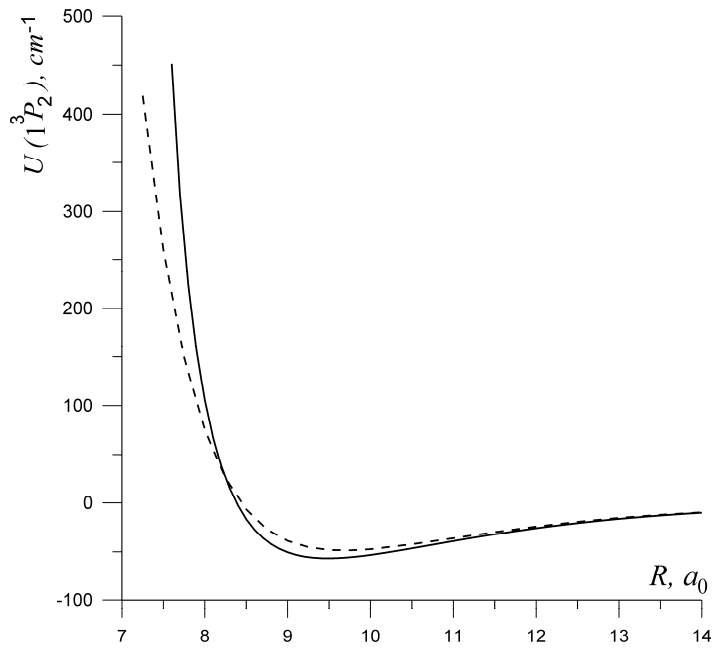


Рис. 4. Полуэмпирический потенциал взаимодействия (сплошная кривая) и результаты *ab initio* расчетов [1] (пунктирная кривая) для $\text{Cd}(5s5p) + \text{Kr}$ в состоянии $\Omega = 1 ({}^3P_2)$

Во второй главе рассматриваются процессы радиационного распада метастабильного состояния при столкновениях атомов кадмия $\text{Cd} (5({}^3P_2))$ с атомами инертных газов (Kr и Ar), в рамках квазистатического приближения вычисляются спектры поглощения и излучения смесей паров кадмия и атомов инертных газов (Kr, Ar) вблизи запрещенной атомной линии $\text{Cd} (5^1S_0 - 5^3P_2)$.

На основе полученных в главе 1 полуэмпирических потенциалов взаимодействия вычисляются вероятности $\Gamma(\Omega({}^3P_J), R)$ квазимолекулярных радиационных переходов $\Omega({}^3P_J) \rightarrow 0^+({}^1S_0)$. Радиационное тушение метастабильного состояния 3P_2 связано со снятием запрета на излучательный переход $1({}^3P_2) \rightarrow 0^+({}^1S_0)$ вследствие межатомного взаимодействия, приводящего к включению в адиабатическую квазимолекулярную функцию состояния $\Omega = 1({}^3P_2)$ волновых функций резонансных состояний $|{}^{1,3}P_1 1\rangle$. Для вычисления вероятностей квазимолекулярных радиационных переходов в адиабатических волновых функциях выделяется вклад функции $|{}^1P_1 1_{LS}\rangle$, так

как в соответствующем атомном LS -типу связи молекулярном базисе только для состояний ${}^1P_1 0_{LS}^+$ и ${}^1P_1 1_{LS}$ отличны от нуля дипольные моменты переходов в основное состояние.

Адиабатические квазимолекулярные волновые функции $|\Omega({}^3P_J)\rangle$ (собственные функции оператора эффективного гамильтониана) являются линейными комбинациями функций $|{}^{1,3}P_J \Omega_{ic}\rangle$, которые, в свою очередь, представляют собой линейные комбинации произведений атомных волновых функций атомов кадмия, соответствующих LS -связи (с коэффициентами разложения a , b), и волновых функций атома инертного газа (Ar, Kr). Коэффициенты разложения $c_i(R)$ адиабатических волновых функций $|\Omega({}^3P_J)\rangle$ по функциям $|{}^{1,3}P_J \Omega_{ic}\rangle$ определяются в результате диагонализации матрицы эффективного гамильтониана. Вероятности квазимолекулярных радиационных переходов $\Gamma(\Omega({}^3P_J), R)$ могут быть выражены через амплитуды разложения волновых функций $c_i(R)$, a , b и экспериментальную вероятность $\Gamma({}^3P_1)$ атомного перехода ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$.

На рисунках 5, 6 для CdKr и CdAr приводятся потенциалы взаимодействия в возбужденном ($1({}^3P_2)$) и основном состояниях, а также разностный потенциал и вычисленные приведенные радиационные ширины $\gamma(1({}^3P_2), R)$, характеризующие отношение квадрата дипольного момента квазимолекулярного перехода к квадрату дипольного момента атомного перехода ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$.

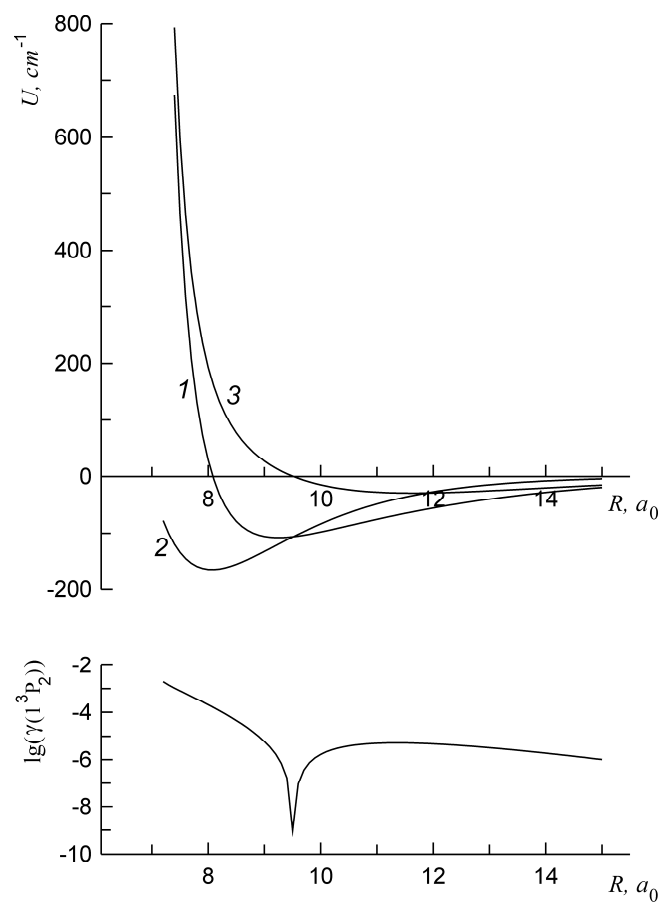


Рис 5. Потенциалы взаимодействия U^* (1^3P_2) (кривая 1), U_0 ($0^+ (1S_0)$) (кривая 2, [2])

в возбужденном и основном состояниях соответственно,

разностный потенциал $\Delta U = U^* - U_0$ (кривая 3) (верхняя панель),

а также приведенная ширина $\lg \gamma(1^3P_2, R)$ (нижняя панель) для CdKг

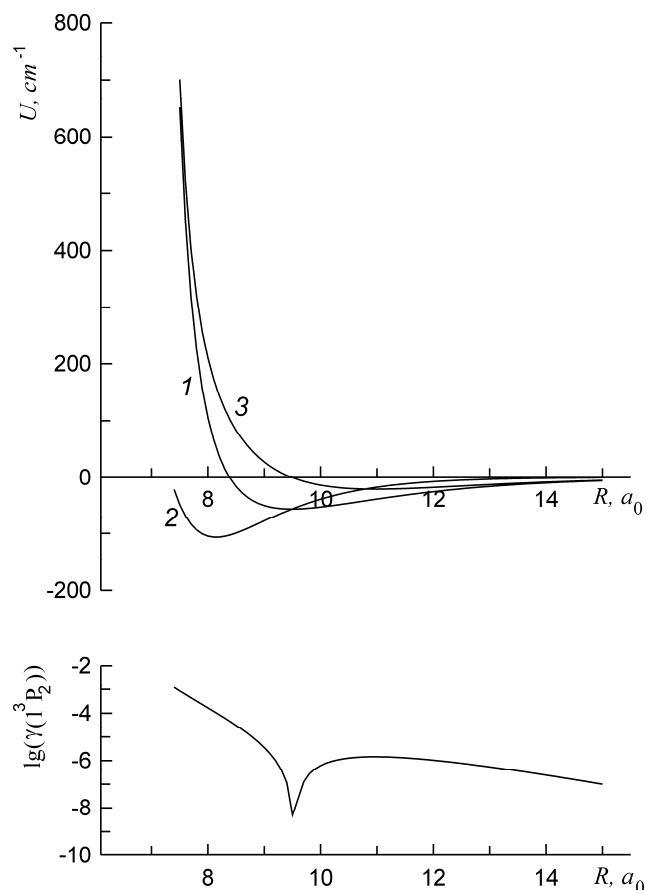


Рис 6. Потенциалы взаимодействия $U^*(1^3P_2)$ (кривая 1), $U_0(0^+(^1S_0))$ (кривая 2, [3])

в возбужденном и основном состояниях соответственно,

разностный потенциал $\Delta U = U^* - U_0$ (кривая 3) (верхняя панель),

а также приведенная ширина $\lg \gamma(1(^3P_2), R)$ (нижняя панель) для CdAg

На графиках зависимостей $\lg \gamma(1(^3P_2), R)$ наблюдаются резкие минимумы, связанные с изменением знака дипольного момента и, соответственно, обращением в нуль вероятности радиационного перехода $\Gamma(1(^3P_2), R)$.

Полученным результатам для вероятностей переходов можно доверять в тех областях межатомных расстояний, для которых были получены экспериментальные потенциалы взаимодействия, использованные при расчете в главе 1. В частности, при проведении полуэмпирической процедуры восстановления потенциалов использовался потенциал взаимодействия в состоянии $0^+(^1P_1)$ для молекулы CdKr, определенный в

области межатомных расстояний $R = (7.2 \div 9.5)a_0$. Как видно из рисунка 5 для процессов радиационного тушения состояния $1(^3P_2)$ наиболее существенна область именно таких значений межатомных расстояний.

На основе полученных полуэмпирических потенциалов взаимодействия и вероятностей $\Gamma(\Omega(^3P_J), R)$ квазимолекулярных радиационных переходов $\Omega(^3P_J) \rightarrow 0^+(^1S_0)$ рассматриваются процессы квазимолекулярного поглощения и излучения смеси паров кадмия и атомов инертных газов (Kr, Ar) вблизи запрещенной атомной линии Cd ($5^1S_0 - 5^3P_2$), вычисляются спектральное распределение коэффициента поглощения, спектр излучения и константа скорости процесса радиационного тушения метастабильного состояния. Как видно из результатов, полученных в главе 1, глубины потенциальных ям состояний $1(^3P_2)$ молекул CdKr, CdAr удовлетворяют условию $D_e \ll kT$ при $T \geq 300$ К. В этом случае связанные состояния заселены относительно мало, и основную роль играют свободно-свободные переходы. Также в области потенциальных ям вероятности соответствующих квазимолекулярных переходов малы, поэтому, основное значение имеют переходы в окрестности классических точек поворота. Из анализа рис. 5, 6 следует, что переходы в длинноволновой (по отношению к запрещенной атомной линии) области происходят при межатомных расстояниях $R > 9a_0$, но в данном диапазоне расстояний вероятность радиационных переходов мала, соответственно, далее рассматривается только коротковолновая (по отношению к запрещенной атомной линии) область спектра. В указанных условиях спектральное распределение коэффициента поглощения $K_{abs}(T, \Delta\omega)$ и спектральное распределение излучаемых фотонов, нормированное условием $\int I(T, \Delta\omega) d\omega = 1$, определяются в рамках хорошо известного квазистатического приближения. Результаты расчетов коэффициента поглощения и спектра излучения для температур $T = 300$ К и $T = 700$ К

приводятся на рис. 7, 8. Результаты расчетов для константы скорости процесса радиационного тушения метастабильного состояния приводятся в таблице 2. Данная константа является интегральной (по спектру) характеристикой.

Таблица 2

Константа скорости $K(T)$ (в $10^{-18} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$) радиационного тушения метастабильного состояния при столкновениях $\text{Cd}(^3P_2)$ с атомами Кг и Аг в основном состоянии

	Т, К	
	300	700
CdKr	2.4	3.3
CdAr	1.1	1.9

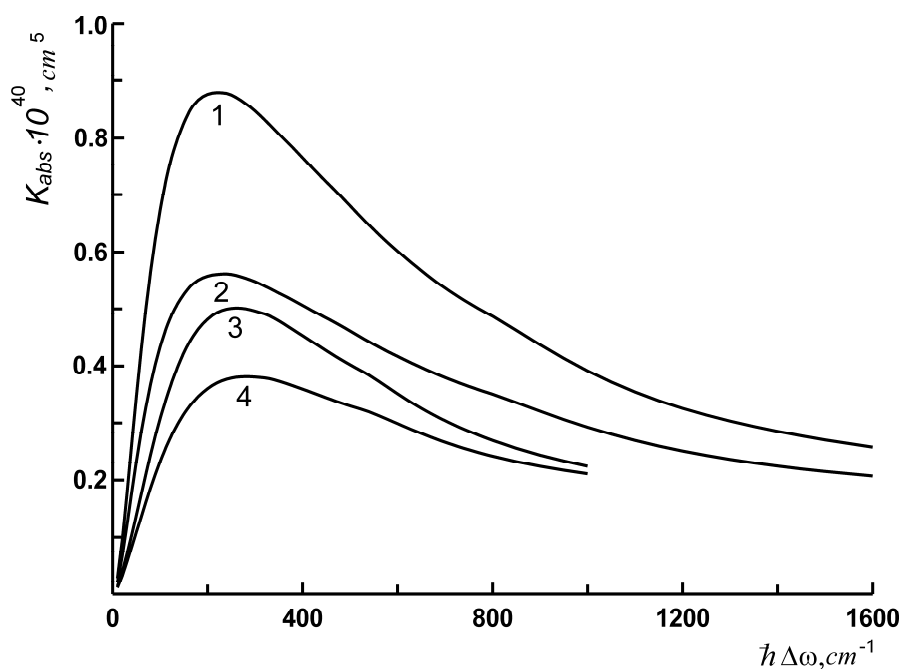


Рис. 7. Спектральное распределение коэффициента поглощения смеси паров Cd с атомами Кг и Аг вблизи запрещенной атомной линии Cd ($5^1S_0 - 5^3P_2$) для температур $T = 300$ К (кривая 1 для Кг и кривая 3 для Аг) и $T = 700$ К (кривая 2 для Кг и кривая 4 для Аг)

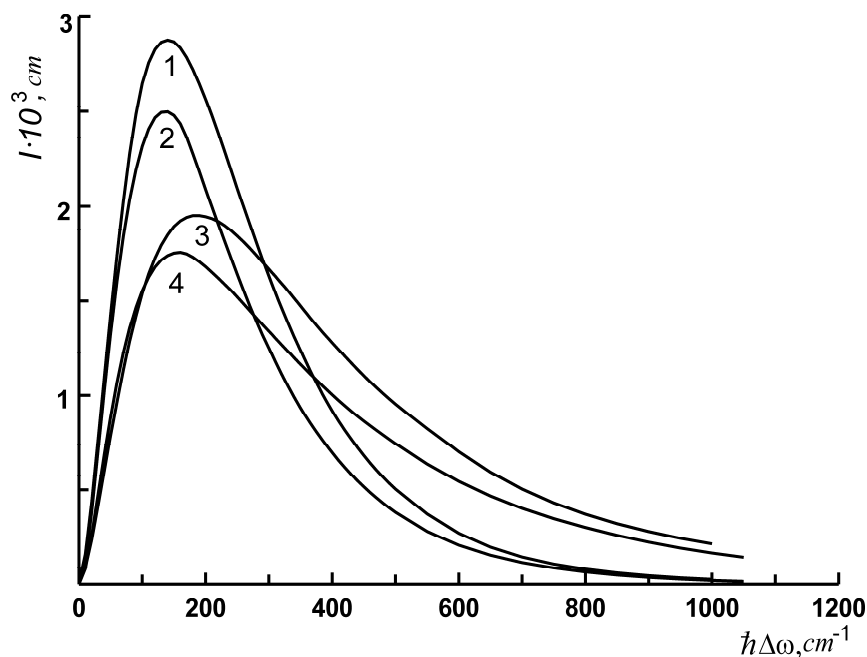


Рис. 8. Нормированный спектр излучения смеси паров Cd с атомами Kr и Ar вблизи запрещенной атомной линии Cd ($5^1S_0 - 5^3P_2$) для температур $T = 300$ К (кривая 1 для Kr и кривая 3 для Ar) и $T = 700$ К (кривая 2 для Kr и кривая 4 для Ar)

Как видно из результатов вычислений с ростом температуры максимумы спектральных распределений при поглощении и излучении смещаются медленно в коротковолновую область, уменьшаясь вместе с тем по величине. Согласно проведенным вычислениям наибольший вклад в излучение смеси паров Cd с атомами Kr, Ar вблизи запрещенной атомной линии дают радиационные квазимолекулярные переходы в области наибольшего сближения атомов в процессе столкновения, т.е. спектр формируется в основном за счет столкновительно-индуцированного тушения атомного метастабильного состояния. Спектр поглощения, как и излучения, представляет собой сплошную полосу. Процесс поглощения наиболее эффективно протекает в коротковолновой (по отношению к запрещенной атомной линии) области, приводя к селективному заселению метастабильного состояния Cd(3P_2).

В третьей главе вычисляются радиационные времена жизни связанных состояний $v' 1(^3P_2)$ и вероятности $A(v', v'')$ переходов

$v' 1(^3P_2) - v'' 0(^1S_0)$ как функции колебательного квантового числа для молекул CdAr, CdKr, HgAr, HgKr, HgXe. Расчет радиационных времен жизни производится по формуле $\tau^{-1}(v') = \langle v' | \Gamma(1(^3P_2), R) | v' \rangle$, где $|v'\rangle$ - волновая функция колебательного состояния, в качестве которой используется соответствующая функция для потенциала Морзе. Данная формула применима с учетом близости частот переходов $v' 1(^3P_2) - v'' 0(^1S_0)$ к частоте запрещенного атомного перехода $6^3P_2 - 6^1S_0$, что позволяет при вычислении вероятностей молекулярных переходов не учитывать зависимость частоты перехода от межатомного расстояния, считать ее постоянной и равной частоте перехода $6^3P_2 - 6^1S_0$. Расчеты проводились для нижних колебательных состояний, для которых аппроксимация потенциалов взаимодействия потенциалом Морзе наиболее адекватна. При вычислении радиационных времен жизни и вероятностей переходов для молекул HgAr, HgKr, HgXe были использованы потенциалы взаимодействия, полученные в работах [4-5].

Результаты расчетов сведены в таблицы 3, 4, 5.

Таблица 3

Вероятности $A(v', v'')$ (в с^{-1}) переходов $v' 1(^3P_2) - v'' 0(^1S_0)$ и радиационные времена жизни $\tau(v')$ (в с)

$v' 1(^3P_2)$ состояний CdAr и CdKr

		$A(v', v'')$						$\tau(v')$	
		0	1	2	3	4	5	0	1
Ar	0	75	100	4	50	35	0	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$
	1	240	215	7	0.3	110	60		
Kr	0	110	320	240	20	30	40	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-4}$
	1	410	750	240	0.7	2.4	75		

Таблица 4

Радиационные времена жизни $\tau(v')$ (в 10^{-6} с) состояний $v'1(^3P_2)$
молекул HgXe, HgKr, HgAr

v'	HgXe	HgKr	HgAr
0	150	206	790
1	95	154	520
2	67	130	440
3	56	116	430
4	49	109	
5	44	106	

Таблица 5

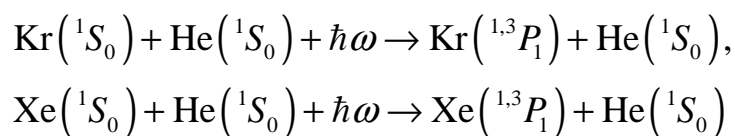
Вероятности $A(v',v'')$ (в s^{-1}) переходов $v'1(^3P_2) - v''0(^1S_0)$

RG	Xe					
$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5
0	140	670	1765	3420	5545	7580
1	910	3090	5690	7520	7920	6970
2	2190	4500	4400	2410	530	20
3	2380	1950	190	440	2130	3240
4	1040	20	920	1850	1040	70
5	75	270	690	30	480	1440

RG	Kr					
$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5
0	15	80	210	410	660	940
1	190	700	1470	2320	3040	3520
2	820	2140	3150	3400	3010	2290
3	1670	2460	1780	700	80	45
4	1560	670	0.1	430	1080	1290
5	540	45	730	770	280	4
RG	Ar					
$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5
0	90	280	500	670	-	-
1	410	900	1160	1140	-	-
2	555	635	365	120	-	-
3	200	20	40	170	-	-
4	0	40	100	50	-	-
5	20	2	0	25	-	-

Для сравнения время жизни метастабильного состояния $\text{Cd}(5^3P_2)$ составляет 130 с, а метастабильного состояния $\text{Hg}(6^3P_2)$ - 6.5 с [6].

В четвертой главе на основе потенциалов взаимодействия возбужденных атомов Kr и Xe с атомами He в основном состоянии, полученных в рамках метода псевдопотенциала в работах [7, 8, 9], рассматриваются процессы квазимолекулярного поглощения в смесях Kr^*+He и Xe^*+He . Результаты вычислений спектральных распределений коэффициентов поглощения для переходов



при температуре $T = 300$ К сравниваются с данными эксперимента. Экспериментальное измерение спектра поглощения смесей $\text{Kr}^* + \text{He}$, $\text{Xe}^* + \text{He}$ было проведено Алексеевым В.А. [10] с использованием перестраиваемого синхротронного излучения на оборудовании BESSY в условиях газовой ячейки при концентрациях Kr (Xe) и He порядка 10^{16} и 10^{19} cm^{-3} соответственно.

Результаты вычислений представлены на рис. 9, 10.

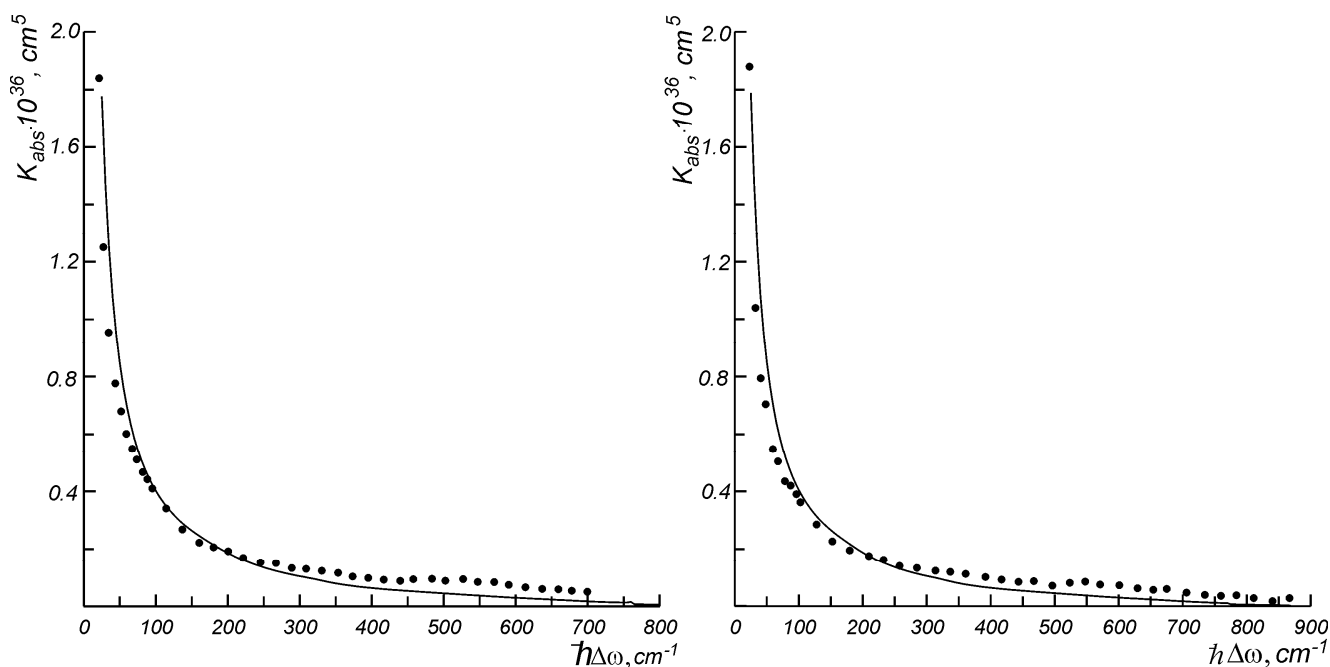


Рис. 9. Спектральное распределение коэффициента поглощения для переходов $\text{Kr}(^1S_0 - ^3P_1)$ (слева) и $\text{Kr}(^1S_0 - ^1P_1)$ (справа) при температуре $T = 300$ К. Сплошные линии соответствуют результатам вычислений, точки – экспериментальным значениям

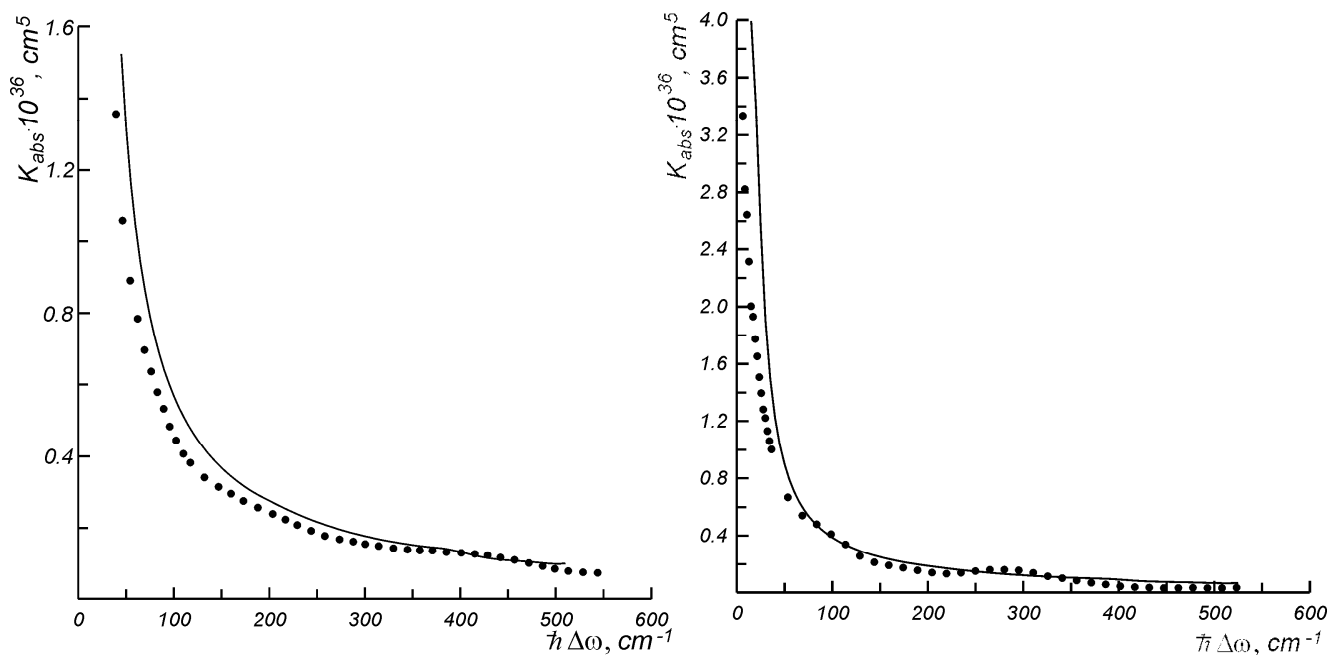


Рис. 10. Спектральное распределение коэффициента поглощения для переходов $\text{Xe}(^1S_0 - ^3P_1)$ (слева) и $\text{Xe}(^1S_0 - ^1P_1)$ (справа) при температуре $T = 300$ К. Сплошные линии соответствуют результатам вычислений, точки – экспериментальным значениям

Как видно из рис. 9, 10 результаты вычислений коэффициента поглощения для смеси $\text{Kr}^*\text{-He}$ хорошо согласуются с экспериментальными данными. Согласие с экспериментом для смеси $\text{Xe}^*\text{-He}$ также удовлетворительное, но хуже, что может быть связано с взаимодействием с близко лежащими состояниями конфигурации $\text{Xe}(5p^5 6p) + \text{He}$.

В заключении обобщены основные результаты и изложены выводы.

В работе были выполнены следующие задачи:

1. На основе имеющихся экспериментальных данных в рамках метода эффективного гамильтониана и метода полуэмпирического анализа квазимолекулярных термов выполнен расчет потенциалов взаимодействия возбужденных атомов кадмия с атомами инертных газов (Ar, Kr) в основном состоянии. Впервые в расчете использовались экспериментальные потенциалы взаимодействия для четырех излучающих состояний. Полученные результаты

- сравниваются с результатами *ab initio* расчетов [1] для состояния $1({}^3P_2)$.
2. Выполнен расчет вероятностей $\Gamma(1({}^3P_2), R)$ квазимолекулярных переходов $1({}^3P_2) \rightarrow 0^+({}^1S_0)$ и приведенных радиационных ширин $\gamma(1({}^3P_2), R)$ для систем $\text{Cd}(5s5p) + \text{Ar}$, $\text{Cd}(5s5p) + \text{Kr}$.
 3. На основе вычисленных потенциалов взаимодействия и вероятностей квазимолекулярных переходов выполнен расчет процессов квазимолекулярного поглощения и излучения смесей паров кадмия и атомов инертных газов (Kr , Ar) вблизи запрещенной атомной линии $\text{Cd} (5^1S_0 - 5^3P_2)$. В рамках квазистатического приближения вычислены спектральное распределение коэффициента поглощения, спектр излучения и константа скорости процесса радиационного тушения метастабильного состояния $1({}^3P_2)$ для систем CdKr , CdAr .
 4. С использованием потенциалов взаимодействия и вероятностей квазимолекулярных переходов, вычисленных для систем CdAr , CdKr в данной работе, а также полученных для систем HgAr , HgKr , HgXe в работах [4-5], впервые выполнен расчет радиационных времен жизни состояний $v' 1({}^3P_2)$ и вероятностей $A(v', v'')$ переходов $v' 1({}^3P_2) - v'' 0^+({}^1S_0)$ как функции зависимости от колебательного квантового числа для систем CdAr , CdKr , HgAr , HgKr , HgXe .
 5. С использованием потенциалов взаимодействия, полученных в рамках метода псевдопотенциала в работах [7, 8, 9], выполнен теоретический анализ процессов квазимолекулярного поглощения близи резонансных линий атомов криптона и ксенона, индуцированных столкновениями с атомами гелия. В рамках квазистатического приближения вычислены спектральные распределения коэффициентов поглощения. Проведено сравнение полученных результатов с данными эксперимента.

Цитированная литература

1. M. Strojecki, M. Krośnicki, M. Łukomski, J. Koperski. Excitation spectra of CdRg (Rg = He, Ne, Xe) complexes recorded at the $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ transition: from the heaviest CdXe to the lightest CdHe // Chem. Phys. Lett. – 2009. – 471. – p. 29-35. <http://iftia9.univ.gda.pl/~kroch/potentials.html>
2. J. Koperski, M. Łukomski, M. Czajkowski. Laser spectroscopy of CdKr molecules in ultraviolet region // Spectrochim. Acta A. – 2002. – 58. – p. 2709-2724.
3. D.J. Funk, A. Kvaran, W.H. Breckenridge. Spectroscopic characterization of the lowest singlet states of CdNe, CdAr, and CdKr // J. Chem. Phys. – 1989. – 90. – p.2915.
4. Загребин А.Л., Леднев М.Г. Полуэмпирические потенциалы взаимодействия метастабильных атомов $Hg(6^3P_{0,2})$ с атомами инертных газов // Оптика и спектроскопия. – 1995. – т. 78 (№ 2). – с. 183 – 192.
5. Загребин А.Л., Леднев М.Г. Полуэмпирические вероятности радиационных квазимолекулярных переходов $Hg(6^3P_{1,2}) + X(^1S_0) \rightarrow Hg(6^1S_0) + X(^1S_0) + \hbar\omega$, $X = He, Ne, Ar, Kr, Xe$. // Оптика и спектроскопия. – 1995. – т. 78 (№ 5). – с. 758 – 769.
6. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов: справочник. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 344 с.
7. Загребин А.Л., Павловская Н.А. Взаимодействие атомов Ne(3s), Ar(4s), Kr(5s), Xe(6s) + He. Диффузия возбужденных атомов в смесях инертных газов с неоном // Оптика и спектроскопия. – 1987. – т. 62 (№ 1). – с. 27-33.
8. Загребин А.Л., Павловская Н.А. Столкновительно-индуцированный сателлит запрещенной линии $Xe5p^56s^3P_2 - 5p^61S_0$ (149.1 нм) в неооне // Оптика и Спектроскопия. – 1988. – т. 64 (№ 4). – с. 737 - 744.
9. Загребин А.Л., Павловская Н.А. Столкновительные сателлиты запрещенных линий $^3P_2 - ^1S_0$ атомов Ar, Kr, Xe в гелии и неооне // Оптика и Спектроскопия. – 1989. – т. 66 (№ 5). – с. 996-1001.
10. Alekseeva O., Alekseev V., Devdariani A., Lednev M., Zagrebin A. Quasimolecular absorption of Xe+He and Kr+He collision pairs // 20th International Conference on Spectral Line Shapes (20th ICSLS, St. John's, Newfoundland, Canada). - AIP Conference Proceedings, 1290. – Melville, New York. – 2010. – p.231-234.

Список публикаций по теме диссертации

А) в российских и зарубежных рецензируемых журналах:

1. Алексеева О.С., Девдариани А.З., Загребин А.Л., Леднев М.Г. Радиационные времена жизни состояний $v' 1(^3P_2)$ молекул HgAr, HgKr, HgXe и вероятности $A(v', v'')$ переходов $v' 1(^3P_2) - v'' 0^+(^1S_0)$ // Химическая физика. – 2011. – т. 30 (№ 11). – с. 73-78.
2. Alekseeva O.S., Devdariani A.Z., Lednev M.G., Zagrebina A.L. The radiative processes induced by interaction of metastable Cd (5^3P_2) atoms with Ar and Kr atoms // Chemical Physics Letters. – 2013. – 572. – p. 141-145.

Б) в трудах международных конференций:

1. Alekseeva O.S., Lednev M.G., Zagrebina A.L. The semiempirical potential energy curves of the Cd ($5^3P_{0, 2}$)-Kr systems and radiative deexcitation of Cd (5^3P_2) metastable state in the Cd (5^3P_2)+Kr collisions // Abstracts of contributed papers, International seminar on Quasi-molecular Absorption/Radiative Processes in Astrophysics and Laboratories (QMARPAL, Санкт-Петербург). – 2007. – p. 3.
2. Alekseeva O.S., Devdariani A.Z., Lednev M.G., Zagrebina A.L., Long-lived $^3c(v')$ states of the HgAr, HgKr and HgXe van der Waals molecules // Europhysics Conference Abstracts, European Conference on Atoms Molecules and Photons (ECAMP) IX (Heraklion, Crete, 2007). – 2007. – p. 617.
3. Alekseeva O.S., Devdariani A.Z., Lednev M.G., Zagrebina A.L., The Cd(5^3P_1)-Kr interaction potentials // European Conference on Atoms Molecules and Photons (ECAMP) IX (Heraklion, Crete, 2007). – 2007. – p. 618.
4. Alekseeva O.S., Lednev M.G., Zagrebina A.L. The Cd(5^3P_1)-Kr interaction potential curves and radiative deexcitation of the Cd(5^3P_2) metastable state in Cd*+Kr thermal collisions // Abstracts of XXV International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC) (Freiburg, 2007). – 2007. - Th086.
5. Alekseeva O.S., Devdariani A.Z., Lednev M.G., Zagrebina A.L. Long-lived states of the Hg(6^3P_2) - Ar, Kr, He molecules // Abstracts of Atmosphere, Ionosphere, Safety: AIS-2008, Калининград. – 2008. – p. 202-203.
6. Alekseeva O., Alekseev V., Devdariani A., Lednev M., Zagrebina A. Quasimolecular absorption of Xe+He and Kr+He collision pairs // 20th International Conference on

- Spectral Line Shapes (20th ICSLS, St. John's, Newfoundland, Canada). - AIP Conference Proceedings, 1290. – Melville, New York. – 2010. – p.231-234.
7. Alekseeva O., Alekseev V., Devdariani A., Lednev M., Zagrebin A. Spectra of optical excitation of Xe in collisions with He atoms // European Conference on Atoms Molecules and Photons (ECAMP) X (Salamanka, Spain, 2010). – 2010.
 8. Alekseeva O.S., Devdariani A.Z., Lednev M.G., Zagrebin A.L. Quasimolecular absorption and emission in Cd + Ar and Kr collisions // 21th International Conference on Spectral Line Shapes (21th ICSLS, Saint-Petersurg). – VVM Publishing Ltd. – 2012. – p. 18.
 9. Alekseeva O.S., Devdariani A.Z., Lednev M.G., Zagrebin A.L. The probabilities of the $v' 1(^3P_2) - v'' 0^+(^1S_0)$ transitions and the radiative lifetimes of the $v' 1(^3P_2)$ states of the CdAr and CdKr molecules // 21th International Conference on Spectral Line Shapes (21th ICSLS, Saint-Petersurg). – VVM Publishing Ltd. – 2012. – p. 43.
 10. Alekseeva O.S., Devdariani A.Z., Lednev M.G., Zagrebin A.L. The probabilities of the $v' 1(^3P_2) - v'' 0^+(^1S_0)$ transitions and the radiative lifetimes of the $v' 1(^3P_2)$ states of the CdAr and CdKr molecules // Journal of Physics: Conference Series, 397. – 2012. – 012034.
 11. Alekseeva O.S., Devdariani A.Z., Lednev M.G., Zagrebin A.L. Quasimolecular absorption and emission near the forbidden atomic line Cd ($5^3P_2 - 5^1S_0$) in Cd + Ar // Journal of Physics: Conference Series, 397. – 2012. – 012031.