

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

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор
А.З. Девдариани

Санкт-Петербург

2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА КВАЗИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ТЕРМОВ.....	9
1.1. Введение.....	9
1.2. Взаимодействие атомов второй группы М ($nsnp$) с атомами инертных газов RG в основном состоянии.....	11
1.3. Взаимодействие атомов кадмия с атомами инертных газов (Ar, Kr).....	14
1.3.1. Анализ экспериментальных данных.....	14
1.3.2. Расчет полуэмпирических адиабатических термов систем $Cd(5s5p) + Kr$, $Cd(5s5p) + Ar$ и сравнение их с результатами <i>ab initio</i> расчетов.....	17
1.4. Взаимодействие атомов ртути с атомами инертных газов (Ar, Kr, Xe).....	26
ГЛАВА 2. РАДИАЦИОННЫЙ РАСПАД МЕТАСТАБИЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ АТОМОВ КАДМИЯ $Cd(5(^3P_2))$ С АТОМАМИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ (Ar, Kr) В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ	28
2.1. Введение.....	28
2.2. Вычисление вероятности $\Gamma(\Omega(^3P_J), R)$ квазимолекулярных переходов $\Omega(^3P_J) \rightarrow 0^+(^1S_0)$	30
2.3. Вероятности квазимолекулярных переходов и приведенные радиационные ширины для систем CdAr, CdKr, HgAr, HgKr, HgXe.....	33
2.4. Процессы квазимолекулярного поглощения и излучения вблизи запрещенной атомной линии $Cd(5^1S_0 - 5^3P_2)$, индуцированные столкновениями с атомами инертных газов (Ar, Kr) в основном состоянии.....	39
ГЛАВА 3. РАДИАЦИОННЫЕ ВРЕМЕНА ЖИЗНИ СОСТОЯНИЙ $v' 1(^3P_2)$ И ВЕРОЯТНОСТИ $A(v', v'')$ ПЕРЕХОДОВ $v' 1(^3P_2) \rightarrow v'' 0^+(^1S_0)$	46

3.1. Введение.....	46
3.2. Метод вычисления.....	47
3.3. Радиационные времена жизни состояний $\nu' 1(^3P_2)$ и вероятности переходов $\nu' 1(^3P_2) \rightarrow \nu'' 0^+(^1S_0)$ для систем CdAr, CdKr.....	48
3.4. Радиационные времена жизни состояний $\nu' 1(^3P_2)$ и вероятности переходов $\nu' 1(^3P_2) \rightarrow \nu'' 0^+(^1S_0)$ для систем HgAr, HgKr, HgXe.....	49
3.5. Анализ полученных результатов.....	51
ГЛАВА 4. КВАЗИМОЛЕКУЛЯРНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ВБЛИЗИ РЕЗОНАНСНЫХ ЛИНИЙ АТОМОВ КРИПТОНА И КСЕНОНА, ИНДУЦИРОВАННОЕ СТОЛКНОВЕНИЯМИ С АТОМАМИ ГЕЛИЯ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ	57
4.1. Введение.....	57
4.2. Потенциалы взаимодействия возбужденных атомов криптона $Kr(4p^55s)$ и ксенона $Xe(5p^56s)$ с атомами гелия $He(^1S_0)$ в основном состоянии.....	59
4.3. Квазимолекулярное поглощение в смесях Xe + He, Kr + He.....	66
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	71
ЛИТЕРАТУРА.....	73
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	83
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	84

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается рост теоретического и экспериментального интереса к исследованию так называемых ван-дер-ваальсовых молекул [1]. 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 области 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).

Целью данной работы является развитие полуэмпирических методов расчета взаимодействия возбужденных атомов металлов второй группы с атомами инертных газов в основном состоянии, а также рассмотрение процессов несимметричных столкновений атомов инертных газов друг с другом. Развитие полуэмпирических методов на сегодняшний день представляется перспективным, т.к. общепринятые методы квантовой химии не позволяют в настоящее время получить для многоэлектронных систем с промежуточным типом связи угловых моментов надежную информацию об энергетических термах и дипольных моментах переходов.

Вычисленные в работе термы и вероятности переходов могут служить основой для рассмотрения различных элементарных процессов, играющих важную роль в газовых средах и низкотемпературной плазме. Достоверность полученных 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.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка используемой литературы.

В первой главе, посвященной определению полуэмпирических потенциалов взаимодействия систем $CdAr$, $CdKr$, приводится обоснование выбранных полуэмпирических методов расчета. Более ранние расчеты потенциалов взаимодействия $Cd(5^3P_j) + RG(1S_0)$ [2, 3], где $RG = Ar, Kr$, выполненные с привлечением асимптотических представлений о характере квазимолекулярных термов систем, не достаточно точны. Появление в последние годы надежных экспериментальных данных по потенциалам взаимодействия $Cd(5^3P_j) + Ar(1S_0)$, $Kr(1S_0)$ в излучающих состояниях позволило восстановить потенциалы взаимодействия этих систем в метастабильных состояниях в рамках метода эффективного гамильтониана и полуэмпирического метода анализа

квазимолекулярных термов [4]. Полученные результаты сравниваются с результатами *ab initio* расчетов [5, 6].

Во второй главе на основе полученных полуэмпирических потенциалов взаимодействия вычисляются вероятности квазимолекулярных радиационных переходов, 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. 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 $1(^3P_2)$ волновых функций резонансных состояний $|^{1,3}P_1 1\rangle$ [7]. Проведенный анализ показывает, что наибольший вклад в излучение смеси паров кадмия с атомами криптона и аргона 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. И спектр поглощения, и спектр излучения представляют 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 τ 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 систем CdAr, CdKr, HgAr, HgKr, HgXe. Проводится обсуждение характера полученных зависимостей $\tau(v')$ и сравнение с временами жизни метастабильных состояний Cd(5^3P_2) и Hg(6^3P_2).

В четвертой главе на основе потенциалов взаимодействия возбужденных атомов криптона и ксенона с атомами гелия в основном состоянии, полученных в рамках метода псевдопотенциала [8, 9, 10] в работах [11, 12, 13], рассматриваются процессы квазимолекулярного поглощения в смесях Kr^*+He и Xe^*+He . Результаты вычислений спектральных распределений коэффициентов поглощения при температуре $T = 300$ К сравниваются с данными эксперимента. Экспериментальное измерение спектра поглощения смесей Kr^*+He , Xe^*+He было проведено Алексеевым В.А. [14] с использованием перестраиваемого синхротронного излучения на оборудовании BESSY [15] в условиях газовой ячейки. Сравнение показывает хорошее согласие результатов вычислений с экспериментальными данными.

Положения, выносимые на защиту:

1. Полуэмпирический расчет квазимолекулярных термов систем $\text{Cd}(5s5p) + \text{Kr}$ и $\text{Cd}(5s5p) + \text{Ar}$.
2. Расчет процессов квазимолекулярного поглощения и излучения вблизи запрещенной атомной линии $\text{Cd}(5^1S_0 - 5^3P_2)$ 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 Xe^*+He , Kr^*+He и сравнение полученных результатов с экспериментом.

Научная новизна работы состоит в следующем:

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 Cd ($5^1S_0 - 5^3P_2$), а также константы скорости процесса радиационного тушения метастабильного состояния 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, Xe* + He. Результаты вычислений сравниваются с данными эксперимента.

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

ГЛАВА 1

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА КВАЗИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ТЕРМОВ

1.1. Введение

Определение энергетических термов системы сталкивающихся атомов является основой для теоретического исследования радиационных процессов. В теории атомных столкновений используется понятие квазимолекулярных состояний. Под квазимолекулой понимается при этом система сталкивающихся атомных частиц. В настоящее время существует несколько методов расчета квазимолекулярных термов, среди которых следует выделить методы квантовой химии (так называемые *ab initio* расчеты) и полуэмпирические методы.

Ab initio методы получили широкое распространение в связи с развитием вычислительной техники. Однако, сложность этих методов стремительно возрастает с увеличением числа электронов, поэтому применение *ab initio* расчетов для возбужденных состояний многоэлектронных систем ограничено.

В связи с этим в настоящее время для многоэлектронных систем наиболее достоверными представляются потенциальные кривые, восстановленные из экспериментальных (например, спектроскопических) данных. Наиболее полно экспериментально изучены излучающие (резонансные) состояния, в то время как данные по неизлучающим (метастабильным) состояниям практически отсутствуют, что приводит к необходимости применения полуэмпирических методов. В частности, при рассмотрении взаимодействия атомов второй группы с атомами тяжелых инертных газов (Ar, Kr, Xe) квазимолекулярные термы могут быть определены в рамках предложенного в [16] и развитого в [4, 17] метода эффективного гамильтониана и полуэмпирического метода анализа квазимолекулярных термов [4].

В данной главе метод эффективного гамильтониана и полуэмпирический метод анализа квазимолекулярных термов применяются для восстановления потенциалов взаимодействия атомов кадмия с атомами инертных газов (Ar, Kr).

При этом впервые процедура восстановления производится 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. Также выполнено сравнение восстановленных потенциалов с результатами *ab initio* расчетов, выполненных в работах [5, 6].

В параграфе 1.4 приводятся полученные в [18, 19] потенциалы взаимодействия атомов ртути с атомами инертных газов (Ar, Kr, Xe), которые в главе 3 используются для вычисления вероятностей квазимолекулярных переходов и радиационных времен жизни для квазимолекул HgAr, HgKr, HgXe. К моменту выполнения данной работы экспериментальные данные для синглетного состояния $\text{Hg}(0^+ ^1P_1) + \text{Ar, Kr, Xe}$ отсутствовали, что не позволило провести полную процедуру восстановления потенциальных кривых.

Основные результаты данной главы опубликованы в работах [20, 21, 22].

1.2. Взаимодействие атомов второй группы M ($nsnp$) с атомами инертных газов RG в основном состоянии

В данной главе для вычисления потенциалов взаимодействия атомов второй группы M ($nsnp$) ($M = \text{Cd}, \text{Hg}$) с атомами инертных газов RG ($\text{RG} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$) будет использован метод эффективного гамильтониана, предложенный в [16] и развитый в [4, 17], который позволяет определить квазимолекулярные термы при средних межатомных расстояниях.

Под эффективным гамильтонианом понимается оператор $\hat{H}_{\text{эфф}}$ в виде суммы слагаемых, каждое из которых отвечает за тот или иной тип взаимодействия в системе взаимодействующих атомов. Возможность такого разбиения обусловлена тем, что различные типы взаимодействия определяются разными областями конфигурационного пространства, что позволяет учитывать их независимо друг от друга.

К преимуществам данного метода следует отнести его простоту и физическую ясность. Также метод позволяет выявить роль того или иного типа взаимодействия в квазимолекуле в зависимости от межатомного расстояния. В данной главе для определения квазимолекулярных термов будет использован полуэмпирический метод анализа квазимолекулярных термов [4].

Следуя работам [18, 19], опишем суть метода. Эффективный гамильтониан квазимолекулы можно представить в виде суммы гамильтонианов свободных атомов \hat{H}_{M^*} и \hat{H}_{RG} и эффективного оператора \hat{V} межатомного взаимодействия:

$$\hat{H} = \hat{H}_{M^*} + \hat{H}_{RG} + \hat{V}. \quad (1)$$

Для тепловых столкновений атомов инертных газов с атомами второй группы с возбужденным электроном можно считать, что атом инертного газа не меняет своего внутреннего состояния в процессе взаимодействия, поэтому матрица оператора \hat{H}_{RG} пропорциональна единичной, т.е. учет \hat{H}_{RG} сводится к выбору начала отсчета энергии. Матричные элементы оператора возбужденного атома M^* могут быть выражены через энергии соответствующих атомных

состояний. Матричные элементы оператора межатомного взаимодействия \hat{V} выражаются через функции ${}^{1,3}H_{\sigma}(R)$, ${}^{1,3}H_{\pi}(R)$, представляющие собой потенциалы взаимодействия атомов второй группы M (Cd, Hg) с атомами инертных газов (Ar, Kr, Xe) в ${}^{1,3}\Sigma$ и ${}^{1,3}\Pi$ состояниях без учета спин-орбитального расщепления в атоме M .

Представим базис квазимолекулярных волновых функций $|{}^{1,3}P_J\Omega_{ic}\rangle$ промежуточного типа связи угловых моментов в виде произведения атомных волновых функций

$$|{}^{1,3}P_J\Omega_{ic}\rangle = |M({}^{1,3}P_J\Omega)\rangle_{ic}^{at} |RG({}^1S_0)\rangle, \quad (2)$$

где $|M({}^{1,3}P_J\Omega)\rangle_{ic}^{at}$ - атомная волновая функция промежуточного типа связи, Ω - проекция полного электронного момента на межъядерную ось. Атомная волновая функция $|M({}^{1,3}P_J\Omega)\rangle_{ic}^{at}$ строится в виде линейной комбинации волновых функций, соответствующих LS -связи [18]:

$$\begin{aligned} |M({}^1P_1\Omega)\rangle_{ic}^{at} &= a|M({}^1P_1\Omega)\rangle_{LS}^{at} + b|M({}^3P_1\Omega)\rangle_{LS}^{at}, \\ |M({}^3P_1\Omega)\rangle_{ic}^{at} &= -b|M({}^1P_1\Omega)\rangle_{LS}^{at} + a|M({}^3P_1\Omega)\rangle_{LS}^{at}, \\ |M({}^3P_2\Omega)\rangle_{ic}^{at} &= |M({}^3P_2\Omega)\rangle_{LS}^{at}, \quad |M({}^3P_0\Omega)\rangle_{ic}^{at} = |M({}^3P_0\Omega)\rangle_{LS}^{at}. \end{aligned} \quad (3)$$

Коэффициенты разложения a , b характеризуют отклонение от LS -связи (при чистой LS -связи $a = 1$, $b = 0$). Это отклонение тем существенней, чем тяжелее элемент. Для сравнения для атома ртути с помощью полуэмпирического метода анализа атомных спектров [23] были получены значения $a = 0.979$, $b = -0.203$, для кадмия - $a = 0.998$, $b = -0.062$. [24].

Матрица эффективного гамильтониана (1) в данном базисе в одноконфигурационном приближении имеет вид, показанный в таблице П1 [18].

В данной главе для определения квазимолекулярных термов будет использован полуэмпирический метод анализа квазимолекулярных термов [4]. Опишем кратко суть метода. В матрице эффективного гамильтониана (1) в базисе (2) неизвестными являются четыре функции (а именно ${}^{1,3}H_{\sigma}(R)$, ${}^{1,3}H_{\pi}(R)$), в то

время как общее число квазимолекулярных термов равно восьми. Следовательно, если из экспериментальных данных удастся восстановить четыре (или более) потенциалов взаимодействия, то можно определить зависимости ${}^{1,3}H_{\sigma}(R)$, ${}^{1,3}H_{\pi}(R)$, и далее оставшиеся квазимолекулярные термы можно получить диагонализацией матрицы (1).

1.3. Взаимодействие атомов кадмия с атомами инертных газов (Ar, Kr)

1.3.1. Анализ экспериментальных данных

Для представления потенциалов взаимодействия имеется несколько аналитических моделей. Для практических расчетов широко используется потенциал Морзе [1]

$$U(R) = D_e \left(1 - e^{-\alpha(R-R_e)}\right)^2 - D_e, \quad (4)$$

где D_e – глубина потенциальной ямы, R_e – равновесное межъядерное расстояние, α – параметр, характеризующий ширину и «крутизну» стенок ямы. Преимуществом данной модели является то, что для потенциала Морзе известен аналитический вид волновых функций колебательных состояний, что непосредственно используется в дальнейшем при вычислении радиационных времен жизни и вероятностей переходов. Т.к. функция содержит всего три экспериментальных параметра (D_e , α , R_e), данная модель часто применяется для описания состояний, для которых имеется дефицит спектроскопических данных. Следует отметить, что потенциал Морзе наиболее точно описывает поведение кривой потенциальной энергии взаимодействия в области ямы (вблизи R_e), подбор параметров, при которых функция удовлетворительно описывает эксперимент как в области малых, так и в области больших межъядерных расстояний, как правило, затруднителен.

Из других моделей потенциалов следует отметить так называемый потенциал Buckingham типа [1]:

$$U(R) = \alpha e^{-\beta R} - \frac{C_6}{R^6}, \quad (5)$$

где α и β – параметры, характеризующие отталкивательную часть потенциала, C_6 – константа ван-дер-ваальсовского взаимодействия, определяющая поведение потенциала при больших межъядерных расстояниях. При использовании этой функции следует помнить, что ее поведение при очень малых значениях R существенно отличается от поведения реального потенциала взаимодействия, в частности, функция имеет максимум. Таким образом, данная модель может быть

использована только для определенной области межъядерных расстояний. Чаще всего она применяется для представления потенциалов взаимодействия в области малых межъядерных расстояний, например, в [25] такой потенциал был использован для описания состояния $0^+(^1P_1)$ квазимолекулы CdKr в области межъядерных расстояний $R = (7.2 \div 9.5) a_0$.

Для расчета квазимолекулярных термов систем Cd-Ar, Kr были проанализированы спектроскопические данные, полученные в экспериментах со сверхзвуковыми молекулярными пучками, возбуждаемыми лазерным излучением, и представленные в работах [25-29].

При определении параметров потенциалов взаимодействия для состояний $1(^1P_1)$, $1(^3P_1)$, $0^+(^3P_1)$ молекул CdAr, CdKr в работах [25-29] анализировались связанно-связанные переходы между различными колебательными уровнями основного и возбужденного состояний. Для анализа спектров применялся Virge-Sponer метод [30], предложенный в 1926 году и основанный на том, что расстояние между связанными колебательными состояниями растет линейно с ростом колебательного квантового числа. Потенциалы взаимодействия всех состояний, за исключением состояния $0^+(^1P_1)$, моделировались с помощью функции Морзе. Для моделирования потенциала взаимодействия в состоянии $0^+(^1P_1)$ использовался также потенциал Buckingham типа.

Наименее изученным экспериментально является синглетное состояние $0^+(^1P_1)$. Сложность исследования данного состояния связана с тем, что оно является очень слабо связанным (преимущественно отталкивательным). В работе [25] были определены характеристики потенциалов взаимодействия в области малых межъядерных расстояний $(7.2 \div 9.5)a_0$ для молекул CdKr и CdAr. При моделировании использовался потенциал Buckingham типа.

Для CdAr авторы работы [25] получили отрицательные значения параметров ($\alpha = -4.5979 \text{ см}^{-1}$, $\beta = -0.6758 \text{ \AA}$, $C_6 = -2.5767 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1} \text{ \AA}^6$). Такие значения параметров обеспечивают наилучшее соответствие между смоделированными и

экспериментальными данными, однако, их физический смысл остается неясным. Позднее в работе [26] были впервые опубликованы результаты по непосредственному наблюдению связанно-свободного перехода $0^+(^1S_0) \rightarrow 0^+(^1P_1)$. Авторы [26] указывают на проблемы, возникшие при моделировании потенциала взаимодействия, обусловленные наличием слишком большого числа варьируемых параметров. В итоге в качестве начальной оценки глубины ямы были использованы результаты *ab initio* вычислений Е. Czuchaj [31].

При расчетах квазимолекулярных термов были опробованы различные экспериментальные данные. В результате были выбраны параметры, представленные в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Параметры экспериментальных потенциалов взаимодействия для CdKr

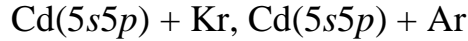
	$1(^1P_1)$ [27]	$0^+(^1P_1)$ [25]	$1(^3P_1)$ [27]	$0^+(^3P_1)$ [27]
$\omega_e, \text{см}^{-1}$	58.9		9.3	37.0
$D_e, \text{см}^{-1}$	1023		109	541
$R_e, \text{Å}$	3.105		4.8	3.34
$\alpha, \text{см}^{-1}$		$1.4731 \cdot 10^6$		
$\beta, \text{Å}^{-1}$		1.5399		
$C_6, \text{см}^{-1} \cdot \text{Å}^6$		$1.0396 \cdot 10^7$		

Таблица 2

Параметры экспериментальных потенциалов взаимодействия для CdAr

	$1(^1P_1)$ [25]	$0^+(^1P_1)$ [26]	$1(^3P_1)$ [28]	$0^+(^3P_1)$ [29]
$\omega_e, \text{см}^{-1}$	47.97	6.9	11.3	38.5
$D_e, \text{см}^{-1}$	518	70.5	57	304
$R_e, \text{Å}$	3.28	6.48	5.01	3.45

1.3.2. Расчет полуэмпирических адиабатических термов систем



и сравнение их с результатами *ab initio* расчетов

Экспериментальные потенциалы для состояний $0^+(^1P_1)$ и $0^+(^3P_1)$ позволяют получить зависимости $^1H_\sigma(R)$ и $^3H_\pi(R)$. Для пояснения рассмотрим блок матрицы (1) (см. приложение П1) для $\Omega = 0^+$:

	$ ^1P_{10}^+\rangle$	$ ^3P_{10}^+\rangle$
$\langle^1P_{10}^+ $	$E(^1P_1) + a^2{}^1H_\sigma + b^2{}^3H_\pi$	$-ab({}^1H_\sigma - {}^3H_\pi)$
$\langle^3P_{10}^+ $	$-ab({}^1H_\sigma - {}^3H_\pi)$	$E(^3P_1) + b^2{}^1H_\sigma + a^2{}^3H_\pi$

Блок имеет размерность 2×2 , следовательно, задача нахождения собственных значений сводится к решению квадратного уравнения:

$$(H_{11} - U)(H_{22} - U) - H_{12}H_{21} = 0. \quad (6)$$

Приравняв экспериментальные потенциалы соответствующим собственным значениям:

$$U_1 = U(0^+ {}^1P_1) + E(^1P_1) - E(^3P_1), \quad U_2 = U(0^+ {}^3P_1), \quad (7)$$

находим выражения для $^1H_\sigma(R)$ и $^3H_\pi(R)$:

$$\begin{aligned} ^1H_\sigma &= \frac{1}{2} \left(U(0^+ {}^1P_1) + U(0^+ {}^3P_1) - \Delta E(a^2 - b^2) + \sqrt{\Delta E^2(a^2 - b^2)^2 + (2\Delta E\Delta U + \Delta U^2)} \right), \\ ^3H_\pi &= \frac{1}{2} \left(U(0^+ {}^1P_1) + U(0^+ {}^3P_1) + \Delta E(a^2 - b^2) - \sqrt{\Delta E^2(a^2 - b^2)^2 + (2\Delta E\Delta U + \Delta U^2)} \right), \end{aligned} \quad (8)$$

где $\Delta E = E(^1P_1) - E(^3P_1)$, $\Delta U = U(0^+ {}^1P_1) - U(0^+ {}^3P_1)$.

Следующим шагом процедуры является получение зависимостей ${}^3H_\sigma(R)$ и ${}^1H_\pi(R)$. Для этого проводится диагонализация блока матрицы эффективного гамильтониана для состояний $\Omega = 1$:

	$ {}^1P_{1ic}\rangle$	$ {}^3P_{1ic}\rangle$	$ {}^3P_{2ic}\rangle$
$\langle{}^1P_{1ic} $	$E({}^1P_1) + a^2{}^1H_\pi + \frac{b^2}{2}({}^3H_\sigma + {}^3H_\pi)$	$\frac{ab}{2}[{}^3H_\sigma - (2{}^1H_\pi - {}^3H_\pi)]$	$-\frac{b}{2}({}^3H_\sigma - {}^3H_\pi)$
$\langle{}^3P_{1ic} $	$\frac{ab}{2}[{}^3H_\sigma - (2{}^1H_\pi - {}^3H_\pi)]$	$E({}^3P_1) + b^2{}^1H_\pi + \frac{a^2}{2}({}^3H_\sigma + {}^3H_\pi)$	$-\frac{a}{2}({}^3H_\sigma - {}^3H_\pi)$
$\langle{}^3P_{2ic} $	$-\frac{b}{2}({}^3H_\sigma - {}^3H_\pi)$	$-\frac{a}{2}({}^3H_\sigma - {}^3H_\pi)$	$E({}^3P_2) + \frac{1}{2}({}^3H_\sigma + {}^3H_\pi)$

Снова решая задачу на собственные значения, определяем функции ${}^3H_\sigma(R)$ и ${}^1H_\pi(R)$. Полученные зависимости ${}^{1,3}H_\sigma(R)$ и ${}^{1,3}H_\pi(R)$ для систем CdKr и CdAr представлены на рисунках 1 и 2 соответственно.

Определив все четыре неизвестные функции, оставшиеся квазимолекулярные термы (для состояний $0^- {}^3P_0$, $0^- {}^3P_2$, $2 {}^3P_2$) получаем диагонализацией матрицы эффективного гамильтониана (1). Полученные полуэмпирические потенциалы взаимодействия для триплетных состояний (Ω^3P_2) систем CdAr и CdKr приведены на рисунках 3, 4. Параметры аппроксимирующих потенциалов Морзе для состояния $1({}^3P_2)$ сведены в таблицу 3.

Таблица 3

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

	CdKr	CdAr
R_e , а.е.	9.25	9.48
D_e , см^{-1}	107.86	56.87
ω_e , см^{-1}	10.7	11.8

Сравнение полученных полуэмпирических потенциалов взаимодействия с результатами *ab initio* расчетов [5, 6] для состояния $1(^3P_2)$ систем CdKr и CdAr приводится на рисунках 5 и 6 соответственно. Как видно из представленных рисунков, наблюдается удовлетворительное согласие полученных полуэмпирических потенциалов с результатами неэмпирических расчетов: максимальные расхождения данных в области потенциальных ям составляют порядка 50 см^{-1} и 10 см^{-1} для квазимолекул CdKr и CdAr соответственно.

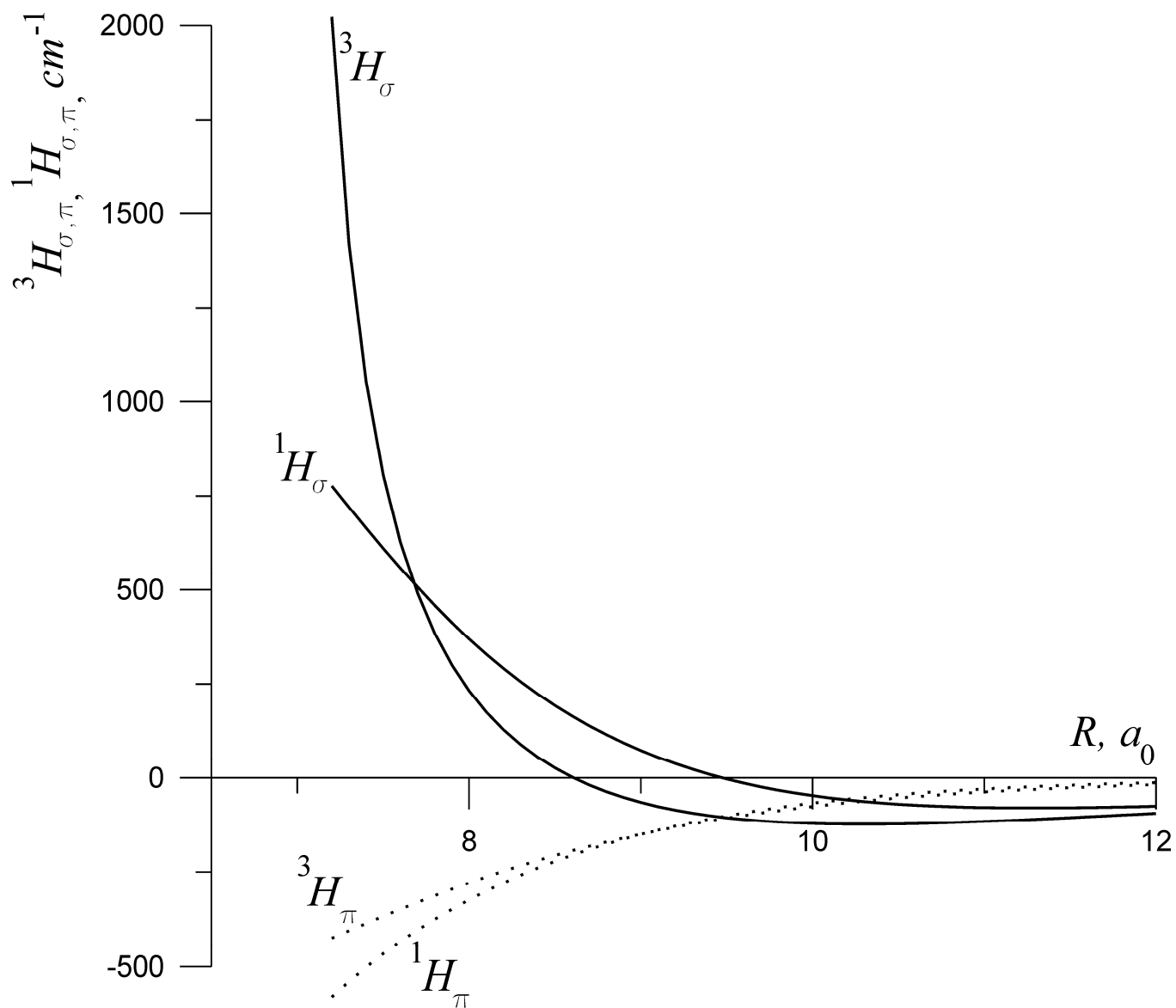


Рисунок 1. Потенциалы взаимодействия атомов кадмия Cd ($5s5p$) с атомами криптона Kr (1S_0) в ${}^{1,3}\Sigma$ (кривые ${}^{1,3}H_{\sigma}$) и ${}^{1,3}\Pi$ (кривые ${}^{1,3}H_{\pi}$) состояниях без учета спин-орбитального расщепления в атоме кадмия

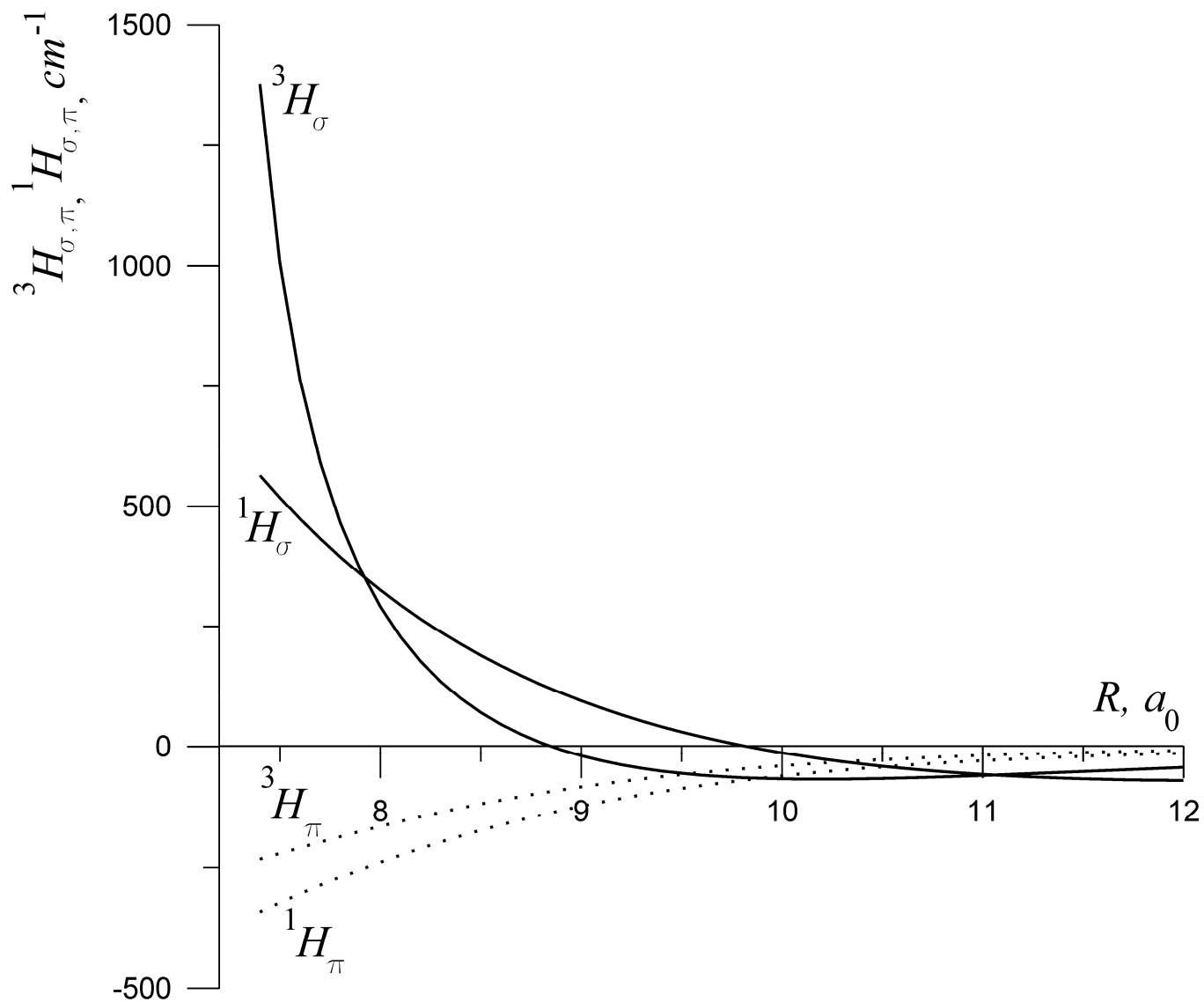


Рисунок 2. Потенциалы взаимодействия атомов кадмия Cd ($5s5p$) с атомами криптона Ar (1S_0) в ${}^{1,3}\Sigma$ (кривые ${}^{1,3}H_{\sigma}$) и ${}^{1,3}\Pi$ (кривые ${}^{1,3}H_{\pi}$) состояниях без учета спин-орбитального расщепления в атоме кадмия

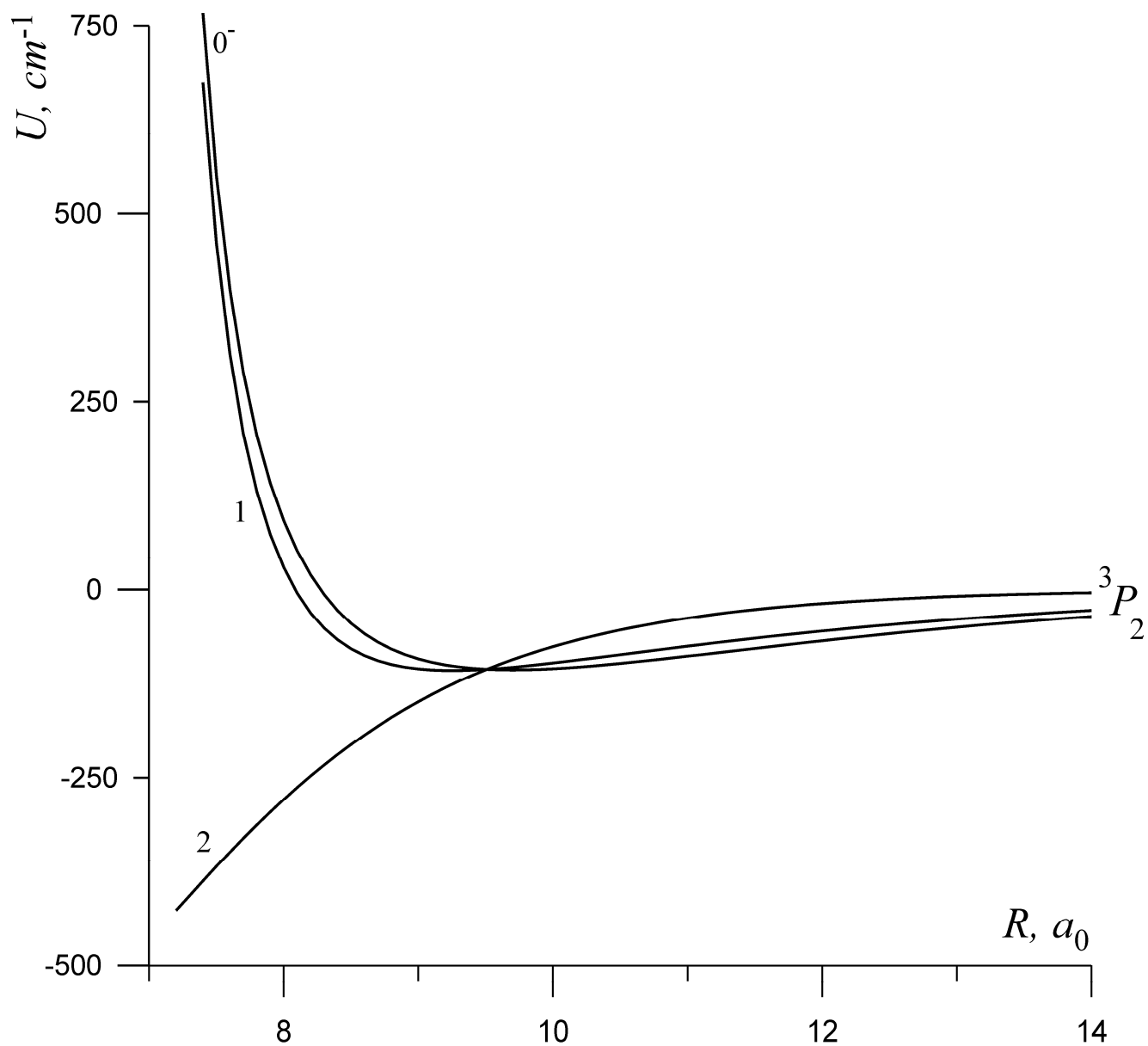


Рисунок 3. Полуэмпирические квазимолекулярные термы системы Cd(5s5p) + Kr

в состояниях $\Omega = 0^-, 1, 2$ (3P_2)

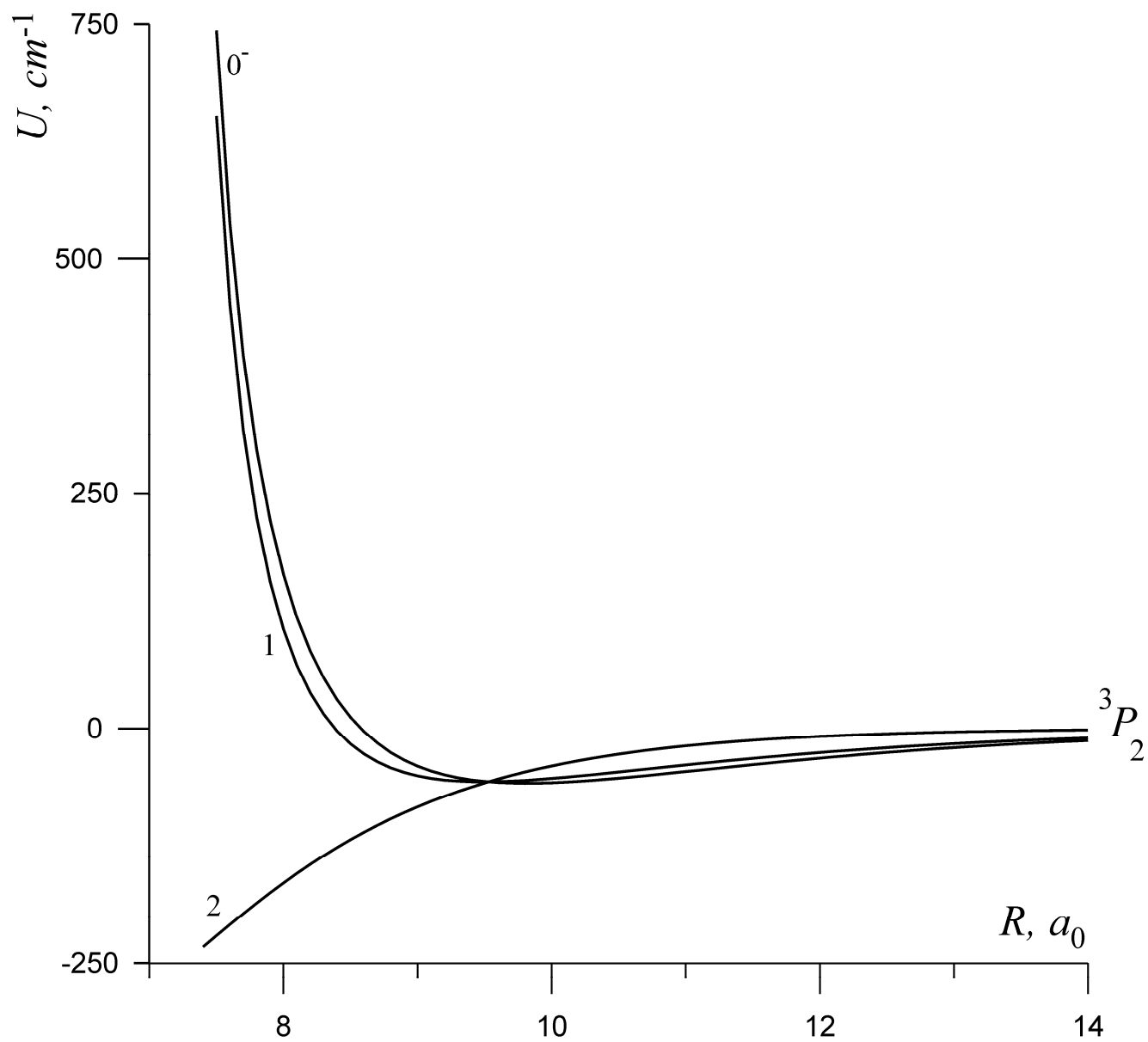


Рисунок 4. Полуэмпирические квазимолекулярные термы системы $\text{Cd}(5s5p) + \text{Ar}$
 в состояниях $\Omega = 0^-, 1, 2$ (3P_2)

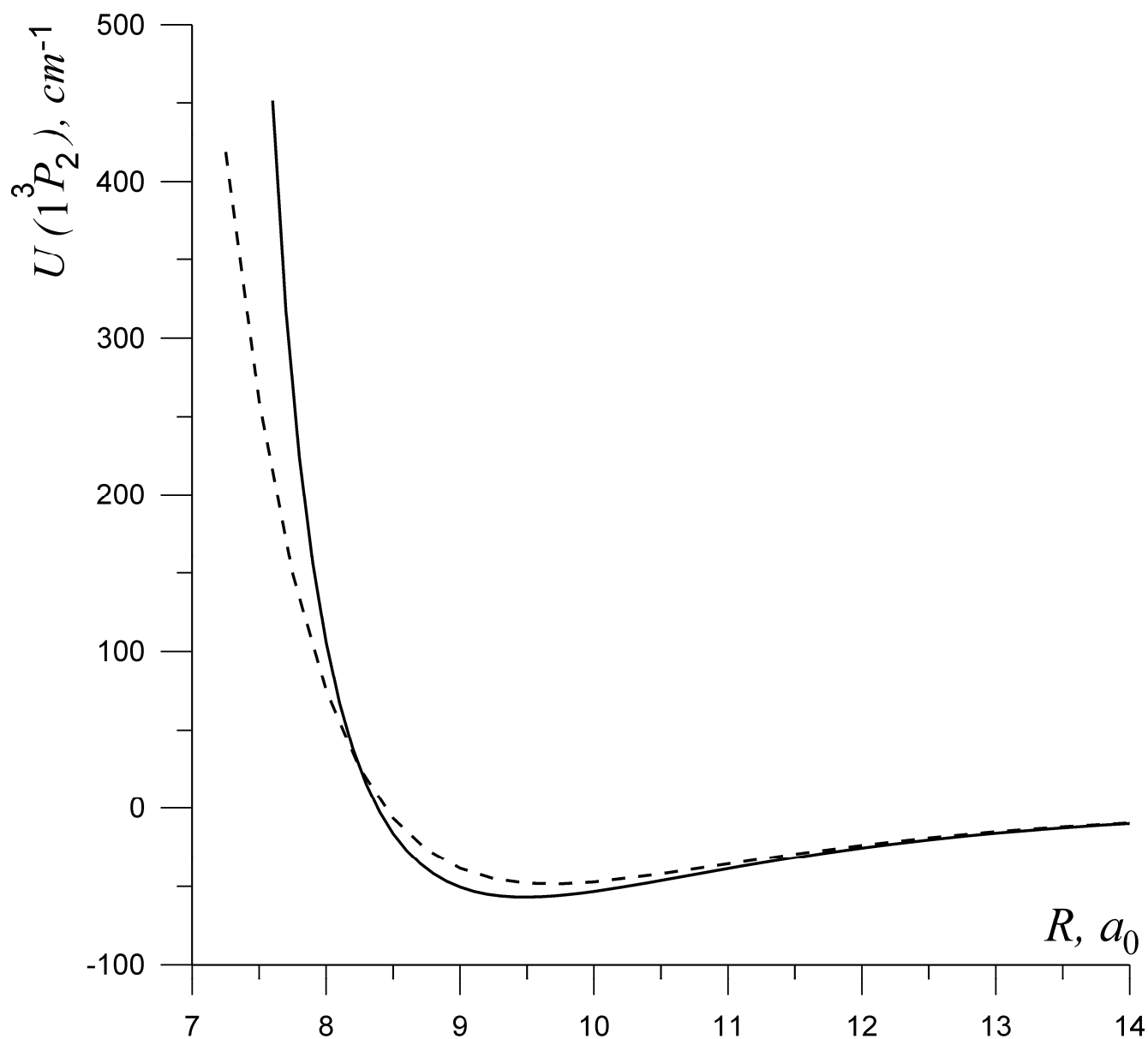


Рисунок 5. Полуэмпирический потенциал взаимодействия (сплошная кривая) и результаты *ab initio* расчетов [5, 6] (пунктирная кривая) для системы $\text{Cd}(5s5p) + \text{Ar}$ в состоянии $\Omega=1$ (3P_2)

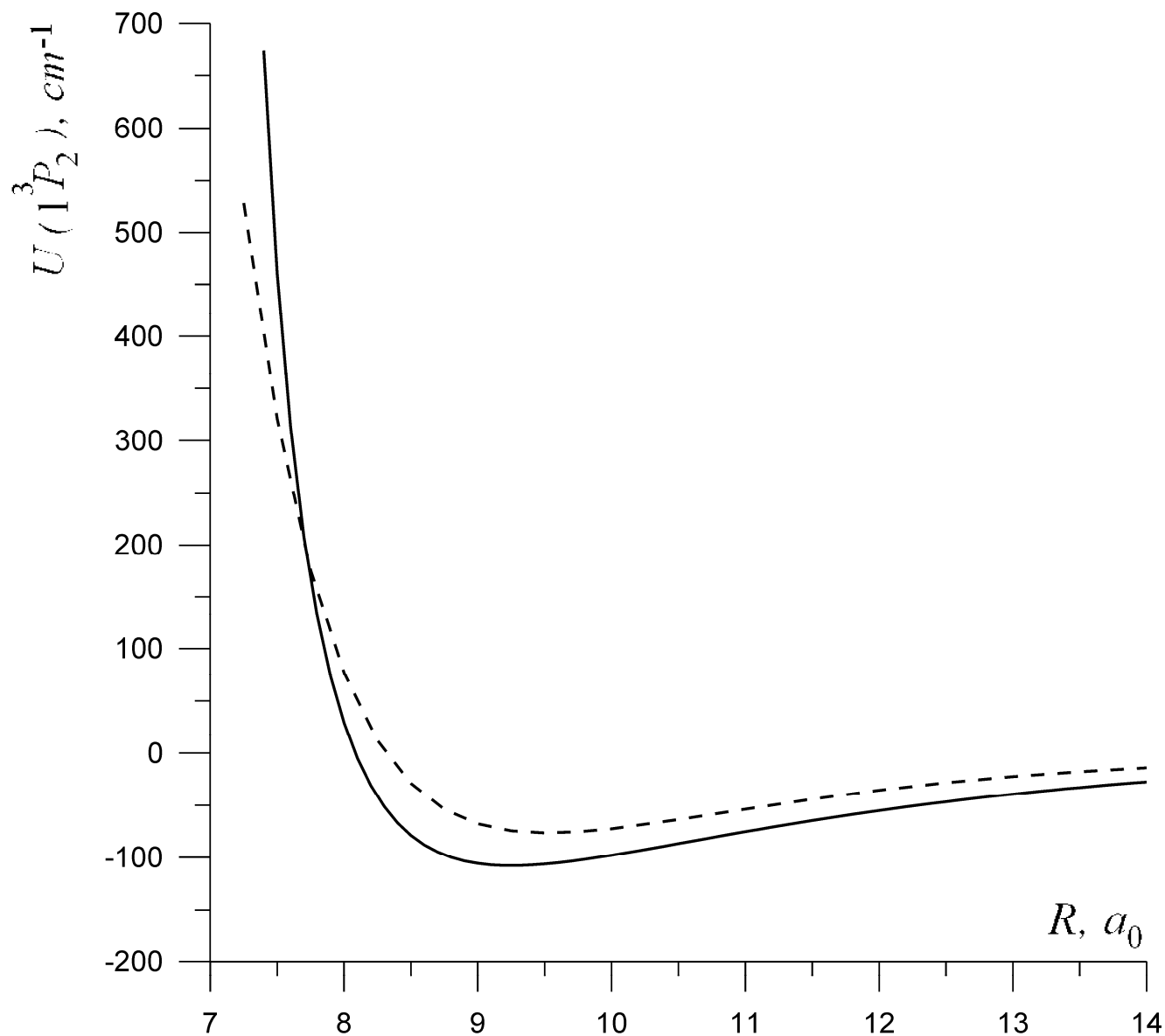


Рисунок 6. Полуэмпирический потенциал взаимодействия (сплошная кривая) и результаты *ab initio* расчетов [5, 6] (пунктирная кривая) для системы $\text{Cd}(5s5p) + \text{Kr}$ в состоянии $\Omega=1$ (3P_2)

1.4. Взаимодействие атомов ртути с атомами инертных газов (Ar, Kr, Xe)

В настоящее время для квазимолекул HgAr, HgKr, HgXe хорошо исследованы спектры переходов из молекулярных состояний A^30^+ и B^31 , порождаемых взаимодействием с атомами ртути, находящимися в резонансном состоянии Hg (6^3P_1), в основное [32-36]. Результаты этих спектроскопических экспериментов позволяют восстановить потенциалы взаимодействия возбужденных атомов Hg* с атомами инертных газов в триплетных состояниях $0^+(^3P_1)$ и $1(^3P_1)$. Экспериментальные данные для синглетного состояния $0^+(^1P_1)$ отсутствуют, поэтому при определении радиационных времен жизни состояний $v' 1(^3P_2)$ молекул HgAr, HgKr, HgXe и вероятностей $A(v', v'')$ переходов $v' 1(^3P_2) - v'' 0^+(^1S_0)$ в данной работе использовались потенциалы взаимодействия атомов Hg с атомами инертных газов (Ar, Kr, Xe), полученные в [18, 19].

Отсутствие экспериментальных данных для всех четырех излучающих состояний не позволяет применить описанную в параграфе 1.3.2 процедуру восстановления адиабатических потенциалов. Поэтому в работах [18, 19] в качестве первого приближения полагалось, что потенциалы взаимодействия в $^1\Sigma$ и $^1\Pi$ состояниях близки к потенциалам взаимодействия в состояниях $^3\Sigma$ и $^3\Pi$ соответственно, т.е. принималось, что $^1H_\sigma = ^3H_\sigma$ и $^1H_\pi = ^3H_\pi$. Данное предположение оправдано тем, что вклад состояний $^1\Sigma$ и $^1\Pi$ в потенциалы взаимодействия Hg(3P_J) – Ar, Kr, Xe относительно мал. Указанное упрощение позволило восстановить функции $^{1,3}H_\sigma(R)$ и $^{1,3}H_\pi(R)$ по экспериментальным данным для двух состояний $0^+(^3P_1)$ и $1(^3P_1)$ путем сопоставления их с соответствующими собственными значениями матрицы эффективного гамильтониана (1) и получить квазимолекулярные термы диагонализацией матрицы (1).

Экспериментальные результаты различных авторов для потенциалов взаимодействия в состояниях $0^+(^3P_1)$ и $1(^3P_1)$ несколько отличаются друг от друга. Поэтому в [18, 19] для молекул HgAr, HgKr, HgXe с использованием данных разных авторов было определено по два варианта полуэмпирических термов (названные в [18, 19] вариантами *a* и *b* соответственно). В этой работе будут использованы полуэмпирические потенциалы варианта *a* для квазимолекул HgAr, HgXe и варианта *b* для HgKr, т.к. они представляются наиболее надежными в области потенциальных ям.

ГЛАВА 2
РАДИАЦИОННЫЙ РАСПАД МЕТАСТАБИЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ
ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ АТОМОВ КАДМИЯ $Cd(5(^3P_2))$
С АТОМАМИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ (АРГОНА И КРИПТОНА)
В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ

2.1. Введение

Столкновительно-индуцированные радиационные переходы в атомах второй группы при столкновениях с атомами инертных газов в основном состоянии приводят к формированию полосы излучения вблизи запрещенной атомной линии. Указанные переходы могут оказывать серьезное влияние на время жизни метастабильных состояний, что существенно при создании инверсной заселенности в активной газовой среде, и поэтому являются предметом многих экспериментальных [37-43] и теоретических [7, 18-19, 44-48] исследований. Для тяжелых атомов (Cd, Hg), для которых характерны большие значения спин-орбитального расщепления между состояниями 3P_2 и 3P_1 , данные переходы представляют особый интерес, т.к. могут конкурировать с внутримultipлетными переходами $^3P_2 \rightarrow ^3P_1$ [24, 49, 50]. Впервые процесс радиационного распада метастабильного состояния в столкновениях возбужденных атомов Zn, Cd и Hg с атомами инертных газов, находящихся в основном состоянии, был рассмотрен в [2], где на основе асимптотической теории межатомного взаимодействия [51–53] были получены оценки сечений процессов радиационного распада, которые нашли подтверждение в первых экспериментах [40-42]. К настоящему времени имеются экспериментальные данные для спектров излучения смесей Hg-Kr и Hg-Xe, сравнение с которыми приводится в [54]. Данные по поглощению и излучению смесей паров кадмия и атомов инертных газов (Kr, Ar) вблизи запрещенной атомной линии на сегодняшний день отсутствуют.

Анализ процессов радиационного распада требует детальной информации по потенциалам взаимодействия атомов и вероятностям переходов. В данной

главе на основе полуэмпирических потенциалов взаимодействия, полученных в главе 1, вычисляются вероятности радиационных квазимолекулярных переходов $\Omega(^3P_J) \rightarrow 0^+(^1S_0)$ и приведенные радиационные ширины $\gamma(\Omega(^3P_J), R)$.

Вычисленные вероятности позволяют перейти к количественному анализу процессов квазимолекулярного поглощения и излучения вблизи запрещенной атомной линии Cd ($5^1S_0 - 5^3P_2$), индуцированных столкновениями с атомами инертных газов (Kr, Ar) в основном состоянии. Данный анализ проводится в параграфе 2.4.

Результаты данной главы опубликованы в работах [55, 56, 57] и представлены на конференции 21th International Conference on Spectral Line Shapes (ICSLS 2012) [55].

2.2. Вычисление вероятности $\Gamma(\Omega({}^3P_J), R)$ квазимолекулярных радиационных переходов $\Omega({}^3P_J) \rightarrow 0^+({}^1S_0)$

Радиационный распад метастабильного состояния 3P_2 связан со снятием запрета на излучательный переход $1({}^3P_2) \rightarrow 0^+({}^1S_0)$ вследствие межатомного взаимодействия, приводящего к примешиванию в адиабатическую квазимолекулярную функцию состояния $\Omega=1({}^3P_2)$ волновой функции резонансного состояния $|{}^{1,3}P_1 1\rangle$ [7]. Таким образом, зависимости радиационных ширин $\Gamma(\Omega({}^3P_J), R)$ от расстояния R определяются перемешиванием волновых функций $|{}^{1,3}P_J \Omega_{ic}\rangle$ межатомным взаимодействием. Следуя работам [19, 46, 47], перейдем к их вычислению.

Адиабатические квазимолекулярные волновые функции $|\Omega({}^3P_J)\rangle$ (собственные функции гамильтониана (1)) являются линейными комбинациями диабатических функций $|{}^{1,3}P_J \Omega_{ic}\rangle$. В частности [19]:

$$|1({}^3P_2)\rangle = c_1(R)|{}^1P_1 1_{ic}\rangle + c_2(R)|{}^3P_2 1_{ic}\rangle + c_3(R)|{}^3P_1 1_{ic}\rangle, \quad (9)$$

$$|1({}^3P_1)\rangle = d_1(R)|{}^1P_1 1_{ic}\rangle + d_2(R)|{}^3P_2 1_{ic}\rangle + d_3(R)|{}^3P_1 1_{ic}\rangle, \quad (10)$$

$$|0^+({}^3P_1)\rangle = f_1(R)|{}^1P_1 0_{ic}^+\rangle + f_2(R)|{}^3P_1 0_{ic}^+\rangle, \quad (11)$$

где коэффициенты $c_i(R)$, $d_i(R)$, $f_i(R)$ определяются в результате диагонализации матрицы эффективного гамильтониана (1). Квазимолекулярные радиационные переходы $1({}^3P_2), 1({}^3P_1), 0^+({}^3P_1) \rightarrow 0^+({}^1S_0)$ обусловлены вкладом в соответствующие адиабатические состояния (9) – (11) излучающих диабатических состояний ${}^1P_1 \Omega_{ic}$ и ${}^3P_1 \Omega_{ic}$. Для вычисления вероятностей $\Gamma(\Omega({}^3P_J), R)$ квазимолекулярных радиационных переходов в адиабатических волновых функциях (9) – (11) выделим вклад диабатических функций $|{}^1P_1 0_{LS}^+\rangle$ и

$|^1P_1 1_{LS}\rangle$, так как в соответствующем атомном LS -типу связи молекулярном адиабатическом базисе $|^{1,3}P_J \Omega_{LS}\rangle$ только для состояний $^1P_1 0_{LS}^+$ и $^1P_1 1_{LS}$ отличны от нуля дипольные моменты переходов в основное состояние [19]. Это позволяет выразить вероятности квазимолекулярных радиационных переходов $\Gamma(\Omega(^3P_J), R)$ через вычисленные амплитуды разложения волновых функций и экспериментальную вероятность $\Gamma(^1P_1)$ атомного перехода $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$ или вероятность $\Gamma(^3P_1)$ атомного перехода $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$.

Получим зависимость $\Gamma(1(^3P_2), R)$. Для этого найдем вклад функции $|^1P_1 1_{LS}\rangle$ в адиабатическое состояние $|1(^3P_2)\rangle$. Учитывая (3), имеем:

$$\langle ^1P_1 1_{LS} | 1(^3P_2) \rangle = c_1(R)a - c_3(R)b \quad (12)$$

Дипольные моменты $\langle ^1P_1 \Omega_{LS} | \hat{d} | ^1S_0 0 \rangle$ связаны с дипольными моментами $\langle ^1P_1 \Omega_{ic} | \hat{d} | ^1S_0 0 \rangle$ и $\langle ^3P_1 \Omega_{ic} | \hat{d} | ^1S_0 0 \rangle$ атомных переходов. Например,

$$d_0 = \langle ^1P_1 1_{ic} | \hat{d} | ^1S_0 0 \rangle = a \langle ^1P_1 1_{LS} | \hat{d} | ^1S_0 0 \rangle, \quad (13)$$

Соответственно, учитывая (12), дипольный момент квазимолекулярного перехода

$$d = \langle ^3P_2 1 | \hat{d} | ^1S_0 0 \rangle = (ac_1 - bc_3) \langle ^1P_1 1_{LS} | \hat{d} | ^1S_0 0 \rangle = \frac{(ac_1 - bc_3)}{a} \langle ^1P_1 1_{ic} | \hat{d} | ^1S_0 0 \rangle = \left(c_1 - \frac{b}{a} c_3 \right) d_0. \quad (14)$$

Вероятность радиационного перехода, как известно, пропорциональна третьей степени частоты и квадрату матричного элемента дипольного момента перехода, т.е. $\Gamma(1(^3P_2), R) \sim \omega(1(^3P_2), R)^3 d^2$. Соответственно, радиационную ширину $\Gamma(1(^3P_2), R)$ можно выразить следующим образом:

$$\Gamma(1(^3P_2), R) = \Gamma(^1P_1) \left(\frac{\omega(1(^3P_2), R)}{\omega(^1P_1)} \right)^3 \frac{d^2}{d_0^2} = \Gamma(^1P_1) \left(\frac{\omega(1(^3P_2), R)}{\omega(^1P_1)} \right)^3 \left(c_1 - \frac{b}{a} c_3 \right)^2, \quad (15)$$

где $\Gamma(^1P_1)$ - экспериментальная вероятность атомного перехода $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$, $\omega(1(^3P_2), R)$ и $\omega(^1P_1)$ - частоты квазимолекулярного и атомного переходов соответственно.

Взяв за основу экспериментальную вероятность $\Gamma(^3P_1)$ атомного перехода $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$, для вероятности радиационного квазимолекулярного перехода можно получить соотношение:

$$\Gamma(1(^3P_2), R) = \Gamma(^3P_1) \left(\frac{\omega(1(^3P_2), R)}{\omega(^3P_1)} \right)^3 \left(\frac{a}{b} c_1 - c_3 \right)^2. \quad (16)$$

Приведенные радиационные ширины определяются соотношением

$$\gamma(\Omega(^3P_J), R) = \frac{\Gamma(\Omega(^3P_J), R)}{\Gamma(^3P_1)} \left(\frac{\omega(^3P_1)}{\omega(\Omega(^3P_J), R)} \right)^3 = \left(\frac{d}{d_0} \right)^2 = \left(\frac{a}{b} c_1 - c_3 \right)^2. \quad (17)$$

Приведенные ширины $\gamma(\Omega(^3P_J), R)$ не зависят от основного состояния квазимолекулы, которое слабо влияет на частоту $\omega(\Omega(^3P_J), R)$, и характеризуют отношение квадрата дипольного момента квазимолекулярного перехода к квадрату дипольного момента атомного перехода. С точностью до близкого к единице частотного множителя приведенные ширины $\gamma(\Omega(^3P_J), R)$ совпадают с отношениями $\Gamma(\Omega(^3P_J), R) / \Gamma(^3P_1)$.

2.3. Вероятности квазимолекулярных переходов и приведенные радиационные ширины для систем CdAr, CdKr, HgAr, HgKr, HgXe

При вычислении вероятностей квазимолекулярных переходов и приведенных радиационных ширин использовались полуэмпирические потенциалы взаимодействия, полученные в главе 1. Результаты расчетов для систем CdKr и CdAr приводятся на рисунках 7, 8 соответственно.

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 в главе 1. В частности, при проведении полуэмпирической процедуры восстановления квазимолекулярных термов использовался полученный в [25] 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 рисунков 7, 8 для процессов радиационного тушения состояния $1(^3P_2)$ наиболее существенна область именно таких значений межатомных расстояний.

Результаты вычислений для квазимолекул HgAr, HgKr, HgXe, полученные в работах [18, 19] и используемые в главе 3 для вычисления радиационных времен жизни и вероятностей переходов, приводятся на рисунках 9, 10, 11 соответственно.

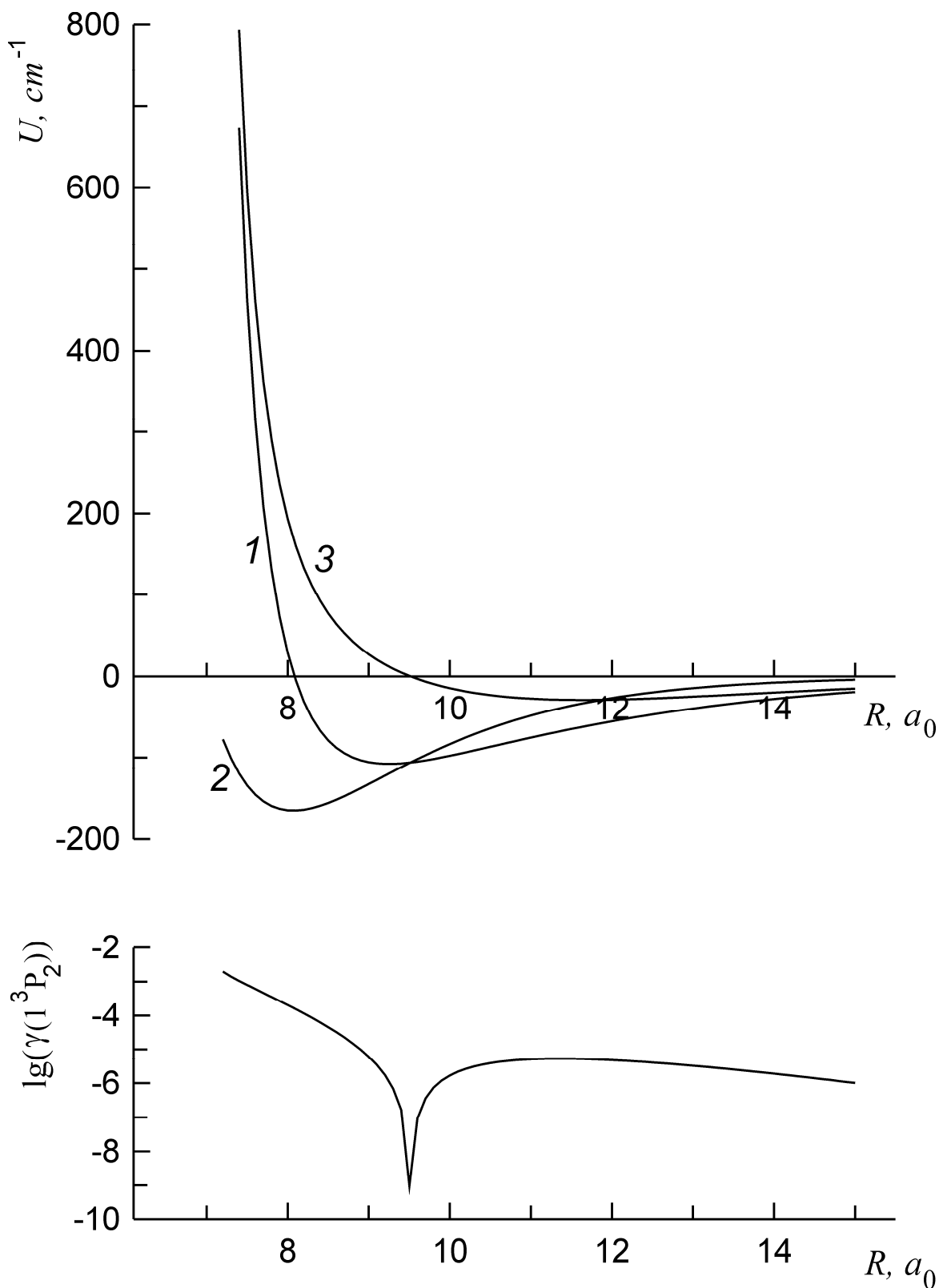


Рисунок 7. Потенциалы взаимодействия U^* (1^3P_2) (кривая 1), U_0 ($0^+ (1S_0)$) (кривая 2, по данным [27])

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 CdKr

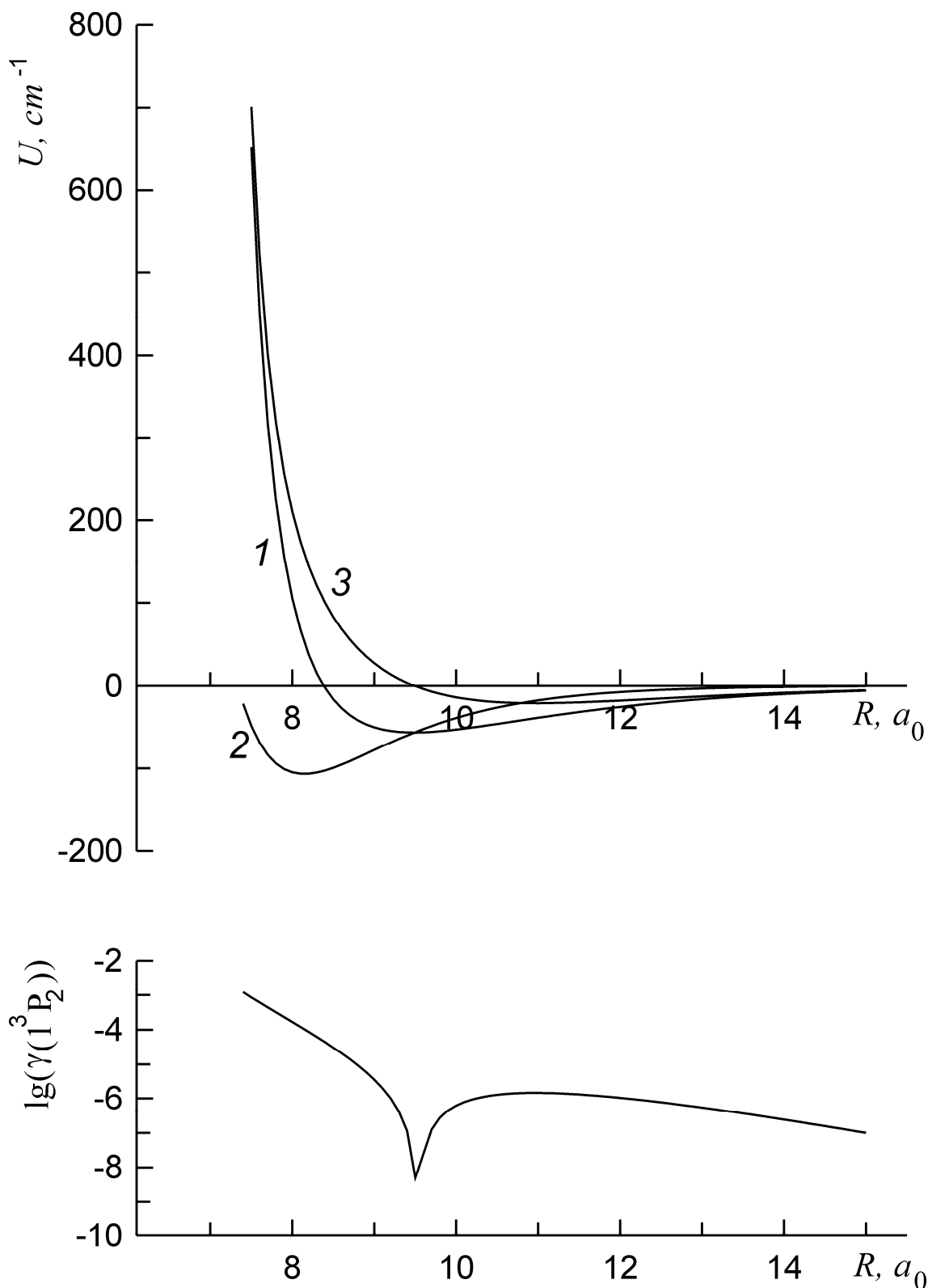


Рисунок 8. Потенциалы взаимодействия U^* (1^3P_2) (кривая 1), U_0 ($0^+(^1S_0)$) (кривая 2, по данным [25])

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 CdAr

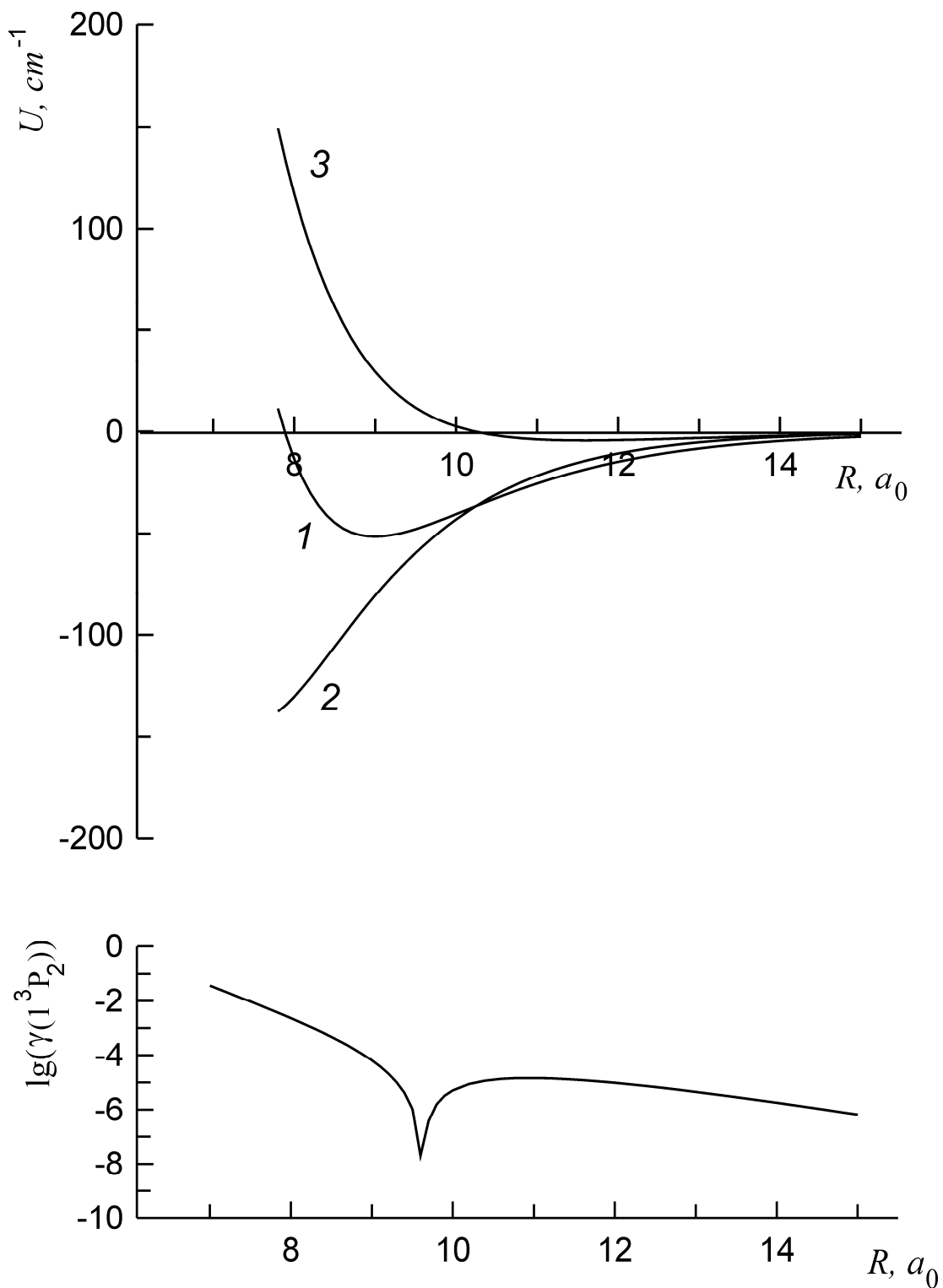


Рисунок 9. Потенциалы взаимодействия U^* (1^3P_2) (кривая 1), U_0 ($0^+(^1S_0)$) (кривая 2, по данным [35])

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 HgAr

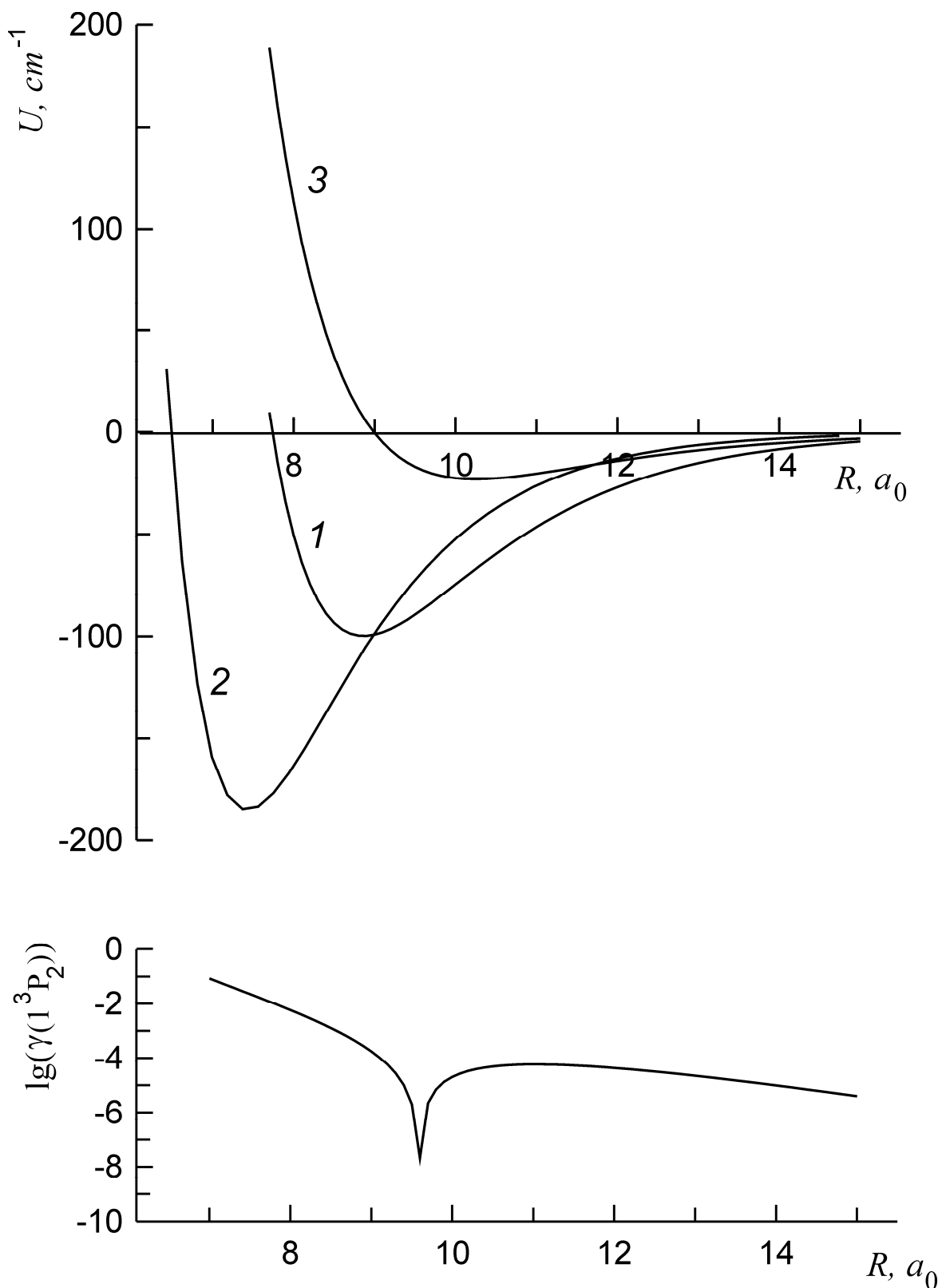


Рисунок 10. Потенциалы взаимодействия U^* (1^3P_2) (кривая 1), U_0 ($0^+(^1S_0)$) (кривая 2, по данным [58])

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 HgKr

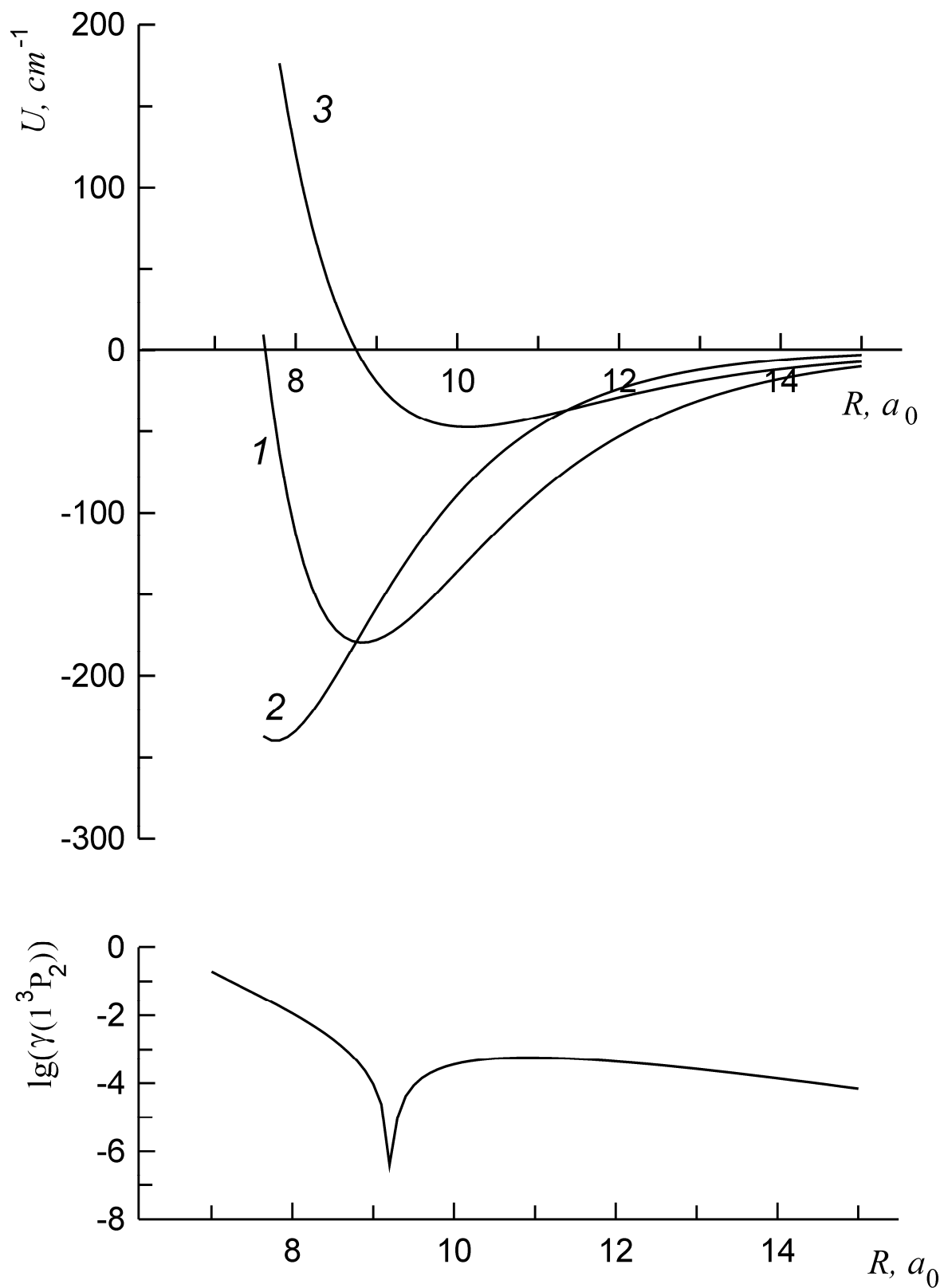


Рисунок 11. Потенциалы взаимодействия U^* (1^3P_2) (кривая 1), U_0 ($0^+(^1S_0)$) (кривая 2, по данным [59])

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 HgXe

2.4. Процессы квазимолекулярного поглощения и излучения
вблизи запрещенной атомной линии Cd ($5^1S_0 - 5^3P_2$),
индуцированные столкновениями
с атомами инертных газов (Kr, Ar) в основном состоянии

Теоретическое рассмотрение вопроса о радиационном тушении метастабильного состояния $M(^3P_2)$, где M – атом металла второй группы, в столкновениях с атомами инертных газов выполнено в работе [7]. Столкновительно-индуцированное излучение связано в данном случае со снятием запрета на дипольный квазимолекулярный переход $1(^3P_2) - 0^+(^1S_0)$ вследствие межатомного взаимодействия, в результате которого происходит примешивание волновой функции резонансного состояния $1(^3P_1)$ к функции метастабильного в пределе разъединенных атомов состояния $1(^3P_2)$ [7].

В данном параграфе 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, вычисляются спектральное распределение коэффициента поглощения, спектр излучения и константа скорости процесса радиационного тушения метастабильного состояния.

Для газовой смеси паров кадмия с атомами инертных газов (RG) оптическое поглощение и излучение вблизи запрещенной атомной линии Cd ($5^1S_0 - 5^3P_2$) обусловлено следующими процессами [54]:

$$\text{Cd} (5s^2 1S_0) + \text{RG} + \hbar\omega \rightarrow \begin{cases} \text{Cd} (5s5p^3 P_2) + \text{RG}, \\ \text{CdRG} (1(^3 P_2)) \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{(поглощение)} \\ \end{matrix} \quad (18)$$

$$\text{Cd} (5s5p^3 P_2) + \text{RG} \rightarrow \begin{cases} \text{Cd} (5s^2 1S_0) + \text{RG} + \hbar\omega, \\ \text{CdRG} (X^1 \Sigma) + \hbar\omega \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{(излучение)} \\ \end{matrix}$$

и

$$\text{CdRG} (X^1 \Sigma) + \hbar\omega \rightarrow \begin{cases} \text{Cd} (5s5p^3 P_2) + \text{RG}, \\ \text{CdRG} (1(^3 P_2)) \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{(поглощение)} \\ \end{matrix} \quad (19)$$

$$\text{CdRG} (1(^3 P_2)) \rightarrow \begin{cases} \text{Cd} (5s^2 1S_0) + \text{RG} + \hbar\omega, \\ \text{CdRG} (X^1 \Sigma) + \hbar\omega \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{(излучение)} \\ \end{matrix}$$

Как видно из результатов, полученных в главе 1, глубины потенциальных ям состояний $1(^3 P_2)$ молекул CdKr, CdAr удовлетворяют условию $D_e \ll kT$ при $T \geq 300$ К. В данных условиях 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 рисунков 7, 8 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 будем рассматривать только коротковолновую (по отношению к запрещенной атомной линии) область спектра.

В указанных условиях спектральное распределение коэффициента поглощения $K_{abs}(T, \lambda)$ и спектральное распределение фотонов, излучаемых в процессах (18 – 19), нормированное условием $\int I(T, \Delta\omega) d\omega = 1$, могут быть определены в рамках хорошо известного квазистатического приближения [60]

$$K_{abs}(T, \lambda) = \frac{\lambda^2}{8\pi} \frac{g}{g_0} \frac{4\pi R_c^2 \Gamma(R_c)}{\left| \frac{d\Delta U(R)}{d\hbar R} \right|_{R=R_c}} \exp\left(-\frac{U_0(R_c)}{kT}\right), \quad (20)$$

$$I(T, \Delta\omega) = \frac{2}{5} \frac{4\pi R_c^2 \Gamma(R_c)}{K(T) \left| \frac{d\Delta U(R)}{d\hbar R} \right|_{R=R_c}} \exp\left(-\frac{U(R_c)}{kT}\right), \quad (21)$$

где λ - длина волны квазимолекулярного поглощения, T - температура газовой смеси, $\frac{g}{g_0} = 2$ - отношение статистических весов электронных состояний $1(^3P_2)$ и $0^+(^1S_0)$, U и U_0 - потенциалы взаимодействия атомов в возбужденном и основном состояниях соответственно, $\Delta U = U - U_0$ - разностный потенциал, $\Gamma(R)$ - вероятность квазимолекулярного перехода, R_c - кондоновская точка.

Величина

$$K(T) = \frac{2}{5} 4\pi \int_0^{\infty} \Gamma(R) \exp\left(-\frac{U(R)}{kT}\right) R^2 dR \quad (22)$$

представляет собой константу скорости процесса радиационного тушения метастабильного состояния. Данная константа является интегральной (по спектру) характеристикой. Коэффициент $\frac{2}{5}$ равен вероятности нахождения квазимолекулы в состоянии $1(^3P_2)$.

Полученные значения $K(T)$ для температур $T = 300$ К и $T = 700$ К представлены в таблице 5.

Результаты вычислений для константы поглощения и спектра излучения представлены на рисунках 12 и 13 соответственно.

Таблица 5

Константа скорости $K(T)$ (в $10^{-18} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$) тушения метастабильного состояния в процессах (18 - 19) для CdKr и CdAr

	Т, К	
	300	700
CdKr	2.4	3.3
CdAr	1.1	1.9

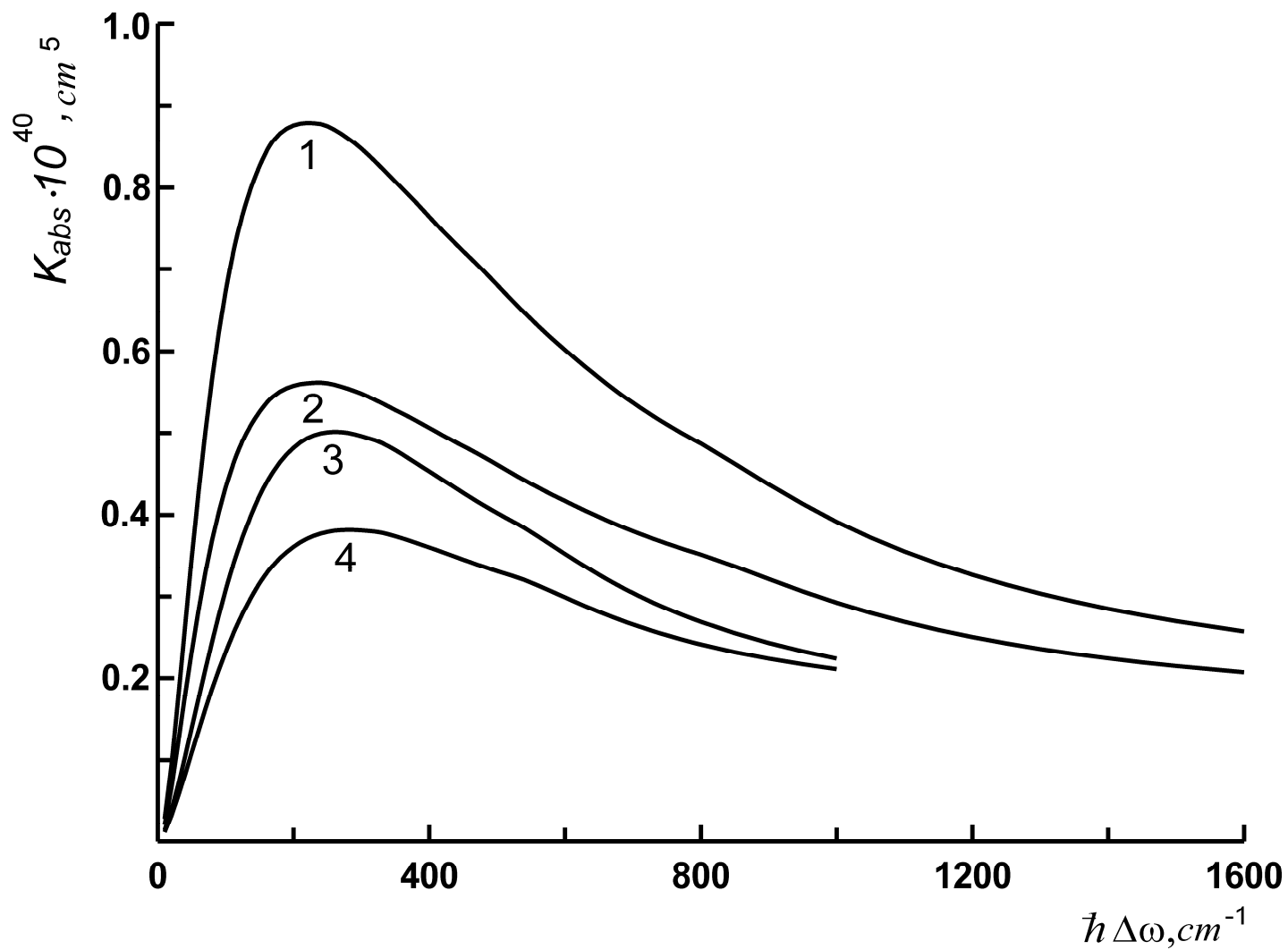


Рисунок 12. Спектральное распределение коэффициента поглощения смеси паров Cd с атомами Kr и Ar вблизи запрещенной атомной линии Cd ($5^1S_0 - 5^3P_2$) для температур $T = 300$ К (кривые 1 и 3 соответственно) и $T = 700$ К (кривые 2 и 4 соответственно)

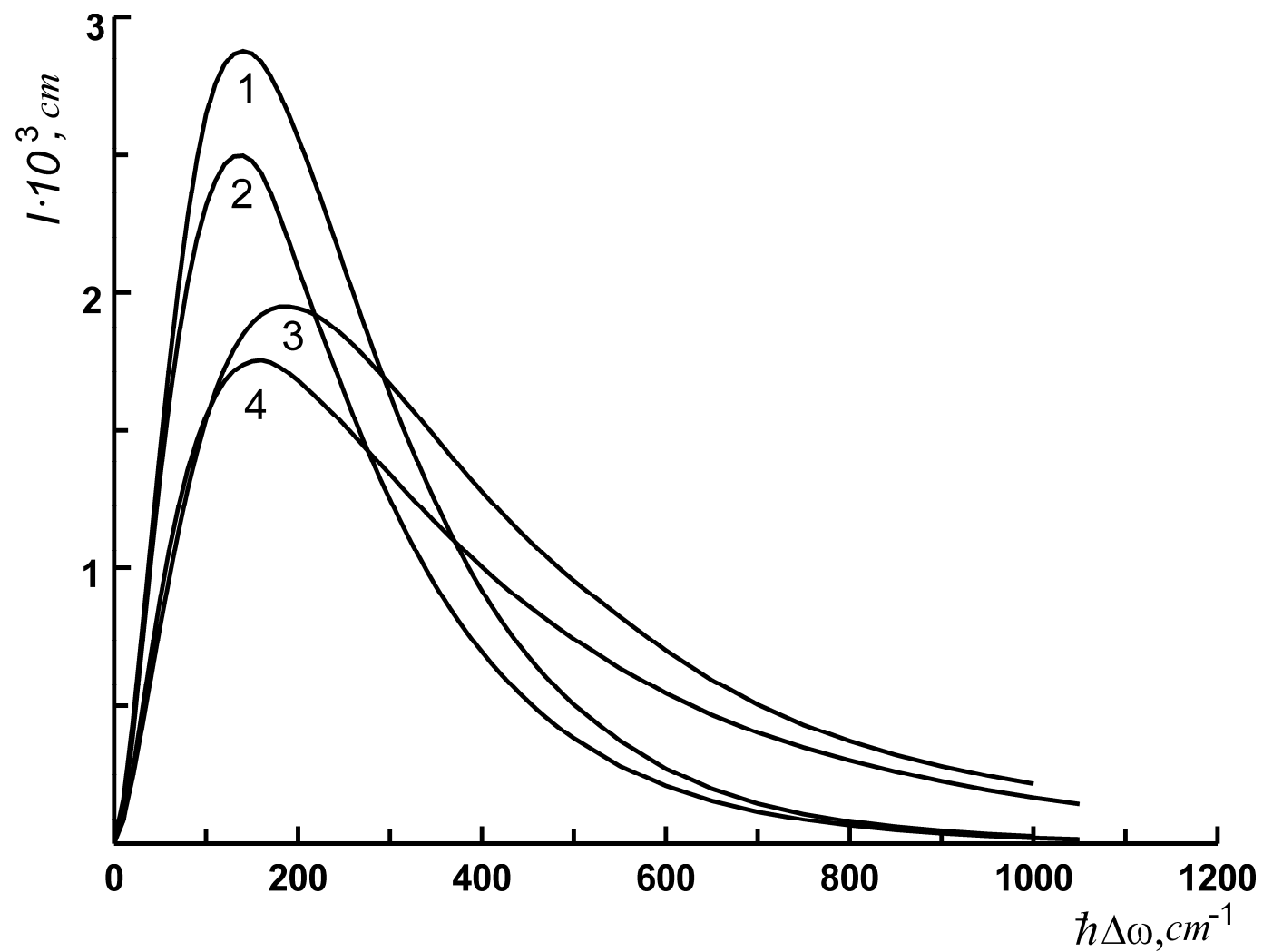


Рисунок 13. Нормированный условием $\int I(T, \Delta\omega) d\omega = 1$ спектр излучения смеси паров Cd с атомами Kr и Ar вблизи запрещенной атомной линии Cd ($5^1S_0 - 5^3P_2$) для температур $T = 300$ К (кривые 1 и 3 соответственно) и $T = 700$ К (кривые 2 и 4 соответственно)

Как видно из результатов вычислений с ростом температуры максимумы спектральных распределений при поглощении и излучении смещаются 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 $Cd(^3P_2)$ [55, 56, 57].

ГЛАВА 3

РАДИАЦИОННЫЕ ВРЕМЕНА ЖИЗНИ СОСТОЯНИЙ $v' 1(^3P_2)$ И ВЕРОЯТНОСТИ $A(v', v'')$ ПЕРЕХОДОВ $v' 1(^3P_2) - v'' 0^+(^1S_0)$

3.1. Введение

Радиационные времена жизни τ являются одной из основных характеристик эксимерных состояний. Для излучающих состояний разумной оценкой τ может служить время жизни соответствующего атомного состояния. В случае, когда речь идет о метастабильном состоянии, подобное приближение непригодно. Впервые расчет радиационных времен жизни метастабильных состояний $v' 1(^3P_2)$ был проведен в [61] для систем ХеКр, ХеАг, КрАг.

В данной главе приводятся результаты расчета радиационных времен жизни связанных состояний $v' 1(^3P_2)$ и вероятностей $A(v', v'')$ переходов $v' 1(^3P_2) - v'' 0^+(^1S_0)$ как функций колебательного квантового числа для систем CdАг, CdКр, HgАг, HgКр, HgХе. Базой для расчета являются полученные в первой и второй главах потенциалы взаимодействия и вероятности $\Gamma(\Omega(^3P_J), R)$ квазимолекулярных радиационных переходов. Поведение вычисленных вероятностей $\Gamma(\Omega(^3P_J), R)$ квазимолекулярных радиационных переходов дает основание ожидать уменьшение радиационного времени жизни нижних колебательных состояний $v' 1(^3P_2)$ с ростом значения колебательного квантового числа. Полученные результаты подтверждают указанные ожидания.

Основные результаты данной главы опубликованы в работах [62-66] и представлены на конференциях European Conference on Atoms, Molecules and Photons (ECAMP) IX (2007), Atmosphere, Ionosphere, Safety: AIS-2008 (Калининград, 2008), 21th International Conference on Spectral Line Shapes (ICSLS), (2012).

3.2. Метод вычисления

Вычисленные в главах 1 и 2 полуэмпирические потенциалы взаимодействия и вероятности $\Gamma(\Omega(^3P_j), R)$ квазимолекулярных радиационных переходов $\Omega(^3P_j) \rightarrow 0^+(^1S_0)$ позволяют определить времена жизни состояний $v' 1(^3P_2)$ и вероятности переходов $v' 1(^3P_2) - v'' 0^+(^1S_0)$ как функцию зависимости от колебательного числа.

Частоты переходов $v' 1(^3P_2) - v'' 0^+(^1S_0)$ близки по значению к частоте запрещенного атомного перехода $6^3P_2 - 6^1S_0$. Поэтому при расчете вероятностей квазимолекулярных переходов частота перехода полагалась константой, не зависящей от межатомного расстояния и равной частоте атомного перехода $6^3P_2 - 6^1S_0$. В этом приближении время жизни $\tau(v')$ состояния $v' 1(^3P_2)$ определяются выражением [67]:

$$\tau^{-1}(v') = \langle v' | \Gamma(1(^3P_2), R) | v' \rangle, \quad (23)$$

где $|v'\rangle$ - волновая функция колебательного состояния, в качестве которой использовалась соответствующая функция для потенциала Морзе. Вероятность радиационного перехода $v' 1(^3P_2) - v'' 0^+(^1S_0)$ определяется выражением

$$A(v', v'') = \left(\frac{\omega(^3P_2)}{\omega(^3P_1)} \right)^3 \Gamma(^3P_1) \left| \langle v' | \frac{ac_1}{b} - c_3 | v'' \rangle \right|^2. \quad (24)$$

Расчеты по формулам (23), (24) проводились для нижних колебательных состояний, для которых аппроксимация потенциалов взаимодействия потенциалом Морзе наиболее адекватна.

3.3. Радиационные времена жизни состояний $v' 1(^3P_2)$

и вероятности $A(v', v'')$ переходов $v' 1(^3P_2) - v'' 0^+(^1S_0)$

для CdKr, CdAr

Вычисленные вероятности переходов и радиационные времена жизни для CdAr, CdKr приводятся в таблице 6.

Для сравнения: время жизни метастабильного состояния Cd(5^3P_2) составляет 130 с, а метастабильного состояния Hg(6^3P_2) - 6.5 с [68].

Таблица 6

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

		$A(v', v'')$						$\tau(v')$		
		v''								
		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		

3.4. Радиационные времена жизни состояний $v' 1(^3P_2)$

и вероятности $A(v', v'')$ переходов $v' 1(^3P_2) - v'' 0^+(^1S_0)$

для HgAr, HgKr, HgXe

Вычисленные вероятности переходов и радиационные времена жизни для HgAr, HgKr, HgXe приводятся в таблицах 7, 8, 9, 10.

Таблица 7

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

HgXe, HgKr, HgAr

v'	HgXe	HgKr	HgAr
0	150	206	790
1	95	154	520
2	67	129	440
3	56	116	430
4	49	109	Добавить
5	44	106	

Таблица 8

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

для HgXe

RG	Xe					
$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5
0	140	669	1765	3418	5545	7577
1	910	3090	5690	7520	7920	6970
2	2190	4500	4400	2410	530	23
3	2380	1950	190	440	2130	3240
4	1040	18	920	1850	1040	73
5	75	270	690	30	480	1440

Таблица 9

Вероятности $A(v', v'')$ (в с^{-1}) переходов $v' 1(^3P_2) - v'' 0^+(^1S_0)$
для HgKr

RG	Kr					
$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5
0	16	77	210	410	660	940
1	190	700	1470	2320	3040	3520
2	820	2140	3150	3400	3010	2290
3	1670	2460	1780	700	80	44
4	1560	670	0.1	433	1080	1290
5	540	44	730	770	280	4

Таблица 10

Вероятности $A(v', v'')$ (в с^{-1}) переходов $v' 1(^3P_2) - v'' 0^+(^1S_0)$
для HgAr

RG	Ar					
$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5
0	88	277	500	673	-	-
1	409	900	1157	1143	-	-
2	555	635	365	123	-	-
3	197	23	41	171	-	-
4	0	38	97	51	-	-
5	17	2	0	26	-	-

3.5. Анализ полученных результатов

Радиационные времена жизни $\tau(v')$ состояний $v' 1(^3P_2)$ уменьшаются с увеличением значения колебательного квантового числа v' , причем скорость уменьшения падает с ростом значения v' . Для HgAr, HgKr, HgXe полученная зависимость $\tau(v')$ приводится на рисунке 14. Такой характер зависимости можно объяснить поведением вероятности радиационного квазимолекулярного перехода $\Gamma(1(^3P_2), R)$ в различных областях межъядерных расстояний.

Как следует из рисунков 15, 16, 17 в области малых межъядерных расстояний ($R < 9$ а.е.) наблюдается резкий рост кривой вероятности $\Gamma(1(^3P_2), R)$, в областях средних и больших значений R величины $\Gamma(1(^3P_2), R)$ очень малы. Проведем анализ полученных зависимостей $\tau(v')$ на примере квазимолекулы HgAr. В состояниях с $v' = 0$ и $v' = 1$ атомы Hg и Ar примерно равные доли периода колебаний (порядка 60%) находятся на расстояниях $R \approx 9 \div 11 a_0$, т.е. в области, где значения вероятностей квазимолекулярных переходов малы (порядка $\Gamma(1(^3P_2)) \approx 10^2 \text{ с}^{-1}$). Время нахождения атомов в области малых межъядерных расстояний ($R \approx 8 \div 8.8 a_0$) в состоянии с $v' = 1$ в 1.4 раза больше, чем в состоянии с $v' = 0$. Вероятность квазимолекулярных переходов в этой области расстояний на два порядка больше ($\Gamma(1(^3P_2)) \approx 10^4 \text{ с}^{-1}$), что, по всей видимости, и приводит к уменьшению в 1.5 раза времени жизни состояния $v' = 1$ по сравнению с основным ($v' = 0$) состоянием.

Резкий рост кривой вероятности квазимолекулярного перехода $\Gamma(1(^3P_2), R)$ в области малых межъядерных расстояний обуславливает дальнейшее уменьшение радиационных времен жизни с увеличением значения колебательного квантового числа v' , но роль этого фактора снижается, т.к. с ростом значения v' время пребывания атомов в области малых межъядерных расстояний постепенно уменьшается. Это приводит к ослаблению зависимости τ от v' . Например,

вероятности нахождения атомов в области малых значений межъядерных расстояний в состояниях с $v' = 2, 3$ и состоянии $v' = 1$ почти одинаковы, мало отличаются друг от друга и времена жизни этих состояний (времена жизни состояний $v' = 2$ и 3 меньше времени жизни состояния $v' = 1$ в 1.18 и в 1.21 раза соответственно). При переходе к состояниям с $v' > 3$ значительную часть (более 70%) периода колебаний атомы находятся на больших расстояниях ($R > 10$ а.е.), где перемешивание волновых функций метастабильного и резонансного состояний за счет межатомного взаимодействия не существенно и, соответственно, вероятность квазимолекулярных переходов $\Gamma(1(^3P_2), R)$ очень мала. Время нахождения в области малых расстояний составляет уже менее 10% периода колебаний. Поэтому для состояний с большими значениями колебательного квантового числа есть основания ожидать изменение характера зависимости τ от v' с убывающего на возрастающий. Указанная тенденция наиболее отчетливо проявляется для системы Hg-Ar (рисунок 15).

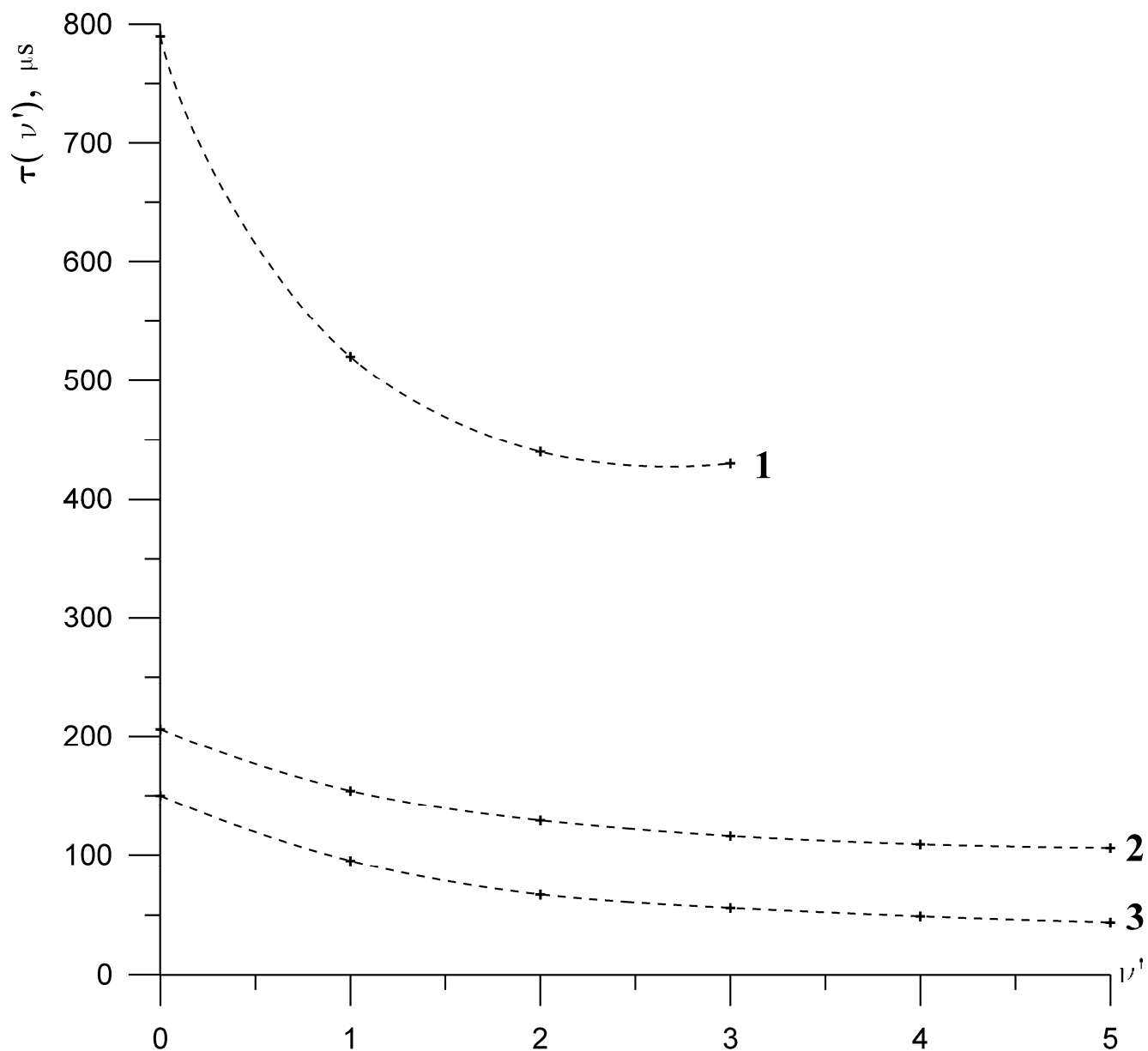


Рисунок 14. Зависимость радиационных времен жизни $\tau(\nu')$ состояний $\nu' 1(^3P_2)$ от значения колебательного квантового числа ν' для HgAr (кривая 1), HgKr (кривая 2), HgXe (кривая 3)

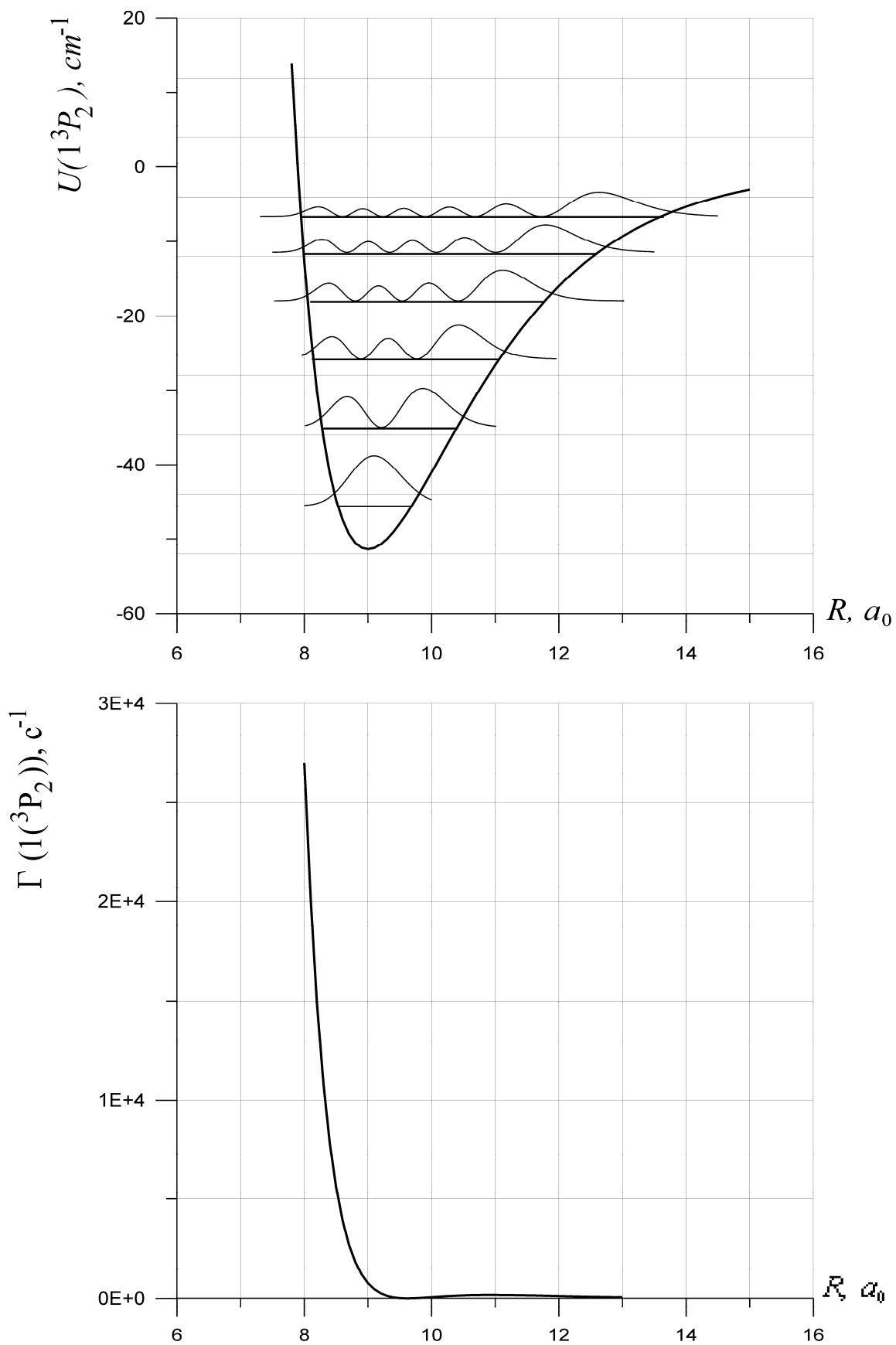


Рисунок 15. Потенциал взаимодействия $U^*(1^3P_2)$, положения уровней энергии нижних колебательных состояний и распределения плотности вероятности (верхняя панель), кривая вероятности квазимолекулярного перехода $\Gamma(1(3P_2), R)$ (нижняя панель) для HgAr

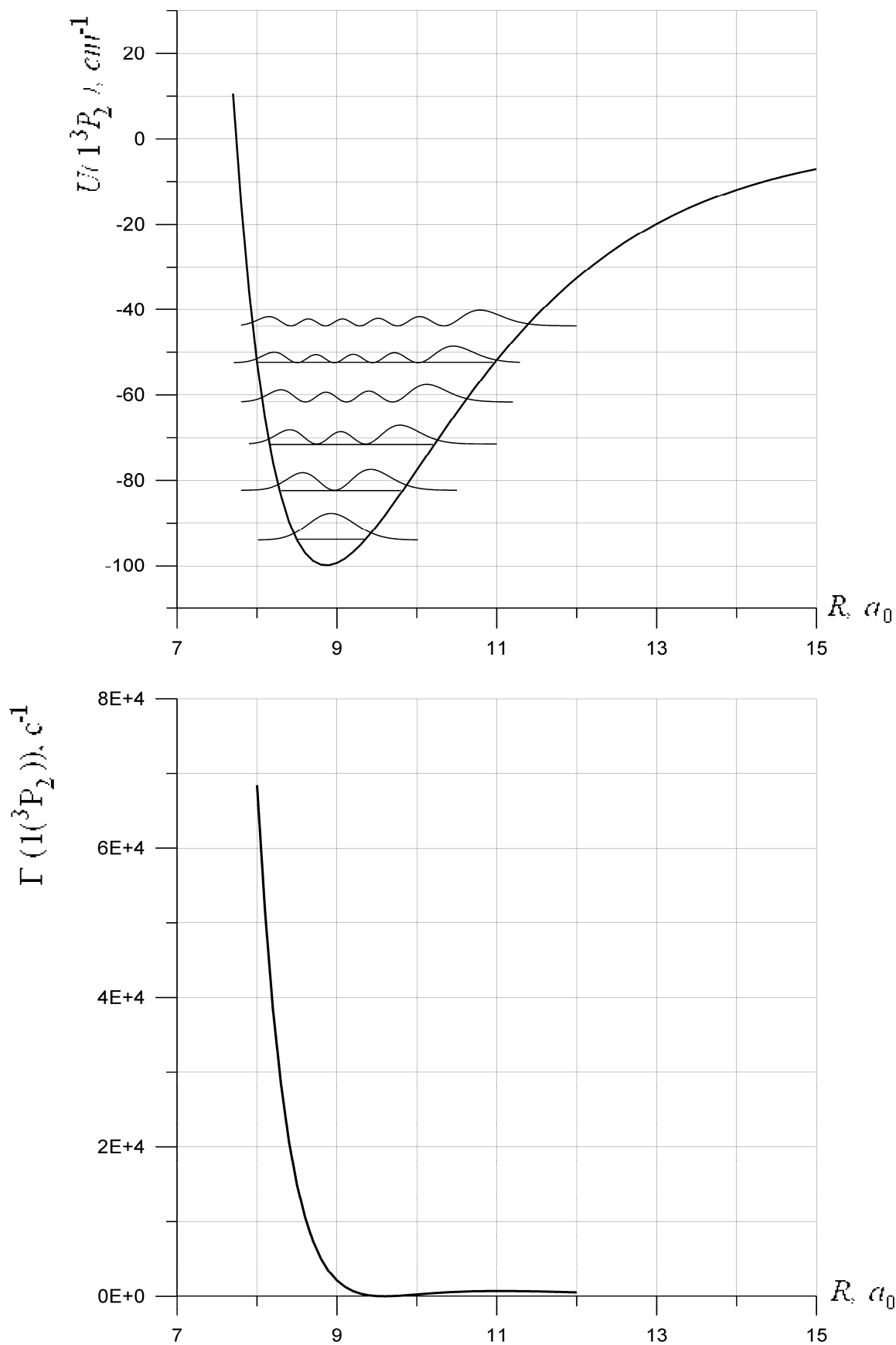


Рисунок 16. Потенциал взаимодействия $U^*(1^3P_2)$, положения уровней энергий нижних колебательных состояний и распределения плотности вероятности (верхняя панель), кривая вероятности квазимолекулярного перехода $\Gamma(1(3P_2), R)$ (нижняя панель) для HgKr

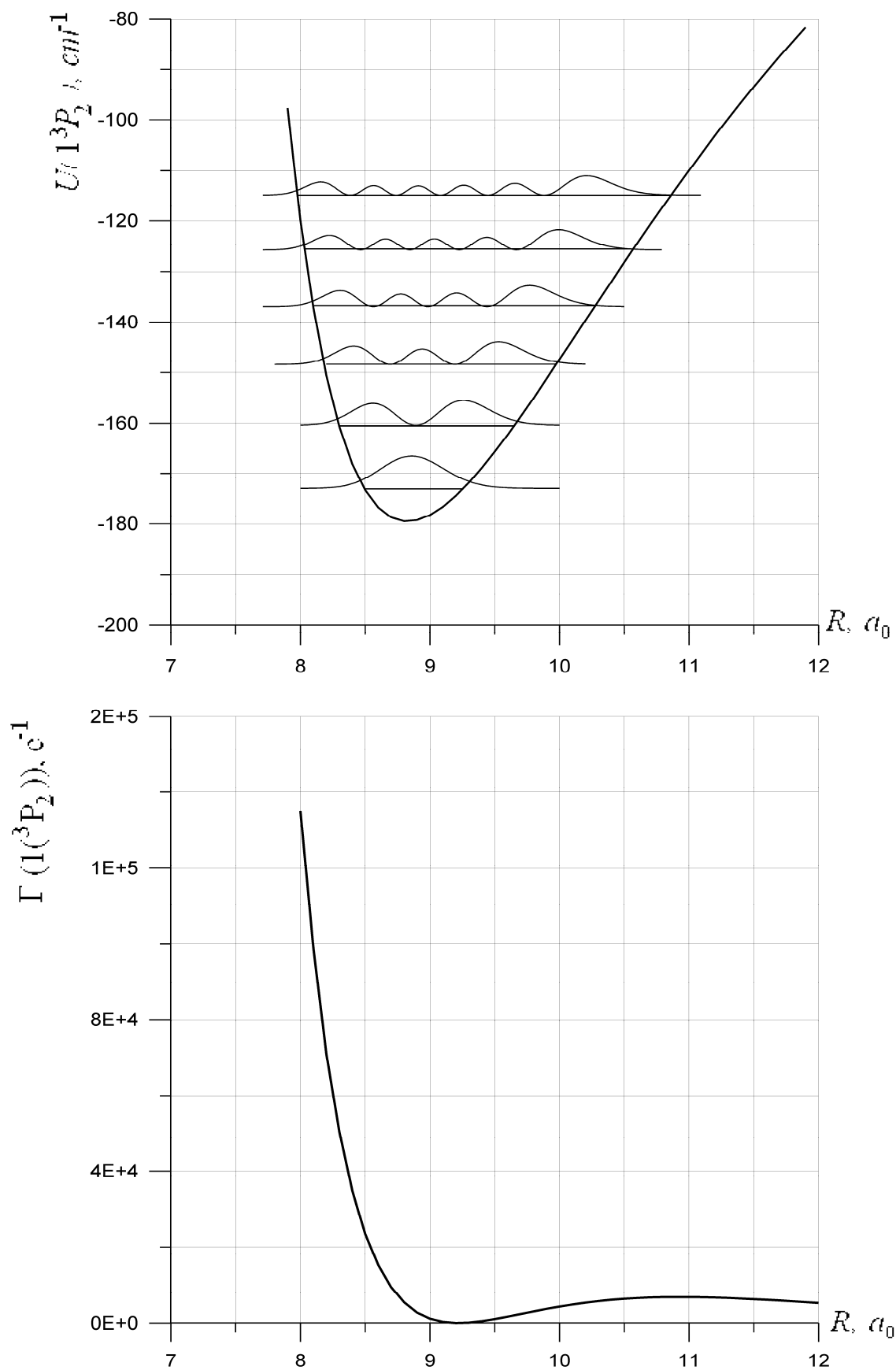


Рисунок 17. Потенциал взаимодействия $U^*(1^3P_2)$, положения уровней энергий нижних колебательных состояний и распределения плотности вероятности (верхняя панель), кривая вероятности квазимолекулярного перехода $\Gamma(1(3P_2), R)$ (нижняя панель) для HgXe

ГЛАВА 4
КВАЗИМОЛЕКУЛЯРНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ
БЛИЗИ РЕЗОНАНСНЫХ ЛИНИЙ АТОМОВ КРИПТОНА И КСЕНОНА,
ИНДУЦИРОВАННОЕ СТОЛКНОВЕНИЯМИ С АТОМАМИ ГЕЛИЯ В
ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ

4.1. Введение

Исследования спектров смесей инертных газов в значительной степени стимулировались развитием области спектроскопии, связанной с созданием некогерентных и когерентных источников излучения вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) области спектра [69]. Интерес к данной области исследований в последнее время значительно вырос. Смесей инертных газов находят широкое применение как в фундаментальных исследованиях, так и практических приложениях [69] (используются в качестве активных сред газовых лазеров, в источниках излучения ВУФ диапазона, промышленных озонаторах и высоковольтных коммутаторах [70], индикаторных панелях [71-72]).

Активное исследование ВУФ спектров поглощения смесей инертных газов началось еще в семидесятых годах двадцатого столетия. В частности, в работах [73, 74] исследовались спектры поглощения смесей ксенона с гелием, неоном, аргоном и криптоном. В полученных спектрах наблюдались узкие полосы, локализованные вблизи резонансных линий более тяжелого атома смеси. Объяснение вида получаемых спектров требует знания структуры термов гетероядерных молекул в основном и возбужденном состояниях, информация о которых на то время практически отсутствовала. Расчет потенциалов взаимодействия гетероядерных молекул инертных газов представляет собой сложную задачу, что обусловлено несколькими причинами. Во-первых, компактность атомов инертных газов приводит к необходимости совместного учета электронов внешней оболочки. Во-вторых, энергии возбуждения оказываются близкими к порогу ионизации. Только относительно недавно многоконфигурационный расчет (MRDCI) с использованием релятивистских

эффективных потенциалов (RECP) был проведен для возбужденных состояний молекул ArHe, ArNe, ArKr [75]. Ввиду указанных сложностей *ab initio* расчетов гетероядерных молекул инертных газов наиболее надежными по-прежнему остаются приближенные методы. В цикле работ [11-13] с использованием метода эффективного гамильтониана [4] и модифицированного метода псевдопотенциала Ферми [8, 9] рассматривались возбужденные состояния квазимолекул $X^*(np^5(n+1)s) - Y(^1S_0)$, где X, Y – атомы инертных газов. В данной главе полученные в работах [11-13] потенциалы взаимодействия для $He(5p^56s) - He(^1S_0)$ и $Kr(4p^55s) - He(^1S_0)$ используются для расчета спектров поглощения вблизи резонансных атомных линий $Kr, He(^1S_0 - ^3P_1)$ и $Kr, He(^1S_0 - ^1P_1)$. Полученные спектры сравниваются с результатами эксперимента.

Основные результаты данной главы были опубликованы в работах [76, 77].

4.2. Потенциалы взаимодействия возбужденных атомов криптона $Kr(4p^5 5s)$ и ксенона $Xe(5p^5 6s)$ с атомами гелия $He(^1S_0)$ в основном состоянии

Как известно, для возбужденных состояний атомов инертных газов реализуется промежуточный тип связи угловых моментов, близкий к jK -типу связи [23]. Возбужденные состояния атомов Kr и Xe получаются при переходе одного из np -электронов в состояния $n'l$. Энергия связи возбужденного электрона при этом меньше энергии связи электронов атомного остатка, поэтому возбужденный электрон в среднем находится на сравнительно больших расстояниях. Для возбужденных состояний спин-орбитальное взаимодействие электронов атомного остатка оказывается больше их электростатического взаимодействия с возбужденным электроном. Соответствующие состояния атома характеризуются при этом следующим набором квантовых чисел: L, S – орбитальный момент и спин атомного остатка, l, s – орбитальный момент и спин возбужденного электрона, $j = L + S$ – полный момент атомного остатка, $K = j + l$ – характеризует расщепление состояния $LSjl$ за счет электростатического взаимодействия возбужденного электрона с электронами атомного остатка, $J = K \pm 1/2$ – полный момент атома.

В работах [11-13] в рамках метода эффективного гамильтониана [4] и метода псевдопотенциала [8, 9], развитых в работах [10, 78, 79], были вычислены потенциалы взаимодействия возбужденных атомов Kr^*, Xe^* с атомами He .

Следуя работам [10-13], изложим вкратце суть метода расчета.

Квазимолекулу $X^*(np^5(n+1)s) - Y(^1S_0)$, где X, Y – атомы инертных газов, будем рассматривать как трехчастичную систему, состоящую из иона X^+ , возбужденного электрона e и атома Y в основном состоянии. В соответствии с вышесказанным гамильтониан квазимолекулы можно представить в виде суммы следующих членов:

$$\hat{H}_{X^*Y} = \hat{H}_{X^*} + \hat{H}_Y + \hat{V}_{X^*Y} + \hat{U}_{eY}, \quad (25)$$

где \hat{H}_{X^*} , \hat{H}_Y - эффективные гамильтонианы возбужденного атома X и атома Y , \hat{V}_{X^*Y} - оператор ион-атомного взаимодействия $X^+ + Y$, \hat{U}_{eY} - оператор взаимодействия возбужденного электрона с атомом Y .

Атом Y не меняет своего состояния в процессе взаимодействия, поэтому матрица оператора \hat{H}_Y пропорциональна единичной, т.е. данный оператор не нуждается в детализации.

В эффективном гамильтониане возбужденного атома X выделяем операторы, соответствующие прямому кулоновскому $\hat{V}_{eX^+}^{Coul}$ и обменному $\hat{V}_{eX^+}^{exch}$ взаимодействию возбужденного электрона с ионным остовом, а также гамильтониан ионного остова \hat{H}_{X^+} , оператор спин-орбитального взаимодействия $\hat{V}_{X^+}^{SO}$ в ионе X^+ и оператор кинетической энергии возбужденного электрона \hat{h}_e , а также оператор взаимодействия «спин - своя орбита» возбужденного электрона \hat{V}_e^{SO} :

$$\hat{H}_{X^*} = \hat{H}_{X^+} + \hat{V}_{eX^+}^{Coul} + \hat{V}_{eX^+}^{exch} + \hat{V}_{X^+}^{SO} + \hat{h}_e + \hat{V}_e^{SO}. \quad (26)$$

В операторе ион-атомного взаимодействия выделяем члены, соответствующие обменному $\hat{V}_{X^*Y}^{exch}$ и поляризационному $\hat{V}_{X^*Y}^{pol}$ взаимодействию ионного остова с атомом Y :

$$\hat{V}_{X^*Y} = \hat{V}_{X^*Y}^{exch} + \hat{V}_{X^*Y}^{pol}. \quad (27)$$

Эффективный оператор взаимодействия возбужденного электрона с атомом Y представим в виде суммы оператора обменного взаимодействия \hat{V}_{eY}^{exch} и оператора $\hat{V}_{X^*eY}^{pol}$, описывающего поляризационное взаимодействие в трехчастичной системе X^+eY , из которого необходимо исключить уже учтенное поляризационное взаимодействие $X^+ + Y$:

$$\hat{U}_{eY} = \hat{V}_{eY}^{exch} + \hat{V}_{X^+eY}^{pol} - \hat{V}_{X^+Y}^{pol}. \quad (28)$$

Матричные элементы оператора \hat{H}_{X^+} выражаются через слэтеровские радиальные интегралы F^k и G^k , а также через константы (ζ_{X^+}, ζ_e) спин-орбитального взаимодействия в свободном атоме X .

Матричные элементы оператора \hat{V}_{X^+Y} выражаются через функции V_Σ, V_π , представляющие собой взаимодействие иона X^+ с атомом Y в Σ и Π - состояниях без учета спин-орбитального взаимодействия.

Матричные элементы оператора \hat{U}_{eY} выражаются через величины U_λ , где λ - модуль проекции орбитального момента возбужденного электрона на молекулярную ось. Величины U_λ рассчитываются в рамках метода псевдопотенциала. Данный метод дает хорошие результаты в случае взаимодействия возбужденного атома с атомом гелия, что подтверждается сравнением с результатами *ab initio* расчета для системы $Li^* + He$ [80] (см. рисунок 18).

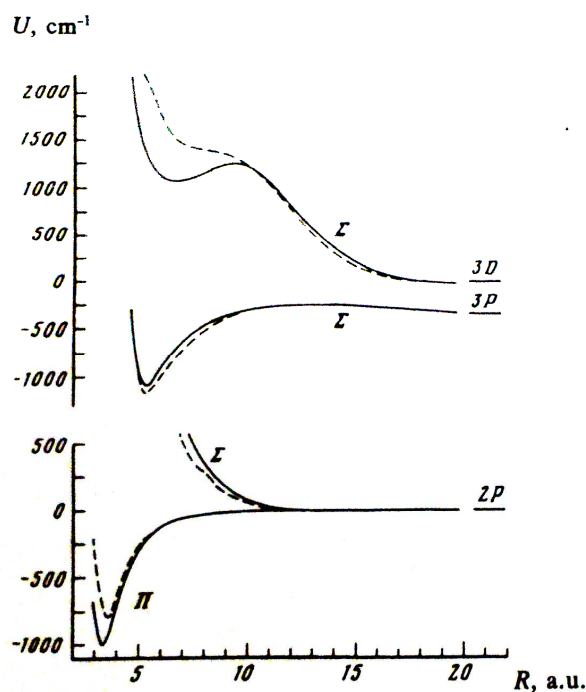


Рисунок 18. Потенциалы взаимодействия для $Li^* + He$ [80]. Сплошные линии соответствуют *ab initio* расчетам, пунктирные – результатам расчета методом псевдопотенциала.

Для возбужденного s - электрона функцию $U_\sigma(R)$ можно представить в виде [11]

$$U_\sigma(R) = U_\sigma^{ex}(R) + U_\sigma^{sc}(R), \quad (29)$$

где

$$U_\sigma^{ex}(R) = 2\pi B |\Phi_{ns0}(R)|^2 \quad (30)$$

- потенциал обменного взаимодействия, $\Phi_{ns0}(R)$ - волновая функция невозмущенного ns электрона в атоме X^* , величина B согласно [11, 81] равна

$$B = \begin{cases} L + \alpha L^2 - (3/4)\alpha^2 \beta L \ln \alpha, & R \geq 1/|E^*|, \\ L, & R < 1/|E^*|, \end{cases} \quad (31)$$

где $L = 1.19$ а.е. – длина рассеяния электрона на атоме He, $\alpha = \left|2(E^* + 1/R)\right|^{1/2}$, $E^* < 0$ – энергия связи возбужденного ns -электрона (для Kr $|E^*| = 0.140$ а.е., для Xe $|E^*| = 0.124$ а.е.).

Величина $U_\sigma^{sc}(R)$ характеризует экранирование ион-атомного взаимодействия X^+Y полем возбужденного электрона. Согласно [79]

$$U_\sigma^{sc} = \frac{\beta}{8R} \int_0^\infty \frac{|f(r)|^2 r dr}{(R+r)^2} + \frac{\beta}{R^4} \int_0^R |f(r)|^2 r^2 dr + \frac{\beta}{8R} v.p. \int_0^\infty \frac{|f(r)|^2 r dr}{R-r}, \quad (32)$$

где $f(r)$ - радиальная часть атомной волновой функции. При вычислении матричных элементов \hat{U}_{eY} важно, что вклад области, соответствующей внутренней части атомного остатка, несущественен, соответственно, и вид волновой функции там несущественен. Это позволяет использовать при вычислении в качестве волновой функции асимптотическое выражение Бейтса-Дамгаарда [23]:

$$f(r) = \frac{P_{nl}(r)}{r}, \quad P_{nl}(r) = \left(\frac{2r}{n^*}\right)^{n^*} \exp\left(-\frac{r}{n^*}\right) \sum_{k=0}^\infty \frac{a_k}{r^k}, \quad (33)$$

где n^* - эффективное главное квантовое число, коэффициенты a_k удовлетворяют рекуррентному соотношению

$$a_k = a_{k-1} \frac{n^* [l(l+1) - (n^* - k)(n^* - k + 1)]}{2k},$$

$$a_0 = \frac{1}{n^*} \sqrt{\frac{1}{\Gamma(n^* + l + 1)\Gamma(n^* - l)}},$$
(34)

где $l = 0$ – орбитальный момент возбужденного электрона, $\Gamma(z)$ – гамма-функция.

Матрица эффективного гамильтониана для $X^*(np^5(n+1)s) - Y(^1S_0)$, где X, Y – атомы инертных газов, в базисе волновых функций $|ns(s_i J)\tilde{\Omega}\rangle$ имеет вид, представленный в таблице П2 [4, 10-13]. Потенциалы взаимодействия определяются как собственные значения матрицы эффективного гамильтониана.

Потенциалы взаимодействия возбужденных атомов $Kr(4p^5 5s), Xe(5p^5 6s)$ с атомами гелия в основном состоянии в рамках описанных выше метода эффективного гамильтониана и метода псевдопотенциала были определены в [11-13]. Эти потенциалы будут использованы для рассмотрения процесса квазимолекулярного поглощения в смесях $Kr+He, Xe+He$.

Для основного состояния использовался потенциал, определенный в [82] на основе измерения коэффициентов диффузии:

$$U_0(R) = Ae^{-\alpha R} + F(R) \left[-\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} \right],$$
(35)

$$\text{где } F(R) = \begin{cases} e^{-\left(D\frac{R_e}{R}-1\right)^2}, & R \leq DR_e \\ 1, & R \geq DR_e \end{cases}$$

Полученные в [82] параметры потенциалов взаимодействия в основном состоянии для $XeHe$ и $KrHe$ приводятся в таблицах 11, 12 соответственно.

Таблица 11

Параметры потенциала взаимодействия для системы ХеНе в основном состоянии

A , кэВ	3.499
α , Å^{-1}	3.596
C_6 , эВ· Å^6	11.676
C_8 , эВ· Å^8	66.954
C_{10} , эВ· Å^{10}	470
R_e , Å	3.978
D	1.280

Таблица 12

Параметры потенциала взаимодействия для системы КrНе в основном состоянии

A , кэВ	2.860
α , Å^{-1}	3.798
C_6 , эВ· Å^6	8.007
C_8 , эВ· Å^8	39.175
C_{10} , эВ· Å^{10}	235
R_e , Å	3.693
D	1.280

На рисунке 19 представлены вычисленные методом псевдопотенциала потенциалы взаимодействия и разностные потенциалы для $\text{Kr}(4p^5 5s) + \text{He}$, $\text{Xe}(5p^5 6s) + \text{He}$.

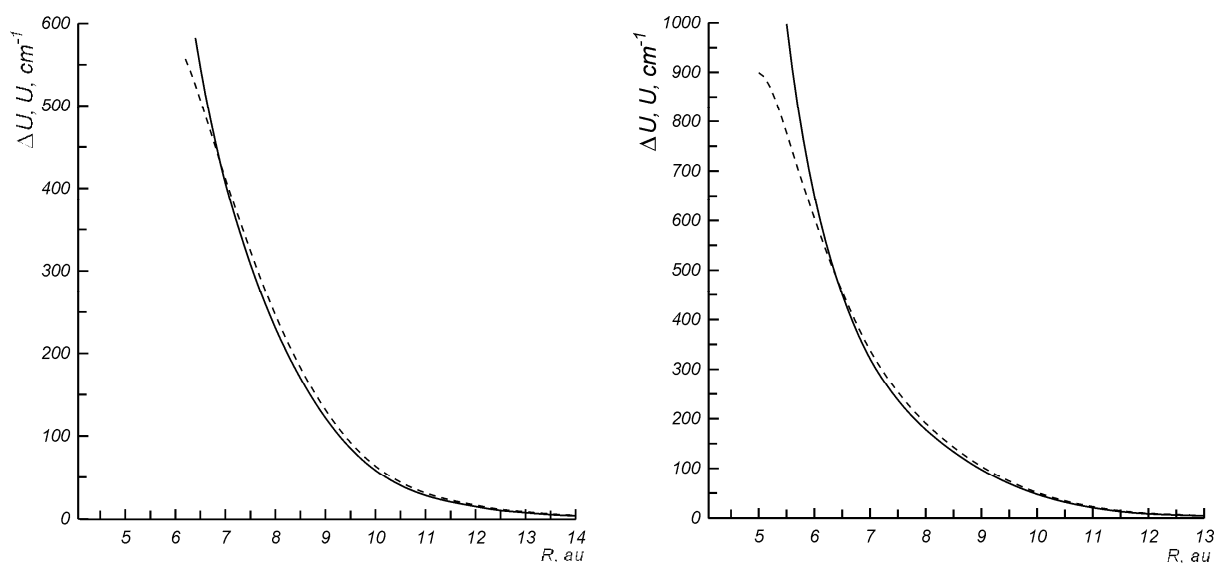
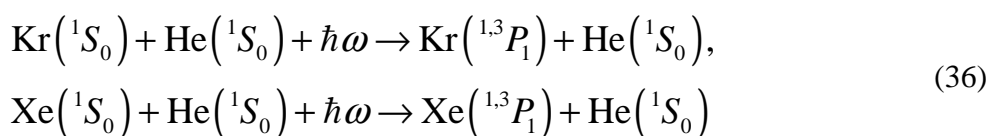


Рисунок 19. Потенциалы взаимодействия (сплошные линии) и разностные потенциалы (пунктир) для $\text{Xe}(5p^5 6s) + \text{He}$ (слева) и $\text{Kr}(4p^5 5s) + \text{He}$ (справа)

4.3. Квазимолекулярное поглощение в смесях Xe*+He, Kr*+He

В процессе формирования крыльев атомных спектральных линий важную роль играют процессы взаимодействия атомов в ходе столкновений. В данном параграфе на основе приведенных выше потенциалов взаимодействия возбужденных атомов Kr* и Xe* с атомами He в основном состоянии 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 результатами эксперимента.

В данных условиях спектральное распределение коэффициента поглощения $K_{abs}(T, \lambda)$ определяется в рамках хорошо известного квазистатического приближения [60]

$$K_{abs}(T, \lambda) = \frac{\lambda^2 g}{8\pi g_0} \frac{4\pi R_c^2 \Gamma(R_c)}{\left| \frac{d\Delta U(R)}{d\hbar R} \right|_{R=R_c}} \exp\left(-\frac{U_0(R_c)}{kT}\right), \quad (37)$$

где λ - длина волны квазимолекулярного поглощения, T - температура газовой смеси, $\frac{g}{g_0} = 2$ - отношение статистических весов начального и конечного электронных состояний, U и U_0 - потенциалы взаимодействия атомов в возбужденном и основном состояниях соответственно, $\Delta U = U - U_0$ - разностный потенциал, $\Gamma(R)$ - вероятность квазимолекулярного перехода, R_c - кондоновская точка.

Силы осцилляторов для переходов $\text{Kr}(^1S_0 - ^3P_1)$ и $\text{Kr}(^1S_0 - ^1P_1)$ получены в работе [83] и равны 0.214 и 0.193 соответственно. Для

переходов $\text{Xe}(^1S_0 - ^3P_1)$ и $\text{Xe}(^1S_0 - ^1P_1)$ силы осциллятора, определенные в [83], равны 0.273 и 0.186 соответственно.

Экспериментальные спектры поглощения высокого разрешения смесей Kr^*+He , Xe^*+He были получены Алексеевым В.А. с использованием перестраиваемого синхротронного излучения. Эксперимент проводился на оборудовании BESSY [15] с использованием десятиметрового монохроматора нормального падения в условиях газовой ячейки при концентрациях Kr (Xe) и He порядка 10^{16} и 10^{19} см^{-3} соответственно. Проходящее излучение регистрировалось с помощью GaAs фотодиода или фотоумножителя, установленного позади экрана, покрытого салицилатом натрия. Калибровка осуществлялась по спектрам поглощения чистых ксенона и криптона при низком давлении (менее 1 мбар), точность калибровки 5 см^{-1} .

Результаты вычислений и сравнение с экспериментом для смеси Kr^*-He приводятся на рисунке 20, для смеси Xe^*-He – на рисунке 21.

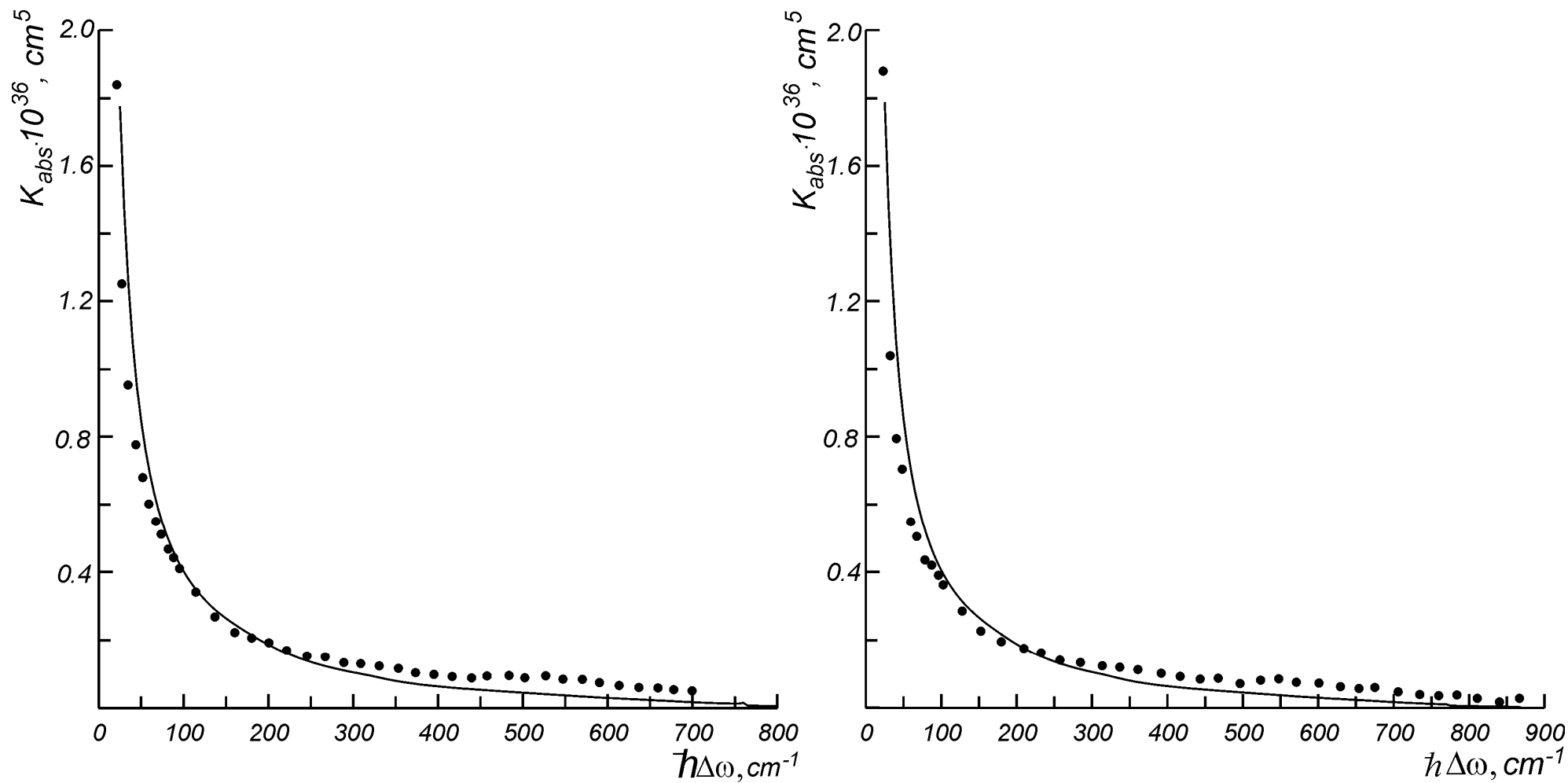


Рисунок 20. Спектральное распределение коэффициента поглощения для переходов $\text{Kr}(^1S_0 - ^3P_1)$ (слева) и $\text{Kr}(^1S_0 - ^1P_1)$ (справа) при температуре $T = 300$ К. Сплошные линии соответствуют результатам вычислений, точки – экспериментальным значениям.

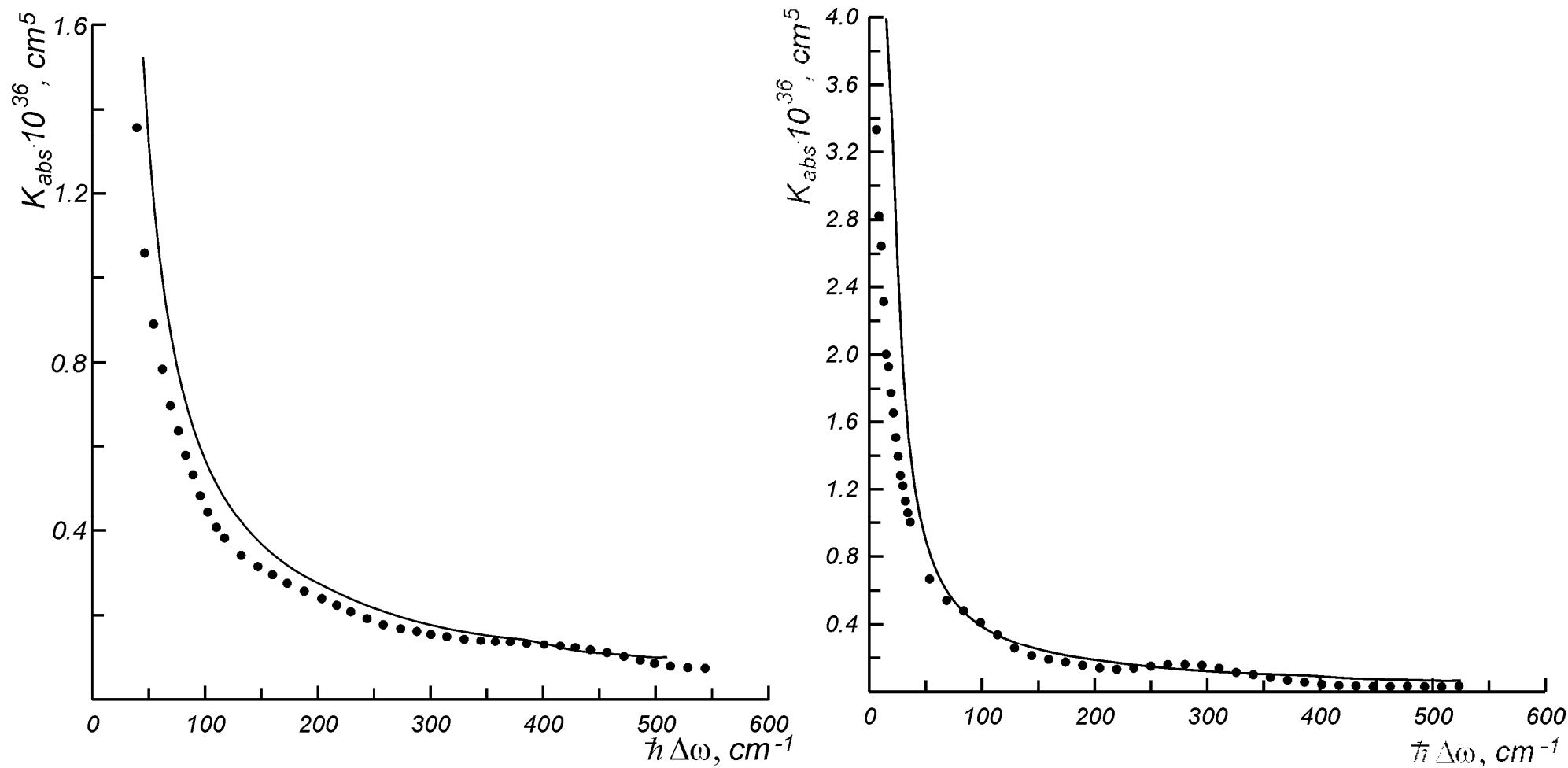


Рисунок 21. Спектральное распределение коэффициента поглощения для переходов $\text{Xe}(^1S_0 - ^3P_1)$ (слева) и $\text{Xe}(^1S_0 - ^1P_1)$ (справа) при температуре $T = 300 \text{ K}$. Сплошные линии соответствуют результатам вычислений, точки – экспериментальным значениям.

Как видно из рисунка 20 результаты вычислений коэффициента поглощения для смеси Kr-He достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Согласие с экспериментом для смеси Xe-He также удовлетворительное, но заметно хуже, что может быть связано с взаимодействием с близко лежащими состояниями конфигурации $\text{Xe}(5p^5 6p) + \text{He}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулируем основные результаты, полученные в диссертационной работе:

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 [5, 6] 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 Cd(5s5p) + Ar, Cd(5s5p) + 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 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. В результате расчета получено, что наибольший вклад в излучение смеси паров кадмия с атомами инертных газов (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 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 $\text{Cd}(^3P_2)$.

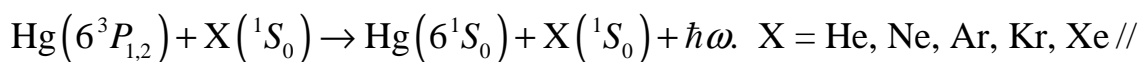
4. С использованием потенциалов взаимодействия и вероятностей квазимолекулярных переходов, вычисленных для систем CdAr , CdKr в данной работе, а также полученных для систем HgAr , HgKr , HgXe в работах [18, 19], впервые выполнен расчет радиационных времен жизни состояний $v' 1(^3P_2)$ и вероятностей $A(v', v'')$ 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 [11-13], выполнен теоретический анализ процессов квазимолекулярного поглощения близи резонансных линий атомов криптона и ксенона, индуцированного столкновениями с атомами гелия. В рамках квазистатического приближения вычислены спектральные распределения коэффициентов поглощения. Проведено сравнение полученных результатов с данными эксперимента.

Автор выражает благодарность профессору Девдариани А.З. и Загребину А.Л. за внимательное руководство научной работой. Автор глубоко признателен Ледневу М.Г. за неоценимую помощь на всех этапах работы, полезные обсуждения и поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Koperski J. Van der Waals complexes in supersonic beams. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – Weinheim. – 2003. – 237 p.
2. Девдариани А.З., Загребин А.Л. Высвечивание метастабильных состояний атомов Zn, Cd, Hg при столкновениях с атомами инертных газов // Оптика и спектроскопия. – 1985. – т. 58 (№ 6). – с. 1223 – 1227.
3. Загребин А.Л., Леднев М.Г. Столкновительно-индуцированные спектры смесей паров кадмия с инертными газами вблизи запрещенной линии $Cd(5^3P_2 - 4^1S_0)$ и тушение метастабильного состояния $Cd(5^3P_2)$ // Журнал прикладной спектроскопии. – 1990. – т. 53 (№ 3). – с. 426 – 432.
4. Devdariani A.Z., Zagrebin A.L., Blagoev K.B. Interactions of noble gas atoms. Processes due to elastic scattering // Annales de Physique. – 1989. – v. 14 (№ 5). – p. 467-604.
5. M.Krośnicki [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://iftia9.univ.gda.pl/~kroch/potentials.html>
6. M. Strojceki, 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 // Chemical Physics Letters. – 2009. – v. 471 (№ 1-3). – p. 29-35.
7. Девдариани А.З., Загребин А.Л. Полуклассическая теория переходов при медленных столкновениях $M(nsnp^{1,3}P_j) + X(^1S_0)$ // Вопросы теории атомных столкновений. – 1986. - в. 3. – с. 47 – 71.
8. Ivanov G.K. Calculations of electronically excited quasimolecules with the use of the scattering characteristics of a weakly bound electron // Theoretical and Experimental Chemistry. – 1978. – v. 14 (№ 5). – p. 472-477.
9. Ivanov G.K. Interatomic interaction in electronically excited quasimolecules // Theoretical and Experimental Chemistry. – 1979. – v. 15 (№ 6). – p. 502-508.

10. Девдариани А.З., Загребин А.Л. Элементарные процессы при несимметричных столкновениях атомов инертных газов // Химия плазмы. – М.: Энергоатомиздат. – 1989. – в. 15. – с. 44-93.
11. 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.
12. Загребин А.Л., Павловская Н.А. Столкновительно-индуцированный сателлит запрещенной линии $Xe\ 5p^5 6s\ ^3P_2 - 5p^6\ ^1S_0$ (149.1 нм) в неоне // Оптика и Спектроскопия. – 1988. – т. 64 (№ 4). – с. 737 - 744.
13. Загребин А.Л., Павловская Н.А. Столкновительные сателлиты запрещенных линий $^3P_2 - ^1S_0$ атомов Ar, Kr, Xe в гелии и неоне // Оптика и Спектроскопия. – 1989. – т. 66 (№ 5). – с. 996-1001.
14. Alekseeva O., Alekseev V., Devdariani A., Lednev M., Zagrebin A. Quasimolecular absorption of Xe+He and Kr+He collision pairs // AIP Conference Proceedings, 20th International Conference on Spectral Line Shapes. – 2010. – p.231-234.
15. V.A. Alekseev, N. Schwentner. Vibrational satellites of dipole-forbidden transitions in Xe/CF₄ mixtures // Chemical Physics Letters. – 2007. – v. 436 (№ 4-6). – p. 327-330.
16. Никитин Е.Е., Уманский С.Я. Полуэмпирические методы расчета взаимодействия атомов: ВИНТИ, Итоги науки и техники, Строение молекул и химическая связь. - Москва, 1980. – с.
17. Zagrebin A.L., Lednev M.G. // Optics and spectroscopy. – 1994. – v. 77. – 481.
18. 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.
19. Загребин А.Л., Леднев М.Г. Полуэмпирические вероятности радиационных квазимолекулярных переходов



Оптика и спектроскопия. – 1995. – т. 78 (№ 5). – с. 758 – 769.

20. Alekseeva O.S., Lednev M.G., Zagrebin 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.
21. Alekseeva O.S., Devdariani A.Z., Lednev M.G., Zagrebin A.L., The Cd(5^3P_J)-Kr interaction potentials // European Conference on Atoms Molecules and Photons (ECAMP) IX (Heraklion, Crete, 2007). – 2007. – p. 618.
22. Alekseeva O.S., Lednev M.G., Zagrebin A.L. The Cd(5^3P_J)-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.
23. Sobel'man I.I. Introduction to the theory of atomic spectra. – Pergamon Press, Oxford, New York. – 1972.
24. Загребин А.Л., Леднев М.Г. Радиационный распад состояния $nsnp^3P_2$ при тепловых столкновениях Cd*, Ba*, Yb*, Hg*+He// Оптика и спектроскопия. – 1997. – т. 83 (№ 2). – с. 212 – 216.
25. D.J. Funk, A. Kvaran, W.H. Breckenridge. Spectroscopic characterization of the lowest singlet states of CdNe, CdAr, and CdKr //The Journal of Chemical Physics – 1989. – v. 90 (№ 6). – p. 2915 - 2926.
26. M. Ruszczak, M. Strojceki, J. Koperski. Short-range repulsion in the $D^1 0^+(^1\Sigma^+)$ -state potential of the CdRG (RG = Ar, Kr) molecules determined from a direct continuum \leftarrow bound excitation detected at the $D^1 0^+ \leftarrow X^1 0^+(^1\Sigma^+)$ transition //Chemical Physics Letters. – 2005. – v. 416 (№ 1-3). – p. 147-151.

27. J. Koperski, M. Łukomski, M. Czajkowski. Laser spectroscopy of CdKr molecules in ultraviolet region // *Spectrochimica Acta Part A*. – 2002. – v.58. – p. 2709-2724.
28. J. Koperski, Sz.M. Kielbasa, M. Czajkowski. Interatomic potentials of cadmium-argon $B1(^3\Sigma^+)$ and $X0(^1\Sigma^+)$ states based on near-dissociation expansion and ‘hot’ bands observed in the $B1\leftarrow X0^+$ excitation spectrum // *Spectrochimica Acta Part A*. – 2000. – v. 56 (№ 8). – p. 1613-1626.
29. A. Kvaran, D.J. Funk, A. Kowalski, W.H. Breckenridge. Spectroscopic characterization of the $X(^10^+)$ and $A(^30^+)$ states of CdNe, CdAr, CdKr, and CdXe // *The Journal of Chemical Physics*. – 1988. – v. 89 (№ 10). – p. 6069.
30. R.T. Birge, H. Sponer. The Heat of Dissociation of Non-Polar Molecules // *Physical Review*. – 1926. – v. 28 (№ 2). – p. 259.
31. E. Czuchaj, M. Krośnicki, H. Stoll. Quasirelativistic valence ab initio calculation of the potential-energy curves for Cd-rare gas atoms pairs // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2001. – v. 105 (№ 3). – p. 219-226.
32. Fuke K., Saito T., Kaya K. Electronic absorption spectrum of Hg–Ar complex in a supersonic jet // *The Journal of Chemical Physics*. – 1983. – v. 79 (№ 5). – p. 2487 – 2488.
33. Fuke K., Saito T., Kaya K. Electronic spectra of van der Waals molecules HgNe, HgAr, and HgKr in a supersonic jet // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984. – v. 81 (№ 6). – p. 2591 – 2598.
34. Yamanouchi K., Fukuyama J., Horiguchi H., Tsuchiya S., Fuke K., Saito T., Kaya K. Interatomic potentials of HgXe van der Waals complex formed in supersonic jets as studied by laser induced fluorescence spectroscopy // *The Journal of Chemical Physics*. – 1986. – v. 85 (№ 4). – p. 1806 – 1811.
35. Yamanouchi K., Isogai S., Okunishi M., Tsuchiya S. Interatomic potentials of A^30^+ and B^31 states of HgHe, HgNe, and HgAr van der Waals complexes // *The Journal of Chemical Physics*. – 1988. – v. 88 (№ 1). – p. 205 – 212.
36. Okunishi M., Nakazawa H., Yamanouchi K., Tsuchiya S. Interatomic potentials of HgKr and HgXe van der Waals complexes in the A^30^+ and B^31 states.

- Revisited// The Journal of Chemical Physics. – 1990. – v. 93 (№ 10). – p. 7526 – 7527.
37. Coutts J., Peck S.K., Stoner R., Cooper J. Effect of collisions of forbidden lines // Journal of Applied Physics. – 1987. – v. 62 (№ 9). – p. 3514-3521.
38. Coutts J., Peck S.K., Cooper J. Collision-induced absorption in calcium rare gas collisions // Journal of Applied Physics. – 1988. – v. 64 (№ 3). – p. 977-981.
39. P. D. Kleiber, A. K. Fletcher, and K. M. Sando. Laser-absorption profiles of the magnesium–rare-gas ($3s^1\Sigma^+ - 4s^1\Sigma^+$) molecular bands // Physical Review A. – 1988. – A37. – p. 3584-3586.
40. Callear A.B., Du K. Spectroscopy and kinetics of the 1P_1 and 3P_2 states of Hg $6s6p$ in xenon // Chemical Physics. – 1987. – v. 113 (№ 1). – p. 73-86.
41. Callear A.B., Du K. Fluorescence of excited complexes of the 1P_1 and 3P_2 states of Hg $6s6p$ in xenon // Chemical Physics Letters. – 1986. – v. 128 (№ 2). – p. 141-144.
42. Kryukov N.A., Savel'ev P.A., Chaplygin M. A. //Optics and Spectroscopy – 1997. – v. 82 (№ 5). – p. 747-751.
43. Крюков Н.А., Пенкин Н.П., Редько Т.П. Радиационно-столкновительное тушение метастабильных атомов ртути инертным газом// Оптика и спектроскопия. – 1989. – 66 (№ 6). – с. 1235-1238.
44. J. Szudy, W.E. Baylis. Unified Franck-Condon treatment of pressure broadening of spectral lines // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 1975. – v. 15 (№ 7-8). – p. 641-668.
45. J. Szudy, W.E. Baylis. Profiles of line wings and rainbow satellites associated with optical and radiative collisions // Physics Reports. – 1996. – v. 266 (№ 3 - 4). – p. 127-228.
46. Загребин А.Л., Леднев М.Г. Столкновительно-индуцированный спутник запрещенной линии Hg $6^3P_2-6^1S_0$ и распад метастабильного состояния Hg (6^3P_2) в инертных газах// Письма в ЖТФ. – 1989. – т. 15 (№ 24). – с. 11 – 15.

47. Загребин А.Л., Леднев М.Г. Флуоресценция ртуть-ксеноновой смеси вблизи запрещенной атомной линии Hg 6^3P_2 - 6^1S_0 // Письма в ЖТФ. – 1992. – т. 18 (№ 8). – с. 5 – 10.
48. Загребин А.Л., Леднев М.Г. Радиационный распад метастабильного состояния Hg(6^3P_2) в инертных газах// Оптика и спектроскопия. – 1995. – т. 79 (№ 6). – с. 912 – 918.
49. Девдариани А.З., Загребин А.Л. Переходы между компонентами тонкой структуры атомов второй группы при столкновениях с атомами инертных газов. Адиабатические условия столкновения // Химическая физика. – 1982. – т. 1 (№ 7). – с. 947-956.
50. Девдариани А.З., Загребин А.Л. Сечения переходов между компонентами тонкой структуры атомов второй группы при столкновениях с атомами инертных газов // Химическая физика. – 1983. – т. 2 (№ 2). – с. 163-167.
51. Смирнов Б.М. Асимптотические методы в теории атомных столкновений/Б.М. Смирнов. – Москва, Атомиздат, 1973. – 296 с.
52. Umanski S. Ja., Voronin A.I.//Theoret. Chim. Acta (Berl.). – 1968. – v. 12 (№ 3). – p. 166-174.
53. Umanski S. Ja., Nikitin E.E. //Theoret. Chim. Acta (Berl.). – 1969. – v. 13 (№ 2). – p. 91-105.
54. Zagrebin A.L., Lednev M.G. Spectra of collision-induced optical excitation and the radiative decay of the metastable state Hg(6^3P_2) in mixtures of mercury vapor with inert gases // Optics and Spectroscopy. – 1999. – V. 87 (6). – P. 812-823.
55. 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 (ICSLS, Saint-Petersburg). – VVM Publishing Ltd. – 2012. – p. 18.

56. 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.
57. Alekseeva O.S., Devdariani A.Z., Lednev M.G., Zagrebin 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.
58. Grycuk T., Findeisen M. Interatomic potentials for the Hg-Xe system from measurements of the temperature-dependent absorption spectrum // Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics. – 1983. – v. 16 (№ 6). – p. 975-989.
59. Findeisen M., Grycuk T. Interatomic potential for the B^31 state of HgKr related to wing profiles of the Hg 253.7 nm line and to the vibronic spectrum of HgKr molecules // Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics. – 1989. – v. 22 (№ 10). – p. 1583-1593.
60. A.Gallagher. Metal vapor excimers. Excimer Lasers, in /ed. C.K.Rodes. – Topics in Applied Physics, Springer, Berlin, Heidelberg. – 1984. – v. 30. – p. 139-179.
61. Zagrebin A.L., Tserkovnyi S.I. Radiative lifetimes of the $1(^3P_2)$, $0^+(^3P_1)$ and $1(^3P_1)$ states of the XeKr, XeAr and KrAr excimers as function of the vibrational excitation degree // Chemical Physics Letters. – 1995. – 239. – p. 136-140.
62. Alekseeva O.S., Devdariani A.Z., Lednev M.G., Zagrebin 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.
63. Alekseeva O.S., Devdariani A.Z., Lednev M.G., Zagrebin 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.
64. 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.
65. 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 (ICSLS, Saint-Petersburg). – VVM Publishing Ltd. – 2012. – p. 43.
66. 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.
67. M. Krauss, F.H. Mies. Electronic structure and radiative transitions of excimer systems. Excimer Lasers, in /ed. C.K.Rodes. – Topics in Applied Physics, Springer, Berlin, Heidelberg. – 1984. – v. 30. – p. 5-46.
68. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов: справочник. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 344 с.
69. Г.Н. Герасимов. Оптические спектры бинарных смесей инертных газов // УФН – 2004. – т. 174 (2). – с. 155 – 175.
70. Kogelschatz U. Industrial innovation based on fundamental physics // Plasma Sources Science and Technology. – 2002. – v. 11 (№ 3A). – A1.
71. Cismaru C., Shohet J.L. *In situ* electrical characterization of dielectric thin films directly exposed to plasma vacuum-ultraviolet radiation // Journal of Applied Physics. – 2000. – 88 (№ 4). – p. 1742.
72. Lee W.-G. Vacuum ultraviolet emission dynamics of a coplanar electrode microdischarge: dependence on voltage and Xe concentration // Journal of Applied Physics. – 2002. – 92 (№ 2). – p. 682.
73. Freeman D.E., Yoshino K., Tanaka Y. Vacuum ultraviolet absorption spectra of binary rare gas mixtures and the properties of heteronuclear rare gas van der

- Waals molecules // The Journal of Chemical Physics. – 1977. – 67 (№ 8). – p. 3462.
74. M. C. Castex. Absorption spectra of Xe–rare gas mixtures in the far UV region (1150–1500 Å): High resolution analysis and first quantitative absorption measurements// The Journal of Chemical Physics. – 1977. – 66 (№ 9). – p. 3854.
75. A. Devdariani, E. Chesnokov, A. Zagrebin, M.G. Lednev, I.D. Petsalakis, G. Theodorakopoulos, H.-P. Liebermann, R.J. Buenker. Quasi-molecular radiative transitions produced by thermal and low-temperature collisions: $\text{Ar}(3p^6 \ ^1S_0 - 3p^5 4s \ ^3P_2) - \text{He}$ // Chemical Physics. – 2006. – 330 (№ 1-2). – p. 101-112.
76. 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.
77. 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.
78. Девдариани А.З., Загребин А.Л. Термы возбужденных состояний гетероядерных квазимолекул инертных газов. Промежуточные типы связи// Химическая Физика. – 1985. – т. 4 (№ 4). – с. 445 – 452.
79. Девдариани А.З., Загребин А.Л. Взаимодействие атомов инертных газов $X(np^5 ns) - Y(^1S_0)$ при промежуточном типе связи. Неадиабатические и радиационные переходы при столкновениях $\text{Ne}(ns) + \text{He}$ // Оптика и спектроскопия. – 1986. – т. 61 (№ 2). – с. 231-240.
80. Devdariani A.Z., Zagrebin A.L., Lednev M.G. Interaction of excited mercury atoms with rare gas atoms and a hydrogen molecule // Chem. Phys. Reports – 1998. – V. 17 (6). – P. 1107-1124.
81. Иванов Г.К. // Оптика и спектроскопия. – 1975. – т. 39 (№ 5). – с. 834.

82. M. Keil, L.J. Danielson, P.J. Dunlop. On obtaining interatomic potentials from multiproperty fits to experimental data // The Journal of Chemical Physics. – 1991. – v. 94 (№ 1). – p. 296.
83. W.F. Chan, G. Cooper, X. Guo, G.R. Burton, C.E. Brion. Absolute optical oscillator strengths for the electronic excitation of atoms at high resolution. III. The photoabsorption of argon, krypton, and xenon //Physical Review A. – 1992. – v. 46 (№ 1). – p. 149.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица П1

Матрица эффективного гамильтониана $\hat{H}_{M^*RG}(1)$ в базисе $|{}^{1,3}P_J\Omega_{ic}\rangle$

	$ {}^3P_0^-\rangle$	$ {}^3P_2^-\rangle$	$ {}^1P_1^+\rangle$	$ {}^3P_1^+\rangle$	$ {}^1P_1^-\rangle$	$ {}^3P_1^-\rangle$	$ {}^3P_2^-\rangle$	$ {}^3P_2^+\rangle$
$\langle{}^3P_0^- $	$E({}^3P_0) + \frac{1}{3}{}^3H_\sigma + \frac{2}{3}{}^3H_\pi$	$-\frac{\sqrt{2}}{3}({}^3H_\sigma - {}^3H_\pi)$	0	0	0	0	0	0
$\langle{}^3P_2^- $	$-\frac{\sqrt{2}}{3}({}^3H_\sigma - {}^3H_\pi)$	$E({}^3P_2) + \frac{2}{3}{}^3H_\sigma + \frac{1}{3}{}^3H_\pi$	0	0	0	0	0	0
$\langle{}^1P_1^+ $	0	0	$E({}^1P_1) + a^2{}^1H_\sigma + b^2{}^3H_\pi$	$-ab({}^1H_\sigma - {}^3H_\pi)$	0	0	0	0
$\langle{}^3P_1^+ $	0	0	$-ab({}^1H_\sigma - {}^3H_\pi)$	$E({}^3P_1) + b^2{}^1H_\sigma + a^2{}^3H_\pi$	0	0	0	0
$\langle{}^1P_1^- $	0	0	0	0	$E({}^1P_1) + a^2{}^1H_\pi + \frac{b^2}{2}({}^3H_\sigma + {}^3H_\pi)$	$\frac{ab}{2}[{}^3H_\sigma - (2{}^1H_\pi - {}^3H_\pi)]$	$-\frac{b}{2}({}^3H_\sigma - {}^3H_\pi)$	0
$\langle{}^3P_1^- $	0	0	0	0	$\frac{ab}{2}[{}^3H_\sigma - (2{}^1H_\pi - {}^3H_\pi)]$	$E({}^3P_1) + b^2{}^1H_\pi + \frac{a^2}{2}({}^3H_\sigma + {}^3H_\pi)$	$-\frac{a}{2}({}^3H_\sigma - {}^3H_\pi)$	0
$\langle{}^3P_2^+ $	0	0	0	0	$-\frac{b}{2}({}^3H_\sigma - {}^3H_\pi)$	$-\frac{a}{2}({}^3H_\sigma - {}^3H_\pi)$	$E({}^3P_2) + \frac{1}{2}({}^3H_\sigma + {}^3H_\pi)$	0
$\langle{}^3P_2^+ $	0	0	0	0	0	0	0	$E({}^3P_2) + {}^3H_\pi$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Таблица П2

Матрица эффективного гамильтониана \hat{H}_{X^*Y} (25) в базисе $|ns(s_i J) \tilde{\Omega}\rangle$

	$ s_3 0, 0^-\rangle$	$ s_5 2, 0^-\rangle$	$ s_2 1, 0^+\rangle$	$ s_4 1, 0^+\rangle$	$ s_2 1, 1\rangle$	$ s_4 1, 1\rangle$	$ s_5 2, 1\rangle$	$ s_5 2, 2\rangle$
$\langle s_3 0, 0^- $	$\frac{2}{3}V_{\Pi} + \frac{1}{3}V_{\Sigma} + U_{\sigma} + E_3$	$\frac{\sqrt{2}}{3}(V_{\Pi} - V_{\Sigma})$	0	0	0	0	0	0
$\langle s_5 2, 0^- $	$\frac{\sqrt{2}}{3}(V_{\Pi} - V_{\Sigma})$	$\frac{1}{3}V_{\pi} + \frac{2}{3}V_{\sigma} + U_{\sigma} + E_5$	0	0	0	0	0	0
$\langle s_2 1, 0^+ $	0	0	$b^2 V_{\Pi} + a^2 V_{\Sigma} + U_{\sigma} + E_2$	$-ab(V_{\Pi} - V_{\Sigma})$	0	0	0	0
$\langle s_4 1, 0^+ $	0	0	$-ab(V_{\Pi} - V_{\Sigma})$	$a^2 V_{\Pi} + b^2 V_{\Sigma} + U_{\sigma} + E_4$	0	0	0	0
$\langle s_2 1, 1 $	0	0	0	0	$\left(\frac{b^2}{2} + a^2\right)V_{\Pi} + \frac{b^2}{2}V_{\Sigma} + U_{\sigma} + E_2$	$\frac{ab}{2}(V_{\Pi} - V_{\Sigma})$	$\frac{b}{2}(V_{\Pi} - V_{\Sigma})$	0
$\langle s_4 1, 1 $	0	0	0	0	$\frac{ab}{2}(V_{\Pi} - V_{\Sigma})$	$\left(\frac{a^2}{2} + b^2\right)V_{\Pi} + \frac{a^2}{2}V_{\Sigma} + U_{\sigma} + E_4$	$\frac{a}{2}(V_{\Pi} - V_{\Sigma})$	0
$\langle s_5 2, 1 $	0	0	0	0	$\frac{b}{2}(V_{\Pi} - V_{\Sigma})$	$\frac{a}{2}(V_{\Pi} - V_{\Sigma})$	$\frac{1}{2}V_{\Pi} + \frac{1}{2}V_{\Sigma} + U_{\sigma} + E_5$	0
$\langle s_5 2, 2 $	0	0	0	0	0	0	0	$V_{\Pi} + U_{\sigma} + E_5$