

КОРРЕКТИРОВКА ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ КРИВОЙ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЫ KrXe

© 2012 г. А. В. Логинов, доктор физ.-мат. наук

Российский государственный гидрометеорологический университет, Санкт-Петербург

E-mail: andrlgnv@yandex.ru

По результатам моделирования опубликованных вакуумных ультрафиолетовых спектров газоразрядной плазмы смеси криптон/ксенон предложена и апробирована корректировка потенциальной кривой основного состояния молекулы KrXe.

Ключевые слова: потенциальные кривые, димеры инертных газов.

Коды OCIS: 020.0020

Поступила в редакцию 16.02.2012

Введение

Спектры молекул инертных газов, лежащие в вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) области, привлекательны как с прикладной, так и с фундаментальной точек зрения. Прикладной интерес связан с разработкой источников ВУФ излучения, а фундаментальный – с моделированием экспериментальных спектров, рассматриваемых как результат электронно-колебательных переходов между состояниями двухатомных молекул инертных газов (как гомо-, так и гетероядерных). В конечном счете теоретическое описание спектров упирается в расчет межъядерных потенциалов электронных состояний двухатомных молекул инертных газов. При этом в процессе моделирования конкретных экспериментальных спектров может происходить корректировка рассчитанных межъядерных потенциалов.

Данная статья является непосредственным продолжением работ [1–3], в которых экспериментальные спектры газоразрядной плазмы смеси Kr/Xe [4–6] интерпретировались как проявление электронно-колебательных переходов в основное состояние молекулы KrXe с ее первых возбужденных состояний, сходящихся к атомным состояниям $\text{Kr}(4p^6\ ^1S_0) + \text{Xe}(5p^56s\ ^3P_1)$. Детальное обоснование такого описания и постановка задачи приведены в [1, 3]. По результатам сопоставления экспериментального и расчетного спектров в [2, 3] было предложено скорректировать межъядерные потенциалы основного ($0^+(^1S_0)$) и первых возбужденных ($0^+(^3P_1)$, $1(^3P_1)$) электрон-

ных состояний из работы [7], с которыми и был получен упомянутый расчетный спектр. Целью настоящего сообщения является реализация и проверка предложенной корректировки. Попросту говоря, потенциальные кривые [7] для указанных выше состояний модифицированы в соответствии с [2, 3] и с этими модифицированными потенциалами получен спектр электронно-колебательных переходов $0^+(^3P_1)$, $1(^3P_1) \rightarrow 0^+(^1S_0)$. Полученный расчетный спектр сопоставлен экспериментальному спектру из [4].

Модификация межъядерных потенциалов

Исходные потенциальные кривые взяты из [7] и характеризуются следующим образом. Потенциальная кривая состояния $0^+(^3P_1)$ обладает двумя минимумами – внутренним и внешним. Их глубины равны соответственно 423 и 49 см^{-1} , а расположены они при межъядерных расстояниях $R = 3,160$ и $5,736$ Å. Потенциальная кривая состояния $1(^3P_1)$ обладает единственным минимумом при $R = 5,896$ Å глубиной 45 см^{-1} . Потенциальная кривая основного состояния $0^+(^1S_0)$ также обладает единственным минимумом глубиной 153 см^{-1} при $R = 4,239$ Å. Учитывая а) взаимное расположение этих кривых, б) соотношение колебательных квантов (расстояний между соседними колебательными уровнями энергии) для всех четырех потенциальных ям, в) форму экспериментального спектра [4, 6], состоящего из узкого континуума в интервале 146,4–147,2 нм и примыкающего к нему с длинноволновой

стороны широкого континуума в интервале 147–200 нм, г) значения общего давления смеси криптон/ксенон, при которых появлялись эти континуумы, в работах [1–3] была принята следующая модель экспериментального спектра. Узкополосное излучение в области 147 нм рассматривалось как проявление связанно-связанных переходов на все колебательные уровни основного состояния $0^+(^1S_0)$ со всех колебательных уровней возбужденного состояния $1(^3P_1)$ и с тех колебательных уровней возбужденного состояния $0^+(^3P_1)$, волновые функции которых локализованы во внешней яме соответствующей потенциальной кривой. Широкополосный континуум рассматривался как результат связанно-свободных переходов на отталкивательную ветвь потенциала основного состояния $0^+(^1S_0)$ с тех колебательных уровней возбужденного состояния $0^+(^3P_1)$, волновые функции которых локализованы во внутренней яме его потенциальной кривой.

Моделирование широкополосного континуума с учетом вклада излучения молекулы Xe_2 было проведено в работе [1]. По его результатам было предложено скорректировать отталкивательную ветвь потенциала основного состояния $0^+(^1S_0)$ [7], увеличив ее крутизну. В работе [2] эта корректировка была апробирована.

Узкополосный континуум был рассмотрен в [3] в соответствии с вышеуказанным рецептом. Оказалось, что расчетный спектр, полученный с потенциальными кривыми из работы [7], несколько уже экспериментального (см. рис. 3, 4 из работы [3]). При этом коротковолновый край расчетного спектра (λ_{\min}) сдвинут относительно соответствующего края экспериментального на 0,2 нм в длинноволновую сторону, а длинноволновый край (λ_{\max}) – на 0,1 нм в коротковолновую сторону. Для того чтобы “укоротить” λ_{\min} на 0,2 нм (т. е. увеличить соответственно энергетический интервал между самым глубоким (нулевым) колебательным уровнем основного электронного состояния $0^+(^1S_0)$ и самыми высокими колебательными уровнями возбужденных состояний $0^+(^3P_1)$, $1(^3P_1)$) и “удлиннить” λ_{\max} на 0,1 нм (т. е. соответственно уменьшить энергетические интервалы между самым высоким колебательным уровнем основного электронного состояния $0^+(^1S_0)$ и нулевым колебательным уровнем возбужденного состояния $1(^3P_1)$, а также между тем же самым высоким колебательным уровнем состояния $0^+(^1S_0)$ и самым нижним колебательным уровнем, волновая функция кото-

рого локализована во внешней яме потенциальной кривой $0^+(^3P_1)$), в работе [3] было предложено углубить минимум потенциальной кривой $0^+(^1S_0)$ на 72 см^{-1} и углубить внешний минимум потенциальной кривой $0^+(^3P_1)$ и минимум кривой $1(^3P_1)$ на 47 и 49 см^{-1} соответственно. Апробация предложенной корректировки и составляет содержание настоящей работы.

Следует отметить, что заявленное углубление потенциальных ям состояний $0^+(^3P_1)$, $1(^3P_1)$ изменило λ_{\max} расчетного спектра желаемым образом, но одновременно привело к сдвигу максимума расчетного спектра относительно экспериментального на 0,1 нм. Видимо, такая корректировка потенциальных кривых слишком “прямолинейна” – углубление минимумов потенциальных кривых $0^+(^3P_1)$, $1(^3P_1)$ должно сопровождаться изменением других параметров этих кривых. На данный момент не ясно, как это сделать. Поэтому дальнейшие расчеты выполнены с исходными [7] кривыми возбужденных электронных состояний $0^+(^3P_1)$, $1(^3P_1)$.

Что касается основного состояния $0^+(^1S_0)$, то для него углубление минимума представляется вполне естественным следствием увеличения крутизны отталкивательной ветви. Напомним, что увеличение крутизны отталкивательной ветви заметно улучшило модельное описание [2] широкополосной части экспериментального спектра. График модифицированной потенциальной кривой $0^+(^1S_0)$ изображен на рис. 1 (кривая 2) работы [3]. Здесь мы этот рисунок не воспроизводим, но приводим (таблица) соответствующие численные данные. Именно эти данные и были использованы в настоящей работе.

Метод расчета

Первый этап расчета заключается в решении колебательного волнового уравнения

$$d^2\Psi/dR^2 + [E - U(R)]\Psi = 0, \quad (1)$$

где R – межъядерное расстояние, $U(R)$ – потенциалы состояний $0^+(^3P_1)$, $1(^3P_1)$, $0^+(^1S_0)$, и нахождении колебательных уровней энергии E_v и соответствующих волновых функций $\Psi_v(R)$. Уравнение (1) решалось по методу Нумерова в модификации [8] по оригинальной программе [9]. Потенциальные кривые для состояний $0^+(^3P_1)$, $1(^3P_1)$ были взяты из работы [7], а для состояния $0^+(^1S_0)$ был использован модифицированный потенциал (таблица). Эксперимен-

Модифицированный межъядерный потенциал $U(R)$ основного состояния $0^+(^1S_0)$ молекулы KrXe

$R, \text{ \AA}$	$U, \text{ см}^{-1}$	$R, \text{ \AA}$	$U, \text{ см}^{-1}$	$R, \text{ \AA}$	$U, \text{ см}^{-1}$
2,78	19 750	3,98	-170	5,50	-48
2,88	13 500	4,08	-210	5,75	-36
2,98	9200	4,18	-220	6,00	-27
3,08	6175	4,28	-225	6,25	-21
3,18	4250	4,38	-223	6,50	-16
3,28	2825	4,48	-217	6,75	-12,6
3,38	1975	4,58	-200	7,00	-9,9
3,48	1275	4,68	-180	7,50	-6,3
3,58	725	4,78	-168	8,00	-4,2
3,68	300	4,88	-150	9,00	-2,0
3,78	1	4,98	-130	10,00	-1,0
3,88	-110	5,25	-80	11,00	-0,6

тальным спектрам [4–6] будем сопоставлять массив факторов Франка–Кондона

$$B_{vv'} = |\int \Psi_v(R) \Phi_{v'}(R) dR|^2, \quad (2)$$

где $\Psi_v(R)$, $\Phi_{v'}(R)$ – колебательные волновые функции комбинирующих электронных состояний. Более корректно было бы рассматривать вместо (2) величины

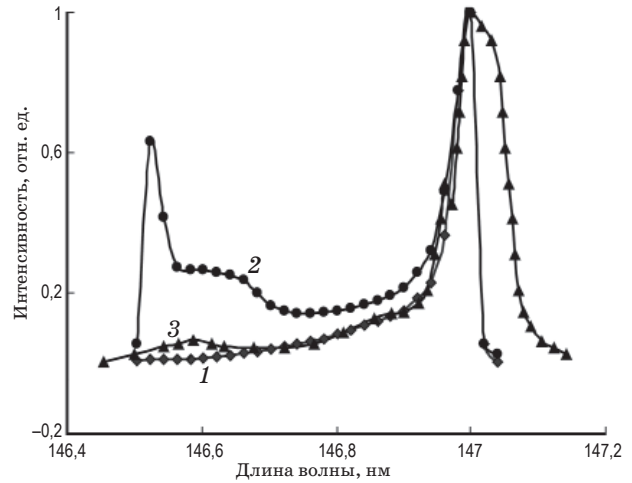
$$A_{vv'} = |\int \Psi_v(R) \mu(R) \Phi_{v'}(R) dR|^2, \quad (3)$$

где $\mu(R)$ – функция дипольного момента для соответствующего электронного перехода. Однако в известной нам литературе приведена функция $\mu(R)$ только для перехода $0^+(^3P_1) \rightarrow 0^+(^1S_0)$ [7]. Вычисленные с нею величины (3) в относительной шкале практически не отличаются от (2). Поэтому будем надеяться, что приближение $\mu(R) = \text{const}$ не слишком сильно исказит расчетную картину относительных интенсивностей рассмотренных связанно-связанных переходов.

Результаты

На рисунке приведены огибающие вышеупомянутых массивов факторов Франка–Кондона для переходов $1(^3P_1) \rightarrow 0^+(^1S_0)$ (кривая 1) и $0^+(^3P_1) \rightarrow 0^+(^1S_0)$ (кривая 2). На этом же рисунке приведен экспериментальный спектр [1] (кривая 3). Все три кривые нормированы на максимальные значения.

Легко видеть, что кривая 1 вполне приемлемо описывает коротковолновое крыло экспериментального спектра, исключая небольшой максимум на 146,58 нм. Кривая 2 согласует-



Расчетные (1, 2) и экспериментальный (3) узкополосные спектры газоразрядной плазмы в смеси криптон–ксенон.

ся с коротковолновой областью экспериментального спектра заметно хуже. Отметим, что углубление минимума кривой $0^+(^1S_0)$ привело практически к совпадению коротковолновых краев экспериментального (кривая 3) и обоих расчетных спектров (кривые 1, 2). Существенно, что очень хорошо совпадает положение экспериментального и расчетных максимумов. Что касается длинноволнового крыла, то оба расчетных спектра в этой области практически совпадают и не “дотягивают” до длинноволнового края экспериментального спектра на ту самую величину, которую предполагалось скомпенсировать углублением потенциальных ям возбужденных состояний $0^+(^3P_1)$, $1(^3P_1)$.

Таким образом, можно полагать, что экспериментальный спектр (кривая 3) определяется в основном переходом $1(^3P_1) \rightarrow 0^+(^1S_0)$. Можно оценить относительную населенность состояний $0^+(^3P_1)$, $1(^3P_1)$, представив кривую 3 линейной комбинацией кривых 1 и 2. Тогда коэффициенты этой линейной комбинации можно ассоциировать с соответствующими относительными населенностями. Такой расчет был выполнен с помощью программы [10]. Согласно этому расчету вклад перехода $1(^3P_1) \rightarrow 0^+(^1S_0)$ (кривая 1) в экспериментальный спектр (кривая 3) составляет 0,82, а вклад перехода $0^+(^3P_1) \rightarrow 0^+(^1S_0)$ (кривая 2) равен 0,18. Очевидно, что сопоставлять эти величины относительным населенностям состояний $1(^3P_1)$ и $0^+(^3P_1)$ можно только с большими оговорками (главная из которых касается неучтенного влияния функций дипольного момента для обоих переходов), тем не менее какое-то

представление о населенностях возбужденных состояний приведенные числа дают.

Выводы

Таким образом, модификация потенциальной кривой [7] для основного состояния $0^+(^1S_0)$ молекулы KrXe, предложенная в [3] и апроби-

рованная в настоящей работе, привела к вполне разумным результатам. Что касается потенциальных кривых [7] для возбужденных состояний $0^+(^3P_1)$, $1(^3P_1)$, то они пока остаются без изменений.

В заключение автор выражает искреннюю благодарность М.А. Карташевой за помощь при подготовке статьи.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. *Loginov A.V.* Simulating the broad-band radiation of gas-discharge krypton-xenon plasma // Eur. Phys. J. D. 2006. V. 37. P. 423–426.
2. *Логинов А.В.* Уточненная интерпретация широкополосного излучения газоразрядной плазмы смеси криптон-ксенон // Опт. и спектр. 2006. Т. 101. № 1. С. 70–74.
3. *Логинов А.В.* Моделирование эмиссионных спектров газоразрядной плазмы смеси криптон-ксенон // Опт. и спектр. 2010. Т. 109. № 5. С. 714–720.
4. *Krylov B., Gerasimov G., Morozov A., Arnesen A., Hallin R., Heijkenskjold F.* Energy transfer studies in krypton-xenon mixture excited in a cooled DC discharge // Eur. Phys. J. D. 2000. V. 8. P. 227–239.
5. *Герасимов Г.Н., Крылов Б.Е., Халлин Р., Морозов А.В., Арнесен А., Хайкеншельд Ф.* Вакуумные ультрафиолетовые спектры гетероядерных димеров инертных газов в разряде постоянного тока // Опт. и спектр. 2003. Т. 94. № 3. С. 426–435.
6. *Герасимов Г.Н., Волкова Г.А., Халлин Р., Зверева Г.Н., Хайкеншельд Ф.* ВУФ спектр барьерного разряда в смеси криптона и ксенона // Опт. и спектр. 2000. Т. 88. № 6. С. 897–902.
7. *Janski B., Schimmelpfennig B., Agren H.* Relativistic study of VUV radiation properties from KrXe gas // Phys. Rev. A. 2003. V. 67. P. 042501(1-10).
8. *Hajj F.Y.* Solution of the Schrodinger equation in one dimension // J. Phys. B. 1980. V. 13. № 23. P. 4521–4530.
9. *Логинов А.В., Соловьева Г.С.* Континуумы двухатомных молекул инертных газов в ВУФ области // Опт. и спектр. 1987. Т. 63. № 2. С. 449–453.
10. *Монахов В.В., Кожедуб А.В.* Интегрированная среда для научных вычислений // Тезисы докладов конференции “Теоретическая, прикладная и вычислительная небесная механика”. СПб., 1993. С. 68.