УДК 539.186.2

СЕЧЕНИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ $Ne(4s^1P_1, {}^3P_0)$ ПРИ ТЕПЛОВЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ $He(2^3S)+Ne$

А. К. Беляев и *А. З. Девдариани*

По методу, предложенному в работе авторов (Опт. и спектр., *45*, 448, 1978), на основе экспериментальных данных по температурной зависимости константы скорости для реакции, указанной в заглавии, установлено, что термы квазимолекулы в области пересечения носят отталкивательный характер, координаты пересечения $U_0=0.051$ эВ, $R_0\approx 3$ Å, матричный элемент взаимодействия $V_{12}=2\cdot10^{-3}$ эВ. Восстановлена энергетическая зависимость сечения.

Как отмечается в работе [1], исследование температурной зависимости константы скорости $K(T)$ дает возможность при определенных предположениях определить параметры взаимодействия участвующих в реакции квазимолекулярных термов и восстановить энергетическую зависимость сечения $\sigma(E)$.

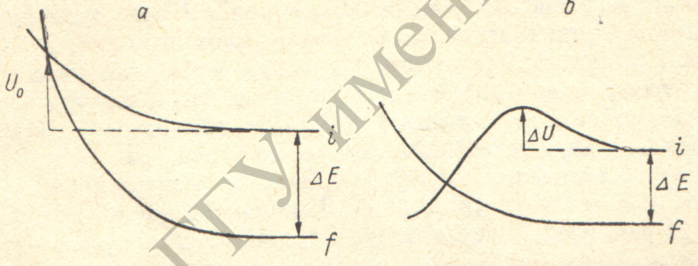


Рис. 1. Предполагаемые картины термов реакции.

а — реакция связана с пересечением термов, отвечающих отталкиванию атомов, *б* — реакция связана с пересечением термов, отвечающих притяжению атомов, с максимумом на исходном терме.

Такая программа реализована в работе [2] по экспериментальным данным для $K(T)$ реакции $He(2^1S)+Ne \rightarrow He+Ne(5s^1P_1)$. С точки зрения детального исследования процессов в гелий-неоновом лазере также представляют интерес реакции

$$He(2^3S)+Ne \rightarrow He+Ne(4s^1P_1)+0.039 \text{ эВ}, \quad (1)$$

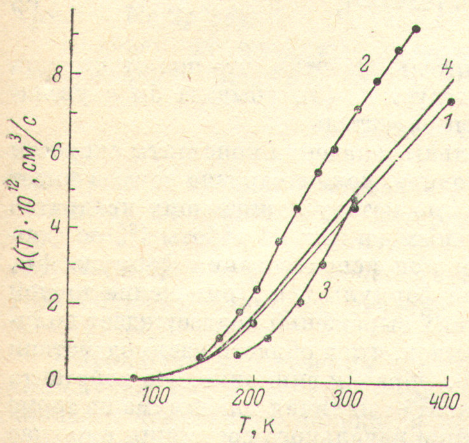
$$He(2^3S)+Ne \rightarrow He+Ne(4s^3P_0)+0.058 \text{ эВ}. \quad (2)$$

В работе [3] приводятся четыре экспериментальных значения для суммарной константы скорости реакций (1), (2) в температурном интервале 77—400 K и отмечается, что экспериментальные данные хорошо аппроксимируются зависимостью

$$K(T)=K_0\exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \quad (3)$$

с $K_0=3.3\cdot10^{-11}$ см^3/с, $U=0.051$ эВ. В этой же работе указывается, что такая температурная зависимость $K(T)$ возможна либо при пересечении отталкивательных термов (рис. 1, *а*), либо при наличии максимума на исходном терме $He(2^3S)+Ne$ (рис. 1, *б*), причем зависимость (3) должна рассматриваться как приближенная. Суммарная константа скорости реакций (1), (2) также измерялась и в работах [4, 5], правда, для более узкого температурного интервала. Результаты показаны на рис. 2.

Как и в работе [2], определим сначала характер поведения термов в области взаимодействия по температурной зависимости $K(T)$, заменяя в соответствии с экспериментальными данными энергетически близкие при больших расстояниях термы $\mathrm{Ne}(4s^1P_1)$ и $\mathrm{Ne}(4s^3P_0)$ одним. В работе [6] проводилось исследование сечения и константы скорости для моделей Демкова, а также для более общей модели Никитина. Из результатов этой работы видно, что зависимости сечения при низких энергиях и константы скорости при низких температурах $T^*=kT/\xi^2<1$, (ξ — параметр модели) в моделях Демкова и Никитина остаются такими же, как в модели Ландау—Зинера, отличие начинает сказы-



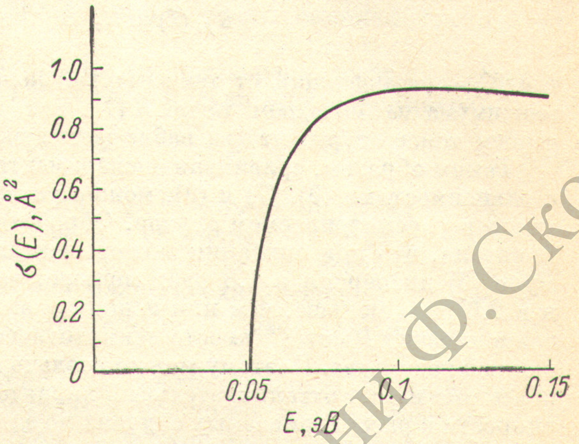


Рис. 2. Температурные зависимости суммарной константы скорости реакций (1), (2).
Кривая 1 — по данным работы [3], кривая 2 — по данным работы [4], кривая 3 — по данным работы [5], кривая 4 — средняя константа скорости по формуле (3) с $U_0=0.051$ эВ, $K_0=3.5\cdot10^{-11}$ см^3/с.

Рис. 3. Суммарное сечение реакций (1), (2) при $U_0=0.051$ эВ, $R_0=3.3$ Å, $\xi=3.4\cdot10^{-3}$ эВ$^{1/2}$.

ваться при больших энергиях и температурах ($T^*>1$). Для случая отталкивательных термов (рис. 1, *а*) выражение для константы скорости в предположении неадиабатического перехода имеет вид

$$K_{fi}(T)=p_i\bar{v}\pi R_0^2\langle P\rangle\exp\left(-\frac{U_0}{kT}\right), \tag{4}$$

где $\bar{v}=\sqrt{8kT/\pi\mu}$, μ — приведенная масса, $\langle P\rangle$ — усредненная по максвелловскому распределению вероятность перехода, p_i — статистический множитель, R_0 — координата центра области неадиабатичности, U_0 — средняя потенциальная энергия при $R=R_0$. Характерный параметр для модели Ландау—Зинера $\xi=\sqrt{\mu/2}\,2\pi V_{12}^2/|\Delta F|$, для модели Демкова $\xi=\sqrt{\mu/2}\,\pi\Delta E/2\alpha$.

Для усредненной вероятности $\langle P\rangle$ при низких температурах $T^*<1$ справедливо асимптотическое выражение

$$\langle P\rangle=4\sqrt{\frac{\pi}{3}}\,\frac{1}{T^{*1/6}}\,\frac{1}{2^{1/3}}\exp\left(-\frac{3}{2^{2/3}T^{*1/3}}\right). \tag{5}$$

В зависимости от того, какой член в экспоненте в формуле (4) является главным, получим, что температурная зависимость $K(T)$ в случае, изображенном на рис. 1, *а*, описывается формулами

$$K_{fi}(T)=K_1(kT)^{1/3}\exp\left(-\frac{U_0}{kT}\right) \tag{6}$$

или

$$K_{fi}(T)=K_1(kT)^{1/3}\exp\left(-\frac{3}{2^{2/3}T^{*1/3}}\right), \tag{7}$$

где K_1 — независящий от температуры множитель.

Если на терме исходного состояния имеется максимум (рис. 1, *б*),[1] то выражение для $K(T)$ имеет вид

$$K_{fi}(T) = p_i \bar{v} \pi R_0^2 \left[\frac{\Delta U}{kT} \frac{\sigma_{fi}(\Delta U)}{\pi R_0^2} + \langle P \rangle e^{\frac{\Delta U - U_0}{kT}} \right] e^{-\frac{\Delta U}{kT}}, \tag{8}$$

где $\sigma_{fi}(\Delta U)$ — величина сечения в пороге реакции, а $\langle P \rangle$ — определяется формулой (5) из работы [1].

При низких температурах $\Delta E/kT > 1$ главным в формуле (8) является первый член, поэтому $K(T)$ описывается формулой

$$K_{fi}(T) = K_2 (kT)^{-1/2} \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right), \tag{9}$$

где K_2 — независящий от температуры множитель. Отметим, что при отсутствии максимума на исходном терме $K(T)$, как следует из (8), убывала бы с увеличением температуры, что не наблюдается экспериментально.

Таким образом, сравнивая экспериментальные значения константы скорости с зависимостями (6), (7) и (9), можно установить, какая картина термов имеет место в рассматриваемом случае. Обработка по методу наименьших квадратов показала, что при описании экспериментальных данных из работы [3] по формуле (6) дисперсия в 1.8 раза меньше, чем при использовании формулы (9), и в 2.6 раза меньше, чем при использовании формулы (7). Применение точной зависимости $\langle P \rangle$ от T^* вместо асимптотических выражений подтверждает полученный результат. Поэтому можно сделать вывод, что в области взаимодействия оба терма имеют отталкивательный характер. Обратим внимание, что константа скорости в рассматриваемых случаях не зависит от наличия максимума на терме конечного состояния и от максимума на терме начального состояния в случае отталкивательных термов, если высота максимума меньше U_0.

Терм исходного состояния $\mathrm{He}(2^3S)+\mathrm{Ne}$ вычислен в работах [6, 7], а также восстановлен из экспериментальных данных по упругому рассеянию в работе [8], причем результаты хорошо согласуются и соответствуют также полученному в настоящей работе выводу об отталкивательном характере исходного терма.

Используя результаты работ [6–8] и экспериментальные данные по $K(T)$ из работы [3], можно определить параметры взаимодействия. Из сравнения формулы (6) по данным по $K(T)$ определяем, что $U_0 = 0.045$ эВ, отсюда $R_0 \approx 2.9$ Å, при этом получается $\xi \approx 1.6 \cdot 10^{-7}$ эВ$^{1/2}$. Столь малое значение ξ приводит к тому, что $T^* \gg 1$, и поэтому асимптотическое выражение (5) становится несправедливым. Для модели Демкова при этом условии выполняется $\langle P \rangle = 1/2$, откуда

$$K_{fi}(T) = \frac{1}{2} p_i \pi R_0^2 \bar{v} \exp\left(-\frac{U_0}{kT}\right). \tag{10}$$

Сравнение этой зависимости с экспериментальными данными по константе скорости приводит к нереально малому значению $R_0 = 1.7$ Å при $U_0 \approx 0.06$ эВ, что противоречит результатам работ [6–8]. Поэтому более предпочтительным представляется использование модели Ландау—Зинера. В рамках этой модели в исследуемом диапазоне температур параметр T^* находится в области III [1], в которой

$$\langle P \rangle = 2 \sqrt{\frac{\pi}{T^*}} - \frac{3}{T^*} \ln (T^*). \tag{11}$$

Ограничиваясь первым членом, получим

$$K_{fi}(T) = p_i \pi R_0^2 \xi 2 \sqrt{\frac{8}{\mu}} \exp\left(-\frac{U_0}{kT}\right), \tag{12}$$

что совпадает с эмпирически установленной зависимостью (3), где $U_0 = U = 0.051$ эВ, $\xi R_0^2 = K_0 / p_i \pi 2 \sqrt{8/\mu} = 3.5 \cdot 10^{-2}$ эВ$^{1/2}\cdot$Å^2. Использование всех экспе-

---

[1] Авторы благодарны Р. А. Житникову, который указал на необходимость анализа зависимости $K_{fi}(T)$ в случае барьера на терме исходного состояния.

риментальных данных по константе скорости [3-5] приводит к сохранению зависимости (3) с тем же значением $U_0=0.051$ эВ и несколько другим значением $K_0=3.5\cdot10^{-11}$ см^3/с, при этом $\xi R_0^2=3.7\cdot10^{-2}$ эВ$^{1/2}\cdot$Å^2. Полученная температурная зависимость константы скорости приведена на рис. 2 (кривая *4*). По известному значению U_0 уточняем, что $R_0=2.8$ Å, $\xi=4.8\cdot10^{-3}$ эВ$^{1/2}$, если использовать результаты работы [7], и $R_0=3.3$ Å, $\xi=3.4\cdot10^{-3}$ эВ$^{1/2}$ с использованием терма из [7]. При этом матричный элемент взаимодействия $V_{12}\approx2\cdot10^{-3}$ эВ. Из условия применимости формулы (11) следует, что $K\ (T)$ описывается выражением (12) во всем исследуемом интервале температур. При температурах порядка или больше 1000 K начнет сказываться возбуждение более высоких уровней из группы Ne($2p^53d$).

Наконец, по известным параметрам R_0, U_0 и ξ можно построить сечение возбуждений уровней Ne($4s^1P_1$, $^3P_0$) в рамках модели Ландау—Зинера

$$\sigma(E)=4\pi R_0^2p_i\left(1-\frac{U_0}{E}\right)I(\eta),\quad \eta=\frac{\xi}{\sqrt{E-U_0}},\tag{13}$$

где функция $I\ (\eta)$ табулирована в работе [9]. Результат приведен на рис. 3. Отметим, что вариация R_0, которая связана с различием потенциалов в работах [6, 7], не влияет на величину сечения в масштабе рис. 3. Резкое возрастание сечения в припороговой области связано с малостью характерного параметра ξ. При бóльших энергиях сечение имеет широкий максимум $\sigma=0.935$ Å^2, $E=0.11$ эВ.

Выражения для сечения и константы скорости в работах [1] приводятся для случая, когда подбарьерными переходами можно пренебречь. Исследуемый диапазон температур находится на границе применимости квазиклассических представлений, поэтому необходимо оценить вклад подбарьерных переходов. Используя результаты работы [10] и полученные в настоящей работе параметры взаимодействия, можно показать, что вклад туннельных переходов не превышает 5% и квантовыми поправками можно пренебречь.

В заключение заметим, что в выражениях для константы скорости и для сечения не использовалась величина энергетического дефекта ΔE, поэтому в данном случае нет возможности из экспериментальных данных определить взаимное расположение термов He+Ne($4s^1P_1$) и He+Ne($4s^3P_0$). Однако это ограничение — замена двух термов одним — не является существенным. При данных параметрах пересечения выражения для суммарного сечения и суммарной константы скорости с учетом расщепления термов имеют тот же вид, что и в двухуровневом приближении.

Таким образом, на основании имеющихся экспериментальных данных по константе скорости реакции (1), (2) можно сделать вывод, что передача возбуждения от He(2^3S) к Ne($4s^1P_1$, $^3P_0$) связана с ландау-зинеровским пересечением в области, где оба терма имеют отталкивательный характер. В рамках модели Ландау—Зинера определены параметры пересечения $U_0=0.051$ эВ, $R_0\approx3$Å, матричный элемент взаимодействия $V_{12}\approx2\cdot10^{-3}$ эВ и восстановлена энергетическая зависимость сечения.

Авторы благодарны Н. П. Пенкину за внимание к работе и полезное обсуждение.

Литература

[1] А. К. Беляев, А. З. Девдариани. Опт. и спектр., *45*, 448, 1978.
[2] А. К. Беляев, А. З. Девдариани, В. А. Костенко, Ю. А. Толмачев. Опт. и спектр., *49*, 633, 1980.
[3] C. R. Jones, F. E. Niles, W. W. Robertson. J. Appl. Phys., *40*, 3967, 1969.
[4] R. Arrathoon. J. Chem. Phys., *60*, 1187, 1974.
[5] Р. А. Житников, В. А. Картошкин, Г. В. Клементьев, В. Д. Мельников. ЖЭТФ, *80*, 992, 1981.
[6] C. H. Chen, H. Haberland, Y. T. Lee. J. Chem. Phys., *61*, 3095, 1974.
[7] P. E. Siska. J. Chem. Phys., *71*, 3942, 1979.
[8] T. Fukugama, P. E. Siska. 11 Int. Conf. Phys. Electr. At. Collisions, Abstracts of Papers, p. 460, Kyoto, 1979.
[9] B. L. Moiseiwitsch. Meteors. Spec. Suppl. to J. Atm. Terr. Phys., *2*, 23, 1955.
[10] М. Я. Овчинникова. ЖЭТФ, *64*, 129, 1973.

Поступило в Редакцию 28 июня 1980 г.