

А. А. БЕЛЯЕВА, Р. Б. ДУШИН, Е. В. НИКИФОРОВ, Ю. Б. ПРЕДТЕЧЕНСКИЙ,
Л. Д. ЩЕРБА

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С АТОМАМИ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ

(Представлено академиком В. И. Кондратьевым 30 IX 1970)

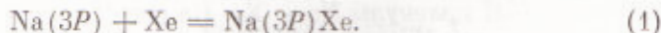
В сообщении (1) приведены данные о спектрах поглощения и люминесценции атомов натрия в матрице из аргона при температуре 4,2° К. На основе полученных результатов сделано заключение, что на кривой взаимодействия атома Na в 3P-состоянии с атомом Ar в основном состоянии существует относительно глубокий минимум (энергия связи 1000—5000 см⁻¹) на расстоянии, значительно меньшем суммы ван-дер-ваальсовских радиусов атомов. В дальнейшем нами были исследованы спектры поглощения и люминесценции атомов Li, Na, K, Cs в матрицах из Ar, Kr, Xe*. Полученные результаты показывают, что для всех пар атомов M(P) и X** образуются устойчивые молекулярные состояния.

В работе (2) был опубликован полуэмпирический расчет адиабатических потенциалов взаимодействия атомов M(S) и M(P) с атомами X, подтверждающий высказанное в (1) предположение. Найдено, что молекулярному состоянию B²Π, образуемому из атомов M(P) и X, отвечает потенциальная кривая с относительно глубоким минимумом; наибольшая энергия связи — 3300 см⁻¹ получена для молекулы Li(2P) — Xe.

В свете изложенного представляло интерес обнаружение молекул M(P) — X в газовой фазе.

В настоящей работе была предпринята попытка обнаружить молекулу Na(3P) — Xe по спектру люминесценции. Исследовался спектр люминесценции паров Na в присутствии Xe при возбуждении в области резонансного дублета натрия.

Молекула Na(3P) — Xe в состоянии B²Π образуется в результате реакции:



Воспользовавшись данными расчета (2), можно оценить константу равновесия реакции и относительную концентрацию молекул. Константа вычислялась по формуле (см., например, (3)):

$$K = [\text{Na}(3P)\text{Xe}]/[\text{Na}(3P)][\text{Xe}] = \frac{\hbar R_0^2}{kT\mu} \sqrt{\frac{8\pi}{kT\mu}} (1 - e^{-h\nu/kT}) e^{u_0/kT}, \quad (2)$$

где R_0 — равновесная длина связи, μ — приведенная масса, u_0 — энергия связи, ν — частота колебания молекулы Na(3P) — Xe. Согласно (2), $R_0 = 3,1$ Å; $u_0 = 1770$ см⁻¹; $\nu = 145$ см⁻¹. Наиболее удобный для работы диапазон давления паров Na 10⁻¹—10⁻³ мм рт. ст. (4), что соответствует интервалу температур 150—200° С. При температуре 200° С $K = 0,56 \cdot 10^{-20}$ см³

* Данные о спектрах этих систем будут опубликованы отдельно.

** Здесь и в дальнейшем M(S) и M(P) — атом щелочного металла в основном S-состоянии и первом возбужденном P-состоянии, X — атом благородного газа в основном состоянии.

и $[Na(3P)Xe] / [Na(3P)] = 0,56 \cdot 10^{-20} Xe$. При атмосферном давлении Хе это отношение составляет $\sim 0,1$. Таким образом, для получения больших равновесных концентраций молекул $Na(3P) - Xe$ следует создать давление Хе, значительно превышающее атмосферное. Высокое давление благородного газа необходимо также для того, чтобы за время жизни возбужденного состояния ($1,6 \cdot 10^{-8}$ сек.) успело установиться равновесие реакции (1).

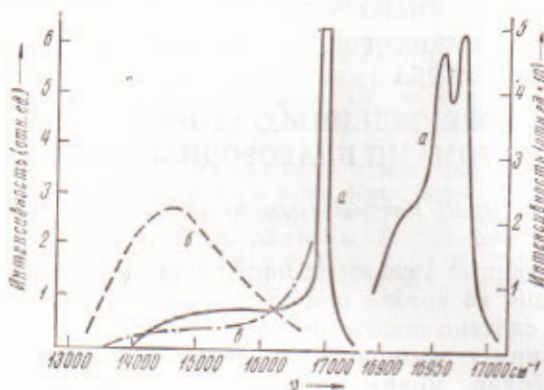


Рис. 1. Спектр излучения атомов Na в присутствии Хе. *a* — экспериментальная кривая при $T = 200^\circ C$, $P_{Na} = 10^{-4}$ мм рт. стр., $P_{Xe} = 7$ атм, *b* — кривая, рассчитанная для равновесного распределения при $T = 200^\circ C$, *в* — кривая, рассчитанная для бесконечной колебательной температуры

Люминесценция возбуждалась натриевой лампой DNaO-140. Кювета и лампа размещались в двух линейных фокусах эллиптического отражателя. Спектр регистрировался на спектрофотометре с разрешением 2 см^{-1} при 17000 см^{-1} .

Спектр люминесценции, представленный на рис. 1, состоит из резонансного дублета Na ($16956, 16973 \text{ см}^{-1}$), диффузной полосы с максимумом 16925 см^{-1} — так называемого красного спутника, и континуума протяженностью от 14000 до 17000 см^{-1} . Интегральные интенсивности резонансного дублета, «спутника» и континуума относятся как $10 : 1 : 4$.

Появление континуума большой протяженности ($\sim 3000 \text{ см}^{-1}$) и красного спутника указывает на существование устойчивого возбужденного состояния $B^2\Pi$ молекулы Na — Хе. На рис. 2 представлены потенциальные кривые молекулы Na — Хе согласно (2). Переходы совершаются с колебательных уровней состояния $B^2\Pi$ в непрерывное основное состояние $A^2\Sigma$. Колебательная структура полосы замыкается, так как переходы происходят на отталкивательную часть кривой нижнего состояния. Смещение максимума полосы люминесценции в коротковолновую сторону, приводящее к появлению красного спутника, можно объяснить тем, что за время жизни возбужденного состояния не успевает установиться равновесное распределение по колебательным уровням образующихся молекул $Na(3P) - Xe$. Отсутствие колебательной релаксации приводит к относительному обеднению нижних колебательных уровней. В результате основной вклад в интенсивность полосы вносят коротковолновые переходы с верхних уровней.

Можно воспользоваться теоретическими кривыми Бейлиса для иллюстрации влияния неполной колебательной релаксации на форму полосы люминесценции. На рис. 1 представлено рассчитанное на основе этих кривых распределение интенсивностей в полосе для Больцмановского распределения по колебательным уровням при температуре опыта ($\sim 200^\circ$) и при бесконечной эффективной колебательной температуре. Расчет проводился на основе классического принципа Франка — Кондона. Такое при-

Константа скорости образования молекул пропорциональна числу тройных соударений в газе. При низких давлениях стационарная концентрация молекул значительно меньше, чем рассчитанная по формуле (2), и падает как квадрат давления. При атмосферном давлении Хе и температуре $200^\circ C$ число тройных соударений на один атом Na за $1,6 \cdot 10^{-8}$ сек. составляет всего лишь $\sim 0,04$.

В настоящей работе эксперимент проводился при давлении Хе 7 атм (при $200^\circ C$) и давлении паров Na $10^{-4} - 10^{-5}$ мм рт. ст. Кювета представляла собой запаянную трубку длиной 25 см с кварцевыми окнами на торцах.

ближение оправдано отсутствием экспериментально наблюдаемой колебательной структуры полосы. Интенсивность континуума при частоте ν рассчитывалась по формуле:

$$I_{\nu} = A\nu^4 \frac{dR}{d\nu} N_0 e^{-U(R)/kT}, \quad (3)$$

где A — вероятность электронного перехода, которая полагалась постоянной для всей полосы; N_0 — общее число молекул в состоянии $B^2\Pi$; $U(R)$ — потенциальная энергия молекулы с межатомным расстоянием R .

Из сравнения кривых b и c рис. 1 видно, что увеличение заселенности верхних колебательных уровней по сравнению с равновесной приводит к исчезновению максимума и резкому увеличению интенсивности коротковолновой части молекулярной полосы.

Можно приближенно определить относительную концентрацию молекул $\text{Na}(3P) - \text{Xe}$, полученных в эксперименте. Из данных по интегральным интенсивностям атомных и молекулярных полос в предположении равенства сил осцилляторов атомного и молекулярного переходов следует $[\text{Na}(3P) - \text{Xe}] / [\text{Na}(3P)] = 0,5$. Интересно

отметить, что полученный результат по порядку величины согласуется с оценкой по формуле (2). При давлении Xe 7 атм. из формулы (2) $[\text{Na}(3P) - \text{Xe}] / [\text{Na}(3P)] = 0,8$.

Опубликовано большое число работ (5-9), посвященных экспериментальному исследованию спектров атомов щелочных металлов в присутствии атомов благородных газов. Установлено, что как в спектрах поглощения, так и в спектрах излучения всех щелочных металлов кроме резонансного дублета наблюдаются красные спутники. Удовлетворительное объяснение происхождения спутников отсутствует (10-13).

Во всех работах, где исследовалось излучение систем M/X , для возбуждения спектров использовался разряд; давление благородного газа не превышало атмосферного. Как следует из приведенных выше оценок, в таких условиях стационарная концентрация молекул $M(P) - X$ мала. Кроме того, из-за отсутствия колебательной релаксации излучение происходит в основном с верхних уровней состояния $B^2\Pi$. Этим и объясняется отсутствие в спектре молекулярных переходов, сильно смещенных в длинноволновую сторону, и появление только красного спутника, расположенного близко к резонансной линии (см. переходы на рис. 2).

В спектрах поглощения систем M/X красный спутник, вероятно, обусловлен переходами из области ван-дер-ваальсовского минимума основного состояния на самые верхние уровни состояния $B^2\Pi$ (см. переходы на рис. 2). Длинноволновые молекулярные переходы не наблюдаются в спектрах поглощения из-за малой величины средней кинетической энергии атомов в основном состоянии при обычных температурах опытов ($kT \sim 200 - 300 \text{ см}^{-1}$).

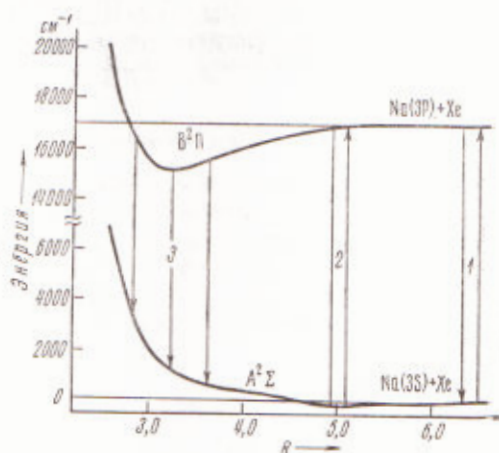


Рис. 2. Потенциальные кривые молекулы NaXe . 1 — резонансный переход атома Na , 2 — переходы, соответствующие «красному спутнику», 3 — переходы, соответствующие молекулярному континууму

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Беляева, Ю. Б. Предтеченский, Л. Д. Щерба, Изв. АН СССР, сер. физ., 33, № 5, 895 (1969). ² W. E. Baylis, J. Chem. Phys., 51, 2665 (1969). ³ Э. А. Мелвин-Хьюз, Физическая химия, 2, М., 1962. ⁴ L. Krause, Appl. Opt., 5, 1375 (1966). ⁵ Ш. Чен, М. Такео, УФИ, 66, в. 3, 391 (1958). ⁶ R. Негман, L. Негман, J. Quant. Spectr. Rad. Transfer, 4, 478 (1964). ⁷ J. A. Gwinn, P. M. Thomas, J. Chem. Phys., 48, 568 (1968). ⁸ D. E. Gilbert, S. Yi Ch'en, Phys. Rev., 188, 40 (1969). ⁹ О. Јефименко, W. Curtis, J. Chem. Phys., 27, 953 (1957). ¹⁰ О. Јефименко, J. Chem. Phys., 39, 2457 (1963). ¹¹ L. Klein, H. Margenau, J. Chem. Phys., 30, 1556 (1959). ¹² В. Н. Кондратьев, Структура атомов и молекул, М.—Л., 1946. ¹³ А. Митчелл, М. Земанский, Резонансное излучение и возбужденные атомы, М.—Л., 1937.