

ОБРАЗОВАНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ ВОДОРОДА ПРИ ФОТОДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛЫ H_2

И. В. Комаров, В. Н. Островский

Новый тип взаимодействия молекулярных состояний позволяет количественно объяснить данные эксперимента по относительной вероятности образования атомов $H(2s)$ и $H(2p)$ при фотодиссоциации молекулы водорода.

В недавних работах [1 — 3] экспериментально исследовалась фотодиссоциация молекулы водорода, первой ступенью которой является возбуждение состояния $D^1\Pi_u^+$ H_2 . В результате преддиссоциации далее происходит переход в состояние $B^1\Sigma_u^+$ с последующим развалом молекулы вдоль этого терма, который при разведении ядер отвечает состоянию $H(1s) + H(2s)$. По последним данным Метолла и Гийона [3] в эксперименте с примерно равной вероятностью регистрируются возбужденные атомы водорода в состояниях $2s$ и $2p$. Таким образом, должен существовать механизм, обеспечивающий при разлете ядер заселение атомных состояний $2p$, т. е. эффективные переходы между термами квазимолекулы, которые при больших межъядерных расстояниях R соответствуют одному из атомов водорода в вырожденных состояниях с главным квантовым числом $n = 2$. (Тонкая структура уровней с $n = 2$ не разрешается в эксперименте и в дальнейшем не учитывается). Следует иметь в виду, что превышение энергии над порогом диссоциации в экспериментах составляет десятки доли электронвольта, что делает переходы между адиабатическими состояниями молекулы весьма маловероятными. Поведение термов на больших межъядерных расстояниях определяется диполь-дипольным потенциалом в первом порядке теории возмущений [4, 5]. Это взаимодействие не перемешивает сферические состояния атома, что исключает интерпретацию экспериментальных данных, обсуждавшуюся в работе [3].

В настоящей работе предложен качественно новый механизм, объясняющий появление атомов водорода в состоянии $2p$ влиянием взаимодействия ковалентных термов с ионным адиабатическим термом, отвечающим при раздвижении атомов системе $H^- + H^+$. При межъядерном расстоянии $R_c = 11,1 a_0$ ионный терм пересекает адиабатические термы, отвечающие атому H^* ($n = 2$), причем последние на столь большом расстоянии с хорошей точностью можно считать горизонтальными и вырожденными. Это позволяет полностью проанализировать задачу, используя данное Овчинниковой [6] точное решение модели Ландау — Зинера для квантового движения ядер (квантовое описание требуется из-за очень малой скорости разлета ядер v). Ниже не будут приводиться общие результаты выполненных нами вычислений, а рассматривается предельный случай, когда вероятность неадиабатического прохождения ландау-зинеровского псевдопересечения очень мала, что, как показывает простая оценка, как раз соответствует экспериментальной ситуации. В этом пределе результат имеет простой вид и допускает наглядную интерпретацию.

В пренебрежении переходами из-за вращения межъядерной оси следует рассматривать два ковалентных электронных состояния молекулы с нулевой проекцией электронного момента на межъядерную ось $B'^1\Sigma_u^+$ и $B^1\Sigma_u^+$, которые обозначим $|B' \rangle$ и $|B \rangle$; первое из них заселяется при преддиссоциации. При $R \rightarrow \infty$ эти состояния дают атом H^* в состояниях соответственно $2s$ и $2p$. Матричные элементы взаимодействия с ионным адиабатическим состоянием обозначим V_s и V_p .

Бейтс и Льюис [7] обратили внимание на то, что благодаря вырождению можно перейти к базису новых состояний $|1 \rangle$ и $|2 \rangle$ такому, что второе из них не взаимодействует с ионным термом

$$|1 \rangle = \frac{V_s}{V} |B' \rangle + \frac{V_p}{V} |B \rangle, \quad |2 \rangle = \frac{V_p}{V} |B' \rangle - \frac{V_s}{V} |B \rangle, \quad V = (V_s^2 + V_p^2)^{1/2}.$$

При преддиссоциации заселяется состояние $|B' \rangle$, т. е. оба состояния $|1 \rangle$ и $|2 \rangle$ с определенными амплитудами. В адиабатических условиях состояние $|1 \rangle$ не может привести к диссоциации, поскольку оно коррелирует с ионным термом, разлет по которому энергетически запрещен. Таким образом, описывающая движение ядер волна, следуя по состоянию $|1 \rangle$, полностью отражается назад. Напротив, следуя по состоянию $|2 \rangle$, волна полностью уходит на бесконечные межъядерные расстояния, т. е. приводит к диссоциации с относительным числом атомов в состояниях $2s$ и $2p$ равным $|V_p/V_s|^2$. Используя данные Бейтса и Льюиса [7] для матричных элементов ($2V_s = 0,333$ эВ, $2V_p = 0,407$ эВ) получаем, что 59,9% возбужденных атомов находится в состоянии $2s$ и 40,1% в состоянии $2p$ — в близком согласии с экспериментальными значениями 57 и 43% [3]. Этот результат устойчив по отношению к используемому приближению, и, в частности воспроизводится при вычислении V_s и V_p с помощью потенциалов нулевого радиуса (см., например, [8]). При энергии над порогом диссоциации 0,1 эВ параметр Мессии псевдопересечения очень велик: $2\pi V/v\Delta F = 2 \cdot 10^3$ ат.ед. (ΔF — разность наклонов термов), что соответствует глубоко адиабатической ситуации. Наконец, заметим, что состояние B молекулы H_2 оказывается заселенным при $R < R_c$. Наблюдение этого, например, по радиационным переходам могло бы служить наиболее непосредственной экспериментальной проверкой предложенного механизма. Отметим также, что поскольку заселяется лишь одна компонента состояния $2p$, то испускаемое излучение поляризовано, если направление разлета атомов зафиксировано с помощью техники совпадений.

Рассмотренная задача представляет случай взаимодействия трех состояний, который может оказаться важным и в других ситуациях. Качественной особенностью задачи, делающей ее принципиально интересной для атомной физики, является то, что в ней в некоторый момент ($R = R_c$) включается взаимодействие, классифицирующее приблизительно вырожденные состояния по своим квантовым числам, отличным от тех, по которым систему классифицирует детектор. Взаимодействие связано с перестройкой молекулярных орбиталей на больших расстояниях, отличной по характеру от наиболее часто встречающейся перестройки молекулярных состояний в атомные, которая описывается моделью Демкова [9]. Часть потока, распространяющегося вдоль состояния $|1 \rangle$,

отражается от области взаимодействия, а прошедшая часть складывается с волной, идущей вдоль состояния $|2\rangle$, давая в общем случае интерференционную структуру. В рассмотренной конкретной ситуации отражение является полным, и хотя оттока вероятности на ионный терм вообще не происходит — канал закрыт по энергии, но именно благодаря взаимодействию с этим термом состояние $|1\rangle$ "выбывает" из процесса диссоциации, а оставшееся состояние $|2\rangle$ содержит значительную примесь атомного состояния $2p$, образование которого иначе не поддается объяснению.

Авторы благодарны Ю.Н.Демкову за обсуждение результатов работы.

Ленинградский
государственный университет
им. А.А.Жданова

Поступила в редакцию
4 июля 1978 г.

Литература

- [1] F.J.Comes. U.Wenning. Z.Naturforsch., **24a**, 587, 1969.
 - [2] J.E.Mentall, E.P.Gentien. J. Chem. Phys., **52**, 5641, 1970.
 - [3] J.E.Mentall, P.M.Guyon. J. Chem. Phys., **67**, 3845, 1977.
 - [4] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Квантовая механика, М., изд. Наука, 1975.
 - [5] W.Kolos. Int. J. Quant. Chem., **1**, 169, 1967.
 - [6] М.Я.Овчинникова. Оптика и спектроскопия, **27**, 321, 1964.
 - [7] D.R.Bates, J.T.Lewis. Proc. Phys. Soc., **68A**, 173, 1955.
 - [8] Ю.Н.Демков, В.Н.Островский. Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике, Л., изд. ЛГУ, 1975.
 - [9] Ю.Н.Демков. ЖЭТФ, **45**, 195, 1963.
-