

## МНОГОФОТОННАЯ ДИССОЦИАЦИЯ, ПРЕДДИССОЦИАЦИЯ И АВТОИОНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА

Ж. Манфре, К. Манюс, И. Тугов<sup>1)</sup>

В работе сообщается о наблюдении диссоциации и ионизации молекулы водорода излучением второй гармоники неодимового лазера. Показано, что в этих процессах важную роль играют многофотонные переходы в высоковозбужденные ридберговские состояния  $H_2^*$ . Из-за сильного взаимодействия ядерного движения с электронным, возбуждение этих состояний сопровождается быстрым безызлучательным переходом в непрерывный спектр электронной (автоионизация) или ядерной (преддиссоциация) волновой функции молекулы.

Проведенный эксперимент позволяет сопоставить вероятности прямой многофотонной ионизации  $H_2$  и автоионизации оптически возбужденных ридберговских состояний. Последний канал более вероятен. Многофотонная диссоциация  $H_2$  может проходить через преддиссоциацию при колебании, так и непосредственным переходом в непрерывный спектр ядерной волновой функции возбужденных термов с образованием атомов водорода в основном  $H(n=1)$  и возбужденном  $H^*(n=2)$  состояниях.

Обычно многофотонная диссоциация молекул в поле оптической частоты связывается, в основном, не с электронными переходами, а с возбуждением колебаний ядер. Колебательные переходы могут быть заметными для полярных молекул, обладающих постоянным дипольным моментом и ИК спектрами поглощения [1]. В молекуле водорода такая раскачка колебаний возможна, в принципе, лишь за счет наведенного дипольного момента [2]. Ранее экспериментально исследовалось взаимодействие  $H_2$  с излучением рубинового [3] и неодимового [4] лазера. Наблюдались в основном ионы  $H_2^+$ . Была определена зависимость числа наблюдаемых ионов  $H_2^+$  от интенсивности.

Излучение второй гармоники неодимового лазера с модулированной добротностью фокусировалось внутри вакуумной камеры. Энергия в импульсе с центром при  $\lambda = 5293 \text{ \AA}$  и полушириной  $\hbar\Gamma \approx 25 \text{ см}^{-1}$  составляла 3 Дж при длительности  $\tau_0 = 27 \text{ нсек}$ . Пространственно-временное распределение интенсивности в области фокуса определялось описанным в [5] методом.

Пучок молекул  $H_2$  поступал в вакуумную камеру через капилляр перпендикулярно как лазерному лучу, так и направлению, в котором регистрировались ионы. Ионы вытягивались из области фокуса поперечным постоянным электрическим полем ( $1500 \text{ в/см}$ ), формировались ионно-оптической системой, делились по массам в магнитном спектрографе и детектировались электронным умножителем. Наблюдались степенные зависимости числа ионов  $N$  от интенсивности  $N_{H^+} \sim 1^{5,7 \pm 0,5}$ ,  $N_{H_2^+} \sim 1^{6,4 \pm 0,5}$  (рис. 1).

<sup>1)</sup> Сотрудник физического института им. П.Н.Лебедева АН СССР.

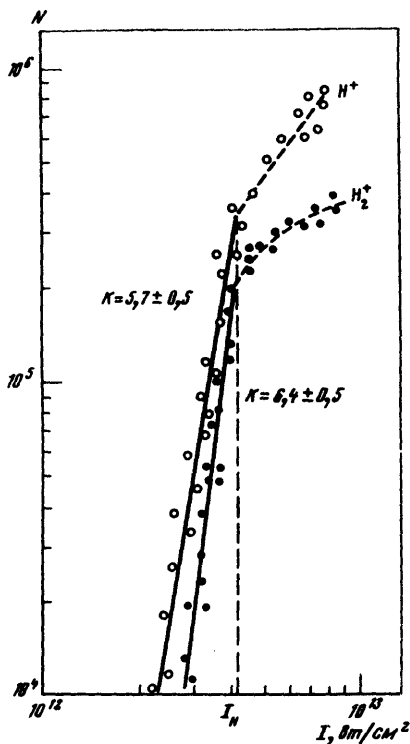
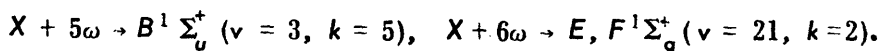


Рис. 1. Зависимость числа ионов, образующихся в результате диссоциации ( $N_{H^+}$ ) и ионизации ( $N_{H_2^+}$ ) молекул  $H_2$  от интенсивности  $I$ . Излом кривых при  $I_N = 4 \cdot 10^{12} \text{ вт/см}^2$  отвечает насыщению ионных сигналов, т. е. диссоциации (с последующей ионизацией атомов) или ионизации всех  $n_0 V = 4 \cdot 10^5$  молекул в области фокуса ( $n_0 = 4 \cdot 10^{12}$  — плотность  $H_2$  в области фокуса,  $V = (1 \pm 0,4) \cdot 10^{-7} \text{ см}^3$  — эффективный объем взаимодействия [5] для шестифотонных процессов

На рис. 2 даны потенциальные кривые синглетных термов  $H_2$  [6]. Каждый промежуточный переход в составных матричных элементах многофотонных переходов в молекулах [7] осуществляется между термами разной четности. Из основного  $X$ -состояния  $H_2$  (четного) переходы четного порядка происходят в четные состояния ( $g$ ), а переходы с участием нечетного числа квантов — в нечетные ( $u$ ). Энергия двух квантов ( $\hbar\omega = 2,345 \text{ эв}$ ) достаточна для диссоциации в непрерывный спектр  $X$ -состояния с нечетными термами в качестве виртуальных промежуточных состояний (переходы на отталкивательный  $b^3 \Sigma_u^+$ -терм запрещены по мультиплетности). Однако, такие переходы сильно запрещены принципом Франка — Кондона из-за большого изменения импульса ядер.

Наблюдавшаяся диссоциация  $H_2$  связана, в основном, с переходами в непрерывный спектр  $V^+$ -состояния. Важную роль играют резонансы на отдельных колебательно-вращательных уровнях промежуточных  $B$ - и  $E$ -,  $F$ -состояний:



При переходах с наиболее населенного уровня  $X(\nu = 0, K = 1)$  расстройка этих резонансов лежит в пределах ширины лазерной линии  $\Gamma$ . Колебательно-вращательные уровни  $B$ - и  $E$ -,  $F$ -состояний вычислялись по спектроскопическим данным [8]. Смещением и уширением уровней пренебрегалось. С учетом статистических свойств многомодового лазерного излучения условия  $n$ -фотонного резонанса имеют вид  $\omega_{i_0} - n\omega \ll n\Gamma$ ,

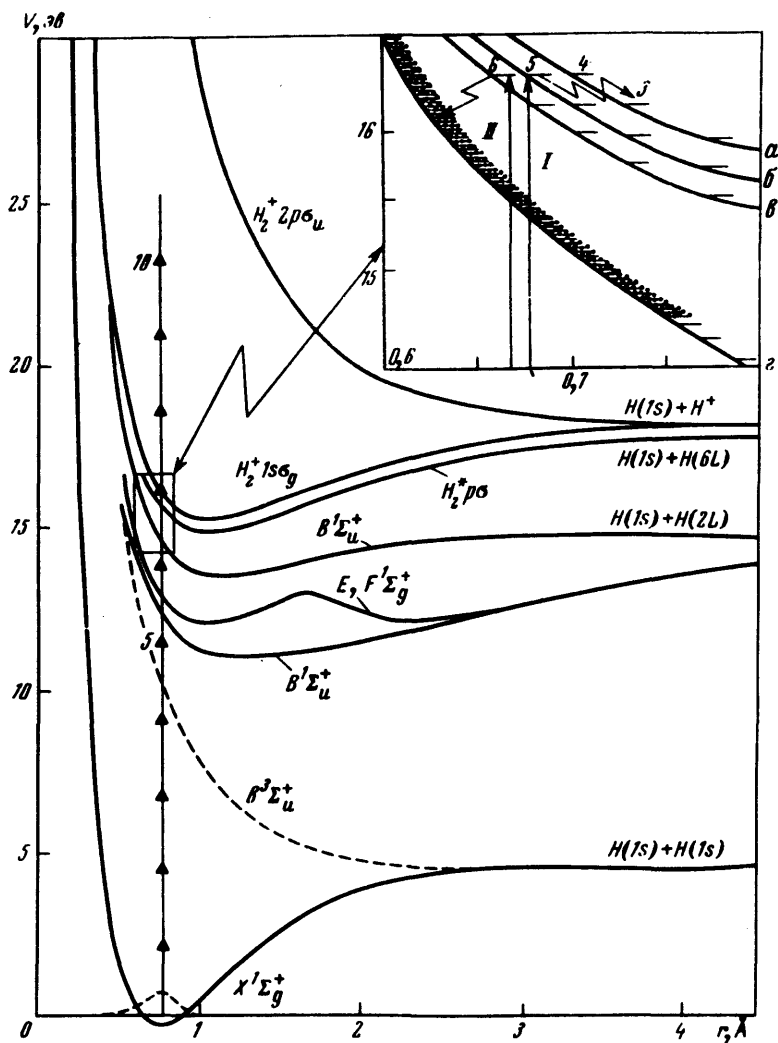


Рис. 2. Потенциальные кривые синглетных состояний  $H_2$  и  $H_2^+$ . Пунктиром отмечен нижний терм отталкивания  $H_2 b^3 \Sigma_u^+$  (триплет). В увеличенном масштабе – потенциальные кривые и колебательные уровни состояний  $H_2^+ 1s \sigma_g$  – (а);  $H_2^{*1} \Pi_u 8p \pi$  – (б);  $H_2^{*1} \Sigma_u^+ (6p \sigma)$  – (в);  $B^1 \Sigma_u^+$  – (г). Схематически представлены автоионизация  $8p \pi (\nu = 5)$  – уровня (I) и преддиссоциация  $6p \sigma (\nu = 6)$  – (II)

$\omega_{i0}$  – частота перехода [9]. Для  $n = 5, 6$   $n \hbar \Gamma \sim 100 \text{ см}^{-1}$ , что по предварительным оценкам значительно превышает смещение и уширение уровней. Из-за большой вращательной постоянной расстояния между  $K$  и  $K \pm 1$  вращательными уровнями  $B$ -состояния при  $K = 5$  сравнительно велики ( $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ ) и пятифотонное поглощение возможно только на один уровень. Расстояния между  $K$  и  $K \pm 1$  уровнями  $E, F$  ( $\nu = 21$ ) состояния при  $K = 2$  порядка  $50 \text{ см}^{-1}$ , и возможно одновременное возбуждение двух – трех уровней. Кроме того, шестифотонный  $X \rightarrow E, F$ -переход связан с меньшим изменением вращательной энергии молекулы и по этим причинам конкурирует с  $X + 5\omega \rightarrow B$ -переходом.

Диссоциация  $E, F (\nu = 21)$  в непрерывный спектр  $B$ -состояния может проходить как непосредственно  $E, F (\nu = 21) + \omega \rightarrow H + H^*$ , так и через преддиссоциацию  $H_2^* 6p\sigma (\nu = 6)$  ридберговского состояния:  $E, F (\nu = 21) + \omega \rightarrow 6p\sigma (\nu = 6) \rightarrow H + H^*$ . Первый процесс идет из внешнего  $F$ , а второй — из внутреннего минимума  $E$ , где переходы возможны без изменения импульса ядер. Промежуточное  $B$ -состояние диссоциирует, видимо, через преддиссоциацию. Последующая ионизация  $H^* (n = 2)$  и  $H (n = 1)$  с поглощением 2 и 6 квантов при  $I = I_H$  идет со скоростью  $W_2 > 10^{13} \text{сек}^{-1}$  (оценка по теории [10]) и  $W_6 > 10^9 \text{сек}^{-1}$  (экспериментальное определение вероятности). Поскольку вероятности переходов с  $E$ -,  $F$ - и  $B$ -уровней (диссоциация, преддиссоциация, ионизация  $H^*$  и  $H$ ) становятся близки единице за время  $t \ll \tau_U$ , наклон кривой  $H^*$  на рис. 1 ( $K = 5, 7$ ) определяется вероятностями возбуждения этих состояний.

Происхождение наблюдавшихся ионов  $H_2^+$  при  $\lambda = 0,53 \text{ мк}$  целиком связано автоионизацией высоких ридберговских состояний  $H_2^*$ . Энергия  $X \rightarrow 8p\sigma (\nu = 5)$ ,  $8p\pi (\nu = 5)$  переходов близка к  $7\omega$ , также как и энергия  $X \rightarrow 6p\sigma (\nu = 6)$  перехода [11]. Однако, если  $6p\sigma (\nu = 6)$ -уровень распадается через преддиссоциацию, то  $8p\sigma (\nu = 5)$  и  $8p\pi (\nu = 5)$  уровни испытывают автоионизацию со скоростью более  $10^{10} \text{сек}^{-1}$ :  $8p\sigma (\nu = 5) \rightarrow H_2^+ (\nu = 3) + e$  [11]. Энергия прямого ионизационного перехода  $X \rightarrow H_2^+ (\nu = 4) + e$  также близка к  $7\omega$  [6]. Но если дальнейший распад  $H_2^+ 1s\sigma_g (\nu = 3) + \omega \rightarrow H + H^+$  сильно запрещен принципом Франка — Кондона, то конечный для прямой ионизации уровень  $H_2^+ 1s\sigma_g (\nu = 4)$  при  $I = I_H$  должен быстро диссоциировать. Рассчитанные по методу [7] сечения этих процессов  $H_2^+ (\nu = 3, 4) + \omega \rightarrow H + H^+$  равны  $7,9 \cdot 10^{-27}$  и  $4,3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^2$ . При  $I = I_H$  времена фотодиссоциации этих уровней  $\tau_3 = 10^{-5} \text{сек} \gg \tau_U$ ;  $\tau_4 = 2 \text{ нсек} \ll \tau_U$ . Факт наблюдения ионов  $H_2^+$  при  $I = I_H$  свидетельствует о преобладании канала автоионизации в проведенном эксперименте на длине волны  $\lambda = 0,53 \text{ мк}$ .

Авторы благодарны д-ру М. Лю Вану за сотрудничество и д-ру М.Трайну за проведение численных расчетов.

Центр ядерных исследований  
в Сакле, Франция

Поступила в редакцию  
29 мая 1972 г.

### Литература

- [1] Ф.В.Бункин, Р.В.Карапетян, А.М.Прохоров. ЖЭТФ, 47, 216, 1964.
- [2] Г.А.Аскарьян. ЖЭТФ, 46, 403, 1964; 48, 666, 1965.
- [3] Г.С.Воронов, Г.А.Делоне, Н.Б.Делоне, О.В.Кудреватова. Письма в ЖЭТФ, 2, 377, 1965.
- [4] Н.К.Бережецкая, Г.С.Воронов, Г.А.Делоне, Н.Б.Делоне, Г.К.Пискова. ЖЭТФ, 58, 753, 1970.

- [5] P.Agostini, G.Barjot, G.Mainfray, C.Manus, J.Thebault. IEEE J. of Quant. Elect., QE-6, 782, 1970.
  - [6] T.E.Sharp. Atomic Data, 2, 119, 1971.
  - [7] F.V.Bunkin, I.I.Tugov. Phys. Rev. (to be published).
  - [8] International Tables of selected constants, v. 17. Spectroscopic Data relative to diatomic molecules, edited by B. Rosen, Paris, 1970.
  - [9] G.S.Agarwal. Phys. Rev. A1, 1445, 1970.
  - [10] H.B.Bebb, A.Gold. Phys. Rev., 143, 1, 1966.
  - [11] R.S.Berry, S.E.Nielsen. Phys. Rev., A1, 383, 1970; A1, 395, 1970.
-