

ПРОЦЕССЫ l -ПЕРЕМЕШИВАНИЯ И ДИССОЦИАЦИИ РИДБЕРГОВСКИХ МОЛЕКУЛ ПРИ МЕДЛЕННЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ С АТОМАМИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Г. В. Голубков, Г. К. Иванов, Е. М. Балашов*, М. Г. Голубков

*Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук
117977, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 21 ноября 1997 г.

Процессы изменения орбитального углового момента l и диссоциации ридберговских молекул при столкновениях с атомами инертных газов рассматриваются с помощью метода, основанного на анализе термов взаимодействующих систем. Предложенный метод дает возможность учесть возмущения в большой группе слабо проникающих в ионный остов ридберговских состояний, позволяя выйти за рамки двухуровневых приближений [1], широко применяемых в теории l -перемешивания с участием ридберговских атомов. На примере реакции $\text{Na}^{**}(nd) + \text{Xe}$ продемонстрировано, что этот метод дает хорошие результаты в широком диапазоне изменения главного квантового числа n ридберговского электрона ($n \approx 10 \div 40$). Особенности процессов l -перемешивания и диссоциации ридберговских молекул исследованы для системы $\text{H}_2^{**} + \text{Xe}$. Показано, что столкновительная диссоциация протекает по механизму образования промежуточного ридберговского состояния молекул с последующим автораспадом в диссоциативный континуум.

1. ВВЕДЕНИЕ

Элементарные процессы с участием высоковозбужденных (ридберговских) атомов и молекул играют важную роль в атмосферных и астрофизических явлениях, а также представляют интерес для ряда прикладных областей физики (низкотемпературной плазмы, МГД-генераторов, газовых лазерных систем и т. д.). Эти процессы весьма разнообразны и характеризуются, как правило, большими сечениями и в значительной степени определяют свойства верхней атмосферы [1]. К ним относятся, в первую очередь, неупругие вибронные переходы, ионизация и перезарядка, которые при относительных скоростях сталкивающихся частиц

$$u_c \ll 1/n \tag{1}$$

(n — главное квантовое число ридберговского состояния, $\hbar = m_e = e = 1$) характеризуются локальными областями переходов [2–4].

Однако наиболее эффективными являются процессы изменения углового момента l ридберговского электрона (l -перемешивание), индуцированные медленными столкновениями с возмущающей нейтральной частицей. В области изменения главного квантового числа $n \approx 10\text{--}40$ полное сечение l -перемешивания существенно превышает газокинетическое, достигая значений $\sigma \sim 10^{-12}\text{--}10^{-11}$ см² [1]. Эти процессы отвечают

*E-mail: balashov@center.chph.ras.ru

малой передаче энергии в поступательные степени свободы и не имеют ярко выраженных областей переходов. Для их рассмотрения требуются более сложные (по сравнению с используемыми в [2–4]) динамические модели.

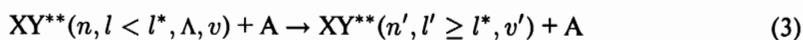
Решению этой задачи посвящена настоящая работа. Предлагаемый подход основывается на исследовании особенностей поверхностей потенциальной энергии взаимодействующей системы и позволяет выйти за рамки представлений о локальных переходах. Он учитывает искажение системы уровней ридберговских состояний, создаваемое полем возмущающего атома А, что полностью игнорируется в существующей теории.

Динамические модели, используемые для описания процессов с участием ридберговских атомов, подробно освещены в обзорной статье Хикмана, Олсона и Паскаля [1]. Мы не будем обсуждать здесь все возможные теоретические подходы и укажем только на те, которые наиболее часто и эффективно используются в настоящее время. Это борновское или импульсное приближения [5], которые являются, по существу, обобщением модели псевдопотенциала Ферми [6]. Приближения вводятся на основе информации о длине рассеяния a и статической поляризуемости атома β в том виде, в котором она воспроизводится в выражении для амплитуды e^- — А-рассеяния [7]

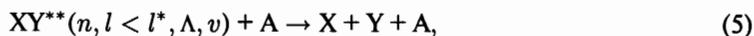
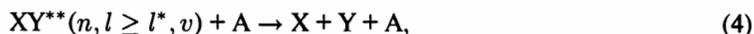
$$f_e = a + \frac{\pi}{3}\beta k, \quad (2)$$

k — импульс падающего электрона.

Развитый ниже метод применим к исследованию процессов l -перемешивания



и столкновительной диссоциации



где Λ — абсолютная величина проекции электронного углового момента на ось молекулы, v — колебательное квантовое число. Эффективное значение орбитального углового момента l^* позволяет разделить ридберговские конфигурации на две неравнозначные группы состояний — сильно и слабо взаимодействующие с ионным остовом [2]. Состояния первой группы характеризуются малыми значениями орбитального углового момента электрона ($l < l^*$) и на классическом языке отвечают вытянутым эллиптическим траекториям, прилегающим к ионному остову. Они обладают, как известно, квантовыми дефектами, определяющими величину отклонения их уровней от кулоновских. Состояния второй группы ($l \geq l^*$) соответствуют траекториям, расположенным далеко от ионного остова, и практически совпадают с кулоновскими, т. е. характеризуются высокой кратностью вырождения. Число этих состояний $p_n \approx n^2$ достаточно велико (в частности, значение углового момента l^* , разделяющего две указанные группы состояний, для Na^{**} и H_2^{**} составляет $l^* = 3$).

Поскольку состояния с большими $l \geq l^*$ энергетически неразличимы, их нельзя рассматривать по отдельности. Они вступают во взаимодействие всей совокупностью. Вовлечение в процесс взаимодействия больших групп состояний является специфическим свойством ридберговских систем. Для выяснения роли этих состояний в динамике элементарного акта взаимодействия и необходимо исследовать поверхности потенциальной энергии составной системы $XY^{**} + A$. При этом одновременно достигаются

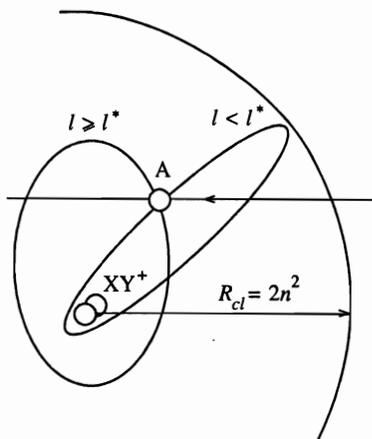


Рис. 1. Схематическое изображение классических траекторий движения электрона и атома А относительно иона XY^+ . Радиус $R_{cl} = 2n^2$ обозначает классически разрешенную область движения электрона

две цели: находится искажение уровней при попадании нейтрального атома А в сферу влияния ридберговской молекулы XY^{**} и учитывается перемешивание состояний, осуществляемое в результате перехода с одних траекторий на другие. Изменение направления классического импульса электрона обеспечивается упругим рассеянием на возмущающем атоме А. Схематическое изображение этой физической ситуации дано на рис. 1.

Положение ридберговских уровней зависит от расстояния R между частицами XY^{**} и А. Характер их возмущения при достаточно больших R определяется особенностями взаимодействия свободного электрона с атомом А. Поскольку сечения процессов (3)–(5) велики, основной вклад вносит область больших расстояний, где для решения задачи можно воспользоваться асимптотическим методом. Это позволяет в аналитическом виде построить поверхности потенциальной энергии объединенной квантовой системы $XY^{**} + A$ и исследовать динамику рассматриваемых процессов, включая в формальную схему расчета искажение ридберговских термов. Последующий анализ проводится в адиабатическом (по отношению к вращению) приближении, когда ориентация молекулы в процессе столкновения считается фиксированной. При этом для построения поверхностей потенциальной энергии используется вибранный базис, в котором вместо межатомных расстояний в молекуле XY^{**} задаются колебательные квантовые числа. Такой базис удобен при исследовании динамического поведения системы $XY^{**} + A$ и наиболее четко отражает специфику рассматриваемой задачи.

Общие представления о термах или о поверхностях потенциальной энергии систем $X^{**} + A$ и $XY^{**} + A$, в которых атом А считается бесструктурной частицей (этим свойством, как известно, обладают атомы инертных газов), обсуждаются в разд. 2. Динамика процесса l -перемешивания исследуется в разд. 3. Столкновительная диссоциация двухатомных ридберговских молекул XY^{**} рассматривается в разд. 4. В заключительном разд. 5 приведены основные выводы и проанализированы пути дальнейшего развития теории.

2. ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ СИСТЕМЫ $XU^{**} + A$

Перейдем теперь к рассмотрению поверхностей потенциальной энергии составной системы $XU^{**} + A$, отвечающих сильно ($l < l^*$) и слабо ($l \geq l^*$) проникающим в ионный остов состояниям ридберговского электрона.

Информация о поведении этих термов в поле возмущающей нейтральной частицы может быть получена на основании анализа уравнений для оператора сдвига уровней τ . Форма записи этих уравнений зависит от используемого базиса состояний невозмущенной молекулы XU^{**} и числа учитываемых состояний $|LM\rangle$ -рассеяния свободного электрона e^- на частице A (индексами L, M здесь обозначены угловой момент электрона относительно центра рассеяния и его проекция на направление вектора \mathbf{R}). Ниже мы ограничимся S -рассеянием в системе $e^- - A$, полагая, что угловой момент электрона $L = 0$. Учет состояний с $L \neq 0$, как можно показать, не меняет существенно результатов, получаемых для рассматриваемой области энергий ($n \geq 10$).

При выборе базиса состояний молекул XU^{**} следует ориентироваться на два предельных случая, соответствующих двум различным соотношениям между периодом вращения молекул $\tau_{rot} \sim 1/B$ (где B — вращательная постоянная иона XU^+) и временем $\tau_c \sim n^2/u_c$ прохождения частицей A с относительной скоростью u_c характерной области $\sim n^2$. Для медленных вращений $\tau_{rot} \gg \tau_c$, когда

$$u_c \gg Bn^2,$$

ориентация молекул XU^{**} в процессе столкновения остается неизменной и поверхность потенциальной энергии должна определяться при заданном положении оси молекулярного иона XU^+ . В данной работе исследуется именно этот случай.

Медленное колебательное движение иона с частотой ω_v характеризуется аналогичным соотношением $u_c \gg \omega_v n^2$, которое в рассматриваемых нами условиях $u_c \ll 1/n$ эквивалентно требованию $\omega_v \ll 1/n^3$. Для большинства двухатомных молекул (типа H_2, N_2, O_2, CO, OH и т.д.) это соотношение не выполняется. Поэтому при построении термов необходимо зафиксировать колебательные состояния иона XU^+ и перейти от адиабатической к вибронным потенциальным поверхностям системы. В классически разрешенной области движения ридберговского электрона эти термы для наиболее важного случая $L = 0$ определяются по аналогии с [2] из следующего уравнения:

$$\tau = 2\pi \sum_{nl < l^*, \lambda, v} \mathbf{K} \frac{\Psi_{nl\lambda v}^*(\mathbf{R}, \rho) \Psi_{nl\lambda v}(\mathbf{R}, \rho')}{E - E_{n, l\lambda v}} \tau + \sum_v k_v(R) \mathbf{K} \text{ctg} \pi \nu_v \chi_v(\rho) \chi_v(\rho') \tau, \quad (6)$$

где $\Psi_{nl\lambda v}(\mathbf{R}, \rho)$ — волновая функция ридберговского $nl\lambda v$ -состояния в точке \mathbf{R} (которая в общем случае является суперпозицией состояний с различными колебательными волновыми функциями χ_v иона XU^+ , зависящими от межатомной координаты ρ), k_v — классический импульс ридберговского электрона, $E_{n, l\lambda v}$ — энергия вибронного уровня, $\nu_v = [2(E_v - E)]^{-1/2}$. Элементы \mathbf{K} -матрицы рассеяния [2], диагональной по колебательному квантовому числу

$$K_{v, v'} = K_v \delta_{v v'}, \quad (7)$$

определены в (6) при энергии $\epsilon_v = k_v^2/2$. Для S -рассеяния они (с учетом двух первых ведущих членов) с точностью до знака совпадают с выражением для амплитуды e^- —

А-рассеяния (2). Поскольку нами исследуется процесс l -перемешивания в чистом виде, в уравнении (6) опущены члены, ответственные за неадиабатическую вибронную связь. Это позволяет использовать обычное представление $\Psi_{n_l l v}(\mathbf{R}, \rho) = \Phi_{n_l l}(\mathbf{R}) \chi_v(\rho)$ и опустить анализ узких областей псевдопересечения термов, отвечающих различным значениям колебательного квантового числа v , т. е. исключить из рассмотрения вибронные переходы (для определенности ограничимся случаем $v = 0$).

При записи уравнения (6) предполагается также, что l в изолированных ридберговских состояниях является «хорошим» квантовым числом. Сумма по l в первом слагаемом уравнения (6) соответствует вкладу сильно проникающих орбиталей ($l < l^*$). Второе слагаемое, содержащее $\text{ctg } \pi \nu_v$ (полюсы которого воспроизводят положение кулоновских уровней), описывает вклад слабо проникающих орбиталей. Выбор критического значения l^* определяется малостью характерного параметра Мессис

$$\frac{\Delta E_{n_v l \Lambda} n^2}{u_c} \ll 1 \quad (8)$$

с величиной $\Delta E_{n_v l \Lambda}$, характеризующей отклонение положения ридберговского $n_v l \Lambda$ -уровня от кулоновского.

Состояния с $l < l^*$, как известно, слабо возмущаются частицей А. Поэтому положения ридберговских вибронных термов практически совпадают с уровнями изолированной молекулы [2]. Их энергии, отсчитываемые от основного состояния иона $X Y^+$, определяются как

$$E_{n_v l \Lambda} = E_v - \frac{1}{2(n_v - \mu_{l \Lambda v})^2}, \quad (9)$$

где E_v — энергия колебательного возбуждения иона $X Y^+$, $\mu_{l \Lambda v}$ — квантовый дефект $n_v l \Lambda$ -уровня.

Вследствие сильного $l \Lambda$ -перемешивания состояния с большими $l \geq l^*$ формируют отщепленные от кулоновских уровней ($\mu_{l \Lambda v} = 0$) ковалентные термы, характеризующиеся по типу рассеяния ридберговского электрона на частице А. Эти термы, обозначаемые ниже индексом L , в рассматриваемом случае $L = 0$ описывается трансцендентным уравнением

$$U_{n_v L}(R) = E_v - \frac{1}{2[n_v - \mu_{0v}(R)]^2}. \quad (10)$$

Величина μ_{0v} имеет смысл наведенного e^- — А-взаимодействием квантового $L v$ -дефекта уровня и равна

$$\mu_{0v}(R) = -\frac{1}{\pi} \arctg(k_v K_v(R)). \quad (11)$$

Важно отметить, что при больших значениях $l \geq l^*$ из-за наличия орбитального барьера электронная плотность вблизи ионного остова мала. Поэтому силовое поле остова, как и его ориентация в системе $X Y^{**} + A$, не оказывают заметного влияния на эти состояния и в первом приближении могут не приниматься во внимание.

Уравнение (6) полностью определяет поверхности потенциальной энергии, описывающие указанные выше группы состояний, и позволяет также рассчитать взаимодействие между ними. Действительно, составляя на основе (6) характеристическое (секулярное) уравнение на собственные значения электронной энергии, нетрудно получить

$$V_{n_v, l\Lambda, n_v, l'\Lambda'}^2 = 2\pi K_v^2 |\Phi_{n_v, l\Lambda}(\mathbf{R})\Phi_{n_v, l'\Lambda'}(\mathbf{R})|^2, \quad (12)$$

$$V_{n_v, l\Lambda v, n_v, 0v}^2 = \frac{B_{l\Lambda 0v} k_v K_v^2 \cos^2 \pi \nu_v}{\pi \nu_v^3}. \quad (13)$$

Выражения (12) и (13) описывают соответственно взаимодействия между состояниями внутри группы $l < l^*$ и между $l < l^*$ и $l \geq l^*$ группами. Причем первое отвечает случаю двух взаимодействующих параллельных термов:

$$\begin{aligned} U_{n_v, l\Lambda} &= E_{n_v, l\Lambda} + 2\pi K_v |\Phi_{n_v, l\Lambda}(\mathbf{R})|^2, \\ U_{n_v, l'\Lambda'} &= E_{n_v, l'\Lambda'} + 2\pi K_v |\Phi_{n_v, l'\Lambda'}(\mathbf{R})|^2. \end{aligned} \quad (14)$$

Второе соответствует взаимодействию двух пересекающихся l и L -термов. Величина $B_{l\Lambda 0v}$ характеризует вероятность нахождения ридберговского электрона вблизи возмущающего атома А и равна

$$B_{l\Lambda 0v} = 2\pi |\Phi_{n_v, l\Lambda}(\mathbf{R})|^2. \quad (15)$$

При учете S -рассеяния в системе $e^- - A$ группа с $l \geq l^*$ представлена, по существу, одним состоянием, что является следствием интенсивного $l\Lambda$ -перемешивания. Следует также отметить, что в случае атомов (X^{**} вместо XY^{**}), когда энергия электрона не зависит от Λ , сумма по Λ в (6) для состояний $l < l^*$ сворачивается. В результате появляется слагаемое, не зависящее от направления вектора \mathbf{R} , т. е. мы оперируем, по существу, с одним состоянием (вместо $2l + 1$ при заданном значении l). Это означает, что на предварительной стадии столкновительного процесса происходит полное перемешивание Λ -компонент nl -орбиталей ридберговского электрона.

Взаимодействие между такими состояниями в системе $X^{**} + A$ записывается аналогично (12) и (13) с заменой $\Phi_{n, l\Lambda}(\mathbf{R})$ на не зависящую от направления вектора \mathbf{R} функцию $\tilde{\Phi}_{nl}(R)$, которую можно формально получить, используя функцию $\Phi_{n, l\Lambda}(R)$, где ось квантования направлена вдоль вектора \mathbf{R} . Использование таких функций существенно упрощает исследование динамического поведения системы.

3. ДИНАМИКА ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

Исследование термов системы $X^{**} + A$ является необходимым этапом изучения динамики элементарных процессов. В существующих теоретических подходах этот этап полностью игнорируется. Так, для описания l -перемешивания обычно используется приближение двух неискаженных состояний с взаимодействием типа (12), хотя в действительности необходимо учитывать n^2 ридберговских состояний.

Теория, основанная на представлениях о термах, дает эффективный способ решения этой сложной квантовой задачи. Принципиальная ее новизна, которая вносится в теорию столкновений с участием высоковозбужденных атомов, связана с учетом искажения уровней ридберговского электрона и перемешивания больших групп вырожденных состояний при взаимодействии частиц X^{**} и А.

На примере хорошо изученной экспериментально и теоретически [8] системы $Na^{**}(nd) + Xe$ (см. рис. 2) видно, что взаимное расположение термов существенно зависит от расстояния R между сталкивающимися частицами. С целью проверки справедливости предлагаемого ниже метода расчета сечения l -перемешивания в ридберговских

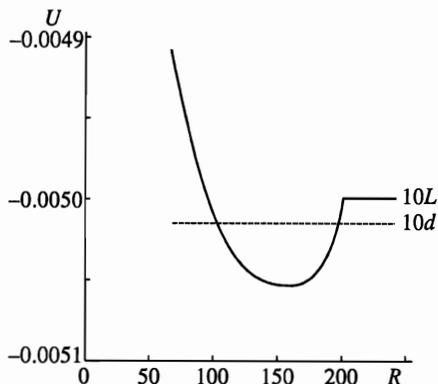


Рис. 2. Адиабатические термы системы $\text{Na}^{**}(nd) + \text{Xe}$. Штриховая линия — ридберговский $10d$ -терм, сплошная линия — ковалентный $10(L=0)$ -терм

молекулах проведем предварительно анализ этой системы. В рамках подхода, использующего полную информацию о термах системы $X^{**} + A$, процесс l -перемешивания можно рассматривать как динамический переход из смешиваемых по проекциям m группы состояний с фиксированным значением l (при $l < l^*$) в группу состояний с $l \geq l^*$, сильно перемешиваемых по m и по l . Взаимодействие указанных групп состояний дается выражением

$$V_{nlL} = \frac{\sqrt{2l+1}}{\pi\nu_l^3} \frac{K_0}{R} \sin \Theta_{nl}(R) \cos \pi\nu_l, \quad (16)$$

которое вследствие сильного смешивания m -компонент nl -уровня не зависит от направления вектора R . Аргумент синуса $\Theta_{nl}(R)$ в (16) формируется от радиальной части волновой функции $\Phi_{nl\Lambda=0}(R)$, записанной в квазиклассическом представлении ($\nu_l = n - \mu_l$ — эффективное главное квантовое число).

Для вычисления амплитуды перехода A_{nlL} можно использовать приближение прямолинейных траекторий, ограничиваясь первым порядком теории возмущений по взаимодействию V_{nlL} [9]:

$$A_{nlL}(b) = \int_{-\infty}^{\infty} V_{nlL}(R(t)) \exp \left[i \int_0^t \omega_{nlL}(R(t')) dt' \right] dt, \quad (17)$$

$$\omega_{nlL}(R) = E_{nl} - U_{nL}(R), \quad R(t) = \sqrt{b^2 + u_c^2 t^2}.$$

Условие применимости теории возмущений $|A_{nlL}|^2 \ll 1$ нарушается в области малых прицельных параметров b , которая вносит незначительный вклад в сечение процесса. При этом из рассмотрения исключается короткодействующее взаимодействие атома A с ионным остовом. Согласно (10), (11), необходимо также ввести дополнительное ограничение и на относительную скорость u_c сталкивающихся атомов X^{**} и A , т. е.

$$u_c > \left(\frac{1 + 2\mu_l}{M_c n^3} \right)^{1/2}, \quad (18)$$

которое означает, что кинетическая энергия частиц превышает высоту барьера, образованного ковалентным L -термом, и точки ветвления траекторий отсутствуют (M_c —

приведенная масса взаимодействующих атомов). При заданной скорости u_c (или температуре T_c сталкивающихся атомов) условие (18) является, по существу, ограничением снизу на область изменения главного квантового числа n . С учетом принятых ограничений амплитуда перехода (17) принимает следующий вид:

$$A_{nlL}(b) = \sqrt{2(2l+1)} \frac{\cos \pi \nu_l}{\pi \nu_l^3 u_c} \int_0^{z_0} \frac{dz}{R(z)} K_0(z) \sin \Theta_{nl}(z) \cos \Omega_{nlL}(z, b), \quad (19)$$

$$\Omega_{nlL}(z, b) = \frac{1}{u_c} \int_0^{z(b)} \omega_{nlL}(R(z')) dz',$$

с пределами интегрирования

$$z_0 = 2n^2, \quad z(b) = \sqrt{z_0^2 - b^2}.$$

Сечение процесса l -перемешивания запишем как [10]

$$\sigma_{nlL} = \pi g_l b_0^2 |A_{nlL}(b_0)|^2 + 2\pi g_l \int_{b_0}^{\infty} b db |A_{nlL}(b)|^2, \quad (20)$$

где $g_l = 1/(2l+2)$ — статистический вес начального состояния. Выбор прицельного параметра b_0 , разделяющего область интегрирования на внутреннюю, $b \leq b_0$ (сильная связь), и внешнюю, $b > b_0$ (слабая связь), является, вообще говоря, произвольным. Действительно, во внутренней области, где теория возмущений неприменима, выражение $W = |A|^2 g_l$ как функция b сильно осциллирует и в отдельных точках может заметно превышать единицу. Однако, начиная с некоторого значения b_0 , во внешней области изменения b вероятность W строго меньше единицы, $W(b > b_0) < 1$, что является необходимым критерием для выбора параметра b_0 . Подробное обсуждение этого вопроса можно найти, например, в работе [11]. Ниже для оценки сечений процессов (3)–(5) мы ограничиваемся условием $W(b_0) = 1$.

Выражение (19) позволяет проанализировать зависимость сечения (20) от главного квантового числа n . При малых n сечение должно возрастать за счет увеличения масштабного фактора $\propto n^4$, пропорционального квадрату геометрического размера ридберговской частицы. При больших n величина ω_{nlL} становится малой и слабо зависит от R . Можно показать, что в пределе $\omega_{nlL} = 0$ формула (20) переходит в известный результат [12]

$$\sigma_{nlL} = 2\pi \frac{a^2}{n^3 u_c^2},$$

который хорошо воспроизводится в импульсном и борновском приближениях [1]. Следовательно, зависимость сечения (20) от n должна иметь характерный колоколообразный вид с ярко выраженным максимумом.

Сказанное иллюстрируется на рис. 3, где приведены результаты расчета сечения процесса l -перемешивания в системе $\text{Na}^{**}(nd) + \text{Xe}$, проведенного по формулам (19), (20) при $L = 0$, и дано сравнение с экспериментом [13, 14]. Расчет выполнен для относительной скорости сталкивающихся частиц $u_c = 2 \cdot 10^{-4}$ (соответствующей температуре

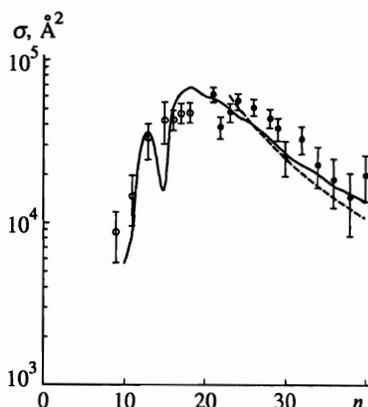


Рис. 3. Сравнение теоретических и экспериментальных сечений l -перемешивания nd -уровней Na^{**} при столкновении с атомами Хе. Сплошная линия — расчет, выполненный по формулам (19), (20) для $u_c = 2 \cdot 10^{-4}$, штриховая линия — расчет [8], ● — эксперимент [13], ○ — эксперимент [14]

$T_c \approx 300$ К) с параметрами $\mu_d = 0.015$ [15], $a = -6.0$ и $\beta = 27.06$ [16]. При этом здесь и в дальнейшем мы использовали длинноволновое разложение элементов \mathbf{K} -матрицы, записанное в виде [3]

$$K_0 = a + \frac{\pi\beta}{3} k + \left(\frac{4}{3} \alpha\beta \ln k + \gamma \right) k^2, \quad (21)$$

где для атома Хе параметр $\gamma = -210$. Черные кружки на правом крыле соответствуют комнатной температуре $T_c = 300$ К [13]. На левом крыле кривой белыми кружками нанесены результаты, полученные в работе [14] при температуре $T_c = 430$ К. Теоретическая оценка хорошо воспроизводит особенности экспериментальной зависимости. Наличие провала на левом крыле очевидно связано с тем, что область переходов, вносящая основной вклад в сечение процесса, приходится на узел радиальной волновой функции, положение которого зависит от квантового дефекта уровня. На этом же рисунке штрихами изображена зависимость, полученная в импульсном приближении [8].

Следует, однако, отметить, что при больших $n \gg (M_c u_c^2)^{-1/3}$ наряду с квазиупругими должны протекать и неупругие процессы, сопровождающиеся изменением главного квантового числа n . Здесь будет участвовать группа ридберговских состояний, по которым следует проводить соответствующее суммирование при расчете сечения процесса. В результате зависимость от n на периферии правого крыла оказывается $\propto 1/n$ [17], т. е. полное сечение здесь должно значительно превышать рассчитываемое по формулам (19), (20). Например, для относительной скорости u_c , соответствующей тепловой температуре, это будет иметь место начиная с $n \approx 40$, что наглядно демонстрируется на рис. 3.

Ридберговские молекулы XY^{**} представляют собой более сложный квантовый объект исследования. Действительно, силовое поле двухатомных молекул в отличие от атомов X^{**} не является сферически-симметричным и обладает только аксиальной симметрией. Не происходит также и полного перемешивания m -компонент электронного углового момента l , поскольку состояния с различными проекциями Λ на ось молекулы энергетически разделены.

Можно показать, что для сильно проникающих орбиталей ($l < l^*$) угловая зависимость волновых функций ридберговского электрона является достаточно слабой и не оказывает существенного влияния на динамику процесса. Основными физически-

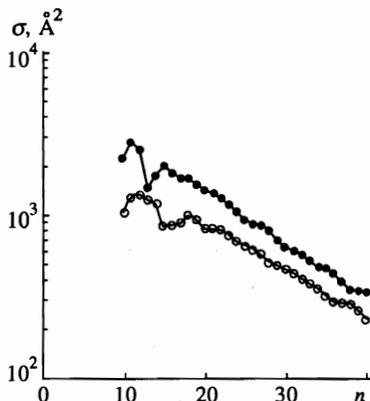
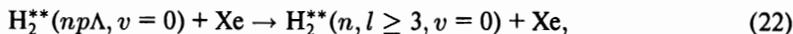


Рис. 4. Сечение процесса $H_2^{**}(np\Lambda, v=0) + He \rightarrow H_2^{**}(n, l \geq 3, v=0) + He$, рассчитанное по формулам (19), (20) для $u_c = 9 \cdot 10^{-4}$ (● — $p\pi$ -состояние, ○ — $p\sigma$ -состояние)

ми факторами здесь являются модуляции взаимодействия, создаваемые квазиклассическими осцилляциями радиальных волновых функций, и энергия, передаваемая в поступательные степени свободы (т. е. величины квантовых дефектов состояний, комбинируемых в столкновительных переходах). Поэтому для анализа структуры сечений l -перемешивания в ридберговских молекулах достаточно воспользоваться простыми формулами (19), (20).

В качестве конкретного приложения рассмотрим процесс

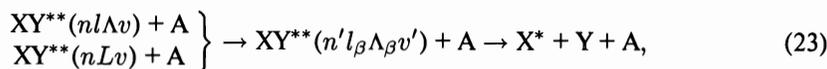


где Λ принимает значения 0 и 1 (соответственно σ - и π -состояния, адиабатические квантовые дефекты которых равны и $\mu_\sigma = 0.191$ и $\mu_\pi = -0.078$ [18]). Оптические $np\Lambda$ -серии молекулы H_2^{**} не являются преддиссоционными и обладают радиационными временами жизни $\tau_{rad} \geq 10^{-6}$ с, много большими характерных времен столкновения $\tau_c \sim 10^{-11}$ с. На рис. 4 изображены зависимости сечения процесса (22) от главного квантового числа n , рассчитанные для относительной скорости $u_c \approx 9 \cdot 10^{-4}$. Полученные кривые имеют типичную форму, характерную для атомных систем.

4. СТОЛКНОВИТЕЛЬНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ РИДБЕРГОВСКИХ МОЛЕКУЛ

Обратимся теперь к рассмотрению столкновительной диссоциации молекул XU^{**} , находящихся в высоковозбужденных состояниях, которые в отсутствие атома А не являются преддиссоционными. К ним относятся два типа возбуждения, т. е. состояния с малым значением орбитального углового момента $l < l^*$ и слабо взаимодействующие с ионным остовом состояния с $l \geq l^*$, коррелирующие с ковалентными L -конфигурациями. Первые, как правило, заселяются при резонансном фотопоглощении и характеризуются радиационными временами жизни τ_{rad} . Их распад осуществляется в результате l -перемешивания между состояниями, отвечающими сильно проникающим орбиталям ($l < l^*$). Вторые образуются при пороговом возбуждении электронным ударом и не преддиссоциируют, так как удерживаются высоким орбитальным барьером ($l \geq l^*$). Здесь преддиссоциация осуществляется за счет обратных $L \rightarrow l$ переходов. В обоих случаях

столкновительная диссоциация протекает по двухстадийному «state-to-state» механизму



где первая стадия индуцируется взаимодействием с атомом А и сопровождается переходом в преддиссоционное β -состояние. Дальнейший распад происходит за времена, существенно превышающие τ_c , когда сталкивающиеся частицы фактически уже не взаимодействуют. Причем первая стадия может происходить как в результате перехода без изменения начального колебательного состояния v , так и с возбуждением ионного острова. Заметим, что при $n \approx 10-40$ сечения квазиупругих переходов по крайней мере на порядок больше, чем неупругих. Так как преддиссоциация на второй стадии процесса протекает с вероятностью равной единице, в этой области изменения n квазиупругие переходы ($v = v'$) должны доминировать.

Для оптически возбужденных молекул XY^{**} диссоциация происходит в результате прямого перехода из устойчивого состояния группы ($l < l^*$) в относящееся к этой же группе преддиссоционное $n l_{\beta} \Lambda_{\beta} v$ -состояние. Расчет сечения столкновительной диссоциации здесь может быть выполнен по формуле (12) с амплитудой перехода

$$A_{n_v l_{\Lambda}, n_v l_{\beta} \Lambda_{\beta}}(b) = 2 \int_0^{\infty} dt V_{n_v l_{\Lambda}, n_v l_{\beta} \Lambda_{\beta}}(R(t)) \cos(\omega_{l_{\Lambda}, l_{\beta} \Lambda_{\beta}} t), \quad (24)$$

$$\omega_{l_{\Lambda}, l_{\beta} \Lambda_{\beta}} = (\mu_{l_{\Lambda} v} - \mu_{l_{\beta} \Lambda_{\beta} v}) n_v^{-3}, \quad (25)$$

в которой взаимодействие V двух параллельных термов с учетом замечаний относительно угловой зависимости волновых функций, сделанных в разд. 3, имеет вид

$$V_{n_v l_{\Lambda}, n_v l_{\beta} \Lambda_{\beta}} = \sqrt{\frac{(2l+1)(2l_{\beta}+1)}{2}} \frac{K_v \sin \Theta_{n_v l_{\Lambda}}(R) \sin \Theta_{n_v l_{\beta} \Lambda_{\beta}}(R)}{k_v R^2 (\pi \nu_{n_v l_{\Lambda}} \nu_{n_v l_{\beta} \Lambda_{\beta}})^{3/2}}. \quad (26)$$

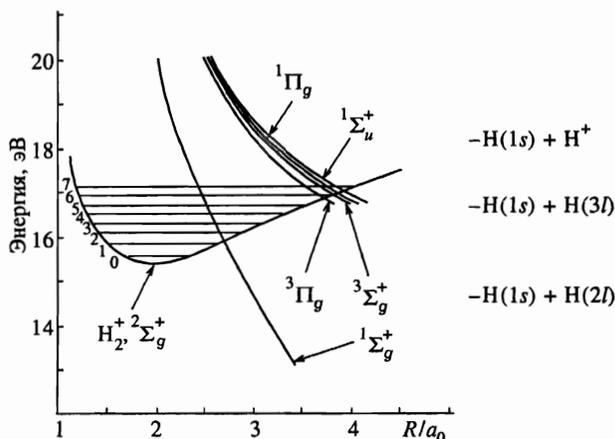
Искажение nl -термов можно не принимать во внимание (как и в используемых теоретических подходах [11]).

Если ридберговский электрон образуется с большими орбитальными моментами ($l \geq l^*$), то для оценки парциального сечения реакции применимы формулы (19), (20), однако в последней необходимо ввести дополнительный множитель

$$g_l(n_v) = \frac{1}{n_v^2}.$$

Это связано с тем, что данный процесс обусловлен переходом в преддиссоционное $n l_{\beta} \Lambda_{\beta} v$ -состояние из группы сильно смешиваемых по l и m состояний, в котором каждый отдельный l -фрагмент представлен со статистическим весом $g_l(n_v)$. В результате сечение уменьшится, хотя и останется существенно больше газокинетического. Для нахождения полного сечения требуется просуммировать (20) по всем возможным преддиссоционным ридберговским l_{β} -конфигурациям.

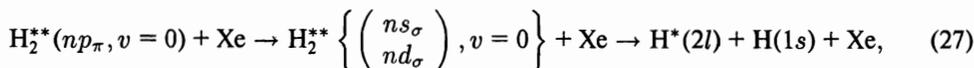
При пороговом возбуждении молекул электронным ударом невозможно зафиксировать состояния с определенным значением l , так как здесь образуется группа состояний с достаточно гладкой функцией распределения, максимум которой приходится на

Рис. 5. Потенциальные кривые молекулы H_2^{**} [21]

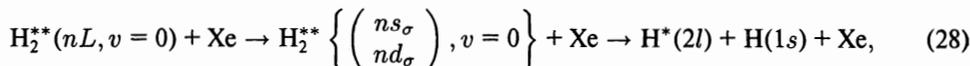
$l \sim n^{1/2}$ [19, 20]. Поэтому полное сечение должно представлять собой соответствующую свертку.

Возвращаясь к молекуле водорода, кратко напомним наиболее характерные особенности поведения ее термов вблизи дна ионного потенциала. Молекула H_2^{**} , как известно, обладает одним низколежащим дважды возбужденным электронным состоянием $1\Sigma_g^+(2p\sigma_u)^2$, потенциальная кривая которого (см. рис. 5) пересекает ионный терм $U_i(\xi)$ в окрестности точки $\xi = 2.65$ а.е., расположенной вблизи правой классической точки поворота первого колебательного возбужденного уровня $v = 1$. В этой области энергии две ридберговские $ns\sigma$ - и $nd\sigma$ -серии при $n \geq 4$ способны к распаду за счет конфигурационного смешивания с диссоциативным континуумом [21]. Таким образом, из девяти возможных (s , p и d) динамически активных состояний только два являются преддиссоционными.

На рис. 6 представлены зависимости от n парциальных сечений столкновительной диссоциации первого типа:



отвечающих переходам в промежуточные ридберговские $ns\sigma$ - и $nd\sigma$ -состояния. Расчет выполнен по формулам (24)–(26) с квантовыми дефектами $\mu_{s\sigma} = -0.12$ и $\mu_{d\sigma} = 0.022$ [22] для относительной скорости сталкивающихся частиц $u_c = 9 \cdot 10^{-4}$. На рис. 7 приведены также соответствующие кривые для реакции второго типа:



когда молекулы водорода возбуждены электронным ударом. Видно, что в рассматриваемой области изменения n парциальные сечения реакции (27) на порядок меньше сечений (28), т.е. процесс распада молекул H_2^{**} , образованных при электронном ударе, является более предпочтительным. При этом в обоих случаях доминирует канал с образованием промежуточной $nd\sigma$ -конфигурации.

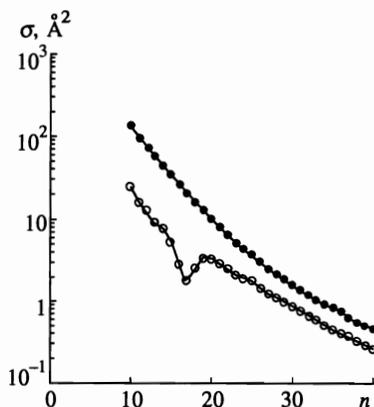


Рис. 6

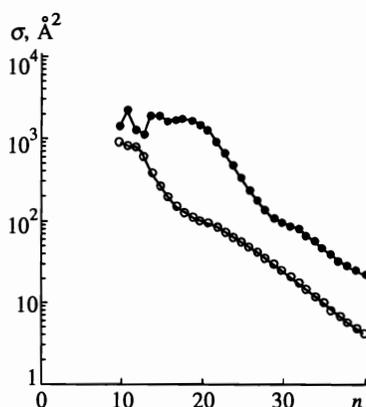


Рис. 7

Рис. 6. Парциальные сечения реакции (27), рассчитанные по формулам (24)–(26) для $u_c = 9 \cdot 10^{-4}$ (● — промежуточное $d\sigma$ -состояние, ○ — $s\sigma$ -состояние)

Рис. 7. Парциальные сечения реакции (28), рассчитанные по формулам (19), (20) для $u_c = 9 \cdot 10^{-4}$ (● — промежуточное $d\sigma$ -состояние, ○ — $s\sigma$ -состояние)

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение подведем некоторые итоги проведенного исследования. Прежде всего отметим, что в отличие от импульсного и борновского приближений предложенный метод опирается на анализ поведения поверхностей потенциальной энергии составной системы и позволяет описывать процесс l -перемешивания (3) в достаточно широкой области изменения n . Последнее особенно важно при небольших n , где указанные приближения неприменимы.

Следующим важным достоинством развитого подхода является его применимость к описанию столкновительных процессов с участием ридберговских молекул, где l -перемешивание может сопровождаться диссоциацией молекул.

Говоря о дальнейшем развитии теории, необходимо выделить следующие направления исследования. К ним относится, во-первых, изучение эффектов, обусловленных наличием сильной неадиабатической связи с вращением, которая особенно существенна для водородсодержащих молекул. В условиях $u_c \propto Bn^2$ это может привести к резкой нерегулярной зависимости сечения реакции от энергии начального возбуждения молекулы XU^{**} (или от главного квантового числа n), физическая причина которой связана со спецификой поведения соответствующих квантовых дефектов $\mu(n)$ [23]. Включение в формальную схему неадиабатической связи с вращением потребует обобщения теории с введением ровибронных поверхностей потенциальной энергии составной системы, что ранее в литературе не обсуждалось. Здесь можно ожидать, например, проявления стробоскопического эффекта [24]. Причем для глубокого понимания природы l -перемешивания необходим более детальный анализ поведения сечений при больших n с учетом всех возможных каналов движения. Во-вторых, наряду с нейтральными воз-

мушающими атомами А целесообразно рассмотреть молекулы, которые обладают положительным сродством к электрону и способны образовывать ионные конфигурации на поверхности потенциальной энергии составной системы [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-03-32600а).

Литература

1. *Ридберговские состояния атомов и молекул*, под ред. Р. Стеббингса и Ф. Даннинга, Мир, Москва (1985).
2. G. V. Golubkov and G. K. Ivanov, *Z. Phys. A. Atoms and Nuclei* **319**, 17 (1984).
3. Е. М. Балашов, Г. В. Голубков, Г. К. Иванов, *ЖЭТФ* **103**, 374 (1993).
4. Г. В. Голубков, Г. К. Иванов, Е. М. Балашов, *Хим. физ.* **14**(8), 38 (1995).
5. Matsuzava, *J. Chem. Phys.* **55**, 2685 (1971), **58**, 2678 (1971); *Phys. Rev. A* **18**, 1396 (1978).
6. E. Fermi, *Nuovo Cimento* **11**, 157 (1934).
7. T. F. O'Malley, *Phys. Rev.* **130**, 1963 (1963); **134**, 1198 (1963).
8. L. Petitjean and F. Gounand, *Phys. Rev. A* **30**, 2946 (1984).
9. Е. Е. Никитин, С. Я. Уманский, *Неадиабатические переходы в теории медленных атомных столкновений*, Атомиздат, Москва (1979).
10. J. I. Gerstein, *Phys. Rev. A* **14**, 1354 (1976).
11. V. S. Lebedev and I. I. Fabrikant, *Phys. Rev. A* **54**, 2888 (1996).
12. A. Omont, *J. Phys (Paris)* **38**, 1343 (1977).
13. M. Chapelet, J. Boulmer, J. C. Gauthier, and J. F. Delpech, *J. Phys. B* **15**, 3455 (1982).
14. R. Karchu, T. F. Gallaher, F. Gounand, K. A. Safinya, and W. Sandner, *Phys. Rev. A* **27**, 795 (1983).
15. С. Ф. Дыбко, М. Н. Ефименко, В. А. Ефимов, С. В. Подиос, *Квантовая электроника* **22**, 946 (1995).
16. Б. М. Смирнов, А. А. Радциг, *Справочник по атомной и молекулярной физике*, Атомиздат, Москва (1980).
17. I. L. Beigman and V. S. Lebedev, *Phys. Rep.* **250**, 95 (1995).
18. G. Herzberg and Ch. Jungen, *J. Mol. Spectr.* **41**, 425 (1972).
19. Г. Ф. Друкарев, *ЖЭТФ* **82**, 946 (1982).
20. A. R. P. Rau, *J. Phys. B* **17**, L75 (1984).
21. Г. В. Голубков, Г. К. Иванов, М. Г. Голубков, *Химическая физика* **15**, 36 (1996).
22. H. Takagi and H. Nakamura, *Phys. Rev. A* **27**, 691 (1983).
23. Г. В. Голубков, Г. К. Иванов, И. Е. Черлина, *Опт. и спектр.* **54**, 427 (1983).
24. Г. В. Голубков, Г. К. Иванов, Е. М. Балашов, *Опт. и спектр.* **80**, 33 (1996).