

О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕДАЧИ МОМЕНТА ИМПУЛЬСА ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ ПРЯМЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

С. Н. Андреев^{a,*}, В. Н. Очжин^a, С. Ю. Савинов^{a,b,**}, С. Н. Цхай^a

^a Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия

^b Московский физико-технический институт (государственный университет)
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 16 декабря 2008 г.

В экспериментах по возбуждению электронно-колебательных состояний молекул водорода электронами в газовом разряде и электронном пучке отмечаются заметная передача моментов импульса и нарушение соотношения плотностей орто- и парамодификаций в основном и возбужденных состояниях. Наблюдаемые эффекты связываются с наличием каналов возбуждения через промежуточные отрицательные молекулярные ионы. Предложена модель таких процессов, позволяющая объяснить экспериментальные результаты количественно. На основе вероятностных критериев значимости (критерий χ^2) сделан вывод, что доминирующим каналом процесса следует признать реакцию $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+) + e(p) \rightarrow \text{H}_2^-(^2\Pi_u) \rightarrow \text{H}_2(d^3\Pi_u, I^1\Pi_g) + e'(l)$. Определены относительные вероятности высвобождения электронов в s -, p - и других состояниях при распаде молекулярного иона.

PACS: 33.20.Wr, 52.20.-j

1. ВВЕДЕНИЕ

Процесс возбуждения электронных состояний молекул электронным ударом исследовался в большом количестве работ (см. ссылки, например, в [1–8]). Интерес к этим исследованиям обусловлен прежде всего тем, что измерения интенсивностей вращательных линий электронно-колебательных полос молекулярных спектров лежат в основе спектральных методов диагностики плазмы и газовых потоков [5]. Широко распространено мнение, что при возбуждении электронно-колебательных состояний легкий электрон не может передать молекуле сколь-нибудь заметный момент импульса. Будем характеризовать состояние молекулы полным моментом импульса (без спина) \mathbf{K} (с квантовым числом K), складывающимся из орбитального момента связанных электронов и момента вращения ядер. Тогда при возбуждении электронным ударом должно выполняться правило отбора

$\Delta K = K' - K^0 = 0$ (штрихованные величины относятся к возбужденному, а с индексом 0 — к основному электронному состоянию). Отсюда следует, что если в основном электронном состоянии вращательное распределение бoльцмановское, то между вращательными температурами основного T_R^0 и возбужденного T_R' состояний выполняется соотношение

$$T_R^0 B'_v = T_R' B_v^0, \quad (1)$$

где B'_v и B_v^0 — соответствующие вращательные постоянные. Это положение резюмировано, в частности, в известной монографии [6]. Соотношение (1) используется для определения температуры нейтральной компоненты плазмы по относительным интенсивностям вращательных линий электронно-колебательных полос спектра излучения молекулы. Однако анализ результатов последующих экспериментов по возбуждению электронных состояний го-моядерных молекул показал, что по крайней мере строго правило $\Delta K = 0$ не выполняется. Так, для короткоживущих состояний из-за влияния ядерного

*E-mail: andreev@lebedev.ru

**E-mail: savinov@sci.lebedev.ru

спина на статистический вес вращательных уровней оно приводило бы к специфическому чередованию интенсивностей в возбужденном электронным ударом спектре излучения. Такого чередования в действительности не наблюдается [7, 8]. Чтобы объяснить подобные расхождения, в ряде работ предполагалось, что процесс передачи момента импульса молекуле при возбуждении ее электронных состояний электронным ударом, возможно, подчиняется оптическим правилам отбора $\Delta K = 0, \pm 1$ с относительными вероятностями переходов $K^0 \rightarrow K'$, пропорциональными факторам Хёнля – Лондона [9].

Строгое теоретическое решение задачи о возбуждении электронно-колебательно-вращательных состояний молекул в плазме чрезвычайно сложно. По-видимому, первой, где ставился и рассматривался этот вопрос, была работа [10]. В ней использована простейшая оценка максимального момента импульса M , который электрон может передать молекуле:

$$M = 2Rp_e, \quad (2)$$

где $2R$ — размер молекулы, а p_e — импульс налетающего электрона. На примере молекулярного азота, возбуждаемого электронами с энергией $\epsilon_e \approx 150$ эВ, делался вывод, что максимальный момент импульса, передаваемый молекуле электроном, может достигать $5\hbar$. Отвлекаясь от вопроса о выборе указанного значения энергии электронов в плазме, нетрудно понять также, что соотношение (2) дает завышенное значение для передаваемого момента. Процесс возбуждения электронных состояний молекул прямым электронным ударом состоит, в первую очередь, во взаимодействии свободного электрона с внешним (оптическим) электроном оболочки. При таком взаимодействии возможна передача импульса $\Delta p < \sqrt{2m_e E_i}$, где E_i — энергия ионизации молекулы. Передача большего импульса вызывала бы ионизацию молекулы. Характерные значения $E_i \approx m_e e^4 / 2\hbar^2$ ($m_e e^4 / 2\hbar^2 = 13.6$ эВ — энергия ионизации атома водорода), следовательно $\Delta p = m_e e^2 / \hbar = m_e v_0$ (v_0 — скорость электрона на первой боровской орбите). Таким образом, максимальная величина передаваемого импульса не зависит от энергии возбуждающих электронов. В частности, при возбуждении электронных состояний молекул пучком быстрых электронов (т. е. с энергиями, существенно превышающими энергию ионизации молекул) основную роль в рассматриваемом процессе будут играть столкновения с рассеянием электронов на малые углы и малой передачей импульса.

Момент импульса, передаваемый молекуле электроном при возбуждении электронных состояний, будет определяться характерным расстоянием, на котором находится оптический электрон, от центра масс молекулы. Оптические электроны осуществляют химическую связь атомов в молекуле и локализованы в межъядерной области. Для оценки указанного расстояния сверху можно взять величину равновесного межъядерного расстояния. По сути дела приходим к оценке (2), в которой вместо импульса налетающего электрона следует использовать абсолютную величину импульса связанного электрона. Равновесное межъядерное расстояние для двухатомной молекулы $r_e \sim 2a_0$ ($a_0 = 0.529$ Å — боровский радиус). При возбуждении оптического электрона прямым электронным ударом молекула может приобрести момент импульса, абсолютная величина которого не превышает $M < 2m_e v_0 a_0 = 2\hbar$. Максимальное изменение вращательного квантового числа в таком процессе $\Delta K = \pm 1$ ($\Delta M = \sqrt{2}\hbar$). Такой результат мог бы формально оправдать упомянутые оптические правила отбора, однако ряд экспериментов показал, что дело обстоит сложнее.

В работах [8, 11–13] были изучены вращательные распределения молекул водорода в основном $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ и возбужденном $\text{H}_2(d^3\Pi_u)$ состояниях в плазме газового разряда. Сопоставление указанных распределений показало, что в условиях газоразрядной плазмы при возбуждении электронных состояний молекул электронным ударом вопреки сделанным выше оценкам ($M < 2\hbar$) возможна передача молекуле более значительных (до $5\hbar$) моментов импульса. В экспериментах определялись относительные вероятности $a_{1K'}$ возбуждения вращательных уровней K' состояния $d^3\Pi$ с уровня $K^0 = 1$ основного состояния $X^1\Sigma_g^+$. Способ определения величин $a_{K^0 K'}$ для любых K^0 и K' по измеренным $a_{1K'}$ был предложен вначале эмпирически [11], а затем в целом подтвержден в рамках адиабатического приближения [8, 14–16]. Это позволило установить границы применимости метода измерения относительным интенсивностям вращательных линий электронно-колебательных полос спектра излучения молекулы. Тем не менее, физический механизм передачи молекуле в процессе возбуждения ее электронных состояний значительного вращательного момента остался не выясненным. Помимо того, проведенные измерения заселенностей вращательных уровней в состояниях $X^1\Sigma_g^+$ и $d^3\Pi_u$ для орто- и параводорода в условиях охлаждения ($T_g \leq 150$ К) и малого энерговклада в плазму пока-

зали, что отношение η плотностей орто- и параводорода $\eta = [oH_2]/[pH_2]$ в состояниях $X^1\Sigma_g^+$ и $d^3\Pi_u$ не совпадают, $\eta(d^3\Pi_u) > \eta(X^1\Sigma_g^+)$. С ростом температуры отношение [17]

$$\gamma = \eta(d^3\Pi_u)/\eta(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow 1.$$

В рамках же адиабатического приближения $\gamma = 1$ и не зависит от температуры. Это обстоятельство также остается вне рамок существующих моделей процесса возбуждения электронных состояний молекул.

Цель настоящей работы — выяснить механизм передачи момента импульса при электронном возбуждении молекул на примере молекулы водорода и на этой основе дать физическую интерпретацию результатов экспериментов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ, РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

2.1. Возбуждение водорода в газовом разряде при низкой температуре

Измерения проводились в газовом разряде в смеси H_2-He (1 : 3) при давлениях 0.2–0.5 Торр и токах 20–40 мА. В этих условиях возбуждение состояний $H_2(d^3\Pi_u, ^1\Pi_g)$ происходит прямым электронным ударом, а опустошение уровней — за счет радиационного распада [8, 11–13, 17]. Использовалась кварцевая разрядная трубка диаметром 20 мм со стенками, охлаждаемыми жидким азотом.

Интенсивности вращательных линий электронно-колебательных полос спектра излучения молекулярного водорода, соответствующего переходам $d^3\Pi-a^3\Sigma$ и $I^1\Pi-B^1\Sigma$ в плазме газового разряда, исследовались с помощью спектрометра ДФС-8 (обратная линейная дисперсия 3 Å/мм) с фотоэлектрической регистрацией спектров. Техника и методика проведения эмиссионных спектральных измерений и определения на их основе скоростей возбуждения отдельных вращательных уровней описаны в работах [8, 17].

Распределения молекул H_2 по вращательным уровням основного электронного состояния $X^1\Sigma_g^+$ ($v^0 = 0$) изучались методами КАРС-спектроскопии (методика описана в работе [13]).

Результаты измерений при давлении смеси H_2-He (1 : 3) $p = 0.5$ Торр и токе разряда $I = 40$ мА представлены в табл. 1, 2. Отметим, что все результаты для орто- и парамодификаций водорода получены при одновременной записи соответствующих участков спектров с целью надежного сопоставления величин относительных заселенностей N_K^0 вращательных уровней K^0 основного

Таблица 1. Относительные заселенности N_{K^0} вращательных уровней K^0 основного электронного состояния $H_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0)$

K^0	N_{K^0}
0, параводород	$(0.85 \pm 0.02) : 2.4$
1, ортоводород	0.95 ± 0.03
2, параводород	$(0.15 \pm 0.02) : 2.4$
3, ортоводород	0.05 ± 0.03

Примечание. Разряд в смеси H_2-He (1 : 3) при давлении 0.5 Торр и токе 40 мА.

Таблица 2. Относительные скорости заселения $C_{K'}$ вращательных уровней K' возбужденных электронных состояний $H_2(d^3\Pi_u, v = 0)$ и $H_2(I^1\Pi_g, v = 0)$

K'	$C_{K'}, d^3\Pi_u$	$C_{K'}, I^1\Pi_g$
1, параводород	$(0.44 \pm 0.04) : 2.4$	
1, ортоводород	0.50 ± 0.05	0.29 ± 0.05
2, параводород	$(0.094 \pm 0.012) : 2.4$	
2, ортоводород	0.35 ± 0.04	0.34 ± 0.05
3, параводород	$(0.078 \pm 0.014) : 2.4$	
3, ортоводород	0.08 ± 0.02	0.22 ± 0.04
4, параводород	$(0.011 \pm 0.004) : 2.4$	
4, ортоводород	0.054 ± 0.015	0.08 ± 0.02
5, параводород	$(0.006 \pm 0.003) : 2.4$	
5, ортоводород	0.011 ± 0.004	0.05 ± 0.02
6, ортоводород	0.005 ± 0.003	0.02 ± 0.01

Примечание. Разряд в смеси H_2-He (1 : 3) при давлении 0.5 Торр и токе 40 мА.

электронного состояния $H_2(X^1\Sigma_g^+, v^0 = 0)$ и относительных скоростей заселения $C_{K'}$ вращательных уровней K' возбужденных электронных состояний $H_2(d^3\Pi_u, v' = 0)$ и $H_2(I^1\Pi_g, v' = 0)$.

Для ортоводорода экспериментальные данные (табл. 1) нормированы условием, чтобы сумма заселенностей вращательных уровней равнялась 1, при этом соответствующая сумма для параводорода оказывается в 2.4 раза меньшей. Такое соотноше-

ние плотностей соответствует равновесным условиям при температуре $T = 145$ К. Для удобства сравнения делитель 2.4 вынесен за скобки.

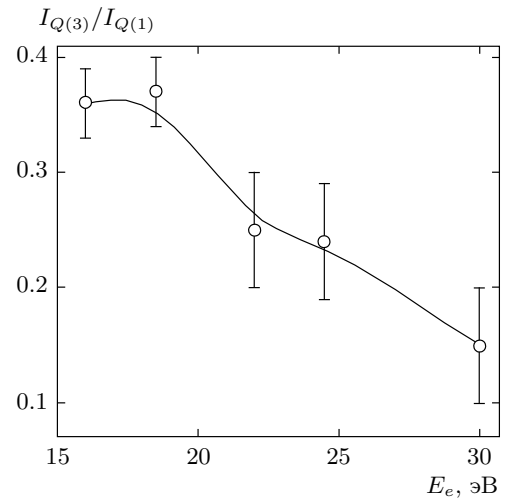
Величины $C_{K'}$ (табл. 2) для ортоводорода нормированы условием, чтобы их сумма по всем вращательным уровням равнялась 1. Для удобства сравнения делитель 2.4, учитывающий то обстоятельство, что в основном состоянии плотность параводорода в 2.4 раза меньше плотности ортоводорода, вынесен для соответствующих величин в случае параводорода за скобки. Отметим, что из-за чрезвычайной слабости взаимодействия ядерных спинов с электронами вероятность изменения суммарного ядерного спина молекулы при возбуждении электронным ударом очень мала, т. е. орто- и парамодификации не переходят одна в другую при возбуждении молекулы. Поэтому такая форма представления результатов позволяет сопоставлять скорости заселения вращательных уровней орто- и парамодификаций при условии, что их плотности в основном электронном состоянии равны. Это дает возможность сравнивать вероятности переходов $K^0 \rightarrow K'$ для орто- и парамодификаций.

Полученные результаты согласуются с данными работ [8, 11–13]. В исследуемых условиях в основном электронном состоянии $H_2(X^1\Sigma_g^+, v^0 = 0)$ у ортоводорода в основном заселен один вращательный уровень ($K' = 1$). В возбужденных состояниях $d^3\Pi_u$ и $I^1\Pi_g$ обнаружены достаточно развитые вращательные структуры — молекулы заселяют вращательные уровни вплоть до $K' = 6$. Это показывает, что при возбуждении молекул водорода электронным ударом в плазме газового разряда эффективны переходы, при которых $\Delta K > 1$.

Сопоставление результатов в табл. 2 показывает также, что эффективность возбуждения вращения для состояния $H_2(I^1\Pi_g)$ заметно выше, чем для $H_2(d^3\Pi_u)$. Кроме того, сравнение величин C_K для орто- и парамодификаций водорода $H_2(d^3\Pi_u)$ показывает, что в условиях низких температур, когда в основном электронном состоянии $H_2(X^1\Sigma_g^+, v^0 = 0)$ заселено малое число вращательных уровней (см. табл. 1), ортоводород возбуждается в состояние $d^3\Pi_u$ более эффективно, чем параводород (суммарная константа скорости возбуждения ортоводорода приблизительно в 1.6 раз больше, чем соответствующая величина для параводорода).

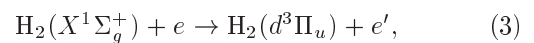
2.2. Возбуждение водорода электронным пучком

Для выяснения зависимости эффективности вращательного возбуждения при электронно-колеба-

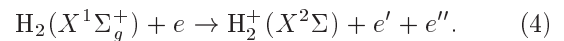


Зависимость отношения интенсивностей $I_{Q(3)}/I_{Q(1)}$ линий $Q(3), Q(1) (0, 0)$ полосы системы Фулхера H_2 от энергии возбуждающих электронов [18]

тельном переходе от энергии налетающих электронов нами были проведены эксперименты по возбуждению H_2 электронным пучком [18]. Давление водорода в камере взаимодействия пучка с газом составляло $(5-9) \cdot 10^{-3}$ Торр, ток пучка $(4-5) \cdot 10^{-6}$ А. В условиях малого тока и малых плотностей молекул температура газа в камере составляла $T \approx 300$ К. За меру эффективности вращательного возбуждения молекул взято отношение q интенсивностей линий $Q(1)$ и $Q(3)$, $q = I_{Q(3)}/I_{Q(1)}$, колебательного перехода $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ системы полос Фулхера $d^3\Pi-a^3\Sigma$. Исследования проводились при $\varepsilon_e = 15-30$ эВ, разброс энергий в используемом электронном пучке $\Delta\varepsilon_e \sim 1$ эВ. Снизу энергия ограничена порогом реакции



составляющим $E_{thr} = 13.97$ эВ. Верхний предел обусловлен возможностью возбуждения водорода вторичными электронами, образующимися при ионизации



Порог реакции (4) $E_i = 15.43$ эВ. Если первичные электроны e обладают энергией $\varepsilon_e > E_i + E_{thr}$, то электроны e' или (и) e'' могут давать вклад в процесс (3). На рисунке представлена полученная зависимость $q(\varepsilon_e) = I_{Q(3)}/I_{Q(1)}$. На рисунке видно, что с ростом энергии электронов величина q уменьшается от 0.36 ± 0.04 при $\varepsilon_e = 15$ эВ до 0.15 ± 0.06

при $\varepsilon_e = 30$ эВ. Последнее значение в пределах погрешности измерений соответствует заселению вращательных уровней $\text{H}_2(d^3\Pi_u)$ из основного состояния $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ с правилом отбора $\Delta K = 0, \pm 1$. В области меньших энергий эффективны переходы с $\Delta K > 1$.

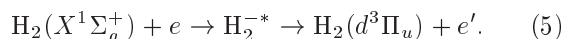
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Возбуждение электронных состояний через образование короткоживущих отрицательных молекулярных ионов.

Прицельные параметры. Оценки

Зависимость, представленная на рисунке, показывает, что при передаче вращательного момента молекуле основную роль играют электроны с энергией вблизи порога возбуждения электронного состояния. Средняя энергия электронов в низкотемпературной молекулярной плазме ($\bar{\varepsilon}_e \approx 2-3$ эВ), как правило, заметно меньше энергии возбуждения электронных состояний молекул. Поэтому из-за быстрого уменьшения функции распределения электронов по энергии $f(\varepsilon_e)$ при $\varepsilon_e > \bar{\varepsilon}_e$ основную роль в возбуждении электронных состояний молекул играют электроны с энергией вблизи порога возбуждения ($E_{thr} < \varepsilon_e < E_{thr} + \bar{\varepsilon}_e$), и именно они ответственны за передачу значительных моментов импульса молекуле.

Эти результаты указывают на возможный механизм передачи момента импульса при электронном возбуждении молекул. Известно, что в припороговой области возбуждение электронных состояний может происходить через образование отрицательно заряженного молекулярного иона в квазидискретном состоянии [3, 19]. В отличие от стабильного отрицательного иона, где один из электронов связан с молекулой в основном электронном состоянии, в этой системе электрон связан с молекулой в возбужденном электронном состоянии. Состояние квазидискретно, поскольку из-за взаимодействия между электронами отрицательного иона происходит распад последнего с образованием нейтральной молекулы в определенном электронном состоянии и освобождением временно связанного электрона:



Образование подобного состояния, вообще говоря, приводит к образованию резонансной структуры в энергетической зависимости эффективного сечения рассеяния электронов. Типичные ширины резонансов составляют $\Gamma \sim 10^{-3}-10^{-2}$ эВ [3, 19]. Моно-

хроматичность используемого электронного пучка $\Delta\varepsilon_e \sim 1$ эВ $\gg \Gamma$ и резонансная структура $q(\varepsilon_e)$ на рисунке не проявляется.

В процессах такого рода прицельные параметры электронов e и e' могут заметно различаться. Очевидно, что прицельный параметр электрона e совпадает с характерным расстоянием, на котором находится невозбужденный оптический электрон от центра масс молекулы. Для оценки прицельного параметра электрона e' в процессе (5) можно взять характерный размер электронно-возбужденной молекулы $\text{H}_2(d^3\Pi_u)$. Размер такой молекулы (среднее удаление возбужденных электронов от центра масс) существенно превосходит «размер» молекулы в основном электронном состоянии. Проведем простейшие оценки (используем атомную систему единиц). Для водородоподобных атомных систем среднее удаление электрона $\langle r_e \rangle^*$ равно [20]

$$\langle r_e \rangle^* = \frac{1}{2z} [3n^2 - l(l+1)], \quad (6)$$

где z — заряд ядра, n — главное квантовое число, l — квантовое число момента импульса электрона. С другой стороны, для энергий ионизации E_i и возбуждения E_{thr} справедливы соотношения [20]

$$E_i = \frac{z^2}{2}, \quad (7)$$

$$E_{thr} = \frac{z^2}{2} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right). \quad (8)$$

Используя равенства (6)–(8), получим формулу для оценки отношения характерных размеров водородоподобных систем в основном и электронно-возбужденном состояниях:

$$\frac{\langle r_e \rangle^*}{\langle r_e \rangle^0} = \frac{1}{1 - \frac{E_{thr}}{E_i}} - \frac{l(l+1)}{3}, \quad (9)$$

где $\langle r_e \rangle^0$ и $\langle r_e \rangle^*$ — среднее удаление внешнего электрона в основном и электронно-возбужденном состояниях. Для молекулы водорода $E_{thr}(d^3\Pi) = 13.97$ эВ, $E_i = 15.43$ эВ, а $l = 1$ (рассматриваем Π -состояние), следовательно $\langle r_e \rangle^* \approx 10 \langle r_e \rangle^0$ ($\langle r_e \rangle^0 = a_0 - 2a_0$). Таким образом, «размер» электронно-возбужденной молекулы на порядок превосходит «размер» молекулы в основном электронном состоянии.

Максимальный момент импульса ΔM_{max} , приобретаемый электронно-возбужденной молекулой в процессе (5) будет, очевидно, определяться следующим образом:

$$\Delta M_{max} = M_e + M_{e'}, \quad (10)$$

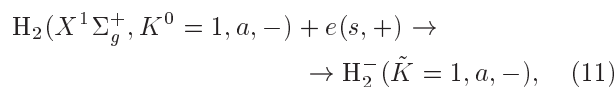
где M_e и M'_e — моменты импульса соответственно электронов e и e' . Как уже обсуждалось выше, $M_e < 2\hbar$. Несмотря на малую величину оставшейся энергии $\varepsilon_e - E_{thr} \approx 1-3$ эВ, электрон e' может обладать заметным моментом импульса M'_e , так как ему соответствует большой прицельный параметр. Если, например, энергия электрона e' составляет величину приблизительно 2 эВ, то $M_e \sim (4-8)\hbar$. Соответствующий угловой момент приобретет возбужденная молекула, что вполне согласуется с результатами экспериментов.

3.2. Образование отрицательно заряженных молекулярных ионов, их возможные состояния

Проведем анализ процессов, подобных (5), с учетом законов сохранения полного орбитального момента импульса и четности состояния системы (H_2-e). Из-за малого момента инерции водорода влияние вращения молекулы на энергетический спектр много больше, чем взаимодействие спин-ось. Малая величина спин-орбитального взаимодействия приводит к тому, что спиновое состояние системы (H_2-e) в процессе взаимодействия не меняется (молекулярная система со «свободным» спином). Для таких систем сохраняется не только полный момент импульса, но независимо орбитальный и спиновые моменты. Состояния электронов e и e' , участвующих в процессе (5), будем характеризовать орбитальным моментом импульса с квантовым числом l , а молекулы, как уже указывалось, — полным моментом импульса без спина \mathbf{K} (с квантовым числом K). Каждое состояние системы ($\text{H}_2 + e$) наряду с другими своими характеристиками обладает определенной четностью, не меняющейся в процессе взаимодействия. В образовании короткоживущих отрицательных молекулярных ионов участвуют электроны с энергией вблизи порога возбуждения электронных состояний стабильных молекул. Абсолютная величина орбитального момента импульса этих электронов относительно центра масс возбуждаемых молекул $M_e < 2\hbar$. Таким образом, в исследуемом процессе могут принимать участие s -электроны ($l = 0$) и p -электроны ($l = 1$). Волновая функция s -электрона — четная (не меняется при инверсии), а p -электрона — нечетная (меняет знак при инверсии). В основном электронном состоянии $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ вращательным уровням ортоводорода ($K^0 = 1, 3, \dots$) отвечают отрицательные волновые функции (меняют знак при инверсии координат электронов и ядер), вращательным уровням параводорода ($K^0 = 0, 2, \dots$) — положительные

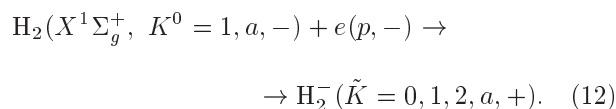
(не меняются при инверсии) (подробнее о симметрии молекулярных термов см., например, [21]).

Рассмотрим процесс возбуждения s -электронами. При столкновении, например, молекулы ортоводорода $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+, K^0 = 1, a, -)$ с s -электроном,



образуется отрицательный ион водорода в состоянии с $\tilde{K} = 1$ и спином $S = 1/2$. Здесь \tilde{K} — квантовое число полного орбитального момента отрицательного молекулярного иона, знак «+» или «-» обозначает поведение соответствующей волновой функции при инверсии координат электронов и ядер («+» — волновая функция не меняется, «-» — волновая функция меняет знак на противоположный), символ a указывает, что волновая функция молекулярной гомоядерной системы антисимметрична относительно взаимной перестановки координат обоих ядер. В силу сохранения момента импульса сохраняется не только его абсолютная величина, но и направление в пространстве, т. е. проекция на выделенную ось. Следовательно, если электронное состояние до взаимодействия было Σ -состоянием (проекция орбитального момента электронов на ось молекулы $\Lambda = 0$), то в результате захвата s -электрона оно не может измениться. Общая волновая функция системы ($\text{H}_2 + e$) до взаимодействия — нечетная, следовательно, состояние H_2^- должно быть отрицательным, это соответствует знаку «-». Ввиду чрезвычайной слабости взаимодействия ядерных спинов с электронами вероятность изменения суммарного ядерного спина молекулы при захвате электрона и образовании комплекса H_2^- очень мала, т. е. молекулярная волновая функция остается антисимметричной относительно перестановки координат обоих ядер. Единственное состояние, удовлетворяющее требованиям ($S = 1/2, a, -$) при нечетном \tilde{K} — это $^2\Sigma_g^+$. Аналогичное рассмотрение для параводорода приводит к такому же выводу. Таким образом, возбуждение молекулы водорода $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+, K^0)$ s -электронами может приводить только к образованию отрицательного иона $\text{H}_2^-(^2\Sigma_g^+, \tilde{K} = K^0)$.

Рассмотрим теперь процесс возбуждения p -электронами. При столкновении, например, молекулы ортоводорода $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+, K^0 = 1, a, -)$ с p -электроном имеем



Легко показать, что состояния, в которых может оказаться отрицательный ион после захвата молекулой p -электрона, — это ${}^2\Sigma_u^-(\tilde{K} = 1, a, +)$, ${}^2\Sigma_u^+(\tilde{K} = 0, 2, a, +)$ либо ${}^2\Pi_u(\tilde{K} = 1, 2, a, +)$. Проанализировав подобным образом возбуждение параводорода, приходим к выводу, что при взаимодействии молекулы водорода $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ с p -электронами возможно образование отрицательных ионов H_2^- в состояниях ${}^2\Sigma_u^-$, ${}^2\Sigma_u^+$ либо $2\Pi_u$.

При рассмотрении процесса возбуждения молекул p -электронами с образованием отрицательно заряженных ионов $\text{H}_2^-({}^2\Pi_u, \tilde{K} = 1, 2, a, +)$ или $\text{H}_2^-({}^2\Sigma_u^-, \tilde{K} = 0, 2, a, +)$ необходимо решить вопрос об относительной вероятности $W(\tilde{K}, K^0, l^0)$ того или иного значения \tilde{K} при заданных K^0 и l^0 . Моменты импульса молекулы и налетающего электрона ориентированы друг относительно друга случайным образом. Всего имеется $(2K^0 + 1)(2l^0 + 1)$ возможных ориентаций пары моментов. Из них заданному значению \tilde{K} соответствует $2\tilde{K} + 1$ возможных ориентаций. Считая все ориентации равновероятными, найдем, что вероятность данного значения \tilde{K} равна

$$\tilde{W}(\tilde{K}, K^0, l^0) = \frac{2\tilde{K} + 1}{(2K^0 + 1)(2l^0 + 1)}. \quad (13)$$

Проанализируем еще одно обстоятельство, связанное с возможным образованием отрицательных ионов в Π -состояниях. Основное состояние молекулы водорода $1\Sigma^+$. В этом состоянии момент импульса молекулы обусловлен только вращательным движением ядер, а его среднее значение направлено перпендикулярно межъядерной оси. В Π -состоянии момент импульса молекулы уже не перпендикулярен межъядерной оси, его проекция на ось молекулы равна 1 (в единицах \hbar). Она обусловлена орбитальным движением электронов, соответственно, полный орбитальный момент импульса молекулы обусловлен как движением электронов, так и вращением ядер. При захвате p -электрона с образованием отрицательно заряженных ионов возможные значения квантового числа орбитального момента комплекса $\tilde{K} = K^0 - 1, K^0, K^0 + 1$. При переходе $\Sigma(K^0) \rightarrow \Pi(\tilde{K} = K^0)$ электронная оболочка приобретает момент импульса, проекция которого на ось молекулы равна 1, а вращательное состояние не меняется. Процесс в целом связан только с переориентацией полного орбитального момента. При переходах $\Sigma(K^0) \rightarrow \Pi(\tilde{K} = K^0 \pm 1)$ электронная оболочка приобретает момент импульса (с единичной проекцией на ось молекулы), и меняется вращательное состояние. Таким образом, это разные процессы. Используя наглядные качественные пред-

ставления, отметим, что для осуществления перехода $\Sigma(K^0) \rightarrow \Pi(\tilde{K} = K^0)$ захват возбуждающего p -электрона должен происходить в области оси вращения молекулы на расстояниях $a_0 < r < 2a_0$ от центра масс, т. е. в области, где электронная плотность оболочки молекулы достаточно велика. При этом для переходов $\Sigma(K^0) \rightarrow \Pi(\tilde{K} = K^0 \pm 1)$ захват должен происходить в окрестности межъядерной оси на расстояниях $a_0 < r < 2a_0$ от оси вращения молекулы, т. е. фактически вне ядер, где электронная плотность оболочки заметно меньше. Другими словами, даже при соответствующей взаимной ориентации моментов импульса возбуждающего p -электрона и молекулы эти процессы должны происходить с разной вероятностью. Обозначим через α величину, учитывающую изменение вероятности, по сравнению со статистическим фактором (13) для переходов $\Sigma(K^0) \rightarrow \Pi(\tilde{K} = K^0)$, а через β — то же для переходов $\Sigma(K^0) \rightarrow \Pi(\tilde{K} = K^0 \pm 1)$. Соответственно, относительная вероятность переходов $\Sigma(K^0) \rightarrow \Pi(\tilde{K} = K^0)$ равна

$$W(\tilde{K} = K^0, K^0, l^0 = 1) = \alpha \tilde{W}(\tilde{K} = K^0, K^0, l^0 = 1),$$

аналогичная величина для переходов $\Sigma(K^0) \rightarrow \Pi(\tilde{K} = K^0 \pm 1)$ равна

$$W(\tilde{K} = K^0 \pm 1, K^0, l^0 = 1) = \beta \tilde{W}(\tilde{K} = K^0 \pm 1, K^0, l^0 = 1).$$

Учитывая условие нормировки

$$\alpha \tilde{W}(\tilde{K} = K^0, K^0, l^0 = 1) + \beta (\tilde{W}(\tilde{K} = K^0 - 1, K^0, l^0 = 1) + \tilde{W}(\tilde{K} = K^0 + 1, K^0, l^0 = 1)) = 1, \quad (14)$$

получим соотношение, связывающее между собой величины α и β :

$$\alpha = 3 - 2\beta. \quad (15)$$

3.3. Распад молекулярных ионов H_2^- с высвобождением электронов в s -, d - и g -состояниях и образованием $\text{H}_2(d^3\Pi_u)$

Из-за взаимодействия между электронами отрицательного иона происходит его распад с образованием нейтральной молекулы в определенном электронном состоянии и освобождением временно связанного электрона. Рассмотрим возможные каналы образования $\text{H}_2(d^3\Pi_u)$. Для ортоводорода в Π_u -состояниях всем вращательным уровням ($K' = 1, 2, 3, \dots$) соответствуют положительные волновые функции, для параводорода — отрицательные. Следовательно, при распаде иона,

сформированного при столкновении $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ с s -электроном, с образованием стабильной молекулы в состоянии Π_u возможно высвобождение электронов только в состояниях с нечетными l , т.е. могут появляться $p(l=1)$, $f(l=3)$ и т.д. электроны. С другой стороны, распад отрицательного иона, сформированного при столкновении $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ с p -электроном, с образованием стабильной молекулы в состоянии Π_u приводит к высвобождению электронов только в состояниях с четными l , т.е. будут появляться $s(l=0)$, $d(l=2)$ и т.д. электроны.

Обозначим через $w(l)$ относительную вероятность распада H_2^- с высвобождением электрона в состоянии с квантовым числом момента импульса, равным l . Распад происходит случайным образом из-за взаимодействия между электронами отрицательного иона. Естественно предположить, что момент импульса высвобожденного электрона ориентирован относительно момента импульса комплекса также случайным образом. Повторяя рассуждения по определению вероятности $W(\tilde{K}, K^0, l^0)$ при формировании комплекса (см. выше), найдем, что при образовании возбужденной молекулы вероятность данного значения K' равна $(2K'+1)/(2\tilde{K}+1)(2l+1)$. Нас будет интересовать относительная вероятность, так как некоторые значения K' при образовании электронно-возбужденных молекул могут не реализовываться. Например, при распаде $H_2^-(^2\Sigma_g^+, \tilde{K}=1)$ с высвобождением p -электрона возможны значения $K'=0, 1, 2$. Однако, если образуются молекулы H_2 в Π -состоянии, то уровня с $K'=0$ просто не существует. Тогда относительная вероятность $W(K', \tilde{K}, l)$ данного значения K' при распаде комплекса с моментом \tilde{K} и высвобождением электрона с квантовым числом момента импульса l просто пропорциональна статистическому весу данного состояния:

$$W(K', \tilde{K}, l) = \frac{2K'+1}{\Sigma(2K'_i+1)}. \quad (16)$$

Суммирование в выражении (16) проводится по всем реализуемым значениям K'_i для данных l и \tilde{K} . В этом случае относительные скорости $C_{K^0K'}$

возбуждения вращательных уровней K' с уровня K^0 основного состояния будут определяться следующим образом:

$$C_{K^0K'} = \sum_{\tilde{K}, l} W(\tilde{K}, K^0, l^0) W(K', \tilde{K}, l) w(l), \quad (17)$$

$$K' = 1, 2, 3, \dots$$

Тогда суммарная относительная скорость заселения $C_{K'}$ вращательного уровня K' равна

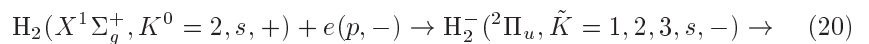
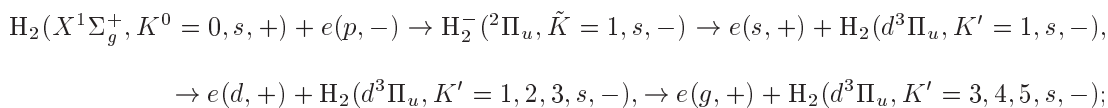
$$C_{K'} = \sum_{K^0} C_{K^0K'} N_{K^0}, \quad K' = 1, 2, 3, \dots \quad (18)$$

Помимо уравнений (18) величины $w(l)$ должны, естественно, удовлетворять условию нормировки

$$\sum_l w(l) = 1. \quad (19)$$

Система уравнений (18), (19) позволяет, в принципе, определить относительную вероятность $w(l)$ распада H_2^- с высвобождением электрона в состоянии с квантовым числом момента импульса, равным l , по измеренным значениям относительных скоростей заселения $C_{K'}$ состояний $H_2(d^3\Pi_u, K')$ и относительных заселенностей N_{K^0} вращательных уровней K^0 основного электронного состояния $H_2(X^1\Sigma_g^+, v^0=0)$ (см. табл. 1, 2).

Используя полученные уравнения, мы провели анализ наиболее вероятных каналов возбуждения состояний $H_2(d^3\Pi_u, K')$. Прежде всего, был рассмотрен вопрос, возможно ли описать всю совокупность экспериментальных данных, предположив, что доминирует только один из четырех возможных каналов возбуждения $H_2(d^3\Pi_u, K')$. С этой целью каждый возможный канал рассматривался в предположении, что все другие каналы неэффективны. Продемонстрируем такой анализ на примере образования $H_2(d^3\Pi_u)$ при распаде $H_2^-(^2\Pi_u)$, образованного при захвате $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ p -электронов. Рассматривалось возбуждение пара- и ортоводорода: для параводорода



$$\rightarrow e(s, +) + \begin{cases} \text{H}_2(d^3\Pi_u, K' = 1, s, -), & \tilde{K} = 1, \\ \text{H}_2(d^3\Pi_u, K' = 2, s, -), & \tilde{K} = 2, \\ \text{H}_2(d^3\Pi_u, K' = 3, s, -), & \tilde{K} = 3, \end{cases} \rightarrow e(d, +) + \begin{cases} \text{H}_2(d^3\Pi_u, K' = 1, 2, 3, s, -), & \tilde{K} = 1, \\ \text{H}_2(d^3\Pi_u, K' = 1, 2, 3, 4, s, -), & \tilde{K} = 2, \\ \text{H}_2(d^3\Pi_u, K' = 1, 2, 3, 4, 5, s, -), & \tilde{K} = 3; \end{cases}$$

для ортоводорода

$$\begin{aligned} & \text{H}_2(X^1\Sigma_g^+, K^0 = 1, a, -) + e(p, -) \rightarrow \text{H}_2^-(^2\Pi_u, \tilde{K} = 1, 2, a, +) \rightarrow e(s, +) + \begin{cases} \text{H}_2(d^3\Pi_u, K' = 1, a, +), & \tilde{K} = 1, \\ \text{H}_2(d^3\Pi_u, K' = 2, a, +), & \tilde{K} = 2, \end{cases} \\ & \rightarrow e(d, +) + \begin{cases} \text{H}_2(d^3\Pi_u, K' = 1, 2, 3, a, +), & \tilde{K} = 1, \\ \text{H}_2(d^3\Pi_u, K' = 1, 2, 3, 4, a, +), & \tilde{K} = 2, \end{cases} \rightarrow e(g, +) + \begin{cases} \text{H}_2(d^3\Pi_u, K' = 3, 4, 5, a, +), & \tilde{K} = 1, \\ \text{H}_2(d^3\Pi_u, K' = 3, 4, 5, 6, a, +), & \tilde{K} = 2; \end{cases} \\ & \text{H}_2(X^1\Sigma_g^+, K^0 = 3, a, -) + e(p, -) \rightarrow \text{H}_2^-(^2\Pi_u, \tilde{K} = 2, 3, 4, a, +) \rightarrow e(s, +) + \begin{cases} \text{H}_2(d^3\Pi_u, K' = 2, a, +), & \tilde{K} = 2, \\ \text{H}_2(d^3\Pi_u, K' = 3, a, +), & \tilde{K} = 3, \\ \text{H}_2(d^3\Pi_u, K' = 4, a, +), & \tilde{K} = 4, \end{cases} \\ & \rightarrow e(d, +) + \begin{cases} \text{H}_2(d^3\Pi_u, K' = 1, 2, 3, 4, a, +), & \tilde{K} = 2, \\ \text{H}_2(d^3\Pi_u, K' = 1, 2, 3, 4, 5, a, +), & \tilde{K} = 3, \\ \text{H}_2(d^3\Pi_u, K' = 1, 2, 3, 4, 5, 6, a, +), & \tilde{K} = 4, \end{cases} \quad (20) \\ & \rightarrow e(g, +) + \begin{cases} \text{H}_2(d^3\Pi_u, K' = 2, 3, 4, 5, 6, a, +), & \tilde{K} = 2, \\ \text{H}_2(d^3\Pi_u, K' = 1, 2, 3, 4, 5, 6, a, +), & \tilde{K} = 3, \\ \text{H}_2(d^3\Pi_u, K' = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, a, +), & \tilde{K} = 4. \end{cases} \end{aligned}$$

Используя схему (20) и экспериментальные данные (табл. 1, 2), получим систему уравнений (18), (19) для нахождения относительных вероятностей $w(s)$, $w(d)$ и $w(g)$ распада комплекса $\text{H}_2^-(^2\Pi_u)$ с испусканием s -, d - и g -электронов и образованием стабильной молекулы в электронно-возбужденном состоянии $\text{H}_2(d^3\Pi_u)$. Помимо этого, система уравнений позволит найти величины α и β , необходимые для расчета относительных вероятностей переходов $\Sigma(K^0) \rightarrow \Pi(\tilde{K} = K^0)$ и $\Sigma(K^0) \rightarrow \Pi(\tilde{K} = K^0 \pm 1)$ при захвате молекулой p -электронов с образованием отрицательно заряженных короткоживущих ионов. Здесь для определения пяти величин мы имеем 13 уравнений (11 уравнений с данными по скоростям заселения $C_{K'}$ вращательных уровней обеих модификаций водорода (см. (18)), условие нормировки (19) для $w(l)$ и соотношение (15) для α и β), т.е. получаем сильно переопределенную систему уравнений. Подобного рода системы являются весьма чувствительным инструментом для проверки достоверности гипотез, т.е. позволяют оценить, насколько предлагаемая теоретическая модель соответствует результатам эксперимента. Для этой цели система решалась путем минимизации величины (критерий χ^2)

рий χ^2)

$$\chi^2 = \sum_{K'} \frac{[C_{K'}(\text{exp}) - C_{K'}(\text{theor})]^2}{\sigma_{K'}^2}. \quad (21)$$

Здесь $C_{K'}(\text{exp})$ — экспериментальное значение относительной скорости заселения вращательного уровня K' , $\sigma_{K'}$ — величина ее стандартной ошибки, $C_{K'}(\text{theor})$ — расчетное значение этой величины, полученное с использованием найденных величин $w(s)$, $w(d)$, $w(g)$, α и β . Расчеты проводились при помощи пакета Mathematica (Wolfram Research). Использовался метод NMinimize. Для оценки погрешностей искомых величин применялся метод Монте-Карло. Параметры, определяемые из экспериментов (N_{K^0} , C_K) и используемые в уравнениях, случайным образом изменялись по нормальному закону с дисперсиями, определяемыми стандартными ошибками этих величин. Расчет осуществлялся по результатам 25000 испытаний. В итоге минимум величины χ^2 соответствовал величинам $w(s) = 0.84 \pm 0.04$, $w(d) = 0.14 \pm 0.04$, $w(g) = 0.027 \pm 0.006$, $\alpha = 1.78 \pm 0.06$, $\beta = 0.61 \pm 0.03$. Заметим, что $\alpha > 1$, а $\beta < 1$. Величина $\chi^2 = 3.42$. Найденное значение χ^2 сопоставлялось с расчетным для системы с се-

мью степенями свободы¹⁾ [22]. На основе такого сопоставления определялся фактор значимости P (вероятность достоверности данной гипотезы). Для рассматриваемого случая предложенная модель достоверна с вероятностью $P > 0.8$. Подобные расчеты для процессов с участием s -электронов с образованием $\text{H}_2^- (^2\Sigma_g^+)$ приводили к существенно большим значениям $\chi^2 \approx 25$ (фактор значимости $P < 0.1$). Аналогичные результаты получены и в предположении, что процесс возбуждения состояния $\text{H}_2(d^3\Pi_u)$ p -электронами идет через образование отрицательных ионов в состояниях $\text{H}_2^- (^2\Sigma_u^-)$ или $\text{H}_2^- (^2\Sigma_u^+)$. И для них фактор значимости $P \approx 0.1$. Наличие канала возбуждения с большим значением фактора значимости ($P > 0.8$), который существенно превосходит эти величины для других возможных каналов возбуждения, служит сильным аргументом для утверждения о доминировании этого канала. Для иллюстрации сказанного в табл. 3 для сравнения представлены результаты эксперимента и расчета по определению относительных скоростей заселения вращательных уровней водорода $\text{H}_2(d^3\Pi_u)$. Расчетные данные получены в предположении, что в этом процессе принимают участие p -электроны, при захвате которых образуются короткоживущие отрицательные ионы $\text{H}_2^- (^2\Pi_u, \tilde{K})$. Молекулы $\text{H}_2(d^3\Pi_u, K')$ образуются в результате распада этого иона с высвобождением электрона с четным значением квантового числа момента импульса, т. е. $l = 0$ (s -электрон), 2 (d -электрон), 4 (g -электрон) с приведенными выше значениями относительных вероятностей распада $w(s)$, $w(d)$, $w(g)$ и величинами α и β . Сопоставление экспериментальных и расчетных данных, представленных в табл. 3, показывает их хорошее количественное согласие.

3.4. Соотношение плотностей орто- и парамодификаций водорода

Результаты в табл. 3 показывают, что предложенная модель позволяет не только правильно описать относительные заселенности вращательных уровней электронно-возбужденных молекул $\text{H}_2(d^3\Pi_u, K')$ в пределах каждой модификации водорода, но и дают правильное соотношение плотностей орто- и па-

рамодификаций в возбужденном состоянии $d^3\Pi_u$. Нетрудно понять, что несовпадение отношения плотностей орто- и параводорода $\eta = [\text{oH}_2]/[\text{pH}_2]$ в основном $X^1\Sigma_g^+$ и электронно-возбужденном $d^3\Pi_u$ состояниях при низких температурах обусловлено особенностью уровня параводорода $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+, K=0)$. При захвате p -электрона здесь возможен только один тип перехода $\Sigma(K^0=0) \rightarrow \Pi(\tilde{K}=K^0+1)$, а его вероятность заметно ослаблена ($\beta < 1$) по сравнению со статистическим фактором (13). С ростом температуры, когда в основном электронном состоянии $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ заселяется большое число вращательных уровней, вклад $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+, K^0=0)$ в заселение $\text{H}_2(d^3\Pi_u, K')$ уменьшается и

$$\gamma = \eta(d^3\Pi_u)/\eta(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow 1.$$

3.5. Распад молекулярных ионов H_2^- с высвобождением электронов в p -, d - и h -состояниях и образованием $\text{H}_2(I^1\Pi_g)$

По аналогичной схеме нами также был проанализирован процесс возбуждения состояний $\text{H}_2(I^1\Pi_g, v'=0, K')$ ортоводорода. Здесь ситуация более сложная. Состояние $I^1\Pi_g$ принадлежит к промежуточному (между b - и d -) типу связи угловых моментов, для которого характерно наличие сильно возбужденного электрона. Взаимодействие этого электрона с «остовом» молекулы слабое и его орбитальный момент не квантуется вдоль межъядерной оси. По мере увеличения вращения молекулы осью квантования становится ось вращения, т. е. здесь заметную роль играет взаимодействие электронного движения с вращением молекулы. Как следствие, данный тип связи характеризуется весьма сильной зависимостью радиационных времен жизни энергетических уровней от вращательного квантового числа K' [12]. В рассматриваемом случае предположение о том, что относительная вероятность $W(K', \tilde{K}, l)$ данного значения K' при распаде комплекса с высвобождением электрона с квантовым числом момента импульса l просто пропорциональна статистическому весу данного состояния (см. (16)), верно весьма приблизительно. Естественно, что здесь трудно ожидать точного количественного согласия. Тем не менее, проведенное рассмотрение показало, что доминирующий канал связан с возбуждением $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ p -электронами и образованием короткоживущих отрицательных ионов $\text{H}_2^- (^2\Pi_u)$. Для ортоводорода в состоянии $I^1\Pi_g$ всем вращательным уровням ($K' = 1, 2, 3, \dots$) соответствуют отрицательные волновые функции, для параводорода — по-

¹⁾ Числом степеней свободы называется величина, совпадающая с числом измерений ($C_{K'}$) без одного, если гипотеза не содержит никаких подгоночных параметров, без двух, если содержится один подгоночный параметр и т. д. В нашем случае имеется три независимых подгоночных параметра ($w(s)$, $w(d)$ и $w(g)$) связаны условием нормировки (19), а величины α и β — условием (15)) [22].

Таблица 3. Экспериментальные $C_{K'}$ (exp) и рассчитанные $C_{K'}$ (theor) относительные скорости заселения вращательных уровней K' возбужденного электронного состояния $H_2(d^3\Pi_u, v = 0)$

K'	$C_{K'}(\text{exp})$	$\sigma_{K'}$	$C_{K'}(\text{theor})$	$\chi^2(K')$
1, параводород	0.44 : 2.4	0.04 : 2.4	0.47 : 2.4	0.56
1, ортоводород	0.50	0.05	0.52	0.16
2, параводород	0.094 : 2.4	0.012 : 2.4	0.101 : 2.4	0.34
2, ортоводород	0.35	0.04	0.33	0.25
3, параводород	0.078 : 2.4	0.014 : 2.4	0.078 : 2.4	0
3, ортоводород	0.08	0.02	0.09	0.25
4, параводород	0.011 : 2.4	0.004 : 2.4	0.011 : 2.4	0
4, ортоводород	0.054	0.015	0.0411	0.75
5, параводород	0.006 : 2.4	0.003 : 2.4	0.009 : 2.4	1
5, ортоводород	0.011	0.005	0.011	0
6, ортоводород	0.005	0.003	0.004	0.11

Примечание. $w(s) = 0.84$, $w(d) = 0.14$, $w(g) = 0.027$, $\alpha = 1.78$, $\beta = 0.61$, $\chi^2 = 3.42$, фактор значимости $P > 0.8$.

ложительные. Соответственно распад отрицательно-го иона с образованием стабильной молекулы в состоянии Π_g приводит к высвобождению электронов только в состояниях с нечетными l , т.е. будут появляться p -электроны ($l = 1$), f -электроны ($l = 3$) и т.д.:

$$\begin{aligned}
 & H_2(X^1\Sigma_g^+, K^0 = 1, a, -) + e(p, -) \rightarrow \\
 & \rightarrow H_2^-(^2\Pi_u, \tilde{K} = 1, 2, a, +) \rightarrow \\
 & \rightarrow e(p, -) + \\
 & + \begin{cases} H_2(I^1\Pi_g, K' = 1, 2, a, -), & \tilde{K} = 1, \\ H_2(I^1\Pi_g, K' = 1, 2, 3, a, -), & \tilde{K} = 2, \end{cases} \\
 & \rightarrow e(f, -) + \\
 & + \begin{cases} H_2(I^1\Pi_g, K' = 2, 3, 4, a, -), & \tilde{K} = 1, \\ H_2(I^1\Pi_g, K' = 1, 2, 3, 4, 5, a, -), & \tilde{K} = 2, \end{cases} \\
 & \rightarrow e(h, -) + \\
 & + \begin{cases} H_2(I^1\Pi_g, K' = 4, 5, 6, a, -), & \tilde{K} = 1, \\ H_2(I^1\Pi_g, K' = 3, 4, 5, 6, 7, a, -), & \tilde{K} = 2; \end{cases} \\
 & H_2(X^1\Sigma_g^+, K^0 = 3, a, -) + e(p, -) \rightarrow \\
 & \rightarrow H_2^-(^2\Pi_u, \tilde{K} = 2, 3, 4, a, +) \rightarrow
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \rightarrow e(p, -) + \\
 & + \begin{cases} H_2(I^1\Pi_g, K' = 1, 2, 3, a, -), & \tilde{K} = 2, \\ H_2(I^1\Pi_g, K' = 2, 3, 4, a, -), & \tilde{K} = 3, \\ H_2(I^1\Pi_g, K' = 3, 4, 5, a, -), & \tilde{K} = 4, \end{cases} \\
 & \rightarrow e(f, -) + \\
 & + \begin{cases} H_2(I^1\Pi_g, K' = 1, 2, 3, 4, 5, a, -), & \tilde{K} = 2, \\ H_2(I^1\Pi_g, K' = 1, 2, 3, 4, 5, 6, a, -), & \tilde{K} = 3, \\ H_2(I^1\Pi_g, K' = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, a, -), & \tilde{K} = 4, \end{cases} \\
 & \rightarrow e(h, -) + \\
 & + \begin{cases} H_2(I^1\Pi_g, K' = 3, 4, 5, 6, 7, a, -), & \tilde{K} = 2, \\ H_2(I^1\Pi_g, K' = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, a, -), & \tilde{K} = 3, \\ H_2(I^1\Pi_g, K' = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, a, -), & \tilde{K} = 4. \end{cases}
 \end{aligned} \tag{22}$$

Используя далее приведенную выше схему расчета, здесь для определения пяти величин получим восемь уравнений. Наилучшее согласие получено для величин $w(p) = 0.80 \pm 0.05$, $w(f) = 0.14 \pm 0.04$, $w(h) = 0.06 \pm 0.01$, $\alpha = 1.3 \pm 0.1$, $\beta = 0.86 \pm 0.05$. Величина $\chi^2 = 3.5$, но число степеней свободы исследуемой системы равно двум (вместо семи, как было для состояния $d^3\Pi_u$), и здесь критерий χ^2 используется нами просто для качественной оценки результата и выбора схемы процесса. Для других возможных

Таблица 4. Экспериментальные $C_{K'}(\text{exp})$ и рассчитанные $C_{K'}(\text{theor})$ относительные скорости заселения вращательных уровней K' возбужденного электронного состояния $\text{H}_2(I^1\Pi_g, v=0)$

K'	$C_{K'}(\text{exp})$	$\sigma_{K'}$	$C_{K'}(\text{theor})$	$\chi^2(K')$
1, ортоводород	0.29	0.05	0.21	2.56
2, ортоводород	0.34	0.05	0.38	0.64
3, ортоводород	0.22	0.04	0.23	0.06
4, ортоводород	0.08	0.02	0.07	0.25
5, ортоводород	0.05	0.02	0.05	0
6, ортоводород	0.02	0.01	0.02	0

Примечание. $w(p) = 0.80$, $w(d) = 0.14$, $w(g) = 0.06$, $\alpha = 1.3$, $\beta = 0.86$, $\chi^2 = 3.5$.

схем процессов возбуждения состояния $I^1\Pi_g$ величина χ^2 больше в 5–8 раз. Именно поэтому, учитывая особенности исследуемого состояния, мы считаем, что возбуждение $\text{H}_2(I^1\Pi_g)$ идет в соответствии со схемой (22). В силу иной симметрии состояния $I^1\Pi_g$ по сравнению с состоянием $d^3\Pi_u$ при распаде короткоживущего комплекса $\text{H}_2^-(^2\Pi_u)$ с образованием стабильных молекул $\text{H}_2(I^1\Pi_g)$ возможно высвобождение электрона только с нечетным значением квантового числа момента импульса, т.е. $l = 1$ (p -электрон), 3 (f -электрон), 5 (h -электрон) и т.д.

Расчетные и экспериментальные данные приведены в табл. 4. Их согласие, по крайней мере, на качественном уровне вполне удовлетворительное. Поскольку с наибольшей вероятностью здесь происходит высвобождение p -электрона, а не s -электрона, как в случае возбуждения $\text{H}_2(d^3\Pi_u, K')$, скорости заселения уровней с $K' = 1, 2, 3$ мало отличаются друг от друга (см. схему процессов (22)), соответственно эффективности возбуждения вращения для состояния $\text{H}_2(I^1\Pi_g)$ заметно выше, чем для $\text{H}_2(d^3\Pi_u)$.

4. ВЫВОДЫ

Анализ экспериментальных данных по скоростям заселения электронно-колебательно-вращательных уровней молекулы водорода электронным ударом позволил выяснить физический механизм передачи момента импульса молекулам при их возбуждении в низкотемпературной плазме. Наибольший вклад во вращательное возбуждение молекул в плазме вносят припороговые электроны.

В припороговой области возбуждение электронных состояний происходит через образование отрицательно заряженных молекулярных ионов в квазидискретных состояниях. «Размер» такой системы существенно превосходит «размер» молекулы в основном электронном состоянии, поэтому при распаде молекулярного иона улетающий электрон, несмотря на малую величину оставшейся энергии, может унести с собой значительный момент импульса $(4-8)\hbar$. Соответствующий угловой момент приобретет электронно-возбужденная молекула.

На основе законов сохранения момента импульса и четности установлены возможные каналы образования $\text{H}_2(d^3\Pi_u, ^1\Pi_g)$. Предложена простейшая модель для расчета относительных вероятностей возбуждения вращательных уровней. Сравнение результатов, полученных для состояний $\text{H}_2(d^3\Pi_u)$ и $\text{H}_2(I^1\Pi_g)$ позволяет указать область применимости модели. Прежде всего, процесс возбуждения электронных состояний молекул должен происходить через образование промежуточной составной системы — отрицательного иона в квазидискретном состоянии. Его распад сопровождается высвобождением временно связанного электрона и образованием возбужденной нейтральной молекулы. Сам комплекс характеризуется определенными вероятностями распада (в единицу времени) $w(s)$, $w(p)$, ... с высвобождением s -, p - и т.д. электронов. Проводимые расчеты построены на предположении, что при образовании возбужденной молекулы вероятность данного значения K' при распаде комплекса, находящегося в состоянии \tilde{K} , с высвобождением электрона с моментом l определяется чисто статистическими закономерностями, $(2K'+1)/(2\tilde{K}+1)(2l+1)$. Для выполнения этого предположения взаимодействие электронного движения с вращением должно быть пренебрежимо мало.

С использованием предложенной модели проведен вероятностный анализ реализации различных каналов. Показано, что возбуждение состояний $\text{H}_2(d^3\Pi_u, K')$ и $\text{H}_2(I^1\Pi_g, K')$ в низкотемпературной плазме происходит по схожим схемам. И в том, и в другом случаях в возбуждении принимают участие преимущественно p -электроны. В результате захвата p -электрона образуется короткоживущий отрицательный ион $\text{H}_2^-(^2\Pi_u)$. Молекулы $\text{H}_2(d^3\Pi_u)$ образуются в результате распада этого иона с высвобождением электронов с четным значением квантового числа момента импульса, т.е. s -, d -, g -электронов. Молекулы $\text{H}_2(I^1\Pi_g)$ образуются в результате распада иона с высвобождением электронов с нечетным значением квантового числа

момента импульса, т.е. p -, f -, h -электронов. В обоих случаях с наибольшей вероятностью высвобождается электрон с наименьшим из возможных моментов импульсов. В случае $\text{H}_2(d^3\Pi_u)$ это s -электрон ($w(s) = 0.84 \pm 0.04$), что обуславливает довольно быстрое уменьшение скорости заселения вращательных уровней с ростом K' , поскольку заселение высоких уровней связано с высвобождением электронов с большими значениями l . В случае $\text{H}_2(I^1\Pi_g)$ это p -электрон ($w(p) = 0.80 \pm 0.05$). Как результат, скорости заселения вращательных уровней с ростом K' уменьшаются заметно медленнее, чем для состояния $d^3\Pi_u$. Для состояния $\text{H}_2(d^3\Pi_u)$ получено хорошее количественное согласие экспериментальных и расчетных данных. Предложенная модель позволяет не только правильно описать относительные заселенности вращательных уровней электронно-возбужденных молекул $\text{H}_2(d^3\Pi_u, K')$ в пределах каждой модификации водорода, но и дает правильное соотношение плотностей орто- и парамодификаций в возбужденном состоянии $d^3\Pi_u$ и их зависимостей от температуры. Для состояния $\text{H}_2(I^1\Pi_g)$ наблюдалось удовлетворительное согласие на качественном уровне. Это связано с наличием для данного состояния заметного взаимодействия электронного движения с вращением.

Авторы благодарят В. С. Лебедева за полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 05-08-50022-а, 08-02-12164офи-а, 08-02-00145), Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Теплофизика и механика экстремальных энергетических воздействий и физика сильно сжатого вещества» и Отделения физических наук РАН «Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения».

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Смирнов, *Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме*, Атомиздат, Москва (1968).
2. Г. Ф. Друкарев, *Столкновение электронов с атомами и молекулами*, Наука, Москва (1978).
3. А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, *Элементарные процессы в плазме*, *Энциклопедия низкотемпературной плазмы*, под ред. В. Е. Фортова, Наука, Москва (2000), т. 1, с. 190.
4. S. Adamson, V. Astapenko, M. Deminskii, A. Eletsii, B. Potapkin, L. Sukhanov, and A. Zaitsevskii, *Chem. Phys. Lett.* **436**, 308 (2007).
5. В. Н. Очкин, *Спектроскопия низкотемпературной плазмы*, Физматлит, Москва (2006).
6. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. Spectra of Diatomic Molecules*, D. van Nostrand, New York (1951).
7. В. Н. Очкин, С. Ю. Савинов, Н. Н. Соболев, *Труды ФИАН* **157**, 6 (1985).
8. Д. К. Оторбаев, В. Н. Очкин, П. Л. Рубин, С. Ю. Савинов, Н. Н. Соболев, С. Н. Цхай, *Труды ФИАН* **157**, 86 (1985).
9. E. P. Muntz, *Phys. Fluids* **5**, 80 (1962).
10. А. Д. Сахаров, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **12**, 372 (1948).
11. Д. К. Оторбаев, В. Н. Очкин, С. Ю. Савинов, Н. Н. Соболев, С. Н. Цхай, *Письма в ЖЭТФ* **28**, 424 (1978).
12. А. П. Брюховецкий, Е. Н. Котликов, Д. К. Оторбаев, В. Н. Очкин, П. Л. Рубин, С. Ю. Савинов, Н. Н. Соболев, *ЖЭТФ* **79**, 1687 (1980).
13. В. Н. Очкин, С. Ю. Савинов, Н. Н. Соболев, С. Н. Цхай, *ЖТФ* **58**, 1283 (1988).
14. П. Л. Рубин, *ЖЭТФ* **65**, 1375 (1973).
15. Б. П. Лавров, В. Н. Островский, В. И. Устинов, *Письма в ЖТФ* **5**, 366 (1979).
16. Б. П. Лавров, В. Н. Островский, В. И. Устинов, *ЖЭТФ* **76**, 1521 (1979).
17. В. Н. Очкин, С. Ю. Савинов, Л. И. Шумская, С. Н. Цхай, *Опт. и спектр.* **70**, 996 (1991).
18. Е. Йованович-Курепа, Я. Марендич, С. Ю. Савинов, *Кратк. сообщ. по физике ФИАН № 8*, с. 56 (1983).
19. G. J. Schulz, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 378 (1973).
20. А. С. Давыдов, *Квантовая механика*, Физматлит, Москва (1963).
21. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Наука, Москва (1974).
22. Д. Худсон, *Статистика для физиков*, Мир, Москва (1970).