

氢分子 $3p\pi D^1\Pi_u^+$ 和 $4p\sigma B'^1\Sigma_u^+$ 态的预解离^{*}

高 虹

(清华大学现代应用物理系, 单原子分子测控科学与技术中心, 北京 100084)

(1997 年 2 月 19 日收到; 1997 年 4 月 24 日收到修改稿)

运用量子亏损理论, 并与参考系变换及本征通道 R-矩阵法相结合, 建立了描述氢分子里德伯态的预解离过程的理论方法. 通过对氢分子的 $3p\pi D^1\Pi_u^+$ 和 $4p\sigma B'^1\Sigma_u^+$ 电子态的预解离过程的研究, 阐明其解离的机理, 并给出预解离的线宽.

PACC: 3380; 3370; 3350H

1 引 言

分子的解离过程是化学反应中涉及的一个基本过程, 了解解离的机理和基本规律对化学动力学研究具有重要意义. 近 20 年来, 分子的里德伯态引起人们的广泛关注, 这一方面是由于里德伯态有丰富而复杂的结构与光谱^[1-3], 另一方面是因为里德伯分子有多种退激方式: 除了荧光辐射回到较低的状态外, 体系还能以自电离和预解离等方式无辐射退激. 当分子处于里德伯态时, 一个价电子被激发至主量子数较大的状态上, 这个里德伯电子大部分时间远离分子实并在分子实的库仑场中运动, 但它仍有一定的概率出现在分子实的附近, 通过与分子实的“碰撞”, 实现能量与角动量的转移. 例如: 里德伯电子可以从核实的振、转运动得到部分能量而逃逸(此即自电离过程)^[4-7], 或者是电子将其部分动能传给核实, 使得原子核的振动获得足够能量, 从而使化学键断裂(此即预解离过程)^[8]. 理解上述物理和化学物理过程的机理和相互关系, 特别是这些过程间的抗衡是化学物理学的一个重要课题^[9-12], 可为化学动力学研究提供可靠的理论依据.

多通道量子亏损理论^[13]与参考系变换^[14]相结合已被成功地用来描述分子的里德伯态的行为. 上述物理和化学物理过程中所涉及的能量转移过程是通过里德伯电子与分子实的短程相互作用实现的, 量子亏损理论的特点就是用少数几个参数来描述这种复杂的短程相互作用, 从而对发生于里德伯态的各种过程作出统一的描述. 本文在量子亏损理论的基础上, 运用非叠代 R-矩阵法研究发生于氢分子 $3p\pi D^1\Pi_u^+$ 和 $4p\sigma B'^1\Sigma_u^+$ 电子里德伯态的预解离过程, 并通过预解离的振转能级展宽与体系总角动量的关系阐明解离的机理. 本文首先总结量子亏损理论及参考系变换方法, 然后结合本征通道 R-矩阵法^[15], 阐

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

述用于描述里德伯态预解离过程的理论方法^[8], 最后给出氢分子 $3p\pi D^1\Pi_u^+$ ($v=3, J=1, 2$) 和 $4p\sigma B'^1\Sigma_u^+$ ($v=2, J=1, 2$) 能级位置和线宽的计算结果.

2 理论方法

2.1 量子亏损理论与参考系变换: 分子里德伯态的描述

描述分子状态的出发点是玻恩-奥本海默近似, 由于电子与原子核的质量的巨大差异, 电子的运动速度远大于核的运动速度, 所以可把电子与核的运动近似地分开处理. 而当分子处于里德伯态时, 该电子大部分时间远离分子实, 并在分子实的库仑场中沿很大的轨道运动(分子实的高极矩的影响可以忽略). 与分子实中的电子相比, 里德伯电子的运动速度是如此缓慢, 以至于它能“感受”到核实的振动或转动. 亦即当分子处于里德伯态时, 玻恩-奥本海默近似一般不再适用. 但是即使这样一个高激发的电子, 仍有一定的概率出现在分子实附近, 甚至穿透分子实. 在这个区域, 由于和分子实的很强的相互作用, 电子获得极大的运动速度, 使得玻恩-奥本海默近似又重新成立. 可见, 分子处于里德伯态时, 视里德伯电子距分子实的距离的远近, 体系有不同的行为.

量子亏损理论与参考系变换相结合, 可以很自然地用于描述分子高激发态的这种情形. 根据里德伯电子与分子实的距离 r , 可以把空间分成两部分: 反应区 ($r < r_0$) 和渐进区 ($r > r_0$), 这里 r_0 是反应区半径, 略大于分子实的大小. 如上所述, 当里德伯电子远离反应区时, 它的运动近似地独立于分子实的振、转运动. 对于任意的总能量 E , 体系的总波函数 $y(E)$ 可以写成分子实的波函数 $\phi_{v^+ N^+}(\omega)$ (包括分子实的基电子态波函数以及属于该电子态的振转动波函数 $\chi_{v^+ N^+}(R)$, 此外还包括里德伯电子的轨道波函数) 与里德伯电子径向波函数的乘积,

$$y(E) = r^{-1} \sum_{v^+ N^+} \phi_{v^+ N^+}(\omega) \times \sum_{v'^+ N'^+} [f_{v^+ N^+, v'^+ N'^+}(r) C_{v^+ N^+, v'^+ N'^+} - g_{v^+ N^+, v'^+ N'^+}(r) S_{v^+ N^+, v'^+ N'^+}] B_{v'^+ N'^+}(E) \quad r > r_0, \quad (1)$$

式中 ω 包括除里德伯电子径向坐标 r 以外体系其他所有粒子的坐标, R 为核间距, 分子实的振、转动量子数 v^+ 和 N^+ (加上里德伯电子的轨道角动量量子数 l) 也用来标识体系的通道, 通道能量为 $\epsilon_{v^+ N^+} \equiv E - E_{v^+ N^+}$ ($E_{v^+ N^+}$ 为分子实的能量). 里德伯电子在分子实的库仑场中运动的径向波函数用规则和不规则库仑函数 $f_{v^+ N^+}(r)$ 和 $g_{v^+ N^+}(r)$ 表示. 矩阵 C 和 S 包含了里德伯电子与分子实的振转动耦合的复杂信息. 叠加系数 $B_{v'^+ N'^+}$ 要通过在 $r \rightarrow \infty$ 处对分子施加物理的边界条件来确定.

当里德伯电子运动到分子实附近时, 体系可采用玻恩-奥本海默波函数来描述, 而里德伯电子与分子实的相互作用可以用量子亏损参数 $\mu_\Lambda(R)$ 来描述, 这些参数与分子里德伯态的势能 $U_{n\Lambda}(R)$ (n 为主量子数) 和分子实的势能 $U_{\Lambda_0}^+(R)$ 通过如下的里德伯公式

$$U_{n\Lambda}(R) = U_{\Lambda_0}^+(R) - \frac{1}{2[n - \mu_{\Lambda}(R)]^2} \quad (2)$$

相联系, 势能可以通过从头计算法得到. 式中 Λ 和 Λ_0 分别为分子和分子实中电子的轨道角动量在核间轴上的分量.

参考系变换法是将上述实验室参考系中的长程波函数(方程(1))与分子参考系中短程的玻恩-奥本海默波函数连接起来, 由此得到如下的参考系变换矩阵:

$$C_{v^+ N^+, v^+ N^+} = \sum_{\Lambda} U_{N^+ \Lambda}^{(U)} \left[\int \chi_{v^+ N^+}(R) \cos \pi \mu_{\Lambda}(R) \chi_{v^+ N^+}(R) dR \right] U_{N^+ \Lambda}^{(U)}. \quad (3)$$

S 矩阵有类似的表达式, 只是将上式中的 $\cos$ 换成 $\sin$ 即可. 可见, 通过参考系变换, 我们将玻恩-奥本海默近似下里德伯电子与分子实的短程相互作用信息(即 $\mu_{\Lambda}(R)$)转换成了实验室可测量量 C 和 S 矩阵($S \cdot C^{-1}$ 即为反应矩阵 K). 上式中的 $U_{N^+ \Lambda}^{(U)}$ 为转动参考系变换矩阵元, 将适用于短程的角动量耦合方式(Hund's case(b))和长程的耦合方式(Hund's case(d))联系起来. 方括号中的积分可视为振动参考系变换. 对于 $p(l=1)$ 电子的里德伯系列, 只有 $\Lambda=0$ 和 1 (即 Σ 和 Π 态)有贡献.

对于分子的里德伯态, 体系的波函数(方程(1))在 $r \rightarrow \infty$ 处有限, 这就要求叠加系数 $B_{v^+ N^+, v^+ N^+}$ 满足下面的线性方程:

$$\sum_{v^+ N^+} [\sin(\pi v_{v^+ N^+}) C_{v^+ N^+, v^+ N^+} + \cos(\pi v_{v^+ N^+}) S_{v^+ N^+, v^+ N^+}] B_{v^+ N^+, v^+ N^+}(E) = 0, \quad (4)$$

式中 $v_{v^+ N^+} = 1/\sqrt{-2\epsilon_{v^+ N^+}}$ 为通道 $|v^+ N^+(l)|$ 的有效量子数. 满足方程(4)的无穷多个解 E_i 就对应了分子的里德伯态能级, 而相应地, $y(E_i)$ 即为描述能级 E_i 的波函数.

2.2 非叠代本征通道 R-矩阵法: 里德伯态预解离的描述

本文采用非叠代本征通道 R-矩阵法来描述里德伯态的预解离, 以下引入 R-矩阵法的表述. 考虑一个由里德伯电子径向坐标 r 和原子核间距 R 组成的二维平面, 在该平面上定义一个由 $r=r_2$ 面(记为 Σ_r)和 $R=R_0$ 面(记为 Σ_R)所围的空间区域(记为 Ω)^[9,8]. 非叠代本征通道 R-矩阵法的基本思想就是对于给定的总能量 E , 在该区域内用变分法求出体系的本征解. 这些解包含了里德伯电子与分子实的振转运动相耦合的信息, 并决定体系在该区域以外空间的行为.

首先, 根据里兹变分法, 将体系薛定谔方程的变分写成如下形式^[16,15]:

$$b(E) = \frac{\int_{\Omega} \left[-\frac{1}{\mu_N} \nabla_R \Psi^* \cdot \nabla_R \Psi - \frac{1}{\mu_e} \nabla_r \Psi^* \cdot \nabla_r \Psi + 2 \Psi^* (E - V) \Psi \right] d\omega}{\frac{1}{\mu_N} \int_{\Sigma_R} \Psi^* \Psi d\sigma_R + \frac{1}{\mu_e} \int_{\Sigma_r} \Psi^* \Psi d\sigma_r}, \quad (5)$$

式中 $b(E)$ 为区域 Ω 边界上的对数导数, 即

$$\left[\frac{\partial \Psi}{\partial n} + b \Psi \right] \Big|_{\Sigma_R} = \left[\frac{\partial \Psi}{\partial n} + b \Psi \right] \Big|_{\Sigma_r} = 0. \quad (6)$$

$-\nabla_R^2/2\mu_N$ 和 $-\nabla_r^2/2\mu_e$ 分别为核与电子的动能 (μ_N 和 μ_e 分别为核和电子的约化质量). 然后, 将试探波函数 Ψ 用一组基函数 y_k 展开,

$$\Psi = \sum_k y_k c_k, \quad (7)$$

代入方程(5), 并对 b 变分, 可得如下广义本征方程:

$$\mathbf{\Gamma} \mathbf{c} = b \mathbf{\Lambda} \mathbf{c}. \quad (8)$$

不难证明, 矩阵 $\mathbf{\Gamma}$ 和 $\mathbf{\Lambda}$ 由下面的表达式给出^[15]:

$$\Gamma_{kl} = 2 \int_{\Omega} y_k^* (E - H) y_l d\omega - \frac{1}{\mu_N} \int_{\Sigma_R} y_k^* \frac{\partial y_l}{\partial \mathbf{n}} d\sigma_R - \frac{1}{\mu_e} \int_{\Sigma_r} y_k^* \frac{\partial y_l}{\partial \mathbf{n}} d\sigma_r, \quad (9)$$

$$\Lambda_{kl} = \frac{1}{\mu_N} \int_{\Sigma_R} y_k^* y_l d\sigma_R + \frac{1}{\mu_e} \int_{\Sigma_r} y_k^* y_l d\sigma_r, \quad (10)$$

式中 Γ_{kl} 的第一项是在 Ω 上的体积分, 后两项以及 Λ_{kl} 均涉及在 Σ_r 和 Σ_R 上的面积分. 求解方程(8), 可得一组本征值 b_β 以及本征矢量 $\mathbf{c}_\beta$, 由此有本征函数 $\Psi_\beta = \sum_k y_k c_{k\beta}$. 值得提出的是, 该方法既不要求基函数 y_k 一定要正交, 也不要求它们在反应区边界上有特殊的对数导数. 事实上, 为了加速收敛, 至少应该在基函数组中包括一个具有不同对数导数的基函数. 此外, 与传统的变分法的一个差别在于这样求得的一套本征波函数在区域 Ω 内并不正交, 它们只在区域的边界上正交, 即 $\int_{\Sigma} \Psi_\beta^* \Psi_{\beta'} d\sigma = 0$ ($b_\beta \neq b_{\beta'}$), 所以这些本征函数只在反应区边界上构成正交完备集, 但这足以确定体系波函数在无穷远处的行为, 即体系的物理特性.

本文采用上述非叠代本征通道 $\mathbf{R}$ -矩阵法来描述氢分子里德伯态的预解离过程. 图 1 为氢分子有关的分子里德伯态及氢分子离子基电子态的势能曲线. 可以看到, 在解离限

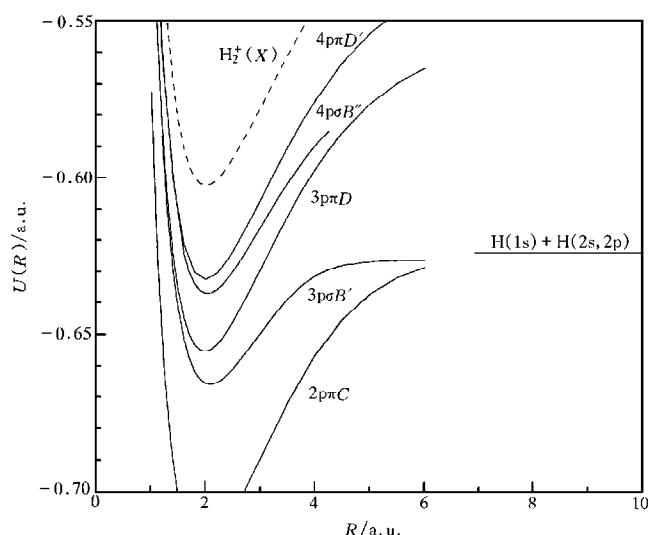


图 1 氢分子里德伯态(实线)以及氢分子离子基电子态(虚线)的势能曲线

$H(1s) + H(2s, 2p)$ 以上, 除了 $2p\pi C^1\Pi_u^+$ 和 $3p\sigma B'^1\Sigma_u^+$ 电子态的直接解离外, 位于解离限以上的其他的电子态的能级(如 $3p\pi D^1\Pi_u^+$ 态的 $v \geq 3$ 的能级和 $4p\sigma B''^1\Sigma_u^+$ 态的 $v \geq 1$

的能级)也可以通过与 $3p\sigma$ 和 $2p\pi$ 态的耦合而实现解离, 此即预解离, 这些能级的寿命因此而缩短, 这是一类超越玻恩-奥本海默近似的相互作用造成的. 由于 $3p\pi$ 态与 $4p\sigma$ 态的自电离过程极微弱^[17], 特别是本文所关心的振转能级均位于体系的电离阈以下, 所以在此不考虑电离过程.

以下讨论如何构造 R -矩阵法中要用到的基函数, 即(7)式中的 y_k . 这组基函数采用由方程(1)和(4)所确定的多通道量子亏损波函数, 即这些基函数在 r 方向上全部是指数衰减的, 为此, $\Sigma_r (r=r_2)$ 实际上可取在 $r_2 \rightarrow \infty$ 处. 为了描述预解离过程, 选取这些基函数在 $\Sigma_R (R=R_0)$ 面上有不同的取值^[8]. 本文采用束缚和开放两种类型的基: 束缚型基 y_i (能量为 E_i) 在 $R=R_0$ 表面上的值为零, 这样的基可以用一组满足 $\chi_{v^+N^+}(R_0)=0$ 的分子实振动态构成, 用于描述解离束缚态, y_i 包括诸如 $3p\sigma, 3p\pi, 2p\pi$ 以及 $4p\sigma$ 等电子态的振动态(其中自然包括要研究的 $3p\pi (v=3)$ 和 $4p\sigma (v=2)$ 能级). 开放型基 y_d (能量为 E_d) 与束缚型基有类似的表达式, 只是它们在 $R=R_0$ 表面上的导数值为零, 因而具有不为零的函数值, 同样, 这样的基可以用一组满足 $\chi'_{v^+N^+}(R_0)=0$ 的分子实振动态展开. 实际上, 可以选择任意具有 $\chi_{v^+N^+}(R_0) \neq 0$ 的函数作为开放型基, 而本文选取导数为零的基是考虑到进一步简化后面的 Γ 矩阵元的计算. 本文选择包含了两个开放型基 y_d , 一个具有 $3p\sigma$ 特性, 另一个具有 $2p\pi$ 特性, 作为描述 $3p\sigma, 2p\pi$ 电子态的振动连续态的波函数(能量高于解离限, 并在要考虑的预解离能级附近). 这样原来属于 $3p\pi$ 和 $4p\sigma$ 电子态的“束缚”的振转能级, 通过和这些连续态的“混合”而实现解离.

利用上述这组预先构造的在 r 方向上指数衰减、在 $R=R_0$ 面上有特殊值的多通道量子亏损波函数 $|y_i, y_d|$ 作为 R -矩阵法的基函数, 可以计算 Γ 和 Λ 矩阵. 显然, 所有在 Σ_r 表面上的面积分均为零, 在 Σ_R 表面上涉及束缚型基函数 y_i 以及开放型基函数导数 $\partial y_d / \partial R$ 的积分也为零, 另外可以证明 Γ 矩阵中的体积分可以化为在 Σ_R 表面上的面积分^[8], 最后经过计算得到如下的简单结果:

$$\begin{aligned} \Gamma_{ii'} &= 2(E - E_i) \delta_{ii'}, \\ \Gamma_{id} &= \Gamma_{di} = -\frac{E - E_d}{E_i - E_d} \sum_{n, \Lambda} a_{n\Lambda, d} a_{n\Lambda, i}, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{dd'} &= 2(E - E_d) \delta_{dd'}, \\ \Lambda_{ii'} &= 0, \\ \Lambda_{id} &= \Lambda_{di} = 0, \\ \Lambda_{dd'} &= \sum_{n, \Lambda} a_{n\Lambda, d} a_{n\Lambda, d'}, \end{aligned} \quad (12)$$

式中 $a_{n\Lambda, d}$ 和 $a_{n\Lambda, i}$ 分别为 y_d 和 $\partial y_i / \partial R$ 在 $R=R_0$ 表面上与 $3p\sigma$ 和 $2p\pi$ 电子波函数 $\phi_{n\Lambda} (n\Lambda=3p\sigma, 2p\pi)$ 的重叠积分^[8], 如 $a_{n\Lambda, d}$ 由下式给出:

$$\begin{aligned} a_{n\Lambda, d} &= \int_{\Sigma_R} \phi_{n\Lambda}^* y_d d\sigma_R \\ &= \frac{2}{\pi} [n - \mu_\Lambda(R_0)]^{-3/2} \sum_{v^+N^+} \frac{\chi_{v^+N^+}^{(2)}(R_0) U_{N^+\Lambda}^{(U)}}{2[\epsilon_\Lambda(R_0) - (E_d - E_{v^+N^+}^{(2)})]} \end{aligned}$$

$$\times \sum_{v^+N^+} \{ \cos[\pi \mu_\Lambda(R_0)] S_{v^+N^+, v^+N^+}^{(2)} - \sin[\pi \mu_\Lambda(R_0)] C_{v^+N^+, v^+N^+}^{(2)} \} B_{v^+N^+, d}^{(2)} \quad (13)$$

式中上标(2)表示这些量是用满足 $\chi'_{v^+N^+}(R_0) = 0$ 的分子实振转动波函数计算得到的, $\epsilon_\Lambda(R) = -1/[n - \mu_\Lambda(R)]^2$ 为里德伯电子的能量(参见(2)式). 求解广义本征方程(8), 可得一组在 $R = R_0$ 面上正交完备的本征波函数. 这组由本征通道 R -矩阵法确定的波函数作为起始条件, 决定体系波函数在 $R > R_0$ 区域的行为, 即决定体系是如何在 $R > R_0$ 的区域解离成两个氢原子的. 在 R 很大时, 氢原子沿着 $3p\sigma$ 和 $2p\pi$ 电子态的势能曲线解离^[8], 分子的总波函数有如下简单形式:

$$\Psi_\beta = \sum_{n\Lambda} \phi_{n\Lambda} [F_{n\Lambda}(R) I_{n\Lambda, \beta} - G_{n\Lambda}(R) J_{n\Lambda, \beta}] \quad R \geq R_0, \quad (14)$$

式中 $(F_{n\Lambda}, G_{n\Lambda})$ 为电子态 $\phi_{n\Lambda}$ ($n\Lambda = 3p\sigma, 2p\pi$) 的振动连续态波函数, 系数 $I_{n\Lambda, \beta}$ 和 $J_{n\Lambda, \beta}$ 要通过将(14)与(7)式在 $R = R_0$ 表面上衔接而得到. 与解离过程有关的信息均包含在反应矩阵 $\mathbf{K} = \mathbf{J} \cdot \mathbf{I}^{-1}$ 中, 从该矩阵的本征值 $\tan \pi \delta_\rho$, 或从本征散射相移之和 $\delta_{\text{sum}} = \sum_\rho \delta_\rho$ 中可得预解离能级的位置和线宽.

3 结果分析

本文研究了氢分子 $3p\pi$ ($v=3, J=1, 2$) 和 $4p\sigma$ ($v=2, J=1, 2$) 能级的预解离. 计算中 $\Lambda=0$ 和 1 的量子亏损分别采用了 $\mu_{3p\sigma}(R)$ 和 $\mu_{3p\pi}(R)$ ^[1]. R_0 的大小以基本包含预解离能级的振动波函数为准, 对于本文要研究的能级, 4 a. u. 已符合要求. 计算过程中包括了约 25 个束缚型基函数 y_i , 两个开放型基函数 y_d (分别代表 $3p\sigma$ 和 $2p\pi$ 的振动连续态). 在展开这些多通道量子亏损基函数时, 对于每个转动量子数 N^+ , 包含了 15 个振动波函数 $\chi_{v^+N^+}(R)$. 由于里德伯电子是 p 电子 ($l=1$), 所以对 $J=1, N^+=0, 2$, 而对 $J=2, N^+=1, 3$. 在孤立的预解离能级附近, $\delta_{\text{sum}}(E)$ 可近似地用 Breit-Wigner 公式表示, 即

$$\tan \pi \delta = - \frac{\Gamma/2}{E - E_0}, \quad (15)$$

式中 E_0 与 Γ 分别为预解离能级的位置和线宽. 本文计算了 $3p\pi$ ($v=3, J=1, 2$) 和 $4p\sigma$ ($v=2, J=1, 2$) 预解离能级的位置和线宽, 并通过研究预解离线宽与角动量的关系来推断解离的机制.

3.1 $3p\pi D^1\Pi_u^+$ ($v=3, J=1, 2$): 转动预解离

Glass-Maujean 等人对氢分子里德伯态的预解离过程作了广泛的实验研究^[17], 实验结果表明 $3p\pi$ 态有很强的预解离, 即使是在电离阈以上, 荧光辐射和自电离过程都比预解离过程要弱得多, 实验上还证明了该电子态的预解离是和 $3p\sigma$ 态的转动耦合引发的. 本文计算了 $3p\pi$ ($v=3, J=1, 2$) 能级的位置 E_0 和线宽 Γ , 如表 1 所示, 并与实验结果^[17, 18]进行了比较. 从表 1 可看到 $3p\pi$ 态的预解离线宽与角动量 J 有 $J(J+1)$ 的关系, 这是典型的转动预解离的例子, 亦即电子的运动与核的转动相耦合(即科里奥利力的作用)所造成的解离^[19, 20]. $3p\pi$ 与 $3p\sigma$ 态趋于相同的联合原子极限, 在核间距很小时两者的势能曲线相距

很近,故可以有效地相互作用,而相比之下与 $2p\pi$ 态的耦合要小至少两个数量级,这可从 $3p\pi$ ($v=3, J=1$) 能级处的本征相移与能量的变化关系中看到,如图 2 所示,可以看到 $2p\pi$ 通道的本征相移几乎是常数,而本征相移在 $3p\sigma$ 通道中呈现典型的共振结构.

表 1 $3p\pi$ ($v=3, J=1, 2$) 预解离能级的位置和线宽(cm^{-1})

	E_0 (本文)	E_0 (实验) ^[18]	Γ (本文)	Γ (实验) ^[17]
$J=1$	119214.3	119217.6	5.1	4.8
$J=2$	119318.0	119320.5	14.4	14.5

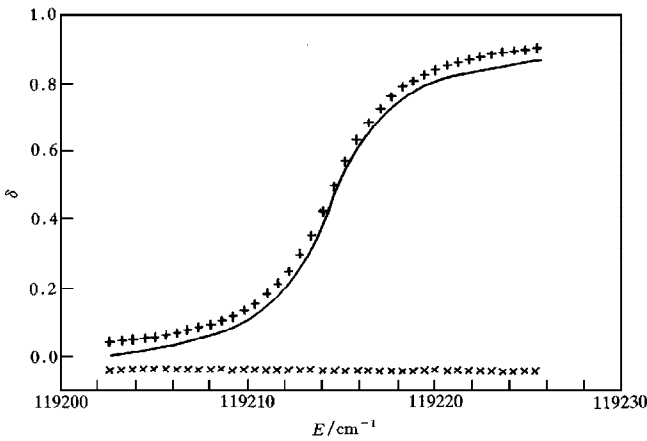


图 2 $3p\pi$ ($v=3, J=1$) 能级处的本征相移 + 和 $\times$ 分别为 $3p\sigma$ 和 $2p\pi$ 通道的本征相移, — 为本征相移之和

3.2 $4p\sigma\ B''^1\Sigma_u^+$ ($v=2, J=1, 2$): 振动预解离

和 $3p\pi\ D^1\Pi_u^+$ 态相同, $4p\sigma\ B''^1\Sigma_u^+$ 态也是强预解离的态, 此外, 线宽非常小, 很难从实验上直接测量, 仅有的实验结果是 ($v=2, J=1$) 能级的预解离概率为 $(9.0 \pm 4.0) \times 10^{10}\ \text{s}^{-1}$, 而对于 ($v=2, J=2$) 能级只给出预解离概率的上限, 为 $3.7 \times 10^{10}\ \text{s}^{-1}$ ^[21], 这分别对应能级的寿命 $\Gamma(v=2, J=1)=0.3\text{--}0.7\ \text{cm}^{-1}$ 和 $\Gamma(v=2, J=2)<0.2\ \text{cm}^{-1}$. 与 $3p\pi$ 态不同的是 $4p\sigma$ 态的预解离是由于和 $3p\sigma$ 态的振动耦合造成的^[17].
本文计算了 $4p\sigma\ B''^1\Sigma_u^+$ ($v=2, J=1, 2$) 能级的位置和线宽, 如表 2 所示, 结果与实验值基本相符. 可以看到线宽与角动量 J 关系不大, 这显然是振动预解离的特征.

表 2 $4p\sigma$ ($v=2, J=1, 2$) 预解离能级的位置和线宽(cm^{-1})

	E_0 (本文)	Γ (本文)
$J=1$	120956.1	0.6
$J=2$	121052.4	0.5

总之, 对氢分子 $3p\pi$ ($v=3, J=1, 2$) 和 $4p\sigma$ ($v=2, J=1, 2$) 能级的预解离过程的研究表明, 分子里德伯态的预解离过程是由于里德伯电子与分子实的短程相互作用, 并将其部

分动能转移到核的振转运动中的结果, 而玻恩-奥本海默量子亏损参数 $\mu_{p\sigma}(R)$ 和 $\mu_{p\pi}(R)$ 包含了这种复杂相互作用的信息. 利用量子亏损理论, 可以对这些相互作用以及由此产生的各类解离过程作出统一的描述.

作者感谢陈昶延教授、C. H. Greene 教授及 Ch. Jungen 教授对本工作的支持.

- [1] Ch. Jungen and O. Atabek, *J. Chem. Phys.*, **66**(1977), 5584.
- [2] N. Y. Du and C. H. Greene, *J. Chem. Phys.*, **85**(1986), 5430.
- [3] C. H. Greene and Ch. Jungen, *Adv. At. Mol. Phys.*, **21**(1985), 51 及其所附文献.
- [4] Ch. Jungen and D. Dill, *J. Chem. Phys.*, **73**(1980), 3338; D. Dill and Ch. Jungen, *J. Phys. Chem.*, **84**(1980), 2116.
- [5] M. Raoult and Ch. Jungen, *J. Chem. Phys.*, **74**(1981), 3388.
- [6] P. M. Dehmer and W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.*, **65**(1976), 2243.
- [7] J. A. Stephens and C. H. Greene, *J. Chem. Phys.*, **100**(1994), 7135.
- [8] H. Gao, Ch. Jungen and C. H. Greene, *Phys. Rev.*, **A47**(1993), 4877.
- [9] Ch. Jungen, *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984), 2394.
- [10] A. Giusti-Suzor and Ch. Jungen, *J. Chem. Phys.*, **80**(1984), 986.
- [11] M. Raoult, *J. Chem. Phys.*, **87**(1987), 4736.
- [12] J. Stephens and C. H. Greene, *J. Chem. Phys.*, **103**(1995), 5470.
- [13] M. J. Seaton, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **88**(1966), 801.
- [14] U. Fano, *Phys. Rev.*, **A2**(1970), 353.
- [15] C. H. Greene, *Phys. Rev.*, **A28**(1983), 2209; H. Le Rouzo and G. Raseev, *Phys. Rev.*, **A29**(1984), 1214.
- [16] U. Fano and C. M. Lee, *Phys. Rev. Lett.*, **31**(1973), 1573.
- [17] M. Glass-Maujean, J. Breton and P. M. Guyon, *Chem. Phys. Lett.*, **63**(1979), 591; *Z. Phys.*, **D5**(1987), 189.
- [18] S. Takezawa, *J. Chem. Phys.*, **52**(1970), 2575.
- [19] H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules* (Academic Press, New York, 1986).
- [20] P. S. Julienne, *Chem. Phys. Lett.*, **8**(1971), 27.
- [21] M. Rothschild, H. Egger, R. T. Hawkins, H. Pummer and C. K. Rhodes, *Chem. Phys. Lett.*, **72**(1980), 404.

PREDISSOCIATION OF HYDROGEN IN THE $3p\pi D^1\Pi_u^+$ AND $4p\sigma B'^1\Sigma_u^+$ STATES

GAO HONG

(Department of Modern Applied Physics and Center of Atomic and
Molecular Sciences, Tsinghua University, Beijing 100084)

(Received 19 February 1997; revised manuscript received 24 April 1997)

ABSTRACT

The predissociation of H_2 in its Rydberg states has been studied using the multichannel quantum defect theory, combined with the frame transformation and the non-iterative eigenchannel R-matrix method. The predissociation line positions and the widths are calculated for $3p\pi D^1\Pi_u^+$ ($v=3, J=1, 2$) and $4p\sigma B'^1\Sigma_u^+$ ($v=2, J=1, 2$) levels. The predissociation mechanisms are discussed.

PACC: 3380; 3370; 3350H