

по сравнению с процессом (1). Действительно, концентрация  $H$ ,  $H_2$ , электронов и др. частиц, образующихся в разряде, значительно меньше концентрации молекул  $HCl$ . Это подтверждается тем, что ширина линии магнитного резонанса атомов  $He^*$  не меняется при изменении интенсивности разряда, чего следовало бы ожидать в случае большой концентрации указанных частиц.

#### Литература

- [1] L. W. Anderson, F. M. Pipkin, J. C. Baird. Phys. Rev. Lett., 1, 229, 1958.
- [2] L. W. Anderson, F. M. Pipkin, J. C. Baird. Phys. Rev., 120, 1279, 1960.
- [3] С. П. Дмитриев, Р. А. Житников, В. А. Картошкин, Г. В. Клементьев, А. И. Окуневич. Письма ЖЭТФ, 28, 442, 1978.
- [4] Р. А. Житников, В. А. Картошкин, Г. В. Клементьев. Письма ЖЭТФ, 26, 651, 1977.
- [5] С. П. Дмитриев, Р. А. Житников, А. И. Окуневич. ЖЭТФ, 70, 69, 1976.
- [6] C. V. Collins, F. W. Lee. J. Chem. Phys., 70, 1275, 1979.
- [7] A. P. Hickman, H. Morgner. J. Chem. Phys., 67, 5484, 1977.

Поступило в Редакцию 20 апреля 1981 г.

УДК 539.194+539.184

### ЗАВИСИМОСТЬ ОРИЕНТАЦИИ АТОМОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ФОТОДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ, ОТ ПАРАМЕТРОВ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО СВЕТА

*О. С. Васютинский*

Хорошо известно явление фотодиссоциации молекул, которое заключается в том, что молекула возбуждается фотоном из основного электронного состояния в возбужденное и затем спонтанно распадается на составляющие ее атомы [1].

Недавно было обнаружено [2], что если свет, вызывающий распад молекул, поляризован циркулярно, то электронный угловой момент, который приобретает молекулярная система в процессе фотодиссоциации, сохраняется, что приводит к ориентации образующихся атомов. Этот эффект наблюдался в [2] при исследовании фотодиссоциации молекул  $CsI$ , однако, как показывает теоретическое рассмотрение, он носит достаточно общий характер и должен наблюдаться для различных типов молекул (не обязательно двухатомных). При этом могут быть получены ориентированные атомы таких элементов, как водород, щелочные металлы, галогены, серебро, таллий и другие.

В настоящей работе с помощью регистрации ориентированных атомов цезия, образующихся при фотодиссоциации молекул  $CsI$ , исследовалась зависимость рассматриваемого эффекта от интенсивности и спектрального состава возбуждающего света.

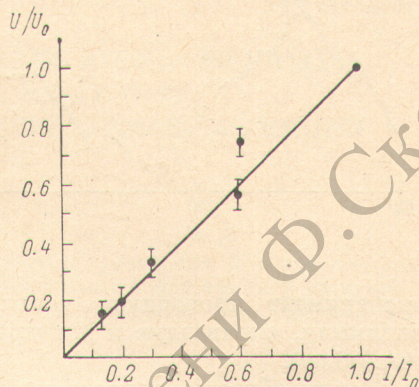
Показано, что степень ориентации атомов существенным образом зависит от типа взаимодействия в возбужденных состояниях молекул. Это дало возможность определить схемы сложения электронных угловых моментов, реализующиеся в процессе фотодиссоциации в первых двух возбужденных состояниях молекулы  $CsI$ .

Методика получения и регистрации ориентированных атомов цезия описана в [2]. Ее наиболее существенные особенности заключались в том, что фотодиссоциация молекул  $CsI$  осуществлялась при облучении молекулярного пара, находящегося в отпаянной ячейке, светом ртутной лампы

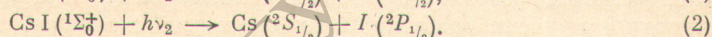
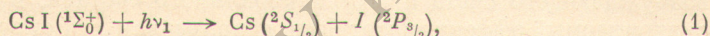
сверхвысокого давления ДРШ-1000, а для обнаружения ориентации образовавшихся атомов создавались условия магнитного резонанса в системе подуровней основного состояния атомов цезия. Прецессия среднего магнитного момента ориентированных атомов при магнитном резонансе макроскопически проявлялась в периодическом изменении циркулярного дихроизма паров цезия [3], что и регистрировалось с помощью дополнительного неполяризованного резонансного луча света от цезиевой лампы.

Исследования показали, что ориентированные атомы образуются в ячейке только в случае, если свет, вызывающий диссоциацию, поляризован циркулярно. Было установлено, что наблюдавшийся эффект обусловлен в основном излучением ртутной линии с длиной волны  $\lambda=313$  нм. Зависимость относительной интенсивности величины сигнала магнитного резонанса от интенсивности возбуждающего излучения с длиной волны  $\lambda=313$  нм приведена на рис. 1. Как видно, эта зависимость носит линейный характер. Это свидетельствует о том, что ориентированные атомы образуются непосредственно в ходе реакции фотодиссоциации.

Рис. 1. Зависимость относительной величины сигнала магнитного резонанса ( $U/U_0$ ) в основном состоянии атомов цезия от относительной интенсивности возбуждающего излучения ( $I/I_0$ ) с длиной волны  $\lambda=313$  нм.



Фотораспад молекул CsI через первое и второе возбужденные состояния можно описать следующими уравнениями реакций [4]:



Известно, что излучение с длиной волны  $\lambda > 300$  нм приводит к фотораспаду по реакции (1), а излучение с длиной волны  $250 \text{ нм} < \lambda < 300$  нм приводит к фотораспаду по реакции (2) [4]. Таким образом, атомы цезия, зарегистрированные в эксперименте [2], были получены в ходе реакции (1).

В настоящей работе были получены также сигналы, обусловленные фотораспадом молекулы по реакции (2). При этом с целью подавления линий ртутного спектра с длинами волн  $\lambda=302; 313$  нм, интенсивность которых существенно превышала интенсивность группы линий с длинами волн  $\lambda < 300$  нм, был использован газовый фильтр, представляющий собой кварцевую кювету, заполненную парами  $\text{Cl}_2$  при давлении, близком к атмосферному. Такой фильтр практически непрозрачен для излучения с длинами волн  $\lambda > 290$  нм и прозрачен в более коротковолновой области [5]. Сигналы магнитного резонанса в основном состоянии атомов цезия, обусловленные фотораспадом молекул по реакциям (1) и (2), приведены на рис. 2. Фазы этих сигналов противоположны, что свидетельствует о разных знаках ориентаций атомов цезия, образующихся в реакциях (1) и (2).

Согласно [4, 6], атомы в возбужденных состояниях щелочно-галогидных молекул очень слабо взаимодействуют друг с другом. Проведенное с учетом этого обстоятельства теоретическое рассмотрение описываемого эффекта дает следующие выражения для степени ориентации  $P = \langle J_0 \rangle / J$  атомов металла (M) и галогена (X) (здесь  $J$  — полный момент атома, а  $\langle J_0 \rangle$  — среднее значение проекции полного момента атома на направление распространения возбуждающего луча света)

$$\text{распад по схеме (1)} \quad P_M = -1/2Z, \quad P_X = 5/6Z; \quad (3)$$

$$\text{распад по схеме (2)} \quad P_M = Z, \quad P_X = Z; \quad (4)$$

здесь величина  $Z$  зависит от структуры возбужденных состояний молекулы  $MX$  и может принимать значения  $0 < Z \leq 1$ . Как видно из (3), (4), теория согласуется с данными эксперимента.

Результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что при фотодиссоциации в первом возбужденном состоянии реализуется «антипараллельная» схема сложения угловых моментов атомов иода и цезия, когда средние угловые моменты обоих атомов направлены навстречу друг другу, а во втором возбужденном состоянии реализуется «параллельная» схема сложения, когда средние моменты атомов сонаправлены. Хотя

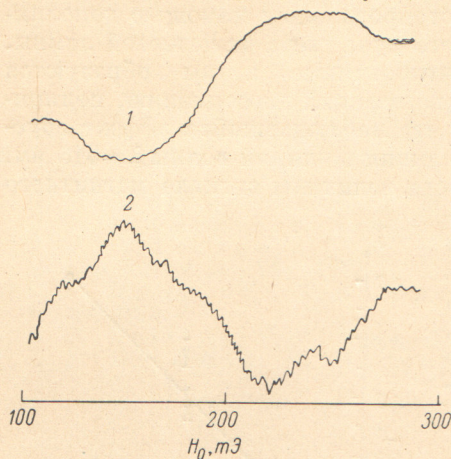


Рис. 2. Сигналы магнитного резонанса в основном состоянии атомов цезия, обусловленные фотораспадом молекул  $CsI$  через первое (1) и второе (2) возбужденные состояния.

Направление постоянно магнитного поля  $H_0$  совпадает с направлением распространения возбуждающего света.

эксперимент проводился только на молекулах  $CsI$ , этот вывод, по-видимому, справедлив и для других тяжелых молекул щелочно-галогидных солей.

Таким образом, в настоящей работе выяснена зависимость величины ориентации атомов цезия, образовавшихся в процессе фотодиссоциации молекул  $CsI$  циркулярно поляризованным излучением от интенсивности возбуждающего света и его спектрального состава, и показано, что рассматриваемый эффект может быть использован для определения структуры короткоживущих возбужденных состояний молекул.

Автор благодарит Р. А. Житникова и А. И. Окуневица за обсуждение вопросов, затронутых в настоящей работе.

#### Литература

- [1] Г. Герцберг. Спектры и строение двухатомных молекул, 278. ИЛ, 1949.
- [2] О. С. Васютинский. Письма ЖЭТФ, 31, 457, 1980.
- [3] С. Cohen-Tannoudji, F. Laloe. J. de Phys., 28, 505, 722, 1967.
- [4] P. Davidovits, D. C. Brodhead. J. Chem. Phys., 46, 2968, 1967.
- [5] А. Н. Зайдель, Г. В. Островская, Ю. И. Островский. Техника и практика спектроскопии, 236. «Наука», 1976.
- [6] G. M. Carter, D. Pritchard. J. Chem. Phys., 62, 927, 1975.

Поступило в Редакцию 21 апреля 1981 г.