

На правах рукописи



Смолин Андрей Геннадьевич

**ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕКТОРНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ И
АНИЗОТРОПИИ В ПРОЦЕССАХ ФОТОДИССОЦИИ
МОЛЕКУЛ BrCl , N_2O , HBr И DBr С УЧЕТОМ ВЫСШИХ
ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ МОМЕНТОВ**

Специальность 01.04.04 – физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2007 г.

Работа выполнена в отделении Физики плазмы, Атомной физики и
Астрофизики Физико-технического института имени А.Ф.Иоффе РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
Васютинский Олег Святославович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор

Орленко Елена Владимировна

кандидат физико-математических наук,
доцент

Тупицын Илья Игоревич

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет

Защита состоится “ ____ ” _____ 2007 г. в ____ часов ____ мин.
на заседании диссертационного совета Д 002.205.03 в Физико-техническом
институте имени А.Ф.Иоффе РАН по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул.
Политехническая д. 26

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-технического
института имени А.Ф.Иоффе РАН

Автореферат разослан “ ____ ” _____ 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 002.205.03 , кандидат
физико-математических наук



А.Л. Орбели

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Объект исследования и актуальность работы

В диссертации исследуются векторные корреляции и анизотропия в процессах фотодиссоциации молекул. Исследованиям векторных корреляций в молекулярной динамике и фотодиссоциации уделяется большое внимание во всем мире уже в течение продолжительного времени. Это объясняется тем, что такие исследования позволяют получать детальную информацию о молекулярных процессах, происходящих в газовых средах, плазме, атмосферах Земли и планет, которую другими методами получить затруднительно. В частности, исследования векторных корреляций и анизотропии обеспечивают доступ к новой и очень важной информации о динамике фотодиссоциации молекул. Такая информация включает в себя данные о симметрии и форме потенциальных поверхностей квазимолекулы, амплитудах и фазах рассеяния, а также данные о возможных неадиабатических переходах и интерференционных эффектах. Исследования векторных корреляций в процессах фотодиссоциации молекул позволяют существенно повысить уровень теоретических знаний о молекулярных процессах, а также находят свое применение в моделировании важных атмосферных реакций Земли и планет, в новых технологиях, и других прикладных областях.

В предшествующих работах исследовались относительно простые фотомолекулярные реакции, в которых, при исследовании векторных корреляций, можно было ограничиться рассмотрением малого числа поляризационных моментов. Однако, при исследовании фотопроцессов в практически важных двух- и трехатомных молекулах с большим числом взаимодействующих квантовых состояний, учет большего числа поляризационных моментов становится необходимым для детального исследования таких процессов. В рамках диссертационной работы были разработаны и применены методики определения параметров анизотропии соответствующих поляризационным моментам высших рангов $K=3,4$, что позволяет детально исследовать фотохимические реакции с образованием фотофрагментов с угловым моментом вплоть до $j=2$. Разработанные методики были применены к исследованию процессов фотодиссоциации молекул N_2O и $BrCl$. Актуальность исследования фотохимических реакций в молекулах N_2O определяется тем, что они играют ключевую роль в регулировании количества стратосферного озона. Актуальность исследования фотохимических реакций в молекулах $BrCl$ определяется тем, что соединения интергалогенидов являются сильными окислителями. Исследование процесса фотодиссоциации молекул $BrCl$ позволило в рамках

данной работы впервые получить полный набор параметров анизотропии с учетом поляризационных моментов до ранга $K=3$ включительно, а также определить полный набор квантовомеханических амплитуд и фаз рассеяния для этого сложного типа реакций.

Другая важная часть настоящей работы связана с расчетом электронной структуры молекул и динамики их диссоциации, исходя из первичных принципов (*ab initio*). В частности, был произведен расчет электронной структуры молекулы HBr и расчет динамики фотодиссоциации молекул HBr и DBr. Актуальность выбора молекул HBr и DBr в качестве объекта исследования обусловлена тем, что данные молекулы являются хорошей моделью для проведения расчетов и исследований реакций с участием атомов галогенов. Осуществление таких расчетов особенно значимо, так как для молекулы HBr имелись экспериментальные данные, содержащие информацию об векторных корреляциях, что позволило подробно исследовать динамику диссоциации этой молекулы и проверить уровень точности расчетов электронной структуры.

Актуальность исследования фотохимических реакций в молекулах HBr определяется также влиянием этих процессов на динамику озонового слоя. Это обусловлено тем, что при фотодиссоциации атмосферных молекул HBr образуются атомы брома, которые являются катализатором разрушения молекул озона.

Основные цели и задачи работы

Основная задача работы состояла в разработке и применении методов исследования векторных корреляций в процессах фотодиссоциации молекул, которые позволяют учитывать поляризационные моменты (мультиполи состояния) высших рангов $K=3,4$ и определять соответствующие этим рангам параметры анизотропии. Учет поляризационных моментов высших рангов важен для детального исследования динамики фотодиссоциации сложных молекул с большим числом взаимодействующих квантовых состояний. Таким образом, цель работы заключалась в расширении круга исследуемых фотохимических реакций на практически важные двух- и трехатомные молекулы, где учет большего числа параметров анизотропии и большого числа взаимодействующих квантовых состояний необходим для детального исследования динамики процессов фотодиссоциации. В частности, стояла задача продемонстрировать на примере молекул BrCl возможность экспериментального определения полного набора параметров анизотропии, и на основе этого набора параметров определить квантовомеханические амплитуды и фазы рассеяния.

Целью исследований процессов фотодиссоциации молекул N_2O было разработать и апробировать методику определения параметров анизотропии четвертого ранга и получить качественно новую информацию об этой реакции.

Кроме того, задачей данной работы было произвести расчет электронной структуры молекул HBr и динамики процессов фотодиссоциации молекул HBr и DBr . Цель таких расчетов заключалась в исследовании векторных корреляций в процессах фотодиссоциации этих молекул, а также в вычислении параметров данных фотохимических реакций в широком диапазоне длин волн диссоциирующего излучения.

Научная новизна

Совместное использование развитых в этой работе методик определения параметров анизотропии рангов $K=3,4$ и ранее разработанных методик определения параметров анизотропии рангов $K=0,1,2$ дает возможность определять в эксперименте весь набор параметров анизотропии до ранга $K=4$. Это позволяет исследовать сложные процессы фотодиссоциации с большим числом взаимодействующих квантовых состояний.

Методика определения всех параметров анизотропии ранга $K=3$ была впервые реализована в экспериментах по исследованию процесса фотодиссоциации молекул $BrCl$ на длине волны 467 нм. В результате были впервые определены параметры анизотропии рангов $K=3,1$, которые, вместе с опубликованными ранее в литературе данными для параметров анизотропии рангов $K=0,2$, составили полный набор возможных параметров анизотропии для данной реакции фотодиссоциации. Полученные экспериментальные данные позволили определить амплитуды и фазы рассеяния при наличии большого числа взаимодействующих квантовых состояний. В результате были обнаружены неизвестные ранее неадиабатические взаимодействия в процессе фотодиссоциации молекулы $BrCl$. В эксперименте по исследованию фотодиссоциации молекул N_2O была впервые реализована методика определения параметров анизотропии ранга $K=4$.

Был осуществлен расчет электронной структуры молекулы HBr на основе нового базиса aug-cc-pV5Z-PP для Br [1]. С использованием этих данных, был произведен расчет динамики фотодиссоциации молекул HBr и DBr методом волновых пакетов в зависимости от энергии фотона. В частности, в этих расчетах впервые для этих реакций были численно определены парциальные сечения фотодиссоциации и параметры анизотропии. Хорошее согласие результатов расчета с имевшимися экспериментальными данными позволило сделать вывод о высокой точности рассчитанных кривых потенциальной энергии. Анализ расчетных и экспе-

риментальных данных позволил обнаружить неизвестные ранее сильные неадиабатические взаимодействия при фотодиссоциации молекул HBr.

Научная и практическая ценность

Результаты, полученные в данной диссертационной работе, важны для развития методик исследования векторных корреляций. Предлагаемые методики расширяют круг исследуемых фотохимических реакций на сложные процессы фотодиссоциации, где необходимо учитывать большое число взаимодействующих квантовых состояний. Таким образом, становится возможным детально исследовать фотопроцессы в практически важных двух- и трехатомных молекулах, которые происходят с образованием фотофрагментов с угловым моментом вплоть до $j=2$. В частности, к таким реакциям относятся реакции, происходящие с образованием атомов кислорода и галогенов.

Реализованы методики, позволяющие определять амплитуды и фазы рассеяния в полустолкновениях и получать информацию о неадиабатических взаимодействиях в процессах фотодиссоциации. Данные таких исследований позволяют более детально изучать и моделировать процессы в газовых средах, атмосферах Земли и планет, а также важны в прикладных областях, новых технологиях и при решении экологических проблем.

Произведенные в работе расчеты электронной структуры молекулы HBr и расчеты динамики ее фотодиссоциации позволили получить наиболее точные на сегодняшний день кривые потенциальной энергии для молекулы HBr и практически важные параметры динамики фотодиссоциации для молекул HBr и DBr в широком диапазоне длин волн фотодиссоциирующего излучения. Обнаружены неизвестные ранее сильные неадиабатические взаимодействия при фотодиссоциации молекул HBr.

Исследования фотохимических реакций в молекулах HBr важны тем, что при фотодиссоциации атмосферных молекул HBr образуются атомы брома, которые являются катализатором разрушения молекул озона.

На примере молекул BrCl и N₂O апробированы предлагаемые методики экспериментального определения параметров анизотропии рангов $K=3,4$. На примере эксперимента по исследованию фотодиссоциации молекул BrCl впервые определены экспериментальные значения для полного набора параметров анизотропии для фотохимической реакции, где необходимо учитывать поляризационные моменты ранга $K=3$.

Произведенные в данной работе исследования динамики фотодиссоциации молекул N₂O важны, в частности, при исследовании и моделировании влияния этих молекул на динамику озонового слоя Земли.

Апробация работы и публикации

Основные результаты работы изложены в 12 публикациях – 6 статьях и 6 тезисах конференций. Результаты работы обсуждались на шести международных конференциях, а также докладывались и обсуждались на семинарах кафедры “Теоретическая физика” Санкт-Петербургского государственного политехнического университета, отделения Физики плазмы, Атомной физики и Астрофизики Физико-технического института имени А.Ф.Иоффе РАН и семинарах отделения химии Бристольского университета (Великобритания). Работа была поддержана персональным грантом INTAS 03-55-1277 для молодых ученых по результатам конкурса. Полный список публикаций автора приведен в конце автореферата.

Положения и результаты, выносимые на защиту:

- 1) Развитие теоретического формализма, который позволяет учитывать мультиполи состояния высших рангов ($K=3,4$) при исследовании процессов фотодиссоциации молекул. Получение практически удобных выражений для интенсивности двухфотонного поглощения излучения атомными фотофрагментами, и разработка экспериментальных методов изоляции вклада мультиполей ранга $K=3,4$.
- 2) Исследование векторных корреляций в эксперименте по фотодиссоциации молекул BrCl на длине волны 467.16 нм. Определение амплитуд и фаз матрицы диссоциации фотофрагментов на основе полученных параметров анизотропии. Поиск неизвестных ранее неадиабатических переходов при фотодиссоциации молекул BrCl .
- 3) Исследование векторных корреляций в эксперименте по фотодиссоциации молекул N_2O на длине волны 193 нм. Создание и реализация методики определения параметров анизотропии ранга $K=4$.
- 4) Расчет электронной структуры молекулы HBr , исходя из первичных принципов. Определение кривых потенциальной энергии для основного и четырех возбужденных состояний молекулы, дипольных моментов перехода и матрицы спин-орбитального взаимодействия.
- 5) Расчет динамики фотодиссоциации молекул HBr и DBr методом волновых пакетов в зависимости от энергии фотона. Определение сечений фотодиссоциации и параметров анизотропии. Сравнение результатов с экспериментальными данными и его использование для анализа динамики фотодиссоциации.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из 6 глав, введения, заключения и списка литературы (135 наименований), изложена на 207 страницах и содержит 31 рисунок и 10 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность исследуемой проблемы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, перечислены полученные в диссертации новые результаты, их практическая ценность, и представлены положения выносимые на защиту.

Глава 1. Анализ литературных данных по исследованию векторных корреляций и анизотропии в процессах фотодиссоциации молекул.

В данной главе произведен обзор литературы по теме диссертационной работы. Обзор содержит три основных части. В первой части дано описание изучаемых типов векторных корреляций в процессах фотодиссоциации молекул. Во второй части описаны теоретические и прикладные аспекты современных методик исследования векторных корреляций в процессах фотодиссоциации молекул. В данной части сформулированы основные достижения в направлении исследований непосредственно связанном с тематикой диссертационной работы до момента опубликования основных результатов диссертации. После этого были сформулированы и обоснованы задачи по развитию и применению новых экспериментальных методик. В третьей части произведен анализ методик исследования векторных корреляций в процессах фотодиссоциации молекул с помощью численного моделирования на основе первичных принципов. В этой части были сформулированы и обоснованы задачи по расчету электронной структуры молекул HBr и динамики фотодиссоциации молекул HBr и DBr.

Глава 2. Угловые распределения матрицы плотности фотофрагментов для членов разложения рангов $K=3, 4$. Параметры анизотропии ранга $K=3, 4$.

Осуществлен вывод теоретических выражений для угловых распределений матрицы плотности фотофрагментов для членов разложения рангов $K=3, 4$.

Наиболее мощные современные методики исследования динамики процессов фотодиссоциации основываются на исследовании v - J корреляций в условиях эксперимента. Эти корреляции описывают взаимосвязь

вектора \mathbf{v} скорости разлета образующихся при фотодиссоциации фотофрагментов и неравновесной заселенностью магнитных подуровней данных фотофрагментов со значением углового момента \mathbf{J} . При изучении данного типа корреляций также учитывается корреляция этих векторов с вектором \mathbf{e} поляризации диссоциирующего излучения. Такие сложные, экспериментально наблюдаемые, корреляции несут в себе очень детальную информацию о процессе фотодиссоциации. К работам, которые существенно развили теоретический формализм при исследовании таких векторных корреляций, следует отнести работу [2]. В ней дана полностью квантово-механическая трактовка корреляции между пространственной анизотропией и поляризацией углового момента атомных фотофрагментов. В этой работе в приближении прямой траектории была рассмотрена однофотонная фотодиссоциация молекулы при которой образуются два фотофрагмента А и В с угловыми моментами j_A и j_B . При этом, было использовано разложение матрица плотности [3] посредством мультиполей состояния (поляризационных моментов). В этом представлении фотофрагмент А описывается посредством мультиполей состояния с рангами в пределах от $K=0$ до $K=2j_A$. В работе [2] мультиполи состояния были представлены через динамические функции, которые содержат в себе детальную информацию о динамике фотодиссоциации. На основе этой теории в работе [4] была развита концепция эксперимента, которая позволяет получать экспериментальные значения нормированных комбинаций динамических функций (параметров анизотропии) из анализа угловых распределений атомных фотофрагментов в определенных $|JM\rangle$ квантовых состояниях. Для определения полного набора параметров анизотропии необходимо получать теоретические выражения для мультиполей состояния через параметры анизотропии и параметры диссоциирующего луча для различных экспериментальных геометрий, характеризуемых различной поляризацией диссоциирующего и пробного лучей и направлением на детектор фотофрагментов. Для случая экспериментального исследования процессов фотодиссоциации с учетом вклада мультиполей состояния не выше ранга $K=2$ задача по определению параметров анизотропии была решена в работах [4,5]. При исследовании же многих практически важных фотохимических реакций необходимо также учитывать и мультиполи состояния высших рангов $K=3,4$ (октупольный и гексадекапольный поляризационный момент) и определять соответствующие им параметры анизотропии. С этой целью необходимо получить набор теоретических выражений для мультиполей состояния рангов $K=3,4$ для различных геометрий определяемых параметрами диссоциирующего луча. Ниже приведено одно из многих полученных в этой работе выражений для мультиполей состояния. Так, выражение для мультиполя состояния для

случая, когда диссоциирующий луч света циркулярно поляризован и распространяется вдоль оси X имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \rho_{KQ}(\theta, \phi) = & \frac{3\sqrt{2K+1} V_K(j_A) e^{iQ\phi}}{4\pi\sqrt{2j_A+1}} \left\{ \sigma \alpha_K d_{Q0}^K(\theta) \sin \theta \cos \phi - \frac{\sigma \gamma_K}{2\sqrt{2}} \times \right. \\ & \times \left[\cos \theta \cos \phi [d_{Q1}^K(\theta) - d_{Q-1}^K(\theta)] - i \sin \phi [d_{Q1}^K(\theta) + d_{Q-1}^K(\theta)] \right] - \\ & - \frac{\gamma'_K}{4\sqrt{2}} \left[\sin \theta \sin 2\phi [d_{Q1}^K(\theta) - d_{Q-1}^K(\theta)] + i \sin \theta \cos \theta (1 + \cos 2\phi) [d_{Q1}^K(\theta) + d_{Q-1}^K(\theta)] - \right. \\ & \left. \left. - \frac{\eta_3 \delta_{K,3}}{4\sqrt{5}} \left[2 \cos \theta \sin 2\phi [d_{Q2}^K(\theta) + d_{Q-2}^K(\theta)] + i 2 \cos^2 \theta \cos 2\phi [d_{Q2}^K(\theta) - d_{Q-2}^K(\theta)] \right] \right\} \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $\rho_{KQ}(\theta, \phi)$ - мультиполь состояния, представляющий из себя сферический тензор ранга K с проекцией Q на лабораторную ось Z ; углы θ, ϕ определяют направление разлета фотофрагментов в сферической системе координат; функции $d_{Qq}^K(\theta)$ обозначают вещественные функции Вигнера. Параметр σ принимает значения $\sigma = 1$ и $\sigma = -1$, и служит для обозначения право- или левоциркулярно поляризованного света соответственно. Значение ранга для этого выражения может принимать значение $K=1,3$. Символы $\alpha_K, \gamma_K, \gamma'_K, \eta_3$ обозначают параметры анизотропии.

Выражения для мультиполей состояния рангов $K=3,4$ были получены для случая распространения диссоциирующего излучения вдоль осей X, Y, Z . При этом, для линейно поляризованного диссоциирующего излучения выражения были получены в общем виде для произвольного возможного направления вектора поляризации. При выводе этих выражений было введено 9 параметров анизотропии.

Глава 3. Экспериментальные методики определения параметров анизотропии рангов $K=3,4$.

Разработаны экспериментальные методики определения параметров анизотропии рангов $K=3,4$. Данные методики созданы на основе метода, который сочетает в себе лазерную фотодиссоциацию молекул в сверхзвуковом пучке с последующей многофотонной ионизацией образующихся фотофрагментов и их позиционно-чувствительную регистрацию [4]. Такие методики позволяют извлекать информацию на основе анализа, получаемых в эксперименте, ионных изображений продуктов реакции. Для извлечения параметров анизотропии при анализе таких экспериментальных ионных изображений необходимо иметь соответствующую теоретическую модель последовательно описывающую связь между

анизотропией в процессе фотодиссоциации, многофотонной ионизацией фотофрагментов и формированием ионного изображения. Такая модель была получена в работах [4,5].

В рамках данной концепции эксперимента в диссертационной работе были созданы методики, которые позволяют определять параметры анизотропии рангов $K=3,4$ в эксперименте. Экспериментальные геометрии таких методик характеризуются набором специально подобранных оптических геометрий для диссоциирующего и пробного лазеров, а также направлением на детектор фотофрагментов. Для наиболее точного определения параметров анизотропии необходимо уменьшать число одновременно определяемых параметров из одного экспериментального ионного изображения. Таким образом, возникает необходимость в создании набора экспериментальных геометрий, позволяющих раздельно определять одновременно небольшое количество параметров анизотропии. В результате работы были определены наборы таких экспериментальных геометрий и получены соответствующие теоретические выражения для обработки экспериментальных ионных изображений. В частности, были разработаны экспериментальные геометрии, которые позволяют выделять преимущественный вклад поляризационных моментов высших рангов в детектируемом сигнале. Для этого потребовалось вывести практически удобные модификации выражений для интенсивности двухфотонного поглощения света атомными фотофрагментами на основе выражений из работы [4]. Данные модификации выражений позволяют легко аналитически решать задачу об изоляции вклада того или иного мультиполя состояния:

$${}^s I_{(\vartheta, \varphi)} = \sum_K \sum_{n=0}^K P_K(s) (2 - \delta_{0,n}) d_{n0}^K(\vartheta) [\text{Re}[\rho_{Kn}] \cos(n\varphi) + \text{Im}[\rho_{Kn}] \sin(n\varphi)], \quad (2)$$

где $I_{(\vartheta, \varphi)}$ - интенсивность двухфотонного поглощения света; $P_K(s)$ - фактор силы двухфотонного поглощения из работы [5]; линейно ($s=0$), правополяризованно ($s=1$) и левополяризованно ($s=-1$) поляризованный свет; $K=0,2,4$ для линейно и $K=0,1,2,3,4$ для циркулярно поляризованного света; ϑ, φ - углы, которые определяют либо направление вектора поляризации (линейно поляризованный свет), либо направление распространения света (циркулярно поляризованный свет).

Так, пример схемы, позволяющей выделить вклад мультиполя состояния четвертого ранга, определяется следующим теоретическим выражением:

$$\begin{aligned} & I_{(\pi/2, \pi/2)}(\theta, \phi) + I_{(0, \pi/2)}(\theta, \phi) - I_{(\pi/4, \pi/2)}(\theta, \phi) - I_{(-\pi/4, \pi/2)}(\theta, \phi) = \\ & = C P_4(0) \left[35\rho_{40}(\theta, \phi) + 14\sqrt{10} \text{Re}[\rho_{42}(\theta, \phi)] + \sqrt{70} \text{Re}[\rho_{44}(\theta, \phi)] \right] / 16 \end{aligned} \quad (3)$$

В приведенной выше схеме, оптическая геометрия для пробного луча выбрана так, что его распространение осуществляется только вдоль

одного из направлений с изменением лишь направления вектора поляризации. Это позволяет упростить общую оптическую схему эксперимента и уменьшить погрешность измерений при практической реализации данной методики в целях определения значений параметров анизотропии, соответствующих рангу $K=4$. Для применения в методе ионных изображений данное выражение для разности интенсивностей двухфотонного поглощения стандартным образом [5] трансформируется в выражение для разностного двумерного распределения на детекторе ионов.

Были разработаны и реализованы также алгоритмы обработки экспериментальных сигналов позволяющие точно и однозначно определять значения параметров анизотропии.

Глава 4. Определение всех параметров анизотропии рангов $K=1,3$ в эксперименте по фотодиссоциации молекул BrCl на длине волны 467.16 нм. Расчет матрицы диссоциации фотофрагментов, амплитуд и фаз.

Методики извлечения параметров анизотропии ранга $K=3$, изложенные в главах 2 и 3 данной работы, были применены в эксперименте по изучению динамики фотодиссоциации молекул BrCl на длине волны диссоциирующего излучения 467.16 нм. В результате были определены значения всех семи параметров анизотропии рангов $K=1,3$. Таким образом, вместе с параметрами анизотропии ранга $K=0,2$ из работы [6], они составили полный набор параметров анизотропии рангов $K=0-3$ для исследуемого процесса фотодиссоциации молекул BrCl. Полностью определенный набор параметров анизотропии позволяет решить очень важную и актуальную на сегодняшний день задачу определения амплитуд и фаз рассеяния в полустолкновениях и неадиабатических взаимодействиях в процессе фотодиссоциации. В данной работе такая задача была решена для частного случая фотодиссоциации молекулы BrCl лазерным излучением с длиной волны 467.16 нм для канала фотораспада, приводящего к образованию двух атомов галогенов в основном состоянии $\text{Br}(^2P_{3/2})+\text{Cl}(^2P_{3/2})$. В результате были определены относительные фазы и амплитуды ядерных волновых функций для пяти кривых потенциальных энергии (с $\Omega=0^+$ и 1), коррелирующих с нижним пределом диссоциации [7]. Для реализации данной задачи в работе были получены теоретические выражения для динамических функций через амплитуды и фазы волновых функций и определены значения этих амплитуд и фаз на основе экспериментальных значений для параметров анизотропии. Таким образом, здесь впервые продемонстрирован пример определения амплитуд и фаз для сложного процесса фотодиссоциации, где необходимо учитывать мультиполи состояния до ранга $K=3$ включительно.

Таблица 1. Амплитуды и фазы рассеяния для процесса фотодиссоциации молекул BrCl на длине волны 467.16 нм по каналу $\text{Br}(^2P_{3/2}) + \text{Cl}(^2P_{3/2})$

Состояние (n), (см. работу [7])	Амплитуда g_n , относительные единицы	Разность фаз ($\phi_n - \phi_x$), радианы
$X^1\Sigma_0^+$	$(395 \pm 62) 10^{-3}$	0
$A^3\Pi_1$	$(324 \pm 49) 10^{-3}$	$-(2.64 \pm 0.29)$
$B^3\Pi_0^+$	$(120 \pm 18) 10^{-3}$	$-(0.224 \pm 0.021)$
$C^1\Pi_1$	$(82 \pm 13) 10^{-3}$	(0.789 ± 0.085)
D(1)	$(201 \pm 32) 10^{-3}$	(2.49 ± 0.28)

При фотодиссоциации молекул BrCl на длине волны 467.16 нм происходит оптическое заселение состояний $A^3\Pi_1$, $B^3\Pi_0^+$ и $C^1\Pi_1$ из основного состояния $X^1\Sigma_0^+$. При этом в работе [7] было установлено, что оптическое возбуждение в состоянии $A^3\Pi_1$ на длине волны 467.16 нм преобладает над всеми другими возможными перпендикулярными переходами. Полученные значения амплитуд (Таблица 1) позволяют предположить, что в результате неадиабатических взаимодействий при фотодиссоциации происходит значительное заселение состояний $X^1\Sigma_0^+$ и D(1). Так, первоначально оптически заселенное состояние $B^3\Pi_0^+$ обедняется посредством переходов в состояние $X^1\Sigma_0^+$. В свою очередь, переходы из $A^3\Pi_1$ состояния приводят к уменьшению его заселенности и увеличению заселенности $C^1\Pi_1$ и D(1) состояний. Это демонстрирует наличие сложной динамики диссоциации обусловленной неадиабатическими взаимодействиями.

Полученные экспериментальные значения для параметров анизотропии позволяют также рассчитывать заселенность магнитных подуровней образующихся фотофрагментов. Частный пример результата такого расчета приведен ниже.

Таблица 2. Заселенность магнитных подуровней "m" фотофрагментов $\text{Cl}(^2P_{3/2})$ для случая фотодиссоциации в направлении параллельном распространению циркулярно поляризованного диссоциирующего излучения.

m	-3/2	-1/2	1/2	3/2
	0.26	0.11	0.55	0.08

Глава 5. Определение параметров анизотропии рангов $K=2,4$ в эксперименте по фотодиссоциации молекул N_2O на длине волны 193 нм.

Методики определения параметров анизотропии ранга $K=4$, созданные в данной работе, были апробированы в эксперименте по изучению динамики фотодиссоциации молекул N_2O . В результате были определены значения параметров анизотропии рангов $K=2,4$.

Таблица 3. Экспериментальные значения параметров анизотропии рангов $K=2,4$ для процесса фотодиссоциации молекул N_2O на длине волны 193 нм при детектировании $O(^1D_2)$ фотофрагментов.

Параметр анизотропии	Экспериментальные значения полученные в этой работе	Данные из работы [8]
s_2	$-(8.6 \pm 1.2) 10^{-2}$	$-(8.2 \pm 1.3) 10^{-2}$
α_2	$(2.5 \pm 1.5) 10^{-2}$	$(2.2 \pm 1.4) 10^{-2}$
η_2	$(2.7 \pm 1.4) 10^{-2}$	$(1.7 \pm 0.5) 10^{-2}$
γ_2	$-(1 \pm 1) 10^{-2}$	$-(3.0 \pm 1.0) 10^{-3}$
s_4	$(9 \pm 2) 10^{-3}$	-
α_4	$-(2 \pm 0.5) 10^{-3}$	-
η_4	$-(4 \pm 2) 10^{-3}$	-
γ_4	$(9 \pm 2) 10^{-3}$	-

Полученные экспериментальные значения параметров анизотропии четвертого ранга в целом меньше, чем значения параметров анизотропии второго ранга. Это, впрочем, не означает, что вклад от мультиполя состояния четвертого ранга мал. Анализ экспериментальных данных показывает, что вклад мультиполя состояния четвертого ранга весьма значителен и сравним с вкладом мультиполя второго ранга. Значения параметров анизотропии второго ранга согласуются с определенными ранее для них значениями из работы [8]. Для детального исследования данного процесса фотодиссоциации необходимо также определить параметры анизотропии рангов $K=0,1,3$. На текущий же момент времени можно утверждать, что вклад от мультиполя состояния четвертого ранга значителен. Это говорит о сложной динамике процесса фотодиссоциации молекул N_2O .

Глава 6. Расчет электронной структуры молекулы HBr. Численное моделирование динамики фотодиссоциации молекул HBr, DBr методом волновых пакетов.

В данной главе представлены результаты расчета электронной структуры молекулы HBr и динамики фотодиссоциации молекул HBr и DBr. В результате расчетов, с использованием программного пакета MOLPRO и наиболее точного на сегодняшний день базиса aug-cc-pV5Z-PP для Br [1], получены кривые потенциальной энергии для основного $X^1\Sigma_0^+$ и четырех возбужденных состояний молекулы $A^1\Pi_1$, $a^3\Pi_1$, $a^3\Pi_0^+$, $t^3\Sigma_1^+$, дипольные моменты перехода и матрица спин-орбитального взаимодействия. Расчетные кривые потенциальной энергии представлены на Рис.1.

На основе расчетных данных электронной структуры осуществлен расчет динамики фотодиссоциации молекул HBr и DBr методом волновых пакетов в зависимости от энергии фотона. Для случая фотодиссоциации из колебательных уровней $v=0,1,2,3$ основного состояния определены полные и парциальные сечения фотодиссоциации, доля образования атомов брома в возбужденном состоянии, параметры анизотропии. На рисунках Рис.2 и Рис.3 представлены полное и парциальные сечения фотодиссоциации для случая фотодиссоциации молекул из колебательного уровня $v=0$ основного состояния. На Рис.2. парциальные сечения характеризуют первоначальное оптическое заселение состояний и не содержат в себе информацию о последующих взаимодействиях в процессе фотодиссоциации молекул. Парциальные сечения фотодиссоциации на Рис.3 включают в себя информацию о первоначальном оптическом возбуждении и последующих переходах в процессе фотодиссоциации молекулы. Расчеты показали, что взаимодействия оказались столь велики, что практически инвертирует первоначальную заселенность состояний $A^1\Pi_1$ и $a^3\Pi_1$ в процессе фотодиссоциации.

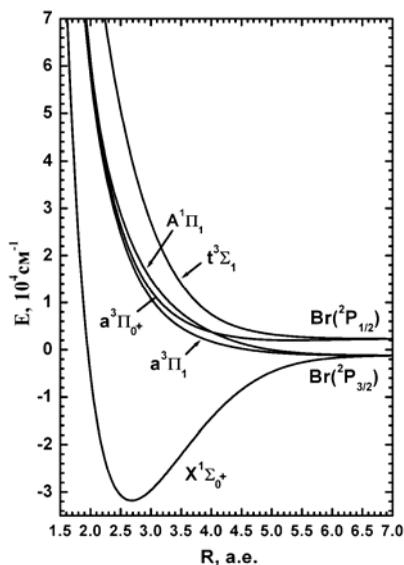


Рис.1. Адиабатические кривые потенциальной энергии молекулы HBr.

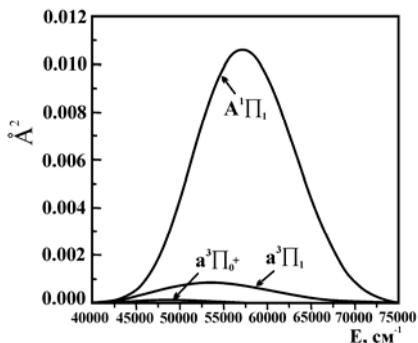


Рис.2. Парциальные поперечные сечения фотодиссоциации молекул HBr в зависимости от энергии фотона для случая оптического возбуждения из колебательного уровня $v=0$ основного состояния (без учета взаимодействий в процессе фотодиссоциации).

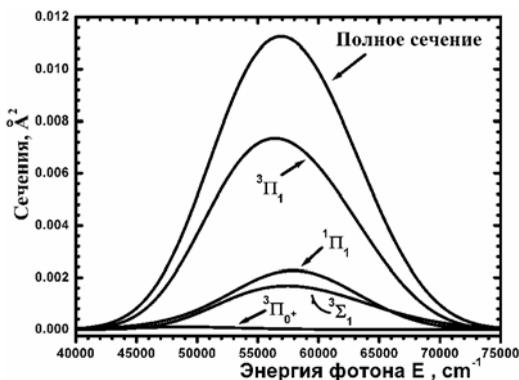
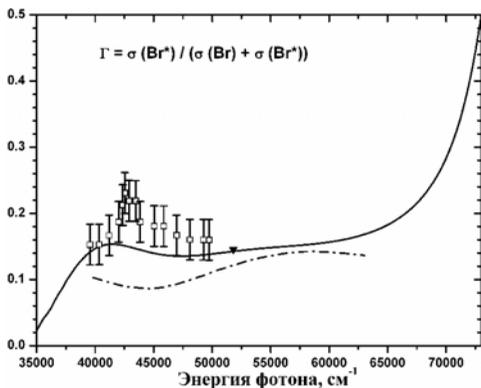


Рис.3. Полное и парциальные поперечные сечения фотодиссоциации молекул HBr в зависимости от энергии фотона для случая оптического возбуждения из основного состояния с колебательного уровня $v=0$.

На Рис.4 представлен график характеризующий относительное содержание фотофрагментов ($\text{Br}(^2\text{P}^0_{1/2}) \equiv \text{Br}^*$) по отношению к полному числу фотофрагментов, образующихся при фотодиссоциации молекул HBr по двум каналам фотораспада. Данная зависимость определяется соотношением сумм парциальных поперечных сечений фотодиссоциации для соответствующих каналов фотораспада. Согласие между экспериментом и расчетом достаточно хорошее. Сравнение с экспериментом показывает также большую точность проведенных расчетов по сравнению с результатами расчетов из работы [11].



Сплошной линией обозначен результат теоретических расчетов данной работы.

Рис.4. Относительное содержание фотофрагментов Br^* по отношению к полному числу фотофрагментов для случая фотодиссоциации с колебательного уровня $v=0$ основного состояния.

Символом “□” обозначены экспериментальные результаты из работы [9]. Символом “▼” обозначены экспериментальные результаты из работы [10]. Пунктирная линия (— · — · —) отображает результат теоретических расчетов данной зависимости из работы [11].

На Рис.5 приведены результаты расчета пяти параметров анизотропии (сплошные линии). Параметры $a_2^{(K)}(\perp)$ описывают когерентные перпендикулярные переходы в состояния $a^3\Pi_1$ и $A^1\Pi_1$. Параметры $a_0^{(K)}(\perp)$ описывают некогерентные перпендикулярные переходы для первого канала диссоциации. Результаты сравнения показывают совпадение расчетных данных с экспериментом в пределах экспериментальной погрешности для трех параметров на Рис.5, а также еще четырех параметров анизотропии.

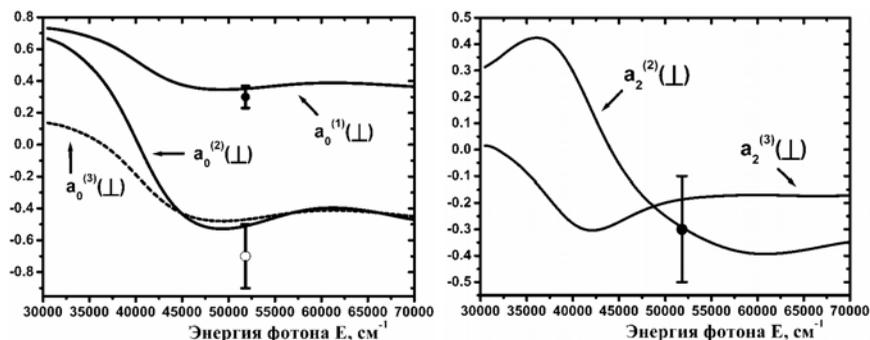


Рис.5. Параметры анизотропии $a_0^{(K)}(\perp)$ и $a_2^{(K)}(\perp)$ для фотофрагментов $Wg(^2P_{3/2})$ для случая фотодиссоциации молекул HWg из колебательного уровня $v=0$ основного состояния; ● – экспериментальные значения для параметра $a_2^{(2)}(\perp)$ и $a_0^{(1)}(\perp)$ из работ [12,13]; ○ – экспериментальные значения для параметра $a_0^{(2)}(\perp)$ [12]

На основе полученных расчетных данных и сравнения их с экспериментом был осуществлен анализ динамики процесса фотодиссоциации молекул HWg , DWg . В частности, были определены амплитуды и фазы рассеяния, а также был определен относительный вклад параллельных и перпендикулярных переходов.

Основные результаты и выводы

1) Развита теоретический формализм, который позволяет учитывать мультиполи состояния высших рангов ($K=3,4$) и определять соответствующие им параметры анизотропии при исследовании процессов фотодиссоциации молекул. Это позволяет детально исследовать фотопроцессы в практически важных двух- и трехатомных молекулах, которые происходят с образованием фотофрагментов с угловым моментом вплоть до $j=2$. В рамках развития этого формализма были определены выражения для угловых распределений матрицы плотности фотофрагментов для членов разложения рангов $K=3,4$ для различных оптических геометрий. На основе метода ионных изображений и метода двухфотонного поглощения были разра-

ботаны экспериментальные методики извлечения параметров анизотропии рангов $K=3,4$. Получены практически удобные выражения для интенсивности двухфотонного поглощения излучения атомными фотофрагментами, и разработаны экспериментальные методы изоляции вклада мультиполей ранга $K=3,4$, что позволило увеличить точность определения параметров анизотропии. Эти результаты получены самостоятельно автором данной диссертационной работы.

2) Исследованы векторные корреляции в эксперименте по фотодиссоциации молекул BrCl на длине волны 467.16 нм. Применены разработанные методы извлечения параметров анизотропии ранга $K=3$ в условиях эксперимента. Определены все возможные параметры анизотропии рангов $K=1,3$. На основе полученных параметров анизотропии определены амплитуды и фазы матрицы диссоциации фотофрагментов. Продемонстрировано наличие неизвестных ранее неадиабатических переходов при фотодиссоциации молекул BrCl . Разработка методики эксперимента по извлечению параметров анизотропии ранга $K=3$, обработка и анализ экспериментальных данных осуществлены автором диссертации самостоятельно. Сам эксперимент осуществлен в рамках международного сотрудничества с участием автора диссертации.

3) Исследованы векторные корреляции в эксперименте по фотодиссоциации молекул N_2O на длине волны 193 нм. Реализована методика определения параметров анизотропии ранга $K=4$. Разработка методики эксперимента по извлечению параметров анизотропии ранга $K=4$, обработка и анализ экспериментальных данных является результатом самостоятельной работы автора.

4) Осуществлен расчет электронной структуры молекулы HBr . В результате получены кривые потенциальной энергии для основного и четырех возбужденных состояний молекулы, дипольные моменты перехода и матрица спин-орбитального взаимодействия. Данная работа была осуществлена автором диссертационной работы самостоятельно с использованием программного пакета MOLPRO.

5) Осуществлен расчет динамики фотодиссоциации молекул HBr и DBr методом волновых пакетов в зависимости от энергии фотона. Определены полные и парциальные сечения фотодиссоциации, доля образования атомов брома в возбужденном состоянии, параметры анизотропии, амплитуды и фазы. Полученные результаты сравнены с экспериментальными данными и использованы для анализа динамики фотодиссоциации. В результате этого анализа обнаружены сильные неадиабатические взаимодействия. Хорошее согласие результатов вычислений с экспериментальными данными позволяет предположить высокую точность проведенных расчетов электронной структуры молекул HBr и

динамики фотодиссоциации. Данная работа была проведена автором диссертации самостоятельно на основе программного пакета, разрабатываемого совместно с группой Бристольского университета.

Цитированная литература

1. Peterson K.A., Figgen D., Goll E., Stoll H., Dol M. // *J. Chem. Phys.*, 2003, v.119, p.11113-11123
2. Siebbeles L.D.A., Glass-Maujean M., Vasyutinskii O.S., Beswick J.A., and Roncero O., // *J. Chem. Phys.*, 1994, v.100, p.3610-3623.
3. Блум К., Теория матрицы плотности и ее приложения: Пер. с англ. – М.: Мир, 1983, –249 с.
4. Bracker A.S., Wouters E.R., Suits A.G., Vasyutinskii O.S. // *J. Chem. Phys.*, 1999, v.110, p.6749-5765
5. Wouters E.R., Ahmed M., Peterka D.S., Bracker A.S., Suits A.G., and Vasyutinskii O.S. // *Imaging in Chemical Dynamics*, American Chemical Society / edited by Suits A.G. and Continetti R.E., – Washington, DC, 2000, p.238-284
6. Wouters E.R., Beckert M., Russell L.J., Rosser K.N., Orr-Ewing A.J., Ashfold M.N.R., and Vasyutinskii O.S. // *J.Chem.Phys.*, 2002, v.117, p.2087-2096
7. Beckert M., Wouters E.R., Ashfold M.N.R. and Wrede E. // *J. Chem. Phys.*, 2003, v. 119, p.9576-9589
8. Ahmed M., Wouters E.R., Peterka D.S., Vasyutinskii O.S., Suits A.G., // *Faraday Discuss.*, 1999, v.113, p.425-436
9. Regan P.M., Langford S.R., Orr-Ewing A.J., Ashfold M.N.R. // *J.Chem.Phys.* 1999, v.110, p.281
10. Kinugawa T., Arikawa T. // *J.Chem.Phys.*, 1992, v.96, p.4801-4804
11. Pouilly B., Monnerville M. // *Chem.Phys.*, 1998, v.238, p.437-444
12. Rakitzis T.P., Samartzis P.C., Toomes R.L., Tsigaridas L., Coriou M., Chestakov D., Eppink A.T.J.B., Parker D.H., and Kitsopoulos T.N. // *Chem.Phys.Lett.*, 2002, v.364, p.115-120
13. Rakitzis T.P., Samartzis P.C., Toomes R.L., Kitsopoulos T.N. // *J.Chem.Phys.*, 2004, v.121, p.7222-7227

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. B.V. Picheyev, A.G. Smolin, and O.S. Vasyutinskii, Ground state polarized photofragments study by using resonance and off-resonance probe beam techniques // *J. Phys.Chem. A*, 1997, v. 101, p.7614-7626
2. A.G. Smolin, A.G. Suits, O.S. Vasyutinskii, E.R. Wouters, Orbital Alignment in Photodissociation: Determination of Rank K=4 Anisotropy Parameters // MOLEC XV International Conference on Dynamics of Molecular Systems, Nunspeet, the Netherlands, September 5-10, 2004, p.127
3. A.G. Smolin, O.S. Vasyutinskii, E.R. Wouters, A.G. Suits, Orbital alignment

- in N₂O photodissociation. I. Determination of all even rank anisotropy parameters // J. Chem. Phys., 2004, v.121, No. 14, p.6759-6770
4. A.G. Smolin, O.S. Vasyutinskii, O.P.J. Vieuxmaire, A.J. Orr-Ewing, G.G. Balint Kurti, and M.N.R. Ashfold, Imaging the angular momentum polarization of Cl fragments in the photodissociation of BrCl // CCP6 Workshop on Vector Correlation and Alignment in Chemistry, England, Bristol, July 24-27, 2005, p.33
 5. A.G. Smolin, O.S. Vasyutinskii, O.P.J. Vieuxmaire, M.N.R. Ashfold, A.J. Orr-Ewing, Photodissociation of BrCl: a complete photochemical experiment // Imaging Probes of Spectroscopy and Dynamics a Symposium at PACIFICHEM, 2005, Honolulu, USA, December 15-20, 2005, p.136
 6. А.Г. Смолин, О.С. Васютинский, О развитии метода двухфотонного поглощения для детектирования атомных частиц // Оптика и Спектроскопия, 2006, т.100, No. 1, с.12-16
 7. A.G. Smolin, O.S. Vasyutinskii, O.J. Vieuxmaire, M.N.R. Ashfold, G.G. Balint-Kurti, A.J. Orr-Ewing, Velocity map imaging study of BrCl photodissociation at 467 nm: Determination of all odd-rank (K=1 and 3) anisotropy parameters for the Cl(²P_{3/2}) photofragments // J.Chem.Phys., 2006, v.124, p.094305-1 – 094305-11
 8. A.G. Smolin, O.S. Vasyutinskii, G.G. Balint-Kurti, A. Brown, Photodissociation of HBr. 1. Electronic Structure, Photodissociation Dynamics, and Vector Correlation Coefficients // J. Phys. Chem. A, 2006, v.110, 5371-5378
 9. A.G. Smolin, O.S. Vasyutinskii, A. Brown, and G.G. Balint-Kurti, Photodissociation of HBr, DBr: Electronic Structure, Photodissociation Dynamics, and Vector Correlation Coefficients // 11-th European Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics, St.-Petersburg, Russia, August 20-25, 2006, p.89
 10. A.G. Smolin, O.S. Vasyutinskii, O.P.J. Vieuxmaire, M.N.R. Ashfold, G.G. Balint-Kurti, and A.J. Orr-Ewing, Determination a full set of anisotropy parameters in the photodissociation of BrCl: a complete photochemical experiment // 11-th European Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics, St.-Petersburg, Russia, August 20-25, 2006, p.88
 11. Gabriel G. Balint-Kurti, Ezinvi Baloitcha, Mohammad Noh Daud, A. Brown, Timo Jeranko, O.S. Vasyutinskii, Andrey G. Smolin, Theory of Photodissociation with applications to Atmospheric Molecules: Ozone, N₂O and O₂ // 11-th European Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics, St.-Petersburg, Russia, August 20-25, 2006, p.63
 12. A.G. Smolin, A.J. Orr-Ewing, O.S. Vasyutinskii, Determination of all scattering phases and amplitudes in the photodissociation of a diatomic molecule // Mol. Phys., 2007, v.105, p.885-892