

На правах рукописи

Красильников Михаил Борисович

**Исследование поляризации угловых моментов
двухатомных молекул в химических и
фотохимических реакциях**

01.04.04 – Физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2013

Работа выполнена в *Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук*

Научный руководитель: *Доктор физико-математических наук,
Главный научный сотрудник,
Васютинский Олег Святославович
ФТИ им. А.Ф. Иоффе*

Официальные оппоненты: *Доктор физико-математических наук,
Профессор, заведующий кафедрой экспериментальной физики, Иванов Вадим Константинович
ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет"*

*Доктор физико-математических наук,
Профессор, заведующий кафедрой физики конденсированного состояния, Бердинский Виталий Львович
ФГБОУ ВПО "Оренбургский Государственный Университет"*

Ведущая организация: *ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский Государственный Университет"*

Защита состоится 28 февраля 2013 года в 15.30 на заседании диссертационного совета Д 002.205.03 при ФТИ им. А.Ф. Иоффе, расположенном по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Автореферат разослан « ___ » _____ 2013 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,



к. ф.-м. н.

Красильщиков А. М.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Диссертационная работа посвящена исследованию анизотропии распределения угловых моментов двухатомных молекул в элементарных химических и фотохимических реакциях. Такие исследования позволяют получить детальную информацию об элементарном акте взаимодействия, в том числе о форме поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) реакционного комплекса, о вероятностях неадиабатических переходов между различными ППЭ, а также о дифференциальных сечениях в различных каналах реакции. Подобная информация важна для создания моделей химических и фотохимических процессов, происходящих в атмосфере Земли и планет, в промышленных установках и в газовых лазерах, а также для создания методов контроля за ходом химических реакций. Кроме того, эта информация важна для исследований в области получения сверххолодных атомов и молекул и для создания на их основе нового поколения стандартов частоты и времени.

В последнее время было разработано большое количество экспериментальных методов, позволяющих создавать анизотропные ансамбли молекул с помощью приложения неоднородных электрических полей, нерезонансного лазерного излучения, при многофотонном поглощении, а также при адиабатическом расширении газа в вакуум. Полученные анизотропные ансамбли молекул позволяют экспериментально исследовать векторные корреляции в химических и фотохимических реакциях. Однако, для корректного описания получающихся результатов необходимо развитие квантово-механических теоретических подходов, что и является задачей настоящей диссертационной работы.

Цель диссертационной работы заключалась в теоретическом исследовании процессов поляризации угловых моментов двухатомных молекул-продуктов бимолекулярных химических реакций и реакций фотодиссоциации при учете анизотропии относительного движения и поляризации угловых моментов исходных реагентов реакций.

В **задачи** диссертационной работы входило:

1. Исследование поляризации угловых моментов молекул, участвующих в бимолекулярных реакциях $Li+HF(v_r, j_r) \rightarrow LiF(v, j)+H$ и $F+HD(v_r, j_r) \rightarrow HF(v, j)(DF(v, j)) + D(H)$.

2. Исследование поляризации угловых моментов фотопродуктов, возникающих в процессе фотодиссоциации анизотропных ансамблей молекул.

3. Разработка метода детектирования молекул, обладающих анизотропным распределением осей, основанного на комбинационном рассеянии света.

Научная новизна

1. Исследовано влияние анизотропии исходных реагентов на дифференциальные сечения и поляризацию угловых моментов продуктов химических реакций $Li + HF$ и $F + HD$.

2. Разработана квантово-механическая теория, описывающая поляризацию угловых моментов фотофрагментов, возникающих в процессе однофотонной фотодиссоциации анизотропного ансамбля молекул.

3. Исследована зависимость интенсивности излучения комбинационного рассеяния света в ансамбле двухатомных молекул от анизотропии распределения осей молекул.

Научная и практическая значимость диссертационного исследования.

Научная значимость работы заключается в том, что в ней получена новая информация о пространственных распределениях угловых моментов продуктов химических и фотохимических реакций, а также разработаны методы экспериментального детектирования этих распределений. Эта информация важна, так как она позволяет исследовать механизмы протекания реакций в различных условиях. В частности, сравнение предсказаний теории с результатами эксперимента позволит оценить точность методов расчета молекулярной динамики и уточнить формы используемых ППЭ. Кроме того, общие выражения, полученные в результате теоретического рассмотрения процессов фотодиссоциации анизотропных молекулярных ансамблей и процесса комбинационного рассеяния света, могут быть использованы для корректного описания и интерпретации результатов экспериментов.

Практическая значимость работы определяется тем, что полученные результаты могут быть использованы при моделировании химических и физических процессов, происходящих в атмосфере Земли и планет, в газовых лазерах, а также в промышленных установках. В частности, на основе полученных сечений могут быть рассчитаны константы скорости практически важных химических и фотохимических реакций. Кроме того, эти результа-

ты могут быть использованы при создании методов управления химическими реакциями.

Положения, выносимые на защиту:

1. Механизм переноса электрона в реакции $Li + HF$ с последующей быстрой диссоциацией образующегося реакционного комплекса приводит к заселенности высоковозбужденных вращательных уровней молекул LiF и к выстраиванию их орбитальных угловых моментов в направлении, перпендикулярном плоскости реакции.

2. Пространственное распределение угловых моментов фотофрагментов, образующихся при фотолизе анизотропного ансамбля молекул, может быть представлено для любого механизма реакции в виде разложения по коэффициентам передачи анизотропии $c_{K_i q_i}^K(k_d, k_0)$, которые содержат всю информацию о динамике процесса и могут быть как рассчитаны теоретически, так и определены из эксперимента.

3. Квантовое число, характеризующее когерентность состояний исходного молекулярного ансамбля, сохраняется в процессе фотодиссоциации.

4. Интенсивность излучения комбинационного рассеяния в анизотропном ансамбле двухатомных молекул может быть представлена как функция параметров анизотропии второго $\langle \cos^2 \theta \rangle$ и четвертого $\langle \cos^4 \theta \rangle$ порядков.

Апробация работы

Полученные в работе результаты докладывались и обсуждались на следующих конференциях: IV Всероссийская конференция “Актуальные проблемы химии высоких энергий”, 2 - 4 ноября, 2009, Москва, Россия; XXI Всероссийский симпозиум “Современная химическая физика”, 25 сентября - 6 октября, 2009, Туапсе, Россия; XXII Всероссийский симпозиум “Современная химическая физика”, 24 сентября - 5 октября, 2010, Туапсе, Россия; Международная конференция “Современные проблемы физики”, 9 - 11 июня, 2010, Минск, Республика Беларусь; VI Международная конференция “Фундаментальные проблемы оптики (ФПО-2010)”, 18 - 22 октября, 2010, Санкт-Петербург, Россия; International conference on molecular energy transfer “СОМЕТ 2011”, 11 - 16 September, 2011, Oxford, United Kingdom; XXIII Всероссийский симпозиум “Современная химическая физика”, 24 сентября - 4 октября, 2011, Туапсе, Россия; Международная конференция “XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии”, 25 - 30 сентября, 2011, Волгоград, Россия; International

workshop “Quantum days in Bilbao”, 23 - 24 July, 2012, Bilbao, Spain; XXIV Всероссийский симпозиум “Современная химическая физика”, 21 сентября - 2 октября, 2012, Туапсе, Россия; International conference “Stereodynamics 2012”, 22 - 26 October, 2012, Paris, France;

Публикации.

Материалы диссертации опубликованы в 16 печатных работах, из них 4 статьи в рецензируемых журналах и 12 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Личный вклад автора

Получение результатов диссертации и подготовка их к публикации проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Так, при исследовании поляризации угловых моментов в химических реакциях $Li + HF$ и $F + HD$ автором диссертации были проведены расчеты и анализ поляризационных моментов и дифференциальных сечений на основе S-матриц рассеяния. Автором были также проанализированы возможные геометрии эксперимента, позволяющие получать информацию об ориентации и выстраивании угловых моментов продуктов реакций. При исследовании фотолиза анизотропных ансамблей молекул автором были получены и проанализированы общие выражения для распределения угловых моментов продуктов реакции. При рассмотрении комбинационного рассеяния света молекулярными ансамблями автором были получены выражения для интенсивности сигнала, зависящие от углового распределения осей молекул.

Содержание диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, включая обзор литературы, Заключение и библиографии. Общий объем диссертации составляет 125 страниц, включая 14 рисунков и список цитированной литературы из 125 наименований.

Первая глава представляет собой обзор литературы, посвященный исследованию процессов образования и детектирования ориентации и выстраивания угловых моментов молекул, участвующих в элементарных химических и фотохимических реакциях. Рассматриваются результаты, полученные ранее в этой области, и проблемы, нерешенные к началу работы над диссертацией. В конце первой главы формулируются **цель** и **задачи** диссертационной работы.

В первом параграфе этой главы излагается теоретический подход, использованный для описания поляризации угловых моментов, который основан на разложении матрицы плотности $\rho_{jmjm'}$ по мультиполям состояний ρ_{Kq} [1, 2]:

$$\rho_{jmjm'} = \sum_{j,m,m'} C_{jmj-m'}^{Kq} \rho_{Kq}, \quad (1)$$

где $C_{jmj-m'}^{Kq}$ - коэффициенты Клебша-Гордана [3].

Также в этом параграфе рассмотрена взаимосвязь мультиполей состояний ρ_{Kq} различных рангов K со средними значениями проекций угловых моментов молекул j [1].

Во втором параграфе рассматривается поляризация угловых моментов в химических и фотохимических реакциях [4–7].

В первой части этого параграфа описывается поляризация угловых моментов продуктов двух элементарных химических реакций: $Li + HF$ и $F + HD$. Приведены и проанализированы экспериментальные и теоретические результаты, полученные другими авторами. В частности, показано, что поляризация угловых моментов реагентов HF , находящихся в основном колебательном состоянии ($v_r = 0$), сильно влияет на дифференциальные сечения реакции, в то время как для реагентов HF , находящихся в состоянии с колебательным квантовым числом $v_r = 1$, эта поляризация не играет существенной роли [8]. Для реакции $F + HD$ рассмотрены как классические, так и квантовые теоретические подходы к изучению динамики в различных изотопических каналах.

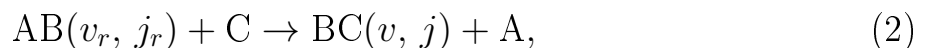
Во второй части этого параграфа рассмотрен процесс однофотонной диссоциации полиатомных молекул [9–11]. Описаны основные экспериментальные и теоретические подходы, позволяющие получать информацию о динамике фотопроцесса. В частности, рассмотрен фотолиз изотропного молекулярного ансамбля в приближении мгновенной фотодиссоциации. Показано, что когерентность квантовых состояний сохраняется в процессе фотодиссоциации изотропного молекулярного ансамбля [11].

В третьем параграфе описаны методы детектирования поляризации угловых моментов молекул с помощью лазерного излучения. Рассмотрен метод комбинационного рассеяния света, позволяющий получать информацию об угловых распределениях осей молекул. Приведены результаты теории, опи-

сывающей результаты экспериментов с точностью до величин пропорциональных $\langle \cos^2 \theta \rangle$ [12, 13]. Кроме того, рассмотрен метод резонансно-усиленной двухфотонной ионизации (REMPI 2+1) [14]. Приведено общее выражение для сигнала поглощения излучения [15].

Вторая глава посвящена исследованию поляризации угловых моментов молекул в химических реакциях $Li + HF$ и $F + HD$.

В **первом параграфе** рассматривается квантово-механический подход для описания бимолекулярных химических реакций, где угловые моменты как молекул-реагентов, так и молекул-продуктов могут быть поляризованы [16]:



где v_r, v и j_r, j - колебательные и вращательные квантовые числа, описывающие состояния реагентов (r) и продуктов химической реакции. Приведены общие выражения для мультиполей состояний молекул-продуктов реакции в (2) в молекулярной системе координат, связанной с осью разлета:

$$\rho_{K q_k} = N \sum_{K_i} \sum_{L K_r} c_{K_i q_k}^K(K_r, L) R_{K_i q_k}^{K_r L}(\vartheta_k, \varphi_k), \quad (3)$$

где ранги тензоров L, K_r и K_i характеризуют анизотропию относительного движения, поляризацию угловых моментов и полную анизотропию реагентов, соответственно, а ранг K характеризует поляризацию угловых моментов продуктов реакции.

Квантовое число q_k в выражении (3) - проекция рангов K и K_i на направление относительного движения продуктов реакции \mathbf{k} . Сферические углы ϑ_k, φ_k описывают положение вектора относительного движения \mathbf{k}_r реагентов реакции (2) в системе координат, связанной с вектором разлета продуктов \mathbf{k} . Параметры $c_{K_i, q_k}^K(K_r, L)$ - коэффициенты передачи анизотропии, $R_{K_i q_k}^{K_r L}(\vartheta_k, \varphi_k)$ - сферические тензоры, описывающие ансамбль молекул-реагентов:

$$R_{K_i q_k}^{K_r L}(\vartheta_k, \varphi_k) = \sum_{q_L, q_r} C_{L q_L K_r q_r}^{K_i q_k} Y_{L q_L}(\vartheta_k, \varphi_k) \rho_{K_r q_r}, \quad (4)$$

где $Y_{L q_L}(\vartheta_k, \varphi_k)$ - сферические гармоники, характеризующие анизотропию относительного движения реагентов, а $\rho_{K_r q_r}$ - мультиполи состояния, характеризующие поляризацию угловых моментов реагентов.

Далее рассмотрены частные случаи выражения (3). В частности, проанализированы зависимости: (i) дифференциального сечения химической реакции $d\sigma_{v_r, j_r \rightarrow v, j} / d\Omega(\theta)$, ($\theta = \vartheta_k$) от поляризации угловых моментов реагентов; (ii) мультиполей состояний ρ_{Kq_k} от анизотропии относительного движения молекул-реагентов;

Кроме того, на основе свойств симметрии мультиполей состояния при отражении молекулярной системы в плоскости реакции показано, что мультиполи четного ранга являются чисто вещественными, мультиполи нечетного ранга являются чисто мнимыми, а мультиполи нечетного ранга с нулевой проекцией $q_k = 0$ равны нулю.

Во **втором параграфе** приведены результаты расчета дифференциальных сечений реакции $Li + HF$ при энергии столкновения реагентов 317 мэВ. Описаны важнейшие характеристики используемых ППЭ. Результаты расчета для случаев неполяризованных реагентов реакции и выстроенных реагентов, находящихся в состоянии с вращательным моментом $j_r = 3$ и его проекцией $\Omega_r = 0$ приведены на рисунке 1.

Из этого рисунка видно, что выстраивание угловых моментов заметно влияет на величину дифференциальных сечений. Показано, что ориентация угловых моментов в направлении, перпендикулярном плоскости реакции также может влиять на дифференциальное сечение.

В **третьем параграфе** представлен расчет мультиполей состояний, характеризующих ориентацию и выстраивание угловых моментов молекул для случая неполяризованных реагентов. Показано, что ориентация угловых моментов молекул-продуктов LiF перпендикулярна плоскости реакции и может достигать величин близких к теоретическому максимуму. На основе результатов анализа дифференциальных сечений и параметров, характеризующих ориентацию и выстраивание угловых моментов, предложен механизм для реакций этого типа. Он заключается в том, что при сближения атома Li и двухатомной молекулы HF электрон переносится с атома Li на атом F , в результате чего образуется промежуточный ковалентный молекулярный комплекс Li^+F^-H , характеризующийся отталкивающим потенциалом в канале $LiF+H$. Далее этот молекулярный комплекс диссоциирует с образованием вращательно-возбужденных молекул LiF с угловыми моментами, направленными перпендикулярно плоскости реакции.

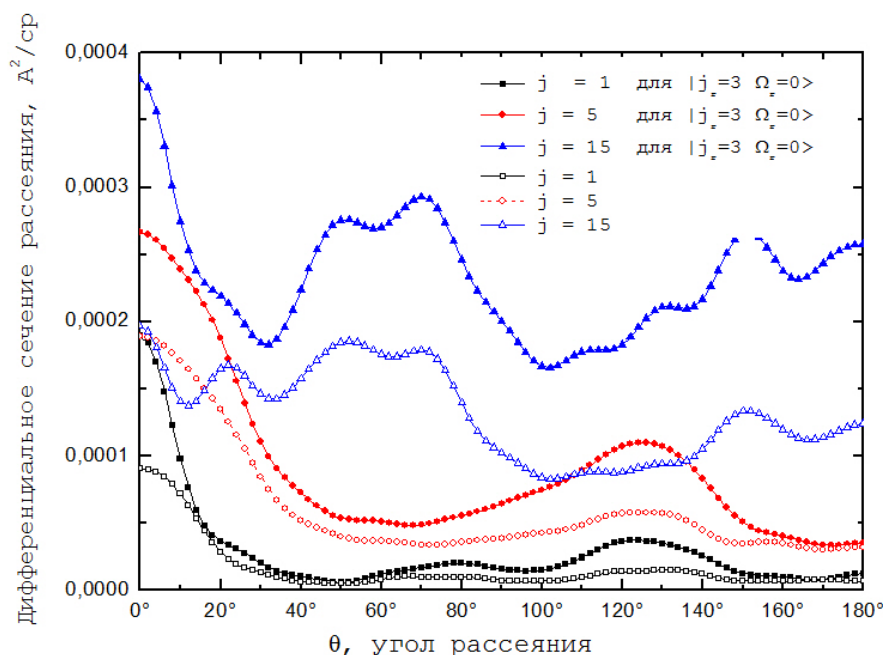


Рис. 1. Дифференциальные сечения реакции $Li + HF(v_r = 0, j_r = 3) \rightarrow LiF(v = 0, j = 1, 5, 15) + H$ при энергии столкновения 317 мэВ для случая неполяризованных реагентов и поляризованных реагентов, находящихся во вращательном состоянии $|j_r = 3 \Omega_r = 0\rangle$. Заполненными значками обозначены кривые для выстроенных реагентов, а незаполненными значками - для неполяризованных реагентов.

В четвертом параграфе исследованы дифференциальные сечения для химической реакции $F + HD$ для H и D каналов для случая неполяризованных реагентов при энергиях столкновения 78.15 и 118.15 мэВ. Дифференциальные сечения для этих каналов приведены на рисунке 2. Из этого рисунка, видно, что динамика реакции в разных каналах совершенно различна. Так в канале $HF + D$ превалирует рассеяние назад для обоих значений энергий столкновения реагентов, что соответствует образованию промежуточного молекулярного комплекса, поворачивающегося за время реакции на углы порядка 180 градусов. В то же время в канале $DF + H$ превалирует рассеяние вперед, соответствующее прямому механизму реакции. Предсказываемый теорией небольшой максимум в дифференциальном сечении при энергии 118.15 мэВ на рисунке 2а хорошо сочетается с результатами недавних экспериментов [17].

В пятом параграфе этой главы приведен расчет ориентации и выстра-

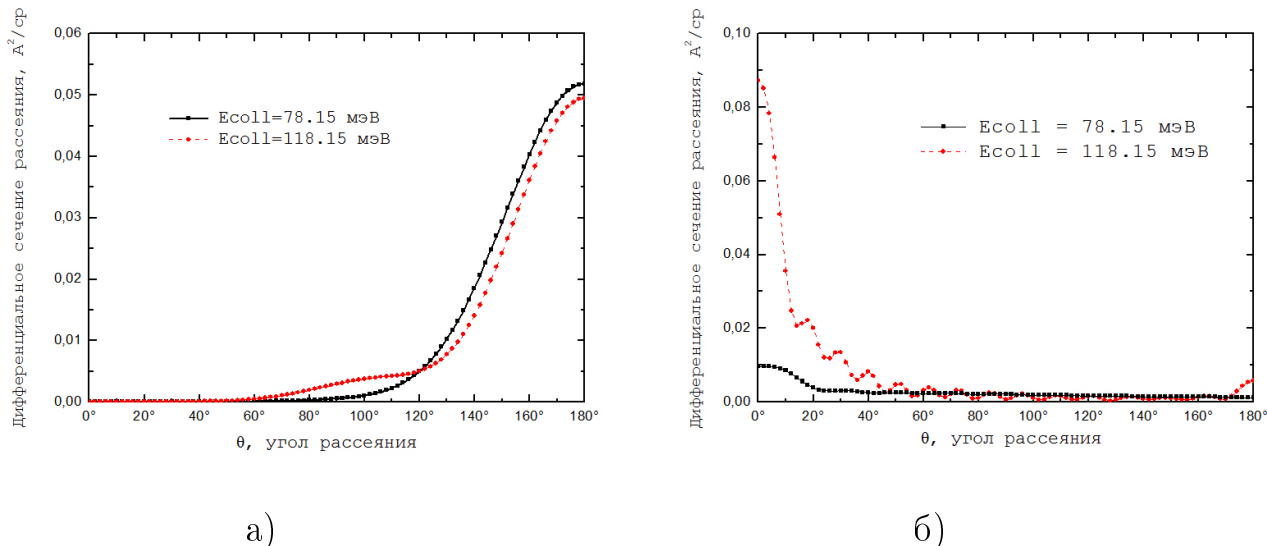


Рис. 2. Дифференциальные сечения для реакции $F + HD$ для случая неполяризованных реагентов при энергиях столкновения 78.15 и 118.15 мэВ: а) канал реакции $F + HD(v_r = 0, j_r = 0) \rightarrow DF(v = 3, j = 2) + H$; б) канал реакции $F + HD(v_r = 0, j_r = 0) \rightarrow HF(v = 3, j = 2) + D$;

ивания угловых моментов молекул DF и HF для случая неполяризованных реагентов. Соответствующие мультиполи состояний для канала $DF + H$ приведены на рисунке 3.

В частности, из рисунка 3а следует, что ориентация угловых моментов в направлении перпендикулярном плоскости реакции при больших углах рассеяния велика и может достигать 60 процентов. Кроме того, из рисунков 3а-3г видно, что зависимости ориентации и выстраивания угловых моментов продуктов реакции, в основном, немонотонно зависят от угла рассеяния.

Также показано, что ориентация и выстраивание угловых моментов молекул-продуктов сильно отличается для различных каналов реакции. Так, в канале $HF + D$ с ростом энергии наблюдаются сильные осцилляции ориентации и выстраивания угловых моментов, вероятно связанные с образованием промежуточного молекулярного комплекса.

В **шестом параграфе** этой главы рассмотрены экспериментальные геометрии для метода резонансно-усиленной двухфотонной ионизации (REMPI 2+1), позволяющие получать информацию об ориентации и выстраивании угловых моментов молекул. Получены выражения для сигнала двухфотонного поглощения циркулярно-поляризованного света, направленного перпендикулярно плоскости реакции. В этом случае интенсивность сигнала зависит от

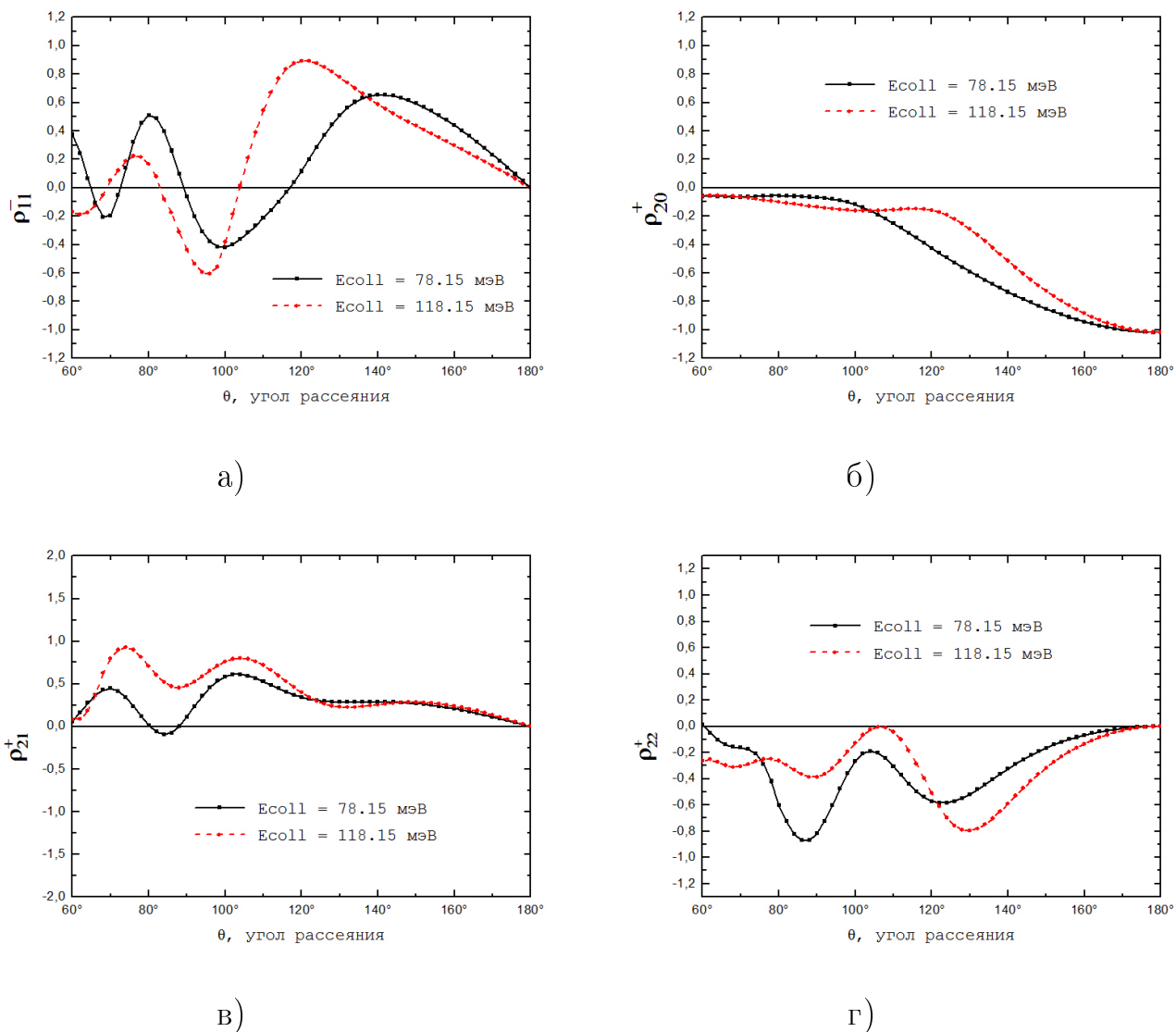


Рис. 3. Угловые зависимости мультиполей состояния для молекул продуктов $DF(v=3, j=2)$ при энергиях столкновения реагентов 78.15, 118.15 мэВ в области углов при которых соответствующие дифференциальные сечения реакции отличны от нуля.

мультиполей ρ_{11} , ρ_{31} , ρ_{33} , описывающих ориентацию угловых моментов. Также были получены выражения для сигнала двухфотонного поглощения линейно-поляризованного света, распространяющегося в плоскости реакции. В этом случае интенсивность сигнала зависит от мультиполей ρ_{20} , ρ_{22} , ρ_{40} , ρ_{42} , ρ_{44} , описывающих выстраивание угловых моментов.

В седьмом параграфе обобщены основные результаты, приведенные в этой главе. Эти результаты опубликованы в работах [A1, A2].

Третья глава посвящена изучению анизотропии распределения угловых моментов молекул, возникающей в результате фотодиссоциации поляри-

зованных по угловому моменту молекулярных ансамблей.

В **первом параграфе** этой главы приведен вывод выражения для мультиполей состояния фотофрагментов $\rho_{Kq_k}(\mathbf{e})$ в зависимости от поляризации диссоциирующего излучения и пространственного распределения угловых моментов исходных молекул:

$$\rho_{Kq_k}(\mathbf{e}) = \frac{\sqrt{2J_0 + 1}}{4\pi\sqrt{2j_A + 1}} \sum_{J_0, \Omega_0} \sum_{J'_0, \Omega'_0} \sum_{K_i, q_i} \sum_{k_d, k_0} \mathbf{c}_{K_i q_i}^K(k_d, k_0) \mathcal{Q}_{K_i q_i}^{k_d k_0}(\mathbf{e}) \delta_{q_k, q_i}, \quad (5)$$

где $\rho_{Kq_k}(\mathbf{e})$ - мультиполи состояния, описывающие поляризацию угловых моментов фотофрагментов, а $\mathbf{c}_{K_i q_i}^K(k_d, k_0)$ - скалярные коэффициенты передачи анизотропии. Ранги K , k_0 , k_d и K_i характеризуют поляризацию угловых моментов фотофрагментов, поляризацию угловых моментов исходных молекул, поляризацию диссоциирующего излучения и полную анизотропию исходной системы, соответственно. Квантовое число $q_k = \Omega_k - \Omega'_k$ является проекцией рангов K и K_i на направление относительного движения фотофрагментов.

Сферический тензор $\mathcal{Q}_{K_i q_i}^{k_d k_0}(\mathbf{e})$ описывает поляризацию диссоциирующего излучения и анизотропию исходного молекулярного ансамбля:

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_{K_i q_i}^{k_d k_0}(\mathbf{e}) &= [E_{k_d}(\mathbf{e}) \otimes \rho_{k_0}(J_0 \Omega_0; J'_0 \Omega'_0)]_{K_i, q_i} \\ &= (2K_i + 1)^{1/2} \sum_{q_d, q_0} (-1)^{k_d - k_0 + q_i} \begin{pmatrix} k_d & k_0 & K_i \\ q_d & q_0 & -q_i \end{pmatrix} \\ &\times E_{k_d q_d}(\mathbf{e}) \rho_{k_0 q_0}(J_0 \Omega_0; J'_0 \Omega'_0), \end{aligned} \quad (6)$$

где выражение в круглых скобках - $3j$ -символ, $E_{k_d q_d}$ - матрица поляризации диссоциирующего излучения, $\rho_{k_0 q_0}(J_0 \Omega_0; J'_0 \Omega'_0)$ - мультиполь состояния исходных молекул. В результате анализа общих выражений для мультиполей состояния фотопродуктов показано, что квантовое число $q_k = q_i$, описывающее когерентность квантовых состояний:

$$q_k = \mu - \mu' + \Omega_0^k - \Omega_0^{k'}, \quad (7)$$

сохраняется в процессе фотодиссоциации. Индексы μ, μ' в выражении (7) - сферические компоненты вектора поляризации диссоциирующего излучения, $\Omega_0^k, \Omega_0^{k'}$ - проекции угловых моментов J_0, J'_0 на ось разлета фотофрагментов \mathbf{k} .

Полученное общее выражение для мультиполей фотопродуктов может быть использовано для описания процесса однофотонной диссоциации вне зависимости от конкретного механизма фотолиза и независимо от типа исходных полиатомных молекул.

Во **втором параграфе** полученное общее выражение (5) анализируется в квазиклассическом приближении для больших значений угловых моментов $J, J', J_0, J'_0 \gg 1$. Показано, что использование квазиклассического приближения позволяет построить явные физические модели, описывающие механизмы фотодиссоциации. В частности, введен классический угол вращения межмолекулярной оси γ и продемонстрировано влияние вращения в различных каналах.

В **третьем параграфе** получены и проанализированы выражения для поляризации угловых моментов фотофрагментов, как функции распределения осей исходных молекул $\omega(\mathbf{n})$, где \mathbf{n} - единичный вектор, характеризующий положение молекулярной оси. Рассмотрен случай отсутствия когерентности между различными электронными состояниями ($\Omega_0 = \Omega'_0$). Показано, что в этом случае поляризация угловых моментов фотофрагментов может быть выражена через коэффициенты $\langle Y_{K_0 Q_0}(\mathbf{n}) \rangle$. При наличии аксиальной симметрии распределения осей исходных молекул, выражение для углового распределения имеет вид разложения по полиномам Лежандра, причем, для больших значений угловых моментов $J_0 \gg 1$, вклад в угловое распределение будут давать только полиномы Лежандра четных степеней.

В **четвертом параграфе** проанализирован частный случай выражения (6) при $K = q_k = 0$, описывающий дифференциальное сечение реакции для фотофрагментов, находящихся в определенном квантовом состоянии $|nj\rangle$, где n - набор дополнительных квантовых чисел, характеризующий электронное состояние фотофрагмента.

В **пятом параграфе** приведены основные результаты этой главы. Эти результаты опубликованы в работе [А3].

Четвертая глава посвящена анализу метода детектирования поляризации угловых моментов молекулярных ансамблей, основанного на комбинационном рассеянии света.

В **первом параграфе** рассмотрен процесс комбинационного рассеяния света анизотропными молекулярными ансамблями. Получено общее кван-

тово-механическое выражение для интенсивности излучения комбинационно рассеянного света в зависимости от матриц поляризации падающего $E_{K_1 Q_1}$ и рассеянного фотонов $E_{K_2 Q_2}$, а также от поляризации угловых моментов молекул, описываемой мультиполями состояния $\rho_{KQ}(J_i, \Omega_i, J'_i, \Omega'_i)$:

$$I = C \sum_{J_i \Omega_i J'_i \Omega'_i} \sum_{J_f \Omega_f} \sum_{K K_1 K_2} S_{K_1 K_2}^K(n_i, J_i, \Omega_i, n'_i, J'_i, \Omega'_i, n_f, \Omega_f, J_f) \times \\ \times (E_{K_2} \circ [\rho_K(J_i, \Omega_i, J'_i, \Omega'_i) \otimes E_{K_1}]_{K_2}), \quad (8)$$

где J_i, J'_i и J_f - полные угловые моменты молекул, находящихся в начальном и конечном квантовом состоянии, Ω_i, Ω'_i и Ω_f - их проекции на молекулярную ось, а n_i и n_f - дополнительные квантовые числа, определяющие электронные состояния молекулы.

Ранги K_1 и K_2 в выражении (8) характеризуют поляризацию падающего и рассеянного фотонов, а ранг K характеризует поляризацию исходных молекул. Параметры $S_{K_1 K_2}^K(n_i, J_i, \Omega_i, n'_i, J'_i, \Omega'_i, n_f, \Omega_f, J_f)$ - коэффициенты, содержащие информацию о динамике поглощения и переизлучения фотонов.

Полученные выражения могут быть использованы для описания экспериментов по детектированию анизотропии угловых моментов молекул при любых направлениях поляризации падающего и рассеянного излучения.

Во **втором параграфе** получены выражения для интенсивности излучения комбинационного рассеяния света в зависимости от углового распределения осей линейных молекул. Показано, что для корректной интерпретации сигнала комбинационного рассеяния света надо учитывать как зависимость от параметра анизотропии $\langle \cos^2 \theta \rangle$ второго ранга, так и от параметра анизотропии $\langle \cos^4 \theta \rangle$ четвертого ранга, где θ - угол между осью молекулы и осью лабораторной системы координат.

В **третьем параграфе** рассмотрены частные случаи общего выражения (8). Так, при детектировании выстраивания угловых моментов, интенсивность излучения комбинационного рассеяния, может быть представлена через комбинацию интенсивностей линейно поляризованного излучения:

$$\frac{I_{ZZ} - I_{XX}}{I_{ZZ} + 2I_{XX}} \approx \frac{Q_2(0)}{2Q_0(0)} \langle P_2(\cos \theta) \rangle + \frac{5Q_4(0)}{24Q_0(0)} \langle P_4(\cos \theta) \rangle \quad (9)$$

где I_{ZZ} и I_{XX} - интенсивности излучения комбинационного рассеяния для поляризаций падающего и рассеянного фотонов, направленных вдоль осей Z и

X лабораторной системы координат, а параметры $Q_0(0)$, $Q_2(0)$, $Q_4(0)$ - факторы силы линий.

Кроме того, в этом параграфе приведены выражения, связывающие скалярные коэффициенты $S_{K_1 K_2}^K$ с коэффициентами используемыми другими авторами [18]. Также предложена геометрия эксперимента, позволяющая получать сигнал, зависящий только от средних значений $\langle \cos^2 \theta \rangle$, $\langle \cos^4 \theta \rangle$ и не зависящий от факторов силы линий.

В **четвертом параграфе** приведены основные результаты этой главы, которые опубликованы в работе [A4].

В **Заключении** приводятся основные результаты работы полученные впервые.

Основные полученные результаты

1. Рассчитаны и проанализированы дифференциальные сечения и поляризационные моменты первого и второго рангов, характеризующие ориентацию и выстраивание угловых моментов продуктов реакций $Li + HF$ и $F + HD$. Полученные дифференциальные сечения для реакций $Li + HF$ и $F + HD$ хорошо согласуются с результатами экспериментов проведенных другими исследователями. Показано, что механизм переноса электрона в реакции $Li + HF$ с последующей диссоциацией образующегося реакционного комплекса приводит к заселенности высоковозбужденных вращательных уровней молекул LiF с поляризацией угловых моментов в направлении, перпендикулярном плоскости реакции. Для реакции $F + HD$ показано, что анизотропия распределения угловых моментов продуктов реакции определяется конкретным изотопическим каналом реакции, например, для канала реакции $D + HF$, характеризующегося рассеянием вперед, образование промежуточного молекулярного комплекса приводит к тому, что основной вклад в сечение дает рассеяние на малые углы в интервале от 0 до 30 градусов, а ориентация углового момента в направлении перпендикулярном плоскости рассеяния сильно осциллирует, как функция угла рассеяния. Получены выражения для сигналов для частных геометрий эксперимента по детектированию поляризации угловых моментов продуктов реакции.

2. Получены общие выражения, описывающие поляризацию угловых моментов фотофрагментов, образующихся в результате фотолиза двух- и полиатомных молекул. Эти выражения содержат набор *коэффициентов передачи*

анизотропии $c_{K_i q_i}^K(k_d, k_0)$, которые могут быть как непосредственно определены из эксперимента, так и рассчитаны на основе квантово-механической теории. В результате анализа этих общих выражений, было обнаружено, что квантовое число q_k , характеризующее когерентность квантовых состояний, сохраняется в процессе реакции фотолиза независимо от механизма реакции.

3. Получены общие выражения для интенсивности излучения комбинационного рассеяния в зависимости от пространственного распределения угловых моментов исследуемых молекул и от угловых распределений осей этих молекул. В результате анализа этих выражений было показано, что сигнал комбинационного рассеяния зависит от двух параметров анизотропии $\langle \cos^2 \theta \rangle$ и $\langle \cos^4 \theta \rangle$. Предложены экспериментальные геометрии для метода комбинационного рассеяния, позволяющие извлекать информацию об угловых распределениях осей молекул.

Список публикаций

A1. Красильников М.Б., Васютинский О.С., Roncero O. // Химическая физика. 2013. Т. 32(1). С. 1-9.

A2. Красильников М.Б., Васютинский О.С., De Fazio D. и др. // Химическая физика. 2012. Т. 31(5). С. 1-8.

A3. Krasilnikov M.B., Kuznetsov V.V., Suits A.G., Vasyutinskii O.S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. Vol. 13. Pp. 8163 - 8174.

A4. Красильников М.Б., Рождественский О.И., Смолин А.Г., Васютинский О.С. // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 109(4) С. 534 - 541.

Цитированная литература

1. Blum K. Density Matrix Theory and Applications, 2nd edition. Plenum, New York, 1996.
2. Happer W. // Rev. Mod. Phys. 1972. Vol. 44. P. 169.
3. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. Ленинград: Наука, 1975.

4. Case D. E., Herschbach D. R. // *Mol. Phys.* 1975. Vol. 30. Pp. 1537–1564.
5. de Miranda M. P., Clary D. C. // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 106. Pp. 4509–4521.
6. Васютинский О.С. // *Письма в ЖЭТФ.* 1980. Т. 31. С. 457–459.
7. Васютинский О.С. // *ЖЭТФ.* 1981. Т. 81. С. 1608–1620.
8. Loesch H., Stenzel E., Wüstenbecker B. // *J. Chem. Phys.* 1991. Vol. 95. P. 3841.
9. Kuznetsov V. V., Vasyutinskii O. S. // *J. Chem. Phys.* 2005. Vol. 123. P. 034307.
10. Kuznetsov V. V., Shternin P. S., Vasyutinskii O. S. // *J. Chem. Phys.* 2009. Vol. 130. P. 134312.
11. Shternin P. S., Vasyutinskii O. S. // *J. Chem. Phys.* 2008. Vol. 128. P. 194314.
12. Renard V., Renard M., Guerrin S. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 90. P. 15.
13. Renard V., Renard M., Rouzee A. et al. // *Phys. Rev.* 2004. Vol. A70. P. 033420.
14. Suits A. G., Vasyutinskii O. S. Imaging Atomic Orbital Polarization in Photodissociation // *Chem. Rev.* 2008. Vol. 108. Pp. 3706–3746.
15. Chichinin A. I., Shternin P., Gödecke N. et al. // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 125. P. 034310.
16. Balint-Kurti G., Vasyutinskii O. S. // *J. Phys. Chem. A.* 2009. Vol. 113. P. 14281.
17. S.-H. Lee, Dong F., Liu K. // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 125. P. 133106.
18. Сущинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. Москва: Наука, 1969.