

СЕЛЕКТИВНАЯ ФОТОДИССОЦИАЦИЯ И ФОТОИОНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛ: ОПТИМИЗАЦИОННЫЕ МОДЕЛИ

И.М.Шпинарева

Одесский политехнический университет, п/я 116, Odessa-9, 65009
e-mail: glushkov@paco.net

Сформулирована многоуровневая оптимизационная модель для определения оптимальной формы соответствующего лазерного импульса с целью достижения максимальной эффективности лазерного воздействия в процессе селективной фотоионизации (фотодиссоциации) молекул.

В последние годы значительное внимание уделяется теоретическому и экспериментальному изучению процессов многоступенчатого и многофотонного возбуждения, ионизации, а также фотодиссоциации в атомах и молекулах [1–10]. И хотя многие из искомым фотопроцессов достаточно адекватно, по крайней мере, на качественном уровне описываются упрощенными моделями (см.[1]), тем не менее полная, последовательная количественная теория этих процессов еще отсутствует. Новым перспективным направлением лазерной фотофизики и фотохимии представляется круг задач оптимизации процессов лазерного воздействия и развитие соответствующих оптимизационных моделей. Данная работа продолжает исследования автора, связанные с разработкой новых подходов к расчету оптимальных схем метода селективной фотоионизации и фотодиссоциации молекул в поле импульсного лазерного излучения с использованием аппарата теории оптимального управления и оптимальных лазерных воздействий. В данной работе сформулирована многоуровневая оптимизационная модель для определения эффективной формы соответствующего лазерного импульса с целью достижения максимальной эффективности лазерного воздействия в процессе селективной фотоионизации (фотодиссоциации) молекул [6, 7].

В отличие от процесса селективной фотоионизации атомов лазерным излучением, построение и численная реализация оптимизированных моделей процессов лазерного воздействия на молекулы и, в частности, процессов многофотонного возбуждения и диссоциации молекул в поле импульсного лазерного ИК излучения относится к числу крайне актуальных, однако до сих пор практически совсем не решенных задач современной лазерной фотофизики и фотохимии. Большинство задач целенаправленного воздействия мощных лазерных полей и источников высокоэнергетических частиц на молекулярные газы более менее адекватно описываются многоуровневыми моделями, что приводит к необходимости рассмотрения систем дифференциальных уравнений большой размерности или дифференциальных уравнений в частных производных типа Фоккера-Планка [1, 6, 7, 10]:

$$\partial f / \partial t = L_{RT} + L_u(f) \quad (1)$$

где f - плотность молекул на выбранном колебательном уровне, имеющих в момент времени t вращательную энергию x ; $L_{RT}, L_u(f)$ -операторы, описывающие RT релаксацию и воздействие внешнего воздействия соответственно. Пусть в начальный момент времени имеется некоторое начальное распределение $f(x,0)$, а при $t>0$ система возбуждается резонансным ла-

зерным полем с частотой, резонансной вращательному переходу $x_1 \rightarrow x_2$. В качестве управления, аналогично [10], рассматривается частота возбуждающего поля. Требуется максимизировать число молекулярных частиц в наперед заданном интервале вращательных энергий путем выбора функции $u(t)$. Для оценки эффективности воздействия рассматривается функционал качества, характеризующий распределение молекул по вращательным энергиям к моменту времени t_1 :

$$Y(u) = \int_0^R f(x, t_1; u) h(x) dx \quad (2)$$

Здесь $h(x)$ – некоторая функция, соответствующая требуемой форме конечного распределения f . Операторы $L_{RT}, L_u(f)$ можно определить следующим образом [1,7]:

$$L_{RT}(f) = \partial^2 f / \partial x^2 + \partial f / \partial x, \quad (3)$$

$$L_u = I(x, t) u(t) (f(x_2, t) - f(x_1, t))$$

В отличие от [10], мы считаем целесообразным учет реальной формы лазерного импульса [7]. Как показали экспериментальные исследования процесса многофотонного возбуждения и диссоциации ряда молекул (см.[1]), разумной аппроксимацией для искомого импульса является следующая:

$$I(t) \sim \left(\begin{array}{l} \Phi_1 / \tau_1, \dots, \dots, 0 < t < \tau_1, \\ 2\Phi_2 / \tau_2 [1 - ((t - \tau_1) / \tau_2)], \tau_1 < t < \tau_1 + \tau_2 < t_1 \end{array} \right) \quad (4)$$

Численные параметры в приведенной формуле приведены в [1]. В принципе, постановка задачи в виде определения оптимальной формы соответствующего лазерного импульса с целью достижения максимальной эффективности лазерного воздействия представляется целесообразной и важной. С учетом сказанного можно записать следующую краевую задачу:

$$\begin{aligned} \partial f / \partial t &= \partial^2 f / \partial x^2 + \partial f / \partial x + \\ &+ I(x, t) u(t) (f(x_2, t) - f(x_1, t)) \end{aligned} \quad (5)$$

$$f(x, 0) = f_0(x), \dots, \dots, 0 < x < R,$$

$$\partial f / \partial x + f |_{x=0, R} = 0, \dots, 0 < t < t_1$$

Сопряженная к (5) задача будет иметь вид:

$$\begin{aligned} \partial \Psi / \partial t &= -\partial^2 \Psi / \partial x^2 + \partial \Psi / \partial x + \\ &+ I(x, t) u(t) (\Psi(x_2, t) - \Psi(x_1, t)) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\Psi(x, 0) = h(x), \dots, \dots, 0 < x < R,$$

$$\partial \Psi / \partial x |_{x=0, R} = 0, \dots, \dots, 0 < t < t_1$$

Используя сопряженную задачу, далее можно выписать выражение для производных функционала (2) и с их помощью выписать необходимое условие оптимальности (см.[7,10]): если (x_1^*, x_2^*) – оптимальное управление в задаче (5), а $f^*(x, t), \Psi^*(x, t)$ – соответствующие ему решения (5), (6), то для любых x_1, x_2 из отрезка $[0, R]$:

$$\begin{aligned} Y_{x_1}(x_1^*, x_2^*, f^*, \Psi^*) (x_1 - x_1^*) + \\ + Y_{x_2}(x_1^*, x_2^*, f^*, \Psi^*) (x_2 - x_2^*) \leq 0 \end{aligned} \quad (7)$$

Численное тестирование оптимизационной модели проводилась применительно к молекуле HCl ($T=300$ K, $R=25$; см. значения параметров в [10]). На рис.1 приведена зависимость (числа частиц)

$$\text{функционала } I(u) = \int_0^R f(x, t_1; x_1, x_2) h(x) dx$$

(h -функция, соответствующая требуемой форме конечного распределения $f(x, t, u)$, т.е. плотности молекул на выбранном колебательном уровне, имеющем в момент времени t вращательную энергию x ; $x \in [0, R]$) в интервале энергий $x \in [15, 21]$ (в единицах kT) от x_1 и длины волны лазерного излучения, соответствующего вращательному переходу $x_1 \rightarrow x_2$. Отметим, что полученные нами данные количественно отличаются от аналогичных

результатов работы [10], хотя качественная корреляция имеет место.

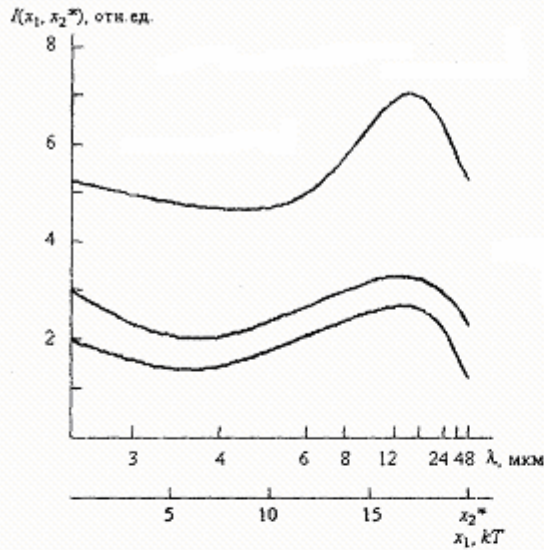


Рис.1. Зависимость числа частиц I от x_1 и длины волны лазерного излучения при значениях $t_1 = 2, 4, 6$ (в единицах τ_R).

Очевидно, что необходимым условием наилучшего соответствия расчета имеющимся экспериментальным данным является использование более реалистичной аппроксимации формы лазерного импульса. Кроме основного состояния с полем могут эффективно взаимодействовать термически возбужденные колебательные уровни с относительной населенностью f_{vib} (для них $f = f_{vib} \cdot f_{rot}$, где f_{rot} – соответствующая доля резонансно взаимодействующих с излучением вращательных уровней). Такое уточнение может количественно изменить результаты. Наконец, отметим, что для процесса многофотонной диссоциации молекул в среде буферного газа при больших давлениях буфера будет сказываться влияние V-T релаксации.

Литература

1. В.С.Летохов. *Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах.* (Наука, Москва, 1997).
2. И.В.Краснов, Н.Я.Шапарев, И.Шкедов. *Оптимальные лазерные воздействия* (Наука, Новосибирск, 1993).
3. Н.В.Карлов, А.И.Орлов, Ю.Н.Петров, А.М.Прохоров, *Изв. АН СССР. Сер. Физика.* **49**, 500 (1985).
4. L.N.Ivanov, V.S.Letokhov, *Quant.Electr.* **2**, 585 (1975).
5. A.V.Glushkov, L.N. Ivanov, *J. Phys. B.* **26**, L376 (1993).
6. S.V.Ambrosov, I.M.Shpinareva, in: *Proc. 32nd Europhysics Conference EGAS (LAN, Vilnius, 2000)*, p.197.
7. I.M.Shpinareva, in: *Proc. 5th European Workshop "Quantum Systems in Physics and Chemistry"* (Univ.Uppsala, Uppsala, 2000), p.137.
8. S.V.Ambrosov, *Photoelectronics.* **10**, 33 (2001).
9. A.Glushkov, S.Ambrosov, S.Malinovskaya, *J. Techn. Phys.* **38**, 215 (1997).
10. В.Я.Панченко, А.Ю.Толстошеин, *Химическая физика.* **16**, 16 (1997).

SELECTIVE PHOTODISSOCIATION AND PHOTOIONIZATION OF MOLECULES : OPTIMIZED MODELS

I.M.Shpinareva

Odesa Polytechnical University, P.O.Box 108, Odesa-9, 65009;
e-mail: glushkov@paco.net

A new multi-level optimized model for determination of the optimal form of laser pulse to achieve maximal effectiveness of laser action in process of selective photoionization (photodissociation) of molecules is proposed.