

От диссоциации до кулоновского взрыва: динамика фрагментации молекулы воды

Е.В. Грызлова

А.В. Бибииков, С.Н. Юдин,

М.М. Попова, М.Д. Киселев, А.Н. Грум-Гржимайло

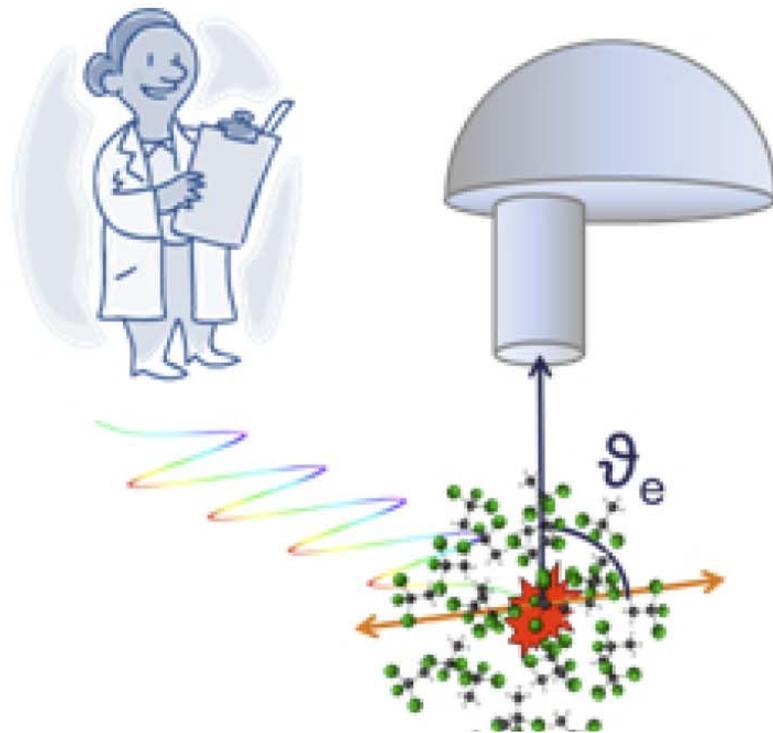


29 мая 2025, Москва, Россия
Семинар ОЭПВАЯ НИИЯФ МГУ

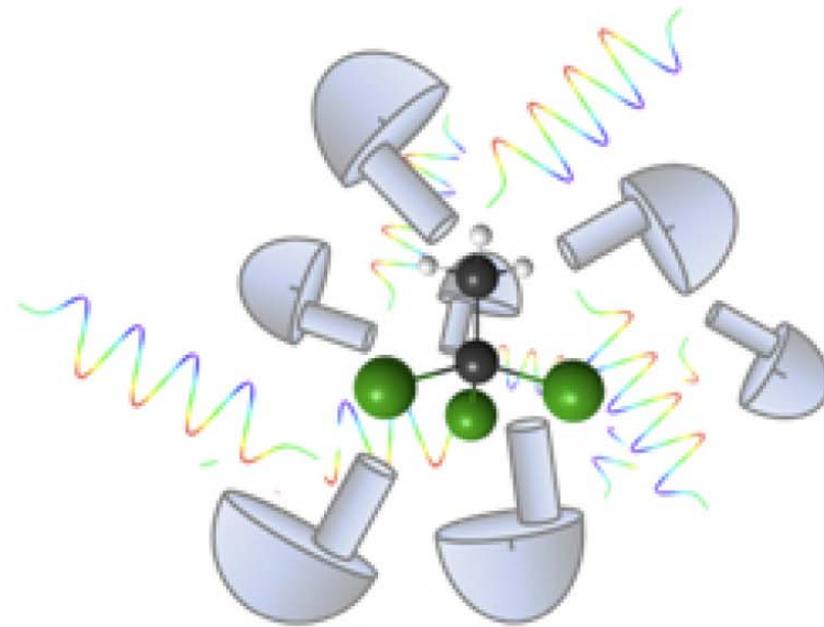
Угловые распределения при ионизации молекул

The experiment

(a) seen by the scientist

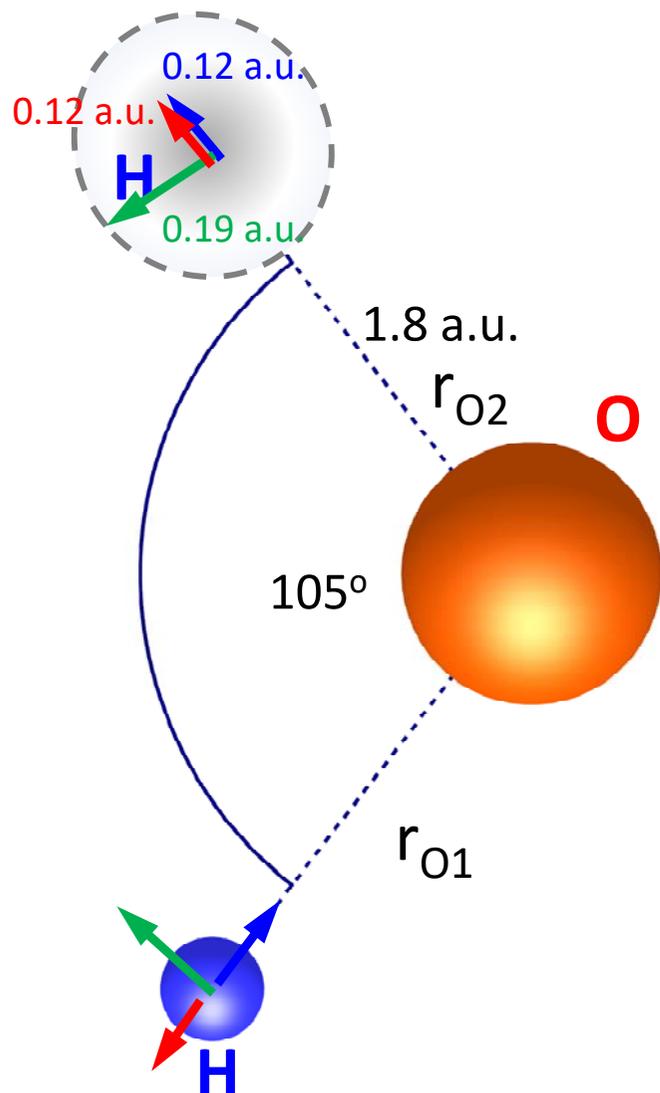


(b) seen by the molecule



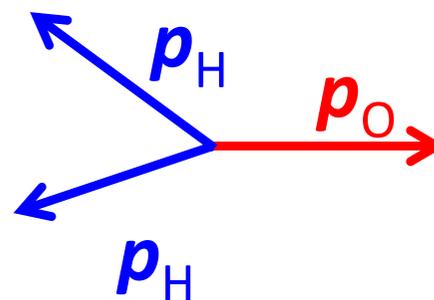
fixed-in-space molecules

Эксперимент [PRX 11, 041044, 2021]



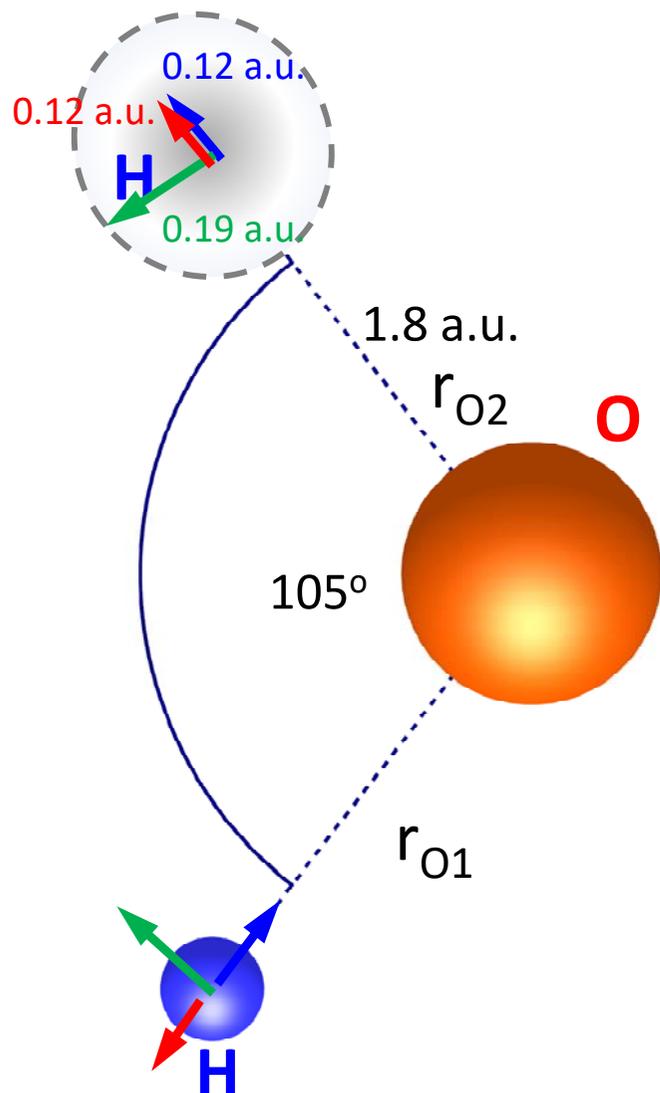
Облучение молекулы воды высокочастотным электромагнитным полем (1 КэВ).

Регистрация иона кислорода и водородов (протонов) на совпадение и представлялись в виде диаграмм Ньютона



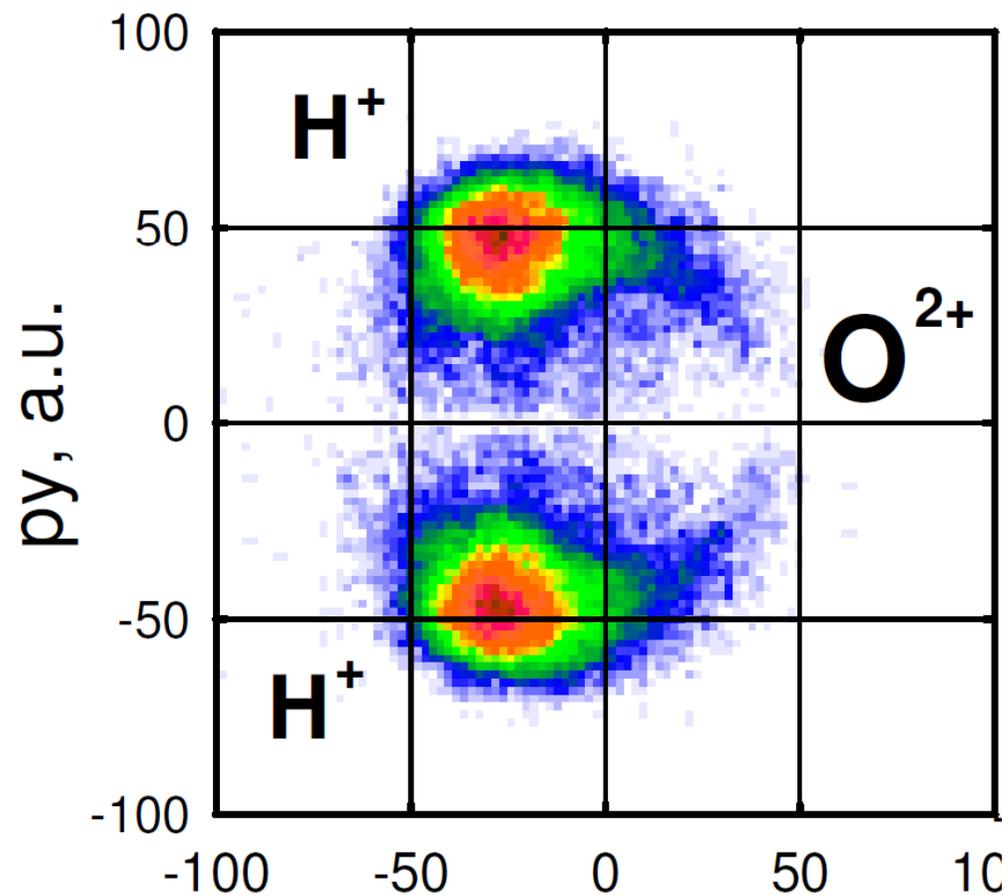
EuXFEL,
cold-target recoil-ion momentumspectroscopy (COLTRIMS)

Эксперимент [PRX 11, 041044, 2021]

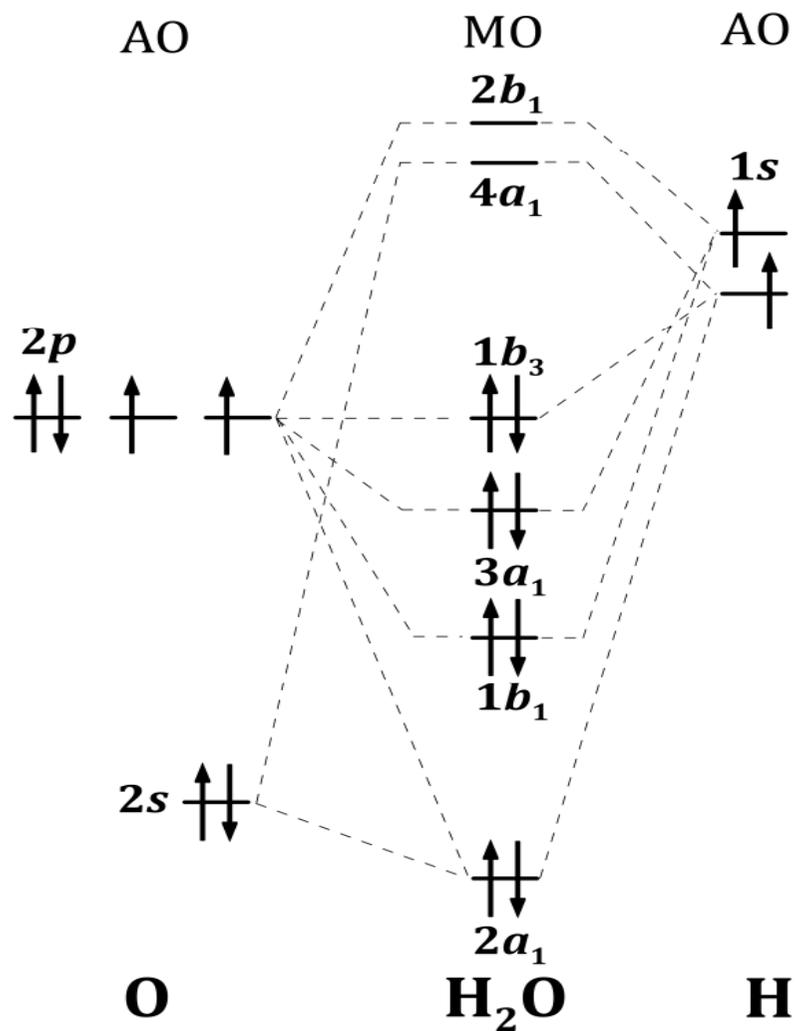


Облучение молекулы воды высокочастотным электромагнитным полем (1 КэВ).

Регистрация иона кислорода и водородов (протонов) на совпадение и представлялись в виде диаграмм Ньютона

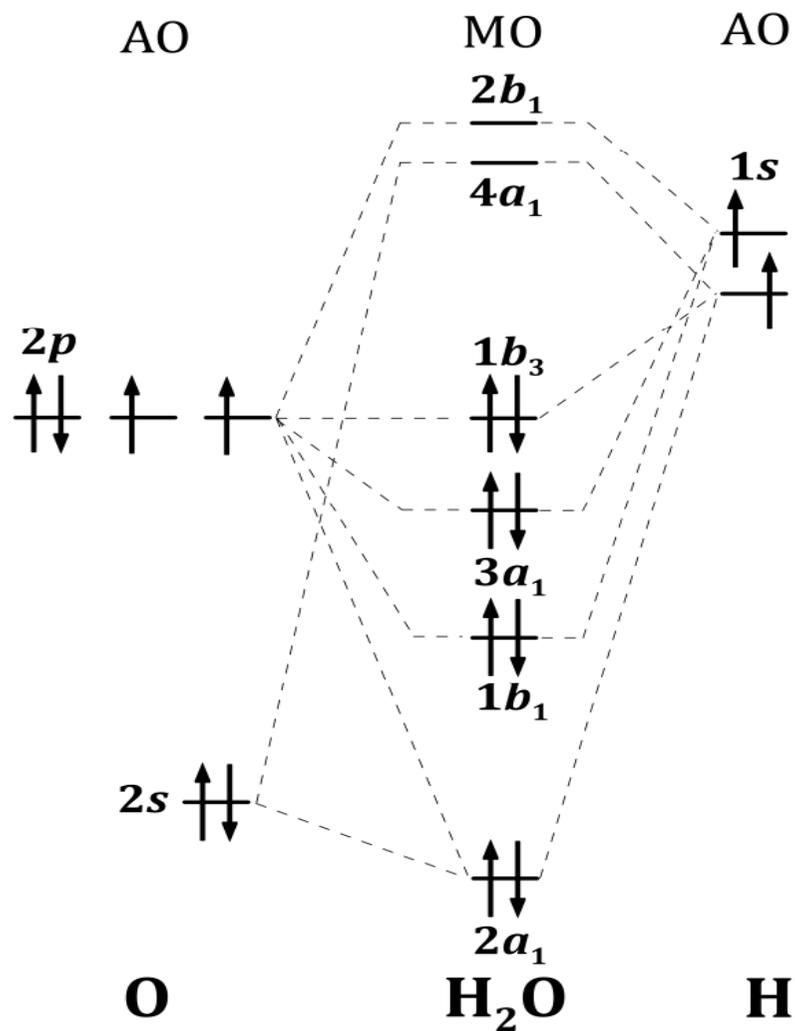


Конфигурация молекулы воды



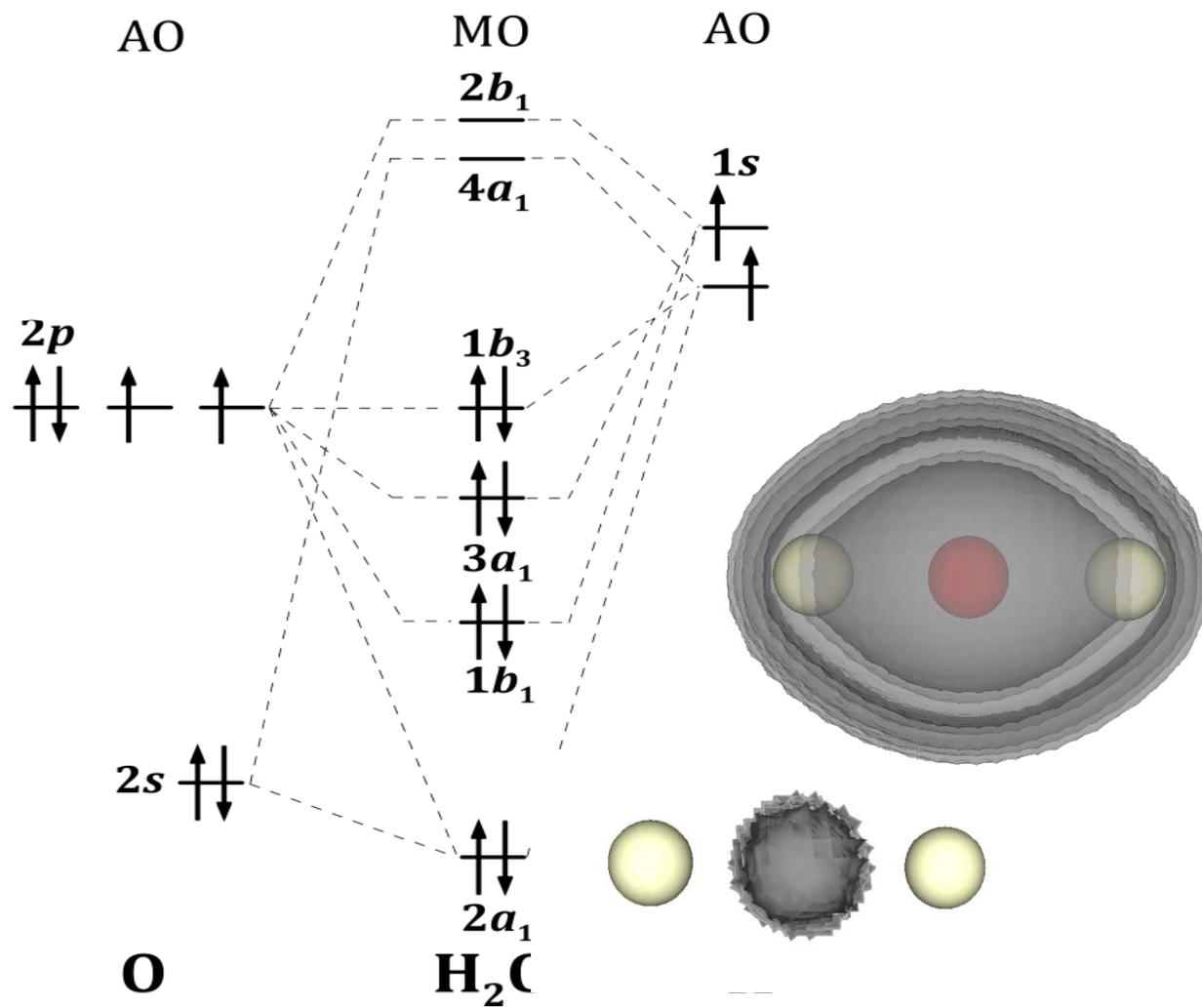
Объект	Конфигурация	Потенциал ионизации оболочки, Ry		
		2p	2s	1s
H ₂ O	Основное состояние	0.92	2.37	39.67
H ₂ O(z=+1)	Основное состояние	2.13	3.4	41.2
HO		0.95	2.5	39.55
O	1s ² 2s ² 2p ⁴	1.04	2.14	39.46
O ⁺	1s ² 2s ² 2p ³	2.27	3.38	40.99
	1s ² 2s ¹ 2p ⁴	2.26	3.37	40.96
	1s ¹ 2s ² 2p ⁴	2.65	3.71	45.15

Конфигурация молекулы воды



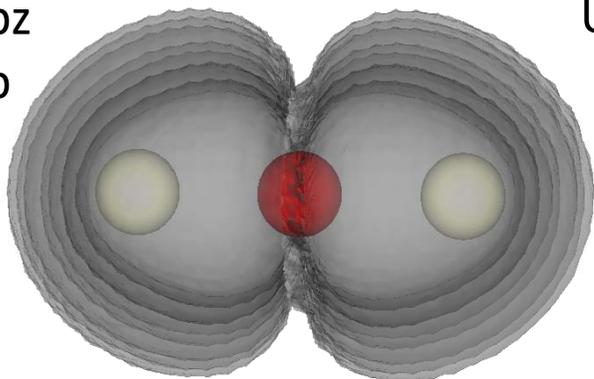
Объект	Конфигурация	Потенциал ионизации 2p оболочки, Ry	Потенциал ионизации 2s оболочки, Ry	Потенциал ионизации 1s оболочки, Ry
H_2O	Основное состояние	0.92	2.366	39.67
$\text{H}_2\text{O}(z=+1)$	Основное состояние	2.13	3.4	41.2
HO		0.95	2.5	39.55
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	1.04127	2.14444	39.45738
O^+	$1s^2 2s^2 2p^3$	2.26655	3.37679	40.99051
	$1s^2 2s^1 2p^4$	2.26024	3.37251	40.96075
	$1s^1 2s^2 2p^4$	2.64957	3.70696	45.14613

Конфигурация молекулы воды

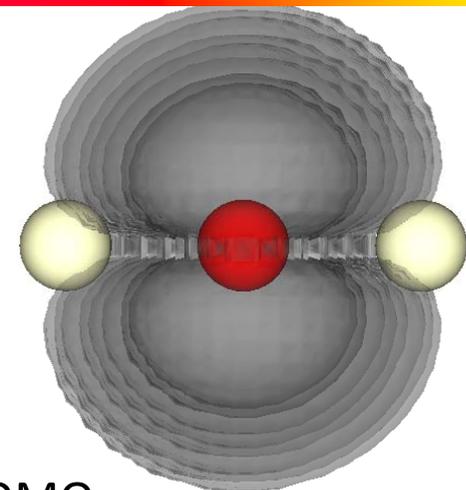
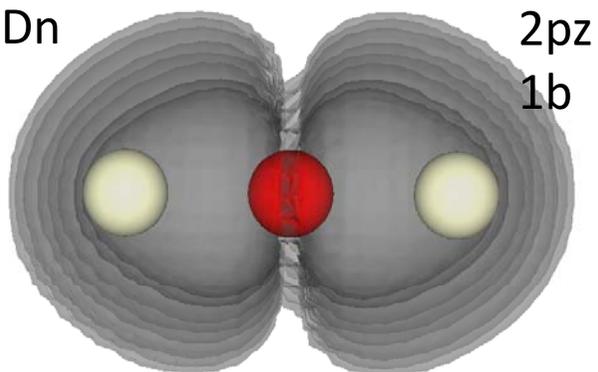


Орбитали H_2O^{++} $S=1$

2pz
1b

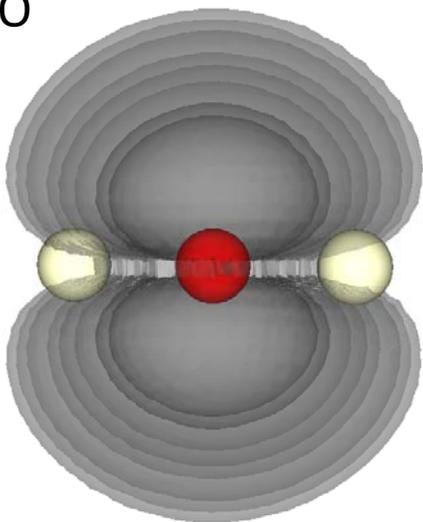


Up Dn

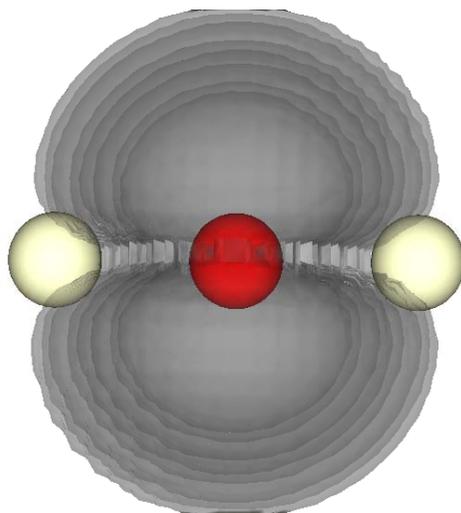


2py

LUMO



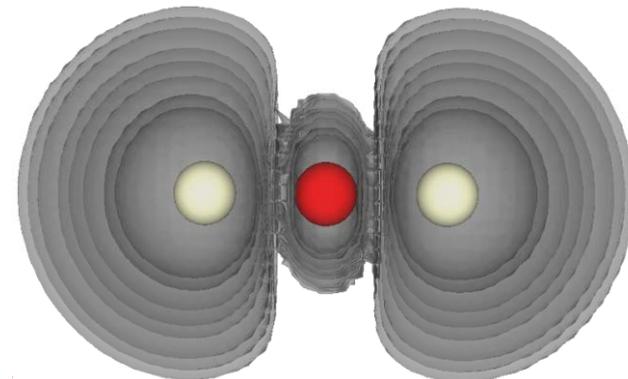
HOMO



2px

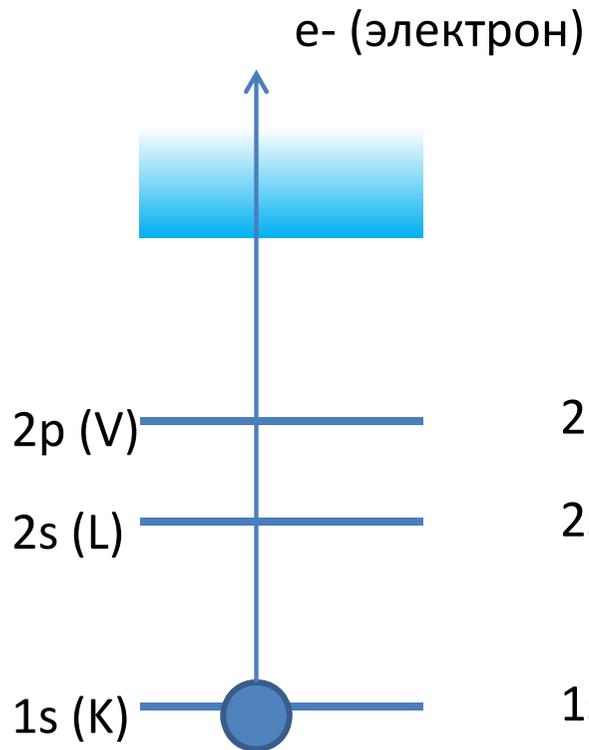


LUMO

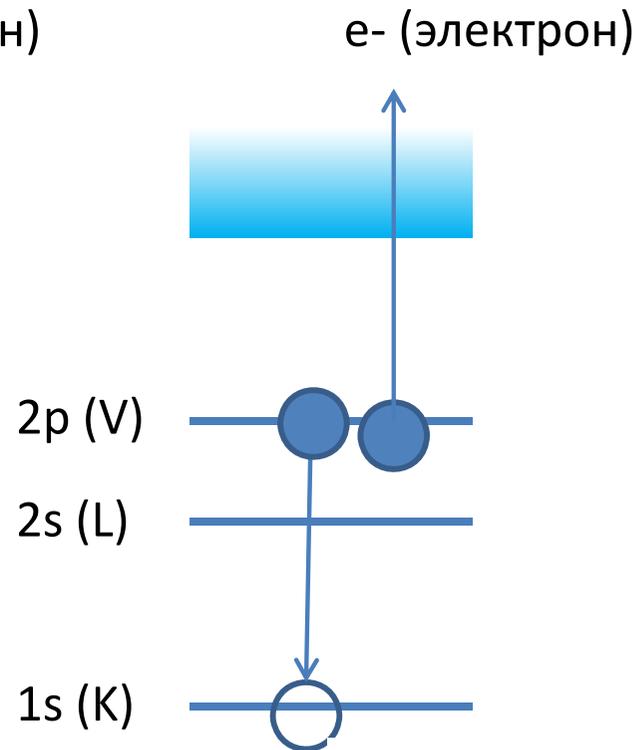


Процессы, изменяющие зарядовую конфигурацию

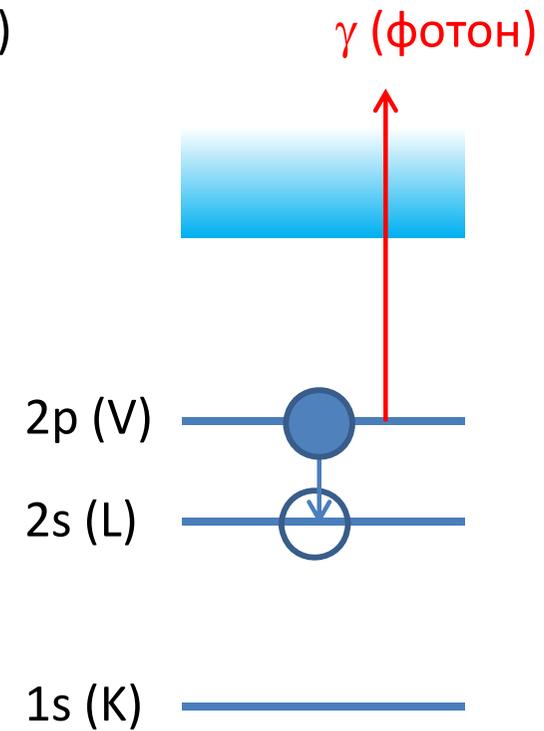
Фотоионизация



Оже-распад



Флуоресценция



Скорости всех процессов
растут с ростом заряда иона

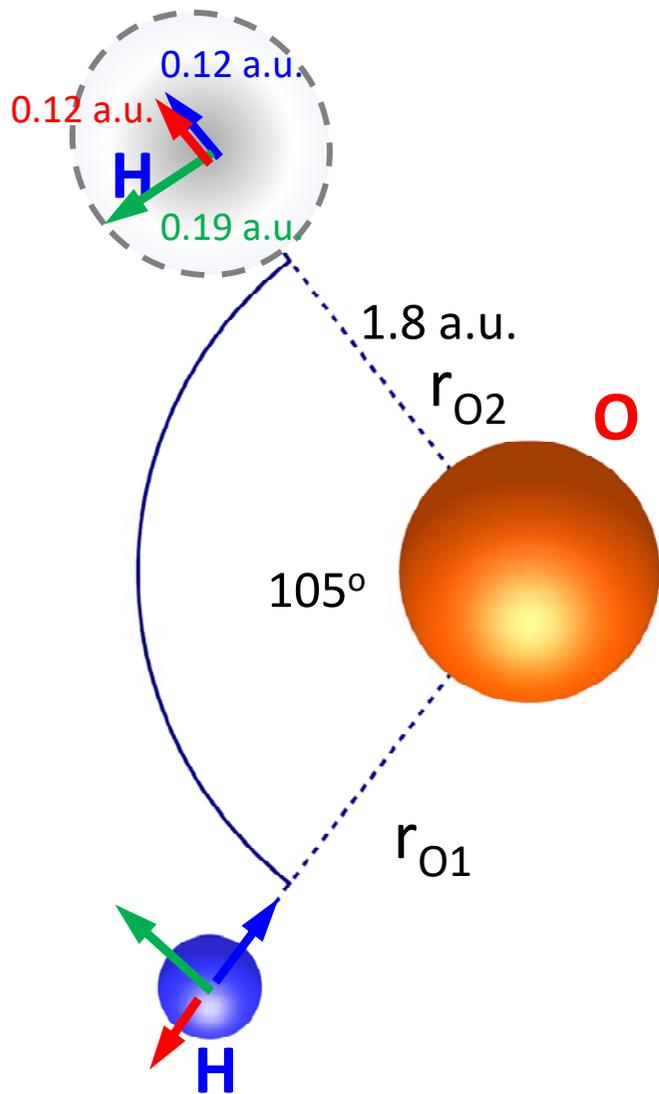
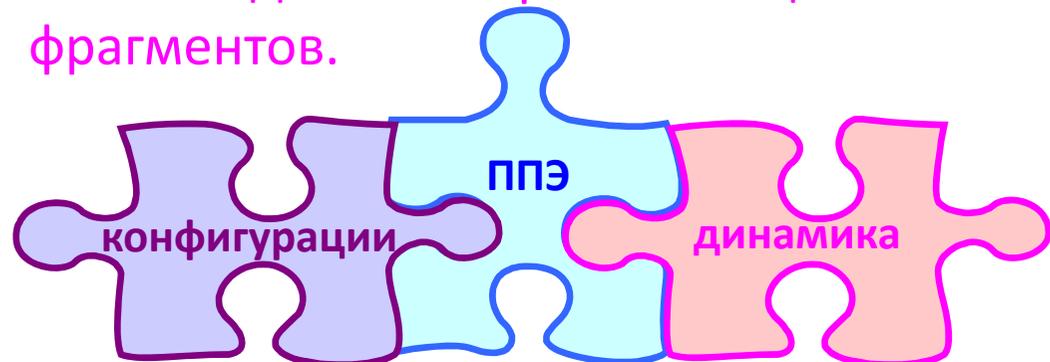
Постановка задачи

Облучение молекулы воды высокочастотным электромагнитным полем и регистрация протонов (ионов водорода) и ионов кислорода на совпадение

✓ Расчет скоростей всех переходов, возможных для нейтральной молекулы воды и молекулярных ионов, а также ионов кислорода до состояния O^{8+} : Оже-распады, фотоионизация и флуоресценция.

✓ Расчет поверхностей потенциальной энергии для исследования изменения геометрии молекулы

✓ Расчет динамики разлетающихся фрагментов.



Уравнения движения

Движение частицы в потенциале

$$\frac{d\mathbf{p}_1}{dt} = -\partial_{r_{01}} \mathcal{P} \frac{\mathbf{r}_{01}}{r_{01}} - \partial_f \mathcal{P} \left(\frac{\mathbf{r}_{02}}{r_{01} r_{02}} - f \frac{\mathbf{r}_{01}}{r_{01}^2} \right),$$

$$\frac{d\mathbf{p}_2}{dt} = -\partial_{r_{02}} \mathcal{P} \frac{\mathbf{r}_{02}}{r_{02}} - \partial_f \mathcal{P} \left(\frac{\mathbf{r}_{01}}{r_{01} r_{02}} - f \frac{\mathbf{r}_{02}}{r_{02}^2} \right),$$

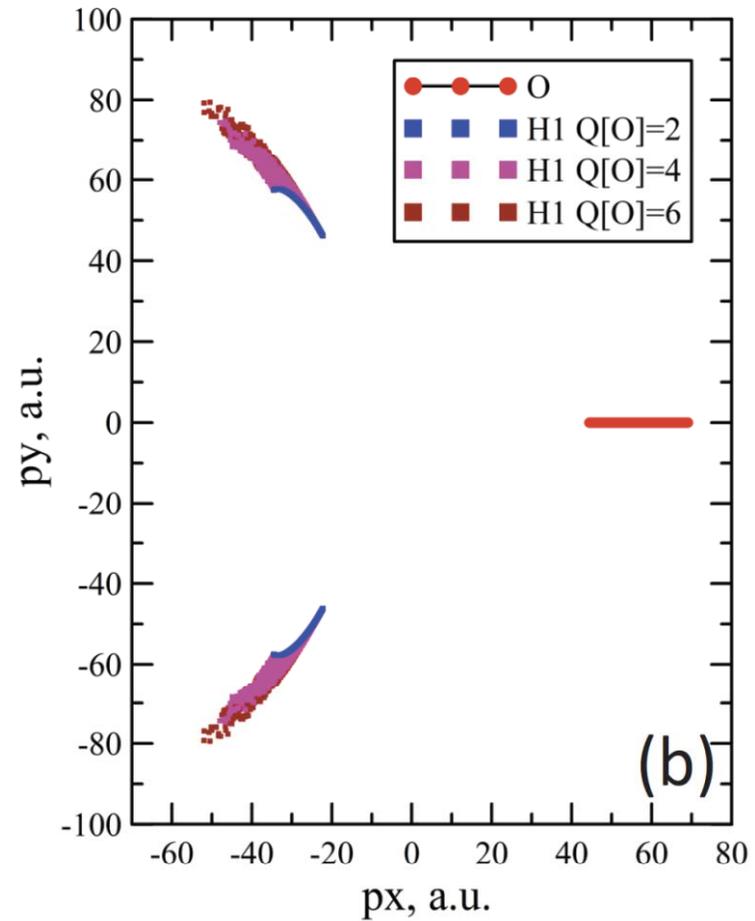
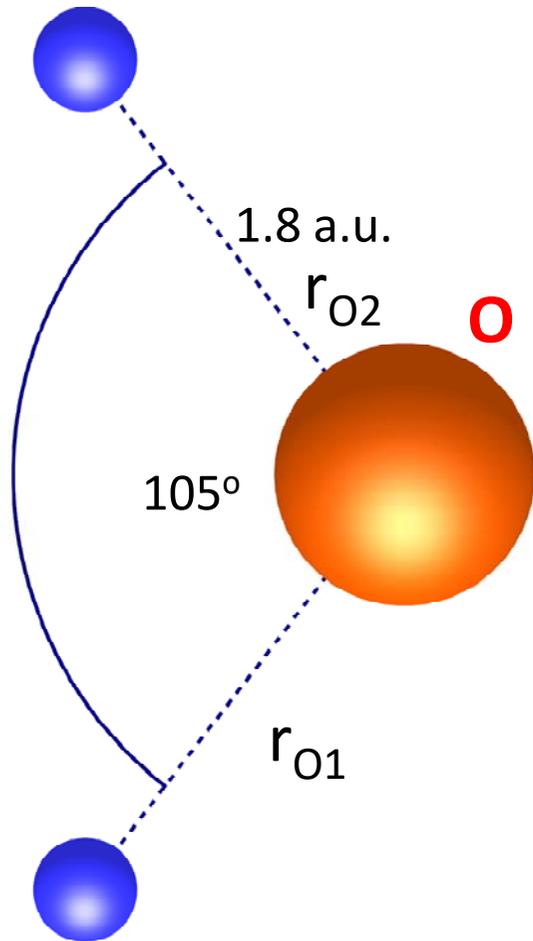
$$\frac{d\mathbf{p}_0}{dt} = -\frac{d\mathbf{p}_1}{dt} - \frac{d\mathbf{p}_2}{dt}.$$

Потенциал

$$\mathcal{P} = V(r_{01}, r_{02}, f),$$

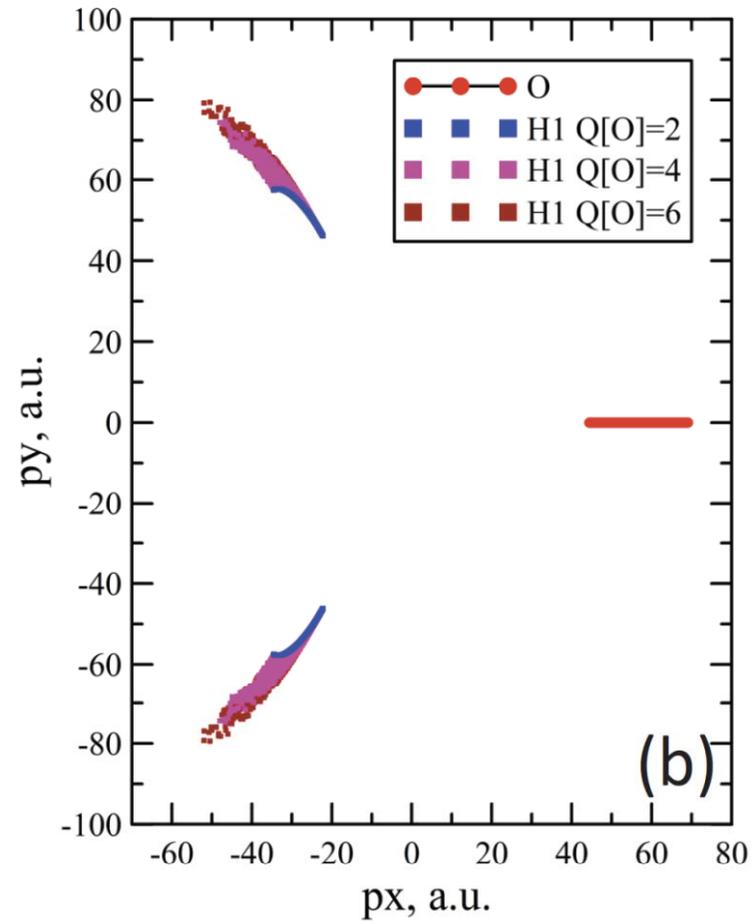
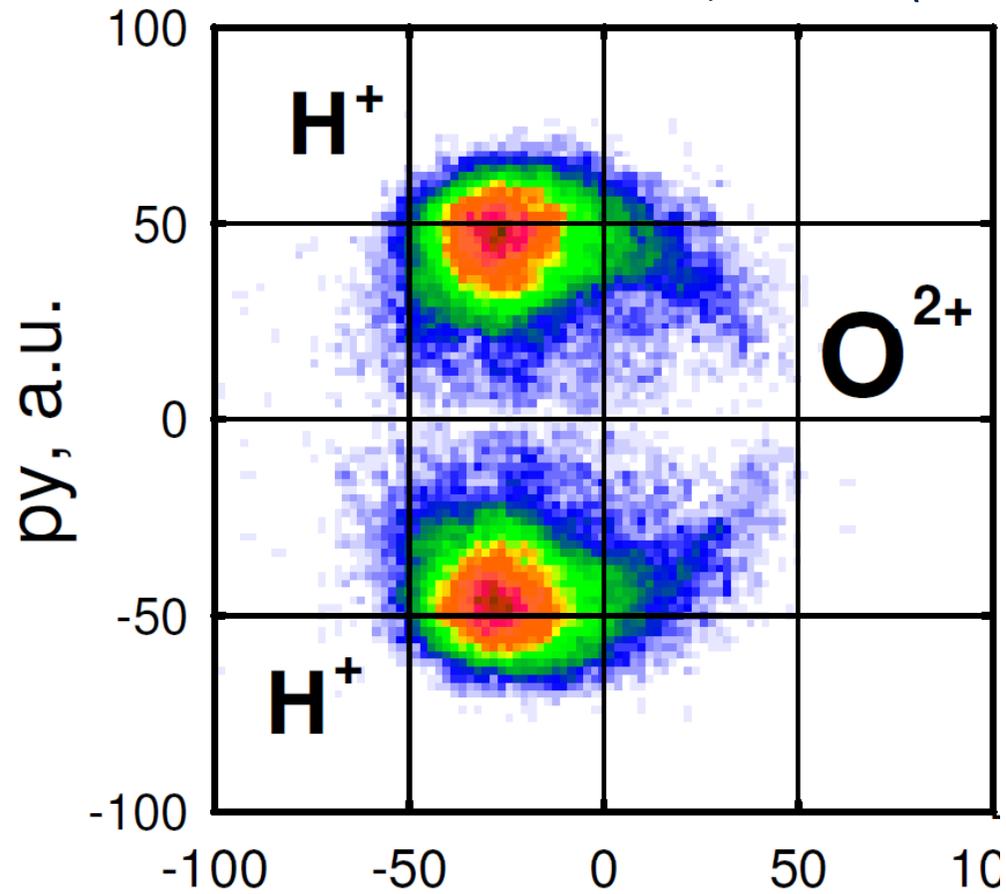
$$f = \cos \theta = \frac{(\mathbf{r}_{01} \cdot \mathbf{r}_{02})}{r_{01} r_{02}}.$$

Результат для кулоновского взрыва



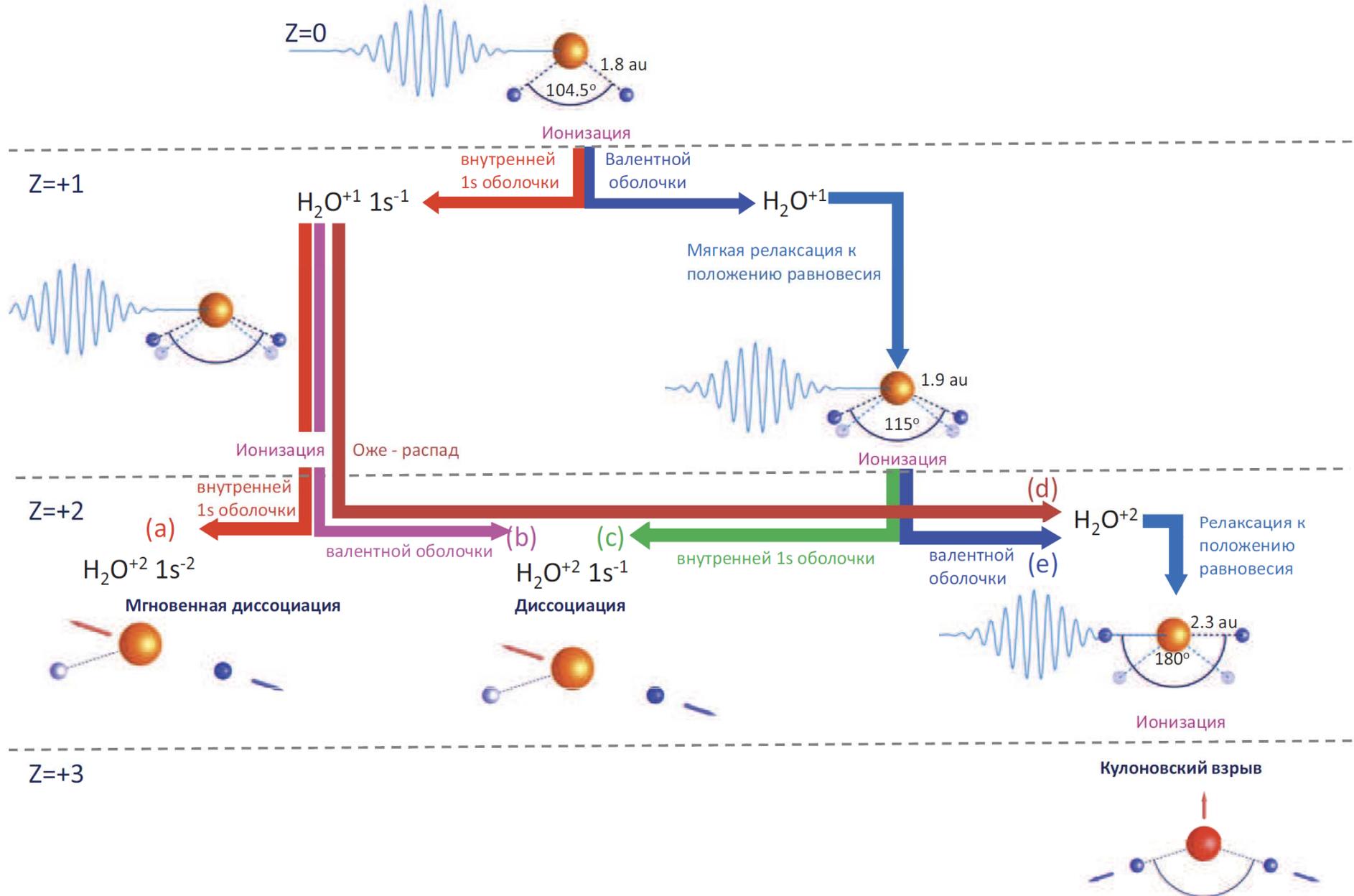
Результат для кулоновского взрыва

T. Jahnke et al. PRX 11, 041044 (2021)

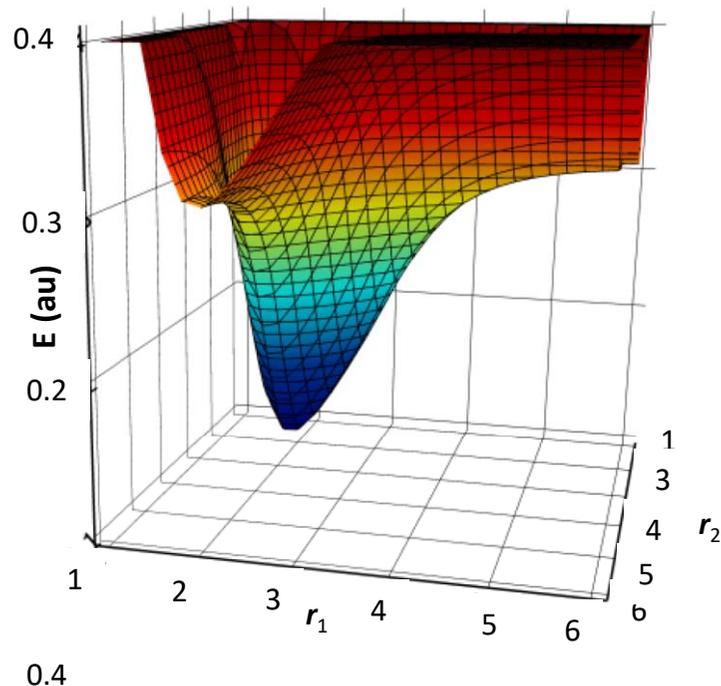


Постановка задачи

Эволюция молекулы воды



Расчеты ППЭ



Расчеты ППЭ с использованием оригинальной программы, апробированной на расчетах кристаллов BeO , $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Be}@C_{36}$.

Энергия электронов в поле ядер молекулы рассчитывалась в неограниченном приближении Хартри – Фока

(unrestricted Hartree – Fock, UHF) с учетом электрон-электронных корреляций во втором порядке теории возмущений (MP2). Использовался расширенный, учитывающий корреляции и валентную поляризацию, набор молекулярных базисных функций quadruple zeta aug-cc-pVQZ.

Для контроля результатов вычислений проводилась сверка с вычисленными с использованием программного пакета GAMESS методом ROHF с учетом корреляций методом MP2 в базисе aug-cc-pVQZ.

A. Artemyev, A. Bibikov, V. Zayets, and I. Bodrenko, J. Chem. Phys. 123, 024103, (2005).

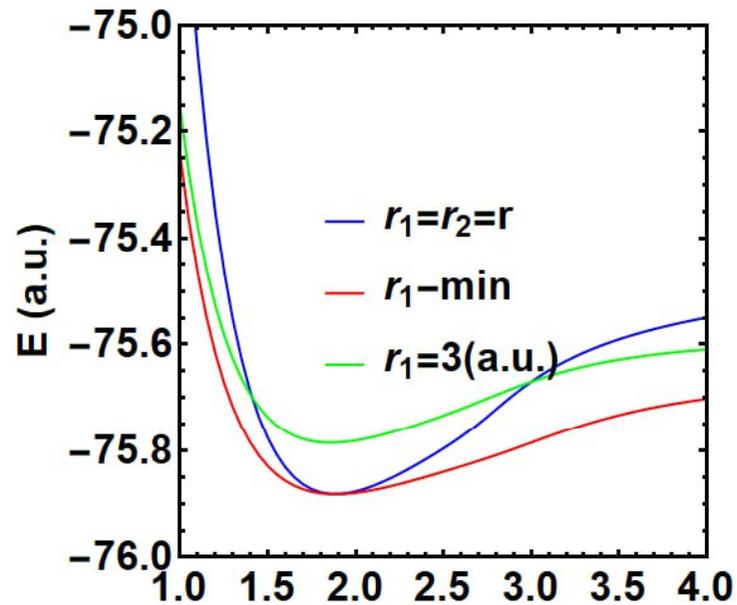
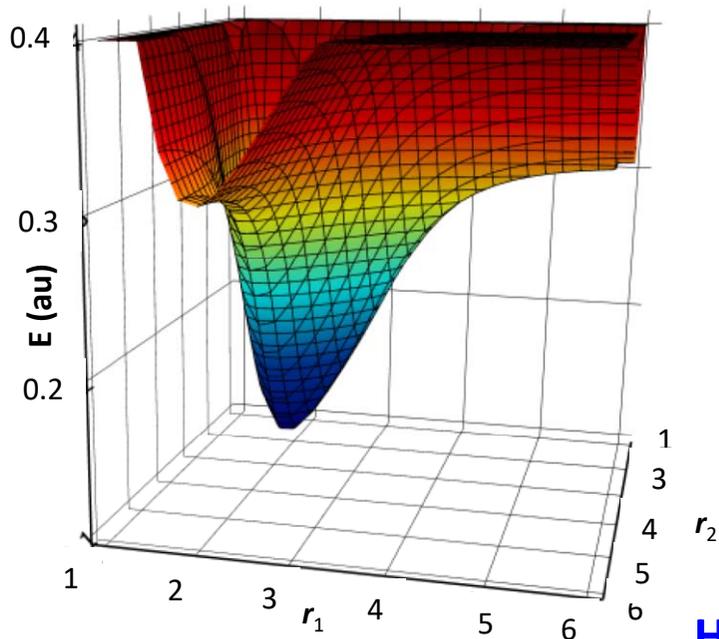
E. V. Tkalya, A. V. Bibikov, and I. V. Bodrenko, Phys. Rev. C 81, 024610, (2010).

E.V. Tkalya, A.V. Avdeenko, A.V. Bibikov, I.V. Bodrenko, A.V. Nikolaev, PRC, 86, 014608, (2012).

A.V. Bibikov, A.V. Avdeenko, I.V. Bodrenko, A.V. Nikolaev, E.V. Tkalya, PRC 88, 034608, (2013).

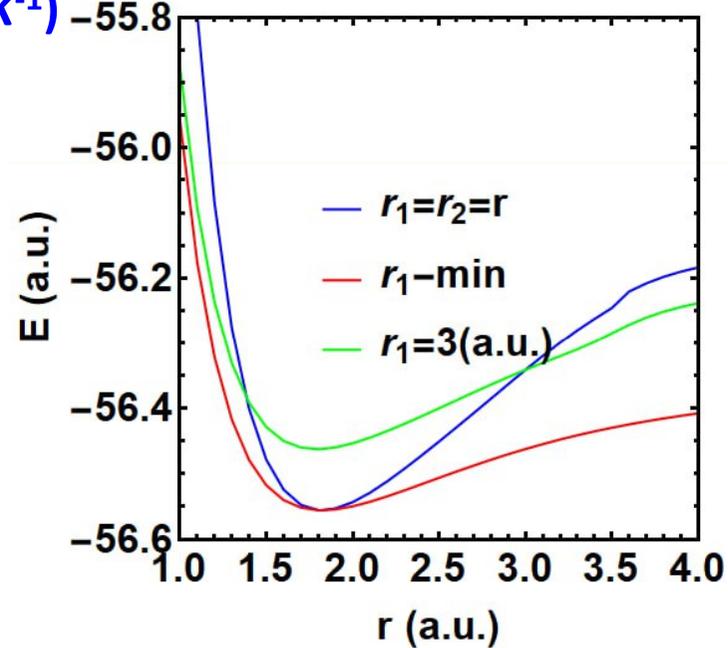
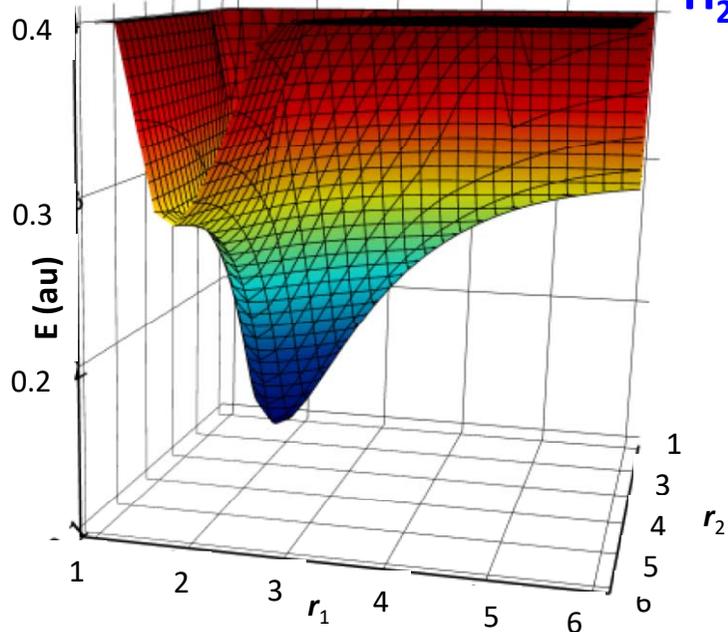
Расчеты ППЭ катиона воды

H_2O^+



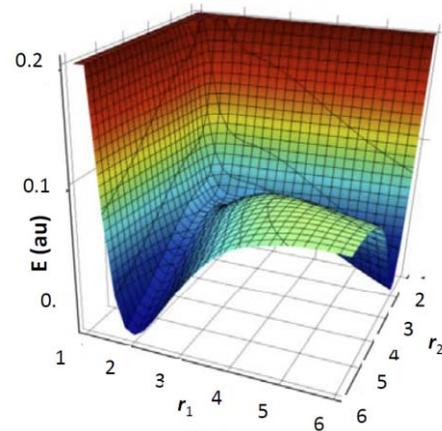
$\theta = 109.6^\circ$

$\text{H}_2\text{O}^+(K^{-1})$

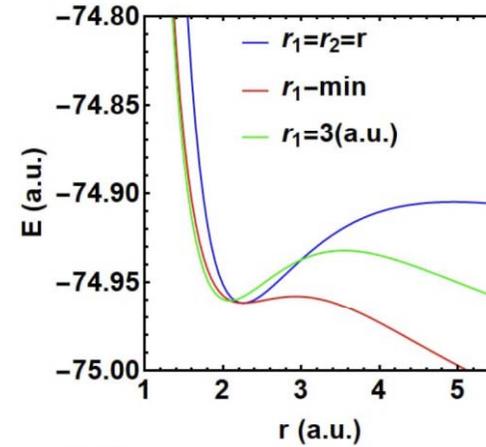


$\theta = 118.3^\circ$

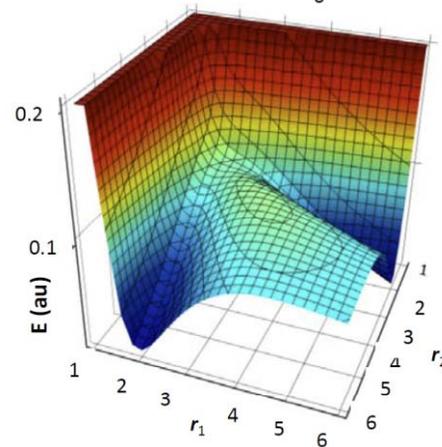
Расчеты ППЭ дикатиона воды



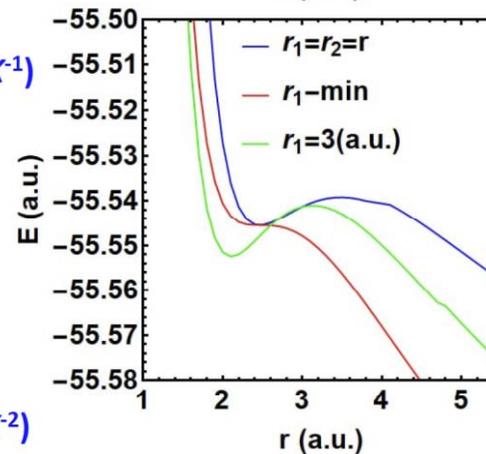
(a) H_2O^{2+}



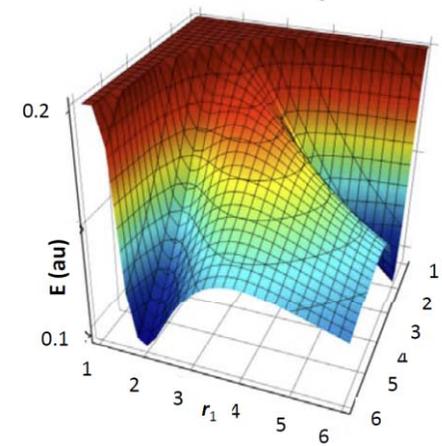
$\theta = 180^\circ$



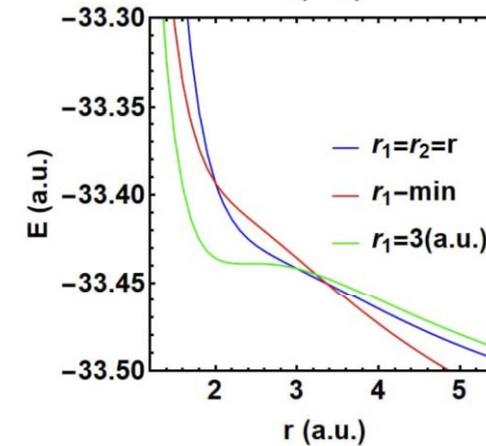
(b) $\text{H}_2\text{O}^{2+}(K^{-1})$



$\theta = 158.1^\circ$



(c) $\text{H}_2\text{O}^{2+}(K^{-2})$



$\theta = 180^\circ$

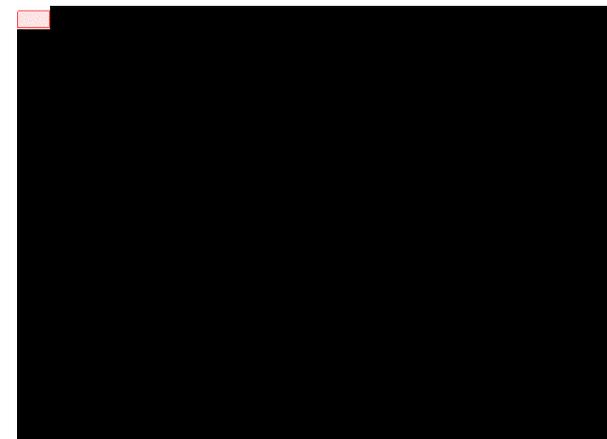
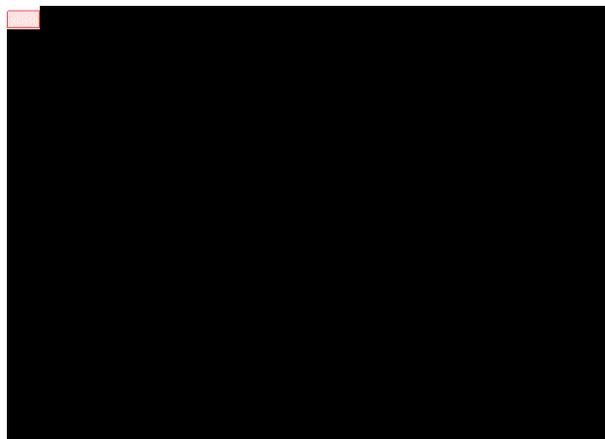
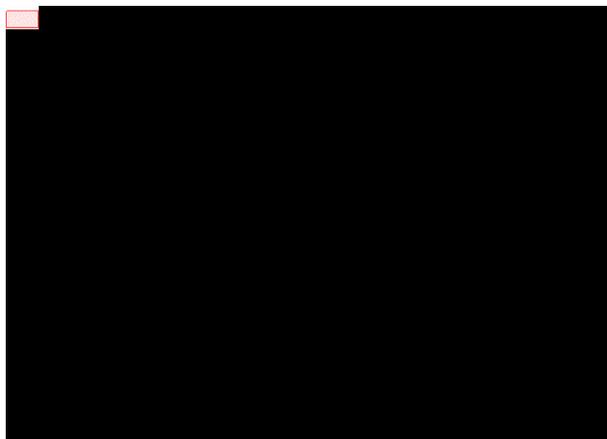
Частоты колебаний извлеченные из ППЭ

Mode	H ₂ O (Z = +2)					H ₂ O (Z = +2)1s ⁻¹				H ₂ O (Z = +1)1s ⁻¹				H ₂ O (Z = 0)			
	GAMESS	harm	anh	cub	qu	harm	anh	cub	qu	harm	anh	cub	qu	harm	anh	cub	qu
scys	686	677	729	13	38	735	718	-7	-10	1314	1249	-69	4	1626	1608	-21	3
sym	1673	1679	957	-998	276	907	-4*	-437	-474	3603	3404	-418	218	3846	3673	-363	190
asym	1144	1155	533	-1111	489	-	-	-	-	3628	3427	-441	240	3973	3807	-369	203

Ножничные

симметричные

асимметричные



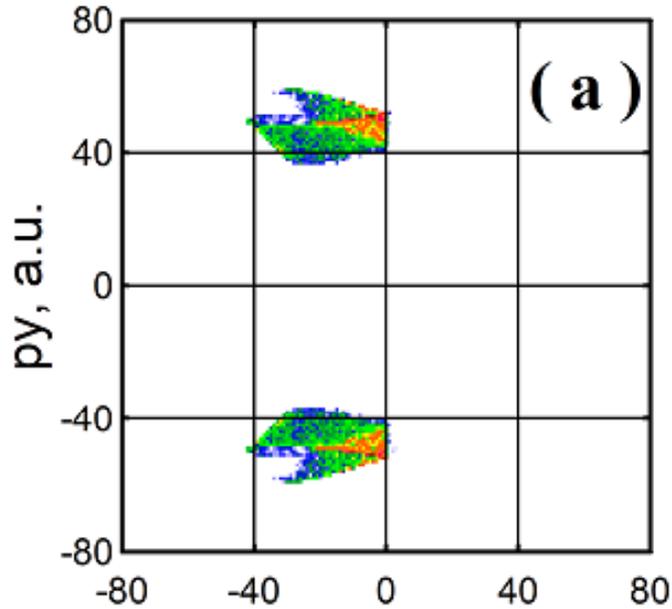
Дисперсия координаты и импульса

$$1/\sqrt{m_i\omega_i}$$

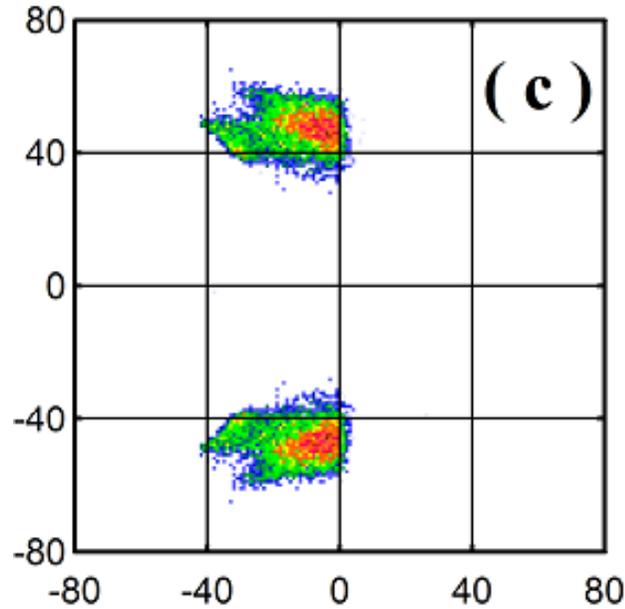
$$\sqrt{m_i\omega_i}$$

Влияние разных мод колебаний в простой модели

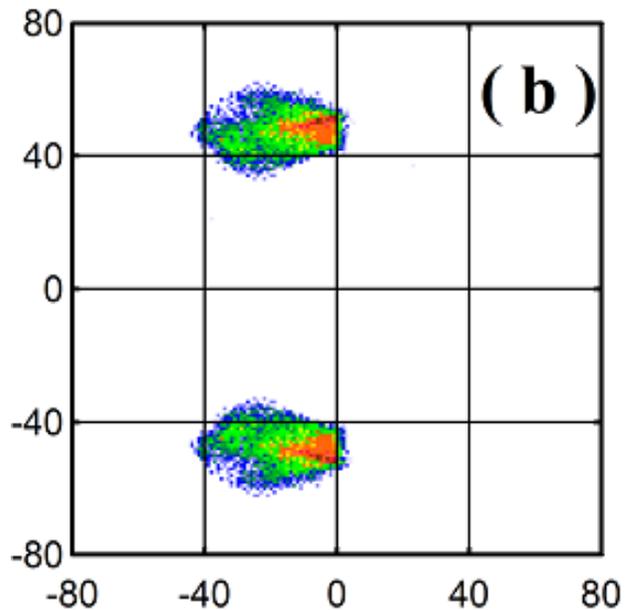
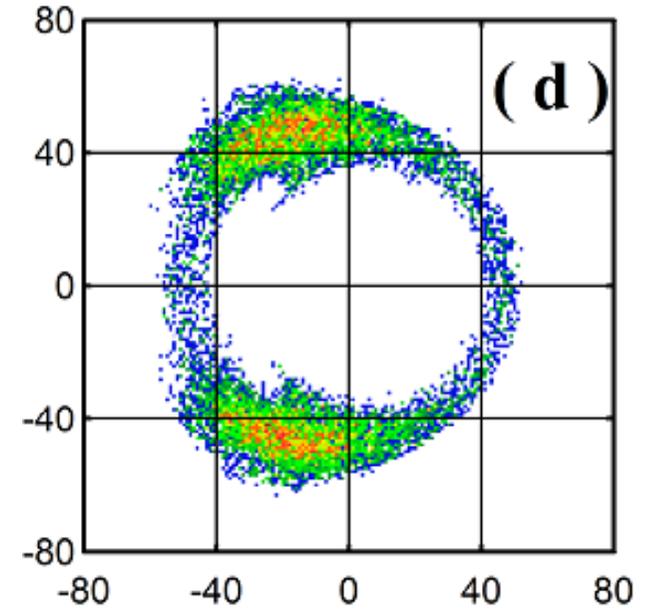
Без размытия



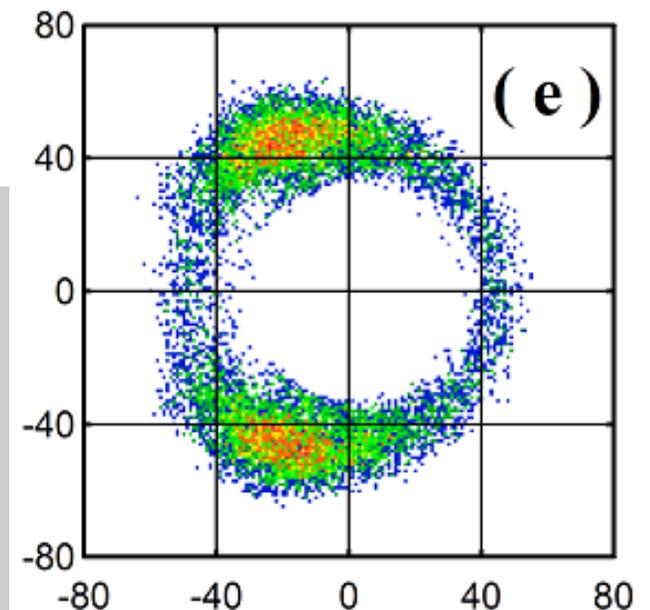
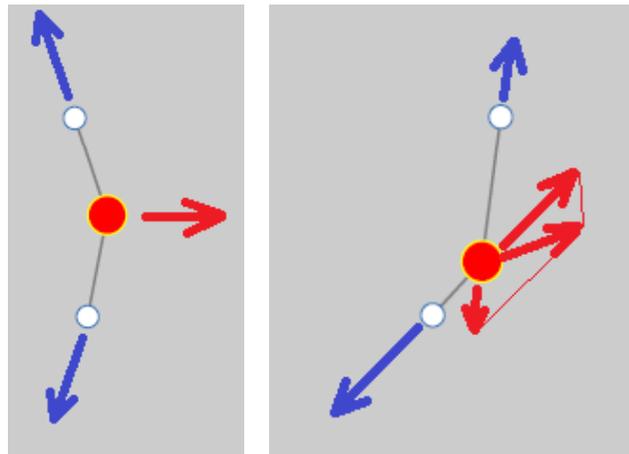
Симметричные



Асимметричные

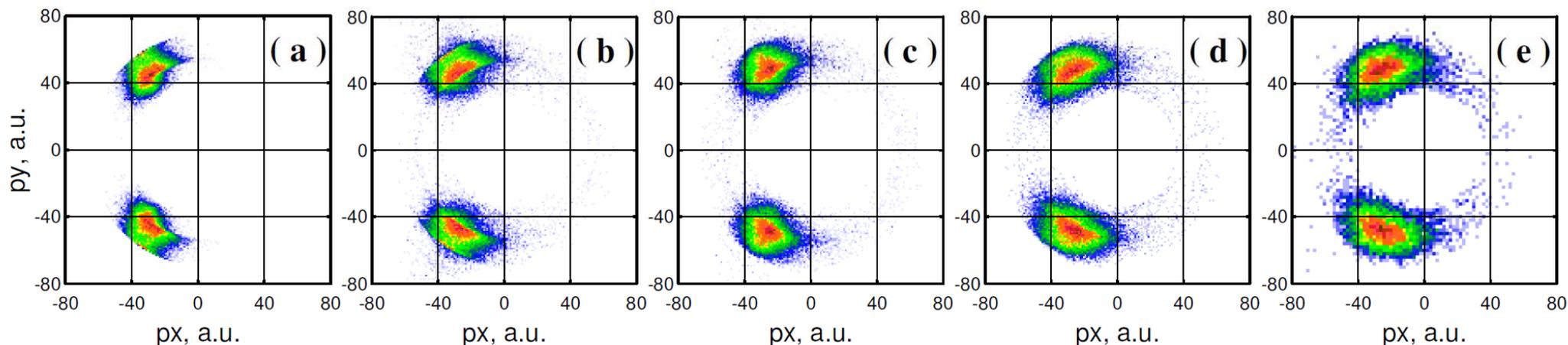


← Ножничные Все →



p_x , а.у.

Анализ роли различных мод колебаний H_2O



Равновесная
конфигурация

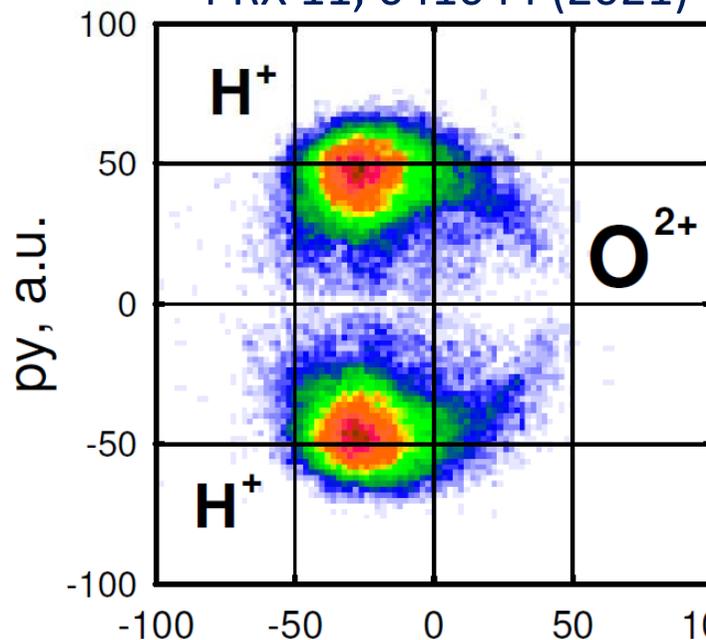
Ножничные

симметричные

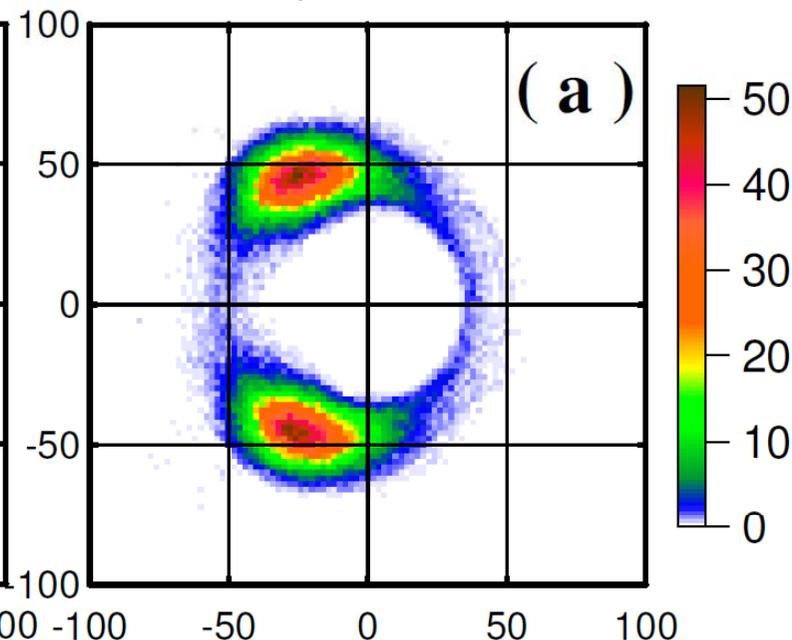
асимметричные

Эксперимент

PRX 11, 041044 (2021)

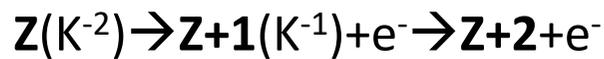
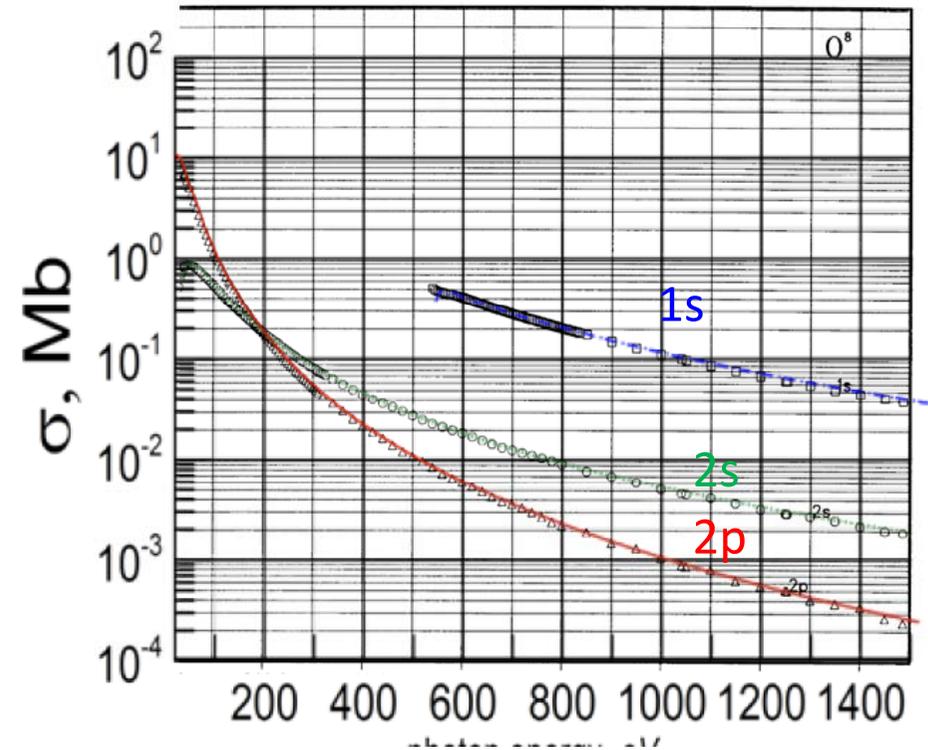
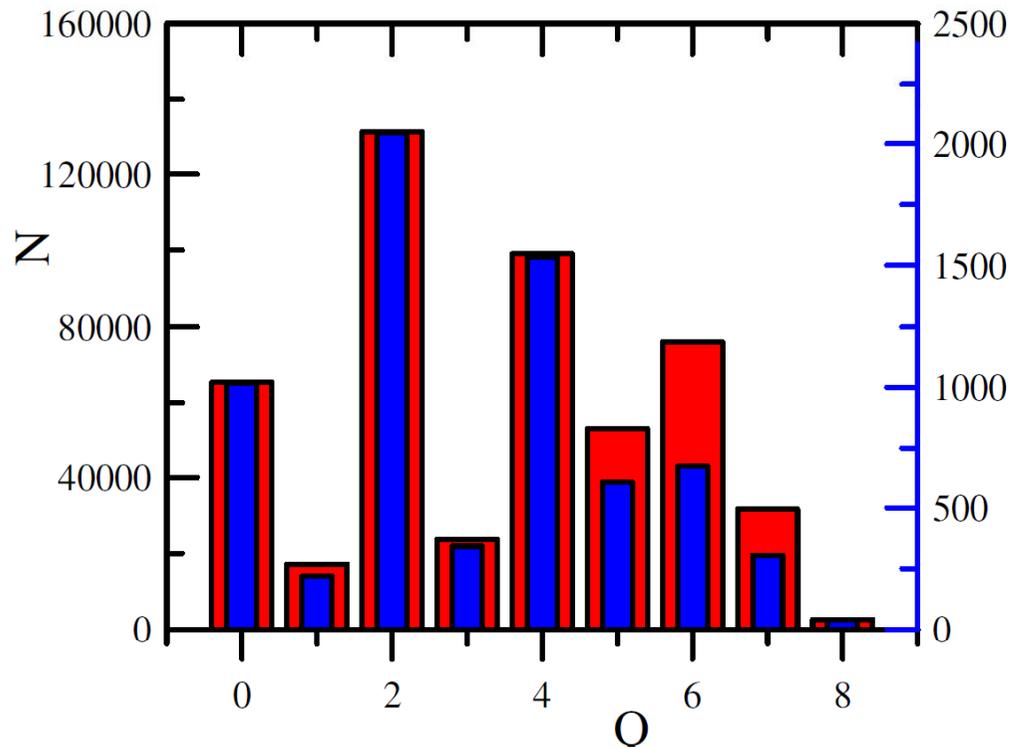


Теория



Распределение ионов кислорода по зарядам

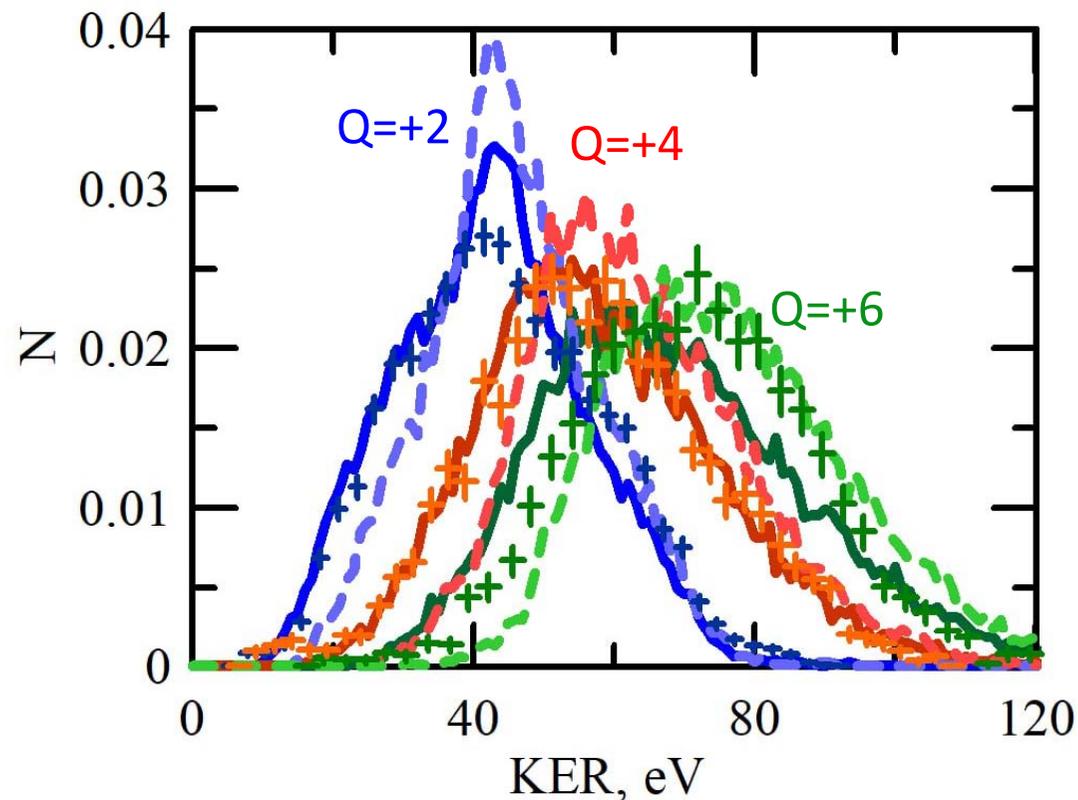
Сечение ионизации различных оболочек



20 фс, $2 \cdot 10^{11}$ фотонов/мкм²

Приобретенная кинетическая энергия

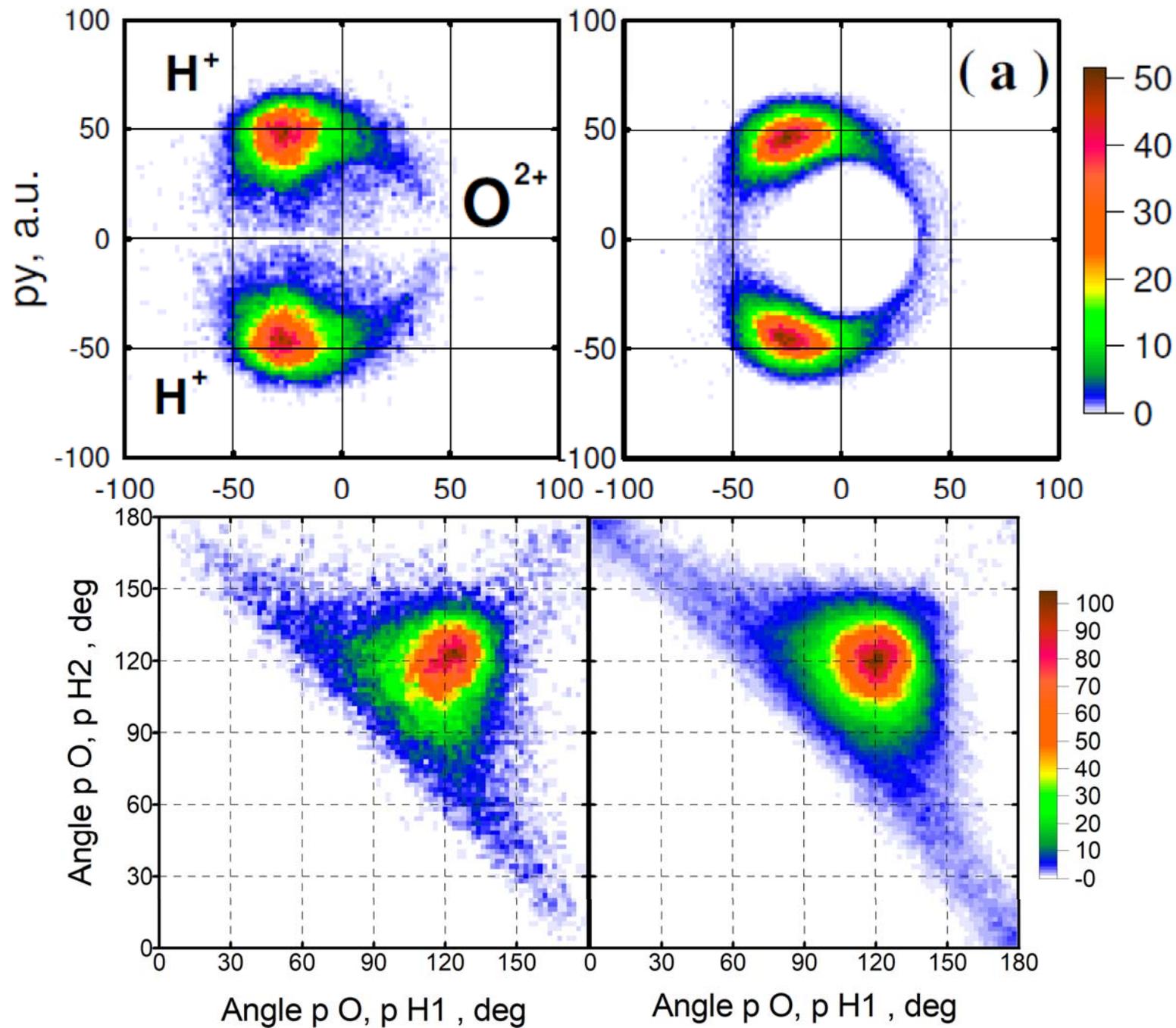
$$\text{Kinetic energy release (KER)} = \frac{p_1^2}{2m_H} + \frac{p_2^2}{2m_H} + \frac{p_o^2}{2M_o}$$



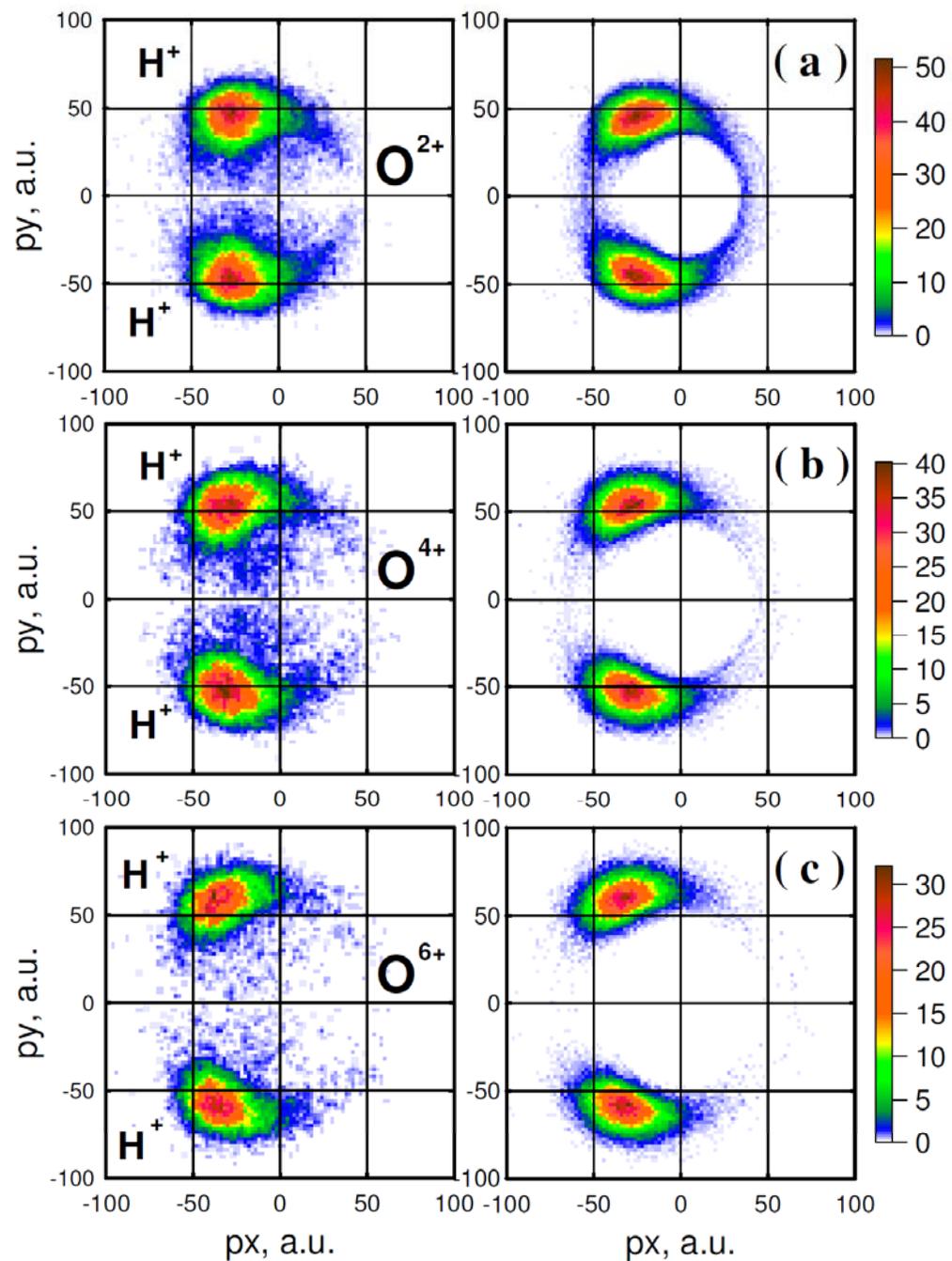
$$pulse_1 = I \exp(-t^2 / \Gamma^2), \quad F = 3 \cdot 10^{11} \text{ ph / mkm}^2, \text{ FWHM} = 20 \text{ fs}$$

$$pulse_2 = I_1 \exp(-t^2 / \Gamma_1^2) + I_2 \exp(-t^2 / \Gamma_2^2), \quad 40\%(10 \text{ fs}) + 60\%(40 \text{ fs})$$

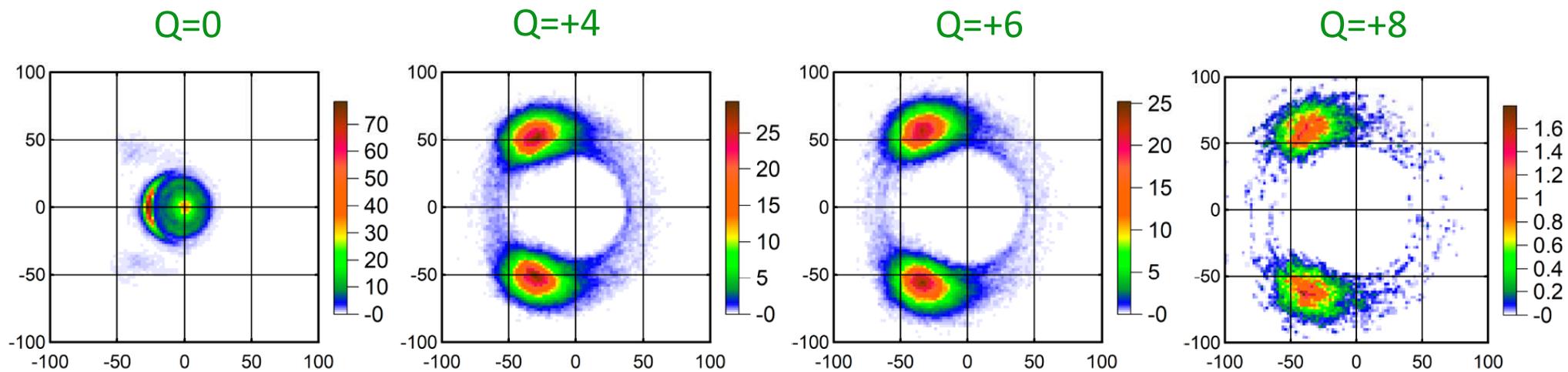
Сравнение с экспериментом



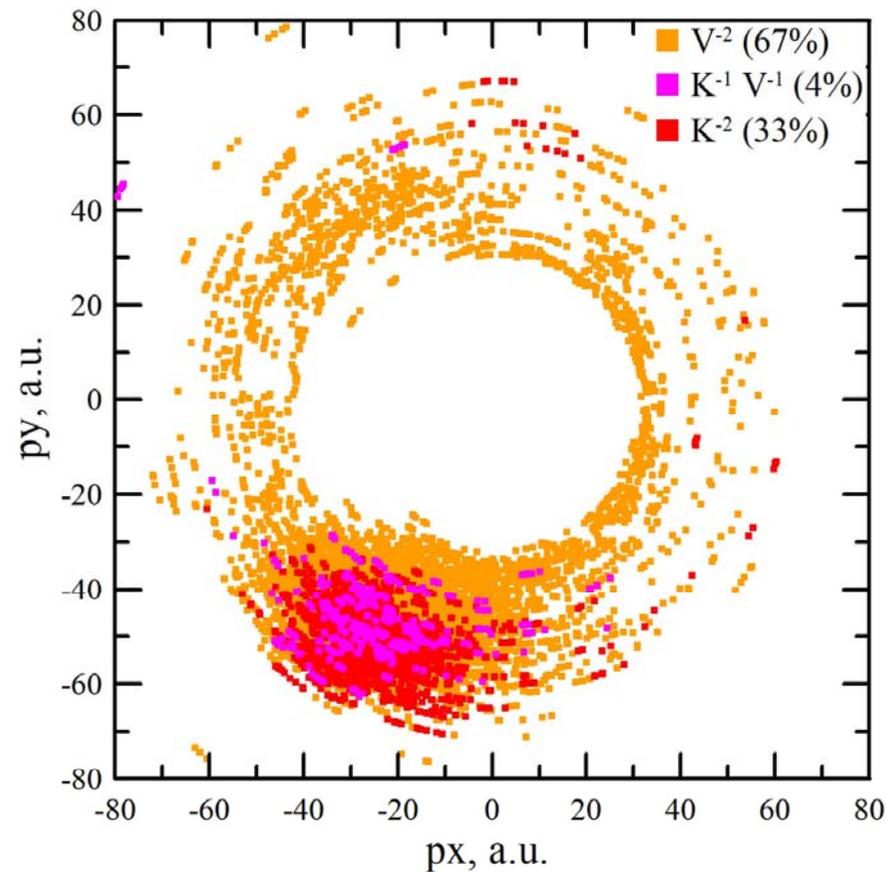
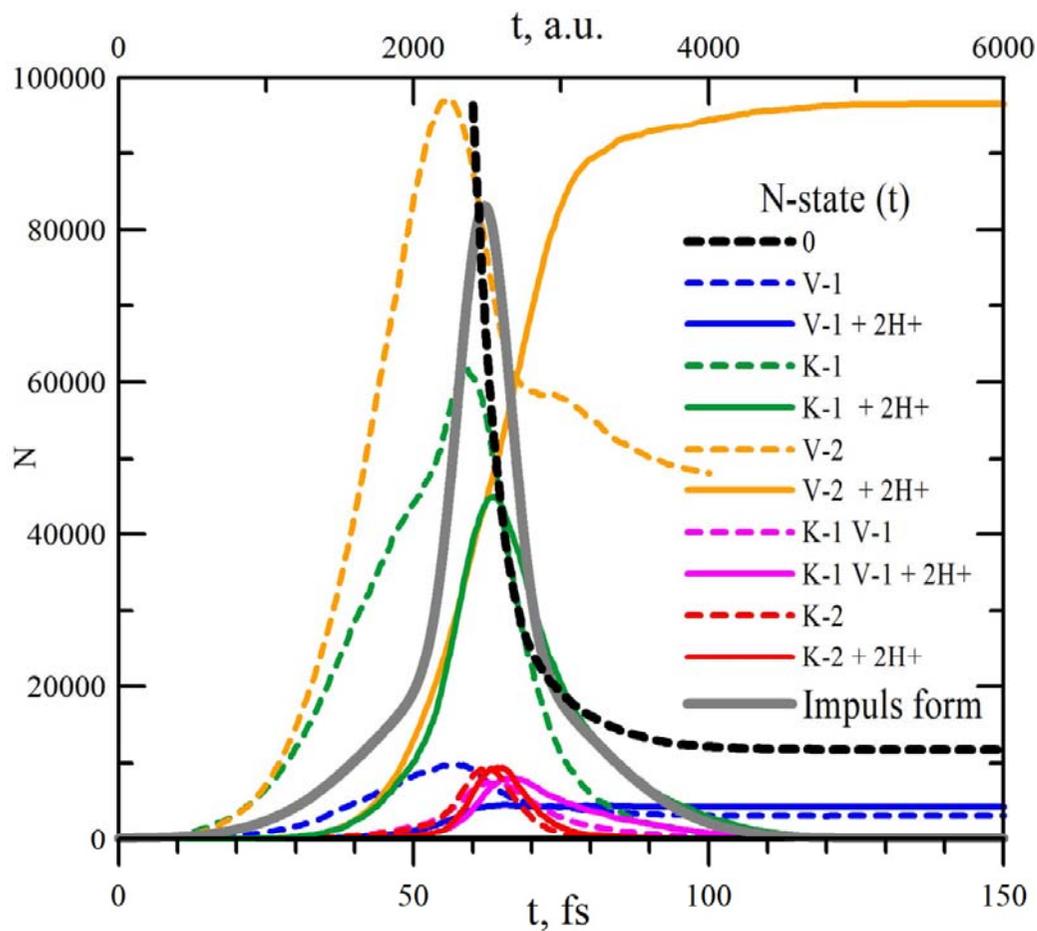
Ионы кислорода высокой зарядности



Ионы кислорода высокой зарядности



Эволюция зарядовых состояний



Скорости Оже-распадов :

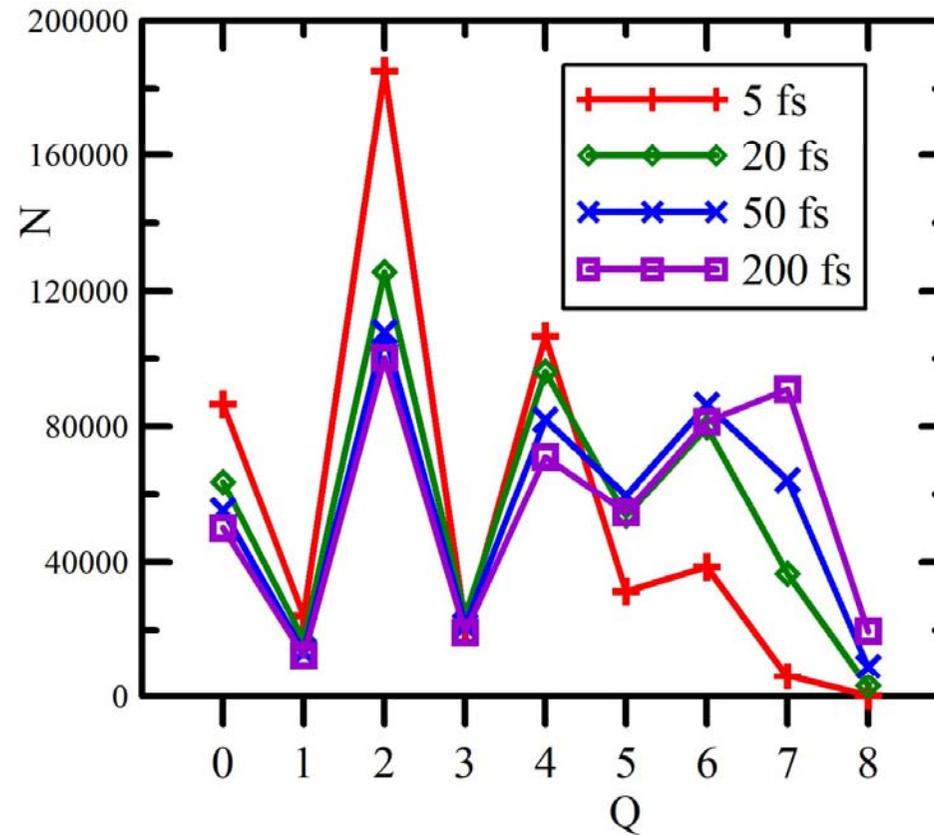
SCN $7.01 \cdot 10^{-4}$ (LL), $1.36 \cdot 10^{-3}$ (LV), $2.04 \cdot 10^{-3}$ (VV) ~ 5 fs

DCH $2.164 \cdot 10^{-3}$ (LL), $4.62 \cdot 10^{-3}$ (LV), $6.39 \cdot 10^{-3}$ (VV) ~ 2 fs

The Journal of Chemical Physics **136**, 144304 (2012):

$1.51 \cdot 10^{-4}$, $1.4 \cdot 10^{-3}$, $3.8 \cdot 10^{-3}$, and $7.65 \cdot 10^{-4}$, $3.6 \cdot 10^{-3}$, $11.6 \cdot 10^{-3}$,

Роль длительности импульса



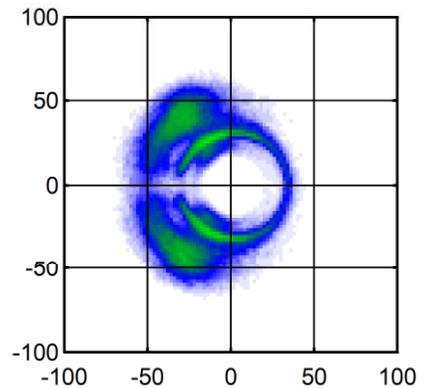
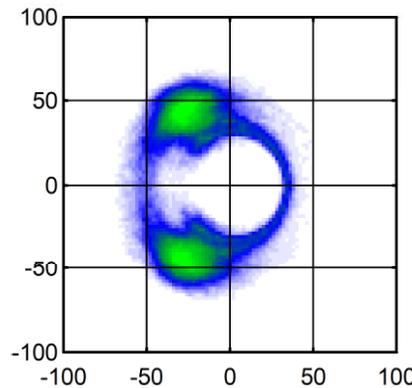
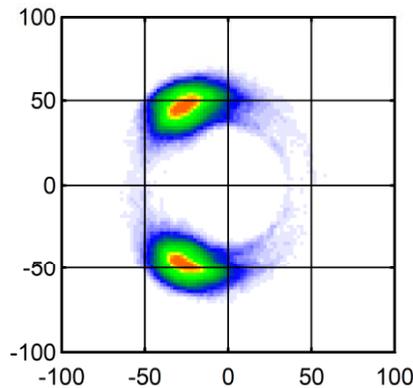
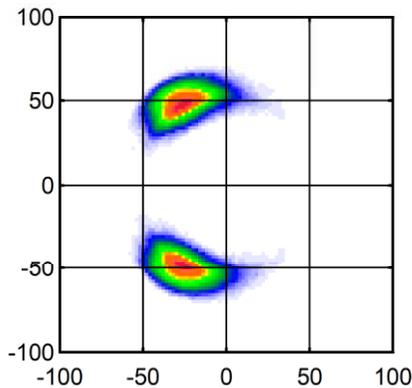
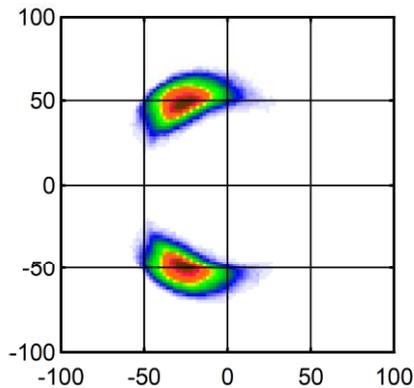
FWHM=5 fs

FWHM=10 fs

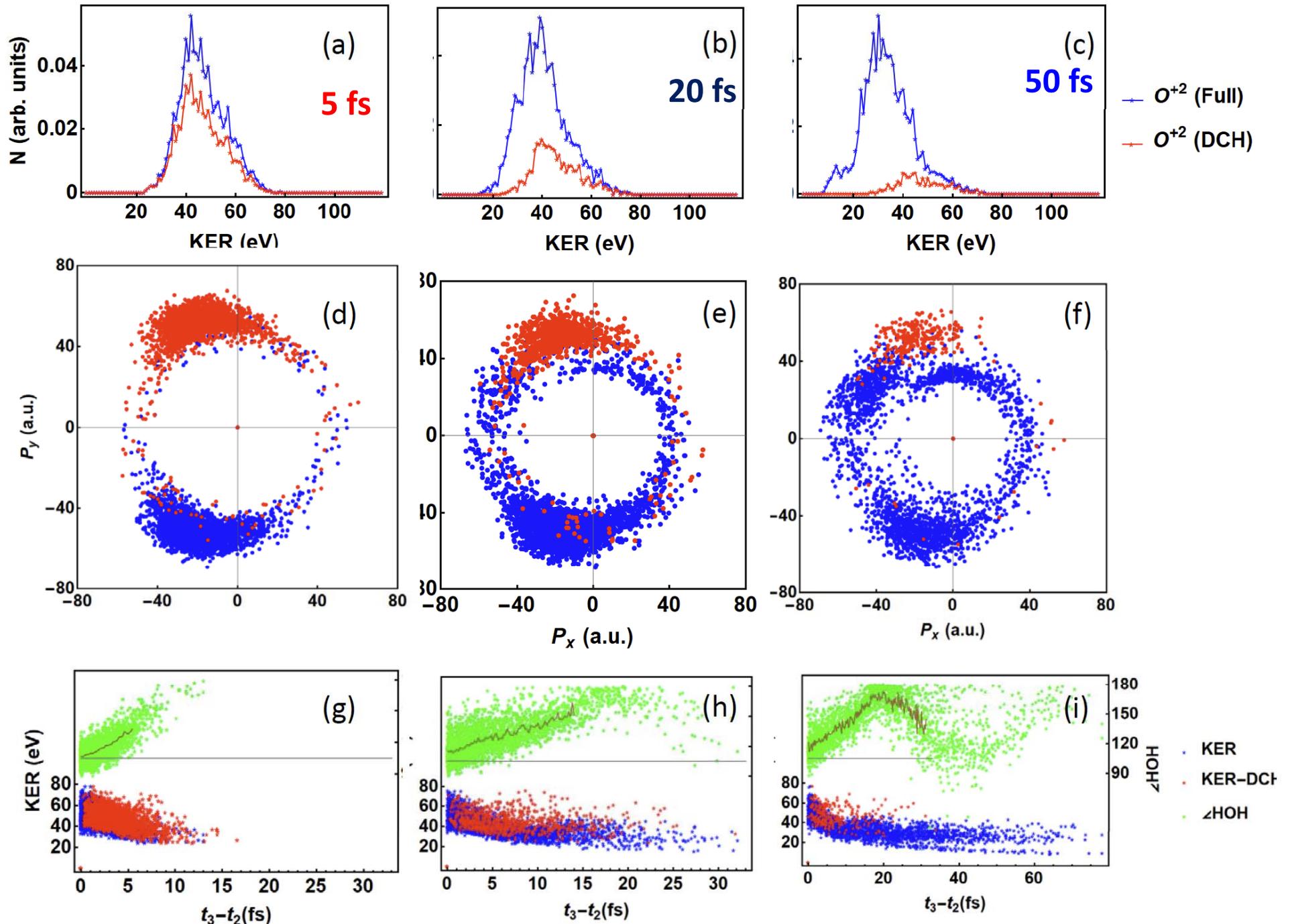
FWHM=20 fs

FWHM=50 fs

FWHM=100 fs



Роль длительности импульса



Выводы

Развита модель [ЖЭТФ, том 166, № 6, (2024) с. 759-770] описания фрагментации воды под действием электромагнитного поля, и достигнуто хорошее согласие с экспериментальными данными [PRX 11, 041044 (2021)] :

Получено распределение ионов кислорода по зарядам, промоделированы импульсы, приобретаемые протонами и кислородом после разлета при различных зарядовых траекториях эволюции молекулы, определен выход кинетической энергии.

Рассчитанные и измеренные диаграммы Ньютона демонстрируют максимумы и шлейф событий, соответствующих протону, вылетевшему в ту же полуплоскость, что и ион кислорода. В то время как основные максимумы формируются за счет кулоновского трехчастичного разлета, шлейф определяется различными колебательными модами нейтральной молекулы воды, ее катиона и дикатиона.

Изменение длительности импульса позволяет взглянуть на динамику молекулярных связей более глубоко:

DCH события демонстрируют меньше динамики, в то время как процессы, идущие через валентную оболочку, вовлекают значительную перестройку молекулы.

Исследована роль длительности импульса: (а) с увеличением длительности импульса появляется больше ионов нечетных зарядов; (b) увеличение длительности приводит к меньшей кинетической энергии фрагментов и более изотропному распределению.

Спасибо за внимание!