

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М. В.
ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

«КИНЕМАТИКА РАЗЛЕТА ТРЕХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В ПОЛЯХ
РЕНТГЕНОВСКИХ ЛАЗЕРОВ НА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНАХ»

Выполнил студент

213м группы

Пирчхадзе Семен Зурабович

подпись студента

Научный руководитель:

д.ф.-м.н. в.н.с. НИИЯФ МГУ А. Н. Грум-Гржимайло

подпись научного руководителя

Допущена к защите 26.05.2022

Зав.кафедрой _____

подпись зав.кафедрой

Москва

2022

Оглавление

Введение	4
1. Задача трех тел в приложении к диссоциации многозарядного иона молекулы воды	8
1.1. Кулоновское взаимодействие	9
1.2. Взаимодействие зарядов с магнитным полем	11
1.3. Спин-орбитальное взаимодействие	12
1.4. Соотношения действующих сил	13
2. Решение для фиксированных значений зарядов фрагментов диссоциации	15
2.1. Траектории разлета частиц	15
2.2. Диаграммы Далица	16
3. Учет изменения зарядов водорода со временем под действием единичного импульса лазера на свободных электронах	19
3.1. Описание программы TFF	19
3.2. Диаграммы Далица	23
4. Учет изменения зарядов всех фрагментов диссоциации со временем	26
4.1. Оже-эффект и флуоресценция	28
4.2. Распределение зарядов	29
4.3. Диаграммы Далица	31
5. Учет связей между атомом Н и ионом O^{q+} до полной ионизации молекулы воды	34
5.1. Выбор метода для учета связей в молекуле H_2O	34
5.2. Диаграммы Далица	38

6. Начальное распределение атомов в молекуле H_2O по координатам и импульсам	41
6.1. Выбор системы координат	41
6.2. Поверхности потенциальной энергии	43
6.3. Волновые функции	47
7. Диаграммы Ньютона	50
Выводы	56
Заключение	58
Список использованных источников	60

ВВЕДЕНИЕ

Европейский рентгеновский лазер на свободных электронах (EuXFEL — European X-Ray Free-Electron Laser) в Шенефельде/Гамбурге (Германия) до сих пор является новейшим исследовательским комплексом среди FEL во всем мире. Лазер генерирует ультракороткие фемтосекундные рентгеновские вспышки с частотой до 27000 раз в секунду с яркостью, которая в миллиарды раз выше, чем у других монохроматических источников рентгеновского излучения, с перестраиваемыми длиной волны, поляризацией и интенсивностью. Огромная частота импульсов делает EuXFEL уникальным среди всех рентгеновских лазеров. Исследования, проводимые в настоящее время на EuXFEL, уже открывают новые возможности в науке: определение структуры молекул (например, макро- и биомолекул), наблюдение за сверхбыстрой передачей энергии между атомами, исследование характеристик экстремальных состояний вещества и наблюдение за поведением электронов в сложных молекулах.

Рентгеновское излучение, генерируемое этим комплексом, используется для работы с совершенно разными объектами. В 2017-м году для пользователей заработала пучковая линия XFEL SQS (Small Quantum Systems) для исследования малых квантовых систем: атомов, молекул, кластеров. Рентгеновские импульсы XFEL могут достигать длительности порядка десятка фемтосекунд, что позволяет использовать лазер для мониторинга сверхбыстрых явлений, таких как образование или разрыв химических связей. На EuXFEL активно проводятся эксперименты по исследованию влияния рентгеновского излучения на электронные оболочки атомов и молекул [1], [2].

Как пример, под воздействием ультракоротких импульсов происходит быстрая ионизация мишени, например, молекулы. На EuXFEL

уже были проведены эксперименты по ионизации и исследованию взрыва молекулы, например полностью дейтерированного метилиодида CD_3I [3] или молекулы метана CH_4 под действием импульсов разной длины волны и интенсивности [4]. Скорость этой ионизации может быть такова, что в течение нескольких фемтосекунд происходит полная ионизация молекулы, при которой ядра атомов, из которых состоит молекула, остаются практически неподвижными. Поскольку поле экспериментов по ионизации сложных молекул только расширяется, существует потребность в методе, который мог бы достаточно подробно описывать кинематику разлета многоатомных молекул на основании классических и необходимого минимума квантовых приближений.

Летом 2019-го года полная ионизация была зарегистрирована для молекулы воды H_2O , облученной в эксперименте на EuXFEL группой университета Сорбонны [5]. При этом наблюдались на совпадения все три продукта диссоциации воды: два протона и ядро кислорода. Таким образом, в молекуле осуществляется так называемый «кулоновский взрыв». Регистрация этого явления стала возможна в том числе благодаря уникальным характеристикам EuXFEL. Для регистрации частиц в эксперименте использовался реакционный микроскоп REMI (REaction MIcroscope), работающий по принципу COLTRIMS (COLd Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy) [6] — визуализация для измерения полной фрагментации небольшой системы тел. Все заряженные фрагменты от атомной, молекулярной или поверхностной реакции под влиянием электрического и магнитного полей попадают на чувствительные детекторы на большой площади. Из измеренного времени пролета частиц и их положения при падении на детектор находятся трехмерные векторы импульсов. Охлаждение атомов мишени до фрагментации сверхзвуковым расширением или лазерным охлаждением позволяет получить крайне высокое разрешение для ионов по импульсу порядка 0.05 а.е. (атомные единицы).

Основной целью данной диссертации являлось узнать, насколько простая модель трехчастичного разлета, основанная на классических законах динамики, может описать сложную кинематику реально протекающего кулоновского взрыва трехатомной молекулы. Можно

ожидать, что такая модель будет давать удовлетворительные результаты, если атомы возможно рассматривать как изолированные системы. Известно, что такое приближение является приемлимым в ряде случаев, например для молекулы CO [7]. При написании данной диссертации основными задачами стали создание и описание математической модели для кулоновского взрыва молекулы на примере молекулы воды, написание программы на языке программирования Wolfram Mathematica для компьютерного моделирования актов трехчастичного разлета на основе представленной модели, проведение расчетов, анализ результатов и сравнение полученных данных с экспериментальными, представленными в [8]. Для этого было детально рассмотрено поведение всех частиц при кулоновском взрыве от начала действия импульса рентгеновского излучения до регистрации частиц, рассмотрены явления, происходящие при воздействии ультракороткого импульса рентгеновского излучения на молекулу.

В первой главе рассмотрены силы, действующие на частицы во время разлета в упрощенной модели первоначально покоившихся кулоновских центров, для дальнейшего сравнения и учета при создании программы. Во второй главе представлены результаты решения задачи разлета трех кулоновских центров для полностью ионизированной молекулы воды и фиксированных зарядов разлетающихся частиц. В третьей главе модель разлета усложняется учетом последовательной ионизации атомов водорода во время действия рентгеновского импульса. В четвертой главе дополнительно учитывается ионизация атома кислорода под действием того же импульса. В пятой главе на несвязанные ядра атомов молекулы накладываются условия жесткой связи как способ классически описать межатомное взаимодействие, возникающее в не до конца ионизированной молекуле воды. В шестой главе анализируется необходимость учета начального распределения кулоновских центров по координатам и импульсам «из первых принципов», производятся соответствующие расчеты. В седьмой главе вводятся и строятся диаграммы Ньютона, сравниваются результаты экспериментов с полученными при помощи разработанной компьютерной модели. В главах со второй по пятую результаты работы программы отображаются на диаграммах

Далица, использующихся для описания поведения кулоновских центров во время разлета в теоретических расчетах научной группы Робина Сантра коллаборации CFEL (Center for Free-Electron Laser Science) [9].

1. Задача трех тел в приложении к диссоциации многозарядного иона молекулы воды

При кулоновском взрыве H_2O разлетаются три положительно заряженные частицы. В начальной конфигурации атомы водорода присоединены к атому кислорода, образуя угол 104.45° между связями, с расстоянием между центрами $R = 0.96 \text{ \AA}$ (рис. 1.1). Вследствие этого могут наблюдаться эффекты, отсутствующие при линейном расположении ядер атомов (например, как в молекуле углекислого газа CO_2). Задачу разлета трех кулоновских центров в нашем случае можно, в хорошем приближении, решать методами классической нерелятивистской динамики. Насколько нам известно, такая классическая задача трех тел с зарядами одного знака до сих пор не привлекала к себе внимания не только в связи с тем, что она не имела практических приложений, но и казалась тривиальной. Однако сейчас появилась практическая необходимость в анализе поведения таких трех (и более) частиц.

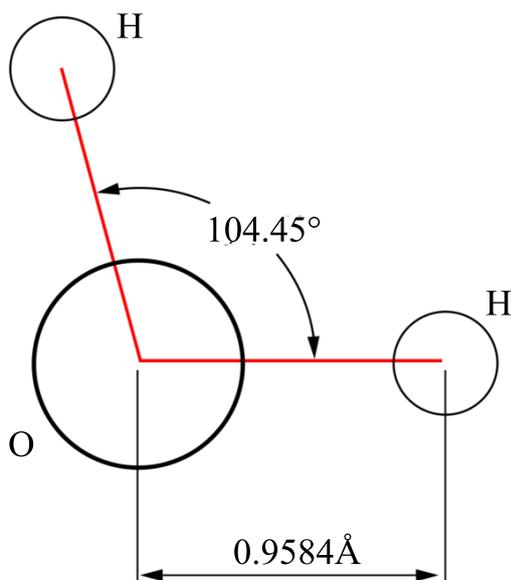


Рисунок 1.1: Схематическое изображение молекулы воды H_2O

В данной главе рассмотрена упрощенная модель молекулы воды

H_2O — система трех первоначально покоящихся положительно заряженных частиц (ионов кислорода и водорода с зарядами $Z_0 = 8$ и $Z_{1,2} = 1$ соответственно), не обладающих колебательными и вращательными степенями свободы, а также молекулярными связями. Для составления уравнений движения частиц при кулоновском разлете прежде всего следует детально рассмотреть силы, действующие на частицы во время и после взрыва. При исследовании диссоциации молекулы воды одним из первых вопросов было влияние спин-орбитального и спин-спинового взаимодействия между ионами при разлете. При кулоновском взрыве с изначально не линейной конфигурацией ядер, как в молекуле воды (рис. 1.1), траектории частиц могут дополнительно измениться вследствие существования у протонов собственного магнитного момента. Здесь мы рассмотрим различные типы сил, влияющие на кулоновские центры, обладающие зарядом и собственным магнитным моментом. Такое разделение требуется для того, чтобы в дальнейшем стало возможным сравнение действующих на частицы сил. Таким образом можно принять решение о выборочном учете сил при создании модели.

1.1. Кулоновское взаимодействие

Под действием облучения молекулы H_2O пучком рентгеновского излучения первоначально нейтральные атомы кислорода и водорода в составе молекулы постепенно ионизируются, приобретая положительный заряд. При этом между каждой парой заряженных частиц возникает хорошо известное в физике взаимодействие, описываемое законом Кулона. В результате этого взаимодействия изначально покоящиеся массивные кулоновские центры начинают отталкиваться, приобретая импульс [10].

Взаимодействие между тремя телами с зарядами Z_0, Z_1, Z_2 , находящимися в положении $\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ соответственно (в атомных единицах, $m_e = |e| = \hbar = 1$) записывается в следующем виде:

$$U(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{Z_0 Z_1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|} + \frac{Z_0 Z_2}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_2|} + \frac{Z_1 Z_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (1.1)$$

Ему соответствуют следующие уравнения движения:

$$m_0 \frac{d^2 \mathbf{r}_0}{dt^2} = -\nabla_0 U(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (1.2)$$

$$m_1 \frac{d^2 \mathbf{r}_1}{dt^2} = -\nabla_1 U(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (1.3)$$

$$m_2 \frac{d^2 \mathbf{r}_2}{dt^2} = -\nabla_2 U(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (1.4)$$

где m_0, m_1, m_2 — массы частиц. Уравнения (1.2)–(1.4) могут быть записаны как система дифференциальных уравнений первого порядка.

$$\frac{d\mathbf{r}_0}{dt} = \mathbf{v}_0, \quad (1.5)$$

$$\frac{d\mathbf{r}_1}{dt} = \mathbf{v}_1, \quad (1.6)$$

$$\frac{d\mathbf{r}_2}{dt} = \mathbf{v}_2, \quad (1.7)$$

$$m_0 \frac{d\mathbf{v}_0}{dt} = \frac{Z_0 Z_1 (\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|^3} + \frac{Z_0 Z_2 (\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_2|^3}, \quad (1.8)$$

$$m_1 \frac{d\mathbf{v}_1}{dt} = \frac{Z_1 Z_0 (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0|^3} + \frac{Z_1 Z_2 (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^3}, \quad (1.9)$$

$$m_2 \frac{d\mathbf{v}_2}{dt} = \frac{Z_2 Z_0 (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_0)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_0|^3} + \frac{Z_2 Z_1 (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^3}, \quad (1.10)$$

с первоначальными значениями координат

$$\begin{cases} \mathbf{r}_0(t=0) \equiv \bar{\mathbf{r}}_0 = \{\bar{x}_0, \bar{y}_0, \bar{z}_0\}, \\ \mathbf{r}_1(t=0) \equiv \bar{\mathbf{r}}_1 = \{\bar{x}_1, \bar{y}_1, \bar{z}_1\}, \\ \mathbf{r}_2(t=0) \equiv \bar{\mathbf{r}}_2 = \{\bar{x}_2, \bar{y}_2, \bar{z}_2\}, \end{cases} \quad (1.11)$$

и скоростей

$$\begin{cases} \mathbf{v}_0(t=0) \equiv \bar{\mathbf{v}}_0 = \{\bar{v}_{x0}, \bar{v}_{y0}, \bar{v}_{z0}\}, \\ \mathbf{v}_1(t=0) \equiv \bar{\mathbf{v}}_1 = \{\bar{v}_{x1}, \bar{v}_{y1}, \bar{v}_{z1}\}, \\ \mathbf{v}_2(t=0) \equiv \bar{\mathbf{v}}_2 = \{\bar{v}_{x2}, \bar{v}_{y2}, \bar{v}_{z2}\}. \end{cases} \quad (1.12)$$

Как пример, сила кулоновского взаимодействия, действующая на частицу 2 с зарядом Z_2 на расстоянии $\mathbf{r}_{21} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ со стороны частицы 1

с зарядом Z_1 дается уравнением

$$\mathbf{F}_{\text{кул}} = \frac{Z_2 Z_1 (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_{21}|^3}, \quad (1.13)$$

Уравнения (1.5)–(1.12) написаны в лабораторной системе отсчета. Однако при написании программы удобнее оперировать в системе координат, связанной с центром масс трех частиц

$$\mathbf{r}_c = \frac{m_0 \mathbf{r}_0 + m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_0 + m_1 + m_2}, \quad (1.14)$$

где \mathbf{r}_0 , \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 — расстояния от центра масс до ядра кислорода и двух протонов соответственно.

1.2. Взаимодействие зарядов с магнитным полем

Так как ионы кислорода и водорода под действием кулоновского взаимодействия приобретают импульс, теперь учтем взаимодействие частиц, обладающих зарядом, с магнитным полем, генерируемым другими заряженными частицами (без учета собственного магнитного момента частиц). Частица со скоростью $v \ll c$ ($c = 137$ в атомных единицах) и зарядом Z создает в точке с координатами \mathbf{r} магнитное поле (закон Био-Савара) [10]

$$\mathbf{H} = \frac{1}{c} [\mathbf{v} \times \mathbf{E}], \quad (1.15)$$

где \mathbf{H} — вектор напряженности магнитного поля, создаваемого частицей, \mathbf{v} — скорость частицы, а \mathbf{E} — электрическое поле неподвижного заряда той же величины Z .

Учитывая, что для кулоновского поля \mathbf{E} справедлива формула

$$\mathbf{E} = \frac{Z}{r^3} \mathbf{r}, \quad (1.16)$$

перепишем (1.15) в виде

$$\mathbf{H} = \frac{Z}{c} \frac{1}{r^3} [\mathbf{v} \times \mathbf{r}], \quad (1.17)$$

Согласно законам классической электродинамики электромагнитное поле действует на движущуюся в нем заряженную частицу с определенной

силой, названной в честь голландского физика Хендрика Лоренца. Как пример, сила Лоренца, действующая на частицу 2 с зарядом Z_2 (движущуюся со скоростью \mathbf{v}_2) на расстоянии $\mathbf{r}_{21} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ со стороны частицы 1 с зарядом Z_1 , движущейся со скоростью \mathbf{v}_1 , дается уравнением

$$\mathbf{F}_{\text{маг}} = \frac{Z_2}{c} [\mathbf{v}_2 \times \mathbf{H}_{21}] = \frac{Z_1 Z_2}{c^2} \frac{1}{r_{21}^3} [\mathbf{v}_2 \times [\mathbf{v}_1 \times \mathbf{r}_{21}]]. \quad (1.18)$$

Раскрывая скобки в двойном векторном произведении, можем записать силы, действующие на частицы 0, 1 и 2:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_0 = & \frac{Z_0 Z_1}{c^2} \frac{\mathbf{v}_1(\mathbf{v}_0 \mathbf{r}_{01}) - \mathbf{r}_{01}(\mathbf{v}_0 \mathbf{v}_1)}{r_{01}^3} + \\ & + \frac{Z_0 Z_2}{c^2} \frac{\mathbf{v}_2(\mathbf{v}_0 \mathbf{r}_{02}) - \mathbf{r}_{02}(\mathbf{v}_0 \mathbf{v}_2)}{r_{02}^3}, \end{aligned} \quad (1.19)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_1 = & \frac{Z_1 Z_2}{c^2} \frac{\mathbf{v}_2(\mathbf{v}_1 \mathbf{r}_{12}) - \mathbf{r}_{12}(\mathbf{v}_1 \mathbf{v}_2)}{r_{12}^3} + \\ & + \frac{Z_1 Z_0}{c^2} \frac{\mathbf{v}_0(\mathbf{v}_1 \mathbf{r}_{10}) - \mathbf{r}_{10}(\mathbf{v}_1 \mathbf{v}_0)}{r_{10}^3}, \end{aligned} \quad (1.20)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_2 = & \frac{Z_2 Z_1}{c^2} \frac{\mathbf{v}_1(\mathbf{v}_2 \mathbf{r}_{21}) - \mathbf{r}_{21}(\mathbf{v}_2 \mathbf{v}_1)}{r_{21}^3} + \\ & + \frac{Z_2 Z_0}{c^2} \frac{\mathbf{v}_0(\mathbf{v}_2 \mathbf{r}_{20}) - \mathbf{r}_{20}(\mathbf{v}_2 \mathbf{v}_0)}{r_{20}^3}. \end{aligned} \quad (1.21)$$

1.3. Спин-орбитальное взаимодействие

Из трех заряженных частиц спином $s = \frac{1}{2}$ обладает протон, а ядро кислорода спином не обладает. Потенциальная энергия взаимодействия магнитного момента протона \mathbf{M} с магнитным полем имеет вид

$$U_H = -(\mathbf{M}\mathbf{H}), \quad (1.22)$$

где

$$\mathbf{M} = \mu_0 g s, \quad (1.23)$$

где μ_0 — ядерный магнетон Бора, $g = 5.58$ — гиромагнитное отношение для протона [11], \mathbf{s} — спин протона.

Сила спин-орбитального взаимодействия запишется как [12]

$$\mathbf{F}_H = -\nabla U_H. \quad (1.24)$$

Как пример, сила спин-орбитального взаимодействия, действующая со стороны движущегося иона кислорода O на удаляющийся протон 1 с учетом (1.17), (1.23) и (1.24) есть

$$\mathbf{F}_{ls} = -\nabla_{\mathbf{r}} \left(g\mu_p \frac{Z_0}{m_1 c r_{10}^3} (\mathbf{s} \cdot [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{r}_{10}]) \right). \quad (1.25)$$

Раскрывая градиент, получаем

$$\mathbf{F}_{ls} = -g\mu_p \frac{Z_0}{m_1 c} \left(\mathbf{s} \cdot \left(\frac{([\frac{d\mathbf{r}_{10}}{dr} \times \mathbf{v}_0] + [\frac{d\mathbf{v}_0}{dr} \times \mathbf{r}_{10}]) - 3r_{10}^2 \frac{dr_{10}}{dr} [\mathbf{r}_{10} \times \mathbf{v}_0]}{r_{10}^6} \right) \right). \quad (1.26)$$

Заметим, что при разлете двух частиц, обладающих спином (в нашем случае это два протона), между ними возникает спин-спиновое взаимодействие. Однако в сущности же это взаимодействие заведомо слабее, чем спин-орбитальное. Это замечание будет учтено при построении графика сравнения действующих на фрагменты разлета сил.

1.4. Соотношения действующих сил

На рис. 1.2 построен график изменения сил кулоновского (1.13), магнитного (1.18) и спин-орбитального (1.25) взаимодействий, действующих со стороны иона кислорода на один из протонов, с течением времени при кулоновском взрыве первоначально покоившихся протонов и кислорода.

Рассмотрено взаимодействие между двумя частицами, так как протоны при разлете в рамках описанной в этой главе модели идентичны друг другу на протяжении всего разлета, а следовательно и действующие силы будут одинаковы. Видно, что силы Лоренца и спин-орбитального взаимодействия (а, следовательно, и спин-спинового взаимодействия)

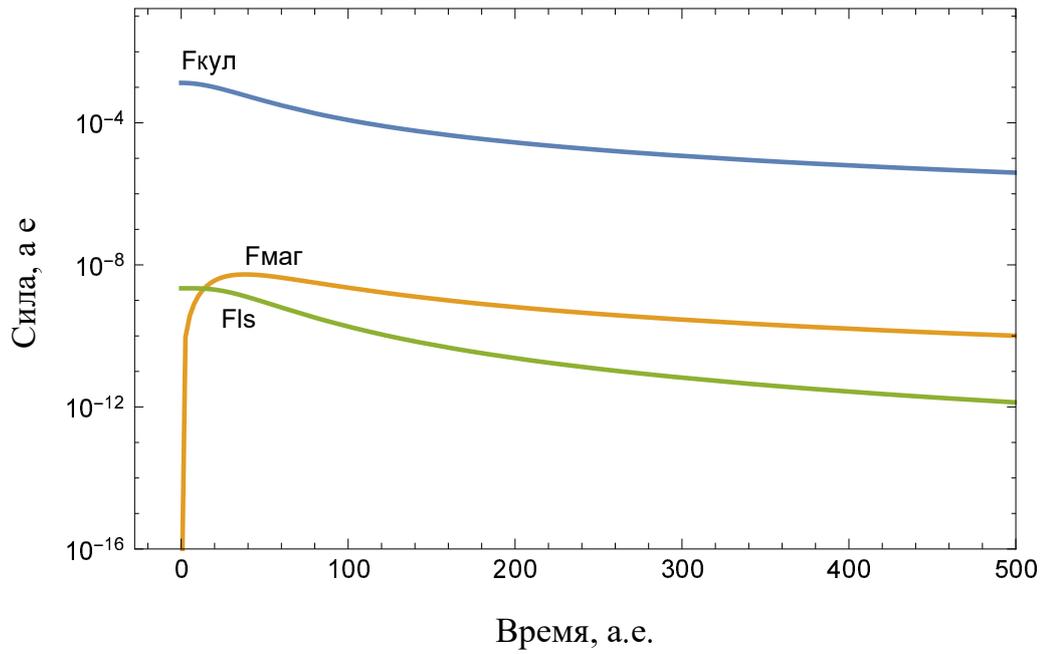


Рисунок 1.2: Оценка и сравнение сил кулоновского, магнитного и спин-орбитального взаимодействий, действующих на один из протонов со стороны кислорода. Шаг по времени $t = 1$ а.е. $= 2.4189 \cdot 10^{-17}$ с $= 2.42 \cdot 10^{-2}$ фс. Сила $F = 1$ а.е. $= 8.2389 \cdot 10^{-3}$ эрг \cdot см $^{-1}$ $= 8.24 \cdot 10^{-11}$ эрг/ \AA . Заряды частиц $Z_0 = 8, Z_1 = 1$

меньше силы кулоновского взаимодействия на 5–7 порядков. Поэтому в уравнениях движения учитывается только кулоновское взаимодействие ионов.

2. Решение для фиксированных значений зарядов фрагментов диссоциации

Полученная система дифференциальных уравнений движения (1.5)–(1.12) решалась с использованием программного пакета Wolfram Mathematica версии 11.1. Созданная программа позволяет получить значения координат и скоростей частиц в любой момент времени разлета кулоновских центров, строит график траекторий разлета частиц со временем, а также диаграммы Далица для иллюстрации относительного изменения импульсов разлетающихся частиц. В составе программы также присутствует алгоритм для расчета и построения графиков зависимости сил (1.13), (1.18) и (1.25) от времени разлета. Дополнительно были написаны утилиты для численного вычисления требуемых для правильной работы алгоритма величин.

2.1. Траектории разлета частиц

С использованием полученных в результате работы программы решений уравнений движения были построены траектории разлетающихся частиц, изображенные на рис. 2.1. Решение уравнений в программе представлено в виде трехмерных векторов скоростей $\mathbf{v}(t)$ и радиус-векторов $\mathbf{r}(t)$, зависящих от времени. Однако в рамках данной модели разлет трех частиц всегда происходит в плоскости молекулы воды, однозначно задаваемой тремя кулоновскими центрами. Поэтому график траекторий также строится в плоскости.

Для молекулы H_2O траектории первоначально покоящихся частиц при разлете практически прямолинейны, что соответствует учету только кулоновского взаимодействия при разлете частиц. Первоначально при решении системы уравнений дополнительно было учтено и магнитное

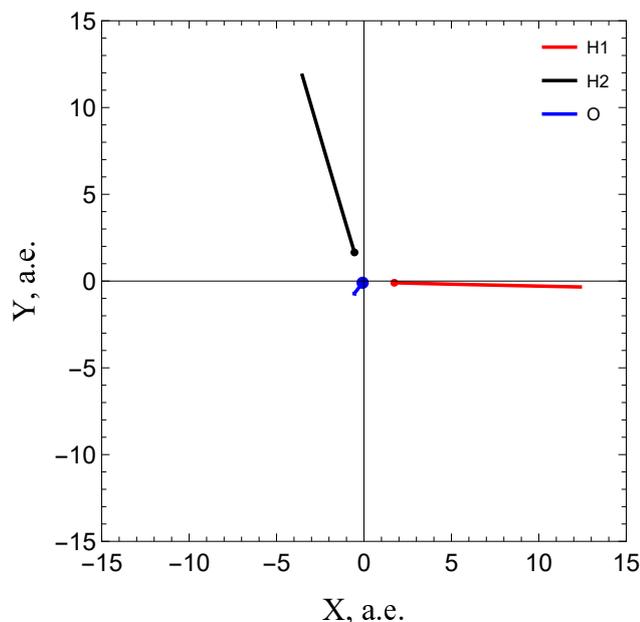


Рисунок 2.1: Траектории разлета протонов H1 и H2 и ядра кислорода O в результате кулоновского взрыва молекулы H_2O ($Z_0 = 8, Z_1 = 1, Z_2 = 1$). Начало координат расположено в центре масс. Шаг по осям координат $l = 1$ а.е. $= 5.2918 \cdot 10^{-9}$ см $= 0.53$ Å. Разлет промоделирован на временном интервале 5 фемтосекунд

взаимодействие. Траектории разлета при этом не изменились, что еще раз свидетельствует в пользу упрощения модели.

2.2. Диаграммы Далица

При распаде одной частицы на три фрагмента выполняются следующие законы сохранения [13]:

$$\begin{cases} T_0 + T_1 + T_2 = Q, \\ \mathbf{P}_0 + \mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2 = 0, \end{cases} \quad (2.1)$$

где Q — энергия распада (в случае распада H_2O — это потенциальная энергия трех отталкивающихся и в нашем случае изначально покоившихся зарядов), T_0, T_1, T_2 — кинетические энергии соответствующих частиц после распада, а $\mathbf{P}_0, \mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2$ — их импульсы.

Для реакции распада диаграмму Далица можно определить как область, в которой выполняются законы сохранения энергии-импульса [14]. В этой работе для молекулы воды H_2O мы принимаем положение ядер до

кулоновского взрыва фиксированным. Поведение частиц в нашей модели полностью детерминировано классическими уравнениями движения. Для иллюстрации динамики разлета мы выбираем диаграммы Далица, на которых отражаются абсолютные величины импульсов частиц после разлета. Здесь и далее за высоту равностороннего треугольника (рис. 2.2) берется единица, а расстояние R_i от любой точки внутри треугольника до сторон определяется формулой

$$R_i = \left(\sum_{j=0}^2 |\mathbf{P}_j|^2 \right)^{-1} |\mathbf{P}_i|^2, \quad (2.2)$$

где $i = 0, 1, 2$.

Диаграмма Далица в таком случае представляет собой точку, расстояния от которой до сторон показывают отношение квадрата импульса частицы к их сумме. До этого момента обсуждался случай, когда разлет происходит при фиксированных и максимальных зарядах разлетающихся частиц. Однако в действительности электроны покидают оболочку молекулы H_2O постепенно и следует рассматривать случаи зависящих от времени зарядов. На диаграмме (рис. 2.2) отображены случаи с различными зарядами иона кислорода O^{q+} , где $q = 0, 1, \dots, 8$. Мы ожидаем в экспериментально измеренных диаграммах Далица ясный вертикальный след от событий с вылетом двух протонов и кислорода в состояниях с разной степенью ионизации.

Рассмотрим случай «полутяжелой» воды, где один протон в атоме водорода заменен на дейтрон. Следует ожидать, что это нарушит симметрию диаграммы Далица на рис. 2.2 относительно вертикали. Кулоновский взрыв в таком случае отображается диаграммой Далица на рис. 2.3. Сравнение с рис. 2.2 показывает, что с увеличением заряда вылетающего иона кислорода все более заметно становится влияние разности масс вылетающих дейтрона и протона. Заметим, что несмотря на отличное от водорода значение спина дейтрона $s = 1$, эта разница не отображается на диаграмме, так как спин-орбитальное взаимодействие при построении диаграмм не учитывается. О возможности пренебрежения силой спин-орбитального взаимодействия по сравнению с силой кулоновского было сказано в разделе 1.4..

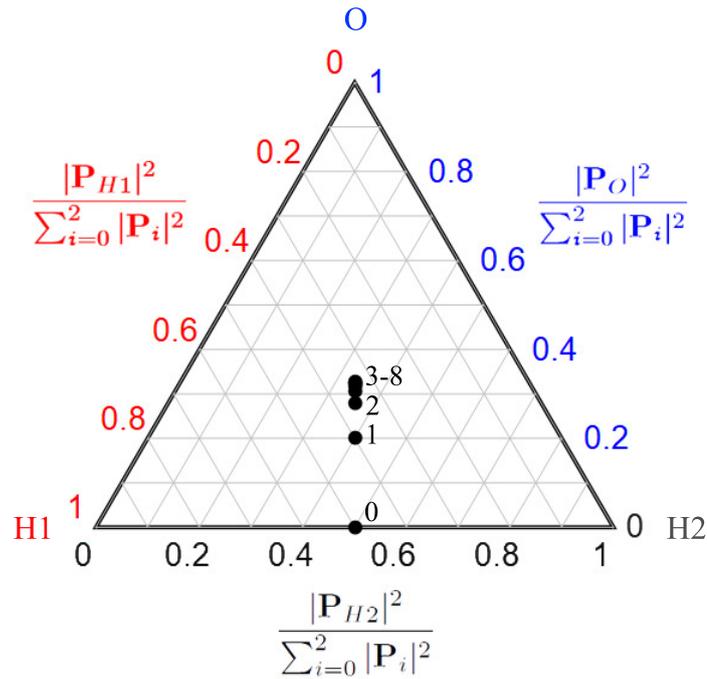


Рисунок 2.2: Диаграмма Далица для кулоновского взрыва молекулы H_2O для различных зарядов вылетающего иона кислорода O^{q+} (цифрами показаны значения $q = 0, 1, \dots, 8$)

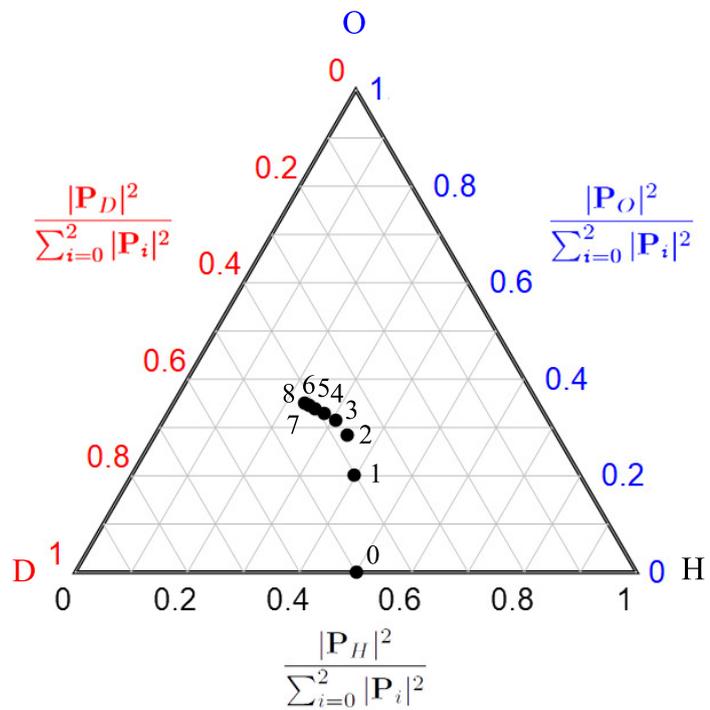


Рисунок 2.3: Диаграмма Далица для кулоновского взрыва молекулы HDO для различных зарядов вылетающего иона кислорода O^{q+} (цифрами показаны значения $q = 0, 1, \dots, 8$)

3. Учет изменения зарядов водорода со временем под действием единичного импульса лазера на свободных электронах

При воздействии рентгеновского импульса на молекулу электроны покидают оболочку не мгновенно, а постепенно. Это явление носит название фотоэлектрического эффекта или сокращенно фотоэффекта. Если вещество находится в поле монохроматических рентгеновских лучей, то атомы будут испускать фотоэлектроны различных скоростей в зависимости от того, с каких уровней эти электроны выбиты. У атома и иона водорода существуют только две электронные конфигурации $1s^1$ и $1s^0$ соответственно. Переход между ними осуществляется только посредством фотоионизации пучком рентгеновского излучения. Полное сечение фотоионизации $1s$ электрона водородоподобного иона с зарядом ядра Z выражается формулой [11]

$$\sigma(\omega) = \frac{2^9 \pi^2}{3Zc} \left(\frac{\omega_\Gamma}{\omega} \right)^4 \frac{\exp(-4\chi \arctan \chi)}{1 - \exp(-2\pi\chi)}, \quad (3.1)$$

где $c = 1/\alpha = 137$ — скорость света в а.е., ω_Γ — граничная частота фотопоглощения, ω — частота фотонов в пучке, $\chi = \sqrt{\frac{\omega_\Gamma}{\omega - \omega_\Gamma}}$.

В дальнейших расчетах энергия фотонов в пучке полагается равной $E = \hbar\omega = 1000$ эВ. Это значение соответствует одному из режимов работы лазера в проведенных на EuXFEL экспериментах по диссоциации молекулы воды. Подставляя это значение в (3.1) получаем для сечения фотоионизации

$$\sigma = 7.6 \cdot 10^{-7} \text{ а.е.} \quad (3.2)$$

3.1. Описание программы TFF

Для описания последовательной ионизации атомов водорода была использована программа, реализованная как блок TFF (Time-dependent

FormFactors) в рамках программно-методического комплекса обработки данных по структуре биомолекулярных объектов [15]. Программа TFF, написанная на языке Fortran, предназначена для расчета нестационарных формфакторов атомов, изменяющихся под действием поля интенсивного импульса электромагнитного излучения. Она может быть использована в том числе и для моделирования рассеяния в веществе интенсивного импульсного излучения, генерируемого лазерами на свободных электронах. Программа TFF находит ряд величин, характеризующих поведение атома под действием импульса излучения, в частности:

- относительные заселенности (вероятности) конфигураций атома и его ионов как функции времени,
- усредненные по времени заселенности этих конфигураций,
- средний по времени и конечный (после прохождения импульса) заряды атомного рассеивателя,
- формфактор атомного рассеивателя как функция переданного импульса и времени.

С этой целью решается система (связанных) скоростных уравнений, по числу конфигураций атома и его ионов. При этом в уравнениях учитываются процессы фотоионизации, оже-распада и флуоресценции. Пользователь имеет возможность задавать импульсы излучения различной длительности и интенсивности, точность решения уравнений, задавать временной шаг для вывода зависящих от времени величин, регулировать режим вывода результатов.

В представленной работе программа TFF модифицирована для определения среднего по времени заряда каждого отдельного атома в молекуле воды. Расчет для атома водорода проводится только один раз, так как оба атома в молекуле H_2O предполагаются идентичными. Средний заряд \bar{Z} задается формулой

$$\bar{Z} = \sum_{I \in n}^{all\ conf.} Z_I \bar{P}_I, \quad (3.3)$$

где n символизирует множество учитываемых электронных конфигураций, Z_I — заряд, соответствующий электронной конфигурации I , \bar{P}_I — усредненная по времени заселенность I -й конфигурации, которая в свою очередь вводится как

$$\bar{P}_I = \int_{-\infty}^{+\infty} P_I(t) \bar{j}(t) dt. \quad (3.4)$$

В уравнении (3.4) $P_I(t)$ — зависящая от времени вероятность заселения конфигурации I . Она находится путем решения скоростных уравнений

$$\frac{d}{dt} P_I(t) = \sum_{I' \neq I}^{all \ conf.} [\Gamma_{I' \rightarrow I} P_{I'}(t) - \Gamma_{I \rightarrow I'} P_I(t)], \quad (3.5)$$

где $\Gamma_{I \rightarrow I'}$ — скорость перехода из конфигурации I в конфигурацию I' . В расчете учитываются переходы Оже и радиационные переходы с независимыми от времени скоростями, а также зависящие от времени скорости фотоионизации $\sigma_{\text{ф}} \cdot j(t)$, где $\sigma_{\text{ф}}$ — сечение фотоионизации, а $j(t)$ — плотность потока падающего излучения, измеряющаяся в единицах $\frac{\text{фотоны}}{S \cdot t}$, где S — площадь поперечного сечения пучка в Å^2 , t — время в атомных единицах. Данная версия программы настроена на импульсы излучения гауссовской формы. В (3.5) $\bar{j}(t)$ — нормированная огибающая импульса

$$j(t) = j_0 \exp(-t^2/t_p^2), \quad (3.6)$$

где j_0 — амплитуда плотности потока в импульсе, t_p — параметр длительности импульса, связанный с его полной временной шириной на половине максимального значения (FWHM) соотношением

$$t_p = \frac{\text{FWHM}}{2\sqrt{\ln 2}} = 0.60056 \cdot \text{FWHM}. \quad (3.7)$$

В настоящей главе рассчитывается зависимость зарядов ионов водорода от времени, а заряд атома кислорода берется фиксированным. Модель строится следующим образом. Время действия входящего импульса фотонов делится на m промежутков Δt . Для каждого такого промежутка программа TFF рассчитывает средний заряд всех ионов в эксперименте, а также благодаря проведенным модификациям позволяет

вывести нормированное на единицу распределение ионов каждого заряда $Z(t)$ в отдельности от времени.

В программе на языке Wolfram заряд каждого водорода высчитывается по отдельности, проходя цикл из m шагов, в каждом из которых происходит взвешенный псевдослучайный выбор заряда $Z(t)$ иона (в случае водорода $Z = 0, 1$), где вес — это полученное для каждого шага в программе TFF распределение ионов каждого заряда. Таким образом моделируется приближенный к эксперименту процесс последовательной ионизации водорода ультракоротким импульсом рентгеновского излучения.

Однако для корректного построения диаграммы Далица требуется реализовать N таких моделей облучения атомов, достаточных для набора видимой статистики. Для этого при прохождении цикла из m шагов, на каждом k -ом шаге n -ого расчета модели нормированный на единицу вес одной частицы должен быть вычтен из веса, соответствующего этому шагу иона $W_k(n)$, при каждом последующем моделировании ионизации атомов водорода в эксперименте.

$$W'_k(n) = W_k(n) - \frac{1}{N}, \quad k > l, \quad (3.8)$$

где $W_k(n)$ — вес определенного иона на k -ом шаге n -ой реализации модели последовательной ионизации атома, l — номер шага, при котором произошла ионизация; $k = 1, \dots, m$; $n = 1, \dots, N$. Как видно из уравнения (3.8), при очередном прохождении цикла может оказаться, что $W_k(n) < 1/N$. В таком случае значение $W_k(n)$ приравнивается к нулю и в дальнейшем не задействуется в пределах реализации одной модели ионизации (так как состояния с весом 0 не вызываются).

В ходе моделирования эксперимента по облучению атома водорода, время ионизации атома записывается в отдельный массив данных. Таким образом последовательно формируется два независимых массива N времен ионизации атома водорода. Для каждого k -го эксперимента из двух массивов берется соответствующее индексу k время ионизации, а затем учитывается в законе изменения заряда иона водорода. Таким образом возникают две временные зависимости зарядов $Z_1^n(t)$

и $Z_2^n(t)$ водородов, которые заменяют фиксированные заряды в дифференциальных уравнениях (1.5)–(1.12).

В результате работы программы TFF были построены графики распределения зарядов кислорода после облучения молекулы воды единичным рентгеновским импульсом длительностью $t = 25$ фс для 4-х различных значений потока (флюенса) $J_1 = 2 \cdot 10^3$ ф/Å², $J_2 = 9 \cdot 10^4$ ф/Å², $J_3 = 9 \cdot 10^5$ ф/Å² и $J_4 = 9 \cdot 10^6$ ф/Å² (рис. 3.1). Значения J_1 и J_2 соответствуют разным режимам работы лазера в проведенных на EuXFEL экспериментах по диссоциации молекулы воды. На соответствующих графиках (рис. 3.1a и 3.1b) видно, что при данных значениях флюенса атомы водорода практически не ионизируются. Чтобы избежать слишком большого количества реализаций модели было принято решение использовать увеличенное значение J , чтобы набрать достаточное количество промоделированных экспериментов с хотя бы одним случаем ионизации водорода. На рис. 3.1c и 3.1d видно, что с увеличением значения флюенса растет и количество ионизированных атомов водорода. В дальнейшем диаграммы Далица будут строиться для значения флюенса $J_4 = 9 \cdot 10^6$ ф/Å², чтобы можно было отобразить как можно большее количество удачных экспериментов по ионизации молекулы воды.

3.2. Диаграммы Далица

На рис. 3.2 изображены диаграммы Далица для моделирования $N = 15$ случаев ионизации для нескольких значений заряда иона кислорода. Так как теперь водород ионизируется не мгновенно, ион кислорода успевает забрать большую часть импульса, чем в случае модели с фиксированными зарядами, поэтому распределение отличается от рис. 2.2.

Вновь обратимся к случаю «полутяжелой» воды, где один протон в атоме водорода заменен на дейтрон. На рис. 3.3 изображены диаграммы Далица для моделирования $N = 15$ случаев ионизации. Как и ожидалось, наблюдается нарушение симметрии в распределении импульсов дейтрона и протона в сравнении с рис. 3.2. Тем не менее, кислород также забирает большую часть импульса.

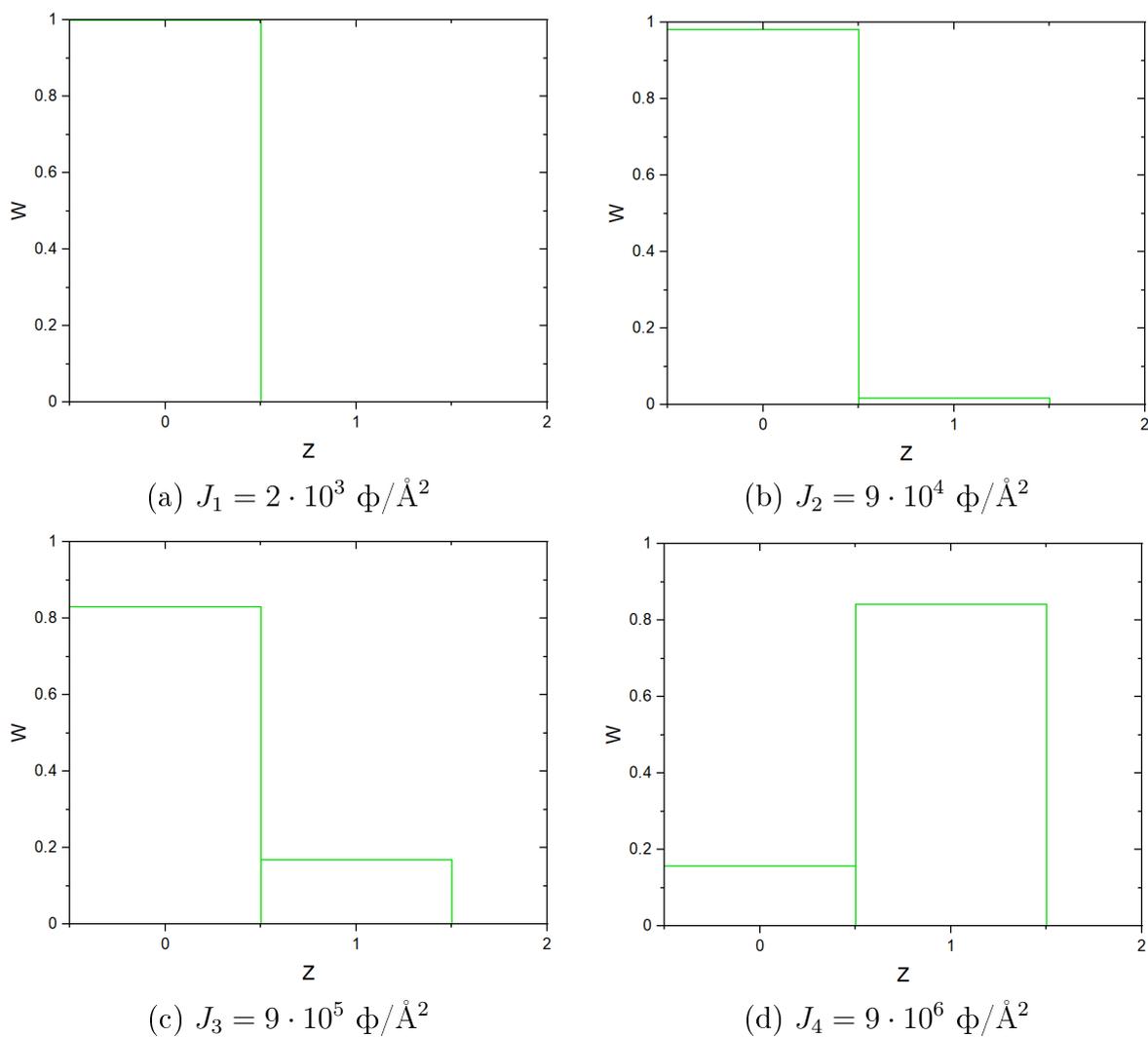


Рисунок 3.1: Гистограммы для нормированного на единицу распределения W ионов водорода H по зарядам $Z = 0, 1$ при различных значениях флюенса J после прохождения единичного импульса длительностью $t = 25 \text{ фс}$

4. Учет изменения зарядов всех фрагментов диссоциации со временем

Следующий шаг в усложнении модели — учет изменения заряда кислорода со временем параллельно с учетом изменения зарядов водородных атомов. В отличие от водорода, у атома кислорода и его ионов существует 45 различных конфигураций с электронами, находящимися в состояниях с главным квантовым числом $n \leq 2$. Таким образом в модели ионизации мы пренебрегаем возможностью встряски электронов в состояния с главным квантовым числом $n > 2$. В таблице 4.1 перечислены все такие электронные конфигурации иона кислорода, а также сечения фотоионизации кислорода по различным каналам (под каналом ионизации понимается та электронная оболочка, с которой вылетает электрон при фотоионизации) при энергии рентгеновского пучка $E = 1000$ эВ. Сечения фотоионизации были получены при помощи программы, опирающейся на модель Германа-Скиллмана [16]. Модель широко используется в массовых расчетах сечений, так как в рамках простого приближения за короткое время позволяет получить большое количество результатов.

Таблица 4.1: Сечения фотоионизации в а.е. для всех возможных электронных конфигураций иона кислорода O

Номер	Заряд иона	Электронная конфигурация	Канал ионизации		
			1s	2s	2p
1	O	$1s^2 2s^2 2p^4$	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$
2	O ⁺	$1s^2 2s^2 2p^3$	$4.1 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$4.1 \cdot 10^{-5}$
3		$1s^2 2s^1 2p^4$	$4.1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6.1 \cdot 10^{-5}$
4		$1s^1 2s^2 2p^4$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$7.1 \cdot 10^{-5}$
5	O ²⁺	$1s^2 2s^2 2p^2$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
6		$1s^2 2s^1 2p^3$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$8.7 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$
7		$1s^1 2s^2 2p^3$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$
8		$1s^2 2s^0 2p^4$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	—	$1.9 \cdot 10^{-5}$

9		$1s^1 2s^1 2p^4$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4.1 \cdot 10^{-5}$
10		$1s^0 2s^2 2p^4$	—	$3 \cdot 10^{-4}$	$6.8 \cdot 10^{-5}$
11	O ³⁺	$1s^2 2s^2 2p^1$	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$
12		$1s^2 2s^1 2p^2$	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$
13		$1s^1 2s^2 2p^2$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$4.9 \cdot 10^{-4}$	$4.7 \cdot 10^{-5}$
14		$1s^2 2s^0 2p^3$	$4 \cdot 10^{-3}$	—	$8.1 \cdot 10^{-5}$
15		$1s^1 2s^1 2p^3$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$6.9 \cdot 10^{-5}$
16		$1s^0 2s^2 2p^3$	—	$5.3 \cdot 10^{-4}$	$9.1 \cdot 10^{-5}$
17		$1s^1 2s^0 2p^4$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	—	$9 \cdot 10^{-5}$
18		$1s^0 2s^1 2p^4$	—	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$
19		O ⁴⁺	$1s^2 2s^2 2p^0$	$4.1 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$
20	$1s^2 2s^1 2p^1$		$4.5 \cdot 10^{-3}$	$6.8 \cdot 10^{-5}$	$9.3 \cdot 10^{-5}$
21	$1s^1 2s^2 2p^1$		$2.1 \cdot 10^{-3}$	$6.9 \cdot 10^{-4}$	$7.4 \cdot 10^{-5}$
22	$1s^2 2s^0 2p^2$		$4.8 \cdot 10^{-3}$	—	$1.3 \cdot 10^{-4}$
23	$1s^1 2s^1 2p^2$		$2.2 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$
24	$1s^0 2s^2 2p^2$		—	$7.4 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$
25	$1s^1 2s^0 2p^3$		$2.2 \cdot 10^{-3}$	—	$2.9 \cdot 10^{-4}$
26	$1s^0 2s^1 2p^3$		—	$3.6 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$
27	$1s^0 2s^0 2p^4$		—	—	$4.2 \cdot 10^{-4}$
28	O ⁵⁺	$1s^2 2s^1 2p^0$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$	—
29		$1s^1 2s^2 2p^0$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	—
30		$1s^2 2s^0 2p^1$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	—	$3.5 \cdot 10^{-5}$
31		$1s^1 2s^1 2p^1$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$
32		$1s^0 2s^2 2p^1$	—	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$
33		$1s^1 2s^0 2p^2$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	—	$4.1 \cdot 10^{-5}$
34		$1s^0 2s^1 2p^2$	—	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$
35		$1s^0 2s^0 2p^3$	—	—	$4.7 \cdot 10^{-4}$
36		O ⁶⁺	$1s^2 2s^0 2p^0$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	—
37	$1s^1 2s^1 2p^0$		$7.8 \cdot 10^{-3}$	$6.1 \cdot 10^{-4}$	—
38	$1s^0 2s^2 2p^0$		—	$3 \cdot 10^{-5}$	—
39	$1s^1 2s^0 2p^1$		$7.6 \cdot 10^{-3}$	—	$3.2 \cdot 10^{-4}$
40	$1s^0 2s^1 2p^1$		—	$2.7 \cdot 10^{-6}$	$3.1 \cdot 10^{-6}$
41	$1s^0 2s^0 2p^2$		—	—	$6.5 \cdot 10^{-5}$

42	O ⁷⁺	1s ¹ 2s ⁰ 2p ⁰	4.8 · 10 ⁻³	—	—
43		1s ⁰ 2s ¹ 2p ⁰	—	1.1 · 10 ⁻³	—
44		1s ⁰ 2s ⁰ 2p ¹	—	—	1.7 · 10 ⁻³
45	O ⁸⁺	1s ⁰ 2s ⁰ 2p ⁰	—	—	—

При этом фотоионизация — не единственный процесс, который происходит при взаимодействии рентгеновского пучка с атомом. При облучении многоэлектронного атома кислорода наблюдаются также эффекты оже-распада и флуоресценции.

4.1. Оже-эффект и флуоресценция

При изучении фотоэлектронов в камере Вильсона Оже обнаружил появление группы медленных электронов, энергии которых не могут быть объяснены уравнением Эйнштейна для фотоэффекта. Эти электроны получили название вторичных электронов или оже-электронов [17]. При поглощении атомом рентгеновского кванта с энергией, достаточной для ионизации одной из внутренних оболочек, например *K*-оболочки, образуется вакансия, которая может быть заполнена электроном из другой оболочки, например *L*₁. При этом выделяется энергия

$$E = E_K - E_{L_1}, \quad (4.1)$$

где E_K и E_{L_1} — энергия, необходимая для удаления электрона с оболочек *K* и *L*₁ на бесконечность. Эта энергия может быть излучена в виде кванта $h\nu$. В таком случае будет наблюдаться явление флуоресценции. При этом оно будет сопровождаться испусканием фотона характеристического излучения.

Энергия (4.1) может быть также передана безызлучательным путем другому электрону, например, из оболочки *L*₂. Если энергия

$$T = E_K - E_{L_1} - E_{L_2} \quad (4.2)$$

окажется положительной, то электрон покинет атом, в чем и состоит

эффект Оже. Таким образом, на один поглощенный рентгеновский квант придется два выбитых из атома электрона.

Условие появления оже-электрона

$$E_K > E_{L_1} + E_{L_2} \quad (4.3)$$

свидетельствует о том, что он не может быть K -электроном. Если вакансия образовалась в K -оболочке, то в результате перехода Оже в атоме образуются две электронные вакансии в высших оболочках, например L [18].

Таким образом, при ионизации атома кислорода, появляется вероятность вылета сразу двух электронов (рис. 4.1). В связи с этим вероятность образования иона кислорода с четным зарядом Z_0 становится выше, если учитывать одновременно процессы фотоионизации и Оже-эффекта. Скорости оже-эффекта и флуоресценции были взяты из статьи [19].

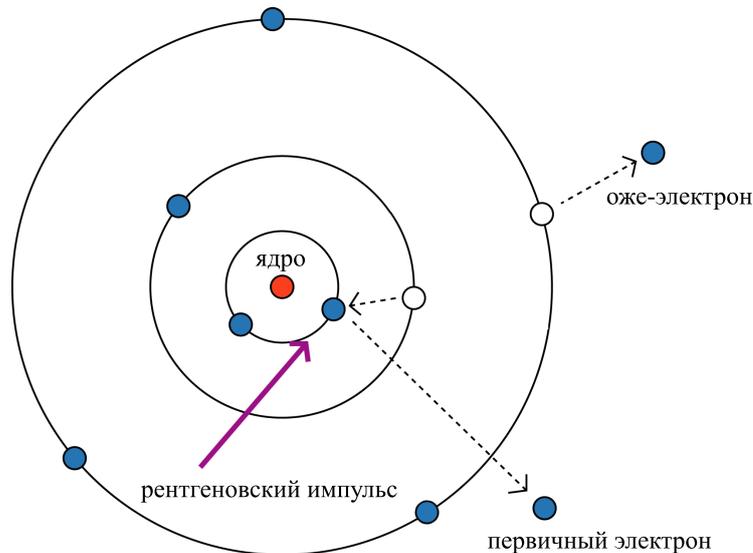


Рисунок 4.1: Схематичное изображение оже-эффекта при ионизации атома кислорода O рентгеновским излучением

4.2. Распределение зарядов

Для описания последовательной ионизации атома кислорода были использованы программа TFF и алгоритм, уже описанный в разделе 3.1. Однако же теперь рассматривается атом, который может пребывать

в состояниях ионизации с $Z_0 = 0, \dots, 8$. Для правильного описания последовательной ионизации такого атома требуется дополнительно учесть невозможность перехода из состояния с большим положительным зарядом к меньшему. Для этого формулу (3.8) требуется дополнить условиями

$$W'_k(n) = W_k(n) - \frac{1}{N}; l_q < k \leq l_{q+1}, \quad (4.4)$$

$$W_k^q(n) = 0; \forall q < q'; k > l_{q'}, \quad (4.5)$$

где, l_q — шаг, при котором ион или атом кислорода обладает зарядом q ; $q = 0, \dots, 7$; $k = 1, \dots, m$; $n = 1, \dots, N$; $W_k^q(n)$ — вес иона заряда q на k -ом шаге n -ой реализации модели последовательной ионизации атома; q' — максимальный заряд иона на k -м шаге.

Иными словами, при изменении заряда иона кислорода в каждом отдельном вызове алгоритма расчета временной зависимости заряда, вероятности (веса) перехода иона в состояния с меньшим зарядом не учитываются и приравниваются к нулю, а оставшиеся вероятности нормируются на единицу для каждого шага. К каждому следующему вызову аргумента веса возвращаются к исходным, рассчитанным при помощи программы TFF, значениям. Аналогично водороду, таким образом набирается массив из времен последовательной ионизации кислорода и становится возможным описание временной зависимости его заряда $Z_0(t)$. Далее будем использовать полученную зависимость в программе вместо ранее рассматриваемых фиксированных зарядов в дифференциальных уравнениях (1.5)–(1.12).

Дополнительно, в результате работы программы TFF были построены графики распределения зарядов кислорода после облучения молекулы воды единичным рентгеновским импульсом длительностью $t = 25$ фс для 4-х различных значений потока (флюенса) $J_1 = 2 \cdot 10^3$ ф/Å², $J_2 = 9 \cdot 10^3$ ф/Å², $J_3 = 9 \cdot 10^4$ ф/Å² и $J_4 = 9 \cdot 10^6$ ф/Å² (рис. 4.2) по аналогии с разделом 3.1. Заметим, что в отличие от водорода (рис.3.1), кислород ионизируется полностью при меньших значениях J . Распределение на рис. 4.2а хорошо согласуется с результатами эксперимента, полученным в [8] (рис. 4.3). Тем не менее, чтобы значения флюенсов при моделировании экспериментов совпадали для каждого из трех фрагментов, было решено

использовать значение J_4 во всех реализациях модели (как для водорода, так и для кислорода).

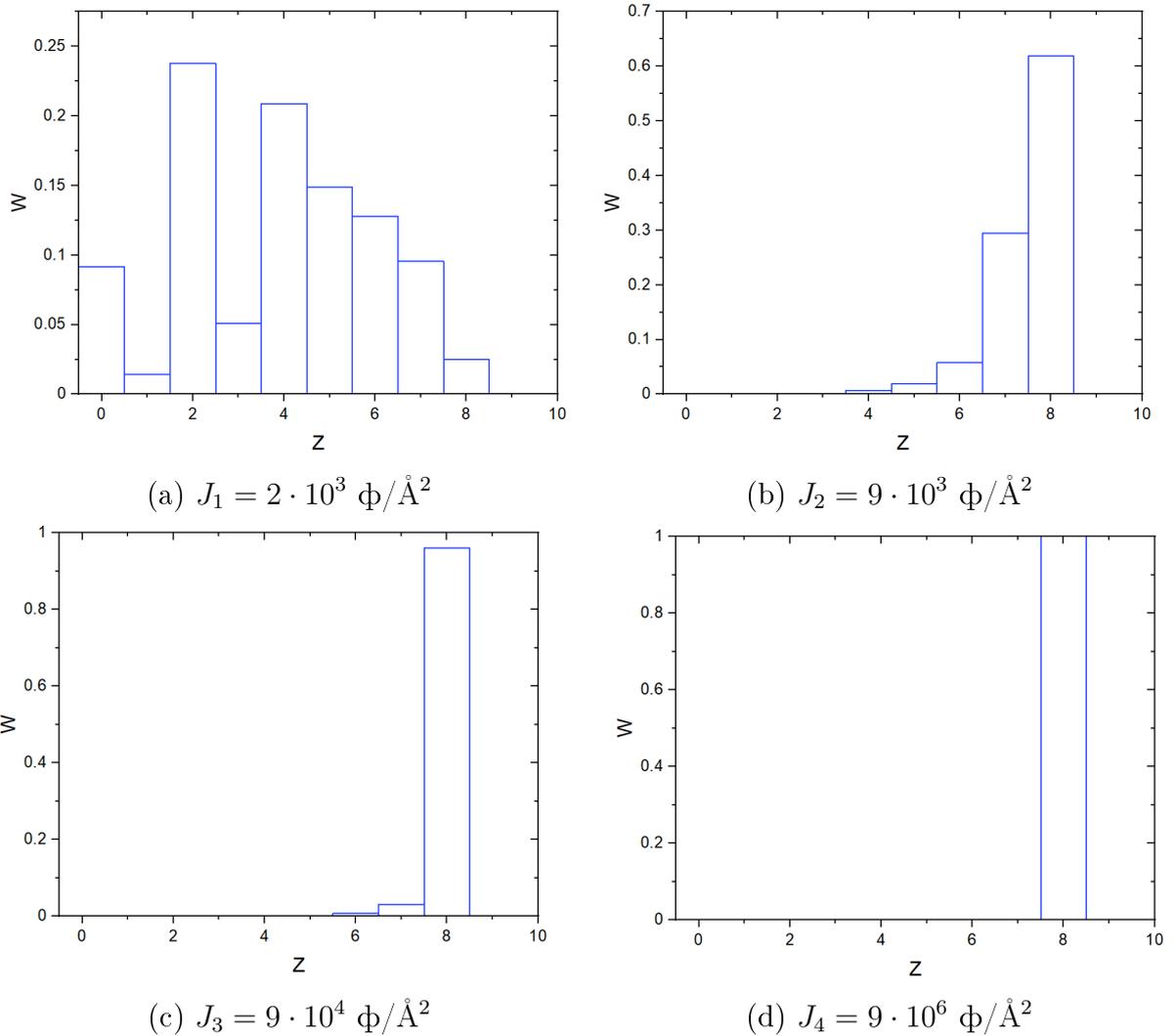


Рисунок 4.2: Гистограммы для нормированного на единицу распределения W ионов кислорода O по зарядам $Z = 0, \dots, 8$ при различных значениях флюенса J после прохождения единичного импульса длительностью $t = 25 \text{ фс}$

4.3. Диаграммы Далица

На рис. 4.4 изображены диаграммы Далица для моделирования $N = 25$ случаев ионизации с учетом последовательного изменения зарядов всех разлетающихся частиц со временем. Сравнивая с рис. 3.2 можно заметить, что кислород при учете последовательной ионизации атома принимает меньшие значения импульсов, так как изначально не обладает зарядом и разлет начинается при малом значении Z_0 . Более того, из-за

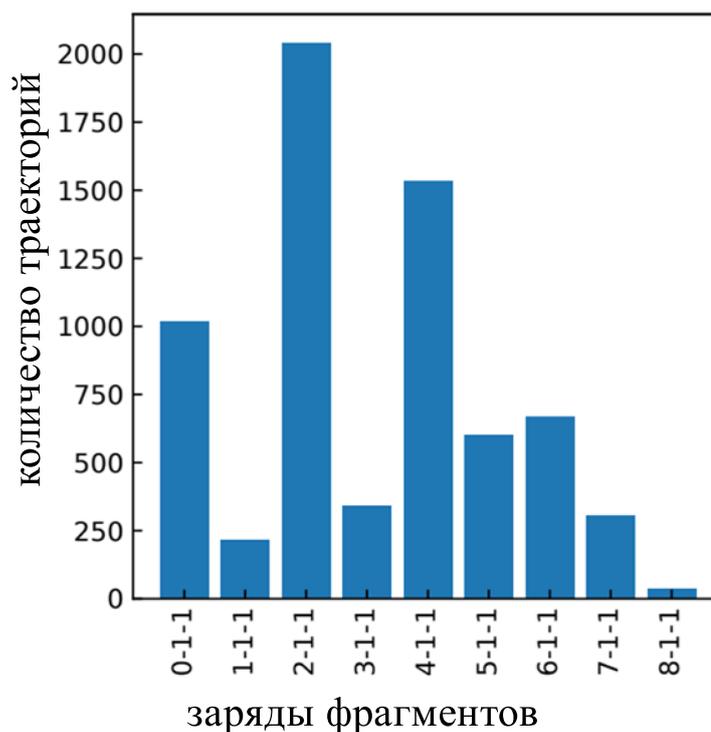


Рисунок 4.3: Гистограмма распределения экспериментально зарегистрированных в эксперименте на EuXFEL заряженных фрагментов (показана зависимость от заряда O^q). Значение флюенса $J_1 = 2 \cdot 10^3$ ф/Å²

изменения значения заряда иона кислорода с течением времени становится более заметным несимметричное распределение импульсов вылетающих протонов.

Так как в результате облучения не все атомы могут ионизироваться, наблюдается также разлет только двух частиц (точки на границах треугольной диаграммы). Кроме того, существует небольшая вероятность события, при котором оба атома водорода не ионизируются. Такие случаи на диаграмме не отображаются. Так как импульс рентгеновского излучения имеет гауссовскую форму, время ионизации атомов водорода сильно локализовано во времени вокруг максимума импульса, поэтому во время эксперимента ионизация атомов происходит с очень небольшой разницей во времени (если вообще происходит). Это объясняет, почему на диаграмме Далица точки сосредоточены вокруг вертикальной оси симметрии, либо находятся точно на границе.

По аналогии с предыдущими главами, на рис. 4.5 представлена диаграмма Далица в случае моделирования кулоновского взрыва

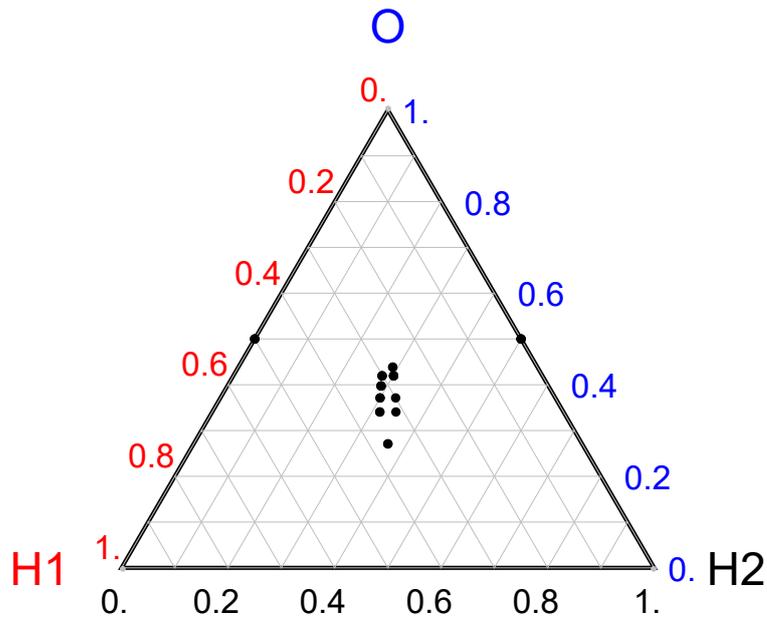


Рисунок 4.4: Диаграмма Далица для моделирования кулоновского взрыва молекулы H_2O с учетом изменения всех зарядов вылетающих ионов со временем. Отображены $N = 25$ промоделированных разлетов. $J = 9 \cdot 10^6 \text{ ф}/\text{Å}^2$; длительность импульса FWHM = 25 фс; $m = 21$

«полутяжелой» воды. Асимметрия в распределении конечных импульсов частиц, наблюдаемая на рис. 2.3 и рис. 3.3, присутствует и в этом случае.

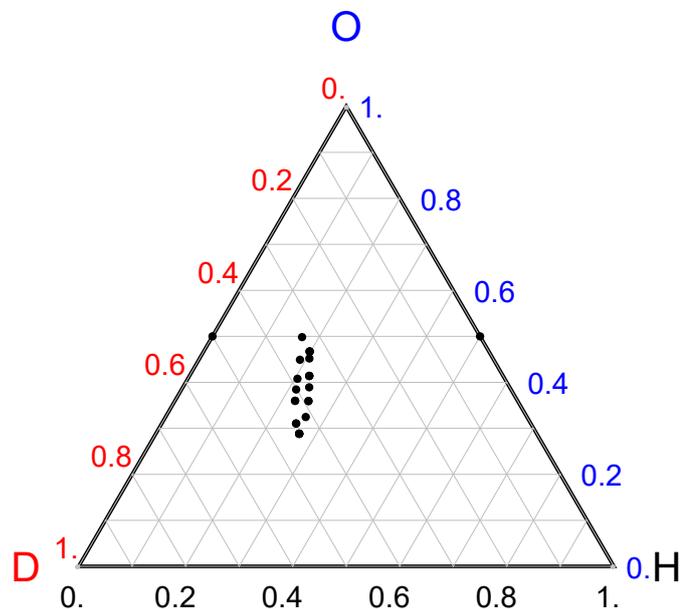


Рисунок 4.5: Диаграмма Далица для моделирования кулоновского взрыва молекулы HDO с учетом изменения всех зарядов вылетающих ионов со временем. Отображены $N = 25$ промоделированных разлетов. $J = 9 \cdot 10^6 \text{ ф}/\text{Å}^2$; длительность импульса FWHM = 25 фс; $m = 21$

5. Учет связей между атомом Н и ионом O^{q+} до полной ионизации молекулы воды

До сих пор все три ядра в молекуле воды рассматривались как абсолютно не взаимодействующие друг с другом тела до момента появления положительного заряда по крайней мере на двух из них, вследствие чего уже возникали силы кулоновского отталкивания. На практике же в молекуле посредством электрон-ядерного взаимодействия существуют связи между парами ОН в молекуле. В главе 3 учитывается постепенная ионизация молекулы воды, что может приводить не к рассматриваемому ранее трехчастичному разлету молекулы, а к двухчастичному с последующим разделением группы ОН на протон и ион кислорода. грамотное описание таких случаев должно заметно повлиять на распределение импульсов на диаграммах Далица, в особенности это будет заметно в случае неионизированного атома кислорода, который в отсутствие связей с атомами водорода стабильно принимал нулевые значения импульса.

5.1. Выбор метода для учета связей в молекуле H_2O

При выборе метода для учета связей в молекуле воды возникло сразу несколько трудностей, связанных как с необходимостью получения максимально близкой картины разлета к реальному возможному наблюдению, так и с ограничениями программных возможностей пакета Wolfram Mathematica. Поскольку увеличение количества временных шагов при решении дифференциальных уравнений в рамках программы неизбежно вело к вынужденному прерыванию вычислений и к ошибке возникновения сингулярности, было решено отказаться от pm-потенциалов межатомных связей (по аналогии с потенциалом Леннарда-Джонса для межмолекулярных связей [20]). Несмотря на то, что потенциалы

такого типа и удобны для компьютерного моделирования в случае парного взаимодействия, при увеличении расстояния значение потенциала начинает стремиться к нулю (рис. 5.1), что препятствует адекватному моделированию разлета конкретно пары ОН.

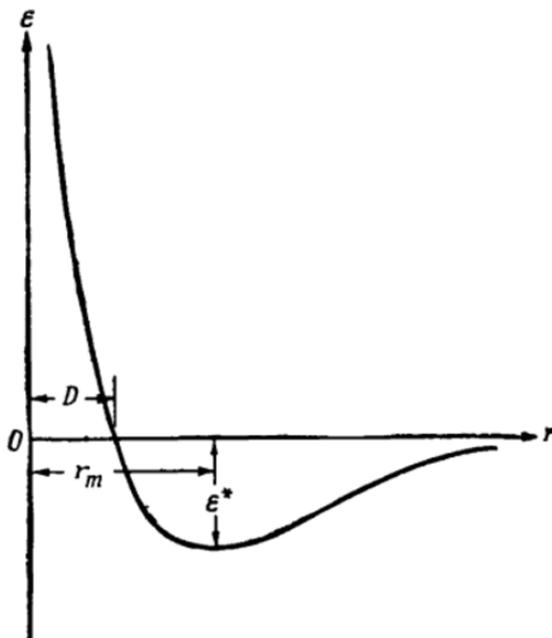


Рисунок 5.1: Потенциал Леннарда–Джонса. Изображена зависимость потенциальной энергии взаимодействия ε от расстояния между частицами r . D — эффективный диаметр, r_m — расстояние, при котором потенциальная энергия ε^* принимает минимальное значение.

С точки зрения классического решения задачи, наиболее рациональным способом описания связи между парами атомов Н и О было предложено введение двух невесомых стержней, связывающих атомы О и Н точно до момента, пока заряды Z_1 и Z_2 не оказывались ненулевыми. Такое изменение системы накладывало новые условия (5.1) на радиус-векторы \mathbf{r}_0 , \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 :

$$\begin{cases} \mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1 = const \text{ при } Z_1 = 0, \\ \mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_2 = const \text{ при } Z_2 = 0, \end{cases} \quad (5.1)$$

Добавление такого условия напрямую в систему дифференциальных уравнений движения (1.5–1.10) повлекло необходимость введения новых переменных величин, однако корректно описать новые величины (кандидатами в первую очередь были разности радиус-векторов

кулоновских центров и скорости изменения расстояния между ними) в виду увеличения количества уравнений и, соответственно, времени вычислений оказалось невозможно.

Среди других способов также рассматривался переход из инерциальной системы отсчета (ИСО) относительно неподвижного в отсутствие внешних сил центра масс системы молекулы в неинерциальную систему отсчета (НСО), связанную либо с центром масс системы ОН с жесткой связью между атомами в виде стержня (в котором система двух центров неравномерно вращалась бы под действием неинерциальных сил), так и в НСО, связанную непосредственно со стержнем (5.2), пользуясь уравнениями, хорошо описанными в [21]. Тем не менее, несмотря на простоту описания движения стержня с двумя массивными кулоновскими центрами на концах в НСО, переход в ИСО неизбежно приводил к введению еще большего количества переменных.

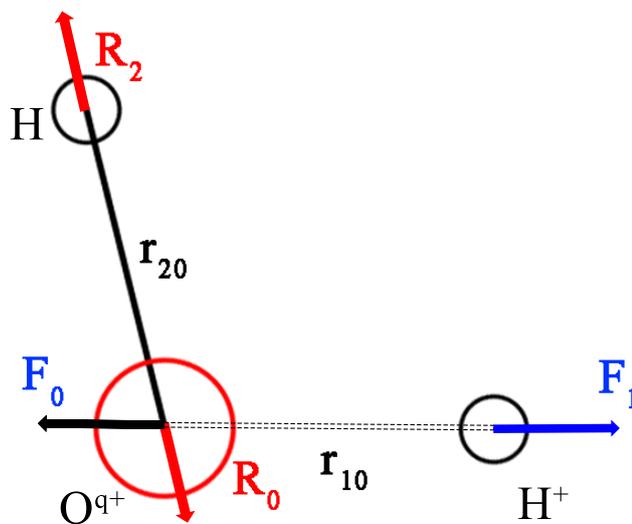


Рисунок 5.2: Схема двухчастичного разлета молекулы воды с введенной жесткой связью между ионом O^{q+} и атомом Н. \mathbf{R}_i — силы реакции связи, \mathbf{F}_i — кулоновские силы взаимодействия

При выводе уравнений Лагранжа записывается второй закон Ньютона. Для систем, содержащих голономные механические связи (жесткий стержень является голономной связью) запишем [22]:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i + \mathbf{R}_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad (5.2)$$

Перепишывая уравнение (5.2) с учетом того факта, что жесткий стержень — это чисто геометрическая связь, а также применяя метод неопределенных множителей Лагранжа:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i^{\text{кул}} + \sum_{j=1}^2 k_{0j} \lambda_j \frac{\partial f_j}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (5.3)$$

С учетом геометрической связи, описанной уравнением (5.1) уравнения (1.8–1.10) примут следующий вид:

$$m_0 \frac{d\mathbf{v}_0}{dt} = \frac{Z_0 Z_1 (\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|^3} + \frac{Z_0 Z_2 (\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_2|^3} + k_{10} \frac{Z_0 Z_2 (\mathbf{r}_{01} \cdot \mathbf{r}_{02}) (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0)}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_2|^3 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0|^2} + k_{20} \frac{Z_0 Z_1 (\mathbf{r}_{01} \cdot \mathbf{r}_{02}) (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_0)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0|^3 |\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_2|^2}, \quad (5.4)$$

$$m_1 \frac{d\mathbf{v}_1}{dt} = \frac{Z_1 Z_0 (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0|^3} + \frac{Z_1 Z_2 (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^3} + k_{10} \frac{Z_0 Z_2 (\mathbf{r}_{01} \cdot \mathbf{r}_{02}) (\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_2|^3 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0|^2}, \quad (5.5)$$

$$m_2 \frac{d\mathbf{v}_2}{dt} = \frac{Z_2 Z_0 (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_0)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_0|^3} + \frac{Z_2 Z_1 (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^3} + k_{20} \frac{Z_0 Z_1 (\mathbf{r}_{01} \cdot \mathbf{r}_{02}) (\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0|^3 |\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_2|^2}, \quad (5.6)$$

где

$$k_{i0} = \begin{cases} 0, & \text{если } Z_i \neq 0, \\ 1, & \text{если } Z_i = 0 \end{cases} \quad (5.7)$$

— коэффициент, отвечающий за разрыв жесткой связи при ионизации соответствующего атома водорода Z_i , $i = 1, 2$.

Таким образом двухчастичный разлет будет наблюдаться в случае, когда ионизировался только один какой-либо из атомов водорода, а также

кислород. В таком случае система из иона О и атома Н движется поступательно, при этом неравномерно вращаясь вокруг центра масс ОН до момента разрыва связи, после чего в системе центра масс всей молекулы H_2O останутся только кулоновские силы взаимодействия.

5.2. Диаграммы Далица

На рис. 5.3 изображены диаграммы Далица для моделирования $N = 30$ случаев ионизации с учетом жестких связей ОН и последовательной ионизации всех фрагментов под действием рентгеновского импульса. Сравнивая с рис. 4.4 можно заметить, что ион кислорода при учете жестких связей принимает еще меньшие значения импульсов, поскольку теперь положение всех трех фрагментов меняется в пространстве еще до ионизации всех фрагментов, следовательно появляются ситуации, когда ион кислорода оказывается между двумя протонами, с довольно большим углом разворота между воображаемыми связями ОН (поскольку условие на жесткую связь не выполняется в случае трех ионизированных частиц). Сравнивая полученные результаты с теоретическими расчетами другой научной группы [9] (рис. 5.4), заметно, что другая модель обеспечивает несколько больший разброс по импульсам протонов относительно вертикальной оси симметрии диаграммы. Это может быть связано с выбором более высокого значения флюенса для расчетов, которое вынуждает кислород ионизироваться значительно быстрее, чем при расчетах со значением флюенса, при котором работала экспериментальная установка EuXFEL. Кроме того, на рис. 5.4 рассматривается молекула тяжелой воды D_2O , а не H_2O , что может говорить о том, что более массивные частицы вносят большую асимметрию.

Как и в предыдущих главах, на рис. 5.5 представлена диаграмма Далица в случае моделирования кулоновского взрыва полутяжелой воды (HDO). При учете жестких связей ОН становится заметным искажение распределения импульсов, которое не наблюдалось, когда массы двух легких фрагментов были равны. На диаграмме Далица, представленной в работе научной группы CFEL (рис. 5.6), тоже можно заметить «зигзагообразное» распределение импульсов, однако как и на рис. 5.4

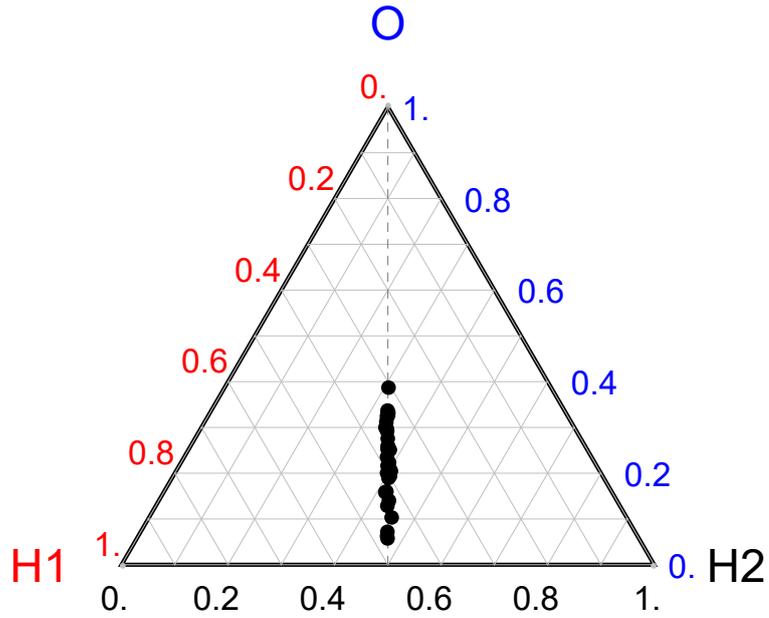


Рисунок 5.3: Диаграмма Далица для моделирования кулоновского взрыва молекулы H_2O с учетом изменения всех зарядов вылетающих ионов со временем и жестких связей ОН. Отображены $N = 35$ промоделированных разлетов. $J = 9 \cdot 10^6 \text{ ф}/\text{Å}^2$; длительность импульса $\text{FWHM} = 25 \text{ фс}$; $m = 21$

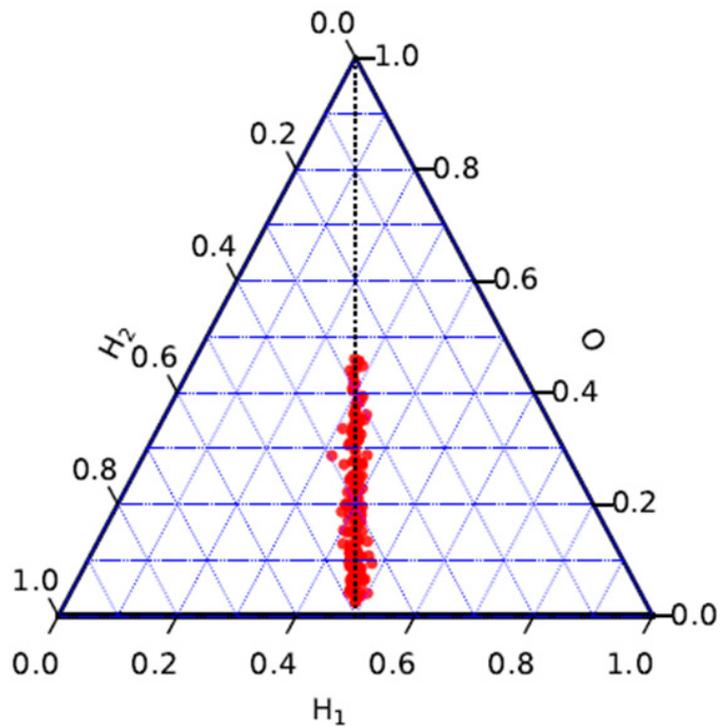


Рисунок 5.4: Диаграмма Далица с результатами расчетов научной группы CFEL для моделирования кулоновского взрыва молекулы D_2O . $Z_0 = 6$; $J = 2 \cdot 10^3 \text{ ф}/\text{Å}^2$

разброс импульсов частиц здесь заметно больше, чем на диаграммах, полученных на основе упрощенной модели диссоциации.

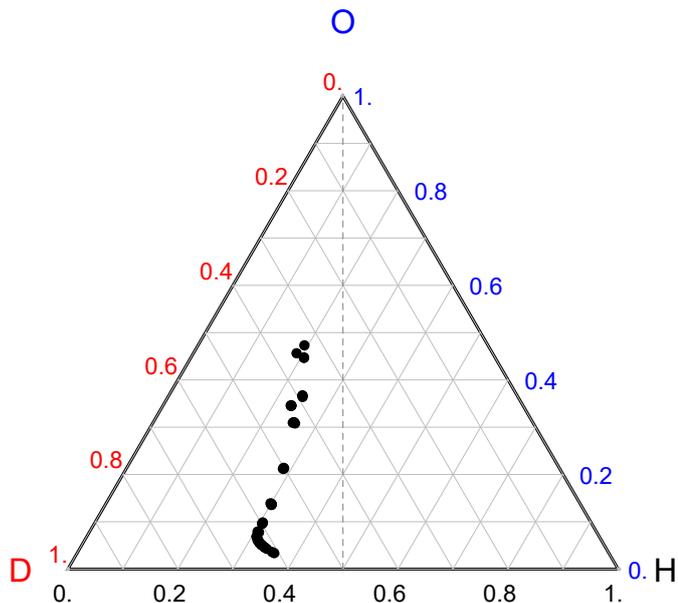


Рисунок 5.5: Диаграмма Далица для моделирования кулоновского взрыва молекулы HDO с учетом изменения всех зарядов вылетающих ионов со временем и жестких связей OH. Отображены $N = 35$ промоделированных разлетов. $J = 9 \cdot 10^6 \text{ ф/Å}^2$; длительность импульса FWHM = 25 фс; $m = 21$

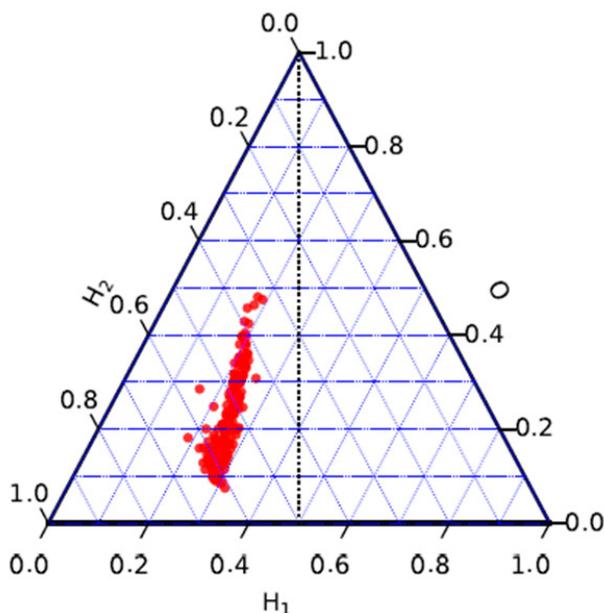


Рисунок 5.6: Диаграмма Далица с результатами расчетов научной группы CFEL для моделирования кулоновского взрыва молекулы HDO. $Z_0 = 6$; $J = 2 \cdot 10^3 \text{ ф/Å}^2$

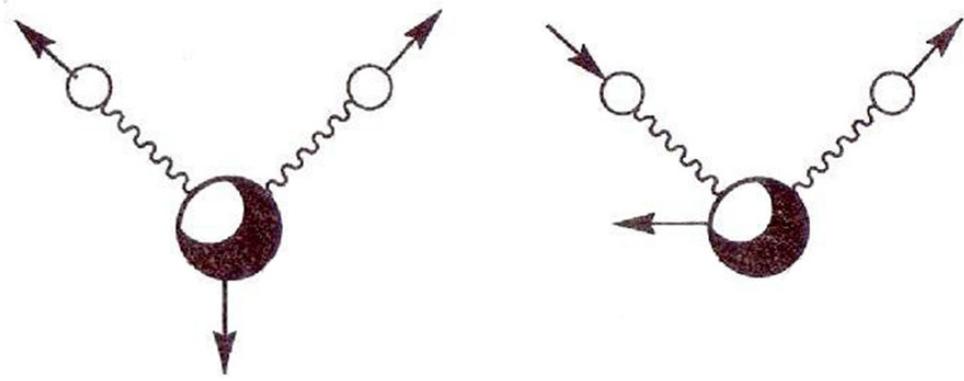
6. Начальное распределение атомов в молекуле H_2O по координатам и импульсам

Следующим шагом в усложнении простой модели разлета трехатомной молекулы был учет изначального распределения атомов по координатам и импульсам с учетом квантовых эффектов. Для расчета данного распределения было необходимо исследовать поверхности потенциальных энергий ядер атомов водорода и кислорода в конфигурации неионизированной молекулы H_2O . Из полученных кривых потенциальных энергий можно получить волновые функции распределения атомов по координатам и импульсам.

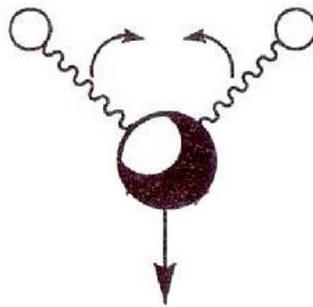
6.1. Выбор системы координат

В общем случае, молекула из N атомов обладает $3N - 6$ нормальными колебаниями, за исключением линейных молекул, у которых $3N - 5$ колебаний. Для молекул, содержащих только три атома, например, как в нашем случае молекулы воды, существуют симметричное и антисимметричное валентные колебания, а также ножничное, как изображено на рис. 6.1. Кроме перечисленных трех существуют также маятниковое, веерное и крутильное колебания, однако для трехатомных молекул эти три типа колебаний не существуют, так как они соответствуют вращениям молекулы относительно трех взаимно перпендикулярных осей (для этих колебаний расстояния между тремя атомами фрагмента не меняются).

Дальнейшие расчеты проводились как в декартовой, так и в цилиндрической системах отсчета, поскольку было не очевидно, в какой из них окажется удобнее работать. Дальнейшие расчеты будут представлены только в цилиндрической системе координат (рис. 6.2). Изначально атом кислорода располагается в нуле CO , один из атомов водорода находится



(a) Симметричное валентное, r_s (b) Антисимметричное валентное, r_a



(c) Плоскостное деформационное
или ножничное, θ

Рисунок 6.1: Типы колебаний для молекулы воды H_2O и соответствующие колебательные координаты

вдоль оси x , таким образом начальный угол $\varphi_1 = 0$, $\varphi_2 = 104.45^\circ$, а $\rho_1 = \rho_2 = 1.81$ а.е. Перейдем теперь от имеющихся цилиндрических координат к колебательным:

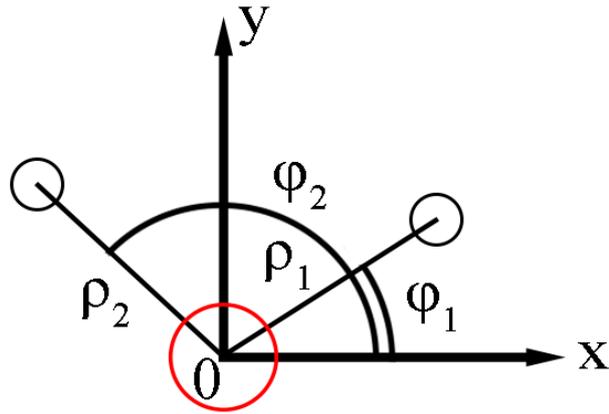


Рисунок 6.2: Схематичное изображение молекулы воды в введенной цилиндрической системе координат

$$\begin{cases} r_s = \rho_1 + \rho_2, \\ r_a = \rho_2 - \rho_1, \\ \theta = \varphi_2 - \varphi_1, \end{cases} \quad (6.1)$$

Такое представление выгодно отличается от декартового не только тем, что является более простым, но так же не накладывает никакие граничные условия на исходные координаты. Тем самым, например, углы φ_1 и φ_2 могут принимать любые значения от 0 до 2π , что может помочь при исследовании разлета протонов при углах больше 180° .

6.2. Поверхности потенциальной энергии

Поверхность потенциальной энергии (ППЭ) — это зависимость потенциальной энергии системы (в данном случае трехатомной молекулы) от координат атомов. Потенциальная энергия набора изолированных атомов принимается за ноль. ППЭ является результатом решения уравнения Шредингера для данной системы. Уравнение решается отдельно для электронов и ядер, поскольку их массы отличаются на 3–4 порядка, соответственно отличаются и скорости их движения. В результате

появляется возможность записать и решить уравнение Шредингера для неподвижных ядер. Затем положение ядер искусственно меняется и находится новое решение. В итоге получается зависимость нескольких энергий E от координат ядер.

Переход от обычных декартовых координат к новым колебательным необходим по нескольким причинам. Расчеты ППЭ велись при помощи программного пакета Orca, а для визуализации полученных результатов использовался один из многочисленных химических визуализаторов Avogadro. Программный пакет Orca ведет расчеты методами полуэмпирики и Хартри-Фока (с надстройками). Для данной задачи этих методов будет достаточно, поскольку результат должен быть приложен к классической, а не квантовой модели молекулы. Расчеты велись для низшего (основного) возбужденного состояния молекулы воды 1A_1 . Обе программы могут получать данные на вход как в декартовых, так и в цилиндрических координатах, однако все операции с ППЭ внутри программы ведутся именно по координатам колебаний.

Потенциальная энергия U всей трехатомной системы в колебательных координатах выразится следующим образом:

$$U = A_1 r_s^2 + A_2 r_a^2 + A_3 \theta^2 + B_1 r_s r_a + B_2 r_a \theta + B_3 r_s \theta + C_1 r_s + C_2 r_a + C_3 \theta + D_0, \quad (6.2)$$

где A_1, A_2, \dots, D_0 — константы, определяющиеся при помощи построенных по каждой из координат ППЭ. Исследуя «срезы» потенциальной поверхности по каждой из координат (рис. 6.3) при помощи среды обработки данных OriginLab были получены значения всех констант в (6.2) (Таблица 6.1). Такие же зависимости были получены в [23], значения изменения энергии для основного состояния молекулы воды показывают довольно хорошее соответствие с приведенными графиками. Стоит заметить, что константы при ножничной координате на несколько порядков меньше, чем при валентных, однако это связано с выбором размерности. Кроме того, ангармоническую моду, зависящую от r_s и r_a Origin не смог корректно фитировать, из-за чего погрешность превышает найденную величину на два порядка. Принимая во внимание невырожденные нормальные моды колебаний молекулы воды в данной

задаче, можно пренебречь всеми ангармоническими термами в потенциале U , что не противоречит найденным значениям констант из (6.2).

Таблица 6.1: Значения констант в потенциале U и стандартные погрешности

Константа	Значение	Погрешность
A_1	1.507	$2.75 \cdot 10^{-3}$
A_2	0.396	$6.88 \cdot 10^{-4}$
A_3	$1.98 \cdot 10^{-5}$	$4.12 \cdot 10^{-8}$
B_1	$6.25 \cdot 10^{-5}$	$2.33 \cdot 10^{-3}$
B_2	$3.87 \cdot 10^{-7}$	$5.19 \cdot 10^{-6}$
B_3	$1.79 \cdot 10^{-3}$	$1.04 \cdot 10^{-5}$
C_1	-3.142	$5.62 \cdot 10^{-3}$
C_2	$-1.11 \cdot 10^{-4}$	$2.40 \cdot 10^{-3}$
C_3	$-5.79 \cdot 10^{-3}$	$1.38 \cdot 10^{-5}$
D_0	-74.5	$3.02 \cdot 10^{-3}$

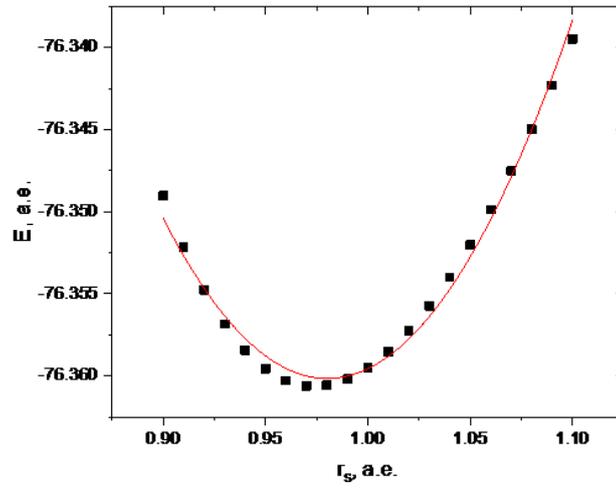
Потенциальная энергия молекулы без ангармонических терм и нормированная по D_0 выразится следующей формулой:

$$U = A_1 r_s^2 + A_2 r_a^2 + A_3 \theta^2 = (A_1 + A_2)(\rho_1^2 + \rho_2^2) + 2(A_1 - A_2)\rho_1\rho_2 + A_3(\varphi_2^2 - \varphi_1^2), \quad (6.3)$$

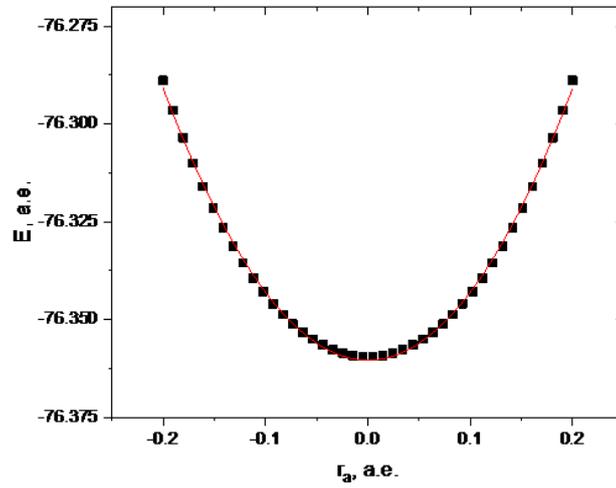
Перепишем потенциальную энергию молекулы в виде зависимости от частот независимых колебаний, соответствующих колебательным (нормальным) координатам [24]:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \omega_i^2 Q_i^2, \quad (6.4)$$

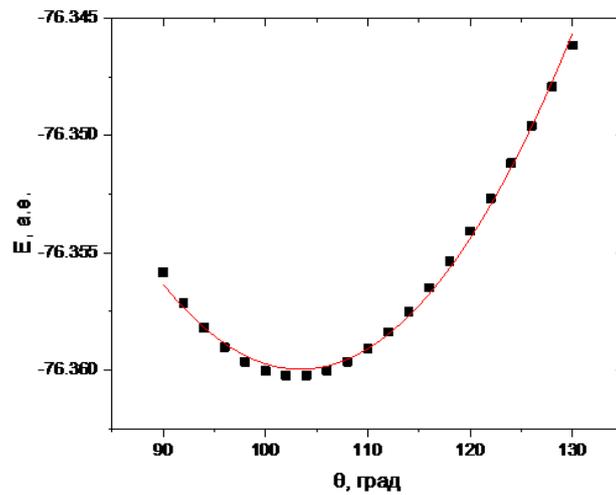
где $\omega_i = \sqrt{2A_i}$ — частота независимых колебаний, соответствующая нормальной координате Q_i ; $Q_i = r_s, r_a, \theta$ для $i = 1, 2, 3$ соответственно.



(a) r_s



(b) r_a



(c) θ

Рисунок 6.3: Зависимости потенциальных энергий E , а.е. ($1 \text{ а.е.} = E_h = 2Ry = 27.211 \text{ эВ}$) от соответствующих колебательных мод

6.3. Волновые функции

Для нахождения распределения ядер по скоростям и импульсам до начала ионизации молекулы H_2O , необходимо найти плотность вероятности распределения координат и импульсов, для чего в свою очередь необходимо получить явный вид волновых функций системы.

Для Гамильтониана будет справедливо:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \left(\hat{P}_i^2 + \omega_i^2 Q_i \right), \quad (6.5)$$

где $\hat{P}_i = \frac{-i\hbar\delta}{\delta Q_i}$ — операторы импульсов, соответствующих нормальным координатам Q_i . Волновые же функции представляются как произведение соответствующих гармонических осцилляторов:

$$\psi_i = \exp\left(-\frac{1}{2}c_i^2 Q_i^2\right), \quad (6.6)$$

где $c_i = \sqrt{\frac{\omega_i}{\hbar}}$. В приближении только гармонических осцилляторов волновая функция системы может быть представлена произведением волновых функций, зависящих от каждой нормальной координаты по отдельности:

$$\Psi = \psi_s(Q_s)\psi_a(Q_a)\psi_\theta(Q_\theta), \quad (6.7)$$

Зная полный вид волновой функции от координаты, при помощи преобразования Фурье можно получить волновую функцию от импульсов по соответствующим координатам:

$$\psi(\mathbf{p}_i) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int \psi(Q_i) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}p_i Q_i\right) d\mathbf{Q}, \quad (6.8)$$

Выражая колебательные моды через выбранные координаты, из 6.6 – 6.8 можно получить выражение для волновой функции в импульсном представлении:

$$\psi(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{\mathbf{R}^2} \exp\left[-\frac{1}{2\hbar}((\omega_1 + \omega_2)(\rho_1^2 + \rho_2^2) + 2(\omega_1 - \omega_2)\rho_1\rho_2 + \right. \\ \left. + \omega_3(\varphi_2 - \varphi_1)^2) - \frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_1\rho_1 + \mathbf{p}_2\rho_2 + \mathbf{p}_3\varphi_1 + \mathbf{p}_4\varphi_2)\right] d\rho d\varphi, \quad (6.9)$$

Интеграл (6.9) не решается аналитически. Кроме необходимости применения численных методов, возникала проблема с интеграцией гипотетически полученных результатов в уже имеющуюся программу на Wolfram, поскольку там все вычисления велись в декартовых координатах. Представление нормальных мод в декартовых координатах только усугубляло положение из-за необходимости введения граничных условий и усложнения вычисления интеграла (6.9).

В литературе уже приводились значения энергий для низших возбужденных состояний молекулы H_2O [25]. Эти значения примерно на 10 порядков меньше, чем энергии кулоновского отталкивания, преобладающего при трехчастичном разлете молекулы H_2O . Кроме того, на рис. 6.4а изображена диаграмма Далица трехчастичного разлета с учетом распределения по начальным координатам. В качестве максимального значения отклонения от начальных координат выбрано расстояние, соответствующее отклонению на полуширине гауссовского пика волновой функции распределения по нормальным модам (6.6). Сравнивая с рис. 6.4б, видно, что учтенное распределение практически не влияет на получаемую общую картину разлета молекулы. Таким образом было решено пренебречь изначальным распределением ядер по координате и импульсу и учесть другие факторы, влияющие на трехчастичный разлет.

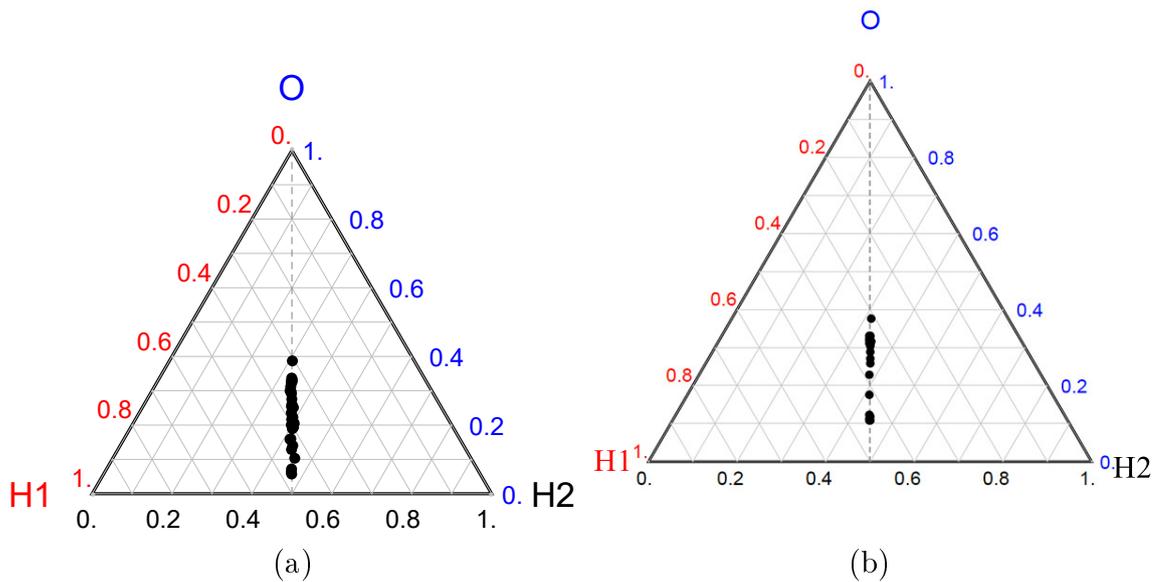


Рисунок 6.4: Диаграммы Далица для моделирования кулоновского взрыва молекулы H_2O с учетом изменения всех зарядов вылетающих ионов со временем и жестких связей ОН (а) без учета начального распределения кулоновских центров по координатам; (б) с учетом начального распределения кулоновских центров по координатам. Отображены $N = 35$ промоделированных разлетов. $J = 9 \cdot 10^6 \text{ ф}/\text{Å}^2$; длительность импульса FWHM = 25 фс; $m = 21$

7. Диаграммы Ньютона

Экспериментальные данные по трехчастичному разлету ионизированной молекулы воды от коллаборации нескольких исследовательских центров и самого EuXFEL представлены в виде диаграмм Ньютона [8]. По аналогии с диаграммами Далица, на ней отображаются три импульса разлетающихся фрагментов (с точностью до нормировки), но в отличие от диаграмм Далица, от одного акта разлета мы можем наблюдать сразу три точки, каждая из которых соответствует одному из фрагментов диссоциации. В каждом акте диссоциации импульс кислорода откладывается от нуля системы отсчета вдоль оси X , оставшиеся два импульса располагаются уже относительно импульса кислорода в том направлении, в котором они и были зарегистрированы на REMI, также от нуля системы отсчета (рис. 7.1). Такая диаграмма кроме величин импульсов позволяет также наблюдать и направления движения частиц в момент диссоциации, что дает новую информацию об акте кулоновского разлета трехатомной молекулы по сравнению, например, с диаграммой Далица.

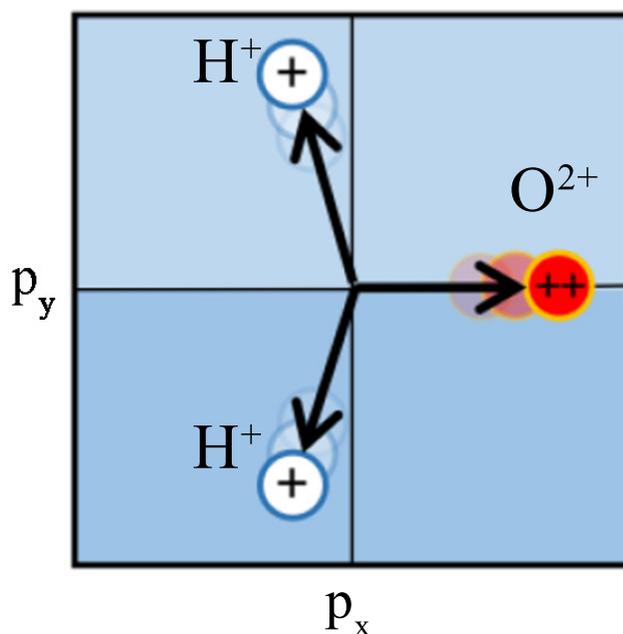


Рисунок 7.1: Схема расположения векторов импульсов на диаграмме Ньютона. На примере импульс O^{2+} отложен вдоль оси X в положительном направлении, затем импульсы H^+ отложены относительно импульса кислорода от нуля системы отсчета

На рис. 7.2 на диаграмме Ньютона представлены результаты эксперимента по диссоциации молекулы воды H_2O рентгеновским импульсом EuXFEL для фрагментов H^+ , H^+ и O^{2+} . Этот случай в работе [8] представляет особый интерес для авторов, поскольку в подавляющем большинстве случаев эта конфигурация обеспечивается двойным оже-распадом, при этом вылет оже-электрона в таком случае предполагается не с внешней оболочки атома кислорода, а с оболочки атома водорода, тем самым образуя два заряженных кулоновских центра практически мгновенно (порядка фемтосекунд). Следующий оже-распад происходит через неопределенный промежуток времени, который напрямую зависит от вероятности поглощения фотона из лазерного пучка атомом кислорода, тем самым ионизируя оставшийся атом водорода. Таким образом наблюдается двухчастичный разлет, с последующим разрывом связи в паре OH^+ . На рис. 7.3 представлена диаграмма Ньютона, построенная при помощи той же программы на языке Wolfram Mathematica. В данном случае отображены результаты моделирования без учета связей OH , с учетом последовательной ионизации атомов водорода и кислорода. Из полученного распределения подтверждается предположение, что, в

отличие от экспериментальных данных, в отсутствие жестких (и любых других) связей, распределение импульсов варьируется вокруг точки, соответствующей мгновенной диссоциации полностью ионизированной молекулы под действием только сил Кулона. В результате анализа становится ясно, что связь, сохраняющаяся между атомами в промежутке между первым и вторым фотопоглощениями с последующим вылетом оже-электрона, играет ключевую роль в конечном распределении импульсов.

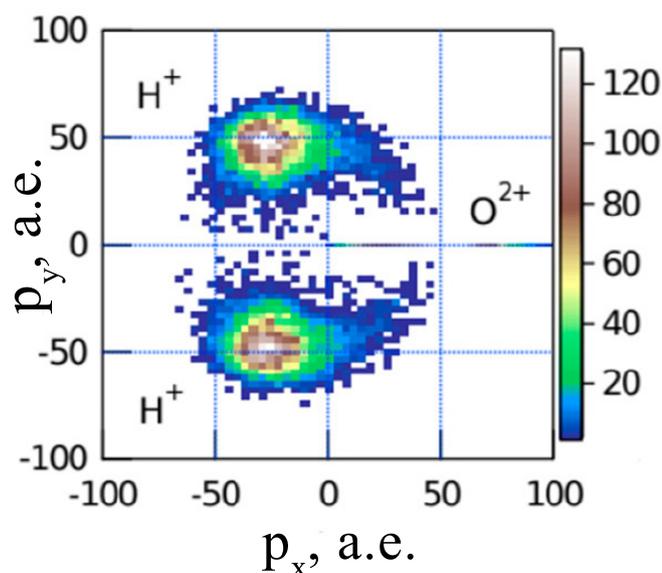


Рисунок 7.2: Диаграммы Ньютона экспериментальных данных в случае регистрации фрагментов H^+ , H^+ и O^{2+} . Импульс кислорода отложен строго вдоль положительного направления оси X и не отображается на диаграмме. Цветом обозначено количество зарегистрированных частиц со значением импульса в пределах канала регистрации

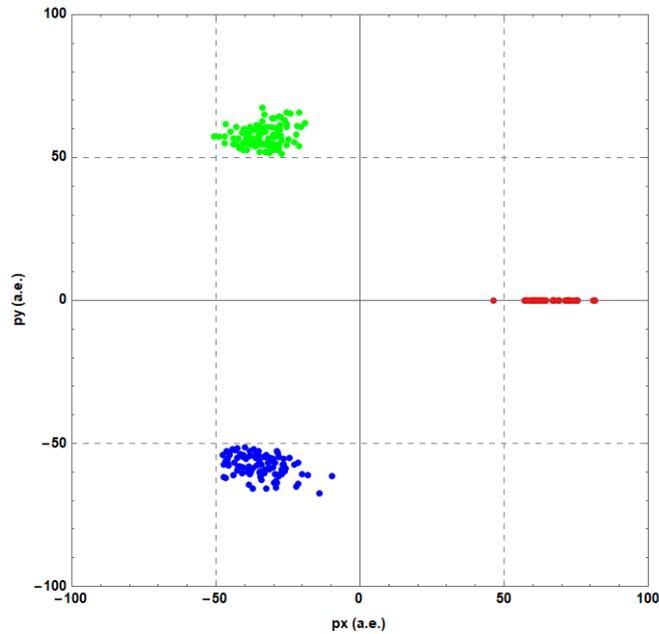


Рисунок 7.3: Диаграмма Ньютона для результатов моделирования в случае последовательной ионизации всех трех атомов в отдельности без учета связей и случаев с по меньшей мере одним незаряженным фрагментом после окончания действия фотонного импульса. $N = 100$; $J = 9 \cdot 10^6$ ф/Å²; длительность импульса FWHM = 25 фс; $m = 21$

На рис.7.4 изображена диаграмма Ньютона для результатов компьютерного моделирования в случае последовательной ионизации атомов в молекуле H₂O с учетом введенных в главе 5. связей между атомами ОН. Теперь, когда до разрыва связи частицы ОН какое-то время движутся вместе, после разрыва импульс оставшегося протона может в результате диссоциации иметь неотрицательную компоненту относительно импульса кислорода. Так, на графике этим случаям отвечают точки, оказавшиеся по правую сторону от оси Y, проходящей через ноль отсчета.

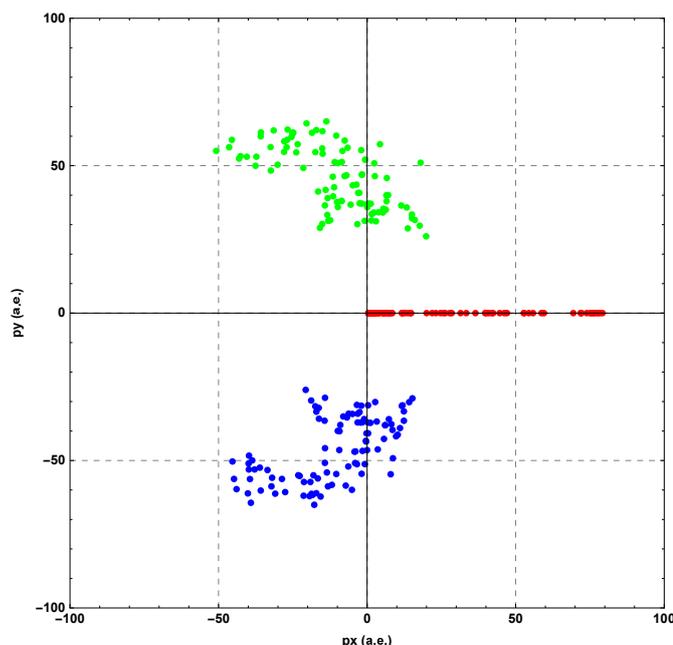


Рисунок 7.4: Диаграмма Ньютона для результатов моделирования в случае последовательной ионизации всех трех атомов в отдельности с учетом связей ОН. $N = 100$; $J = 9 \cdot 10^6 \text{ ф}/\text{\AA}^2$; длительность импульса FWHM = 25 фс; $m = 21$

Из данных эксперимента заметно, тем не менее, что импульсы протонов могут иметь еще большие значения компоненты вдоль импульса иона кислорода. Вероятно, это может быть связано с «развернутыми» конфигурациями молекулы воды во время диссоциации — когда угол между прямыми, соединяющими каждую пару ОН стремится к π . Такая конфигурация за столь короткий промежуток времени (порядка десятков фемтосекунд) может осуществляться, например, когда оба атома водорода ионизированы, но межатомные связи сохраняются (одноэлектронные связи в молекулах). Для более глубокого изучения этого вопроса необходимо исследовать молекулярные оболочки (МО) H_2O в основном и возбужденных состояниях.

Коротко обсудим пределы применимости нашей модели. В ее основе лежит предположение о независимой эволюции электронных оболочек атомов со временем. Таким образом поглощение единичного импульса фотонов рассматривается каждым из трех атомов в молекуле изолированно от других. В таком приближении невозможен двойной оже-распад, рассматриваемый на экспериментальных диаграммах Ньютона, поскольку оже-электрон покидает оболочку атома водорода. Между тем известно, что

модель независимой эволюции электронных оболочек атомов в молекуле в ряде случаев удовлетворительно работает для моделей фотоионизации молекул, а именно для фотоионизации внутренних оболочек и оже-эффекта. В частности такое приближение успешно применялось группой Райнхольда Финка для молекул CO [26] и N₂O [27].

ВЫВОДЫ

В работе предложена математическая модель для кулоновского взрыва молекулы на примере молекулы воды H_2O . Модель построена в приближении классической нерелятивистской динамики, при этом учитываются, например, межатомные связи в качестве жестких невесомых стержней. Эта модель была использована для решения задачи разлета трех фрагментов диссоциации молекулы под действием рентгеновского излучения. Для создания модели были рассмотрены силы кулоновского, магнитного и спин-орбитального взаимодействий, построены волновые функции распределения ядер по импульсам и координатам. Проведенные вычисления и сравнения показали, что в приближении нашей модели достаточно будет учитывать только силы Кулона.

Для компьютерного моделирования кулоновского взрыва трехатомной молекулы использовалась программа, созданная при помощи программного пакета Wolfram Mathematica по результатам бакалаврской работы, позволяющая в рамках кулоновского взаимодействия между частицами промоделировать кулоновский взрыв молекулы воды H_2O под действием рентгеновского излучения. Программа решает дифференциальные уравнения движения частиц в системе центра масс молекулы во время разлета, позволяет получить численные значения координат, скоростей и импульсов частиц в любой момент времени разлета. Кроме того, программа позволяет изменять начальные значения масс, координат, скоростей и зарядов разлетающихся частиц. В данной работе использована лишь часть возможностей программы. Так, возможность изменять массу первоначальных фрагментов использована для применения модели для случая «полутяжелой» воды HDO .

При помощи созданной программы возможно отображение траекторий разлетающихся частиц и отражение комплексной модели

нескольких экспериментов на диаграмме Далица. Зависимость положения частиц от времени при кулоновском взрыве выводится как график траекторий, позволяя исследовать, как именно происходил разлет на протяжении всего эксперимента. Диаграмма Далица позволяет отследить отношение значений импульсов разлетающихся частиц в различные моменты времени.

Кроме того, программа может отображать полученные данные и в виде так называемых диаграмм Ньютона. На графике строятся импульсы двух протонов относительно импульса иона кислорода. Диаграммы Ньютона дают четкое представление о направлениях и величинах импульса каждого из трех фрагментов в любой момент времени от начала диссоциации.

Также модель усложнилась введением жестких связей между атомами до момента ионизации водорода в виде недеформируемых невесомых стержней. В совокупности с уже имеющейся, зависящей от времени ионизацией атомов в молекуле H_2O , усовершенствованная модель позволила получить новые диаграммы Далица и Ньютона.

На основании полученных диаграмм было проведено сравнение с реальными экспериментальными данными и теоретическими расчетами других авторов, использующих другие инструменты для построения и расчета компьютерных моделей эксперимента.

Созданная программа достаточно гибкая, чтобы позволить пользователю самостоятельно задавать параметры молекулы, исследуемой в эксперименте, и количество реализаций данной модели, которые будут отображены на диаграммах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Программа, созданная в рамках магистерской диссертации предназначена в первую очередь для сравнения результатов расчета с реальными данными эксперимента по кулоновскому взрыву молекулы воды под действием рентгеновского излучения XFEL, проведенного группой университета Сорбонны. Этот эксперимент проводился на одном из шести инструментов XFEL SQS с использованием «реакционного микроскопа» REMI-COLTRIMS [6]. Полная ионизация многоэлектронной молекулы пучком рентгеновского излучения — уникальное явление в мире современной физики атомов и ядер, эксперимент был впервые проведен сравнительно недавно — летом 2019 года. В декабре 2021 года была опубликована статья [8], содержащая результаты обработки экспериментальных данных.

Сравнение полученных при помощи рассмотрения упрощенной модели кулоновского разлета молекулы воды данных показало, что использование простой модели, основанной на классических законах кинематики, а также с учетом квантовых эффектов (таких как оже-распад), позволяет получить общее представление о картине разлета трехатомной молекулы, но, тем не менее, недостаточно для полного описания результатов эксперимента. Так, например, простая модель не затрагивает конфигурации с близким к нулю импульсом кислорода, когда один из импульсов протона имеет достаточно большую общую компоненту вдоль направления импульса иона кислорода. Предполагается, что такие конфигурации можно будет смоделировать, если учесть одноэлектронные связи между атомами, обеспечиваемые электроном с оболочки иона кислорода.

Кроме того, сравнение с экспериментальными данными порядка ионизации фрагментов при взаимодействии с пучком рентгеновского

излучения показало, что в эксперименте наблюдаются оже-электроны, вылетающие с электронных оболочек атомов водорода, что невозможно в рамках модели, где каждый атом ионизируется рентгеновским пучком в отдельности. Для учета таких и подобных явлений предполагается переход от атомных к молекулярным оболочкам, где сечения взаимодействия, вероятно, примут отличные от описанных здесь значений.

Основной трудностью при написании программы оказалось введение условия на жесткую связь между двумя атомами в молекуле. Было рассмотрено и опробовано множество методов по включению этого условия в уравнения движения системы, прежде чем удалось правильно описать предполагаемое дополнительное взаимодействие между атомами в молекуле H_2O .

Созданная программа, как и описываемая ей модель разлета заряженных частиц, может быть усовершенствована и развита еще во многих отношениях. Как было сказано выше, потребуются пересчитать сечения взаимодействия рентгеновского пучка с молекулой H_2O в рамках молекулярной оболочки, а не каждого атома, рассмотренного в отдельности. Также можно рассмотреть связь между атомами в молекуле воды не в качестве жесткого стержня, а потенциала межатомного взаимодействия, что должно повлиять на полученные диаграммы в ходе работы программы. Принять во внимание можно и более сложные явления, такие как «overbending» (перекручивание) [8] или «bond rearrangement» (перегруппировка связей) [28].

Кроме того, программа уже сейчас позволяет учесть ненулевые начальные скорости атомов, а также и другие массы фрагментов, что позволяет работать с любой трехчастичной системой (за исключением учета зависящей от времени ионизации из-за особенностей алгоритма, описанного в бакалаврской работе, предназначенного для конкретных атомов кислорода O и водорода H).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Kircher et al. // Ion and Electron Momentum Distributions from Single and Double Ionization of Helium Induced by Compton Scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 128, 053001 (2022)
2. Forbes et al. // Photoabsorption, photoionization, and Auger processes at the carbon *K* edge in CH₃I. *Phys. Rev. A*, 101, 023408 (2020)
3. Wallner M., Eland J.H.D., Squibb R.J. et al. // Coulomb explosion of CD₃I induced by single photon deep inner-shell ionisation. *Sci. Rep.* 10, 1246 (2020)
4. Varvarezos et al. // Ionization — dissociation of methane in ultrashort 400 nm and 800 nm laser fields. *Chemical Physics Letters*, 775, 138687 (2021)
5. Piancastelli M.N., private communication.
6. Ulrich J., editor // Ten Years of COLTRIMS and Reaction Microscopes. Max-Planck-Institute für Kernphysik. Heidelberg. 2004.
7. Fink et al. // Angular distribution of Auger electrons from fixed-in-space and rotating C 1s → 2π photoexcited CO: Theory. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 130, 014306 (2009)
8. Jahnke et al. // Inner-Shell-Ionization-Induced Femtosecond Structural Dynamics of Water Molecules Imaged at an X-Ray Free-Electron Laser. *PhysRevX*.11.041044 (2021)
9. Inhester et al. // Fragmentation of a water molecule exposed to X-FEL radiation. Preprint (2019)

10. Сивухин Д.В. // Общий курс физики. Учеб. пособие: Для вузов. В 5 т. Т.3. Электричество. — 4-е изд., стереот. — М.: ФИЗМАТЛИТ; Изд-во МФТИ. 2004.
11. Собельман И.И. // Введение в теорию атомных спектров — М.: Физматгиз. 1963.
12. Земцов Ю.К., Бычков К.В. // Курс лекций по атомной физике. [Электронный ресурс].
13. Копылов Г.И. // Основы кинематики резонансов — М.: Наука. 1970.
14. Строковский Е.А. // Лекции по основам кинематики элементарных процессов — М.: Университетская книга. 2010.
15. Крупянский Ю.Ф., Лунин В.Ю., Грызлова Е.В., Балабаев Н.К., Грум-Гржимайло А.Н., Степанов А.С., Сеницын Д.О., Терешкина К.Б., Абдулнасыров Э.Г., Петрова Т.Е. // Экспериментальный образец — элемент программно-методического комплекса обработки данных по структуре биомолекулярных объектов. Свидетельство о регистрации программы 2013614677. 20 мая 2013.
16. Herman F. and Skillman S. // Atomic Structure Calculations. Prentice-Hall Inc., New Jersey. 1963.
17. Блохин М.А. // Физика рентгеновских лучей. — Изд. 2-е, перераб. — М.: Гос. изд-во технико-теорет. лит. 1957.
18. Парилис Э.С. // Эффект Оже. — Ташкент: Фан, 1969.
19. Moribayashi K. // Application of XFEL to the measurement of x-ray flux irradiating bio-molecules by using x-ray emission from hollow atoms produced from multiple x-ray absorption. J. Phys. B 41, 085602 (2008).
20. Цянь, Сюэ-Сень // Физическая механика; Изд-во: М.: Мир, (1965)
21. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. // Теоретическая физика, т. 1, Механика. — 4-е изд., испр., Наука, М., 1988.
22. Айзерман М.А. // Классическая механика. Изд. 2-е. М.: Наука, (1980)

23. Engin et al. // Full-dimensional theoretical description of vibrationally resolved valence-shell photoionization of H₂O. Structural Dynamics , Vol. 6, No. 5 (2019)
24. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. // Теоретическая физика, т. 3, Квантовая механика. Нерелятивистская теория, Наука, М., 1974
25. Татевский В. М. // Строение молекул. «Химия», М., 1977
26. Rolles et al. // Molecular-Frame Angular Distributions of Resonant CO:C(1s) Auger Electrons. PhysRevLett.101.263002 (2008)
27. Reinhold Fink // Theoretical autoionization spectra of $1s \rightarrow \pi^*$ excited N₂ and N₂O. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, vol. 76, p. 295–300 (1995)
28. Leonard et al. // Bond rearrangement during Coulomb explosion of water molecules. PhysRevA.99.012704 (2019)