

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

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

«КУЛОНОВСКИЙ ВЗРЫВ ТРЕХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ ПОД
ДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ЛАЗЕРА НА
СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНАХ»

Выполнил студент
413 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 08.06.2020

Зав.кафедрой _____
подпись зав.кафедрой

Москва
2020

Оглавление

Введение	3
1. Задача трех тел в приложении к диссоциации многозарядного иона молекулы воды	5
1.1. Кулоновское взаимодействие	6
1.2. Взаимодействие зарядов с магнитным полем	8
1.3. Спин-орбитальное взаимодействие	9
1.4. Соотношения действующих сил	10
2. Решение для фиксированных значений зарядов фрагментов диссоциации	12
2.1. Траектории разлета частиц	12
2.2. Диаграммы Далица	13
3. Учет изменения зарядов водорода со временем под действием единичного импульса лазера на свободных электронах	16
3.1. Описание программы TFF	16
3.2. Диаграммы Далица	20
4. Учет изменения зарядов всех фрагментов диссоциации со временем	23
4.1. Оже-эффект и флуоресценция	25
4.2. Распределение зарядов	26
4.3. Диаграммы Далица	28
Выводы	31
Заключение	33
Список использованных источников	35

ВВЕДЕНИЕ

Европейский рентгеновский лазер на свободных электронах (EuXFEL — European X-Ray Free-Electron Laser) в Шенефельде (Германия) сейчас 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, 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 2018-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. Уже сейчас на EuXFEL ставятся эксперименты по исследованию влияния рентгеновского излучения на электронные оболочки атомов и молекул.

Как пример, под воздействием ультракоротких импульсов происходит быстрая ионизация мишени, например, молекулы. На EuXFEL уже был проведен эксперимент по ионизации и исследованию взрыва

молекулы полностью дейтерированного метилиодида CD_3I [1]. 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. Летом 2019-го года полная ионизация была зарегистрирована для молекулы воды H_2O , облученной в эксперименте на EuXFEL группой университета Сорбонны [2]. 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.

Целью данной работы является создание и описание математической модели для кулоновского взрыва молекулы на примере молекулы воды, а также создание программы для исследования этой модели на языке программирования Wolfram Mathematica и проведение пилотных расчетов. Для этого было детально рассмотрено поведение всех частиц при 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 главах со второй по четвертую результаты работы программы отображаются на диаграммах Далица, используемых для описания поведения центров во время разлета.

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.

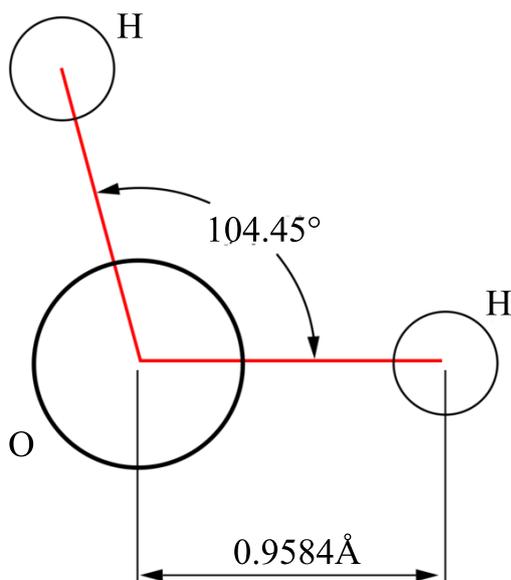


Рисунок 1.1: Схематическое изображение молекулы воды H_2O

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 [3].

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) [3]

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

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 [4], \mathbf{s} — спин протона.

Сила спин-орбитального взаимодействия запишется как

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

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)

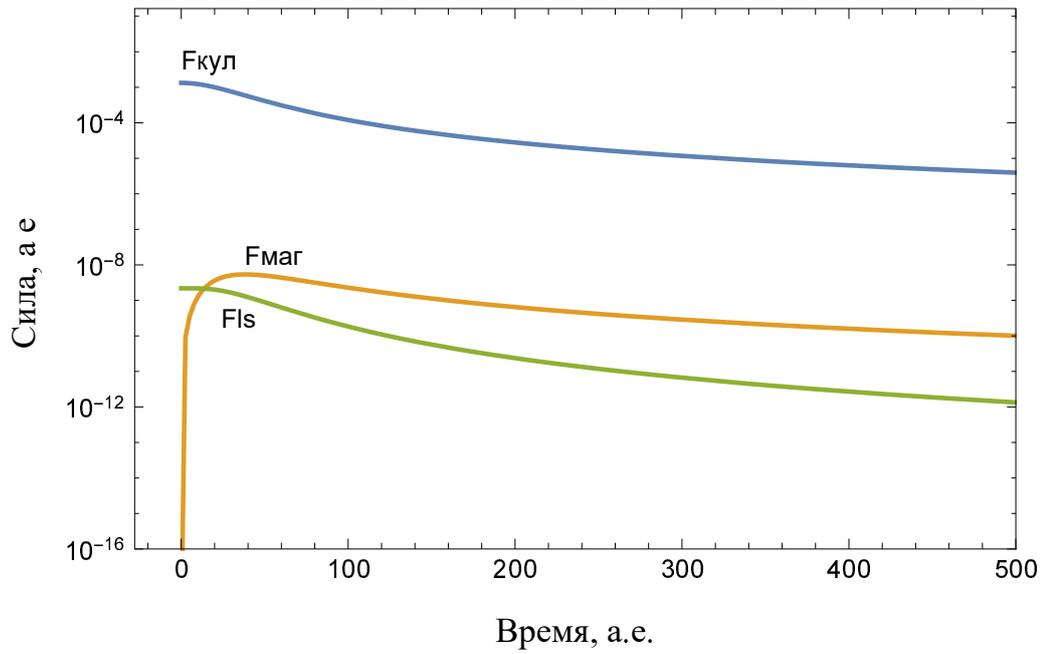


Рисунок 1.2: Оценка и сравнение сил кулоновского, магнитного и спин-орбитального взаимодействий, действующих на один из протонов со стороны кислорода. Шаг по времени $t = 1$ а.е. $= 2.4189 \cdot 10^{-17}$ с $= 2.42 \cdot 10^{-2}$ фс. Сила $F = 1$ а.е. $= 8.2389 \cdot 10^{-3}$ эрг \cdot см $^{-1}$ $=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

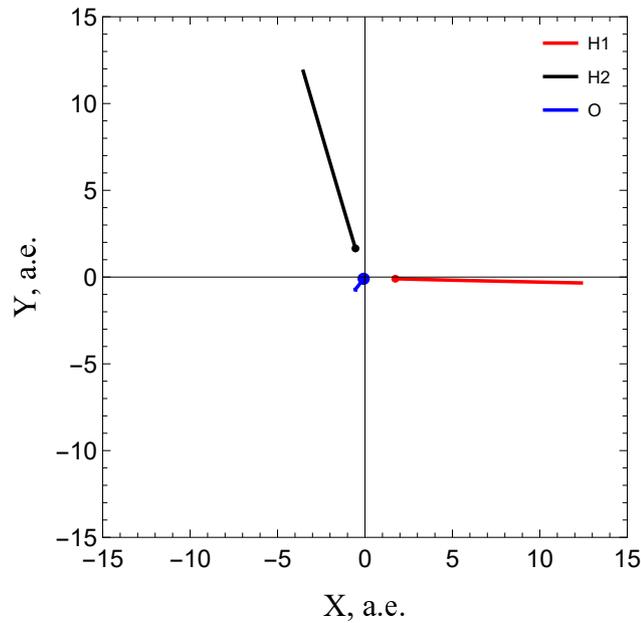


Рисунок 2.1: Траектории разлета протонов H1 и H2 и ядра кислорода O в результате кулоновского взрыва молекулы H_2O ($Z_0 = 8, Z_1 = 1, Z_2 = 1$). Начало координат расположено в центре масс. Шаг по осям координат $l = 1 \text{ a.e.} = 5.2918 \cdot 10^{-9} \text{ см} = 0.53 \text{ \AA}$. Разлет промоделирован 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 [6]:

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

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 [7]. 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..

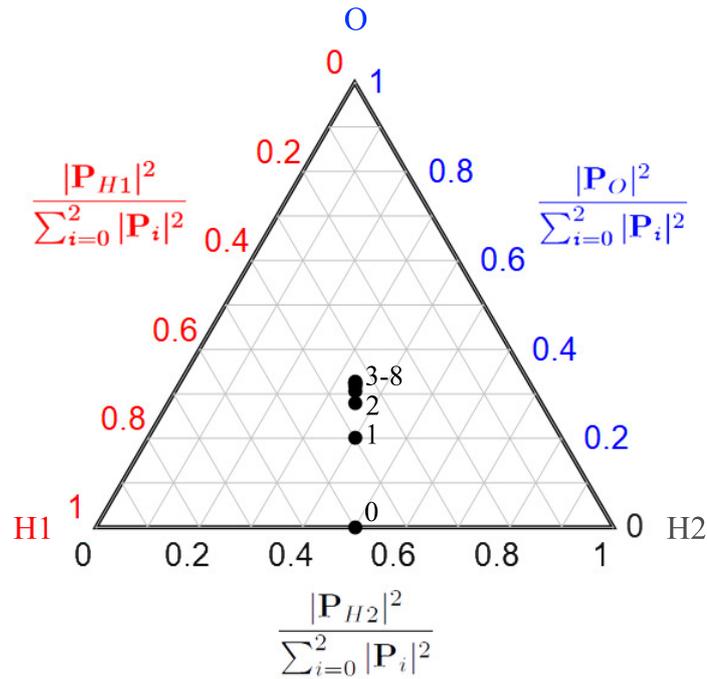


Рисунок 2.2: Диаграмма Далица для кулоновского взрыва молекулы H_2O для различных зарядов вылетающего иона кислорода O^{q+} (цифрами показаны значения $q = 0, 1, \dots, 8$)

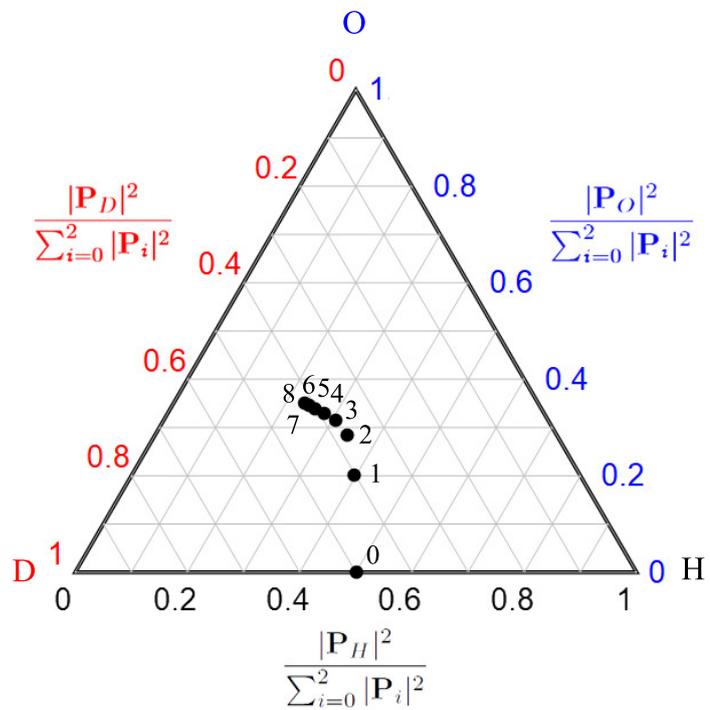


Рисунок 2.3: Диаграмма Далица для кулоновского взрыва молекулы HDO для различных зарядов вылетающего иона кислорода O^{q+} (цифрами показаны значения $q = 0, 1, \dots, 8$)

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 [4]

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

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 [8]. 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.

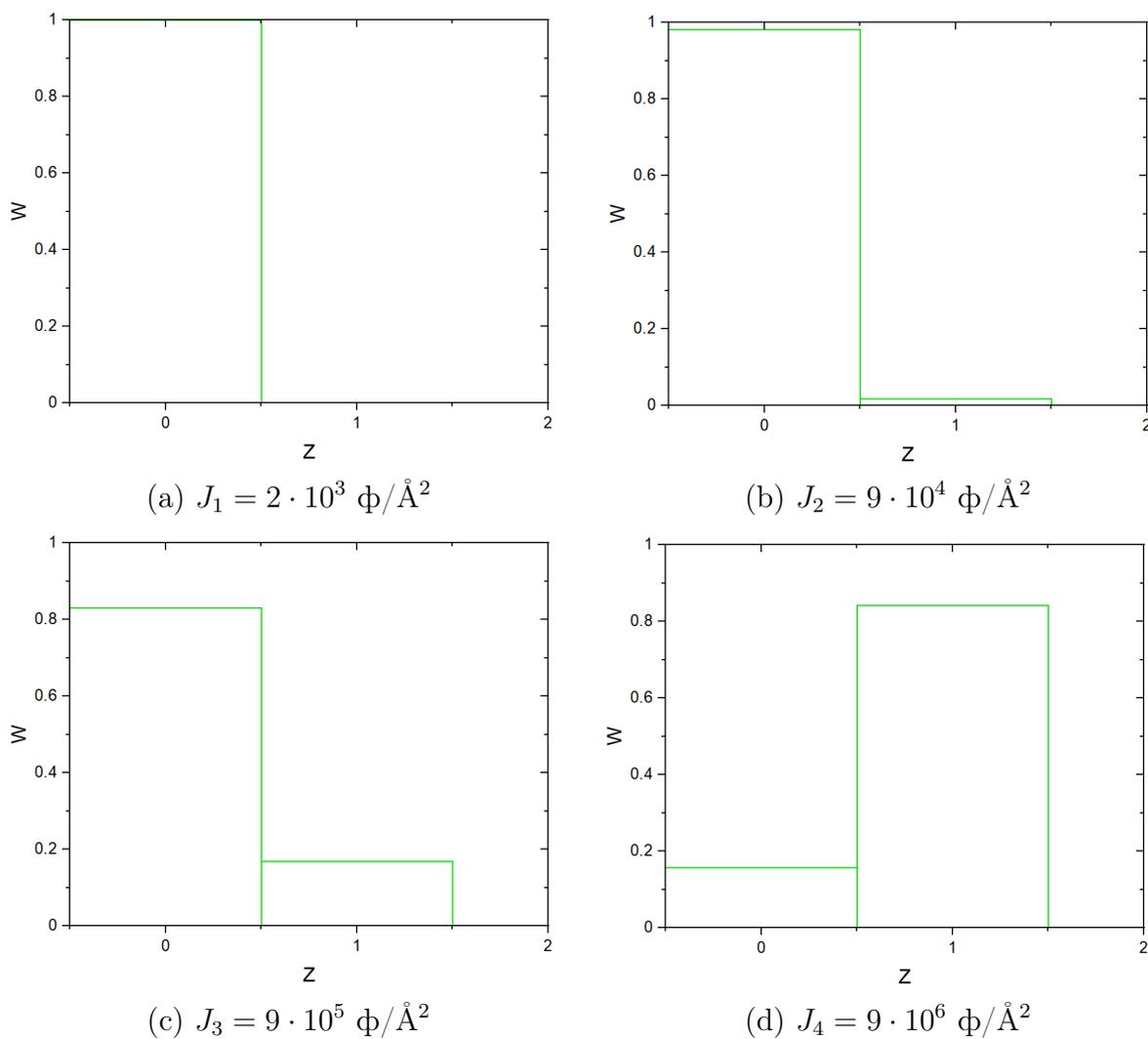


Рисунок 3.1: Гистограммы для нормированного на единицу распределения W ионов водорода H по зарядам $Z = 0, 1$ при различных значениях флюенса J после прохождения единичного импульса длительностью $t = 25 \text{ фс}$

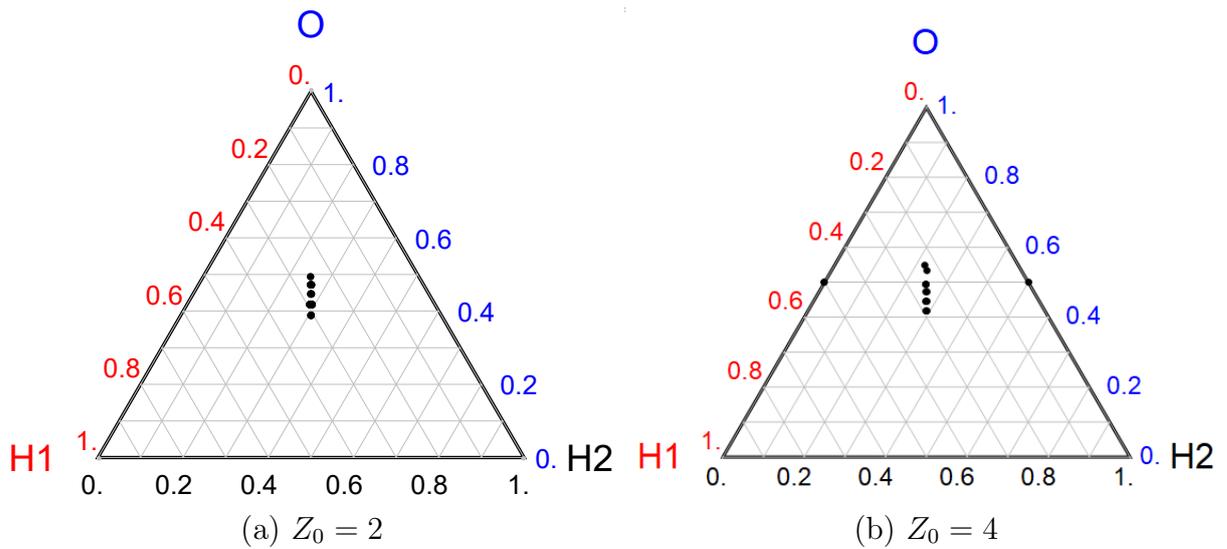


Рисунок 3.2: Диаграммы Далица для кулоновского разлета молекулы воды H₂O при фиксированных зарядах кислорода Z_0 с учетом временной зависимости зарядов водорода. Плотность потока $J = 9 \cdot 10^6$ ф/Å²; длительность импульса FWHM = 25 фс; $m = 21$

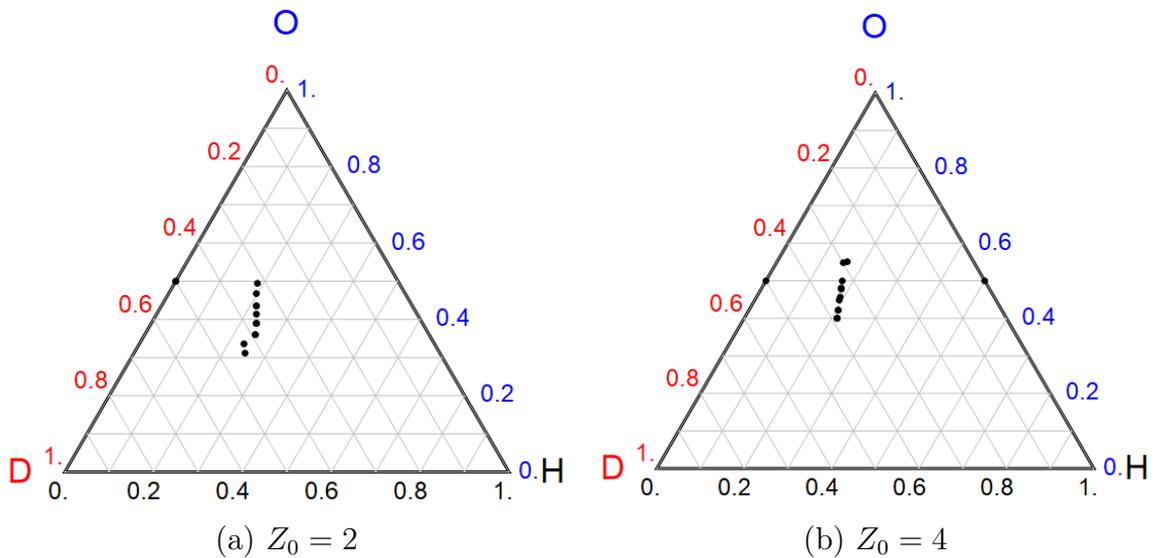


Рисунок 3.3: Диаграммы Далица для кулоновского разлета молекулы полутяжелой воды HDO при фиксированных зарядах кислорода Z_0 с учетом временной зависимости зарядов водорода и дейтрона. Плотность потока $J = 9 \cdot 10^6$ ф/Å²; длительность импульса FWHM = 25 фс; $m = 21$

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 [9]. 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 [10]. 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 [11].

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 [12].

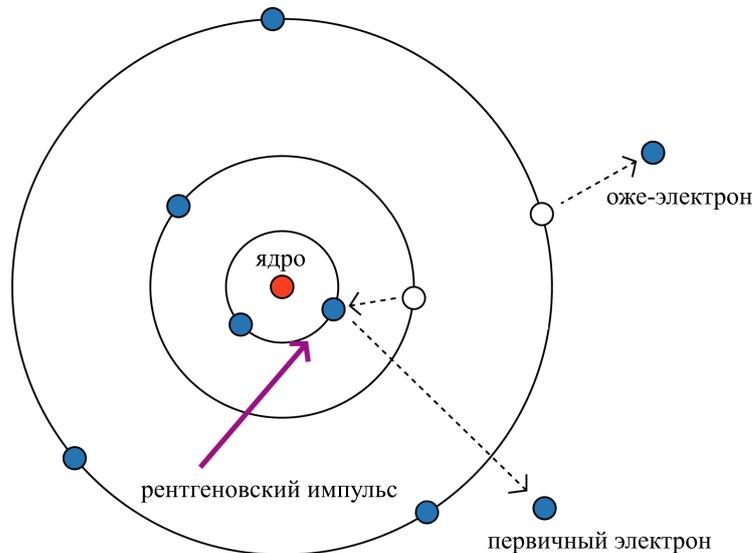


Рисунок 4.1: Схематичное изображение оже-эффекта при ионизации атома кислорода O рентгеновским излучением

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

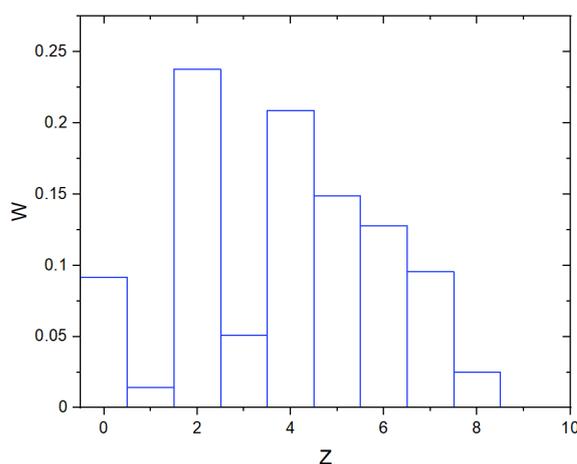
$$W'_k(n) = W_k(n) - \frac{1}{N}; l_q < k \leq l_{q+1}, \quad (4.4)$$

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

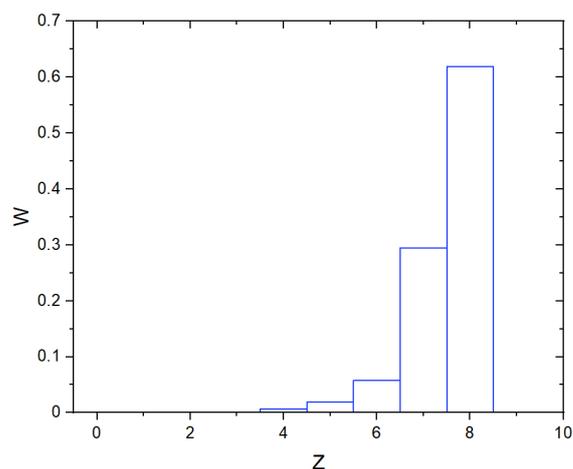
где, l_q — шаг, при котором ион или атом кислорода обладает зарядом q ; $q = 0, \dots, 7$; $k = 1, \dots, m$; $n = 1, \dots, N$; $W_k^q(n)$ — вес иона заряда q на k -ом шаге n -ой реализации модели последовательной ионизации атома; q' — максимальный заряд иона на k -м шаге.

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).

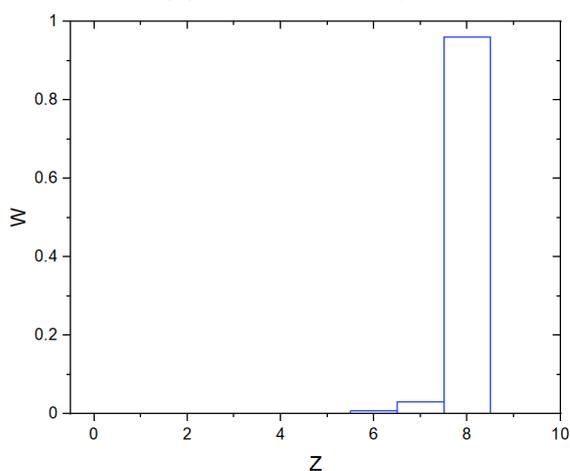
Дополнительно, в результате работы программы TFF были построены графики распределения зарядов кислорода после облучения молекулы воды единичным рентгеновским импульсом длительностью $t = 25$ фс для 4-х различных значений потока (флюенса) $J_1 = 2 \cdot 10^3$ ф/Å², $J_2 = 9 \cdot 10^3$ ф/Å², $J_3 = 9 \cdot 10^4$ 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 . Тем не менее, чтобы значения флюенсов при моделировании экспериментов совпадали, было решено использовать значение J_4 во всех реализациях модели (как для водорода, так и для кислорода).



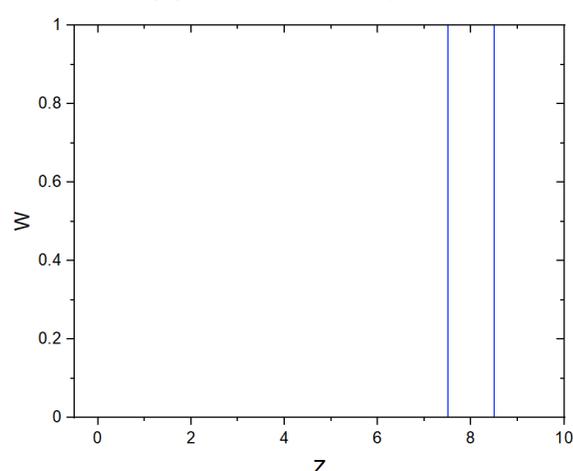
(a) $J_1 = 2 \cdot 10^3 \text{ ф/Å}^2$



(b) $J_2 = 9 \cdot 10^3 \text{ ф/Å}^2$



(c) $J_3 = 9 \cdot 10^4 \text{ ф/Å}^2$



(d) $J_4 = 9 \cdot 10^6 \text{ ф/Å}^2$

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

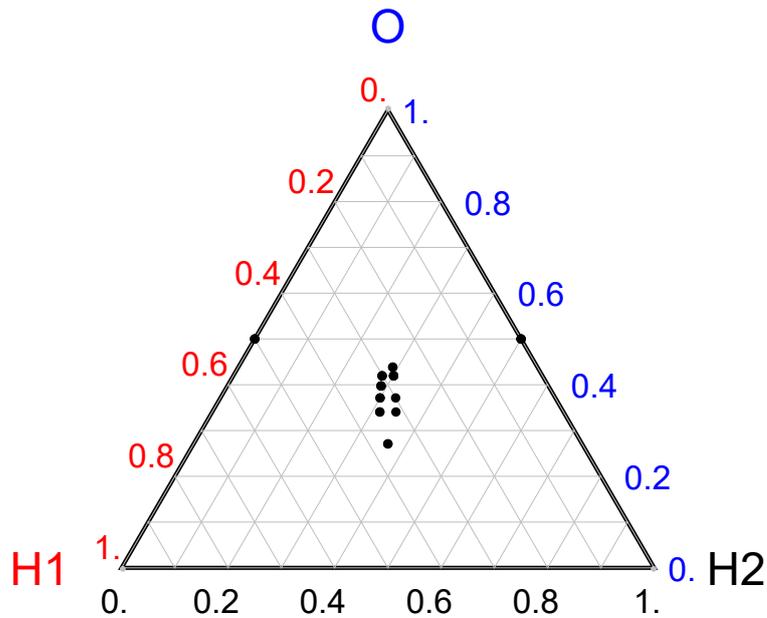


Рисунок 4.3: Диаграмма Далица для моделирования кулоновского взрыва молекулы H_2O с учетом изменения всех зарядов вылетающих ионов со временем. Отображены $N = 25$ промоделированных разлетов. $J = 9 \cdot 10^6$ ф/ \AA^2 ; длительность импульса FWHM = 25 фс; $m = 21$

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. 4.4 представлена диаграмма Далица в случае моделирования кулоновского взрыва «полутяжелой» воды. Ассиметрия в распределении конечных импульсов частиц, наблюдаемая на рис. 2.3 и рис. 3.3, присутствует и в этом случае.

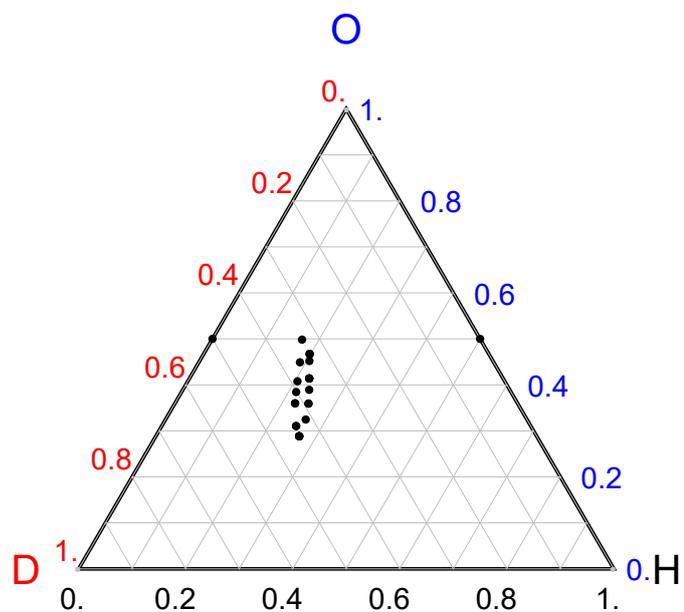


Рисунок 4.4: Диаграмма Далица для моделирования кулоновского взрыва молекулы HDO с учетом изменения всех зарядов вылетающих ионов со временем. Отображены $N = 25$ промоделированных разлетов. $J = 9 \cdot 10^6$ ф/Å²; длительность импульса FWHM = 25 фс; $m = 21$

ВЫВОДЫ

В работе предложена математическая модель для кулоновского взрыва молекулы на примере молекулы воды H_2O . Модель построена в приближении классической нерелятивистской динамики и не подразумевает наличие межмолекулярных связей между атомами. 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.

При помощи программного пакета Wolfram Mathematica была создана программа, 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.

Дополнительно было исследовано влияние различных сил взаимодействий на разлетающиеся частицы. В результате при помощи того же программного пакета были рассчитаны зависимости сил от времени, сравнение которых показало, что в хорошем приближении достаточно рассматривать только кулоновское взаимодействие между частицами.

Был смоделирован разлет фрагментов при последовательном усложнении модели: от разлета трех частиц с постоянным зарядом до учета изменений зарядов всех трех фрагментов за время действия импульса.

При помощи программы TFF были получены значения средних зарядов атомов после взаимодействия молекулы воды с рентгеновским излучением XFEL, а также относительное распределение ионов каждого заряда от времени. Это распределение затем было использовано для расширения изначально простейшей модели кулоновского взрыва посредством учета временной зависимости зарядов вылетающих частиц от времени. Временная зависимость рассчитывалась дополнительно в той же программе при помощи средств языка Wolfram Mathematica.

Для связи с реальным экспериментом для работы программы TFF были рассчитаны сечения фотоионизации для всех электронных конфигураций водорода и кислорода. Были взяты параметры импульсов излучения, характерные для установки EuXFEL.

Таким образом были получены диаграммы Далица и рассчитаны параметры каждой из вылетающих частиц для модели кулоновского разлета молекулы воды с учетом постепенной ионизации каждого из атомов.

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 данной исследовательской работы предназначена для сравнения результатов расчета с ожидаемыми 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» COLTRIMS (COLd Target Recoil Ion Momentum Spectrometer) [13]. 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. Данные по эксперименту все еще обрабатываются, сравнение с ними результатов этой работы должно показать, насколько точно простая модель, описанная в настоящей работе, сопоставима с реальным экспериментом.

Основную трудность при создании программы составила разработка алгоритма, позволяющего воссоздать процесс последовательной ионизации атомов в составе молекулы воды. Для упрощения этого алгоритма атомы рассматривались изолированно, а время действия рентгеновского импульса было разделено на отдельные промежутки. Длительность промежутков выбиралась так, чтобы они были достаточно короткими для сохранения приближения к реально проводимому эксперименту, и достаточно большими для быстрой работы программы.

Созданная программа, как и описываемая ей модель разлета заряженных частиц, может быть развита во многих отношениях. В первую очередь следует учесть первоначальные химические связи в молекуле воды H_2O . Это позволит исследовать постепенный разлет двух частиц: протона и двухатомной системы OH , а затем уже разлет протона и иона кислорода,

с разрывом молекулярной связи ОН. Такой тип разлета невозможен в представленной здесь модели, так как частицы изначально предполагаются несвязанными. В таком случае распределение импульсов на диаграмме Далица может принять иной вид. Дополнить модель можно и введением начальных скоростей атомов до кулоновского взрыва. Например, в случае движущейся молекулы воды в программе уже на данном этапе можно задать скорости атомов до разлета. В перспективе рассматривается добавление колебательных и вращательных степеней свободы у атомов. Наконец, можно усложнить модель переходом к более сложным группам симметрии.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Wallner M., Eland J.H.D., Squibb R.J. et al. // Coulomb explosion of CD_3I induced by single photon deep inner-shell ionisation. *Sci. Rep.* 10, 1246 (2020).
2. Piancastelli M.N., private communication.
3. 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.
4. Собельман И.И. // Введение в теорию атомных спектров — М.: Физматгиз. 1963.
5. Земцов Ю.К., Бычков К.В. // Курс лекций по атомной физике. [Электронный ресурс].
6. Копылов Г.И. // Основы кинематики резонансов — М.: Наука. 1970.
7. Строковский Е.А. // Лекции по основам кинематики элементарных процессов — М.: Университетская книга. 2010.
8. 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.
9. Herman F. and Skillman S. // Atomic Structure Calculations. Prentice-Hall Inc., New Jersey. 1963.

10. Блохин М.А. // Физика рентгеновских лучей. — Изд. 2-е, перераб. — М. : Гос. изд-во технико-теорет. лит. 1957.
11. Парилис Э.С. // Эффект Оже. — Ташкент: Фан, 1969.
12. 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).
13. Ulrich J., editor // Ten Years of COLTRIMS and Reaction Microscopes. Max-Planck-Institute für Kernphysik. Heidelberg. 2004.