

TEORETICKÉ STUDIUM VLIVU ZÁŘIVÝCH PŘECHODŮ NA FRAGMENTACI Kr_4^+ A Xe_4^+

Tomáš Janča¹

¹*Katedra fyziky, Přírodovědecká fakulta, Ostravská univerzita v Ostravě; 30. dubna 22, Ostrava;
tomasjanca@centrum.cz*

Abstrakt

V této práci se zabýváme teoretickým studiem vlivu zářivých přechodů na fragmentaci ionizovaných tetramerů kryptonu a xenonu. Prostřednictvím pseudoexperimentů jsme nejprve s využitím metody *Monte Carlo* simulovali vibrační excitaci původně neutrálních klastrů Kr_4 a Xe_4 , následně pak pomocí molekulární dynamiky fragmentaci po náhlé ionizaci. K teoretickému studiu časového vývoje systému na časové škále stovek pikosekund byla použita metoda hemikvantové dynamiky v přiblížení středního pole a se započtením kvantové dekoherence. Interakce mezi atomy byla popsána modelem *diatomics-in-molecules (DIM)*, který byl zpřesněn započtením ID-ID a spin-orbitální interakce. Stejný model nezářivé dynamiky byl úspěšně použit při teoretickém popisu fragmentace trimerů, v případě tetramerů však selhává – teoretické předpovědi neodpovídají experimentu. Původní model byl proto nyní nově rozšířen o započtení vlivu zářivých přechodů v elektronovém systému (na časové škále začínající od jednotek mikrosekund). V rámci rozšířeného modelu je poprvé pozorován soulad s experimentálními výsledky v podobě produkce nabitých monomerů.

Klíčová slova: *pseudoexperiment; metastabilní stav; energetická hladina; zářivý přechod; fragmentace.*

Úvod

Klastry, ve fyzice chápány jako shluky či seskupení atomů, popřípadě molekul, se v posledních desetiletích staly předmětem poměrně intenzivního zkoumání. Vlastnosti klastrů značně závisí na jejich složení, náboji či počtu jednotek, ze kterých jsou tvořeny. Klastry se proto vyznačují značnou různorodostí a jsou jakýmsi „mezičlánkem“ mezi světem izolovaných atomů a makroskopickou látkou [2].

Zvláštní místo mezi klastry zaujímají ty, které jsou tvořeny atomy vzácných plynů. Interakce v takových klastrech jsou poměrně snadno popsatelné a současně se zachovává vysoká přesnost získaných dat. Teoretické studium klastrů vzácných plynů, konkrétně jejich fragmentace po náhlé ionizaci, je ústředním tématem této práce. Prostřednictvím pseudoexperimentů jsme simulovali vibrační excitaci původně neutrálních klastrů (tetramerů) Kr_4 a Xe_4 , jejich ionizaci jsme modelovali jako náhlé odtržení elektronu a pak jsme sledovali případnou fragmentaci vzniklých nabitých klastrů. Energetická analýza ukázala, že by tyto tetramery měly mít při ionizaci do horní třetiny z celkově uvažovaných dvanácti energetických hladin v modelu *DIM* dostatek energie k rozpadu s dominantní produkcí nabitých monomerů, což by bylo v dobrém souladu s výsledky odpovídajícího reálného experimentu [1]. Po provedení simulací molekulární dynamiky se však ukázalo, že větší fragmenty zůstávají v excitovaných metastabilních stavech, a počet produkovaných nabitých monomerů je proto příliš malý.

Byl proto navržen nový – multiškálový – model, který do dynamiky těchto klastrů zahrnuje vliv zářivých přechodů [3]. Podobně jako dříve, jsme ze získaného vzorku trajektorií předpokládali přechod ionizovaného klastru do jednoho z horní skupiny adiabatických elektronových stavů (přičemž každý stav jsme zpracovávali jednotlivě). Poté na tento stav navazovala „dostatečně dlouhá“ simulace nezářivé molekulární dynamiky (u Kr řádově

ve stovkách a u Xe v tisících pikosekundách simulovaného děje), po které se již počet nabitých fragmentů nemění a po níž se převážně nefragmentované klastry nacházejí v elektronicky excitovaných metastabilních stavech. Nakonec jsme v rámci multiškálového modelu zahrnuli zářivé přechody v elektronovém podsystemu na všechny, prozatím jen nižší, hladiny prostřednictvím výpočtu pravděpodobností přechodu na tyto hladiny za předpokladu emise fotonu – zde již řádově v mikrosekundách. Výsledný počet nabitých fragmentů po zářivé dynamice jsme na závěr vyhodnotili dvěma způsoby – jednak analýzou výsledků dodatečné simulace postradiační dynamiky, která navazuje na konečné stavy po zářivém přechodu, a jednak (výpočetně podstatně úsporněji) pomocí energetické analýzy stability fragmentů [3].

Materiál a metody

Proces energetické excitace, ionizace a fragmentace Kr₄ a Xe₄ jsme v této práci studovali výhradně na teoretické úrovni prostřednictvím počítačem simulovaných pseudoexperimentů. Při tom jsme použili několik různých výpočetních metod. K získání vzorku neutrálních konfigurací byla použita metoda *Monte Carlo* využívající generátoru pseudonáhodných čísel. Pro výpočty nezářivé dynamiky jsme použili metodu středního pole (*mean field*) s kvantovou dekoherencí [4] a k popisu mezičásticových interakcí v klastru párový model *diatomics-in-molecules* zpřesněný o započtení interakce indukovaný dipól – indukovaný dipól (ID-ID) a zejména o interakci spin-orbitální.

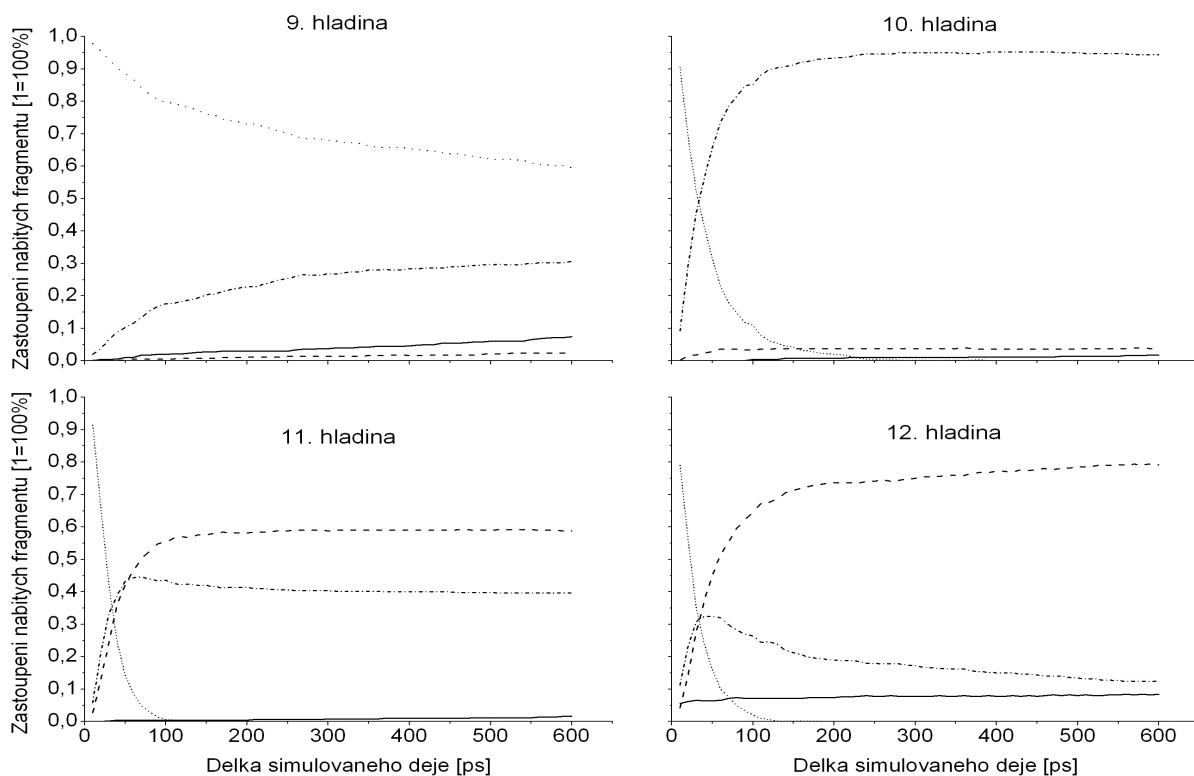
Pro výpočet zářivého přechodu z jednoho stavu do jiného (nižšího) stavu byly nejprve určeny hodnoty přechodových dipólových momentů a pravděpodobností přechodů za 1 mikrosekundu na ostatní elektronové hladiny (podrobněji například v [5]). Poté jsme na základě těchto údajů vypočítali zastoupení nabitých fragmentů v různých časech od počátku zářivé dynamiky.

Výsledky a diskuse

Nejprve se zaměříme na výsledky nezářivé (preradiační) molekulární dynamiky. Z obrázku 1, kde je pro krypton vykreslen pro každou počáteční elektronovou hladinu graf časové závislosti počtu nabitých fragmentů, je patrné, že převažuje počet větších nabitých fragmentů (u xenonu je trend obdobný, nicméně z důvodu pomalejší konvergence dat bylo potřeba preradiační dynamiku výrazně prodloužit a výsledná data prozatím nejsou k dispozici). Tyto výsledky však nejsou v příliš dobrém souladu s výsledky reálného experimentu, ve kterém byla pozorována téměř úplná dominance nabitých monomerů (Kr⁺ – 96,1 %, Xe⁺ – 97 %) [1]. Experimentální data přitom nejsou v rozporu s výsledky energetické analýzy v rámci rozšířeného modelu DIM.

Multiškálový model se zahrnutím zářivých přechodů dává v porovnání s nezářivým modelem podstatně příznivější výsledky. Z tabulky 1 je vidět, že již po několika mikrosekundách zářivých rozpadů podléhá většina tetramerů a trimerů z preradiační dynamiky rychlé fragmentaci a počet produkovaných nabitých monomerů výrazně narůstá. Jak již bylo naznačeno v úvodu, fragmenty z postradiačního rozpadu byly analyzovány dvěma způsoby – spuštěním simulace nezářivé dynamiky po dalších 200 ps, která navazuje na konečné stavy po zářivém přechodu a kde jsme vyhodnocovali výsledný počet nabitých fragmentů na základě vzdálenostního kritéria mezi fragmenty, a energetickou analýzou systému po radiačním přechodu. Oba tyto přístupy dávají téměř shodná zastoupení nabitých fragmentů (rozdíl do 5 %) [3] – v tabulce 1 uvádíme výsledky z energetické analýzy.

Pro ověření citlivosti výsledků nového modelu na výchozí data jsme začali provádět také časové vzorkování (zatím pro krypton), které zatím potvrzuje, že výpočty s časovými vzorky, u nichž v rámci preradiační dynamiky již nedochází k rozpadům, vedou k téměř shodným výsledkům a že je tak nový model v tomto směru spolehlivý.



Obrázek 1. Grafy zastoupení nabitých fragmentů z preradiační dynamiky, každý graf odpovídá jedné počáteční elektronové hladině; nabitým monomerům, dimerům, trimerům a tetramerům odpovídá postupně křivka spojitá, čárkovaná, čerchovaná a tečkovaná.

Tabulka 1. Procentuální zastoupení nabitých fragmentů z multiškálového modelu pro jednotlivé počáteční elektronové hladiny.

počáteční elektronová hladina	nezářivá dynamika				zářivý rozpad					
	600 ps				1 μ s		10 μ s		∞ μ s	
	Rg ⁺	Rg ₂ ⁺	Rg ₃ ⁺	Rg ₄ ⁺	Rg ⁺	Rg ₂ ⁺	Rg ⁺	Rg ₂ ⁺	Rg ⁺	Rg ₂ ⁺
KRYPTON										
9	7	2	31	60	27	24	51	48	51	49
10	2	4	94	0	33	11	77	21	78	22
11	2	59	39	0	42	35	85	14	88	12
12	8	75	17	0	40	51	75	24	84	16
XENON										
9	0	0	0	100	1	86	1	99	1	99
10	0	0	11	89	8	54	10	90	10	90
11	0	0	24	76	20	41	25	75	25	75
12	1	2	97	0	74	7	91	9	91	9

Závěr

Cílem této práce bylo studium vlivu zářivých přechodů v procesu fragmentace tetramerů kryptonu a xenonu po jejich náhlé ionizaci. Jak se ukázalo, zářivé přechody skutečně hrají při fragmentaci těchto klastrů podstatnou roli. Model, který tyto přechody do výpočtu

při simulacích molekulární dynamiky zahrnuje, výrazně zpřesňuje výsledky získané modelem předešlým, který emise fotonů neuvažoval. Zejména u kryptonu jsou z pohledu produkce nabitých monomerů výsledky získané mustiškálovým modelem poprvé v souladu s výsledky reálného experimentu. Model navíc poprvé umožňuje brát v úvahu metastabilní stavy iontových tetramerů s dobami života v rozsahu mnoha řádů. Prováděné časové vzorkování navíc zatím ukazuje, že výpočty s časovými vzorky, u nichž v rámci preradiační dynamiky už nedochází k rozpadům, vedou k téměř shodným výsledkům – model je tedy v tomto směru spolehlivý.

Do budoucna je v plánu aplikovat model i na tetramer argonu a otestovat na Ar_4 , Kr_4 a Xe_4 modifikovanou verzi modelu pro výpočet nezářivých přechodů na ostatní hladiny.

Poděkování

Chci poděkovat především panu doc. Ing. Ivanu Janečkovi, CSc. za odborné vedení této práce a ochotu při řešení mnohých nejasností. Rád bych poděkoval také ostatním členům Skupiny fyziky klastrů za jejich rady a podnětné připomínky při prezentování průběžných výsledků této práce. Náročnější numerické výpočty, jejichž výsledky jsou zde prezentovány, byly realizovány pomocí Centra numericky náročných výpočtů Ostravské univerzity a pomocí Superpočítačového centra Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava.

Práce vznikla s finanční podporou grantů SGS OU (grant č. SGS14/PRF/2011 a SGS17/PřF/2012).

Literatura

- [1.] BONHOMMEAU, D.; HALBERSTADT, N.; BUCK, U. International Reviews in Physical Chemistry. 2007, volume 26, article no. 21.
- [2.] JANEČEK, I.; HRIVŇÁK, D.; KARLICKÝ, F.; KALUS, R. *Iontové klastry vzácných plynů*. Československý časopis pro fyziku, 2005, č. 55, s. 230-236.
- [3.] JANEČEK, I., et. al. *Multiscale non-adiabatic dynamics with radiative decay*. Článek byl odeslán do *Europhysics Letter*.
- [4.] JANEČEK, I., et. al. Journal of Chemical Physics. 2009, volume 131, article no. 114306.
- [5.] JANEČEK, I., et. al. *Multiscale non-adiabatic dynamics with radiative decay, case study on the post-ionization fragmentation of rare-gas tetramers*. 2012- [cit. 25. března 2012]. Dostupné na Internetu: <http://arxiv.org/pdf/1202.3846v2.pdf>.
- [6.] CINTAVÁ, S. *Teoretické studium fragmentační dynamiky iontových klastrů*. 2008. 126 s. Diplomová práce. Ostravská univerzita v Ostravě.

Abstract

In this work we present a theoretical study of the influence of radiative transitions on krypton and xenon tetramers fragmentation. We used computer simulated pseudo-experiments. The vibrational excitation of originally neutral Kr_4 and Xe_4 clusters has been simulated through *Monte Carlo* method, and then, a molecular dynamics method has been used for the computer modeling of the cluster decay after sudden ionization. For the theoretical study of the time evolution on the time scale of hundreds picoseconds, a hemiquantal dynamics method based on the mean field approximation and including quantum decoherence was used. The interaction between atoms is described via *diatomics-in-molecules* (DIM) method, which was improved by including the ID-ID and the spin-orbit interaction. The same model was successfully used in the theoretical description of trimer fragmentation. However, for tetramers of krypton and xenon such model fails – there is a discrepancy with experiment. The original model was extended by taking into account the influence of radiative electronic transitions (on the time scales from microseconds). Within this model, the agreement with experimental findings that charged monomers are produced is found here for the first time.