

ANALÝZA FRAGMENTAČNÍCH KANALŮ IONTOVÝCH KLASTRŮ VZÁCNÝCH PLYNŮ - PENTAMERY

Pavel Naar¹

¹Ostravská univerzita, Přírodovědecká fakulta 30. dubna 22, 701 03 Ostrava,
Pavel.naar@seznam.cz

Abstrakt

Práce je věnována teoretické analýze fragmentace ionizovaných klastrů vzácného plynu argonu a kryptonu, která byla provedena na základě energetického kritéria. Základním úkolem tohoto studia je ověřit správnost teoretických východisek, která byla použita při objasnění fragmentace trimerů a tetramerů. První fáze studia se soustředila na pentamery. Soubor konfigurací neutrálního klastru se zadanou energií byl generován pomocí MC a navazující MD simulace. Každý klustr z tohoto statistického souboru byl modelově ionizován. Poté byla provedena analýza, která sledovala, zda má klustr dostatek energie pro rozpad s produkcí daného typu fragmentů, zejména nabitých monomerů, které jsou obvykle dominantní v příslušném experimentu. Analýza pentamerů ukázala, že horní odhady počtu monomerů jsou v souladu s tímto experimentem.

Klíčová slova: klustr; pentamer; Monte Carlo; energetické kritérium

Úvod

Klastry hrají významnou roli při objasnění mnoha fyzikálních jevů kolem nás a taktéž nachází uplatnění v nanotechnologiích, které se v současnosti velmi bouřlivě rozvíjejí a umožňují připravit materiály s výjimečnými vlastnostmi či celá miniaturní zařízení. Aktuálně se nanotechnologický výzkum věnuje ve velké míře grafenu, popřípadě grafanu atp. Tyto materiály se vyznačují velkou pevností a dalšími pro nás výhodnými vlastnostmi. V našem případě se soustředíme na vzácné plyny, jelikož popis interakcí u vzácných plynů je jednodušší, avšak současně velmi přesný.

Vzácné plyny jsou ve skupině velmi stabilních chemických prvků (patří mezi ně: helium, argon, krypton, xenon a radon), které se nacházejí v 8.A skupině a jsou za normálních podmínek ($T=273,15$ K a $p=101,325$ hPa) výhradně v plynném skupenství. Většinou se vyskytují v jednoatomových stavech Rg, ale i přes svou netečnost, která je dána elektronovou konfigurací, se mohou tyto chemické prvky vyskytovat i ve sloučeninách. Jejich příprava je však velmi náročná. Většina těchto vzácných plynů je možné připravit frakční destilací zkapalněného vzduchu, avšak například hélium získáváme nejčastěji ze zemního plynu.

Termínem *klastry* se ve fyzice označují malé skupiny atomů či molekul od několika jednotek až po milióny těchto částic. V klastrech působí mezi částicemi různé síly v závislosti na tom, o jaké částice se jedná. Tyto síly mohou být kovalentní, iontové, kovové nebo může jít také o van der Waalsovy síly, které se uplatňují například i u vzácných plynů.

Materiál a metody

Pro modelování klastrů jsou nezbytné vhodné programy umožňující spolehlivé počítačové simulace. Takové programy umožní modelovat na mikroskopické úrovni stavy klastrů a děje v nich probíhající. Při našem teoretickém studiu jsme realizovali nezbytné simulace pomocí dvou

programových balíků, které používají metodu Monte Carlo (programový balík Iongen) a molekulární dynamiku (programový balík Iongen a zejména Multidis, oba byly vytvořeny na Ostravské univerzitě).

Monte Carlo je metoda založená na použití pseudonáhodných čísel, což jsou čísla vytvářející posloupnost, která je generována deterministickým algoritmem. Tato metoda se používá v případě, že potřebujeme provést výpočty, které nelze provést analyticky. My využíváme metodu Monte Carlo jako generátor konfigurací neutrálních klastů v termodynamické rovnováze. Princip generování konfigurací spočívá ve splnění určitých podmínek pro danou konfiguraci. Těmito podmínkami jsou: požadavek, aby se molekuly nepřekrývaly a také aby v systému nenarostla potenciální energie pro dané částice. Vygenerované konfigurace klastru jsou „pokřivené“ (liší se od rovnovážné konfigurace) a klastry jsou navíc vibračně excitované. [2]

Molekulární dynamika je metoda pro výpočet časového vývoje systému prostřednictvím řešení pohybových rovnic numerickým postupem. Z tohoto řešení získáváme trajektorie částic. Každá částice je popsána jednou (vektorovou) pohybovou rovnicí a čím více interakcí započteme, tím je tvar pohybové rovnice složitější. Z uvedeného vyplývá, že řešení soustav takových pohybových rovnic je velmi náročné na výpočetní čas, a proto se molekulární dynamika zatím povětšinou počítá maximálně do řádu nanosekund. K sestavení pohybových rovnic je nezbytný interakční potenciál. Ten lze získat na základě kvantově chemických výpočtů nebo se může být vyjádřen pomocí analytické formule, jejíž parametry určíme proložením na experimentální data. [1, 3]

Energetická analýza je v našem případě postup pro určení teoretické velikosti (horního odhadu) finálních fragmentů rozpadu. Je založen na aplikaci zákona zachování energie. V rámci analýzy obecně srovnáváme vnitřní energii aktuálních fragmentů s nejnižší možnou energií předpokládaných finálních produktů, tj. fragmentů na konci rozpadu. V prezentované studii uvažujeme zatím jen situaci bezprostředně po ionizaci, kdy se iont ještě nerozpadl. Srovnáváme tak celkovou energii iontového klastru s energií finálních fragmentů.

Tabulka 1. Postup při vyhodnocování energetické analýzy fragmentů Rg_5

Velikost nabitého fragmentu vzniklého po molekulární dynamice	Energie možných fragmentů, se kterými srovnáváme energii fragmentu po MD	Výsledná velikost nabitého fragmentu
1	Zde neporovnáváme	1
2	Energie vyšší než $Rg_1^+ + Rg_1$	1
	Energie menší než $Rg_1^+ + Rg_1$	2
3	Energie vyšší než $Rg_1^+ + Rg_2$	1
	Energie vyšší než $Rg_2^+ + Rg_1$	2
	Energie menší než $Rg_2^+ + Rg_1$	3
4	Energie vyšší než $Rg_1^+ + Rg_3$	1
	Energie vyšší než $Rg_2^+ + Rg_2$	2
	Energie větší než $Rg_3^+ + Rg_1$	3
	Energie menší než $Rg_3^+ + Rg_1$	4
5	Energie vyšší než $Rg_1^+ + Rg_4$	1

Energie vyšší než $Rg_2^+ + Rg_3$	2
Energie větší než $Rg_3^+ + Rg_2$	3
Energie větší než $Rg_4^+ + Rg_1$	4
Energie menší než $Rg_4^+ + Rg_1$	5

Použité interakční modely

Metoda Diatomics in molecules (DIM) je jednou z metod pro popis interakcí v homogenních klastrech vzácných plynů. Základem této metody je rozdělení elektronického hamiltoniánu systému na dvouatomové a jednoatomové členy, což umožňuje rychlejší a početně nenáročný výpočet, a zároveň zůstává zachována spolehlivost získaných výsledků.

Spin-orbitální interakce (SO) je způsobena vzájemným působením spinových a orbitálních momentů hybnosti elektronů. Elektron svým pohybem indukuje magnetické pole, které interaguje se spinovým magnetickým momentem.

Interakce indukovaných dipólů (ID) je vyvolána nábojem iontu, který působí na ostatní neutrální atomy, a vlivem interakce vznikne v neutrálních částicích indukovaný dipól.[2]

Adiabatická ionizace znamená, že po odebrání elektronu z neutrálního klastru vzniká iont, který se nachází ve stavu s konkrétní přesnou energií (adiabatická hladina), ze spektra dovolených energií. Počet hladin v modelu DIM je určen počtem stupňů volnosti, kterých je pro pentamer 30. Každá dvojice hladin (lichá a následující sudá) má stejnou energii a představuje tak jednu hladinu s dvojnásobnou degenerací. Uvažujeme tak pouze 15 hladin. Těchto 15 hladin je rozděleno do dvou skupin: horní energetické stavy L11-L15 a dolní energetické stavy L01-L10.

Výsledky a diskuse

Při studiu jsem se zatím zaměřil pouze na adiabatickou ionizaci na horní energetické stavy. Momentálně jsou výsledky pro Ar_5 a Kr_5 .

Tabulka 2. Horní odhady relativního zastoupení nabitých monomeru Rg^+ na základě energetické analýzy při adiabatické ionizaci pro interakční model DIM+SO+ID v závislosti na energetické hladině, pro srovnání je uvedena teoretická hodnota.

Energetická hladina/ vzácný plyn	Ar_5	Kr_5
L11	96,6%	100%
L12	100%	100%
L13	100%	100%
L14	100%	100%
L15	100%	100%
experiment	29%	96,5%

Jak lze z tabulky vidět klastry Ar_5 a Kr_5 , které jsou na začátku simulace excitovány do hladin horní skupiny (v příslušném experimentu nejpravděpodobnější), mají dostatek energie na tvorbu nabitých monomerů převážně na 100% kromě klastru Ar_5 na energetické hladině L11, kde je 96,6%. Z těchto dat můžeme soudit na shodu s experimentem, jelikož horní odhad relativního

zastoupení nabitých monomerů z energetické analýzy je vyšší než množství pozorovaných nabitých monomerů v experimentu. V dalších krocích teoretické studie fragmentace tak bude nezbytná analýza horního odhadu počtu fragmentů vycházející ze stavu na konci dostatečně dlouhé dynamické simulace (v ideálním případě pro zkonvergovaná data) a následné zpracování na základě multiškálového modelu zahrnujícího fragmentaci v důsledku pomalých procesů souvisejících s přechody do nižších stavů (radiační a neradiační přechody).

Závěr

V této práci jsem se věnoval studiu fragmentaci ionizovaných klastrů pentamerů argonu a kryptonu. Pomocí počítačových simulací a srovnávání výsledků těchto simulací s experimentem. Byla provedena energetická analýza, jejímž základem byl zákon zachování celkové energie systému. Výsledkem energetické analýzy jsou horní odhady zastoupení nabitých monomerů. Soulad s experimentem byl shledán u argonu i kryptonu. I větší klastry (zde konkrétně pentamery) mohou podle teoretického modelu dále fragmentovat až na monomery. Východiska teoretického modelu, tak nejsou v rozporu s experimentem. Odhady zastoupení nabitých fragmentů budou upřesněny v rámci další fáze teoretického studia. Dále se připravují výpočty pro vzácný plyn xenon.

Poděkování

Poděkování patří panu Doc. Ing. Ivanu Janečkovi, CSc. za odbornou pomoc a nápady, které mi velmi pomáhají při práci na tomto tématu. Práce vznikla s finanční podporou grantu SGS OU (SGS17/PřF/2012).

Literatura

- [1.] CINTAVÁ, Silvie. *Teoretické studium fragmentační dynamiky iontových klastrů*. 2008. 126 s. Diplomová práce. Ostravská univerzita v Ostravě.
- [2.] JANEČEK, Ivan, et al. Iontové klastry vzácných plynů. *Československý časopis pro fyziku*. 2005, č. 55, s. 230-236.
- [3.] NEZBEDA, Ivo; KOLAFKA, Jiří; KOTRLA, Miroslav. *Úvod do počítačových simulací: Metody Monte Carlo a molekulární dynamiky*. Praha 2002.

Abstract

The work is devoted to theoretical analysis of fragmentation of ionic clusters of noble gas argon and krypton based. The analysis was based on energy criteria. The basic task of the study is test of the theoretical basis used for explanation of fragmentation of trimers and tetramers. The first phase of the study was focused on pentamers. Ensemble of configurations of neutral cluster was generated through MC and following MD simulation. Each cluster from the ensemble was ionised in the model. Then, the analysis was realized, which tested sufficiency of cluster energy for decay with production of fragments given type, mainly of charged monomers, which represent prevalently the dominant fragments in relevant experiment. The analysis of pentamers show that the upper estimates of monomers are in agreement with the experiment