

*На правах рукописи*

ДОЗМОРОВ Николай Владимирович

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ  
ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ДИНАМИКИ В ВОЗБУЖДЕННЫХ  
ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ СИСТЕМ РАЗЛИЧНОЙ  
СЛОЖНОСТИ: МОЛЕКУЛЯРНОГО ИОДА,  
ВАН ДЕР ВААЛЬСОВА КОМПЛЕКСА Ar-I<sub>2</sub> И СИСТЕМЫ  
АТОМ РУБИДИЯ-ГЕЛИЕВАЯ НАНОКАПЛЯ**

1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв,  
физика экстремальных состояний вещества

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук.

**Научный руководитель:** **Бакланов Алексей Васильевич**  
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ИХКГ СО РАН

**Официальные оппоненты:** **Иванов Анатолий Иванович**  
доктор физико-математических наук, профессор Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Волгоградский государственный университет", г. Волгоград

**Марьясов Александр Георгиевич**  
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт спектроскопии Российской академии наук (ИСАН), г. Москва, г. Троицк

Защита диссертации состоится "1" июня 2022 года в 15-00 часов на заседании Диссертационного совета 24.1.150.01 при ФГБУН Институте химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН) по адресу: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХКГ СО РАН и на сайте <http://kinetics.nsc.ru>. Текст автореферата размещён на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3, ИХКГ СО РАН, учёному секретарю диссертационного совета 24.1.150.01; e-mail: [ref\\_dissovet@kinetics.nsc.ru](mailto:ref_dissovet@kinetics.nsc.ru).

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



И. П. Поздняков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Первичные процессы внутримолекулярной динамики, сопровождающей фотовозбуждение молекул, определяют механизм фотохимического превращения молекул и квантовые выходы различных реакционных каналов. Для контроля изменения структуры молекул в реакциях возбужденных молекул необходимо производить измерения с временным разрешением на уровне периодов колебаний в молекуле, то есть в фемтосекундном и пикосекундном временных диапазонах. Важным является построение модели, описывающей динамику, что дает возможность описывать внутримолекулярные процессы на очень детальном уровне, как правило, недоступном для полного экспериментального контроля. В то же время для того, чтобы убедиться в правильности используемой модели, необходимо сравнивать результаты моделирования с доступными результатами эксперимента, дающими наиболее детальное представление о динамике.

В рамках данной работы рассматривается моделирование внутримолекулярных процессов для трех различных систем: молекулярного иода, Ван дер Ваальсова комплекса  $\text{Ag-I}_2$ , а также системы атом рубидия-гелиевая нанокляпка.

Молекулярный иод является одной из важных модельных систем для изучения фотофизики молекулярных состояний ионной пары. Низколежащие состояния (состояния с малой энергией) хорошо изучены как экспериментально, так и теоретически, в то время как экспериментальные данные о динамике высоковозбужденных состояний (Ридберговских и состояний ионной пары) практически отсутствовали до недавнего времени. Сопоставление результатов моделирования динамики с результатами эксперимента позволяет понять, какие именно состояния задействованы при фотовозбуждении системы в высоколежащие состояния. Понимание динамики в этой системе может быть экстраполировано на другие молекулы.

Химические соединения благородных газов представляют большой интерес, так как позволяют понять природу химической связи в соединениях с инертными атомами. Понимание этого позволит создавать новые, в данный момент неизвестные соединения. К настоящему времени синтезированы несколько десятков химических соединений тяжелых инертных газов Хе и Кг, но лишь одно соединение с участием более легкого и, соответственно, более инертного аргона ( $\text{HArF}$ ). В рамках экспериментального изучения фотохимии Ван дер Ваальсовых комплексов молекулярного иода  $\text{Ag-I}_2$  в ИХКГ СО РАН были получены результаты, указывающие на образование интермедиата, содержащего химически связанный аргон. Моделирование динамики для возбужденных состояний

комплекса  $\text{Ag} - \text{I}_2$  позволяет проверить динамическую возможность образования этого интермедиата.

Гелиевые нанокაпли позволяют эффективно захватывать и охлаждать атомы, молекулы и кластеры. Спектр применения нанокაпель широк: от получения спектров высокого разрешения атомов и молекул (в том числе нестабильных) при очень низких температурах (0,4 К) до синтеза различных молекул и кластеров внутри и на поверхности гелиевой нанокაпли. Одной из важных задач в изучении гелиевых нанокაпель является понимание того, каким образом гелиевая нанокაпля влияет на помещенные в нее атомы и молекулы. В рамках данной работы рассматривалось изучение десорбции атомов с поверхности нанокაпли на примере атома рубидия. Моделирование динамики в этом случае позволяет понять, какие именно состояния задействованы в данном процессе, с каким количеством атомов гелия взаимодействует атом рубидия, как реагирует нанокაпля на фотовозбуждение атома и восстановить многие детали процесса, которые экспериментально не регистрировались.

### **Степень разработанности темы исследования**

Существуют различные методы экспериментального и теоретического изучения внутримолекулярной динамики. Для экспериментального изучения внутримолекулярной динамики с фемтосекундным временным разрешением широко используется метод «накачка-зондирование» (pump-probe), предложенный Зевейлом с соавторами [1]. Очень информативным методом для регистрации состояния молекулы после зондирования является измерение карт скоростей (velocity map imaging) фотофрагментов [2]. Для моделирования внутримолекулярной динамики используется квантово-механическое описание (например, метод разделения экспоненциального оператора (exponential split operator method) [3]), и, где это оправдано, классическое описание (рассматривается относительное движение точечных атомов в исследуемом состоянии).

Высоковозбужденные состояния молекулярного иода достаточно хорошо изучены спектроскопически, но данные о динамике в этих состояниях практически отсутствуют. Недавно были проведены наносекундные эксперименты по изучению фотодиссоциации высоколежащих состояний, лежащих выше порога образования ионов из состояний ионной пары молекулярного иода [4]. В результате проведенных экспериментов, было обнаружено наличие нескольких каналов диссоциации.

На данный момент известны различные соединения с благородными газами, содержащие в основном тяжелые инертные газы, такие как Хе и Кг. Несмотря на теоретическое предсказание соединений с Аг, экспериментально наблюдалось только лишь одно соединение  $\text{HAgF}$  [5].

Гелиевые наноклапты достаточно интенсивно изучаются в последнее время. Для комплекса рубидий-гелиевая наноклапты ранее были выполнены первые фемтосекундные работы, но предложенная в них модель описывала динамику фотозвуждённой системы лишь качественно, но не количественно [6].

### **Цель работы**

Целью данной работы являлось применение методов моделирования динамики внутримолекулярных процессов к системам различной сложности. Для достижения этой цели решались следующие задачи:

1. Построение модели и проведение моделирования внутримолекулярной динамики, сопровождающей фотозвуждение Ридберговских состояний молекулярного иода, для объяснения результатов измерения карт скоростей фотоионов  $I^+$ , регистрируемых в двухимпульсных фемтосекундных экспериментах, выполненных по схеме «накачка-зондирование» (pump-probe). Сравнение результатов моделирования с экспериментально полученными данными.
2. Проведение классического моделирования внутримолекулярной динамики в Ван дер Ваальсовом комплексе аргона с молекулой иода в состояниях ионной пары  $Ar \dots I^+ - I^-$ , с целью проверки динамической возможности самосборки структуры  $Ar^+ - I - I^-$ , содержащей ковалентно-связанный атом аргона, образование которой предполагалось для объяснения полученных экспериментальных данных.
3. Построение модели и проведение квантово-механического моделирования фемтосекундной динамики фотоиницируемой десорбции атомов рубидия с поверхности гелиевой наноклапты для различных длин волн возбуждающего излучения. Сравнение результатов моделирования с экспериментально полученными данными, а также предыдущими моделями.

### **Методология и методы исследования**

В диссертационной работе в качестве основного метода исследований использовалось классическое и квантово-механическое моделирование внутримолекулярной динамики. При классическом моделировании рассматривалось относительное движение точечных атомов в исследуемом состоянии. Для квантово-механического моделирования динамики использовался метод разделения экспоненциального оператора (exponential split operator method) [3]. Все расчеты выполнялись с помощью систем Matlab и Wolfram Mathematica. Для расчета колебательных уровней энергии и волновых функций исследуемых состояний использовалась программа LEVEL 8.0 [7].

## Научная новизна

Результаты классического и квантово-механического моделирования фемтосекундной динамики внутримолекулярных процессов в молекулах иода, находящихся в высоковозбужденных электронных состояниях ионной пары, позволили установить участие состояний ионной пары в спаде заселенности возбуждаемых лазерным излучением Ридберговских состояний и определить время жизни в ионно-парном состоянии 2-го яруса молекулы  $I_2$ . Сопоставление результатов моделирования и экспериментальных данных позволило установить, что в состоянии ионной пары 2-го яруса при межатомном расстоянии около 30 Å происходит искажение формы потенциала, обусловленное неадиабатическим взаимодействием между термами состояний ионной пары и Ридберговского состояния молекулы иода, составляющим примерно  $200 \text{ см}^{-1}$ . Все эти данные получены впервые.

Результаты моделирования внутримолекулярной динамики в возбужденном состоянии Ван дер Ваальсова комплекса аргона с иодом в состоянии ионной пары  $Ar \dots I^+ - I^-$  показали наличие самосборки структуры  $Ar^+ - I - I^-$ , содержащей химически связанный атом инертного газа аргона. Показано, что для этого необходимо, чтобы молекула иода находилась в ионно-парном состоянии 3-го яруса, и при некоторых значениях энергии возбуждения необходимо небольшое возбуждение Ван дер Ваальсовой колебательной моды исходного комплекса  $Ar - I_2$ .

Результаты квантово-механического моделирования фемтосекундной динамики фотоиницируемой десорбции атомов рубидия с поверхности гелиевой нанок капли позволили объяснить экспериментальные данные для электронных состояний системы брΣ и брΠ. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными показало, что предложенная модель позволяет описать данные не только качественно, но и количественно, что не удавалось сделать с использованием ранее предлагавшейся модели.

## Теоретическая и практическая значимость работы.

Результаты классического и квантово-механического моделирования фемтосекундной динамики внутримолекулярных процессов в молекулах иода, находящихся в высоковозбужденных электронных состояниях ионной пары, позволили объяснить экспериментальные результаты исследования фемтосекундной динамики высоковозбужденных Ридберговских состояний молекулярного иода.

Результаты моделирования внутримолекулярной динамики в Ван дер Ваальсовом комплексе аргона с молекулой иода позволяют предложить новый подход для синтеза химических соединений инертных газов (Rg) через фотовозбуждение Ван дер Ваальсовых комплексов инертных газов с

молекулами галогенов  $Rg-(Hal)_2$  в состоянии ионной пары галогена, что приводит к образованию структур  $Rg^+-Hal-Hal^-$ , изоэлектронных устойчивым тригалоиданионам.

Полученные результаты исследования фотоиницируемой десорбции атомов рубидия с поверхности гелиевой наноклапни проявляют механизм влияния фотовозбуждения частиц, адсорбированных на поверхности гелиевых наноклапель, на поведение гелиевого окружения данных частиц в наноклапне.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Модель внутримолекулярных переходов, сопровождающих фотовозбуждение Ридберговских состояний молекулярного иода. Классические и квантово-механические расчёты динамики в рамках данной модели объясняют результаты измерения карт скоростей фотоионов  $I^+$ , регистрируемых в двухимпульсных фемтосекундных экспериментах.
2. Классическое моделирование внутримолекулярной динамики в Ван дер Ваальсовом комплексе аргона с молекулой иода в состояниях ионной пары  $Ar \dots I^+ - I^-$  показывает динамическую возможность самосборки структуры  $Ar^+ - I - I^-$ , содержащей ковалентно-связанный атом аргона, предложенной для объяснения экспериментальных данных по фотохимии Ван дер Ваальсовых комплексов  $Ar - I_2$ .
3. Модель внутримолекулярных процессов, происходящих во время фотоиницируемой десорбции атомов рубидия с поверхности гелиевой наноклапни. Квантово-механическое моделирование фемтосекундной динамики этих процессов в рамках данной модели хорошо объясняет результаты измерения карт скоростей атомов рубидия, регистрируемых в двухимпульсных фемтосекундных экспериментах.

### **Степень достоверности полученных результатов**

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов и заключений обусловлена использованием современных экспериментальных подходов и методов численного моделирования, воспроизводимостью полученных результатов и их согласием с современными теоретическими представлениями о внутримолекулярной фемтосекундной динамике. Значимость обсуждений и выводов в работе была признана мировым научным сообществом, что подтверждается публикациями в рецензируемых международных журналах и высокой оценкой представленных результатов на российских и международных конференциях.

### **Апробация работы**

Результаты, представленные в данной работе, обсуждались на следующих профильных школах молодых ученых, конференциях и

симпозиумах: III Всероссийская молодежная конференция "Успехи химической физики", (Черноголовка, Россия, 2016); 1st CoCo Summer School Ultracold few- and many body systems: quantum mechanics made crystal clear (Миттельвир, Франция, 2016); Stereodynamics 2016 (Тайбэй, Тайвань, 2016); XV международная конференция компании National Instruments "NIDays 2016" (Москва, 2016); 23-я Всероссийская научная конференция студентов физиков (Екатеринбург, Россия, 2017); 55-ая Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, Россия, 2017); IX International Voevodsky Conference. Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes (Новосибирск, Россия, 2017); 3rd CoCo Summer School "Coherent Dynamics of Cold Molecular Ensembles Theoretical and Experimental Methods", (Бранд, Австрия, 2018); XXXI Симпозиум «Современная химическая физика», (Туапсе, Россия, 2019); XXVIII International symposium on molecular beams (Эдинбург, Шотландия, 2019); XXXIII Симпозиум «Современная химическая физика», (Туапсе, Россия, 2021); а также на научных семинарах в ИХКГ СО РАН, НГУ, Freiburg University (Германия).

#### **Личный вклад соискателя**

Автором работы получены все результаты моделирования, представленные в данной работе. Автор участвовал в обработке экспериментальных данных, обсуждении результатов эксперимента и моделирования, подготовке к публикации работ по теме диссертации. Кроме этого, автор участвовал в разработке программного обеспечения для автоматизации экспериментальных установок, на которых были получены экспериментальные данные, с которыми сравниваются результаты моделирования.

#### **Соответствие специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества**

Диссертационная работа соответствует п. 1 "атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения, молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов», п. 2 «структура и свойства вандерваальсовых молекул, комплексов, ритберговских молекул, кластеров, поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях – в электрических и магнитных полях, в условиях статического и динамического сжатия, в полях лазерного излучения» и п. 5 «поверхности потенциальной энергии химических реакций; динамика движения реагентов на потенциальной поверхности; методы динамических траекторий и статические теории реакций; фемтохимия» паспорта специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.



## **Объем и структура диссертации**

Диссертация изложена на 95 страницах машинописного текста, содержит 31 рисунок, 3 таблицы и 69 формул. Работа состоит из введения, обзора методов изучения внутримолекулярной динамики (глава 1), главам, посвященным моделированию внутримолекулярных процессов для различных систем (главы 2–4), основных результатов и выводов, а также списка цитируемой литературы, состоящего из 95 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** описана актуальность темы, определены цель и задачи исследования, приведена новизна и значимость работы, а также перечислены положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен обзор методов изучения внутримолекулярной фемтосекундной динамики. Глава состоит из двух разделов.

**Первый раздел** описывает экспериментальные методы изучения, такие как подход «накачка-зондирование» (pump-probe), времяпролетная масс-спектрометрия и измерение карт скоростей фотофрагментов (velocity map imaging). Метод «накачка-зондирование» состоит в последовательном облучении системы двумя лазерными импульсами, с некоторой варьируемой временной задержкой между ними. Первый импульс возбуждает молекулу в интересующее нас состояние, второй используется для зондирования системы через некоторое время. Времяпролетная масс-спектрометрия позволяет изучать качественный состав фотофрагментов. Измерение карт скоростей фотофрагментов позволяет получить распределение фотофрагментов по кинетической энергии (скоростям), а также угловое распределение по направлениям разлета фотофрагментов (при возбуждении поляризованным излучением).

**Второй раздел** описывает теоретический подход к изучению данных процессов, а именно их численное моделирование. В данной части описываются такие подходы как моделирование в рамках классической механики (решение гамильтониана системы), а также в рамках квантовой механики (движение волновых пакетов). Для «классического» моделирования рассмотрены основные уравнения движения частиц, а также рассмотрен метод Эйринга [8], позволяющий упростить решение данных уравнений для случая трехатомной линейной системы путем рассмотрения движения системы как движения точечной массы в некоторой прямоугольной системе координат. Для расчета движения волновых пакетов рассмотрены различные приближенные методы, такие как разностная схема второго порядка, метод расщепления экспоненциального оператора и метод Чебышёва. В конце второй части рассматриваются

методы расчета возбуждения лазерным излучением соответствующего перехода между состояниями.

Во **второй главе**, состоящей из 7 разделов, описывается классическое и квантово-механическое моделирование внутримолекулярной динамики, сопровождающей фотовозбуждение Ридберговских состояний молекулярного иода, для объяснения результатов измерения карт скоростей фотоионов  $I^+$ , регистрируемых в двухимпульсных фемтосекундных экспериментах, выполненных по схеме «накачка-зондирование».

В **первом разделе** приводится обоснование необходимости изучения высоколежащих молекулярных состояний иода, а также основные механизмы их распада. Кроме этого, приведена информация о результатах наносекундных экспериментов по изучению диссоциации этих состояний.

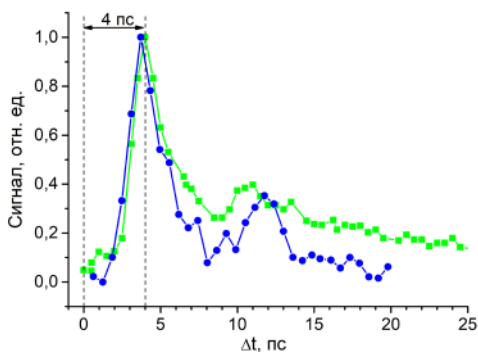
Во **втором разделе** описаны результаты двухимпульсных фемтосекундных экспериментов по изучению процессов диссоциации молекулярного иода, выполненных по схеме «накачка-зондирование». В результате данных экспериментов получен набор карт скоростей в зависимости от задержки между лазерными импульсами, затем карты скоростей преобразованы с помощью программы pBasex [9] в распределения по кинетической энергии. Показано, что при увеличении задержки между импульсами уменьшается количество частиц с низкой кинетической энергией. При этом наблюдаются осцилляции сигнала от этих частиц с периодом порядка 8 пс (Рисунок 1).

В **третьем разделе** описана постановка задачи. Требуется построить модель процессов, позволяющая объяснить экспериментальные данные, провести классическое и квантово-механическое моделирование, а также провести сравнение экспериментальных данных с результатами моделирования.

В **четвертом разделе** описана модель внутримолекулярных процессов, сопровождающих фотовозбуждение Ридберговских состояний молекулярного иода. Приведены высоколежащие внутримолекулярные состояния молекулярного иода (Рисунок 2), которые определяют динамику образования низкоэнергетических фотофрагментов. Предложена следующая модель образования низкоэнергетических фотофрагментов:

1. Молекула возбуждается в двухфотонном процессе в Ридберговское состояние, распад которого происходит на временах порядка длительности возбуждающего импульса.
2. В результате происходит переход в состояния ионной пары второго или третьего яруса. В этом состоянии молекула совершает периодическое движение. Молекула в состоянии первого яруса ионной пары при экспериментальной энергии не совершает периодического движения, поэтому полученные данные не могут соответствовать движению в данном состоянии.

- Зондирующий импульс осуществляет фотоотщепление электрона от аниона с сохранением полной кинетической энергии ядер и расстояния между ядрами (в соответствии с принципом Франка-Кондона).
- Максимумы количества низкоэнергетических фотоионов будут наблюдаться около правой точки поворота, так как в этот момент кинетическая энергия системы близка к нулю.

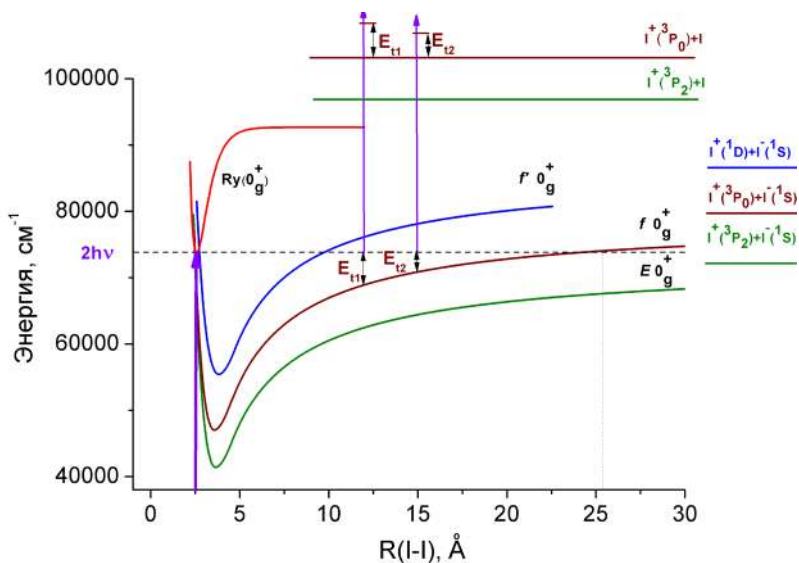


**Рисунок 1.** Величина сигнала от частиц с низкой кинетической энергией (меньше 0,02 эВ). Различными цветами показаны результаты двух серий экспериментов.

В пятом разделе приведены результаты классического моделирования в рамках вышеописанной модели. Получено, что при использовании 2 яруса ионной пары, полупериод движения равен 3,14 пс, при использовании 3 яруса – 0,69 пс. Полупериод движения во втором ярусе наиболее близок к экспериментально полученному (4 пс), но не равен ему.

Для объяснения отличия наблюдаемого полупериода колебаний от рассчитываемого потребовалось учесть влияние Ридберговского состояния, пересекающего терм состояния ионной пары вблизи его точки поворота, на форму адиабатического потенциала, в котором движется система. В модели, описанной выше, мы считали, что величина возмущения, вызванная неадиабатическим взаимодействием состояния ионной пары с Ридберговскими состояниями, очень мала. Можно учесть данное взаимодействие как возмущение в рамках теории возмущения. Показано, что для того, чтобы полупериод движения в адиабатическом состоянии совпадал с экспериментально полученным, возмущение должно быть равным порядка  $200 \text{ см}^{-1}$  при межатомном расстоянии около  $30 \text{ \AA}$ .

В шестом разделе описано квантово-механическое моделирование динамики в потенциале, построенном с учетом вышеуказанного возмущения. Для построения начального волнового пакета с помощью программы LEVEL 8.0 были рассчитаны колебательные уровни энергии и волновые функции. В соответствии с экспериментальным профилем энергии возбуждающего излучения (гаусс с дисперсией  $85 \text{ см}^{-1}$ ) был построен начальный волновой пакет.



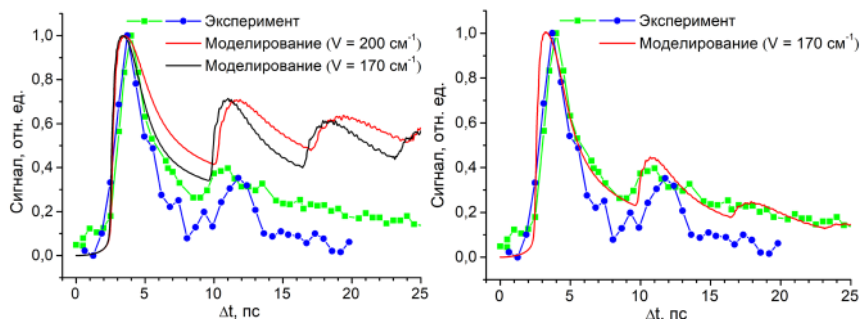
**Рисунок 2.** Высоколежащие электронные состояния молекулы иода [10]. Жирная фиолетовая стрелка соответствует процессу возбуждения. Процесс фотоотщепления электрона зондирующим импульсом в разные моменты времени показан тонкими фиолетовыми стрелками.

Эволюция данного пакета рассчитывалась в промежутке между 0 и 25 пс с помощью метода экспоненциального расщепления оператора, реализованного в программе Wavpacket [11]. Сетка по координате состояла из 8192 точек (от 2 и 50 Å), шаг по времени был взят равным 1,25 ас (аттосекунд). В расчете, как и в эксперименте в качестве низкоэнергетичных фотоионов рассматривались частицы с кинетической энергией меньше 0,02 эВ.

Результат моделирования с невозмущенным потенциалом, как и при классическом моделировании, плохо совпадает с экспериментом. Лучшие результаты были получены с потенциалом, рассчитанным с учетом неадиабатического взаимодействия пересекающихся адиабатических термов. Результат расчетов для величины возмущения 170 и 200 см<sup>-1</sup> представлен слева на Рисунке 3.

В отличие от экспериментальных кривых, кривая, полученная моделированием, не спадает на бесконечности. Это указывает на то, что в эксперименте проявляются переходы системы из рассматриваемого состояния в другие состояния (неучтенные в модели выше). Распад учитывался введением экспоненциального затухания сигнала с характерным временем 16 пс, что соответствует экспериментальному

затуханию сигнала на больших временах. Полученный результат представлен справа на Рисунке 3.



**Рисунок 3.** Результаты моделирования числа частиц с низкой кинетической энергией. Слева: при учете пересечения состояний; справа: при учете пересечения состояний и перехода в другие состояния.

В **седьмом разделе** подведены итоги сравнения результатов моделирования и эксперимента. Результаты позволяют сделать вывод о том, что есть значительное неадиабатическое взаимодействие между термами состояний ионной пары и Ридберговского состояния молекулы иода в области их пересечения, которое составляет примерно  $200 \text{ см}^{-1}$  на расстоянии между атомами иода около  $30 \text{ \AA}$ .

В **третьей главе**, состоящей из 6 разделов, описывается классическое моделирование внутримолекулярной динамики в Ван дер Ваальсовом комплексе аргона с молекулой иода в состояниях ионной пары  $\text{Ar} \dots \text{I}^+ - \text{I}$ , с целью проверки динамической возможности самосборки структуры  $\text{Ar}^+ - \text{I} - \text{I}$ , содержащей ковалентно-связанный атом аргона.

В **первом разделе** приводится обоснование необходимости изучения химических соединений благородных газов, а также описаны известные на данный момент соединения. Отмечено, что экспериментально получено только одно соединение с участием аргона [5].

Во **втором разделе** описаны результаты экспериментов по изучению фотохимии Ван дер Ваальсовых комплексов молекулярного иода  $\text{Ag} - \text{I}_2$ . В результате данных экспериментов установлено образование поступательно горячих ионов аргона. Обнаруженные три моды в распределении ионов аргона по кинетической энергии соответствуют 3-м каналам их образования. Наблюдаемое распределение по энергии фотоионов  $\text{Ar}^+$  удается объяснить в предположении образования промежуточной частицы  $\text{Ar}^+ - \text{I} - \text{I}$ , содержащей ковалентно-связанный атом аргона.

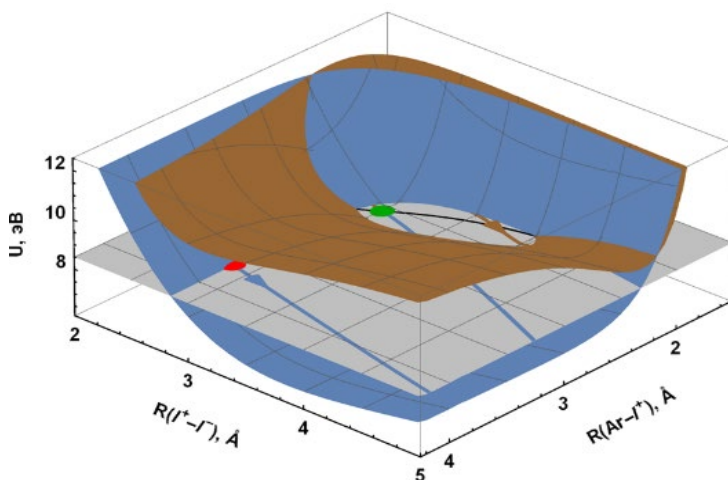
В **третьем разделе** описана постановка задачи. Требуется провести классическое моделирование внутримолекулярной динамики в Ван дер

Ваальсовом комплексе аргона с молекулой иода в состояниях ионной пары  $\text{Ar} \dots \text{I}^+ - \text{I}^-$ , с целью проверки динамической возможности самосборки структуры  $\text{Ar}^+ - \text{I} - \text{I}^-$ , содержащей ковалентно-связанный атом аргона.

В четвертом разделе описана модель внутримолекулярных процессов в Ван дер Ваальсовом комплексе аргона с молекулой иода. Известно, что  $\text{Ar} - \text{I}_2$  может образовываться как в линейном, так и в Т-образном виде. Для проверки динамической возможности самосборки структуры  $\text{Ar}^+ - \text{I} - \text{I}^-$  требуется провести классическое численное моделирование для этих двух случаев.

Для моделирования требуется построить потенциальные поверхности  $\text{Ar} \dots \text{I}^+ - \text{I}^-$  и  $\text{Ar}^+ - \text{I} - \text{I}^-$ . Начальные положения и парные потенциалы были взяты из литературы. Для линейного комплекса начальные положения равны  $R(\text{Ar} - \text{I}^+) = 3,7 \text{ \AA}$  и  $R(\text{I}^+ - \text{I}^-) = 2,66 \text{ \AA}$ , для Т-образного комплекса  $R(\text{Ar} - \text{I}_2) = 3,83 \text{ \AA}$  и  $R(\text{I}^+ - \text{I}^-) = 2,66 \text{ \AA}$  [12]. Для потенциала  $U(\text{I}^+, \text{I}^-)$  использованы состояния  $f(0_g^+)$  (2 ярус) или  $f'(0_g^+)$  (3 ярус) из работы [10]. Для всех расчётов использовалась программа Wolfram Mathematica.

В пятом разделе описаны результаты моделирования для линейного и Т-образного комплекса. Для линейного и Т-образного комплекса были построены трехмерные потенциальные поверхности (Рисунок 4).



**Рисунок 4.** Потенциальные поверхности линейного комплекса  $\text{Ar} - \text{I}_2$ . Синим изображена потенциальная поверхность  $\text{Ar} \dots \text{I}^+ - \text{I}^-$ , коричневым –  $\text{Ar}^+ - \text{I} - \text{I}^-$ . Серым изображен уровень энергии 8,5 эВ. Черная линия – проекция пересечения потенциальных поверхностей на серую плоскость. Синяя линия изображает траекторию внутримолекулярной динамики комплекса. Красным изображена точка начала движения, зеленым - перехода в другое состояние.

Анализ данных поверхностей показывает, что состояние  $Ag^+ - I - I^-$  имеет минимум по энергии 7,59 эВ в линейном случае и 6,06 эВ в Т-образного случае, и доступно по энергии для комплекса, образующегося в эксперименте (от 8,27 эВ до 9,2 эВ).

Для моделирования движения в линейном комплексе использовался метод Эйринга [8]. Данный подход позволяет представить движение линейной трехатомной системы как движение некоторой точечной массы в двумерной прямоугольной системе координат. Движение этой точечной массы рассчитывалось путем численного решения классических уравнений движения. Для моделирования движения в Т-образном комплексе решалось классическое уравнение движения для 3 атомов с заданными потенциальными энергиями взаимодействия между ними.

Переход между исходным и конечным состоянием осуществляется в момент пересечения потенциальных поверхностей. В моделировании это проявлялось путем мгновенной смены потенциальных поверхностей в уравнениях движения. Переход осуществлялся один раз, обратный переход не учитывался.

Были проведены расчеты для второго и третьего яруса состояний ионной пары иода для линейного и Т-образного комплекса. Пример результата расчета движения системы при энергии 8,5 эВ представлен на Рисунке 4. Получено, что при использовании второго яруса ионной пары иода ни при каких энергиях не происходит достижения пересечения потенциальных поверхностей. При старте из состояния третьего яруса пересечение достигалась при некоторых энергиях (к примеру, при 8,5 эВ для линейного комплекса и при 8,27 эВ и 8,5 эВ для Т-образного комплекса).

Для того, чтобы пересечение поверхностей достигалось при каждом значении энергии возбуждения в проводившихся экспериментах, необходимо допустить наличие небольшого колебательного возбуждения Ван дер Ваальсовой моды комплекса  $Ag - I_2$ , что позволяет увеличить начальное расстояние  $Ag - I_2$  в комплексе. Для оценки этого возбуждения был рассмотрен потенциал  $Ag - I_2$ . Он представляет из себя Ван дер Ваальсов потенциал с энергией связи  $250 \text{ см}^{-1}$  и равновесным расстоянием  $3,7 \text{ \AA}$  для линейного комплекса и с энергией связи  $242 \text{ см}^{-1}$  и равновесным расстоянием  $3,83 \text{ \AA}$  для Т-образного комплекса [12].

В результате при использовании третьего яруса ионной пары иода для каждой из энергий в диапазоне экспериментальных значений энергии возбуждения было найдено такое изменение расстояния  $Ag - I_2$ , которое приводит к достижению пересечения. Колебательная энергия варьируется от 0 до  $25 \text{ см}^{-1}$  для линейного комплекса и от 0 до  $52 \text{ см}^{-1}$  для Т-образного комплекса. Для второго яруса никакое изменение расстояний не приводило к достижению пересечения.

В шестом разделе приведено заключение. Результаты моделирования показывают динамическую возможность самосборки структуры  $\text{Ar}^+ - \text{I} - \text{I}$ , содержащей ковалентно-связанный атом аргона. Для этого необходимо, чтобы молекула иода находилась в ионно-парном состоянии 3-го яруса, и при некоторых значениях энергии возбуждения необходимо небольшое колебательное возбуждение Ван дер Ваальсовой колебательной моды исходного комплекса  $\text{Ar} - \text{I}_2$ . Самосборка структуры происходит и в линейном, и в T-образном комплексе.

В четвертой главе, состоящей из 7 разделов, описывается квантово-механическое моделирование фемтосекундной динамики фотоиницируемой десорбции атомов рубидия с поверхности гелиевой нанокapли для различных длин волн возбуждающего излучения.

Первый раздел дает краткую информацию о гелиевых нанокapлях. Кроме этого, в данной части показана необходимость дальнейшего, более детального изучения взаимодействия гелиевой нанокapли с помещенными в них атомами и молекулами. Описан изучаемый процесс десорбции атомов с поверхности нанокapли на примере атома рубидия, для которого ранее были проведены первые эксперименты, но предложенная теоретическая модель описывает эксперименты лишь качественно [6].

Во втором разделе описан проведенный эксперимент по изучению процессов десорбции рубидия с поверхности гелиевой нанокapли. Данный эксперимент состоял в использовании фемтосекундной техники «накачка-зондирование» с измерением времяпролетного масс-спектра и карт скоростей ионов рубидия. Представлены результаты эксперимента при двух различных значениях длины волны возбуждающего излучения (403 нм и 415 нм). Кроме этого, для длины волны 401 нм был измерен спектр фотоэлектронов.

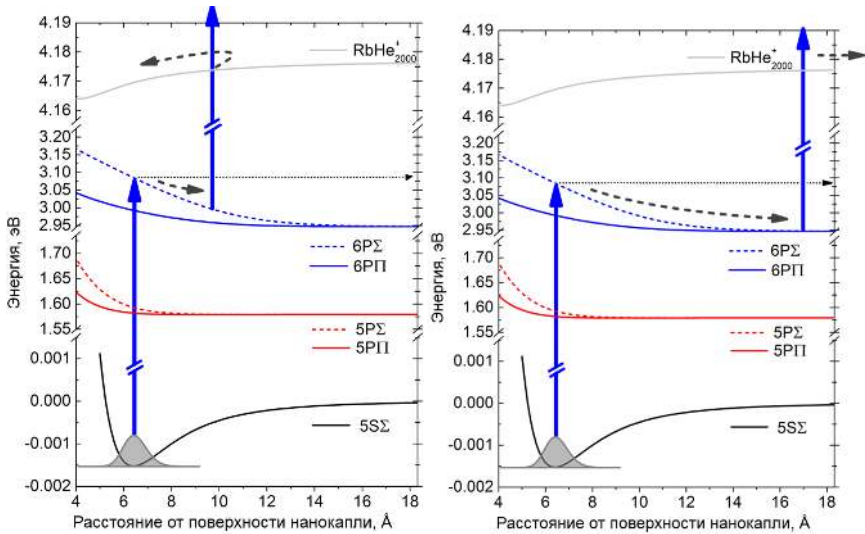
В третьем разделе описана постановка задачи. Основными задачами являлись построение модели процессов, позволяющей объяснить экспериментальные данные, проведение квантово-механического моделирования, сравнение экспериментальных данных с результатами моделирования и ранее проведенными классическими расчетами.

В четвертом разделе описывается построение модели процессов в рамках псевдо-двухатомной модели: гелиевая нанокapля представляется в виде точечной массы и рассматривается ее взаимодействие с рубидием [13].

После возбуждения первым импульсом в отгаликательное (возбужденное) состояние, комплекс начинает разлетаться с сохранением полной энергии (Рисунок 5). При движении изображающей точки по координате реакции меняется соотношение между кинетической и потенциальной энергией. В момент ионизации вторым лазерным импульсом в соответствии с принципом Франка-Кондона кинетическая энергия ядер и их геометрия сохраняется. Если данной кинетической



энергии будет достаточно, чтобы преодолеть порог диссоциации, то комплекс развалится, и будет зарегистрирован ион рубидия, иначе комплекс сохранится и ион рубидия не появится.



**Рисунок 5.** Различные варианты поведения системы после ионизации вторым импульсом. Слева – кинетической энергии недостаточно для разлета комплекса рубидий-гелиевая нанокнопля, справа – достаточно.

В пятом разделе описан алгоритм моделирования. Волновой пакет  $\psi_+$  в ионном состоянии можно разложить на сумму двух частей: части, находящейся в дискретном спектре (сумма колебательных волновых функций  $\phi_i^+$ ), и части в непрерывном:

$$\psi_+ = \sum_{i=0}^N c_i \phi_i^+ + \int_0^{\infty} c(E) \phi_E dE, \quad c_i = \langle \phi_i^+ | \psi_+ \rangle. \quad (1)$$

Волновая функция ионов рубидия, отрывающихся от поверхности гелиевой нанокнопля  $\psi_{Rb^+}$ , соответствует частицам с полной энергией выше уровня диссоциации, а следовательно, непрерывному спектру:

$$\psi_{Rb^+} = \psi_+ - \sum_{i=0}^N c_i \phi_i^+, \quad (2)$$

Для того, чтобы получить распределение по скоростям образовавшихся ионов, распределение по координате конвертируется с помощью преобразования Фурье в распределение по скоростям.

Зная эволюцию волнового пакета в отталкивательном состоянии, можно также рассчитать спектр фотоэлектронов. Пусть ионизирующий

импульс имеет форму функции Гаусса с центром  $h\nu$  и стандартным отклонением  $\sigma$ . Тогда спектр фотоэлектронов будет иметь следующий вид:

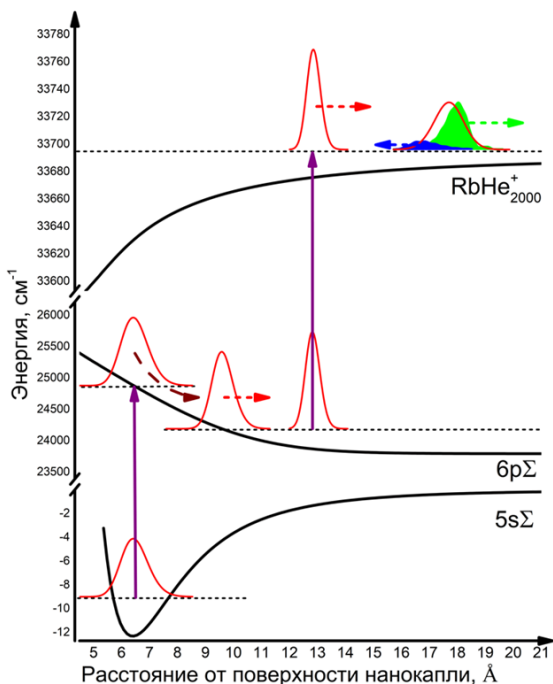
$$p(E) = \int_0^{\infty} |\Psi_*(R)|^2 \exp\left(-\frac{(h\nu - (U_+(R) - U_*(R)) - E)^2}{2\sigma^2}\right) dR, \quad (3)$$

где  $\Psi_*(R)$  – волновая функция в возбужденном состоянии,  $U_*(R)$  – потенциальная энергия возбужденного состояния,  $U_+(R)$  – потенциальная энергия ионного состояния.

Из работы [6] известно, что возбуждение комплекса длиной волны 403 нм переводит систему преимущественно в состояние  $6p\Sigma$ , а возбуждение энергией 415 нм переводит в состояние  $6p\Pi$ . Из результатов эксперимента получено, что средние кинетические энергии ионов рубидия на больших временах при использовании длин волн 403 и 415 нм для возбуждения комплекса в промежуточное состояние равны 405 и 145  $\text{см}^{-1}$ , соответственно. С другой стороны, ожидаемая кинетическая энергия на бесконечности равна разнице полной энергии системы и значения потенциальной энергии отталкивательного состояния на бесконечности (так как при ионизации кинетическая энергия сохраняется), т. е. равна 1055 и 360  $\text{см}^{-1}$  соответственно.

Из анализа спектра фотоэлектронов (Рисунок 8, справа) сделан вывод о том, что в начальный момент времени (в первые 300 фс) происходит значительная потеря энергии. Резкое уменьшение энергии фотоэлектронов свидетельствует о том, что происходит увеличение расстояния от рубидия до поверхности наноклапья.

Для того, чтобы объяснить наблюдаемые особенности экспериментальных данных была предложена следующая модель (Рисунок 6). В начальный момент времени после возбуждения комплекса в промежуточное состояние возникает отталкивание между атомом рубидия и ближайшими атомами гелия. Возникающая ударная волна деформирует наноклапья («вминает» ближайшие несколько атомов поверхностного слоя в наноклапья). На этой короткой по времени стадии большая часть выделяющейся кинетической энергии уносится этими несколькими легкими атомами. После этого форма наноклапья уже не меняется и можно моделировать разлет атома Rb и наноклапья в рамках псевдо-двухатомной модели. Таким образом, на начальном участке траектории происходит потеря значительной части энергии. В нашей модели мы пренебрегаем этим коротким по времени (меньше 300 фс) начальным участком распада комплекса  $\text{RbHe}_{2000}$ . Для того, чтобы учесть начальное изменение энергии, моделирование осуществлялось с использованием экспериментально полученного распределения по энергии при больших временах в качестве начального распределения по энергии.



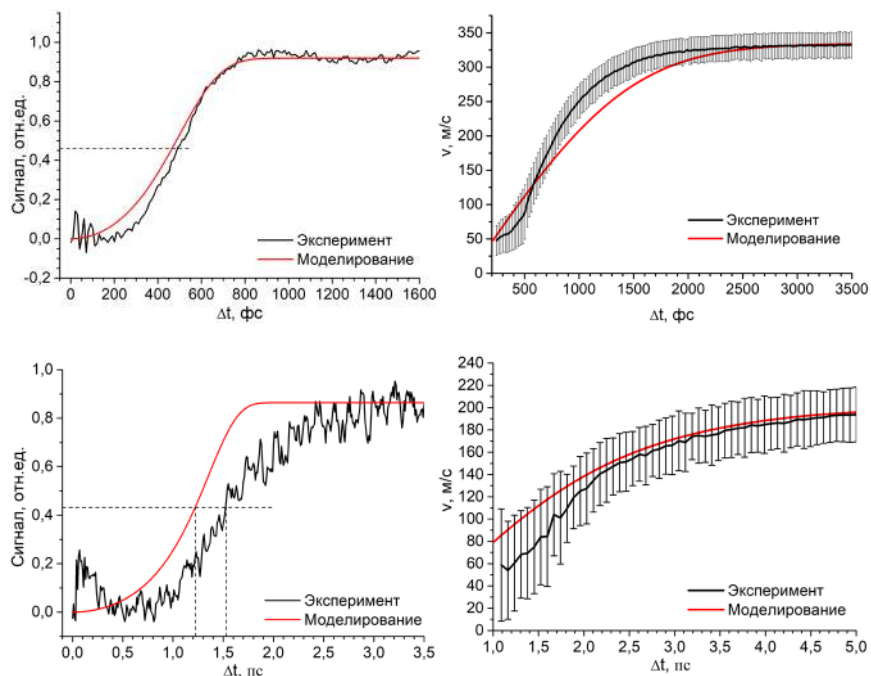
**Рисунок 6.** Модель распространения волновых пакетов. Фиолетовыми сплошными стрелками показаны процессы возбуждения и ионизации. Коричневая пунктирная стрелка показывает «мгновенный» процесс потери энергии в начальный момент времени. В ионном состоянии синим изображена часть волнового пакета, соответствующая иону рубидия, остающимся на поверхности наноклапты; зеленым – отрывающимся от поверхности.

В шестом разделе описываются результаты моделирования. Было проведено моделирование эволюции волнового пакета в состояниях  $6p\Sigma$  и  $6p\Pi$  с полной энергией возбуждения соответственно  $24170$  и  $23910 \text{ см}^{-1}$ . Для расчета эволюции использовался модифицированный метод расщепления экспоненциального оператора, реализованный в пакете Wavpacket для Matlab [11]. Для расчетов была выбрана сетка от  $0$  до  $40 \text{ \AA}$  с  $2048$  точками на ней. Эволюция моделировалась в течение  $5 \text{ пс}$  с шагом по времени  $25 \text{ ас}$  (аттосекунд).

Результаты моделирования представлены на Рисунке 7. Для состояния  $6p\Sigma$  получаем хорошее совпадение с экспериментальными результатами (в пределах ширины лазерного импульса, равной  $100 \text{ фс}$ ). Для состояния  $6p\Pi$  результат получается немного хуже – расхождение с экспериментом порядка  $300 \text{ фс}$ .

В работе [6] использовалась другая модель происходящих процессов, в которой считалось, что при возбуждении нет никакой потери энергии. В этом случае авторы работы получили, что характерное время десорбции (т. е. такая задержка между импульсами, в результате которой мы получаем ровно половину сигнала на бесконечности) равно примерно  $200$  и  $500 \text{ фс}$  для состояний  $6p\Sigma$  и  $6p\Pi$  соответственно. Из эксперимента же данные

времена равны 500 и 1500 фс соответственно. В нашей модели различие наблюдается только для состояния брП.

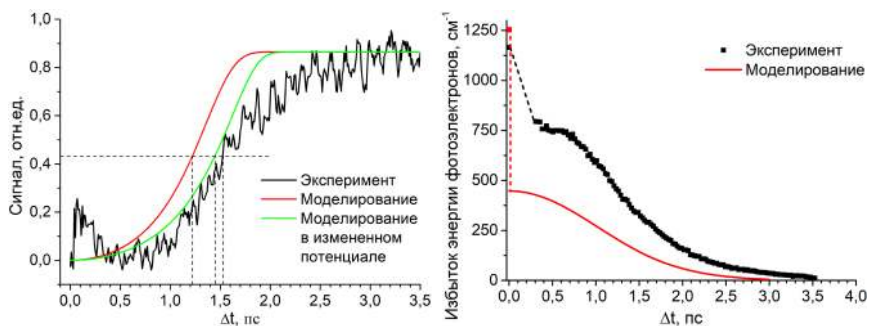


**Рисунок 7.** Результаты моделирования количества образующихся ионов рубидия и их скоростей при различных задержках между лазерными импульсами, верхние графики - промежуточное состояние брΣ, нижние - брП.

Для того, чтобы объяснить различие экспериментальных данных и моделирования для состояния брП, было решено посмотреть, как влияет на результат форма потенциала. Потенциальная кривая была аппроксимирована с помощью экспоненциально убывающей функции. Максимальная разница между исходным потенциалом и результатом аппроксимации в области энергий волнового пакета составила примерно  $70 \text{ см}^{-1}$ . Результат моделирования числа ионов рубидия в этом потенциале представлен слева на Рисунке 8. Видно, что достаточно небольшое изменение потенциала дало ощутимый эффект. Т. е. одной из возможных причин отличия результата и моделирования может быть неточность определения потенциала методами квантовой химии в работе [13].

Кроме этого, был рассчитан спектр фотоэлектронов при длине волны 401 нм (см. рисунок 8, справа) Результаты моделирования в данном случае совпадают только качественно, но не количественно. Одно из объяснений

данного результата – то, что используется упрощенная модель взаимодействия рубидия и гелиевой наноклапты в начальный момент времени.



**Рисунок 8.** Слева: результаты моделирования количества образующихся ионов рубидия при различных задержках между лазерными импульсами, в аппроксимированном и исходном потенциале, соответствующем состоянию брП; справа: результаты моделирования спектра фотоэлектронов.

В седьмом разделе перечислены основные результаты. Моделирование, предложенное в этой работе, показало лучший результат, чем результат других авторов. Кроме этого, результат моделирования для состояния брП можно улучшить, если немного изменить потенциал взаимодействия атома рубидия с наноклаптей.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Построена модель внутримолекулярных переходов, сопровождающих фотовозбуждение Ридберговских состояний молекулярного иода, которая объясняет результаты измерения карт скоростей фотоионов  $I^+$ , регистрируемых в двухимпульсных фемтосекундных экспериментах, выполненных по схеме «накачка-зондирование» (pump-probe).
2. Проведено классическое и квантово-механическое моделирование фемтосекундной динамики молекулярного иода в состояниях ионной пары, возникающих в результате конверсии из Ридберговских состояний молекулы  $I_2$ . Результаты моделирования хорошо описывают экспериментальные данные.
3. Сопоставление результатов моделирования и экспериментальных данных позволило установить, что в состоянии ионной пары 2-го яруса при межатомном расстоянии около  $30 \text{ \AA}$  происходит искажение формы потенциала, обусловленное неадиабатическим взаимодействием между термами состояний ионной пары и Ридберговского состояния молекулы иода, составляющим примерно  $200 \text{ см}^{-1}$ .

4. Проведено классическое моделирование внутримолекулярной динамики в Ван дер Ваальсовом комплексе аргона с молекулой иода в состояниях ионной пары 2-го и 3-го яруса  $\text{Ar} \dots \text{I}^+ - \text{I}^-$ . Результаты моделирования показывают динамическую возможность самосборки структуры  $\text{Ar}^+ - \text{I} - \text{I}^-$ , содержащей ковалентно-связанный атом аргона, предложенной для объяснения экспериментальных данных по фотохимии Ван дер Ваальсовых комплексов  $\text{Ar} - \text{I}_2$ .
5. Построена модель внутримолекулярных процессов, происходящих во время фотоиницируемой десорбции атомов рубидия с поверхности гелиевой нанокაпли.
6. Проведено квантово-механическое моделирование фемтосекундной динамики фотоиницируемой десорбции атомов рубидия с поверхности гелиевой нанокაпли для различных длин волн возбуждающего излучения. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными показало, что предложенная модель позволяет описать данные не только качественно, но и количественно, что не удавалось сделать с использованием ранее предлагавшейся модели.

#### Публикации автора по теме диссертации

1. von Vangerow, J., Bogomolov, A. S., **Dozmorov, N. V.**, Schomas, D., Stienkemeier, F., Baklanov, A. V., Mudrich, M. Role of ion-pair states in the predissociation dynamics of Rydberg states of molecular iodine // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – Vol. 18. – №. 28. – P. 18896-18904.
2. **Dozmorov, N. V.**, Baklanov, A. V., Von Vangerow, J., Stienkemeier, F., Fordyce, J. A. M., Mudrich, M. Quantum dynamics of Rb atoms desorbing off the surface of He nanodroplets // *Physical Review A*. – 2018. – Vol. 98. – №. 4. – P. 043403.
3. **Дозморов Н. В.**, Богомолов А. С., Бакланов А. В. Автоматизированная установка для измерения спектральных зависимостей масс-спектра и карт скоростей фотофрагментов // *Приборы и техника эксперимента*. – 2019. – №. 4. – С. 51-54.
4. Bogomolov, A. S., **Dozmorov, N. V.**, Kochubei, S. A., Baklanov, A. V. Self-assembling of the neutral intermediate with chemically bound argon in photoexcited van der Waals complex  $\text{Ar}-\text{I}_2$  // *The Journal of Chemical Physics*. – 2021. – Vol. 155. – №. 12. – P. 124308.

## Список литературы

1. Zewail A.H. Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond / A.H. Zewail // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2000. – Vol. 104. – № 24. – P. 5660-5694.
2. Eppink A.T.J.B. Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen / A.T.J.B. Eppink, D.H. Parker // *Review of Scientific Instruments*. – 1997. – Vol. 68. – № 9. – P. 3477-3484.
3. Feit M.D. Solution of the Schrödinger equation by a spectral method / M.D. Feit, J.A. Fleck, A. Steiger // *Journal of Computational Physics*. – 1982. – Vol. 47. – № 3. – P. 412-433.
4. Predissociation of high-lying Rydberg states of molecular iodine via ion-pair states / A.S. Bogomolov [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 140. – № 12. – P. 124311.
5. Khriachtchev L. Noble-Gas Hydrides: New Chemistry at Low Temperatures / L. Khriachtchev, M. Räsänen, R.B. Gerber // *Accounts of Chemical Research*. – 2009. – Vol. 42. – № 1. – P. 183-191.
6. Dynamics of solvation and desolvation of rubidium attached to He nanodroplets / J. von Vangerow [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 143. – № 3. – P. 034302.
7. Le Roy R.J. LEVEL: A computer program for solving the radial Schrödinger equation for bound and quasibound levels / R.J. Le Roy // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. – 2017. – Vol. 186. – P. 167-178.
8. Eyring H. On Simple Gas Reactions / H. Eyring, M. Polanyi // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 2013. – Vol. 227. – № 11. – P. 1221-1246.
9. Garcia G.A. Two-dimensional charged particle image inversion using a polar basis function expansion / G.A. Garcia, L. Nahon, I. Powis // *Review of Scientific Instruments*. – 2004. – Vol. 75. – № 11. – P. 4989-4996.
10. Double resonance ionisation nozzle cooled spectroscopy (DRINCS) of the  $E(^3P_2)$ ,  $f(^3P_0)$  and  $f(^1D_2)$   $O_g^+$  ion-pair states of  $I_2$  / P.J. Wilson [et al.] // *Chemical Physics*. – 1994. – Vol. 182. – № 2. – P. 325-339.
11. Schmidt B. WavePacket: A Matlab package for numerical quantum dynamics. I: Closed quantum systems and discrete variable representations / B. Schmidt, U. Lorenz // *Computer Physics Communications*. – 2017. – Vol. 213. – P. 223-234.
12. Naumkin F.Y. Binding in the  $Ar-I_2(X^1\Sigma_g^+)$  Complex: A Challenge for Theory and Experiment / F.Y. Naumkin // *ChemPhysChem*. – 2001. – Vol. 2. – № 2. – P. 121-125.
13. Callegari C. Perturbation Method to Calculate the Interaction Potentials and Electronic Excitation Spectra of Atoms in He Nanodroplets / C. Callegari, F. Ancilotto // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – Vol. 115. – № 25. – P. 6789-6796.