

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ ИМ. В.В. ВОЕВОДСКОГО  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*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

Диссертация  
на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
д.х.н. Бакланов Алексей Васильевич

Новосибирск - 2022

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

Введение.....	4
Глава 1. Обзор методов изучения внутримолекулярной динамики .....	15
1.1. Экспериментальные методы.....	15
1.1.1. Накачка-зондирование.....	15
1.1.2. Времяпролетная масс-спектрометрия.....	16
1.1.3. Измерение карт скоростей.....	17
1.2. Моделирование .....	20
1.2.1. Классическое моделирование .....	20
1.2.2. Метод Эйринга .....	21
1.2.3. Волновые пакеты.....	26
1.2.4. Возбуждение .....	30
Глава 2. Молекулярный иод.....	32
2.1. Введение .....	32
2.2. Эксперимент.....	33
2.3. Постановка задачи .....	35
2.4. Описание модели .....	36
2.5. Классическое моделирование.....	39
2.6. Квантово-механическое моделирование.....	42
2.7. Заключение .....	48
Глава 3. Ван дер Ваальсов комплекс Ar-I <sub>2</sub> .....	49
3.1. Введение .....	49
3.2. Эксперимент.....	50

3.3. Постановка задачи .....	52
3.4. Описание модели .....	52
3.5. Моделирование .....	53
3.5.1. Линейный комплекс .....	53
3.5.2. Т-образный комплекс .....	58
3.6. Заключение .....	61
Глава 4. Система атом рубидия-гелиевая нанокапля .....	62
4.1. Введение .....	62
4.1.1. Создание нанокапель .....	62
4.1.2. Допирование нанокапель .....	64
4.1.3. Положение допанта в нанокапле .....	64
4.1.4. Изучение динамики в гелиевых нанокаплях .....	65
4.2. Эксперимент .....	66
4.3. Постановка задачи .....	67
4.4. Описание модели .....	68
4.5. Моделирование .....	70
4.6. Результаты моделирования .....	75
4.7. Заключение .....	83
Основные результаты и выводы .....	84
Список литературы .....	86

## ВВЕДЕНИЕ

Для понимания явлений, происходящих в природе и в технологической практике при возбуждении молекул светом (фотосинтез, процессы фотохимии атмосферы, фотокатализ, преобразование солнечной энергии и др.), необходимо исследовать механизмы и динамику элементарных физических и химических процессов, протекающих в молекулах после фотовозбуждения (фотоиндуцируемых процессов). Характерные времена данных процессов соответствуют фемтосекундному и пикосекундному временным диапазонам.

Существуют различные методы экспериментального и теоретического изучения внутримолекулярной динамики в данных процессах. Для экспериментального изучения внутримолекулярной динамики с фемтосекундным временным разрешением широко используется метод «накачка-зондирование» (pump-probe), предложенный Зевейлом с соавторами [1; 2]. Очень информативным методом для регистрации состояния молекулы после зондирования является измерение карт скоростей (velocity map imaging) фотофрагментов [3; 4]. Кроме экспериментального изучения динамики фотоиндуцированных процессов очень важно проводить моделирование этой динамики для того, чтобы научиться эти процессы описывать. Для описания динамики используется квантово-механическое, и, где это оправдано, классическое описание.

В рамках данной работы рассматривается моделирование внутримолекулярной фемтосекундной динамики для изучения различных систем, а также сравнение данных моделирования с экспериментальными результатами. Для квантово-механического моделирования динамики использовался метод разделения экспоненциального оператора (exponential split operator method) [5]. При классическом моделировании рассматривалось относительное движение

точечных атомов в исследуемом состоянии. Все расчеты выполнялись с помощью систем Matlab [6; 7] и Wolfram Mathematica [8].

### **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  $\text{Ar} - \text{I}_2$ , а также системы атом рубидия-гелиевая нанокля.

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 [9–11], 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 ( $\text{HArF}$ ) [12]. В рамках экспериментального изучения фотохимии Ван дер Ваальсовых комплексов молекулярного иода  $\text{Ar} - \text{I}_2$  в Институте Химической Кинетики и Горения СО РАН им. В.В. Воеводского (ИХКГ СО РАН) были получены результаты, указывающие на образование интермедиата, содержащего химически связанный аргон. Моделирование динамики для возбужденных состояний комплекса  $\text{Ar} - \text{I}_2$  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 [13; 14]. 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 [2]. Очень информативным методом для регистрации состояния молекулы после зондирования является измерение карт скоростей (velocity map imaging) фотофрагментов [4]. Для моделирования внутримолекулярной динамики используется квантово-механическое описание (например, метод разделения экспоненциального оператора (exponential split operator method) [5]), 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 [15]. 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 с Ar, экспериментально наблюдалось только лишь одно соединение соединений HArF [12].

Гелиевые наноклапты достаточно интенсивно изучаются в последнее время. Для комплекса рубидий-гелиевая наноклаптя ранее были выполнены первые фемтосекундные работы, но предложенная в них модель описывала динамику фотовозбужденной системы лишь качественно, но не количественно [16].

## 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 фотовозбуждение 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 нанокapли 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) [5]. Все расчеты выполнялись с помощью систем Matlab [6] и Wolfram Mathematica [8]. Для расчета колебательных уровней энергии и волновых функций исследуемых состояний использовалась программа LEVEL 8.0 [17].

### 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  $см^{-1}$ . 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 благородного 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

нанокапли позволили объяснить экспериментальные данные для электронных состояний системы бр $\Sigma$  и бр $\Pi$ . 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)<sub>2</sub> в состояние ионной пары галогена, что приводит к образованию структур Rg<sup>+</sup>-Hal-Hal<sup>-</sup>, изоэлектронных устойчивым тригалогенидами.

Полученные результаты исследования фотоиницируемой десорбции атомов рубидия с поверхности гелиевой нанокапли проясняют механизм влияния фотовозбуждения частиц, адсорбированных на поверхности гелиевых нанокапель, на поведение гелиевого окружения данных частиц в нанокапле.

### **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 наноклапты. 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.

## Публикации

По результатам представленного исследования опубликованы следующие статьи в рецензируемых журналах, входящих в международные реферативные базы данных Web of Science и Scopus, рекомендованных ВАК:

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 Ar-I<sub>2</sub> // *The Journal of Chemical Physics*. – 2021. – Vol. 155. – №. 12. – P. 124308.

**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 работы**

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), глав, посвященных моделированию внутримолекулярных процессов для различных систем (главы 2–4), основных результатов и выводов, а также списка цитируемой литературы, состоящего из 95 наименований.

### **Благодарности**

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю Алексею Васильевичу Бакланову за руководство, терпение, полезные обсуждения и неоценимую помощь в работе над диссертацией; Александру Сергеевичу Богомолу и всему коллективу группы молекулярной фотодинамики ИХКГ СО РАН им. В.В. Воеводского за дружескую атмосферу, обсуждения результатов работы и ценные комментарии; Марселу Мудриху (Marcel Mudrich), Йоханнесу фон Вангерову (Johannes von Vangerow) и всему коллективу группы молекулярной- и нанофизики Фрайбургского университета (Германия) за совместную работу над гелиевыми нанокляпями; Стрекалову Михаилу Леонидовичу, а также официальным оппонентам за ценные советы и замечания.

Кроме этого, благодарю за поддержку мою семью и друзей.

# ГЛАВА 1. ОБЗОР МЕТОДОВ ИЗУЧЕНИЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

## 1.1. Экспериментальные методы

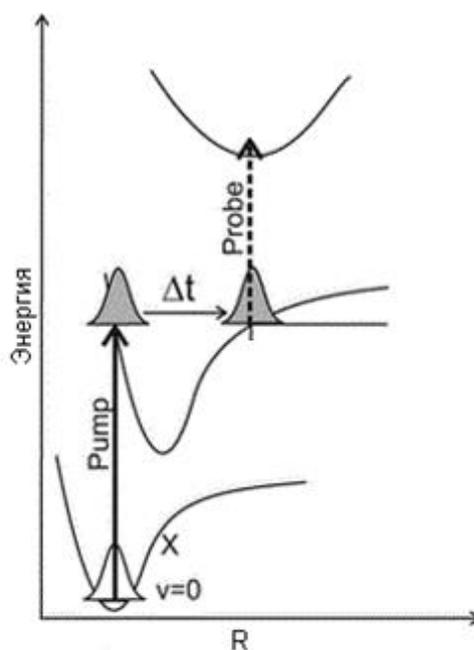
### 1.1.1. Накачка-зондирование

Подход «накачка-зондирование» (pump-probe) широко используется для изучения химической динамики с фемтосекундным временным разрешением [2; 18; 19]. Впервые данный подход был предложен Зевейлом (Zewail) с соавторами для изучения фотодиссоциации ICN [1]. Использование этого подхода оказало большое влияние на формирование нового направления в изучении динамики химических процессов (Femtosecond Chemistry), отмеченного присуждением Зевейлу Нобелевской премии в 1999 г. [20].

Данный метод состоит в последовательном облучении системы двумя лазерными импульсами, с некоторой временной задержкой между ними. Первый импульс (pump) возбуждает молекулу в интересующее нас состояние, второй (probe) используется для зондирования системы через некоторое время (Рисунок 1). Меняя время задержки, можно наблюдать за тем, каким именно образом система эволюционирует в изучаемом состоянии.

В данном подходе очень важно максимально детально измерять состояние системы после зондирования, так как именно это дает подробную информацию о протекающих процессах. Для зондирования можно использовать различные методы, к примеру, спектроскопию переходного состояния (transition-state spectroscopy) в газовой фазе [21–23] и жидкости [24], времяпролетную масс-спектрометрию [25]. Одним из наиболее информативных методов для измерения параметров процессов, протекающих в газовой фазе, является измерение карт скоростей фотофрагментов, применение которого в качестве техники

зондирования в фемтосекундных экспериментах берет начало с работ [3; 26]. Ниже методы времяпролетной масс-спектрометрии и измерения карт скоростей фотофрагментов описаны подробнее.



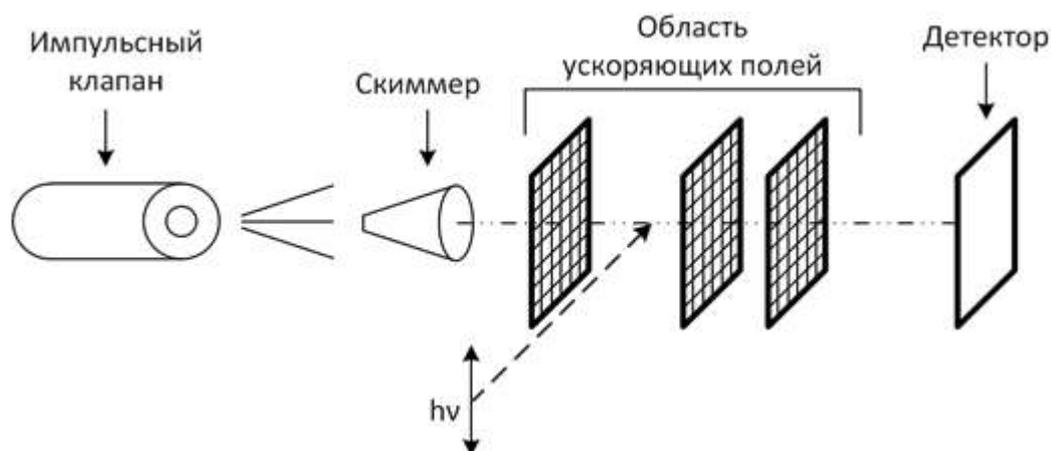
**Рисунок 1.** Принципиальная схема методики «накачка-зондирование» (pump-probe).

### 1.1.2. Времяпролетная масс-спектрометрия

Различные методы масс-спектрометрии используются для изучения качественного состава образующихся фотофрагментов. Рассмотрим схему одного из них: времяпролетного масс спектрометра с двумя ускоряющими электрическими полями, предложенную Уайли (Wiley) и Маклареном (McLaren) [27] (Рисунок 2).

Установка представляет собой вакуумную камеру с помещенным в нее импульсным клапаном для генерации молекулярного пучка изучаемых частиц. После пролета через скиммер в пучке остаются только частицы с низкой поперечной скоростью. Затем пучок попадает в область, где происходит

взаимодействие частиц с лазерным излучением. Под действием излучения молекулы распадаются на фрагменты и ионизируются. Образовавшиеся фотофрагменты (ионы) вытягиваются с помощью электрического поля, создаваемого сеточными электродами, в сторону детектора.



**Рисунок 2.** Схема времяпролетного масс-спектрометра.

Движение ионов до детектора можно разделить на три участка: два участка, где частицы вытягиваются и ускоряются, и один участок для свободного полета. На частицы с одинаковым зарядом в ускоряющей области действует одинаковая сила, но за счет различных масс они двигаются с различным ускорением и, следовательно, к концу ускоряющего промежутка набирают различные скорости, обратно пропорциональные квадратному корню из их массы. Таким образом, частицы с различными массами преодолевают бесполевогой участок за различное время, обеспечивая разделение частиц. Измеряя силу тока ионов, попадающих на детектор, в зависимости от времени, можно восстановить данную зависимость.

### 1.1.3. Измерение карт скоростей

Кроме информации о количественном составе образующихся фотофрагментов очень важно знать такую информацию, как распределение по

кинетической энергии (скоростям) и угловое распределение по направлениям разлета фотофрагментов (при возбуждении поляризованным излучением).

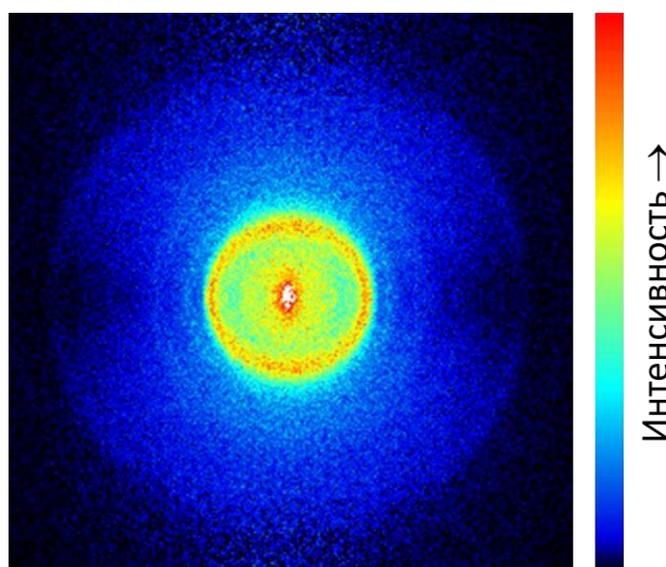
Измерение распределения фотофрагментов по углам при использовании поляризованного лазерного излучения дает информацию о природе исходного и возбуждаемого электронного состояния, из которого распадается молекула. Плотность вероятности  $I$  вылета фотофрагмента под углом  $\theta$  по отношению к вектору электрического поля световой волны равна [28]:

$$I(\theta) = (4\pi)^{-1} [1 + \beta P_2(\cos \theta)], \quad (1)$$

где  $P_2(x)$  – второй полином Лежандра и  $\beta$  – параметр анизотропии. Если дипольный момент перехода в двухатомной молекуле параллелен разрывающейся связи между атомами, то  $\beta = 2$ ; если перпендикулярен, то  $\beta = -1$ .

Для того, чтобы измерять распределения по скоростям и углам разлета Чандлер (Chandler) и Хьюстон (Houston) немного видоизменили времяпролетный масс-спектрометр, описанный выше, заменив одномерный детектор ионов на двухмерный детектор [29]. Данный детектор состоит из нескольких микроканальных пластин, люминесцентного экрана и CCD-камеры. Фотофрагменты, родившиеся в процессе диссоциации, имеют различную ненулевую скорость, перпендикулярную вытягивающим полям. Следовательно, при полете до детектора они пройдут путь, пропорциональный скорости в плоскости, параллельной детектору. Таким образом, на детектор прилетит облако ионов, и, снимая двухмерное изображение на детекторе, можно получить распределение по скоростям и углам вылета. Так как данное изображение является двухмерной проекцией трехмерного облака ионов, то применяется обратное преобразование Абея для восстановления истинного трехмерного распределения по скоростям и углам. Данная техника имеет один существенный недостаток, а именно низкое разрешение, ввиду чего она не получила большого распространения.

Существенно улучшили эту технику Эппинк (Eppink) и Паркер (Parker), заменив сеточные электроды на металлические пластины с круглыми отверстиями [4]. Данные пластины играют роль линз, фокусирующих ионы, родившиеся в различных местах области диссоциации, но имеющие одинаковые скорости. Это улучшение позволило увеличить в несколько раз разрешение метода. Методика была названа техникой измерения карт скоростей фотофрагментов (*velocity map imaging*), а изображения, получаемые с помощью нее, – картами скоростей. Пример карты скоростей для ионов иода, образующихся при фотовозбуждении молекулярного иода  $I_2$ , представлен на Рисунке 3.



**Рисунок 3.** Пример карты скоростей для ионов иода, образующихся при фотовозбуждении молекулярного иода  $I_2$ . Разными цветами отображены разные интенсивности.

Рассмотрим подробнее процесс восстановления распределения по углам и скоростям. После обратного преобразования Абея [30] получается распределение по скоростям в пикселях (для этого используются различные методы, к примеру, *pBasex* [31] или *MEVIR* [32]). Чтобы восстановить соотношение между пикселями и единицами энергии, обычно для калибровки измеряют карту скоростей для известного процесса, с известным распределением по энергии. Одним из таких процессов является процесс диссоциации двухатомной молекулы. Зная энергию возбуждающего фотона и энергию связи

между атомами, легко получить, что образующиеся фотофрагменты будут иметь энергию, равную разнице этих величин.

## 1.2. Моделирование

Теоретический подход к изучению внутримолекулярной динамики молекул основан на численном моделировании внутримолекулярных процессов. Можно выделить два различных подхода для изучения этих процессов: моделирование путем решения уравнений движения в рамках классической физики и моделирование эволюции волновых пакетов в рамках квантовой физики. Оба этих подхода использовались в представленной работе.

### 1.2.1. Классическое моделирование

Одной из простейших моделей внутримолекулярных процессов является классическая модель. В данной модели рассматривается движение точечной массы (соответствующей приведенной массе атомов молекулы) в потенциале, соответствующем изучаемому состоянию, то есть решается следующее уравнение движения:

$$\frac{d^2r}{dt^2} = -\frac{1}{m} \frac{\partial U}{\partial r}, \quad (2)$$

где  $m$  – приведенная масса,  $U$  – функция, задающая потенциал. Затем по полученным уравнениям движения можно в любой момент времени определить кинетическую и потенциальную энергию системы. Для того, чтобы решать данное уравнение, существуют различные численные методы, к примеру, такие как метод Эйлера или Рунге-Кутты 4-го порядка [33].

Если необходимо моделировать движение нескольких атомов, то можно выразить уравнения движения частиц через гамильтониан:

$$H = U + K = \sum_{i \neq j} U_{ij}(r_{ij}) + \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}, \quad (3)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial r_i}, \quad (4)$$

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad (5)$$

где  $m_i$  – масса  $i$ -той частицы,  $r_i$  и  $p_i$  – ее координата и импульс,  $U_{ij}$  и  $r_{ij}$  – потенциал взаимодействия и расстояние между частицами  $i$  и  $j$ . После этого уравнения движения решаются похожими методами, как и для одной частицы.

### 1.2.2. Метод Эйринга

Рассмотрим систему, состоящую из трех атомов. В общем случае для описания ее движения требуется 9 координат. Если учитывать только относительное движение атомов, то для этого потребуется уже только 6 координат. Но даже в этом случае довольно трудно наглядно представить движение системы.

Рассмотрим вырожденный случай: линейную систему. В этом случае для описания относительного движения атомов требуется всего 2 координаты. Таким образом, движение системы можно представить в трехмерном пространстве (третья координата - потенциальная энергия). Удобной системой координат является прямоугольная система координат, в которой движение будет равносильно "катанию шарика" в заданном потенциале. Общий метод для описания такой системы координат был получен Эйрингом (Eyring) и Поляни

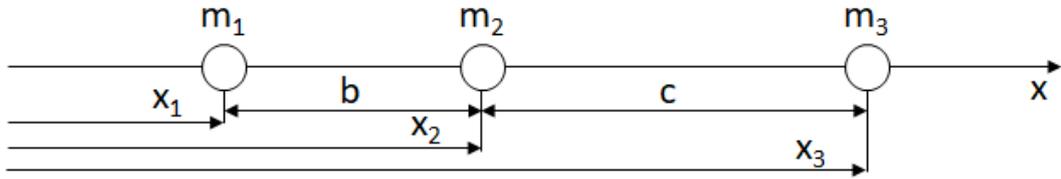
(Polanyi) [34]. Далее мы рассмотрим краткий вывод уравнений для данной системы координат.

Рассмотрим трехатомную линейную систему (Рисунок 4). Единственную координату направим вдоль оси системы (назовем ее для определенности  $x$ ). Пронумеруем атомы от 1 до 3, тогда их позиции будут описываться координатами  $x_1, x_2, x_3$ . Запишем уравнения движения данных атомов в потенциале  $U$ :

$$\frac{d^2x_1}{dt^2} = -\frac{1}{m_1} \frac{\partial U}{\partial x_1} \quad (6)$$

$$\frac{d^2x_2}{dt^2} = -\frac{1}{m_2} \frac{\partial U}{\partial x_2} \quad (7)$$

$$\frac{d^2x_3}{dt^2} = -\frac{1}{m_3} \frac{\partial U}{\partial x_3} \quad (8)$$



**Рисунок 4.** Трехатомная линейная система.

Введем новые координаты, которые будут описывать относительное расстояние между атомами (см. рисунок 4):

$$b = x_3 - x_2 \quad (9)$$

$$c = x_2 - x_1 \quad (10)$$

Тогда уравнения движения примут следующий вид:

$$\frac{d^2b}{dt^2} = \frac{d^2x_3}{dt^2} - \frac{d^2x_2}{dt^2} = -\frac{1}{m_3} \frac{\partial U}{\partial x_3} + \frac{1}{m_2} \frac{\partial U}{\partial x_2} \quad (11)$$

$$\frac{d^2c}{dt^2} = \frac{d^2x_2}{dt^2} - \frac{d^2x_1}{dt^2} = -\frac{1}{m_2} \frac{\partial U}{\partial x_2} + \frac{1}{m_1} \frac{\partial U}{\partial x_1} \quad (12)$$

Выразим частные производные потенциала через новые переменные:

$$\frac{\partial U}{\partial x_1} = -\frac{\partial U}{\partial c} \quad (13)$$

$$\frac{\partial U}{\partial x_2} = -\frac{\partial U}{\partial b} + \frac{\partial U}{\partial c} \quad (14)$$

$$\frac{\partial U}{\partial x_3} = \frac{\partial U}{\partial b} \quad (15)$$

С учетом этого уравнения движения в координатах  $(b, c)$  можно описать следующим образом:

$$\frac{d^2 b}{dt^2} = -\frac{1}{m_3} \frac{\partial U}{\partial b} - \frac{1}{m_2} \left( \frac{\partial U}{\partial b} - \frac{\partial U}{\partial c} \right) = -\frac{\partial U}{\partial b} \left( \frac{1}{m_3} + \frac{1}{m_2} \right) + \frac{1}{m_2} \frac{\partial U}{\partial c} \quad (16)$$

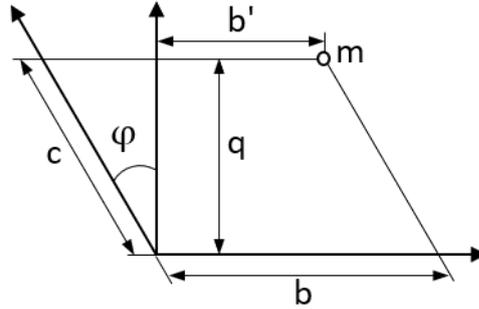
$$\frac{d^2 c}{dt^2} = -\frac{1}{m_2} \left( \frac{\partial U}{\partial c} - \frac{\partial U}{\partial b} \right) - \frac{1}{m_1} \frac{\partial U}{\partial c} = \frac{1}{m_2} \frac{\partial U}{\partial b} - \frac{\partial U}{\partial c} \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \quad (17)$$

Несмотря на то, что данные уравнения описывают относительное движение атомов в выбранном потенциале, они не являются удобными и наглядными для анализа движения. Одним из удобных представлений является движение "шарика" с выбранной массой в двумерном потенциале. В этом случае легко понять направление движения атомов даже без расчетов.

Приступим к построению такой системы координат. Предположим, что есть прямоугольная система координат с осями  $q$  и  $b'$ , где двигается масса  $m$ , а наша система была в косоугольной системе координат с осями  $c$  и  $b$ , и углом  $\varphi + \frac{\pi}{2}$  между ними (Рисунок 5). Также предположим, что ось  $c$  имеет некоторый коэффициент увеличения  $f$  по сравнению с  $q$ . Тогда преобразование координат будет следующим:

$$c = \frac{f}{\cos\varphi} q \quad (18)$$

$$b = b' + \operatorname{tg}(\varphi) q \quad (19)$$



**Рисунок 5.** Две системы координат.

Запишем уравнение движения массы  $m$  в данной прямоугольной системе координат:

$$\frac{d^2q}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial q} \frac{1}{m} \quad (20)$$

$$\frac{d^2b'}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial b'} \frac{1}{m} \quad (21)$$

Продифференцируем преобразование координат:

$$\frac{d^2c}{dt^2} = \frac{f}{\cos\varphi} \frac{d^2q}{dt^2} \quad (22)$$

$$\frac{d^2b}{dt^2} = \frac{d^2b'}{dt^2} + \operatorname{tg} \varphi \frac{d^2q}{dt^2} \quad (23)$$

Также пересчитаем производные энергии:

$$\frac{\partial U}{\partial q} = \frac{\partial U}{\partial b} \frac{\partial b}{\partial q} + \frac{\partial U}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial q} = \frac{\partial U}{\partial b} \operatorname{tg} \varphi + \frac{\partial U}{\partial c} \frac{f}{\cos\varphi} \quad (24)$$

$$\frac{\partial U}{\partial b'} = \frac{\partial U}{\partial b} \frac{\partial b}{\partial b'} + \frac{\partial U}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial b'} = \frac{\partial U}{\partial b} \quad (25)$$

Подставляем полученные равенства в уравнения движения массы  $m$ :

$$\frac{d^2c}{dt^2} = -\frac{1}{m} f \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\cos\varphi} \frac{\partial U}{\partial b} - \frac{1}{m} \frac{f^2}{\cos^2\varphi} \frac{\partial U}{\partial c} \quad (26)$$

$$\frac{d^2b}{dt^2} = -\frac{1}{m}(1 + \operatorname{tg}^2 \varphi) \frac{\partial U}{\partial b} - \frac{1}{m} f \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\cos \varphi} \frac{\partial U}{\partial c} \quad (27)$$

Сравнивая равенства с ранее полученными, находим, что:

$$-\frac{1}{m} f \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\cos \varphi} = \frac{1}{m_2} \quad (28)$$

$$\frac{1}{m} \frac{f^2}{\cos^2 \varphi} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (29)$$

$$\frac{1}{m}(1 + \operatorname{tg}^2 \varphi) = \frac{1}{m \cos^2 \varphi} = \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \quad (30)$$

Выражая отсюда  $m$ ,  $f$  и  $\sin \varphi$  получаем:

$$m = \frac{m_3(m_1 + m_2)}{m_1 + m_2 + m_3} \quad (31)$$

$$f = \sqrt{\frac{m_3(m_2 + m_1)}{m_1(m_2 + m_3)}} \quad (32)$$

$$\sin \varphi = \sqrt{\frac{m_1 m_3}{(m_1 + m_2)(m_2 + m_3)}} \quad (33)$$

Рассмотрим значения  $m$ ,  $f$  и  $\varphi$  для некоторых систем:

- $\text{H}_3$  ( $m_1 = m_2 = m_3 = m_{\text{H}} = 1,008$  а. е. м.)

$$m = \frac{2m_{\text{H}}}{3} = 0,672 \text{ а. е. м.}$$

$$f = 1$$

$$\sin \varphi = \frac{1}{2}; \varphi = 30^\circ.$$

- Ar – I – I ( $m_1 = m_{Ar} = 39,948$  а. е. м.,  $m_2 = m_3 = m_I = 126,904$  а. е. м.)

$$m = 72,081 \text{ а. е. м.}$$

$$f = 1,445$$

$$\sin\varphi = 0,346; \varphi = 19,82^\circ$$

### 1.2.3. Волновые пакеты

Движение волновых функций описывается время-зависимым уравнением Шрёдингера [35]:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t) = \hat{H} \psi(r, t), \quad (34)$$

где

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V} \quad (35)$$

– оператор Гамильтона (гамильтониан) системы. Решая данное уравнение с гамильтонианом, не зависящим от времени, получаем, что волновая функция будет эволюционировать по закону:

$$\psi(t) = \exp\left(-\frac{i \hat{H} t}{\hbar}\right) \psi(0) \quad (36)$$

Существуют различные численные методы [36], которые позволяют рассчитать эволюцию волновой функции, используя выражение (36). В числовых расчетах ось координат делится на  $N$  точек, в каждой из которых рассчитывается значение волновой функции в зависимости от времени. Рассмотрим подробнее некоторые из данных методов.

## Разностная схема второго порядка

Наиболее простая схема для расчета эволюции волнового пакета состоит в том, что решение уравнения Шрёдингера раскладывается в ряд Тейлора:

$$\exp\left(\frac{-i \hat{H} \Delta t}{\hbar}\right) = 1 - \frac{i \hat{H} \Delta t}{\hbar} + \dots \quad (37)$$

К сожалению, данная схема не является устойчивой, так как это разложение не сохраняет временную симметрию уравнения Шрёдингера. Существует другой способ разложения, сохраняющий симметрию:

$$\psi(t + \Delta t) - \psi(t - \Delta t) = \left( \exp\left(-\frac{i \hat{H} \Delta t}{\hbar}\right) - \exp\left(\frac{i \hat{H} \Delta t}{\hbar}\right) \right) \psi(t) \quad (38)$$

Раскладывая в этом случае экспоненты в ряд Тейлора, получаем конечную формулу разностной схемы второго порядка [37]:

$$\psi(t + \Delta t) \approx \psi(t - \Delta t) - \frac{2i\Delta t \hat{H} \psi(t)}{\hbar}. \quad (39)$$

Для того, чтобы данная схема была стабильной, шаг по времени должен удовлетворять следующему условию [36]:

$$\Delta t < \frac{\hbar}{E_{\max}}, \quad (40)$$

где  $E_{\max}$  – наибольшее абсолютное собственное значение дискретного оператора Гамильтона.

Данная схема накапливает на каждом шаге по времени ошибку порядка

$$\frac{(\Delta t E)^3}{3\hbar^3}. \quad (41)$$

## Метод расщепления экспоненциального оператора

Метод расщепления экспоненциального оператора (split operator method) использует тот факт, что проще всего подействовать оператором на волновую функцию в том пространстве, где оператор имеет диагональное представление. Для этого оператор распространения волновой функции представляется в следующем виде (формула Странга [38]):

$$\begin{aligned} \hat{U}(\Delta t) &= \exp\left(\frac{-i\hat{H}\Delta t}{\hbar}\right) \approx \\ &\approx \exp\left(-\frac{i}{2\hbar}\hat{K}\Delta t\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{V}\Delta t\right) \exp\left(-\frac{i}{2\hbar}\hat{K}\Delta t\right) + O(\Delta t^3). \end{aligned} \quad (42)$$

Здесь  $\hat{K} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$  – оператор кинетической энергии, диагональный в импульсном пространстве,  $\hat{V}$  – оператор потенциальной энергии, диагональный в координатном пространстве.

Для того, чтобы переводить волновую функцию из импульсного в координатное пространство используется быстрое преобразование Фурье [39]. Таким образом, схема подсчета волновой функции через момент времени  $\Delta t$  следующая [5]:

$$\psi(t + \Delta t) = \exp\left(-\frac{i}{2\hbar}\hat{K}t\right) \mathcal{F}^{-1} \left[ \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{V}t\right) \mathcal{F} \left( \exp\left(-\frac{i}{2\hbar}\hat{K}t\right) \psi(t) \right) \right], \quad (43)$$

где  $\mathcal{F}$  и  $\mathcal{F}^{-1}$  прямое и обратное быстрые преобразования Фурье соответственно.

Использование быстрого преобразования Фурье накладывает условие на количество точек в используемой сетке – это число должно быть степенью двойки. Временной шаг в данном методе должен быть выбран исходя из следующего условия:

$$\Delta t < \frac{\pi}{\Delta V_{\max}}, \quad (44)$$

где  $V_{\max}$  - максимальное изменение потенциала между двумя соседними точками сетки.

### Метод Чебышёва

Данный метод состоит в том, что пропагатор раскладывается по полиномам Чебышёва [40]. Экспоненциальная функция разлагается по ним следующим образом:

$$\exp(-i\alpha x) = \sum a_n(\alpha) \Phi_n(-ix), \quad (45)$$

$$a_n(\alpha) = \int_{-i}^i \frac{\exp(-i\alpha x) \Phi_n(x)}{\sqrt{1-x^2}} dx = 2J_n(\alpha), \quad (46)$$

$$a_0(\alpha) = J_0(\alpha), \quad (47)$$

где  $J_n(\alpha)$  – функции Бесселя,  $\Phi_n(x)$  – комплексные полиномы Чебышёва,  $\alpha = \frac{\Delta E_{\text{grid}} t}{2\hbar}$ ,  $\Delta E_{\text{grid}} = E_{\max} - E_{\min}$  – область энергии, доступная на выбранной сетке.  $E_{\max} = V_{\max} + K_{\max}$  и  $E_{\min} = V_{\min}$  – максимальная и минимальная энергия на данной сетке,  $T_{\max} = \frac{\hbar^2 k_{\text{range}}^2}{2m}$  – максимальная кинетическая энергия ( $k_{\text{range}} = \frac{\pi}{\Delta x}$ ,  $\Delta x$  – расстояние между точками сетки).

Для того, чтобы применить это разложение к нашей задаче, сначала необходимо отобразить аргумент  $-\frac{i\hat{H}\Delta t}{\hbar}$  в область  $[-i, i]$ :

$$\hat{H}_{\text{norm}} = 2 \frac{\hat{H} - \hat{I} \left( \frac{\Delta E_{\text{grid}}}{2} + E_{\min} \right)}{\Delta E_{\text{grid}}}. \quad (48)$$

Подставляя эти преобразования в формулу выше, получаем:

$$\psi(t) \approx \exp\left(-\frac{i(E_{\max} + E_{\min})t}{2\hbar}\right) \sum a_n\left(\frac{\Delta E_{\text{grid}} t}{2\hbar}\right) \Phi_n(-i\hat{H}_{\text{norm}}) \psi(0). \quad (49)$$

Используя тот факт, что полиномы Чебышёва связаны следующим образом:

$$\Phi_{n+1}(x) = -2ix \Phi_n(x) + \Phi_{n-1}(x), \quad (50)$$

можно значительно сократить затраты времени на подсчет следующего слагаемого.

Данный метод позволяет рассчитать волновую функцию за один шаг без вычисления промежуточных значений. Кроме того, увеличивая количество членов в разложении, можно добиться точности, сопоставимой с машинной.

#### 1.2.4. Возбуждение

В классическом случае переход из одного состояния в другое рассматривается с использованием принципа Франка-Кондона [41; 42]. В соответствии с ним в процессе электронного перехода кинетическая энергия относительного движения ядер и их положение не меняется. Таким образом, для учета возбуждения достаточно просто изменить потенциальную энергию в уравнениях движения.

Для учета длительности возбуждающего импульса процесс возбуждения рассматривается как последовательность узких возбуждающих импульсов, с огибающей, соответствующей форме возбуждающего лазерного импульса. Кроме вышесказанного, можно также учесть спектральную ширину возбуждающего импульса путем представления его в виде набора импульсов с фиксированной, но различной энергией кванта, с огибающей, соответствующей спектральному профилю лазерного импульса.

Для учета возбуждения в квантово-механическом случае используется теория возмущения [43]. Рассмотрим возбуждение системы лазерным излучением

из состояния  $a$  в состояние  $b$ . Гамильтониан системы под действием лазерного излучения  $\varepsilon(t)$  описывается следующим образом:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1, \quad (51)$$

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} \hat{H}_a & 0 \\ 0 & \hat{H}_b \end{pmatrix}, \quad (52)$$

$$\hat{H}_1 = \begin{pmatrix} 0 & -\mu_{ab}\varepsilon^*(t) \\ -\mu_{ba}\varepsilon(t) & 0 \end{pmatrix}, \quad (53)$$

где  $\hat{H}_a$  и  $\hat{H}_b$  – гамильтониан системы в каждом состоянии,  $\mu_{ab/ba}$  – дипольный момент перехода между состояниями.

Пусть изначально система находится только в состоянии  $a$ . Тогда волновую функцию можно представить в следующем виде:

$$\psi^{(0)}(0) = \begin{pmatrix} \psi_a \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (54)$$

Используя теорию возмущения, находим, что поправка первой степени равна:

$$\psi^{(1)}(x, t) = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \exp\left(-\frac{i\hat{H}_b(t-t')}{\hbar}\right) \{-\mu_{ba}\varepsilon(t')\} \exp\left(-\frac{i\hat{H}_a t'}{\hbar}\right) \psi_a(x, 0) dt' \end{pmatrix}. \quad (55)$$

## ГЛАВА 2. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ИОД

### 2.1. Введение

Одной из важных модельных систем для изучения фотофизики возбужденных электронных состояний молекул является молекула иода. Низколежащие электронные состояния (состояния с малой энергией), возбуждаемые излучением видимого и УФ-диапазонов, довольно хорошо изучены [9–11], в то время как экспериментальные данные по динамике высоколежащих (Ридберговских) состояний, возбуждаемых излучением ВУФ диапазона или в результате двух- или трехфотонного возбуждения излучением УФ-диапазона практически отсутствовали до недавнего времени.

В фотодиссоциации высоколежащих электронных состояний молекулярного иода участвуют Ридберговские состояния и состояния ионной пары. Состояния ионной пары называются так по причине того, что молекула, распадаясь из них, дает два иона:



Спектроскопия фотогенерации ионов иода показывает, что фотовозбуждение происходит в Ридберговское состояние молекулы, и к образованию ионов приводит преддиссоциация возбужденных молекул через состояния ионной пары [44–48]. Очень информативными являются результаты измерения карт скоростей фотофрагментов распада молекул при таком возбуждении, полученные в работе Богомолва и др. [15]. Эти результаты позволили идентифицировать каналы распада молекулярного иода при двухфотонном возбуждении Ридберговских состояний молекулы  $I_2$ .

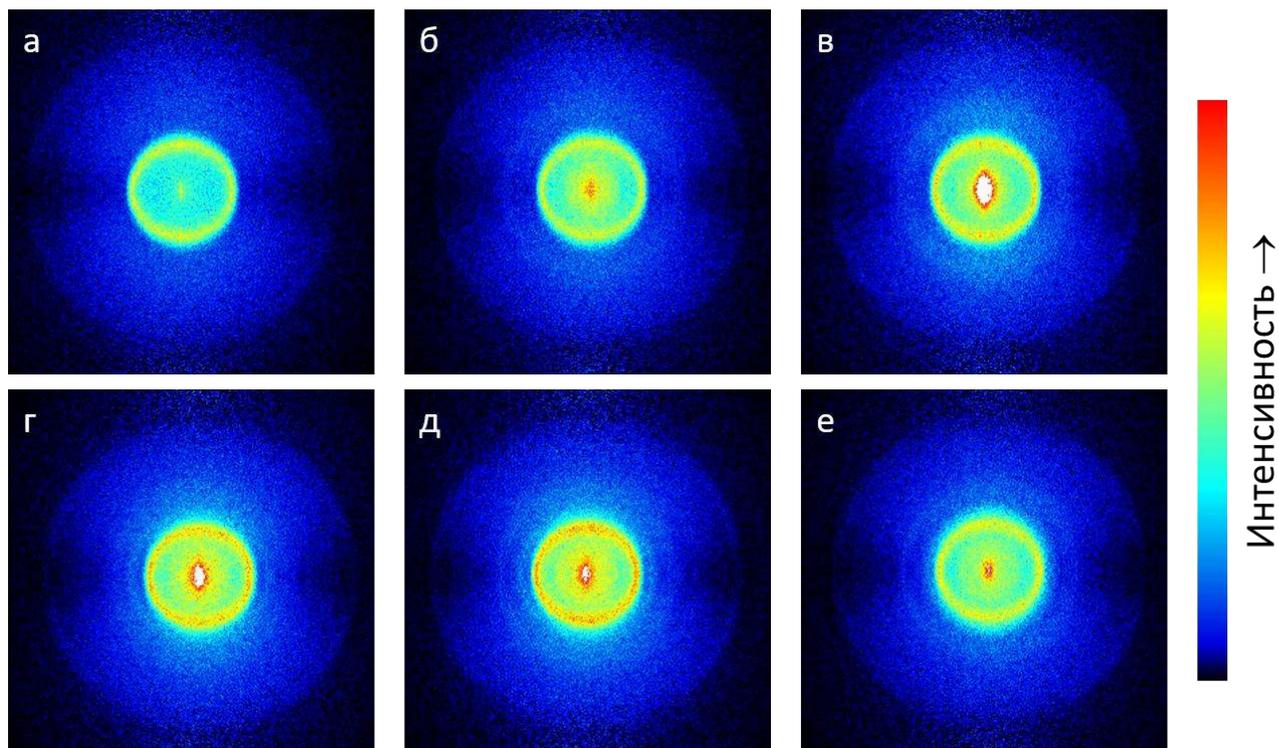
Для детального понимания механизма и динамики диссоциации молекулярного иода необходимо провести дополнительные эксперименты с

фемтосекундным временным разрешением. Ранее такие эксперименты [25; 49–54] и моделирование динамики [55; 56] были проведены только для фотодиссоциации иода через низколежащие ковалентные состояния. Ниже дано описание экспериментального подхода, использованного для изучения фемтосекундной динамики молекулярного иода после возбуждения Ридберговских состояний, и полученные экспериментальные результаты. Также описаны использованные подходы для теоретического моделирования динамики и результаты моделирования.

## 2.2. Эксперимент

Для изучения высоколежащих состояний молекул иода в рамках совместного проекта ИХКГ СО РАН и Фрайбургского университета, Германия (Freiburg University) был проведен фемтосекундный эксперимент «накачка-зондирование» в молекулярном пучке с измерением карт скоростей ионов иода [57]. Для накачки и зондирования использовалась третья гармоника Ti:Sa лазера, со следующими характеристиками: длина волны  $\approx 270$  нм, энергия импульса до 20 мкДж, длительность импульса 230 фс, спектральная ширина импульса на полувысоте  $\sim 1$  нм, частота следования импульсов - 5 кГц. Возбуждение (накачка) молекулы  $I_2$  – двухфотонный процесс, зондирование – однофотонный. Энергия возбуждения молекулярного иода после накачки примерно равна  $74180 \text{ см}^{-1}$ .

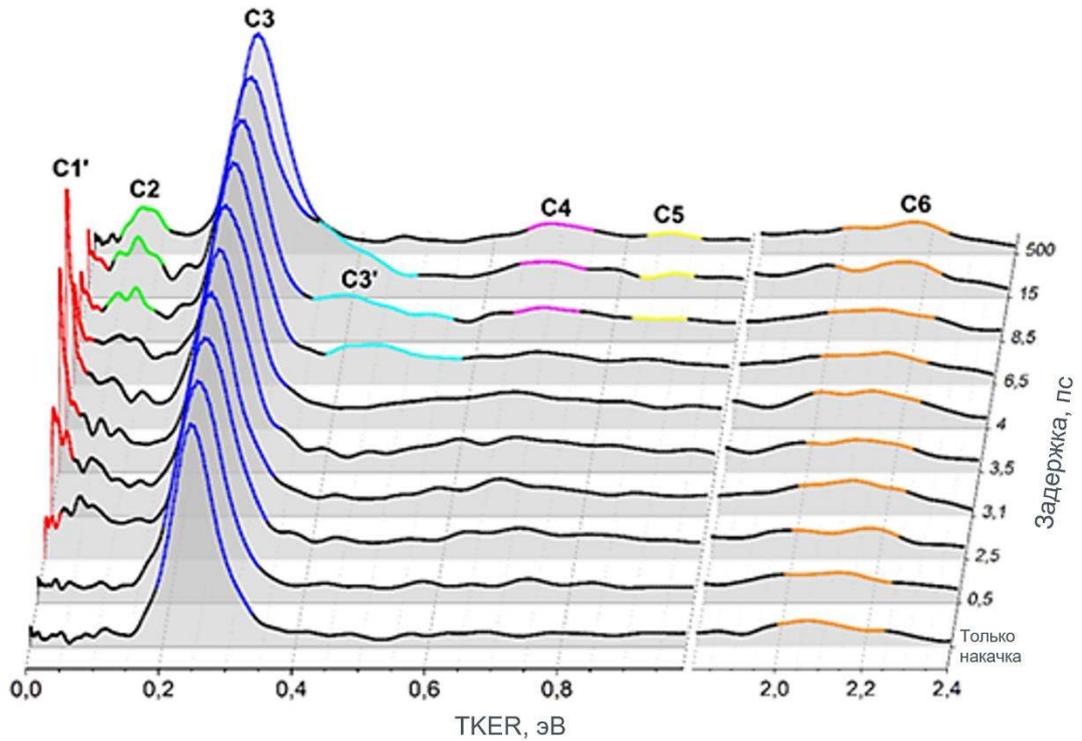
В результате вышеописанного эксперимента были получены карты скоростей ионов иода при различных временах задержки между лазерными импульсами (от 0 до 2 нс). Пример карт скоростей представлен на Рисунке 6.



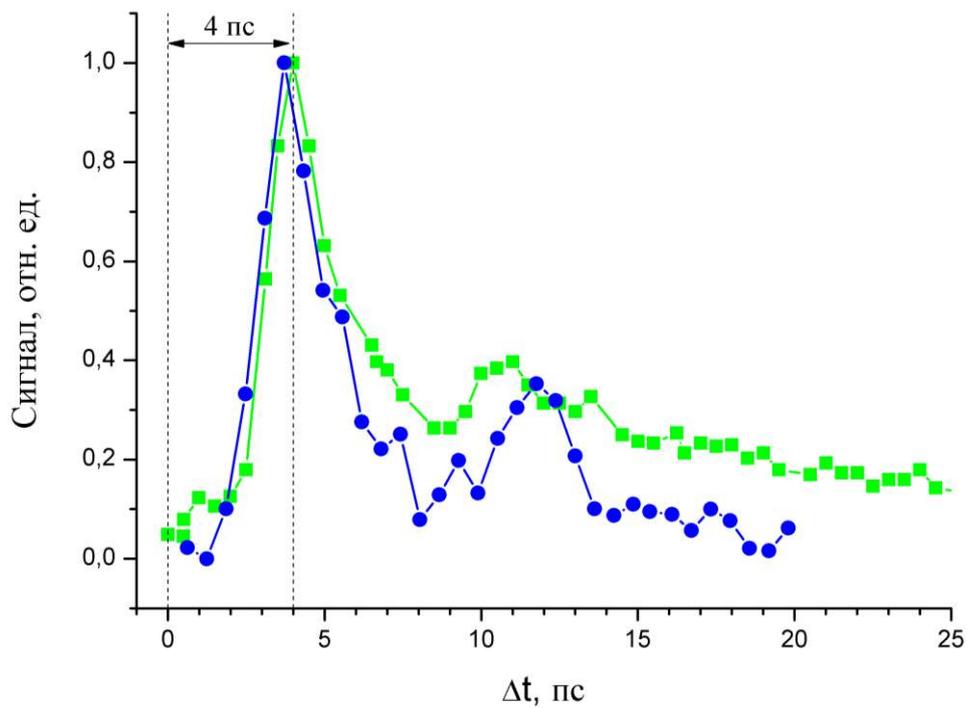
**Рисунок 6.** Примеры карт скоростей фотофрагментов иода при различных задержках между лазерными импульсами. а) 0,5 пс, б) 2,5 пс, в) 4 пс, г) 6,5 пс, д) 8,5 пс, е) 15 пс.

С помощью программы pBasex [31] проведено обратное преобразование карт скоростей фотофрагментов и были получены распределения по полной кинетической энергии при различных задержках (Рисунок 7). Были выделены различные каналы диссоциации, отмеченные на Рисунке 7 как C1'-C6 (в соответствии со статьей [15]).

Отметим, что при изменении задержки между импульсами сильно меняется количество фотофрагментов с низкой кинетической энергией (канал C1'). На Рисунке 8 представлено изменение количества частиц с кинетической энергией меньше 0,02 эВ для двух различных серий экспериментов. Видно, что есть затухающая структура с периодом около 8 пс.



**Рисунок 7.** Распределения ионов иода по полной кинетической энергии (TKER).



**Рисунок 8.** Величина сигнала от частиц с низкой кинетической энергией (меньше 0,02 эВ). Различными цветами показаны результаты двух серий экспериментов.

### 2.3. Постановка задачи

Требуется построить модель и провести 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» (pump-probe). Также требуется сравнить результаты моделирования с экспериментально полученными данными.

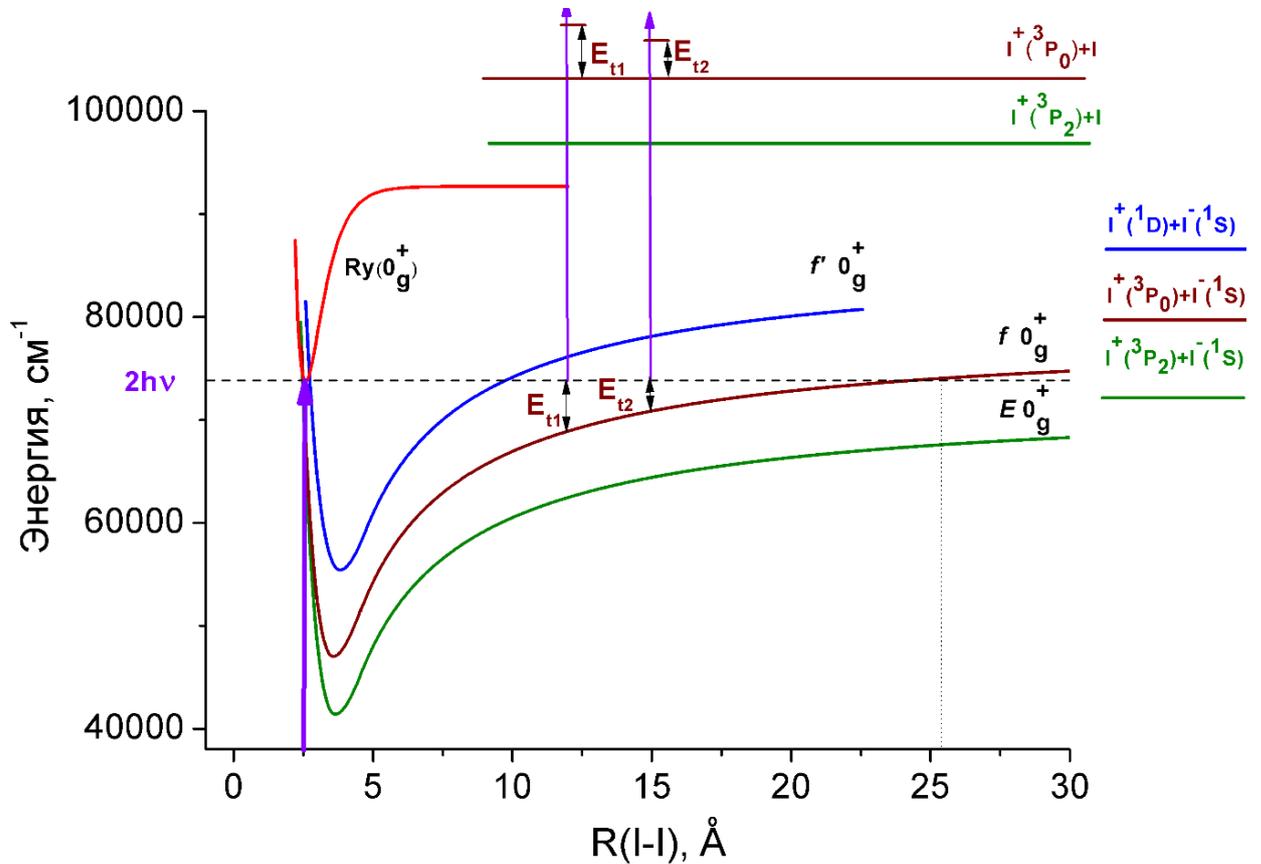
### 2.4. Описание модели

Для понимания внутримолекулярной динамики молекулы иода в проведенных экспериментах рассмотрим высоколежащие электронные состояния молекулы иода (потенциалы взяты из работы [58]), в которые она попадает после возбуждения (Рисунок 9).

После двухфотонного возбуждения молекула попадает в Ридберговское состояние ( $R_u$ ) с полной энергией, равной  $74180 \text{ см}^{-1}$ . Из этого состояния молекула может перейти с сохранением полной энергии в три различные состояния ионной пары (обозначаются  $E$ ,  $f$ ,  $f'$  в порядке возрастания энергии). Состояния ионной пары группируют по «ярусам» в порядке, соответствующем увеличению энергии электронных состояний образующейся пары ионов.

После перехода системы в состояние ионной пары, она начинает двигаться в потенциале, соответствующему данному состоянию, с фиксированной полной энергией. При переходе молекулы в состояние первого яруса ионной пары, она необратимо распадается, так как энергия диссоциации лежит ниже энергии

возбуждения молекулы. В состояниях второго и третьего яруса молекула будет совершать периодическое движение между точками поворота.



**Рисунок 9.** Высоколежащие электронные состояния молекулы иода. Фиолетовая стрелка соответствует процессу возбуждения. Зеленая, коричневая и синяя линии соответствуют профилям потенциальной энергии для состояний ионной пары первого, второго и третьего ярусов соответственно. Процесс фотоотщепления электрона зондирующим импульсом в разные моменты времени показан тонкими фиолетовыми стрелками. Кинетическая энергия и расстояние между ядрами в процессе фотоотщепления электрона не меняются (в соответствии с принципом Франка-Кондона).

При движении системы в состояниях ионной пары будет меняться соотношение между кинетической и потенциальной энергией. Отметим, что атомы обладают низкой кинетической энергией, если молекула находится вблизи точек поворота потенциала.

После начала движения в состоянии ионной пары на систему с варьируемой задержкой действует зондирующий импульс, который отщепляет электрон и переводит систему в ионное состояние, показанное на Рисунке 9 тем же цветом,

что и исходное состояние ионной пары. В процессе этого перехода кинетическая энергия относительного движения ядер не меняется (в соответствии с принципом Франка-Кондона), и уже в ионном состоянии она экспериментально измеряется. Таким образом, результат измерения карт скоростей показывает каким было значение кинетической энергии относительного движения ядер в момент фотоотщепления электрона.

В наших экспериментах мы получили периодическую зависимость количества частиц с низкой кинетической энергией в зависимости от задержки между лазерными импульсами. Предположим, что это связано с периодическим движением в состоянии ионной пары, во время которого система периодически находится около правой точки поворота (при возбуждении около левой точки поворота система будет иметь энергию ниже энергии диссоциации молекулярного иона). Ввиду того, что молекула в состоянии первого яруса ионной пары при данной энергии не совершает периодического движения, экспериментальные данные не могут соответствовать движению в данном состоянии. Следовательно, движение происходит в состояниях второго или третьего яруса ионной пары.

Таким образом, предложенная модель образования периодической зависимости количества фотофрагментов с низкой кинетической энергией следующая:

1. Молекула возбуждается в двухфотонном процессе в Ридберговское состояние, в котором живет некоторое время.
2. После этого происходит переход в состояния второго или третьего яруса ионной пары. В этом состоянии молекула совершает периодическое движение.
3. Зондирующий импульс осуществляет фотоотщепление электрона от аниона с сохранением полной кинетической энергии ядер и расстояния между ядрами (в соответствии с принципом Франка-Кондона).

4. Максимумы количества наблюдаемых ионов с низкой кинетической энергией будут наблюдаться около правой точки поворота, так как в этот момент кинетическая энергия системы близка к нулю.

## 2.5. Классическое моделирование

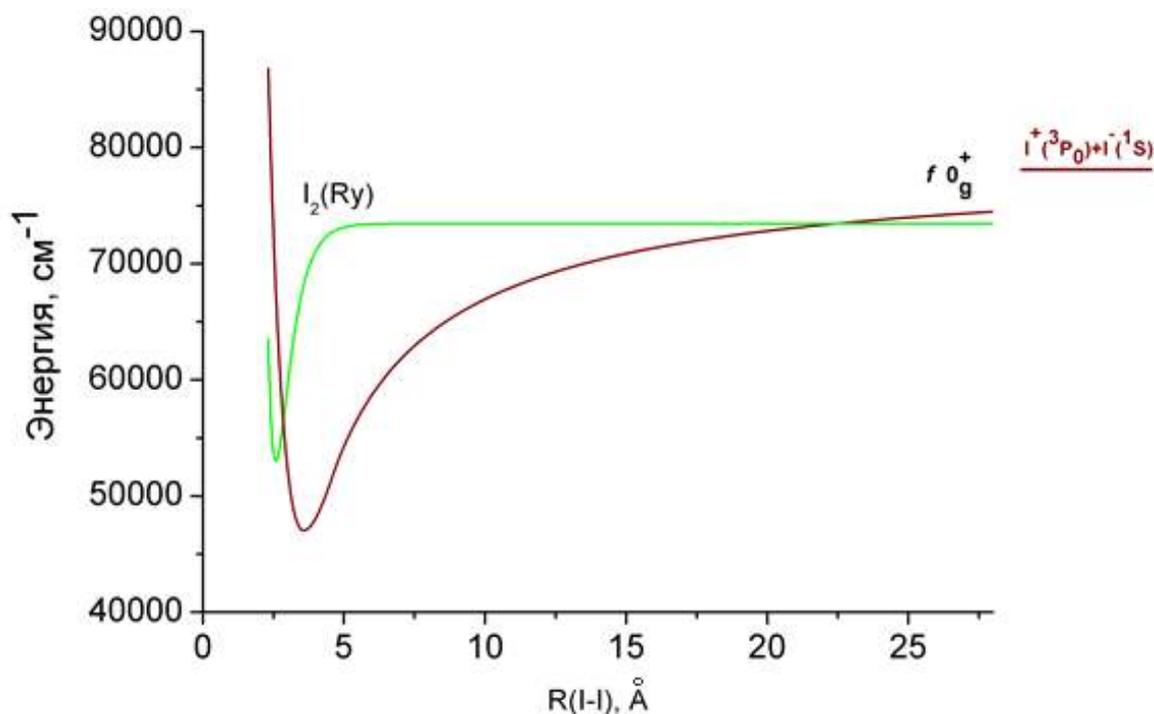
В данном моделировании рассматривалось движение системы как точечной приведенной массы с точки зрения классических законов движения. Моделирование выполнялось в программе Wolfram Mathematica [8].

Переход из Ридберговского состояния в состояние ионной пары полагался мгновенным. Затем в каждом из двух состояний ионной пары было проведено классическое моделирование движения с полной энергией  $74180 \text{ см}^{-1}$ .

В результате классического моделирования получено, что при использовании 2 яруса ионной пары, период движения равен  $6,28 \text{ пс}$ , при использовании 3 яруса –  $1,38 \text{ пс}$ . Период появления максимумов на графике для сигнала ионов с низкой кинетической энергией из экспериментальных данных равен примерно  $4 \text{ пс}$ . В предложенной модели это время соответствует времени движения системы между точками поворота. Полупериод движения во втором ярусе ионной пары  $3,14 \text{ пс}$  является наиболее близким к экспериментально полученному (меньше экспериментального примерно на  $0,85 \text{ пс}$ ).

Для того, чтобы понять, насколько классическое моделирование применимо для данной системы, можно оценить длину волны де Бройля. В нашем случае ее значение составляет меньше  $1 \text{ \AA}$  для молекулы иода в состояниях второго и третьего яруса ионной пары примерно  $95\%$  времени (кроме области вблизи правой точки поворота). Характерные же размеры нашей системы составляют десятки ангстрем. Из этого следует, что классическое моделирование достаточно хорошо описывает данную систему.

Рассмотрим еще раз модель высоколежащих состояний молекулы иода. Кроме состояний, указанных на Рисунке 9, в данной области присутствует набор Ридберговских состояний, пронумерованных в работе [15] как C1 – C5. Данные состояния пересекаются с состояниями ионной пары на коротких ( $<5 \text{ \AA}$ ) и больших расстояниях между ядрами (примерно  $20\text{-}30 \text{ \AA}$ ). В модели, описанной выше, мы считали, что величина возмущения, вызванная неадиабатическим взаимодействием состояния ионной пары с Ридберговскими состояниями, очень мала. Предположим, что данное возмущение значительно. Тогда данное адиабатическое пересечение с Ридберговским состоянием может удлинить траекторию движения системы до точки поворота. В нашей модели будем учитывать только возмущение при пересечении с Ридберговским состоянием, диссоциирующим с образованием пары  $I(^2P_{3/2}) + I(^3P_0)6s[0]_{1/2}$ , показанным на Рисунке 10. В работе [15] это состояние соответствует каналу диссоциации C2.

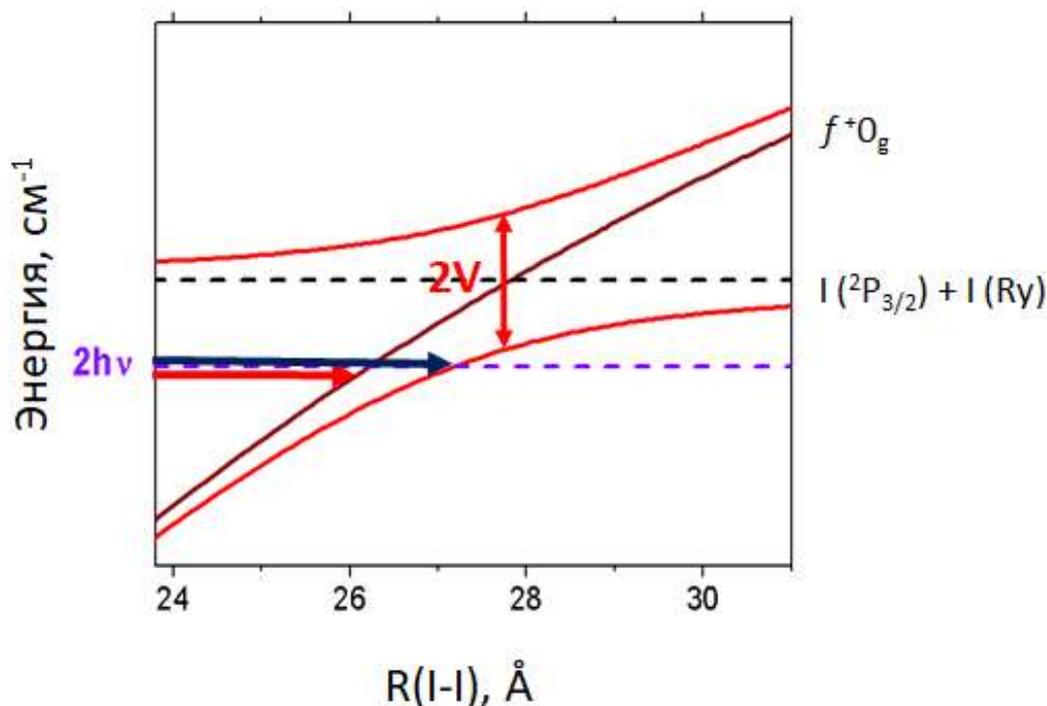


**Рисунок 10.** Коричневой линией показан потенциал состояния ионной пары второго яруса, зеленой линией показано Ридберговское состояние, соответствующее каналу C2 из работы [15].

Для того чтобы рассчитать, как изменится потенциальная кривая, использовалась теория возмущения [59]. Потенциальные кривые адиабатических состояний в таком случае считаются следующим образом:

$$E(R) = \frac{U_1(R) + U_2(R)}{2} \pm \sqrt{\frac{(U_1(R) - U_2(R))^2}{4} + V^2}, \quad (57)$$

где  $V$  – значение возмущения между состояниями (не зависящее от расстояния),  $U_1$  – потенциальная энергия для состояния второго яруса ионной пары и  $U_2$  – для Ридберговского состояния. Получившиеся потенциальные кривые адиабатических состояний отображены на Рисунке 11.



**Рисунок 11.** Удлинение траектории движения системы до точки поворота за счет неадиабатического взаимодействия состояний. Черной пунктирной линией показано Ридберговское состояние, коричневым показано состояние ионной пары. Красными сплошными линиями показаны потенциалы после учета взаимодействия. Красная стрелка отображает движение без учета взаимодействия, синяя стрелка – с его учетом.

Было проведено моделирование при различной величине возмущения. Показано, что для того, чтобы полупериод движения в адиабатическом состоянии совпадал с экспериментально полученным, возмущение должно быть равным

порядка  $200 \text{ см}^{-1}$ . В литературе нет данных о величине неадиабатического взаимодействия термов на больших расстояниях. Есть несколько значений 107, 250 или  $450 \text{ см}^{-1}$  для взаимодействия других Ридберговских состояний с состояниями ионной пары в области малых расстояний I – I, приведенных в работе [60]. Как видно, полученное значение взаимодействия на большом расстоянии сопоставимо по величине с взаимодействием на малых расстояниях.

## 2.6. Квантово-механическое моделирование

Для получения распределения по кинетической энергии было проведено квантово-механическое моделирование движения волнового пакета в состоянии второго яруса ионной пары (так как классическое моделирование в данном состоянии показало наилучшее совпадение по времени с экспериментом). В этом случае также полагалось, что система переходит в состояние ионной пары из возбуждаемого Ридберговского состояния мгновенно.

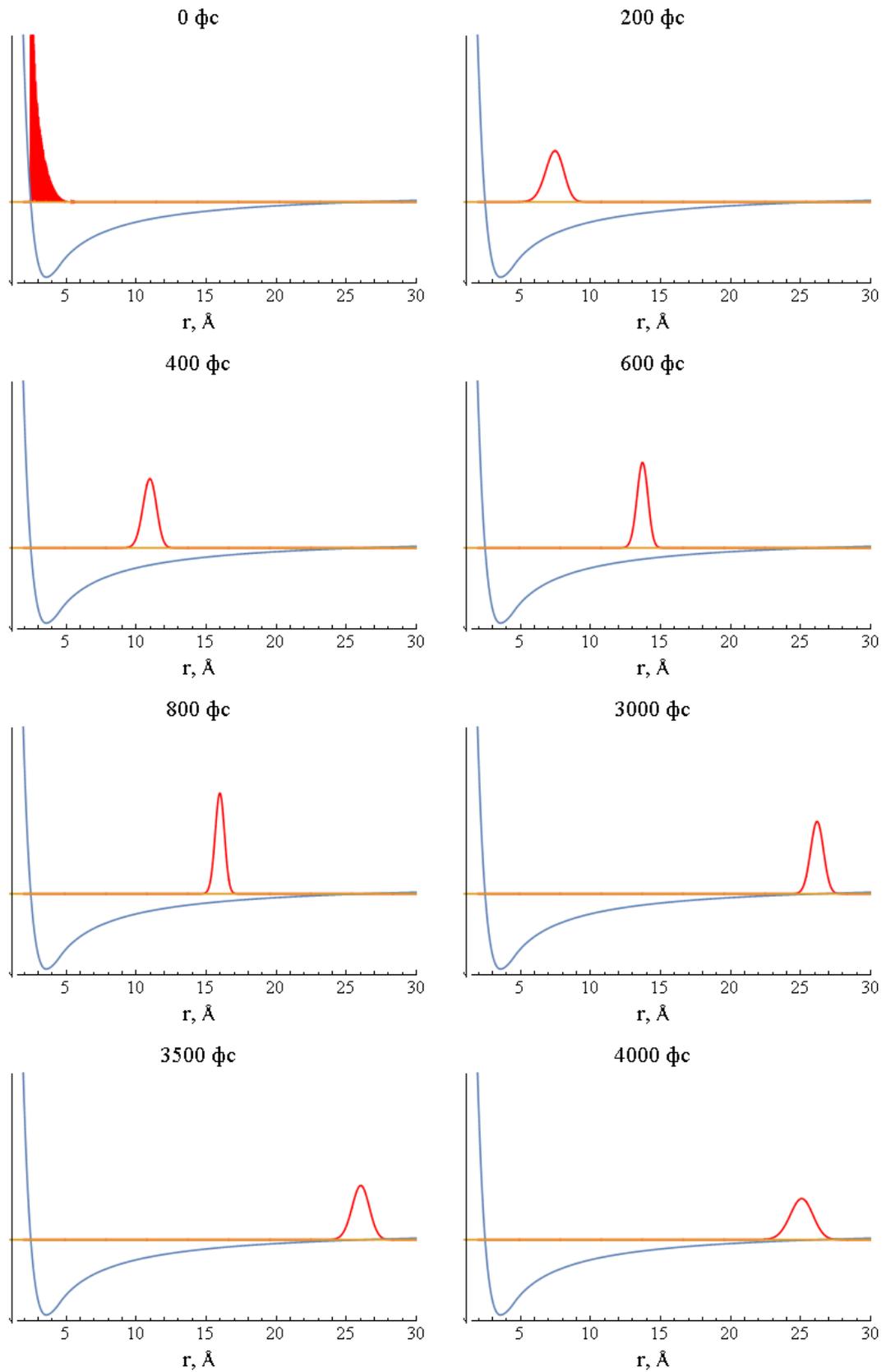
Методика расчета начального волнового пакета состояла в том, чтобы рассчитать колебательные волновые функции в интересующем состоянии и затем составить из них суперпозицию с распределением по энергии, определяемым формой возбуждающего импульса. Т. е. начальный волновой пакет строился по следующей формуле:

$$\psi(R) = \sum_i c(E_i) \varphi_i(R), \quad (58)$$

где  $\varphi_i$  – колебательные волновые функции,  $E_i$  – соответствующие им уровни энергии,  $c(E_i)$  – энергетический профиль возбуждающего излучения. С помощью программы LEVEL 8.0 [17] были рассчитаны колебательные волновые функции и уровни энергии. Профиль по энергии взят гауссовым с дисперсией по энергии  $85 \text{ см}^{-1}$  (что соответствует экспериментальному).

Эволюция данного пакета рассчитывалась в промежутке между 0 и 25 пс с помощью метода экспоненциального расщепления оператора, описанного в главе 1. Для этого использовалась библиотека Waverpacket [7] для Matlab [6]. Для того, чтобы оценить необходимое количество точек сетки для данного метода, необходимо подсчитать сколько точек хватит для описания периодической структуры волновой функции. Центр волнового пакета имеет энергию равную  $74180 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует колебательному уровню с номером около 1000. Следовательно, у волновой функции этого состояния есть около 1000 нулей между точками поворота (расстояние между точками поворота примерно равно  $30 \text{ \AA}$ , что соответствует среднему расстоянию между нулями  $0,03 \text{ \AA}$ ). Если функцию между двумя нулями описывать 4 точками, то получается, что суммарно на промежутке между 2 и  $50 \text{ \AA}$  нужно как минимум 6400 точек. Так как выбор метода ограничивает выбор количества точек степенью двойки, то количество точек сетки было взято 8192, шаг по времени был взят 1,25 ас (аттосекунд), в соответствии с условием (44). Результаты расчета эволюции волнового пакета во времени показаны на Рисунке 12.

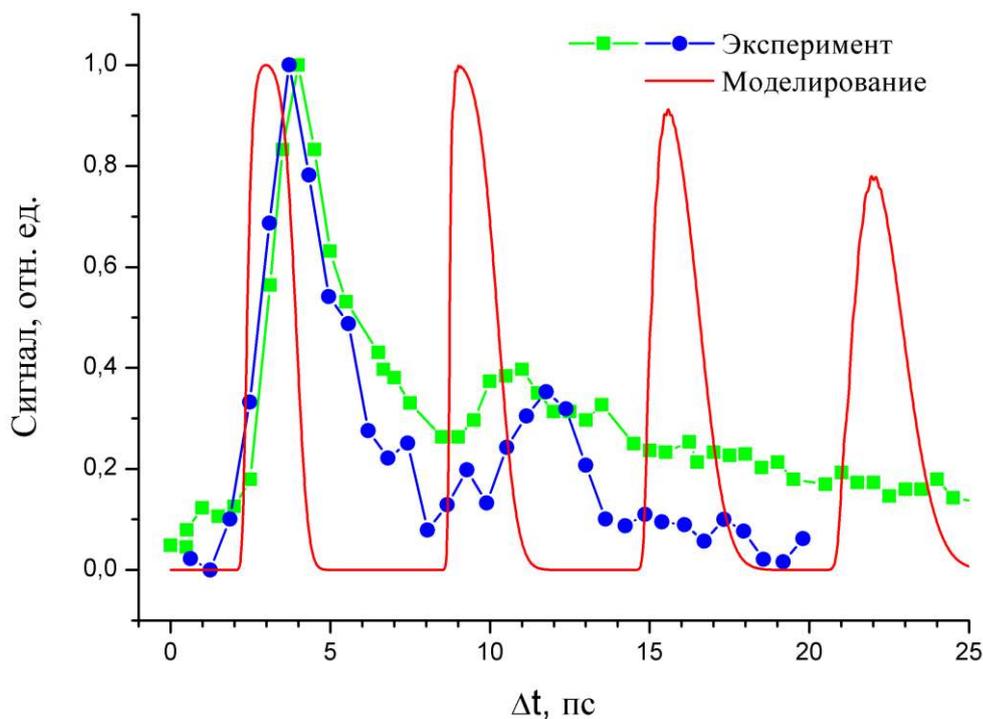
Для того, чтобы определить количество частиц с низкой кинетической энергией, была рассчитана точка вблизи правой точки поворота, после которой кинетическая энергия становится меньше  $0,02 \text{ эВ}$  (значение соответствует энергии, по которой строился график частиц с низкой кинетической энергией при обработке экспериментальных результатов). Значение квадрата модуля волнового пакета, просуммированное на промежутке от этой точки до конца сетки, соответствует части частиц с низкой кинетической энергией (при этом считается, что волновой пакет отнормирован). Результаты моделирования количества таких частиц представлены на Рисунке 13. Видно, что вид зависимости (красная кривая) не очень хорошо соответствует экспериментальному.



**Рисунок 12.** Результаты моделирования эволюции волнового пакета в состоянии второго яруса ионной пары. Синим обозначен потенциал, красным – волновой пакет, желтая линия – полная энергия.

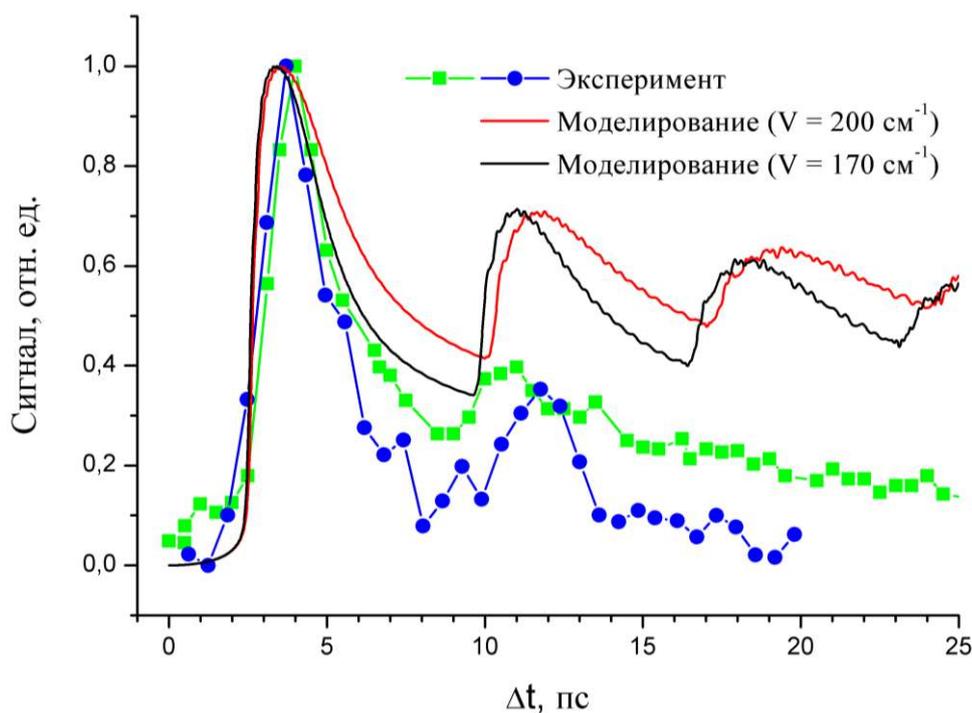
Также, как и в классическом случае, было проведено похожее моделирование для потенциала, удлиненного за счет неадиабатического взаимодействия состояний. Ввиду того, что в данном случае был рассмотрен промежуток с 2 до 100 ангстрем (т. е. увеличенный в два раза по сравнению с расчетом без учета взаимодействия состояний), количество точек было увеличено в два раза до 16384, шаг по времени остался таким же. Рассмотрены два различных значения величины возмущения  $170$  и  $200 \text{ см}^{-1}$ .

Результаты моделирования представлены на Рисунке 14. Видно, что положение пиков и их форма в данном случае лучше совпадает с экспериментом, что подтверждает такое высокое значение величины возбуждения. Отметим то, что 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 (в нашей модели мы их не учитываем).

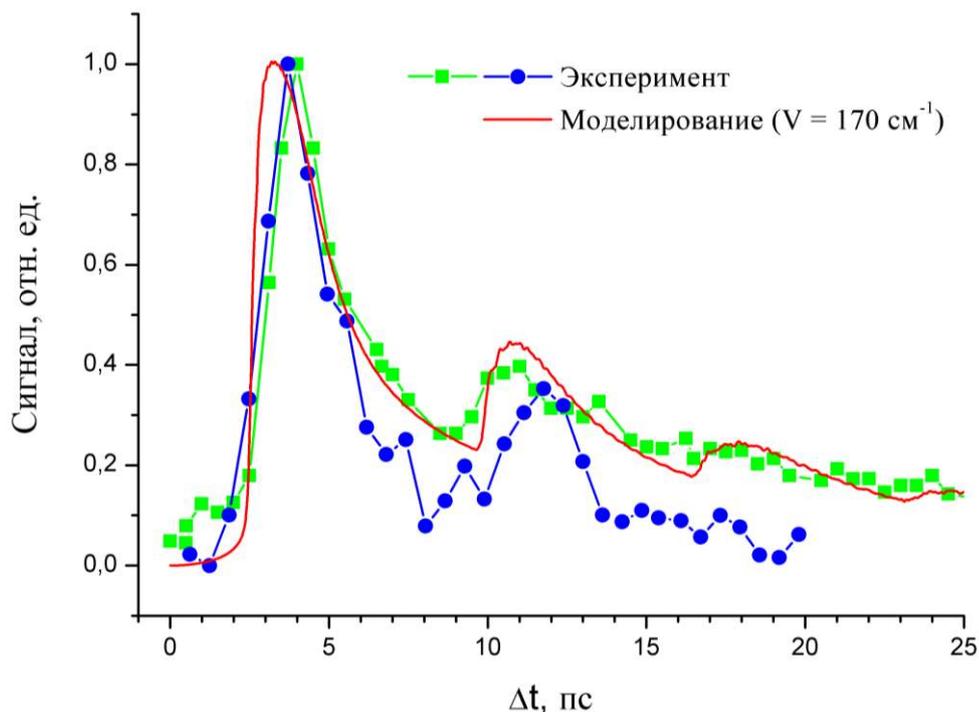


**Рисунок 13.** Результаты моделирования временной зависимости сигнала фотоионов с низкой кинетической энергией без учета неадиабатического взаимодействия.

Можно предполагать, что распад состояния описывается экспоненциальным законом. Поэтому, чтобы учесть переходы частицы в другие состояния, было решено умножить результаты на спадающую экспоненту. Показатель данной экспоненты взят из экспериментальных данных по затуханию сигнала на больших временах. На этих временах волновой пакет уже достаточно «размазан» между точками поворота, и поэтому можно считать, что переход происходит с постоянной во времени скоростью. Из аппроксимации экспериментальных данных спадающей экспонентой получено, что это значение примерно равно 16 пс. Результаты умножения на экспоненту представлены на Рисунке 15. Видно, что в этом случае получается достаточно хорошее описание экспериментальных результатов.



**Рисунок 14.** Результаты моделирования временной зависимости сигнала фотоионов с низкой кинетической энергией при учете пересечения состояний.



**Рисунок 15.** Результаты моделирования числа частиц с низкой кинетической энергией при учете пересечения состояний и перехода в другие состояния.

Наблюдаемое уменьшение заселенности со временем 16 пс вероятно обусловлено переходами в области пересечения ионно-парного состояния с Ридберговскими состояниями молекулы  $I_2$ . Для пересечения в области малых межатомных расстояний, показанного на Рисунке 10, были выполнены оценки вероятности перехода из ионно-парного состояния с помощью формулы Ландау-Зинера [59]:

$$P(1 \rightarrow 2) = 1 - \exp(-2\pi A), \quad A = \frac{V^2/\hbar}{\left| v \frac{\partial}{\partial R} (U_2(R) - U_1(R)) \right|}, \quad (59)$$

где  $U_2$  – Ридберговское состояние,  $U_1$  – состояние ионной пары,  $V$  – величина неадиабатического взаимодействия между ними,  $v$  – скорость частицы в точке пересечения потенциальных кривых.

Использование для оценки матричного элемента неадиабатического взаимодействия значений 107, 250 или 450  $\text{см}^{-1}$ , приведенных в работе [57] для пересечения ионно-парных состояний с Ридберговскими состояниями

молекулы  $I_2$  в другой области энергий возбуждения, дает вероятность перехода 1, 5 и 16%, соответственно. Наличие нескольких таких пересечений для рассматриваемого ионно-парного состояния [57], вероятно, и определяют время жизни молекулы в этом состоянии.

## 2.7. Заключение

В рамках данной работы построена модель внутримолекулярной динамики, сопровождающей фотовозбуждение Ридберговских состояний молекулярного иода. Проведено классическое и квантово-механическое моделирование. Результаты показали, что предложенная модель хорошо описывает результаты измерения карт скоростей фотоионов  $I^+$ , регистрируемых в двухимпульсных фемтосекундных экспериментах, выполненных по схеме «накачка-зондирование» (pump-probe).

На основании сопоставления результатов моделирования динамики и экспериментальных данных сделан вывод, что величина неадиабатического взаимодействия между термами состояний ионной пары и Ридберговского состояния молекулы иода составляет примерно  $200 \text{ см}^{-1}$  на расстоянии между атомами иода около  $30 \text{ \AA}$ . Это интересный результат, поскольку до настоящего времени отсутствовали экспериментальные данные о величине взаимодействия состояний на больших расстояниях между ядрами.

## ГЛАВА 3. ВАН ДЕР ВААЛЬСОВ КОМПЛЕКС Ar-I<sub>2</sub>

### 3.1. Введение

Химические соединения благородных газов представляют большой интерес, так как позволяют понять природу связи в соединениях с инертными атомами. Понимание этого позволит создавать новые, в данный момент неизвестные соединения.

Наиболее развит фотохимический способ синтеза химических соединений благородных газов, впервые предложенный Расаненом (Räsänen) с соавторами [61–64]. Данный метод состоит в облучении холодных матриц Хе или Kr, допированных различными галогенидами. В настоящее время в матрицах синтезировано более 20 метастабильных гидридов типа HNgY (где Ng = Хе, Kr; Y = Br, Cl, H, OH, O, ...) [12]. Данные молекулы уникальны, так как имеют довольно низкую энергию связи и большой дипольный момент. Их структура может быть представлена в следующем виде  $(\text{H} - \text{Ng})^+ \text{Y}^-$ , где взаимодействие  $(\text{H} - \text{Ng})^+$  ковалентное, а связь между  $(\text{H} - \text{Ng})^+$  и  $\text{Y}^-$  происходит в основном за счет кулоновского притяжения.

Несмотря на большое количество различных синтезированных соединений тяжелых инертных газов Хе и Kr, известно лишь об одном нейтральном соединении с участием легкого, а значит более инертного, аргона HArF [61]. Кроме этого с помощью квантовой химии предсказано существование еще нескольких соединений аргона [65–67].

Ван дер Ваальсов комплекс молекулярного иода Ar – I<sub>2</sub> является модельной молекулой для изучения влияния слабосвязанного окружения на механизмы и динамику фотодиссоциации [10]. Известно, что Ar – I<sub>2</sub> существует как в линейном, так и в T-образном виде [68; 69]. Данный комплекс достаточно хорошо изучен как спектроскопически, так и с точки зрения динамики фотодиссоциации

для случаев, когда молекула иода возбуждается в низколежащие состояния [9; 10; 70; 71]. В то же время данные о динамике фотодиссоциации в высоколежащих состояниях молекулы иода отсутствуют.

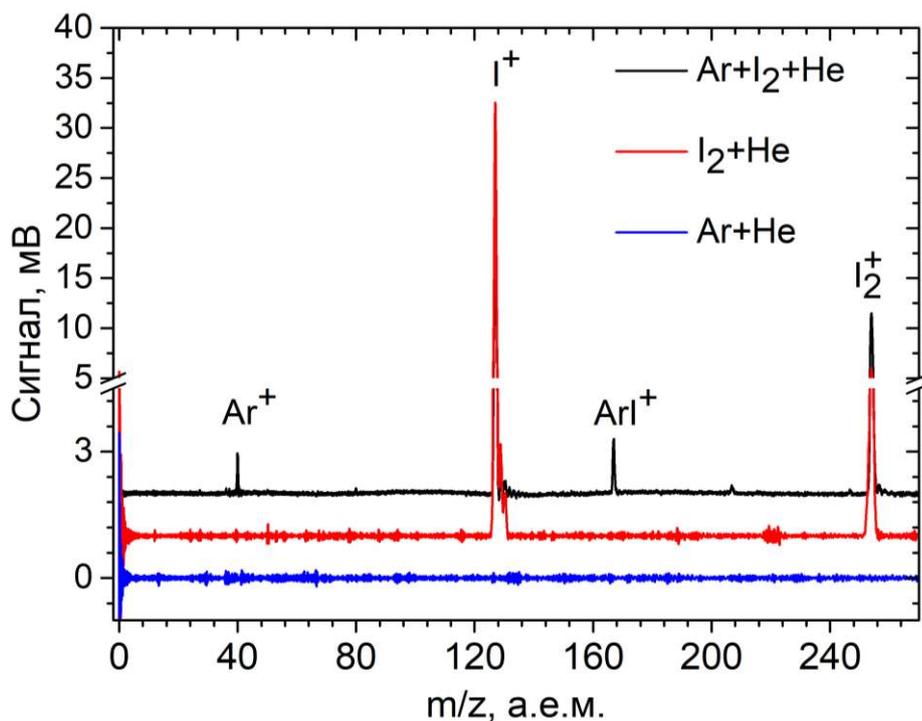
В рамках экспериментального изучения фотохимии Ван дер Ваальсовых комплексов молекулярного иода  $\text{Ar} - \text{I}_2$  в ИХКГ СО РАН были получены результаты, указывающие на образование интермедиата, содержащего химически связанный аргон.

### 3.2. Эксперимент

В импульсном молекулярном пучке генерировался Ван дер Ваальсов комплекс  $\text{Ar} - \text{I}_2$ . Затем данный молекулярный пучок возбуждался с помощью второй гармоники оптического параметрического осциллятора Lotis ТП (длина волны 270–300 нм, спектральная ширина импульса на полувысоте 0,1 нм, энергия импульса 3 мДж). Затем измерялись масс-спектр и карты скоростей образующихся фотофрагментов (смотрите главу 1 для подробностей). Подробнее экспериментальная установка и ее автоматизация описаны в работе [72].

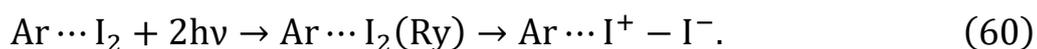
Эксперимент проводился при различном составе молекулярного пучка. Результаты измеренных масс-спектров представлены на Рисунке 16. Если в пучке присутствовали молекулы иода, то в масс-спектре наблюдались ионы  $\text{Ar}^+$  и  $\text{ArI}^+$ .

Полученные карты скоростей ионов аргона были инвертированы с помощью преобразования Абеля и проинтегрированы по углам. В распределении по кинетической энергии обнаружены ионы аргона с высокой кинетической энергией до 2,5 эВ. Наблюдаемое распределение ионов аргона удастся объяснить в предположении образования промежуточной частицы  $\text{Ar}^+ - \text{I} - \text{I}^-$ , содержащей ковалентно-связанный аргон [73].



**Рисунок 16.** Масс-спектр фотофрагментов, образующихся в результате возбуждения молекулярного пучка различного состава (длина волны 272,35 нм). В качестве газа-носителя использовалась гелий или смесь аргона (10%) и гелия.

Катион аргона  $\text{Ar}^+$  может образовывать химическую связь, так как он изоэлектронен атому хлора. Но для этого нужно сначала образовать  $\text{Ar}^+$ . Простой перенос заряда с иода энергетически не выгоден ( $\Delta E = 5,31$  эВ). Из главы 2 известно, что иод при возбуждении в высокоэнергетические состояния попадает в Ридберговское состояние, откуда быстро переходит в одно из трех состояний ионной пары. Из спектроскопии  $\text{Ar} - \text{I}_2$  известно, что присутствие аргона лишь немного возмущает электронную структуру чистого иода [74]. Из этого можно сделать вывод, что аргон слабо влияет на процесс возбуждения молекулы иода, и, следовательно, происходит следующее:



Присутствие  $\text{I}^-$  в  $\text{Ar} \cdots \text{I}^+ - \text{I}^-$  может сделать процесс переноса заряда на аргон энергетически выгодным. Моделирование динамики для данного соединения позволяет проверить динамическую возможность образования  $\text{Ar}^+ - \text{I} - \text{I}^-$ .

### 3.3. 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, при энергии возбуждения комплексов, реализованной в экспериментах [73].

### 3.4. Описание модели

При моделировании рассматривалась динамика  $\text{Ar} - \text{I}_2$  как в линейном, так и в T-образном виде. В линейном случае рассматривался комплекс  $\text{Ar} \dots \text{I}^+ - \text{I}^-$ . В качестве T-образного комплекса рассматривалась система  $\text{I}^+ - \text{I}^-$ , а атом аргона был расположен под прямым углом к оси молекулы на некотором расстоянии от центра масс молекулы. Для проверки динамической возможности самосборки структуры  $\text{Ar}^+ - \text{I} - \text{I}^-$  требуется провести классическое численное моделирование динамики для этих двух случаев. Для всех расчётов использовалась программа Wolfram Mathematica [8].

При моделировании использовались следующие начальные значения структурных параметров [68]:

1. Линейный комплекс  $R(\text{Ar}, \text{I}^+) = 3,7 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{I}^+, \text{I}^-) = 2,66 \text{ \AA}$
2. T-образный комплекс  $R(\text{Ar}, \text{I}^+ - \text{I}^-) = 3,83 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{I}^+, \text{I}^-) = 2,66 \text{ \AA}$

При моделировании использовались следующие состояния и их потенциалы:

1. Исходная потенциальная поверхность  $\text{Ar} \dots \text{I}^+ - \text{I}^-$ :

- $U(\text{Ar} \dots \text{I}^+)$  – потенциал для состояния  $^3\Pi \text{ArI}^+$  из работы [75].
- $U(\text{Ar} \dots \text{I}^-)$  – потенциал для состояния  $^1\Sigma^+ \text{ArI}^-$  из работы [75].
- В качестве потенциала  $U(\text{I}^+ - \text{I}^-)$  использованы состояние  $f(0_g^+)$  (2 ярус) или  $f'(0_g^+)$  (3 ярус) из работы [58].

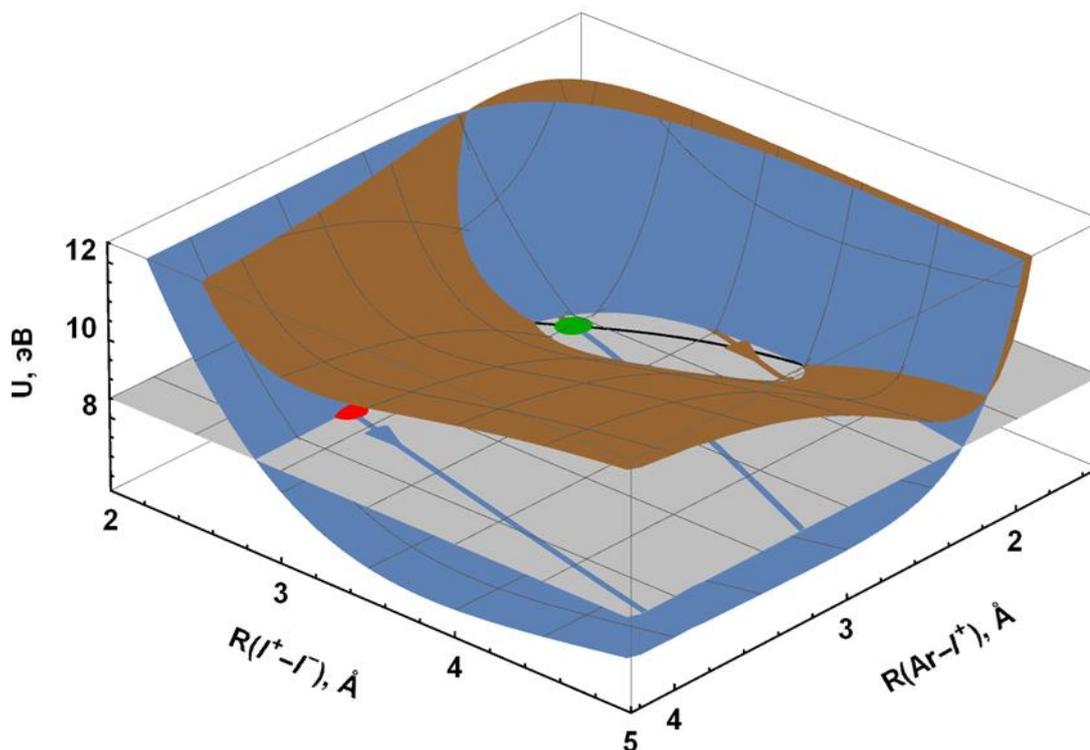
## 2. Конечная потенциальная поверхность $\text{Ar}^+ - \text{I} - \text{I}^-$ :

- $U(\text{Ar}^+ - \text{I})$  – потенциал  $\text{Cl} - \text{I}$  из работы [76].
- $U(\text{Ar}^+ \dots \text{I}^-)$  – склейка двух потенциалов: правая ветвь кулон ( $-\frac{14,4}{R}$ ), левая ветвь и ямка – потенциал  $\text{ICl}$  [44], итоговая формула:  $4,172 * ((1 - \exp[-0,606 * (x - 3,255)])^2 - 1)$ .
- $U(\text{I} \dots \text{I}^-) = 1,31 * ((1 - \exp[-1,18 * (x - 3,205)])^2 - 1)$  – форма потенциала взята как для  $\text{I}_2^-$  [77], но изменена энергия диссоциации  $D_e = 1,31$  эВ, взятая равной энергии диссоциации  $\text{I}_3^- \rightarrow \text{I}_2 + \text{I}^-$  [78].

## 3.5. Моделирование

### 3.5.1. Линейный комплекс

Для линейного комплекса были построены трехмерные потенциальные поверхности (Рисунок 17). Анализ данных поверхностей показывает, что состояние  $\text{Ar}^+ - \text{I} - \text{I}^-$  имеет минимум по энергии 7,59 эВ и доступно по энергии для комплекса, образующегося в эксперименте (от 8,27 эВ до 9,2 эВ).



**Рисунок 17.** Потенциальные поверхности линейного комплекса  $\text{Ag} - \text{I}_2$  при энергии 8,5 эВ. Синим изображена потенциальная поверхность  $\text{Ag} \dots \text{I}^+ - \text{I}^-$ , 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 соответствует траектории движения комплекса. Красным изображена точка начала движения, зеленым - перехода в другое состояние.

В наших расчетах мы считаем, что в начальный момент времени система имеет нулевую кинетическую энергию (переход из Ридберговского состояния в состояние ионной пары происходит в области пересечения термов, где кинетическая энергия атомов близка к 0). Начальное расстояние  $\text{I}^+ - \text{I}^-$  соответствовало положению на левом склоне потенциала состояния ионной пары при энергии, равной энергии двухфотонного возбуждения молекулы  $\text{I}_2$ , при этом расстояние до аргона фиксировалось равным  $3,7 \text{ \AA}$ , как и в исходном состоянии линейного комплекса  $\text{Ag} - \text{I}_2$ .

Для моделирования движения в линейном комплексе использовался метод Эйринга (смотрите главу 1 для подробностей). Данный подход позволяет представить движение линейной трехатомной системы как движение некоторой точечной массы в двумерной прямоугольной системе координат. Движение

точечной массы гораздо проще как для расчётов, так и для понимания, так как позволяет наглядно проанализировать возможное движение системы без каких-либо расчетов. После перехода в эту двумерную прямоугольную систему координат движение точечной массы рассчитывалось путем численного решения классических уравнений движения.

Для использования данного метода необходимо вычислить эффективную массу движущейся частицы, а также параметры  $f$  и  $\varphi$ , описывающие переход от линейного комплекса к прямоугольной системе координат:

$$\text{Ar} - \text{I} - \text{I} (m_1 = m_{\text{Ar}} = 39,948 \text{ а. е. м.}, m_2 = m_3 = m_{\text{I}} = 126,904 \text{ а. е. м.})$$

$$m = 72,081 \text{ а. е. м.}; f = 1,445; \sin\varphi = 0,346; \varphi = 19,82^\circ$$

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. 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). Пример результата расчета траектории движения системы при энергии 8,5 эВ представлен на Рисунке 17.

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  $\text{Ar} - \text{I}_2$ , что позволяет увеличить начальное расстояние  $\text{Ar} - \text{I}_2$  в комплексе. Для оценки этого возбуждения был рассмотрен потенциал  $\text{Ar} - \text{I}_2$  из работы [68]. Он представляет из себя Ван дер Ваальсов потенциал с глубиной ямки  $250 \text{ см}^{-1}$  и равновесным расстоянием между атомом аргона и ближайшим

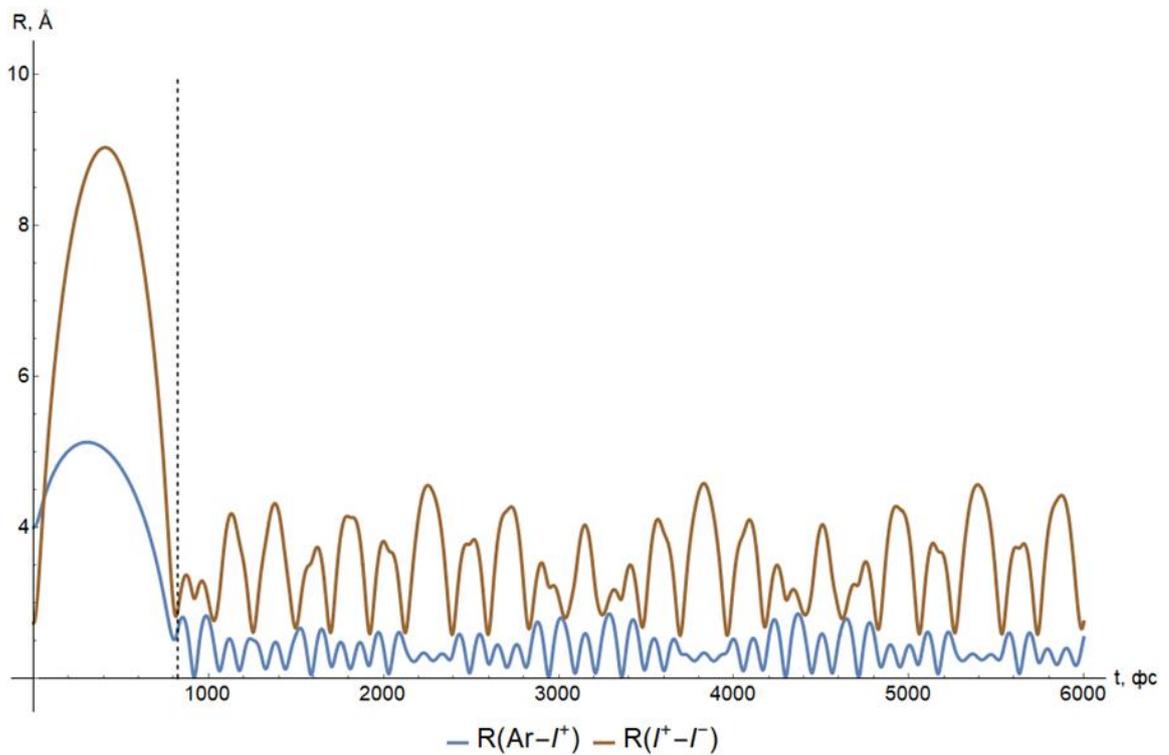
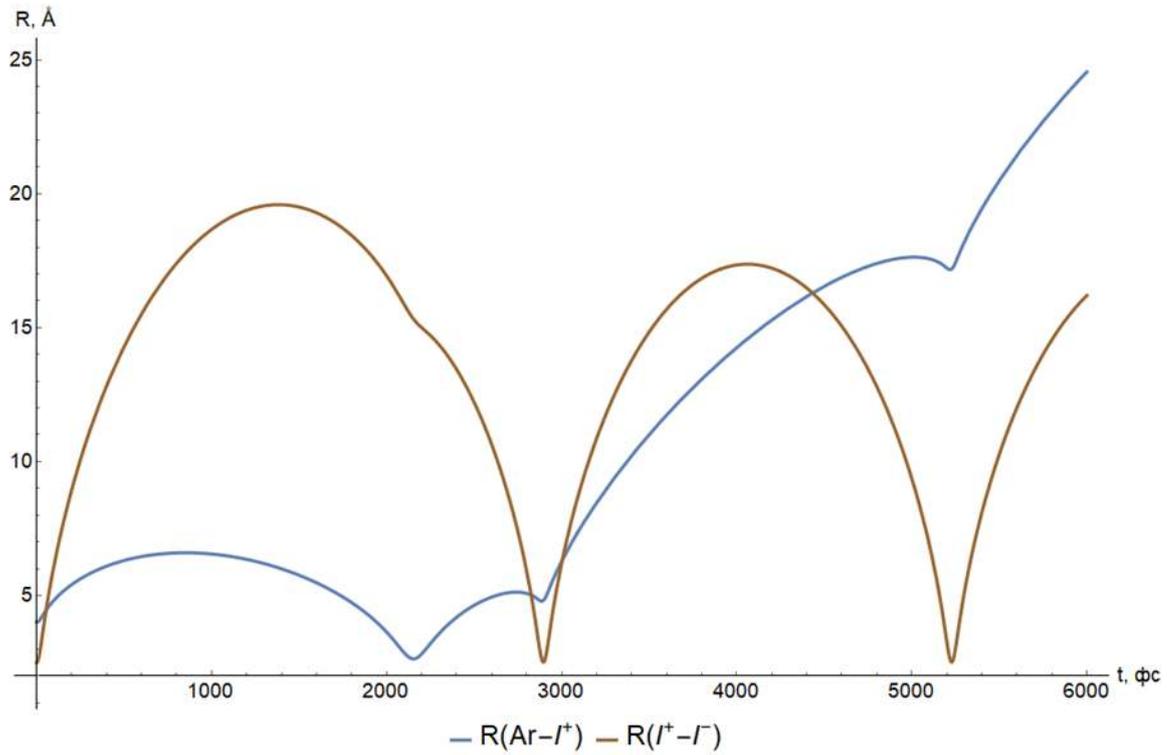
атомом иода 3,7 Å. Было получено, что, к примеру, изменение колебательной энергии до 25 см<sup>-1</sup> соответствует изменению расстояния от аргона до катиона иода до 4,03 Å. В итоге, для достижения системой области пересечения потенциальных поверхностей требуемая величина такого возбуждения меняется в пределах 0 – 25 см<sup>-1</sup> для разных значений энергии возбуждения (Таблица 1). Такое возбуждение естественным образом реализуется при образовании комплексов Ar – I<sub>2</sub> в условиях описываемых экспериментов.

**Таблица 1.** Исходное положение линейного комплекса Ar – I<sub>2</sub> для различных энергий возбуждения, а также необходимая колебательная энергия (U<sub>v</sub>) Ван дер Ваальсовой моды колебания комплекса

Е, эВ	r(Ar, I <sup>+</sup> ), Å	r(I <sup>+</sup> – I <sup>-</sup> ), Å	U <sub>v</sub> , см <sup>-1</sup>
8,27	3,58	2,89	6,08
8,50	3,70	2,84	0,00
8,75	3,71	2,78	0,04
9,00	3,88	2,73	9,04
9,20	4,03	2,70	25,12

В результате при использовании третьего яруса ионной пары иода для каждой из энергий в диапазоне экспериментальных значений энергии было найдено такое изменение расстояния Ar – I<sub>2</sub>, которое приводит к достижению пересечения (см. таблицу 1). Для второго яруса никакое изменение расстояний не приводило к достижению пересечения. Пример движения системы изображен на Рисунке 18.

Кроме этого, рассчитав движение с измененными начальными позициями, получены времена первого достижения пересечения потенциальных поверхностей, где может произойти переход в конечное состояние. Для экспериментального диапазона энергий, данное время составляет 0,5 – 1 пс.



**Рисунок 18.** Результат моделирования движения линейного комплекса при энергии 9 эВ. Верхний график соответствует иоду в состоянии 2 яруса ионной пары, нижний – в состоянии 3 яруса. Черной пунктирной линией отображен момент перехода  $\text{Ar} \dots \text{I}^+ - \text{I}^- \rightarrow \text{Ar}^+ - \text{I} - \text{I}^-$ .

### 3.5.2. T-образный комплекс

Для T-образного комплекса также были построены трехмерные потенциальные поверхности. Анализ данных поверхностей показывает, что состояние  $\text{Ar}^+ - \text{I} - \text{I}^-$  имеет минимум по энергии 6,06 эВ и доступно по энергии для комплекса, образующегося в эксперименте (от 8,27 эВ до 9,2 эВ).

Для моделирования движения в данном случае решалось классическое уравнение движения для 3-х атомов с заданными потенциальными энергиями взаимодействия между ними. Так же, как и для линейного комплекса переход между исходным и конечным состоянием осуществлялся 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.

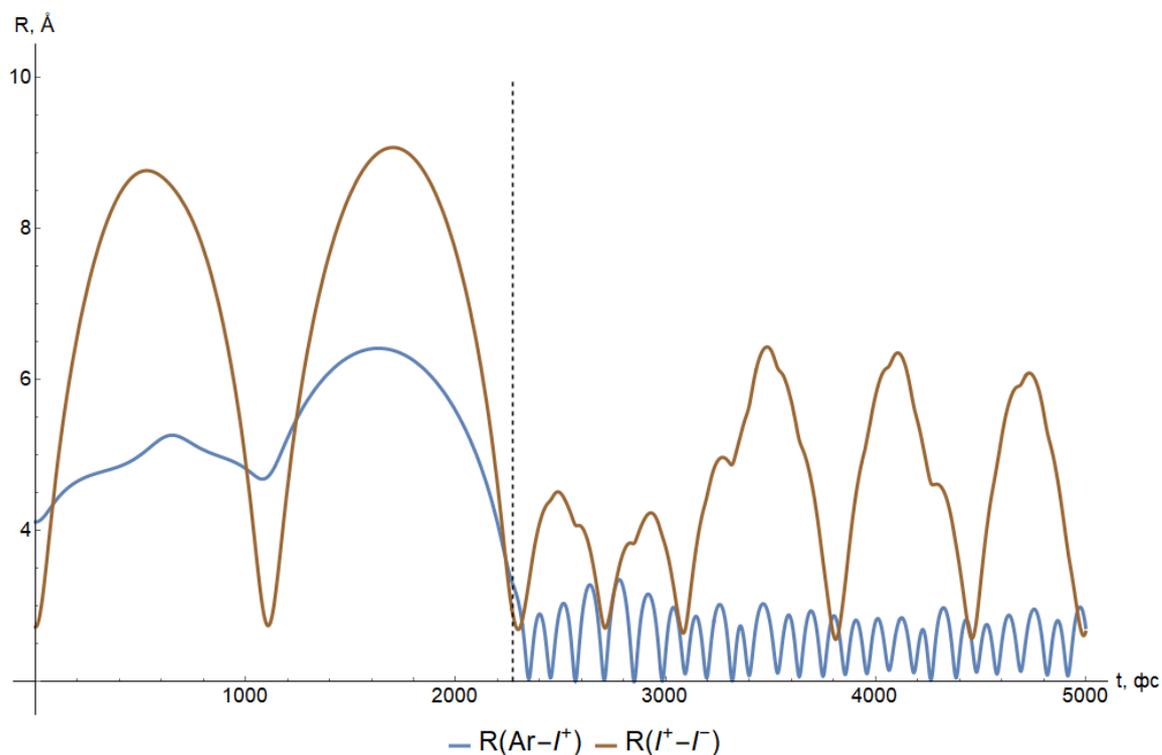
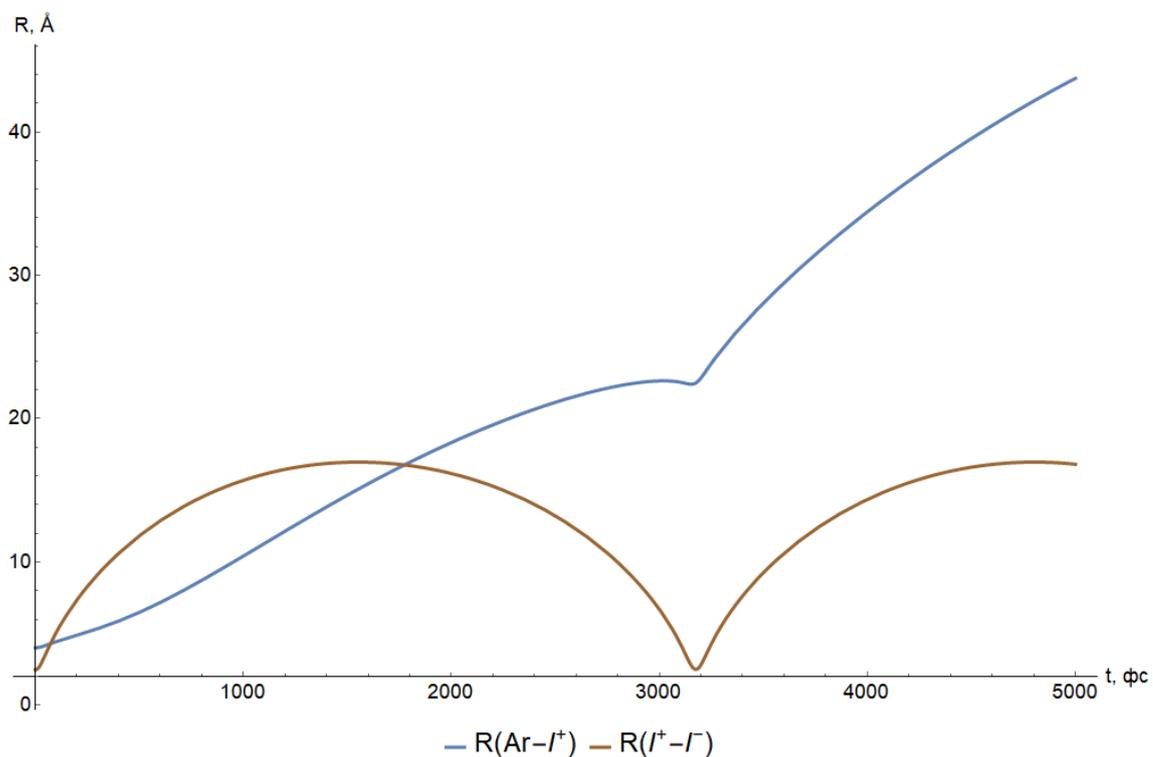
Было проведены расчеты для второго и третьего яруса ионной пары иода. Получено, что при использовании второго яруса ионной пары иода ни при каких энергиях не происходит достижения пересечения потенциальных поверхностей. При старте из состояния третьего яруса пересечение достигалась при некоторых энергиях (к примеру, при 8,27 эВ и 8,5 эВ).

Так же, как и в линейном комплексе 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  $\text{Ar} - \text{I}_2$ , что позволяет увеличить начальное расстояние  $\text{Ar} - \text{I}_2$  в комплексе. Для оценки этого возбуждения был рассмотрен потенциал  $\text{Ar} - \text{I}_2$  из работы [68]. Он представляет из себя Ван дер Ваальсов потенциал с глубиной ямки  $242 \text{ см}^{-1}$  и равновесным расстоянием  $3,83 \text{ \AA}$ . Было получено, что, к примеру, изменение колебательной энергии до  $52 \text{ см}^{-1}$  соответствует изменению расстояния от аргона до катиона иода до  $4,25 \text{ \AA}$ .

В результате при использовании третьего яруса ионной пары иода для каждой из энергий в диапазоне экспериментальных энергии была найдено такое изменение расстояния  $\text{Ag} - \text{I}_2$ , которое приводит к достижению пересечения (Таблица 2). Для второго яруса никакое изменение расстояний не приводило к достижению пересечения. Пример движения системы изображен на Рисунке 19.

**Таблица 2.** Исходное положение Т-образного комплекса  $\text{Ag} - \text{I}_2$  для различных энергий возбуждения, а также необходимая колебательная энергия ( $U_v$ ) Ван дер Ваальсовой моды колебания комплекса

<b>E, эВ</b>	<b><math>r(\text{Ag}, \text{I}^+), \text{Å}</math></b>	<b><math>r(\text{I}^+ - \text{I}^-), \text{Å}</math></b>	<b><math>U_v, \text{cm}^{-1}</math></b>
8,27	3,83	2,88	0,00
8,50	3,83	2,82	0,00
8,75	3,71	2,76	10,72
9,00	3,88	2,72	1,36
9,20	4,25	2,69	52,19



**Рисунок 19.** Результат моделирования движения T-образного комплекса при энергии 9 эВ. Верхний график соответствует иоду в состоянии 2 яруса ионной пары, нижний – в состоянии 3 яруса. Черной пунктирной линией отображен момент перехода  $\text{Ar} \dots \text{I}^+ - \text{I}^- \rightarrow \text{Ar}^+ - \text{I} - \text{I}^-$ .

### 3.6. Заключение

Проведено классическое моделирование внутримолекулярной динамики в Ван дер Ваальсовом комплексе аргона с молекулой иода в состояниях ионной пары  $\text{Ar} \dots \text{I}^+ - \text{I}^-$ . Результаты моделирования показывают динамическую возможность самосборки структуры  $\text{Ar}^+ - \text{I} - \text{I}^-$ , содержащей ковалентно-связанный атом аргона. 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. Таким образом, результаты моделирования подтверждают гипотезу о самосборке структуры  $\text{Ar}^+ - \text{I} - \text{I}^-$ , содержащей ковалентно-связанный атом аргона, предложенной для объяснения экспериментальных данных.

## ГЛАВА 4. СИСТЕМА АТОМ РУБИДИЯ-ГЕЛИЕВАЯ НАНОКАПЛЯ

### 4.1. Введение

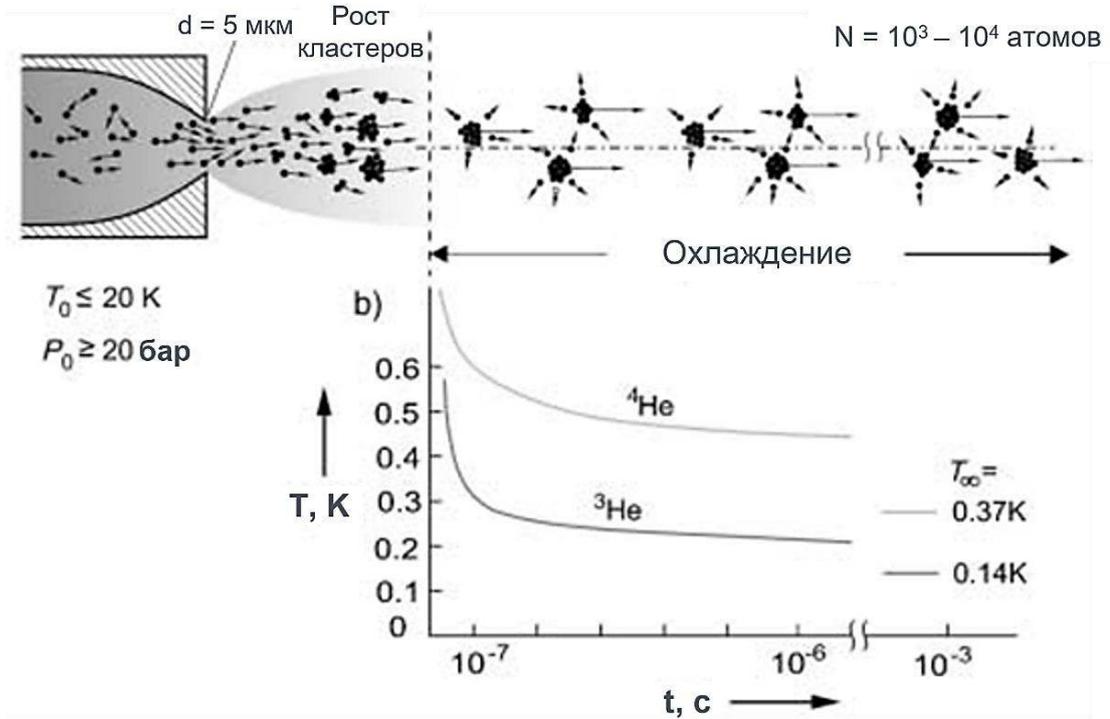
Гелиевые нанокაпли – жидкие квантовые объекты конечного размера, позволяющие эффективно захватывать и охлаждать атомы, молекулы и кластеры. Спектр применения нанокაпель широк [13; 14; 79]: от получения спектров высокого разрешения атомов и молекул (в том числе нестабильных) при очень низких температурах до синтеза различных молекул и кластеров внутри и на поверхности гелиевой нанокაпли. При этом важным преимуществом гелиевых нанокაпель является то, что гелий в них находится при очень низкой температуре (0,4 К) [80], поэтому возможно получать разрешенные спектры для очень больших биологических молекул, что дает информацию об их структуре.

Гелий в природе представлен двумя изотопами:  $^3\text{He}$  (0,000137 %) и  $^4\text{He}$  (99,999863 %). Экспериментально известно, что  $^4\text{He}$  при низких температурах переходит в сверхтекучее состояние, в то время как  $^3\text{He}$  не проявляет сверхтекучих свойств [81]. Благодаря сверхтекучести гелий в нанокაплях практически не оказывает влияния на помещенные в них частицы, поэтому спектр атомов и молекул внутри гелиевых нанокაпель похож на спектр в газовой фазе.

#### 4.1.1. Создание нанокაпель

Существуют различные методы получения нанокაпель [79]. Наиболее часто используется конденсация газа при расширении. Данный метод состоит в следующем (Рисунок 20): гелий (давление 20–100 бар) расширяется в вакуумную камеру через маленький (порядка несколько микрон), предварительно охлажденный, клапан (температура 20–5 К). Газ в процессе расширения

адиабатически охлаждается и происходит конденсация гелия в капли. При дальнейшем движении происходит дополнительное охлаждение за счет испарения (до температуры 0,14 К и 0,37 К для  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$  соответственно).



**Рисунок 20.** Схема получения гелиевых наноклапель (изображение взято из работы [79])

Распределение размера наноклапель в данном методе удовлетворяет логнормальному распределению [82]:

$$P(N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N\delta}} \exp\left(-\frac{(\ln N - \mu)^2}{2\delta^2}\right). \quad (61)$$

Плотность  $^4\text{He}$  в центре наноклапши составляет  $0,0218 \text{ \AA}^{-3}$ , что соответствует плотности жидкого гелия [82]. В поверхностном слое толщиной  $6,4 \text{ \AA}$  плотность гелия уменьшается с 90% до 10% от величины плотности жидкого гелия.

### 4.1.2. Допирование нанокapель

При прохождении пучка нанокapель через ячейку допирования (pick-up cell), заполненную газом, происходит захват молекул газа нанокapлями. Типичные размеры ячейки составляют несколько сантиметров, при давлении в ней порядка  $10^{-2}$  Па это соответствует захвату не более одного атома на нанокapлю, состоящую из 5000 атомов гелия [14].

Для допирования нанокapель атомами металла применяют нагреваемые ячейки. К примеру, для получения паров рубидия или цезия используют ячейку, нагреваемую до  $85^\circ\text{C}$  или  $70^\circ\text{C}$ , соответственно [83].

Вероятность захвата  $N$  частиц описывается распределением Пуассона:

$$P(N) = N_0 \frac{(n\sigma L)^N}{N!} \exp(-n\sigma L), \quad (62)$$

где  $N_0$  – амплитудный фактор,  $n$  – плотность частиц газа,  $\sigma$  - поперечное сечение захвата,  $L$  - длина ячейки [13]. Поперечное сечение захвата примерно равно  $0,15N^{\frac{2}{3}} \text{ нм}^2$  [14], что соответствует  $45 \text{ нм}^2$  для нанокapли из 5000 атомов гелия.

В процессе захвата кинетическая и внутренняя энергия частиц, а также энергия сольватации распределяется в нанокapле, что приводит к испарению из нее атомов гелия. К примеру, при захвате небольшой молекулы, такой как HCN, испаряется около 200–250 атомов гелия (на испарение каждого атома тратится энергия 0,47-0,6 мэВ) [13].

### 4.1.3. Положение допанта в нанокapле

При допировании атом или молекула может либо остаться на поверхности (формируя ямку в гелии), либо погрузиться внутрь нанокapли. Из эксперимента и

теории известно, что щелочные металлы и их небольшие кластеры остаются на поверхности гелиевой наноклапты, а атомы и молекулы с закрытой электронной оболочкой (closed shell) погружаются внутрь [79].

Для оценки того, как будет вести себя атом или молекула при допировании был предложен безразмерный параметр  $\lambda$  [84], связывающий между собой выигрыш в энергии за счет взаимодействия гелия и допанта и энергию, требуемую для создания полости в гелии. Данный параметр рассчитывается по следующей формуле:

$$\lambda = \frac{\rho \epsilon r_{\min}}{2\bar{\epsilon}\sigma}, \quad (63)$$

где  $\sigma$  - поверхностное натяжение гелия,  $\rho$  - плотность гелия, а  $\epsilon$  и  $r_{\min}$  - глубина ямки и равновесное расстояние потенциала взаимодействия допанта и атома гелия. Частицы с параметром  $\lambda$  менее 1,9 остаются на поверхности, при больших значениях ожидается погружение допанта внутрь наноклапты.

#### 4.1.4. Изучение динамики в гелиевых наноклаптах

Так как гелиевые наноклапты по сути являются матрицей для изучения других систем, то очень важно понимать, каким образом гелиевые наноклапты влияют на помещенные в них молекулы и атомы. Изучение фемтосекундных процессов, происходящих при этом, позволит лучше понимать внутримолекулярную динамику в данной системе.

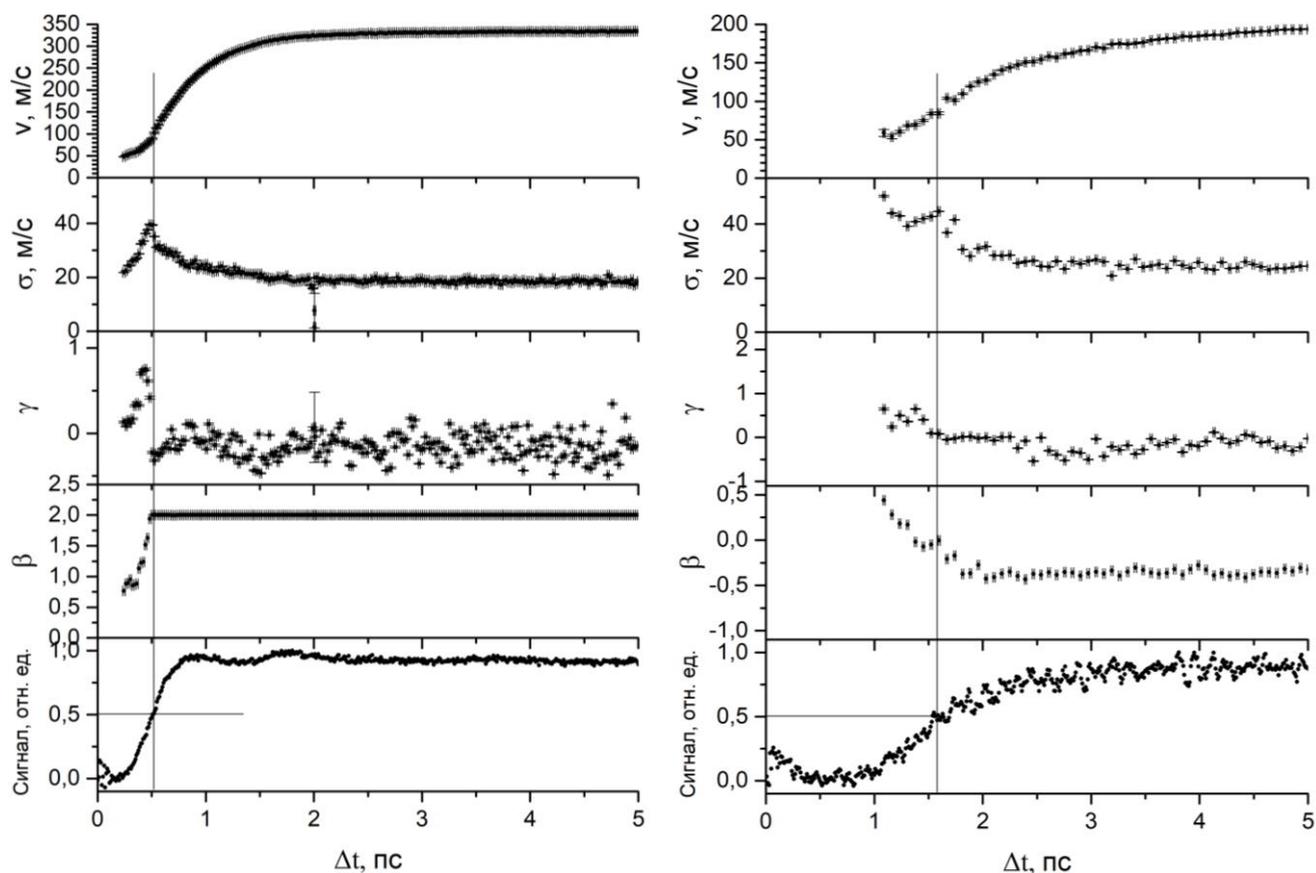
В настоящее время в мире проведено всего несколько экспериментов по изучению фемтосекундной динамики в таких системах [85–90]. Одними из таких исследованных процессов являются процессы фотоиндуцированной десорбции атомов с поверхности наноклапты. Наиболее изученной является система с атомом рубидия, для которой ранее были выполнены первые эксперименты по изучению

химической динамики в допированной нанокапле [16], но предложенные теоретические модели количественно не соответствовали экспериментальным данным.

## 4.2. Эксперимент

Для изучения процессов десорбции щелочных металлов с поверхности гелиевой нанокапли с фемтосекундным разрешением было проведено эксперименты по изучению поведения системы «рубидий-гелиевая нанокапля» [91]. В данных экспериментах использовалась фемтосекундная техника «накачка-зондирование» с измерением времяпролетного масс-спектра и карт скоростей ионов рубидия (подробнее о данных подходах смотрите главу 1). Для накачки и зондирования использовалась вторая гармоника Ti-Sa лазера со следующими характеристиками: длина волны около 400 нм, энергия импульса ~ 0,4 мДж, длительность импульса 120 фс, спектральная ширина импульса на полувысоте ~ 2 нм, частота следования импульсов - 5 кГц.

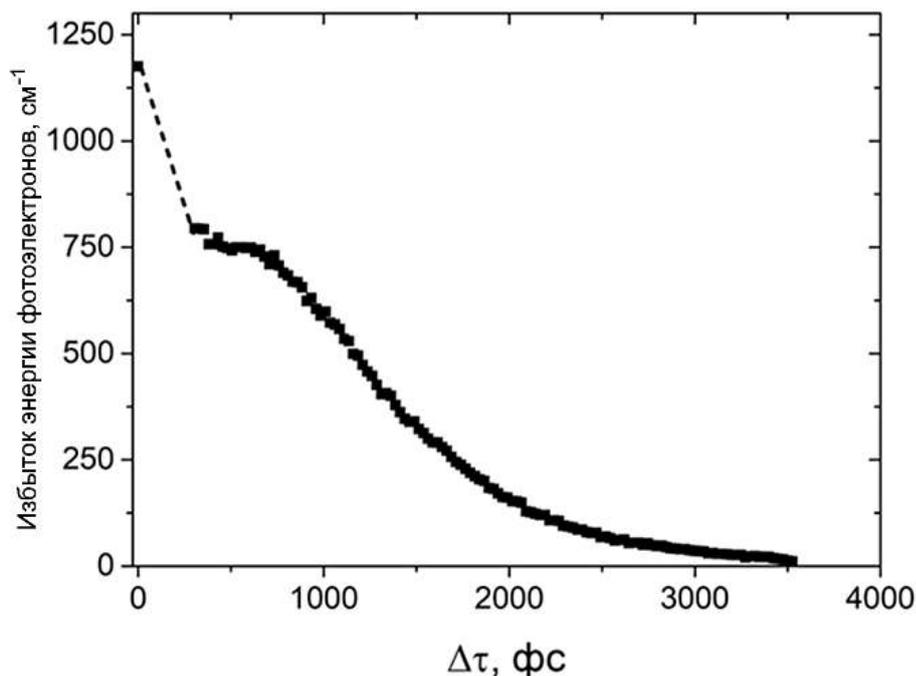
Полученные карты скоростей были инвертированы и аппроксимированы с помощью асимметричного распределения Гаусса. Количество частиц, оторвавшихся от поверхности гелиевой нанокапли, измерялось с помощью интегрирования пиков масс-спектра, соответствующих массе рубидия. Результаты экспериментов при двух различных энергиях возбуждающих импульсов (403 нм и 413 нм) представлены на Рисунке 21. Кроме этого, для длины волны 401 нм был измерен спектр фотоэлектронов, пример результата представлен на Рисунке 22.



**Рисунок 21.** Результаты экспериментов по изучению процессов десорбции рубидия с поверхности гелиевой нанок капли. Длина волны возбуждающего излучения: слева – 403 нм, справа – 415 нм.  $v, \sigma, \gamma$  – среднее значение, дисперсия и коэффициент асимметрии распределения по скоростям ионов рубидия.

### 4.3. Постановка задачи

Требуется построить модель и провести квантово-механическое моделирование фемтосекундной динамики фотоиницируемой десорбции атомов рубидия с поверхности гелиевой нанок капли для различных длин волн возбуждающего излучения и сравнить результаты моделирования с результатами экспериментов и классического моделирования, проведенного в работе [16].



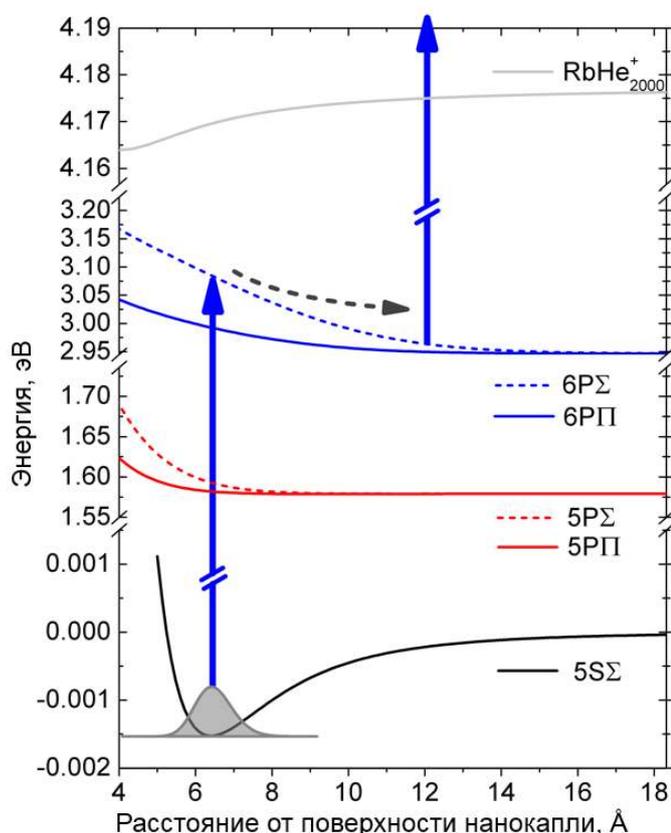
**Рисунок 22.** Спектр фотоэлектронов, длина волны возбуждающего излучения 401 нм. На графике изображен избыток энергии фотоэлектронов по сравнению со значением при бесконечной временной задержке между возбуждающим и зондирующим импульсами. На начальном участке, показанном пунктиром, не было возможности измерить энергию фотоэлектронов из-за большого фонового сигнала, обусловленного прямой двухфотонной ионизацией при совпадении по времени возбуждающего и зондирующего импульсов.

#### 4.4. Описание модели

Для описания электронных состояний в комплексе рубидий-гелиевая наночапля используется псевдо-двухатомная модель [92–94]. В данной модели гелиевая наночапля представляется в виде точечной массы и рассматривается ее взаимодействие с рубидием. Потенциалы, соответствующие электронным состояниям, показаны на Рисунке 23.

После возбуждения из основного состояния комплекс попадает в одно из нескольких отталкивательных состояний (Рисунок 23). Выбор состояния определяется длиной волны возбуждающего излучения. Затем система начинает движение вправо по потенциальной кривой, что соответствует увеличению расстояния между Rb и поверхностью наночапли. С некоторой, варьируемой,

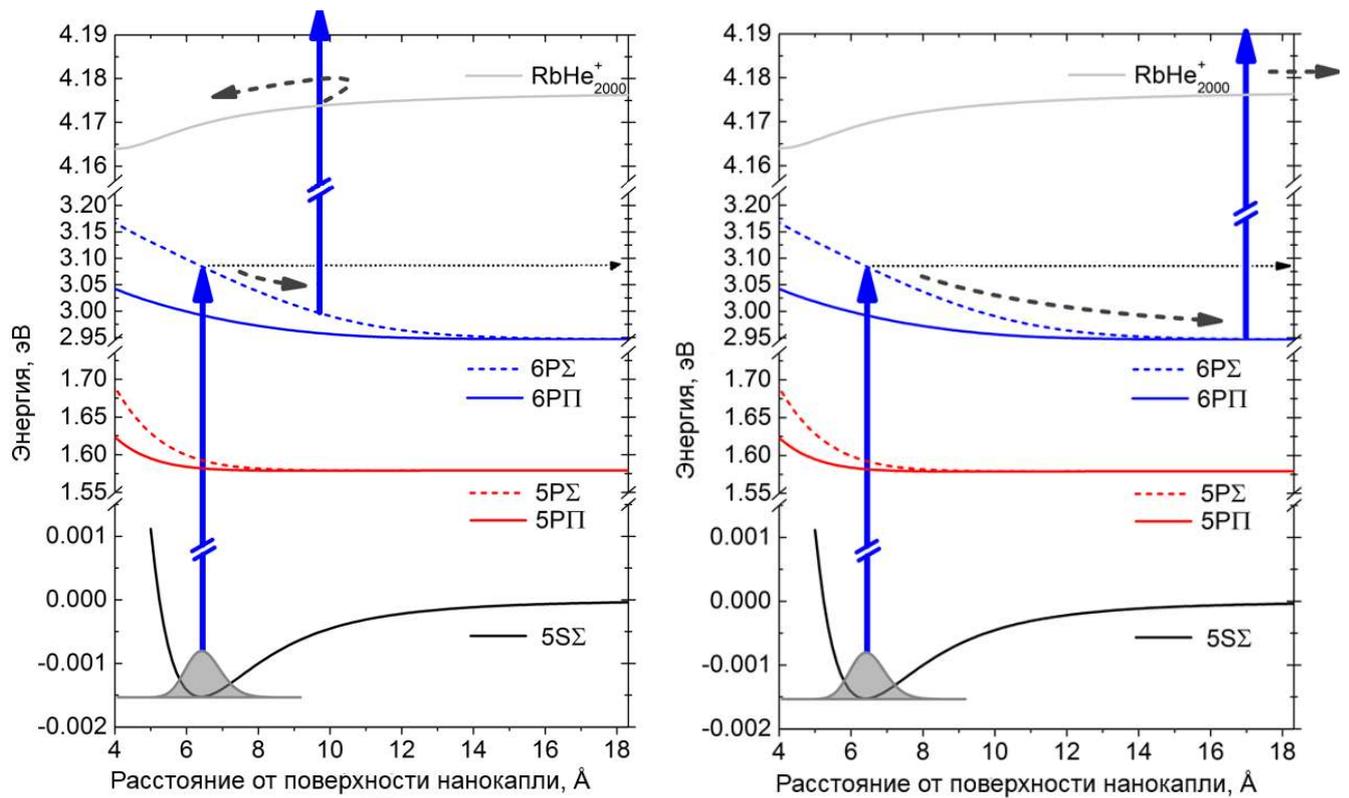
задержкой действует второй лазерный импульс, который ионизует атом рубидия. При ионизации происходит вертикальный переход в ионное состояние. Попад в это состояние, комплекс может либо распасться на гелиевую наноклаплю и ион рубидия, либо рубидий останется жить на поверхности наноклапли. В эксперименте измеряется количество ионов рубидия, образовавшихся после ионизации комплекса.



**Рисунок 23.** Псевдо-двухатомная модель электронных состояний комплекса рубидий-гелиевая наноклапля. Синими стрелками показан процесс возбуждения и ионизации молекулы. Потенциальные кривые нейтрального комплекса взяты из работы [94], потенциал для ионного состояния взят из работы [16].

Для того чтобы определить, оторвется ион рубидия от наноклапли или нет, рассмотрим следующую упрощенную модель (похожая модель использовалась в классическом моделировании в работе [16]). Попад после возбуждения первым импульсом в отталкивательное (возбужденное) состояние, комплекс начинает разлетаться с сохранением полной энергии (Рисунок 24). При движении комплекса меняется соотношение между кинетической и потенциальной

энергией. В момент ионизации вторым лазерным импульсом в соответствии с принципом Франка-Кондона кинетическая энергия ядер и их взаимное расположение сохраняется. Если данной кинетической энергии будет достаточно, чтобы преодолеть порог диссоциации, то комплекс развалится, и будет зарегистрирован ион рубидия, иначе комплекс сохранится и ничего измерено не будет.



**Рисунок 24.** Различные варианты после ионизации вторым импульсом. Слева – кинетической энергии недостаточно для разлета комплекса рубидий-гелиевая нанокля, справа – достаточно.

## 4.5. Моделирование

Рассмотрим, как получить экспериментальные характеристики, зная эволюцию волновых пакетов в возбужденном и ионном состоянии. Волновой пакет в ионном состоянии  $\psi_+$  можно разложить по колебательным волновым

функциям на сумму двух частей: части, находящейся в дискретном спектре, и части в непрерывном спектре:

$$\psi_+ = \sum_{i=0}^N c_i \phi_i^+ + \int_0^{\infty} c(E) \phi_E dE, \quad c_i = \langle \phi_i^+ | \psi_+ \rangle. \quad (64)$$

Волновая функция ионов рубидия  $\psi_{Rb^+}$ , отрывающихся от поверхности гелиевой наноклапты, соответствует частицам с полной энергией выше уровня диссоциации, а следовательно, непрерывному спектру. Зная данную функцию, можно получить все требуемые характеристики:

$$\psi_{Rb^+} = \psi_+ - \sum_{i=0}^N c_i \phi_i^+, \quad (65)$$

$$N_{Rb^+} = 1 - \sum_{i=0}^N c_i^2. \quad (66)$$

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

$$\psi_{Rb^+}(t, v) = \mathcal{F}(\psi_{Rb^+}(t, r)). \quad (67)$$

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:

$$p(E) = \int_0^{\infty} |\psi_*(R)|^2 \exp\left(-\frac{(h\nu - (U_+(R) - U_*(R)) - E)^2}{2\sigma^2}\right) dR, \quad (68)$$

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

Кроме точного квантово-механического расчета, путем довольно простых расчетов можно оценить среднюю скорость ионов рубидия при больших задержках между импульсами. При ионизации через достаточно большой промежуток времени все ионы рубидия оторвутся от поверхности гелиевой наноклапты. В соответствии с принципом Франка-Кондона, ионы должны иметь кинетическую энергию равную той, что была в момент ионизации. Так как после возбуждения в отталкивательное состояние система движется с сохранением энергии, то кинетическая энергия будет равна разнице энергии системы и значению потенциальной энергии отталкивательного состояния на бесконечности.

Из анализа факторов Франка-Кондона [16] для состояний брП и брΣ получено, что возбуждение комплекса излучением с длиной волны 403 нм переводит систему преимущественно в состояние брΣ, а возбуждение излучением с длиной волны 415 нм переводит в состояние брП. Из результатов эксперимента получено (Таблица 3), что средние кинетические энергии ионов рубидия при использовании длин волн 403 и 415 нм для возбуждения комплекса в промежуточное состояние равны 405 и 145 см<sup>-1</sup> соответственно. Сравним эти значения с нашей простой моделью. Потенциальная энергия для состояний брП и брΣ на бесконечности равна примерно 23765 см<sup>-1</sup>. Если подсчитать энергию, которую комплекс получает за счет излучения, то получаем 24820 и 24125 см<sup>-1</sup>. Следовательно, кинетическая энергия ионов рубидия на бесконечности должна быть равна 1055 и 360 см<sup>-1</sup>, а не 405 и 145 см<sup>-1</sup>, как следует из эксперимента.

**Таблица 3.** Сравнение экспериментальной и теоретической кинетической энергии комплекса RbHe<sub>2000</sub>.

Состояние (длина волны, нм)	Полная энергия, эксперимент, см <sup>-1</sup>	Кин. энергия, эксперимент, см <sup>-1</sup>	Кин. энергия, модель, см <sup>-1</sup>
брΣ (403)	24820	405	1055
брП (415)	24125	145	360

Из анализа спектра фотоэлектронов (Рисунок 22) видно, 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 нанокapли.

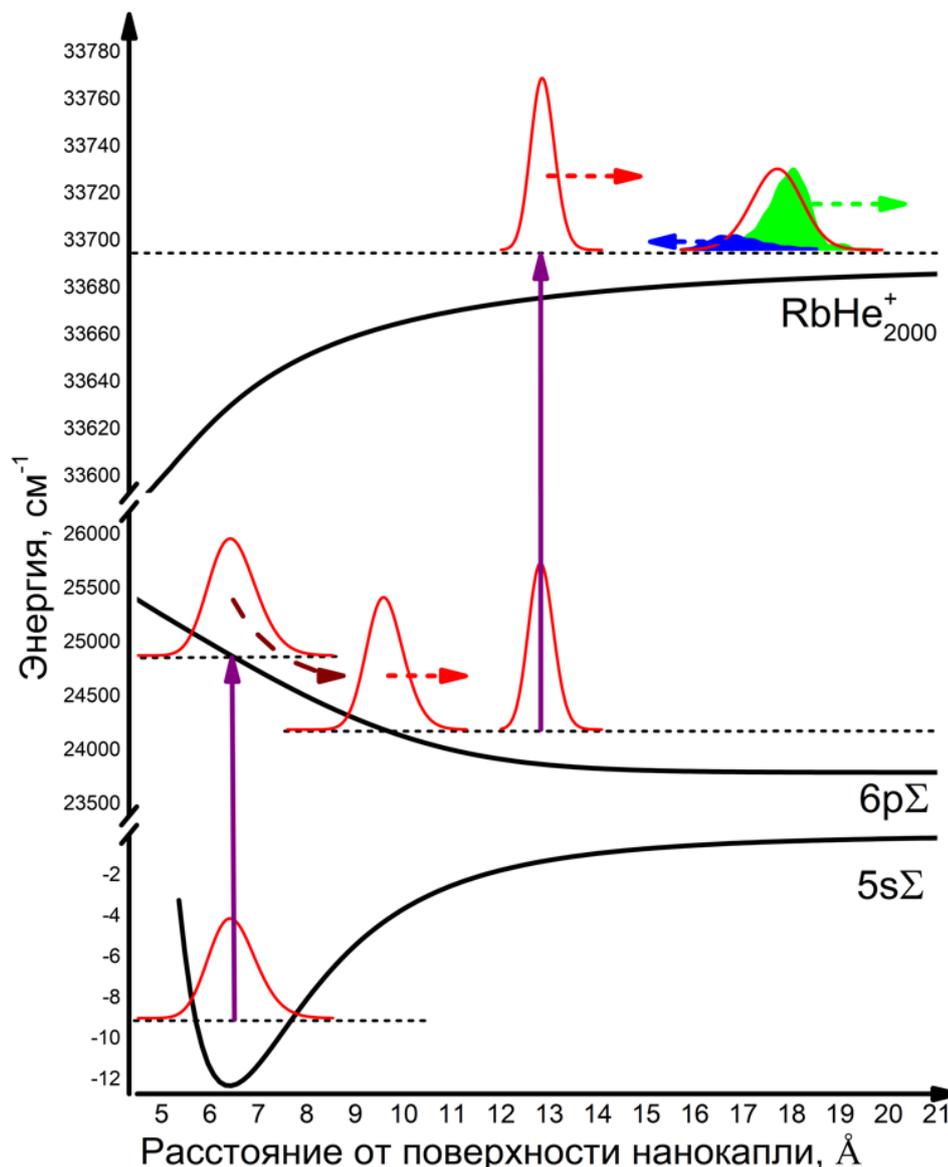
Для того, чтобы объяснить наблюдаемые особенности экспериментальных данных, была предложена следующая модель (Рисунок 25). В начальный момент времени после возбуждения комплекса в промежуточное состояние возникает отталкивание между атомом рубидия и ближайшими атомами гелия. Возникающая ударная волна деформирует нанокapлю («вминает» ближайшие несколько атомов поверхностного слоя в нанокapлю). На этой короткой по времени стадии большая часть выделяющейся кинетической энергии уносится этими несколькими легкими атомами. После этого форма нанокapли уже не меняется и можно моделировать разлет атома Rb и нанокapли в рамках псевдодвухатомной 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 определения расстояния, с которого можно использовать потенциал взаимодействия с невозмущенной каплей, использовалось значение кинетической энергии атома Rb, измеренной на большом расстоянии между атомом Rb и нанокapлей (при большой задержке между импульсами). При этом вся потенциальная энергия уже перешла в кинетическую энергию преимущественно атома Rb, поскольку по массе он гораздо легче капли как целого. Сравнение этой измеренной кинетической энергии с рассчитанным потенциалом позволило найти расстояние  $R(\text{Rb}—\text{He}_{2000})$ , стартуя с которого при данном потенциале, система на бесконечности будет иметь кинетическую энергию, равную измеренной. Далее моделирование стартовало с волновым пакетом, локализованным в начальный момент времени при этом расстоянии. Полная модель, используемая в моделировании, представлена на Рисунке 25.

Для построения начального волнового пакета в промежуточном состоянии (в непрерывном спектре) задача была сведена к построению волнового пакета в дискретном спектре. Для этого потенциал промежуточного состояния был модифицирован следующим образом: на достаточно большом расстоянии ( $20 \text{ \AA}$ ) была добавлена правая стенка, полученная путем зеркального отражения исходного потенциала относительно точки  $20 \text{ \AA}$ . Поскольку начальный волновой пакет локализован в области существенно меньших расстояний ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ), то добавление правой стенки на больших расстояниях не должно влиять на начальную форму волнового пакета. В модифицированном потенциале рассчитывались дискретные колебательные уровни энергии и волновые функции с помощью программы LEVEL 8.0 [17]. Начальный волновой пакет определялся путем суммирования волновых функций в соответствии с измеренным профилем распределения по кинетической энергии образующихся атомов рубидия. При описании дальнейшей эволюции пакета использовался не модифицированный потенциал.

Следовательно, полный алгоритм подсчета характеристик наблюдаемых ионов рубидия при различных временах задержки между лазерными импульсами следующий:

1. Используя распределение по кинетической энергии атомов Rb, полученное при большой («бесконечной») задержке между импульсами из эксперимента, строится начальный волновой пакет.
2. Рассчитывается эволюция данного пакета в отталкивающем состоянии и последующее возбуждение в ионное состояние в момент времени, соответствующий задержке между лазерными импульсами.
3. Используя (64) – (68), рассчитываются все характеристики ионов рубидия.



**Рисунок 25.** Модель распространения волновых пакетов. Фиолетовыми сплошными стрелками показаны процессы возбуждения и ионизации. Фиолетовая пунктирная стрелка показывает «мгновенный» процесс потери энергии в начальный момент времени. В ионном состоянии синим изображена часть волнового пакета, соответствующая ионам рубидия, остающимся на поверхности наноклапты; зеленым – отрывающихся от поверхности.

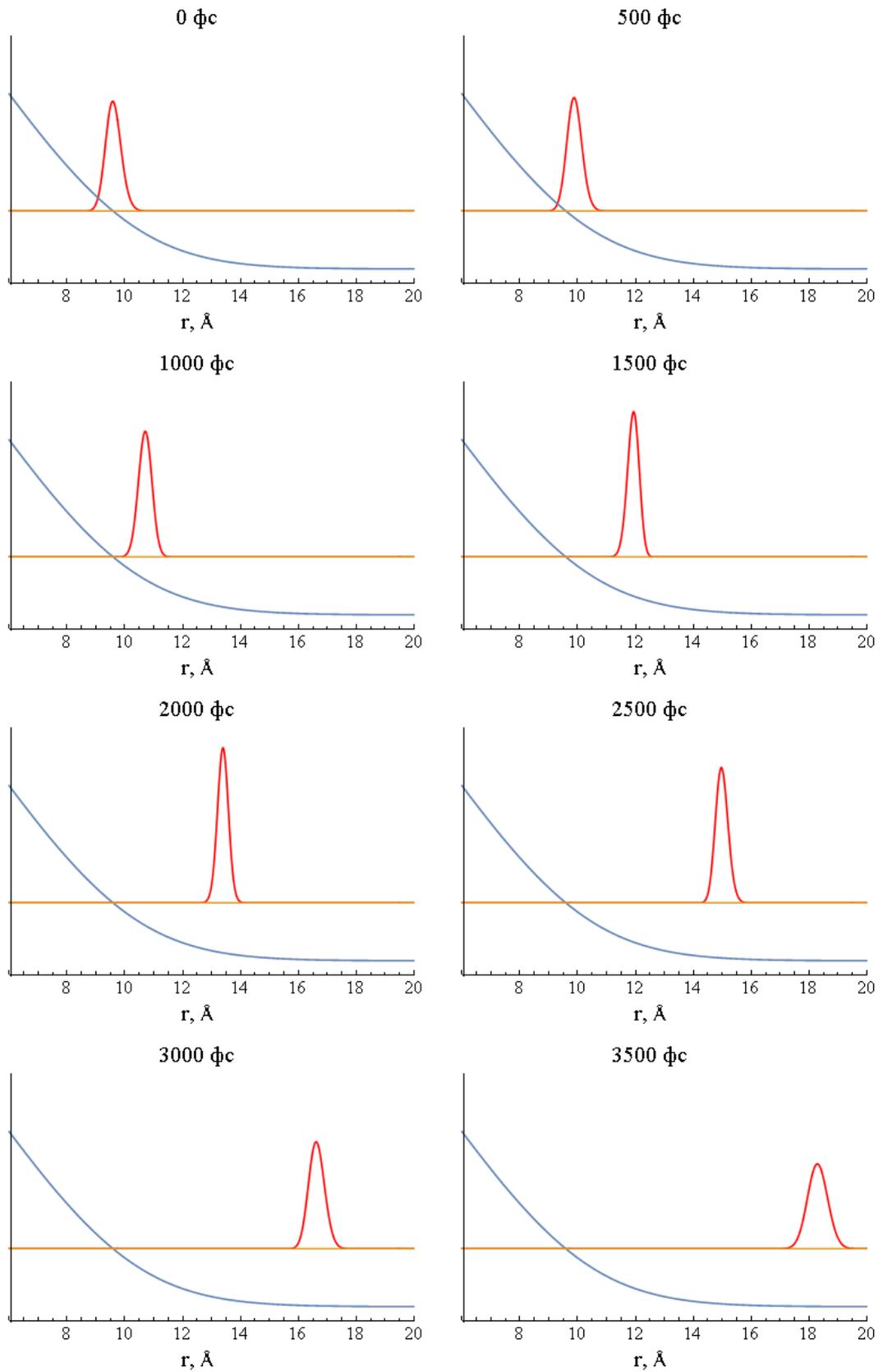
#### 4.6. Результаты моделирования

Было проведено моделирование эволюции волнового пакета в состояниях  $6p\Sigma$  и  $6p\Pi$  с полной энергией соответственно  $24170$  и  $23910$   $\text{cm}^{-1}$ . Сначала в данных состояниях был построен начальный волновой пакет, в соответствии с

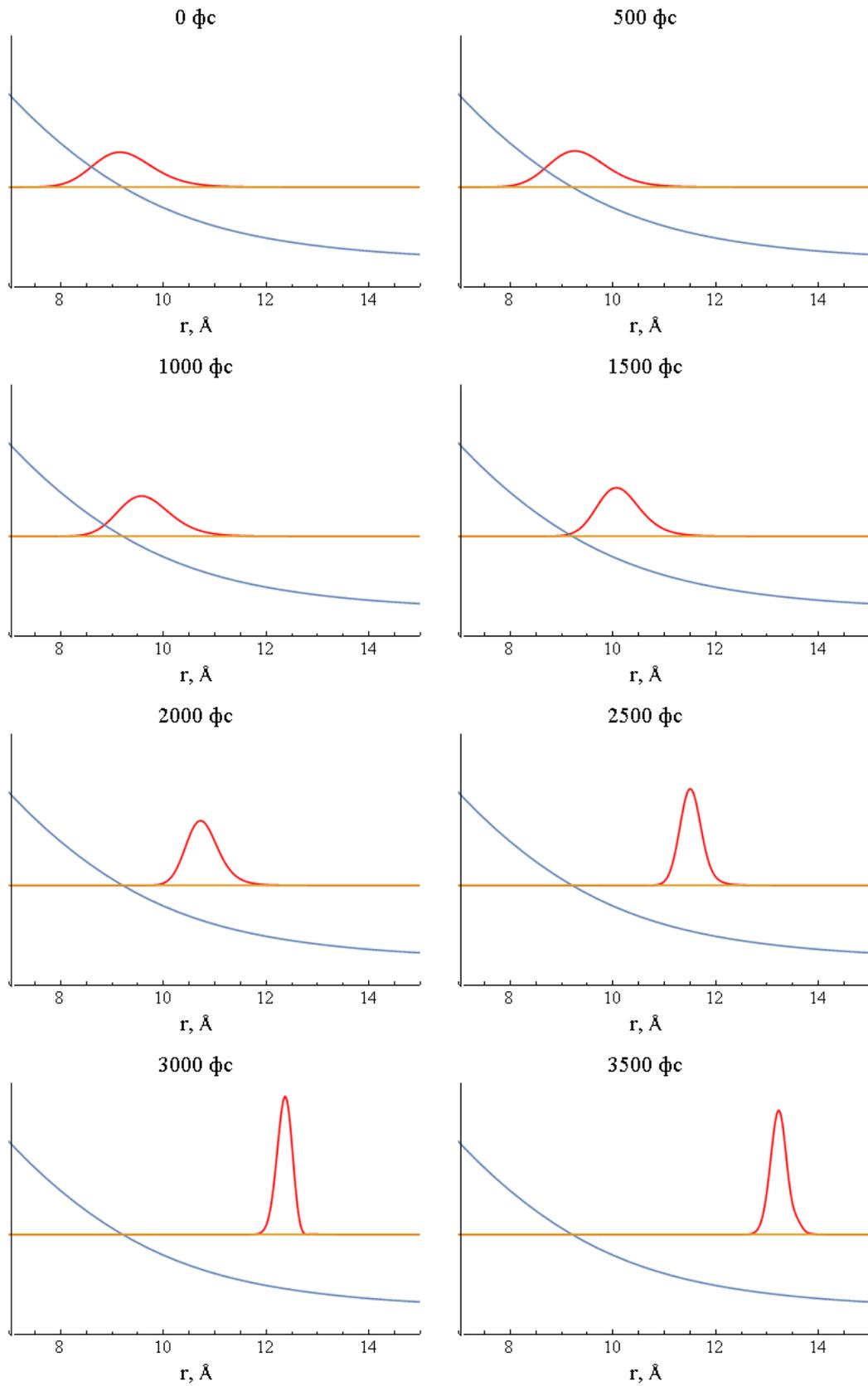
процедурой, описанной ранее. Для расчета эволюции использовался модифицированный метод расщепления экспоненциального оператора, реализованный в пакете Waverpacket [7] для Matlab. Для расчетов была выбрана сетка от 0 до 40 Å с 2048 точками на ней. Эволюция моделировалась в течение 5 пс с шагом по времени 25 ас (аттосекунд).

Результаты моделирования эволюции волнового пакета для состояний бр $\Sigma$  и бр $\Pi$  при различных временах после старта представлены на Рисунке 26 и Рисунок 27, соответственно. Затем по этим данным были подсчитаны количество образующихся ионов рубидия и параметры их распределения по скоростям. Результаты моделирования количества ионов рубидия приведены на Рисунке 28. Результаты моделирования средней скорости ионов рубидия приведены на Рисунке 29. Для состояния бр $\Sigma$  получаем хорошее совпадение с экспериментальными результатами (с погрешностью в пределах длительности лазерного импульса, равной 100 фс). Для состояния бр $\Pi$  результат получается немного хуже – расхождение с экспериментом порядка 300 фс [95].

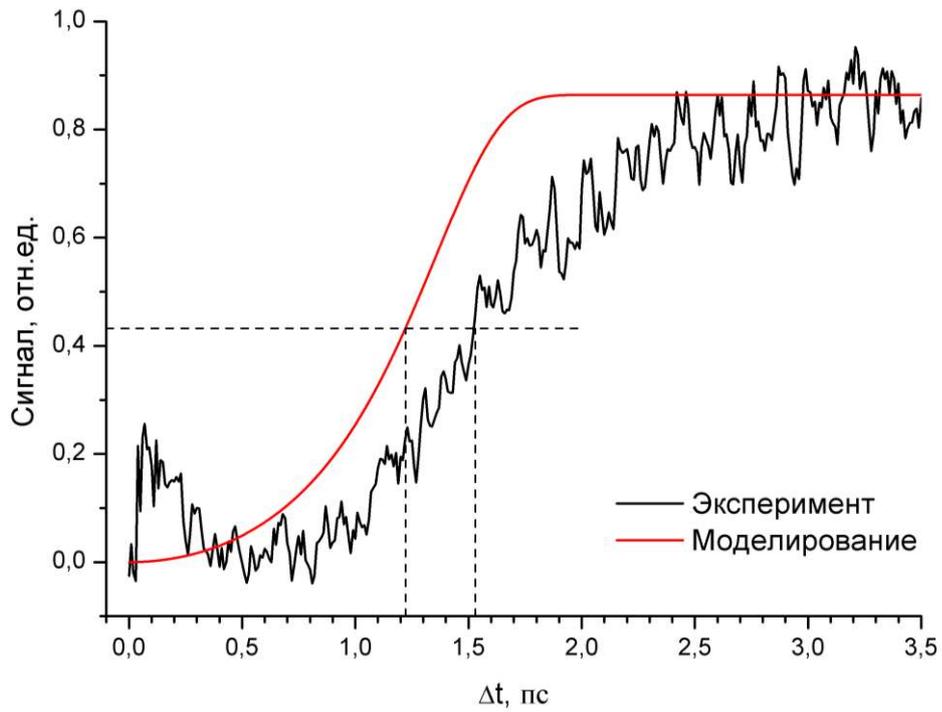
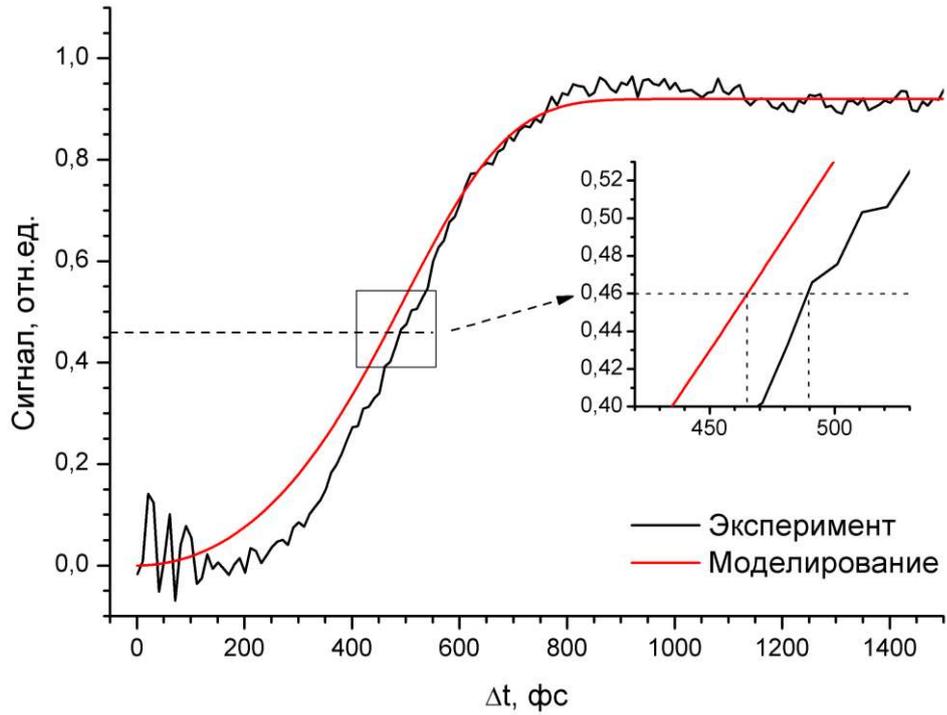
В работе [16] использовалась другая модель происходящих процессов, в которой считалось, что возбуждение происходит в согласии с принципом Франка-Кондона и никакой потери энергии нет. В этом случае авторы работы получили, что характерное время десорбции (т. е. такая задержка между импульсами, в результате которой величина сигнала достигает половины от ее величины при бесконечной задержке) равно примерно 200 и 500 фс для состояний бр $\Sigma$  и бр $\Pi$  соответственно. Из эксперимента же данные времена равны 500 и 1500 фс соответственно. В нашей модели различие (хотя и меньшее) наблюдается только для состояния бр $\Pi$ .



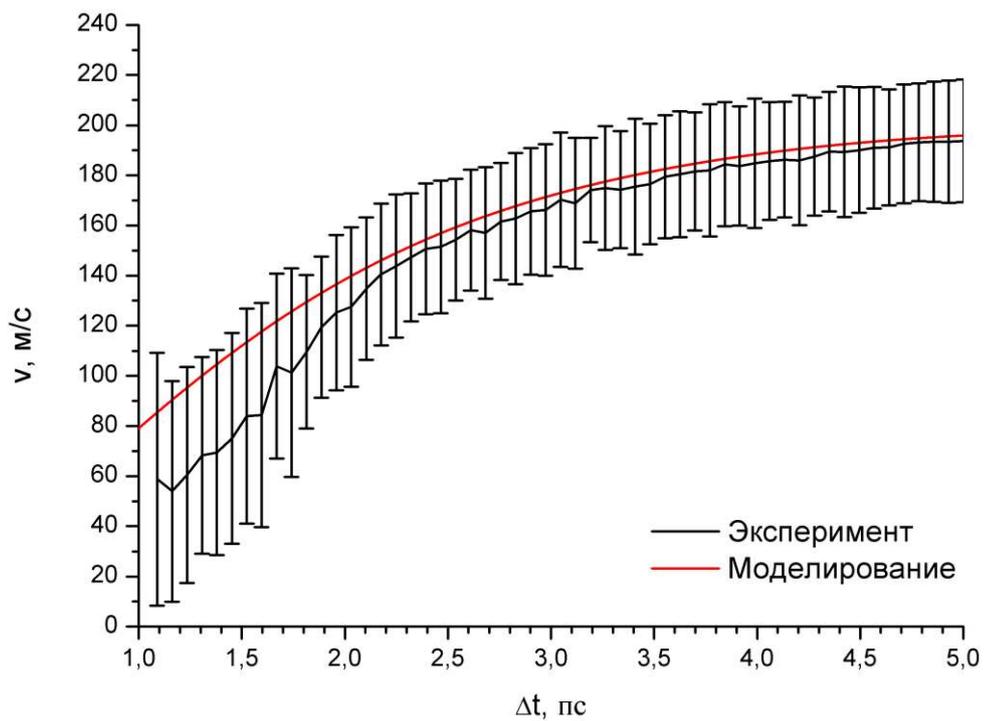
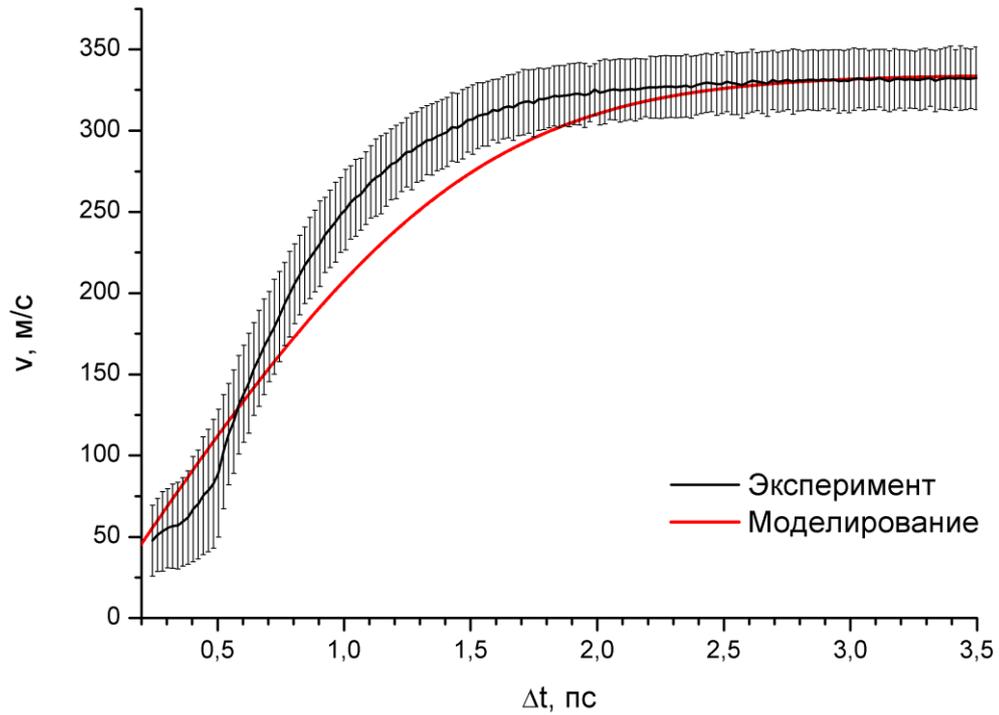
**Рисунок 26.** Результат моделирования эволюции волнового пакета в состоянии  $6p\Sigma$ . Синим обозначен потенциал, красным – волновой пакет, желтая линия – полная энергия.



**Рисунок 27.** Результат моделирования эволюции волнового пакета в состоянии брП. Синим обозначен потенциал, красным – волновой пакет, желтая линия – полная энергия.



**Рисунок 28.** Результаты моделирования количества образующихся ионов рубидия при различных задержках между лазерными импульсами, верхний график - промежуточное состояние бр $\Sigma$ , нижний - бр $\Pi$ .



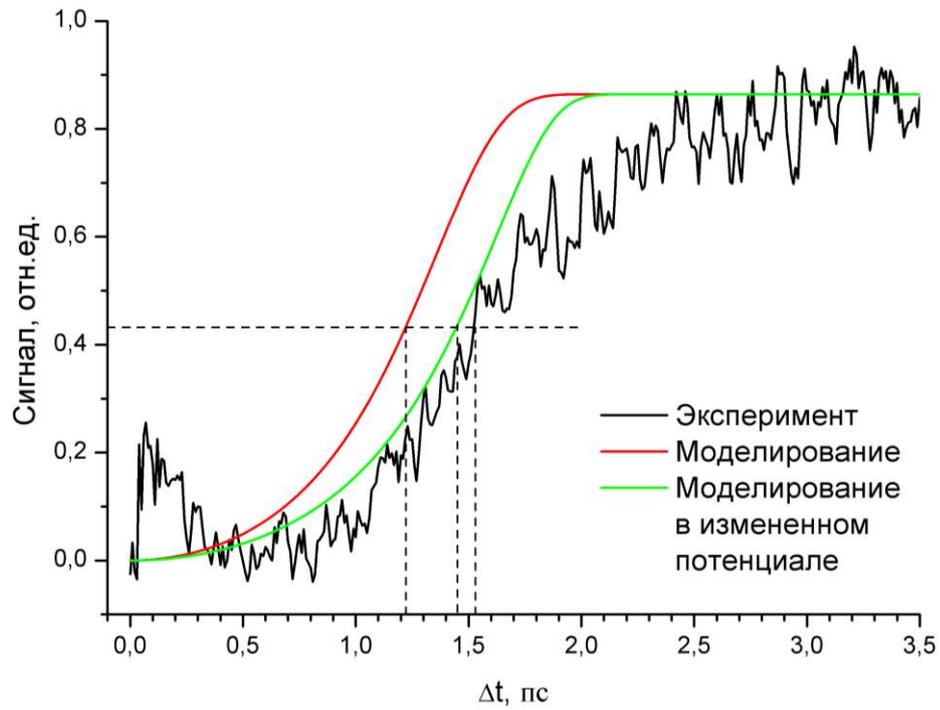
**Рисунок 29.** Результаты моделирования средней скорости образующихся ионов рубидия при различных задержках между лазерными импульсами, верхний график - промежуточное состояние бр $\Sigma$ , нижний - брП.

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 следующей функции:

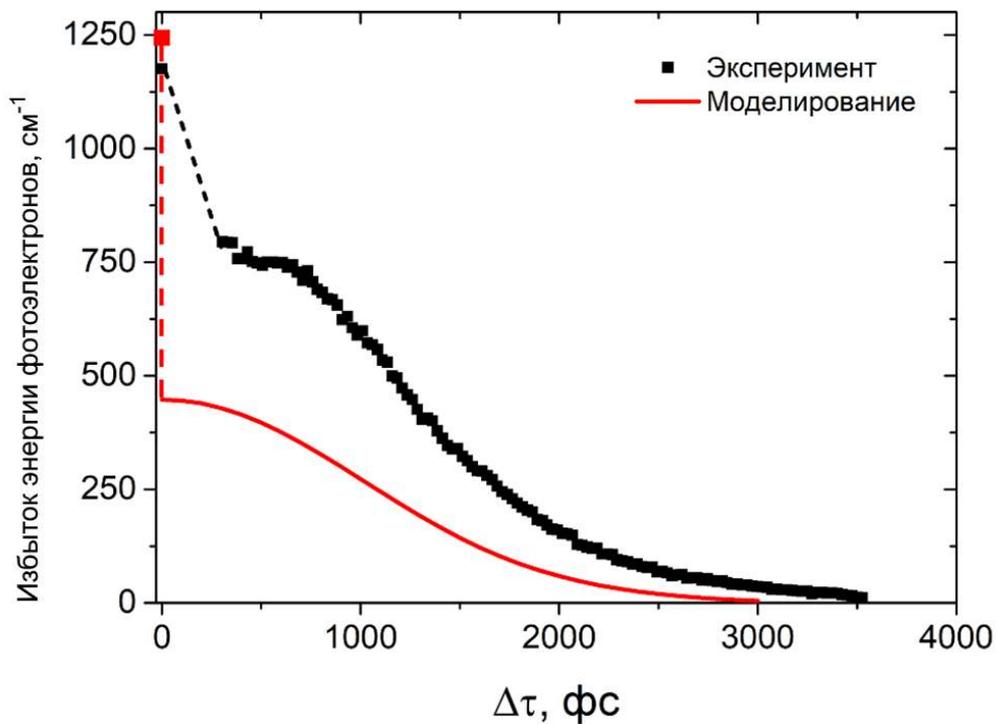
$$U(R) = y_0 + A \exp(-R/b). \quad (69)$$

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 на Рисунке 30. Видно, что достаточно небольшое изменение потенциала дало ощутимый эффект. Т. е. одной из возможных причин отличия результата и моделирования может быть неточность определения использованного потенциала, рассчитанного методами квантовой химии.

Кроме этого, был рассчитан спектр фотоэлектронов при длине волны 401 нм (Рисунок 31). Результаты моделирования в данном случае совпадают только качественно, но не количественно. Одно из объяснений данного результата – то, что мы использовали упрощенную модель взаимодействия рубидия и гелиевой наноклапты в начальный момент времени. Усложняя модель, можно добиться лучшего описания.



**Рисунок 30.** Результаты моделирования количества образующихся ионов рубидия при различных задержках между лазерными импульсами, в измененном и исходном потенциале, соответствующем состоянию брП.



**Рисунок 31.** Результаты расчета спектра фотоэлектронов при длине волны 401 нм.

#### 4.7. Заключение

В рамках данной работы построена модель процессов, определяющих протекание фотоиницируемой десорбции атомов рубидия с поверхности гелиевой нанок капли. На основании данной модели выполнено квантово-механическое моделирование динамики фотодесорбции. Для этого рассмотрено движение волнового пакета в электронных состояниях  $6r\Sigma$  и  $6r\Pi$ . Сравнение экспериментальных данных с результатами моделирования показало, что модель хорошо описывает экспериментальные данные для динамики фотодесорбции при возбуждении состояния  $6r\Sigma$  комплекса и удовлетворительно для состояния  $6r\Pi$ . 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.

Показано, что небольшая модификация потенциала взаимодействия атома рубидия с нанок каплей по сравнению с рассчитанным ранее методами квантовой химии существенно улучшает согласие между результатами моделирования и экспериментальными данными для состояния  $6r\Pi$ .

Также рассчитан спектр фотоэлектронов при возбуждении на длине волны 401 нм. Для энергии фотоэлектронов достигнуто лишь качественное совпадение результатов моделирования с экспериментальными данными.

## 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  $Ar \dots I^+ - I^-$ . Результаты моделирования показывают динамическую возможность самосборки структуры  $Ar^+ - I - I^-$ , содержащей ковалентно-связанный атом аргона, предложенной для объяснения экспериментальных данных по фотохимии Ван дер Ваальсовых комплексов  $Ar - I_2$ .
5. Построена модель внутримолекулярных процессов, происходящих во время фотоиницируемой десорбции атомов рубидия с поверхности гелиевой нанокapли.

6. Проведено квантово-механическое моделирование фемтосекундной динамики фотоиницируемой десорбции атомов рубидия с поверхности гелиевой нанокapли 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.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dantus M. Real-time femtosecond probing of “transition states” in chemical reactions / M. Dantus, M.J. Rosker, A.H. Zewail // *The Journal of Chemical Physics*. – 1987. – Vol. 87. – № 4. – P. 2395-2397.
2. 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.
3. Suzuki T. Non-adiabatic effects in chemistry revealed by time-resolved charged-particle imaging / T. Suzuki, B.J. Whitaker // *International Reviews in Physical Chemistry*. – 2001. – Vol. 20. – № 3. – P. 313-356.
4. 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.
5. 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.
6. MATLAB. version 7.10.0 (R2010a) / MATLAB. – Natick, Massachusetts: The MathWorks Inc., 2010.
7. 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.
8. Inc W.R. Mathematica / W.R. Inc. – Version 12.2. – Champaign, Illinois: Wolfram Research, Inc., 2020.
9. Burke M.L. Efficiency and mechanism of electronic predissociation of B state  $I_2$ -Ar / M.L. Burke, W. Klemperer // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – Vol. 98. – № 9. – P. 6642-6650.

10. Ar  $\cdots$  I<sub>2</sub>: A model system for complex dynamics / A. Buchachenko [et al.] // *International Reviews in Physical Chemistry*. – 2003. – Vol. 22. – № 1. – P. 153-202.
11. Lukashov S. The Iodine Molecule: Insights into Intra- and Intermolecular Perturbation in Diatomic Molecules / S. Lukashov, A. Petrov, A. Pravilov publisher: Springer. – Springer Nature, 2018.
12. 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.
13. Макаров Г.Н. Спектроскопия одиночных молекул и кластеров внутри нанокапелек гелия. Микроскопическое проявление сверхтекучести He<sup>4</sup> / Г.Н. Макаров // *Успехи физических наук*. – 2004. – Т. 174. – № 3. – С. 225-257.
14. Stienkemeier F. Spectroscopy and dynamics in helium nanodroplets / F. Stienkemeier, K.K. Lehmann // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. – 2006. – Vol. 39. – № 8. – P. R127-R166.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. Garraway B.M. Wave-packet dynamics: new physics and chemistry in femto-time / B.M. Garraway, K.-A. Suominen // *Reports on Progress in Physics*. – 1995. – Vol. 58. – № 4. – P. 365-419.

19. Rosker M.J. Femtosecond real-time probing of reactions. I. The technique / M.J. Rosker, M. Dantus, A.H. Zewail // *The Journal of Chemical Physics*. – 1988. – Vol. 89. – № 10. – P. 6113-6127.
20. Zewail A.H. Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond Using Ultrafast Lasers (Nobel Lecture) / A.H. Zewail // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2000. – Vol. 39. – № 15. – P. 2586-2631.
21. Femtosecond pump-probe photoelectron spectroscopy: Mapping of vibrational wave-packet motion / A. Assion [et al.] // *Physical Review A*. – 1996. – Vol. 54. – № 6. – P. R4605-R4608.
22. Dantus M. Femtosecond real-time probing of reactions. II. The dissociation reaction of ICN / M. Dantus, M.J. Rosker, A.H. Zewail // *The Journal of Chemical Physics*. – 1988. – Vol. 89. – № 10. – P. 6128-6140.
23. Rosker M.J. Femtosecond real-time dynamics of photofragment-trapping resonances on dissociative potential energy surfaces / M.J. Rosker, T.S. Rose, A.H. Zewail // *Chemical Physics Letters*. – 1988. – Vol. 146. – № 3. – P. 175-179.
24. Joly A.G. Femtosecond transient absorption spectroscopy of chromium hexacarbonyl in methanol: observation of initial excited states and carbon monoxide dissociation / A.G. Joly, K.A. Nelson // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1989. – Vol. 93. – № 8. – P. 2876-2878.
25. Dantus M. Femtosecond probing of molecular dynamics by mass-spectrometry in a molecular beam / M. Dantus, M.H.M. Janssen, A.H. Zewail // *Chemical Physics Letters*. – 1991. – Vol. 181. – № 4. – P. 281-287.
26. Roeterdink W.G. Velocity map imaging of femtosecond photodynamics in CF<sub>3</sub>I / W.G. Roeterdink, M.H.M. Janssen // *Chemical Physics Letters*. – 2001. – Vol. 345. – № 1. – P. 72-80.
27. Wiley W.C. Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution / W.C. Wiley, I.H. McLaren // *Review of Scientific Instruments*. – 1955. – Vol. 26. – № 12. – P. 1150-1157.

28. Zare R.N. Photoejection dynamics / R.N. Zare // *Molecular Photochemistry*. – 1972. – Vol. 4. – № 1. – P. 37.
29. Chandler D.W. Two-dimensional imaging of state-selected photodissociation products detected by multiphoton ionization / D.W. Chandler, P.L. Houston // *The Journal of Chemical Physics*. – 1987. – Vol. 87. – № 2. – P. 1445-1447.
30. Montgomery Smith L. Abel inversion using transform techniques / L. Montgomery Smith, D.R. Keefer, S.I. Sudharsanan // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. – 1988. – Vol. 39. – № 5. – P. 367-373.
31. 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.
32. Dick B. Inverting ion images without Abel inversion: maximum entropy reconstruction of velocity maps / B. Dick // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 16. – № 2. – P. 570-580.
33. Fathoni M.F. Comparison between Euler, Heun, Runge-Kutta and Adams-Bashforth-Moulton integration methods in the particle dynamic simulation / M.F. Fathoni, A.I. Wuryandari // *2015 4th International Conference on Interactive Digital Media (ICIDM) 2015 4th International Conference on Interactive Digital Media (ICIDM)*. – 2015. – P. 1-7.
34. Eyring H. On Simple Gas Reactions / H. Eyring, M. Polanyi // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 2013. – Vol. 227. – № 11. – P. 1221-1246.
35. Schrödinger E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules / E. Schrödinger // *Physical Review*. – 1926. – Vol. 28. – № 6. – P. 1049-1070.
36. A comparison of different propagation schemes for the time dependent Schrödinger equation / C. Leforestier [et al.] // *Journal of Computational Physics*. – 1991. – Vol. 94. – № 1. – P. 59-80.
37. Askar A. Explicit integration method for the time-dependent Schrodinger equation for collision problems / A. Askar, A.S. Cakmak // *The Journal of Chemical Physics*. – 1978. – Vol. 68. – № 6. – P. 2794-2798.

38. Strang G. On the Construction and Comparison of Difference Schemes / G. Strang // *SIAM Journal on Numerical Analysis*. – 1968. – Vol. 5. – № 3. – P. 506-517.
39. Brigham E.O. *The Fast Fourier Transform* / E.O. Brigham. – Englewood Cliffs: Prentice-Hall, Inc, 1974.
40. Tal-Ezer H. An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation / H. Tal-Ezer, R. Kosloff // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984. – Vol. 81. – № 9. – P. 3967-3971.
41. Franck J. Elementary processes of photochemical reactions / J. Franck, E.G. Dymond // *Transactions of the Faraday Society*. – 1926. – Vol. 21. – № February. – P. 536-542.
42. Condon E. A Theory of Intensity Distribution in Band Systems / E. Condon // *Physical Review*. – 1926. – Vol. 28. – № 6. – P. 1182-1201.
43. Tannor D.J. *Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective* / D.J. Tannor. – Sausalito, CA USA: University Science Books, 2007.
44. Brand J.C.D. Multiphoton Spectra and States of Halogens / J.C.D. Brand, A.R. Hoy // *Applied Spectroscopy Reviews*. – 1987. – Vol. 23. – № 3-4. – P. 285-328.
45. Vibrationally resolved excitation functions for direct ion-pair ( $I^+ + I^-$ ) formation from photodissociation of  $I_2$  / A. Kvaran [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 1991. – Vol. 179. – № 3. – P. 263-267.
46. The resonance enhanced (2+1) multiphoton ionization spectrum of  $I_2$  / R.J. Donovan [et al.] // *Chemical Physics*. – 1992. – Vol. 164. – № 3. – P. 439-450.
47. The vacuum ultraviolet laser excitation spectra for free ion-pair ( $X^+ + Y^-$ ) formation from jet-cooled  $I_2$  and  $ICl$  / K.P. Lawley [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2002. – Vol. 4. – № 8. – P. 1412-1418.
48. A re-analysis of the vacuum ultraviolet absorption spectrum of  $I_2$ ,  $Br_2$ , and  $ICl$  using ionization energies determined from their ZEKE-PFI photoelectron spectra

- / T. Ridley [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2002. – Vol. 4. – № 8. – P. 1398-1411.
49. Bowman R.M. Femtosecond transition-state spectroscopy of iodine: From strongly bound to repulsive surface dynamics / R.M. Bowman, M. Dantus, A.H. Zewail // *Chemical Physics Letters*. – 1989. – Vol. 161. – № 4. – P. 297-302.
50. Zhong D. Femtosecond Real-Time Probing of Reactions. 23. Studies of Temporal, Velocity, Angular, and State Dynamics from Transition States to Final Products by Femtosecond-Resolved Mass Spectrometry / D. Zhong, A.H. Zewail // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1998. – Vol. 102. – № 23. – P. 4031-4058.
51. Фемтосекундная колебательная динамика ядер в молекуле  $I_2$  в электронно-возбуждённом состоянии / О. М. Саркисов [и др.] // *Известия Академии Наук. Серия Химическая*. – 1996. – Т. 3. – С. 594-600.
52. Femtosecond time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering for the simultaneous study of ultrafast ground and excited state dynamics: iodine vapour / M. Schmitt [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 1997. – Vol. 270. – № 1. – P. 9-15.
53. Femtosecond photodissociation dynamics of  $I_2$  studied by ion imaging / J.J. Larsen [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 1998. – Vol. 109. – № 20. – P. 8857-8863.
54. Experimental demonstration of the coherent control of the molecular iodine vibrational dynamics by chirped femtosecond light pulses / V.V. Lozovoy [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 1998. – Vol. 284. – № 3. – P. 221-229.
55. Femtosecond temporal spectroscopy and direct inversion to the potential: Application to iodine / M. Gruebele [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 1990. – Vol. 166. – № 5. – P. 459-469.
56. В. В. Лозовой. Численное моделирование классического фемтосекундного эксперимента накачка-зондирование / В. В. Лозовой, О. М. Саркисов, С. Я. Уманский // *Химическая Физика*. – 1995. – Т. 14. – С. 83-94.

57. Role of ion-pair states in the predissociation dynamics of Rydberg states of molecular iodine / J. von Vangerow [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – Vol. 18. – № 28. – P. 18896-18904.
58. 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.
59. Landau L.D. *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory* / L.D. Landau, E.M. Lifshitz. – Third Edition. – Pergamon Press, 1977.
60. Vibronic coupling between Rydberg and ion-pair states of  $I_2$  investigated by (2+1) resonance enhanced multiphoton ionization spectroscopy / K.P. Lawley [et al.] // *Chemical Physics*. – 1995. – Vol. 197. – № 1. – P. 37-50.
61. A stable argon compound / L. Khriachtchev [et al.] // *Nature*. – 2000. – Vol. 406. – № 6798. – P. 874-876.
62. Formation and characterization of neutral krypton and xenon hydrides in low-temperature matrices / J. Lundell [et al.] // *Low Temperature Physics*. – 2000. – Vol. 26. – № 9. – P. 680-690.
63. A Chemical Compound Formed from Water and Xenon:  $HXeOH$  / M. Pettersson [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – Vol. 121. – № 50. – P. 11904-11905.
64. Pettersson M. Neutral rare-gas containing charge-transfer molecules in solid matrices. I.  $HXeCl$ ,  $HXeBr$ ,  $HXeI$ , and  $HKrCl$  in Kr and Xe / M. Pettersson, J. Lundell, M. Räsänen // *The Journal of Chemical Physics*. – 1995. – Vol. 102. – № 16. – P. 6423-6431.
65. Cohen A. First compounds with argon–carbon and argon–silicon chemical bonds / A. Cohen, J. Lundell, R.B. Gerber // *The Journal of Chemical Physics*. – 2003. – Vol. 119. – № 13. – P. 6415-6417.
66. Matrix-Isolation and ab Initio Study of  $HNgCCF$  and  $HCCNgF$  Molecules ( $Ng = Ar, Kr, \text{ and } Xe$ ) / L. Khriachtchev [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2010. – Vol. 114. – № 12. – P. 4181-4187.

67. Noble-Gas-Inserted Fluoro(sulphido)boron (FN<sub>g</sub>BS, N<sub>g</sub> = Ar, Kr, and Xe): A Theoretical Prediction / A. Ghosh [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – Vol. 119. – № 22. – P. 5732-5741.
68. Naumkin F.Y. Binding in the Ar–I<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) Complex: A Challenge for Theory and Experiment / F.Y. Naumkin // *ChemPhysChem*. – 2001. – Vol. 2. – № 2. – P. 121-125.
69. Accurate measurement of the T-shaped and linear Ar⋯I<sub>2</sub>(X, v''=0) binding energies using vibronic-specific I<sub>2</sub>(B, v) fragment velocity-map imaging / J. Wei [et al.] // *Chemical Physics*. – 2012. – Vol. 399. – P. 172-179.
70. Rohrbacher A. The Dynamics of Noble Gas—Halogen Molecules and Clusters / A. Rohrbacher, N. Halberstadt, K.C. Janda // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 2000. – Vol. 51. – № 1. – P. 405-433.
71. Electronic predissociation in rare gas–dihalogen complexes / N. Zeigler [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2020. – Vol. 152. – № 9. – P. 094303.
72. Дозморов Н.В. Автоматизированная установка для измерения спектральных зависимостей масс-спектра и карт скоростей фотофрагментов / Н.В. Дозморов, А.С. Богомолов, А.В. Бакланов // *Приборы И Техника Эксперимента*. – 2019. – № 4.
73. Self-assembling of the neutral intermediate with chemically bound argon in photoexcited van der Waals complex Ar–I<sub>2</sub> / A.S. Bogomolov [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2021. – Vol. 155. – № 12. – P. 124308.
74. Cockett M.C.R. The spectroscopy of the Rydberg and ionic states of the I<sub>2</sub>–Ar van der Waals complex / M.C.R. Cockett // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 1998. – Vol. 97. – № 1. – P. 171-190.
75. Аналитические потенциальные поверхности и адиабатические матричные элементы взаимодействия электронных состояний системы атом инертного газа-молекула галогена. Ионно-парные состояния / Т.В. Щербуль [и др.] // *Журнал Физической Химии*. – 2003. – Т. 77. – № 4.
76. Pardo A. Accurate potentials for X <sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>, A <sup>3</sup>Π<sub>1</sub> and B <sup>3</sup>Π<sub>0</sub><sup>+</sup> states of <sup>135</sup>Cl from experimental data / A. Pardo, J.J. Camacho, J.M.L. Poyato // *Journal of the*

- Chemical Society, Faraday Transactions. – 1991. – Vol. 87. – № 16. – P. 2529-2537.
77. Characterization of the  $I_2^-$  anion ground state using conventional and femtosecond photoelectron spectroscopy / M.T. Zanni [et al.] // The Journal of Chemical Physics. – 1997. – Vol. 107. – № 19. – P. 7613-7619.
78. Photodissociation dynamics of the triiodide anion ( $I_3^-$ ) / H. Choi [et al.] // The Journal of Chemical Physics. – 2000. – Vol. 113. – № 6. – P. 2255-2262.
79. Toennies J.P. Superfluid Helium Droplets: A Uniquely Cold Nanomatrix for Molecules and Molecular Complexes / J.P. Toennies, A.F. Vilesov // Angewandte Chemie International Edition. – 2004. – Vol. 43. – № 20. – P. 2622-2648.
80. Rotationally Resolved Spectroscopy of  $F_6$  in Liquid Helium Clusters: A Molecular Probe of Cluster Temperature / M. Hartmann [et al.] // Physical Review Letters. – 1995. – Vol. 75. – № 8. – P. 1566-1569.
81. Grebenev S. Superfluidity Within a Small Helium-4 Cluster: The Microscopic Andronikashvili Experiment / S. Grebenev, J.P. Toennies, A.F. Vilesov // Science. – 1998. – Vol. 279. – № 5359. – P. 2083-2086.
82. Harms J. Density of superfluid helium droplets / J. Harms, J.P. Toennies, F. Dalfovo // Physical Review B. – 1998. – Vol. 58. – № 6. – P. 3341-3350.
83. Desorption Dynamics of Heavy Alkali Metal Atoms (Rb, Cs) Off the Surface of Helium Nanodroplets / J. von Vangerow [et al.] // The Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – Vol. 118. – № 33. – P. 6604-6614.
84. Ancilotto F. Physics of solvation / F. Ancilotto, P.B. Lerner, M.W. Cole // Journal of Low Temperature Physics. – 1995. – Vol. 101. – № 5. – P. 1123-1146.
85. Wave Packet Dynamics in Triplet States of  $Na_2$  Attached to Helium Nanodroplets / P. Claas [et al.] // The Journal of Physical Chemistry A. – 2007. – Vol. 111. – № 31. – P. 7537-7541.
86. Spectroscopy of triplet states of  $Rb_2$  by femtosecond pump-probe photoionization of doped helium nanodroplets / M. Mudrich [et al.] // Physical Review A. – 2009. – Vol. 80. – № 4. – P. 042512.

87. Formation Times of RbHe Exciplexes on the Surface of Superfluid versus Normal Fluid Helium Nanodroplets / G. Droppelmann [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2004. – Vol. 93. – № 2. – P. 023402.
88. Light-induced collapse of metastable magnesium complexes formed in helium nanodroplets / A. Przystawik [et al.] // *Physical Review A*. – 2008. – Vol. 78. – № 2. – P. 021202.
89. Impulsive Laser Induced Alignment of Molecules Dissolved in Helium Nanodroplets / D. Pentlehner [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2013. – Vol. 110. – № 9. – P. 093002.
90. Time-resolved studies on the collapse of magnesium atom foam in helium nanodroplets / S. Göde [et al.] // *New Journal of Physics*. – 2013. – Vol. 15. – № 1. – P. 015026.
91. Imaging Excited-State Dynamics of Doped He Nanodroplets in Real-Time / J. von Vangerow [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2017. – Vol. 8. – № 1. – P. 307-312.
92. Loginov E. Unusual Rydberg System Consisting of a Positively Charged Helium Nanodroplet with an Orbiting Electron / E. Loginov, M. Drabbels // *Physical Review Letters*. – 2011. – Vol. 106. – № 8. – P. 083401.
93. Spectroscopy of alkali atoms (Li, Na, K) attached to large helium clusters / F. Stienkemeier [et al.] // *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*. – 1996. – Vol. 38. – № 3. – P. 253-263.
94. 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.
95. Quantum dynamics of Rb atoms desorbing off the surface of He nanodroplets / N.V. Dozmorov [et al.] // *Physical Review A*. – 2018. – Vol. 98. – № 4. – P. 043403.