

Vliv zářivých přechodů na fragmentaci Kr_4 a Xe_4 a jejich postradiační dynamika

Datum:

7.12.2011

Zpracoval:

Tomáš Janča

Vedoucí práce:

Doc. Ing. Ivan Janeček, CSc.

Obsah

- Úvod
- Multiškálový model
- Zářivé přechody + výsledky
- Postradiační dynamika + výsledky
- Závěr
- Výhledy

Úvod

- Předchozí cíl: studium fragmentace iontových tetramerů Ar , Kr , Xe po náhlé ionizaci (snaha o nalezení modelu dávajícího výsledky korespondující s reálným exp.)
- Výpočetní metody:
 - B-O aproximace → hemikvantová dynamika
 - Mean field s quenchingem
- Interakční model: DIM + SO + ID-ID
- Výsledky předchozího studia: Kr_4 a Xe_4 téměř nefragmentovaly a skončily v metastabilním stavu
- → příprava odhadu fragmentace z metastabilních stavů zářivými přechody

Multiškálový model

- Rozšíření stávajícího modelu o započtení vlivu zářivých přechodů
- Myšlenka: klastr v metastabilním stavu vyzáří fotony → systém se dostane na nižší energetickou hladinu → fragmentace

- Schematicky:



- Postup:
 1. simulace dostatečně dlouhé doby preradiační (temné) dynamiky – získání vzorku metastabilních konfigurací
 2. výpočet rychlostí vertikálních zářivých přechodů na nižší elektron. hladiny (paralelní procesy, reálně μs škála)
 3. a) analýza teoretické velikosti nabitého fragmentu na základě bilance energie
b) simulace dostatečně dlouhé postradiační dynamiky ($200 ps$) – určení velikosti nabitého fragmentu na základě vzdálenostního kritéria
 4. spojení výstupů 1.– 3. prostřednictvím Multiškálového modelu

Multiškálový model - zářivé přechody

- Ukázalo se, že molekulární systémy mohou po počáteční excitaci „uvíznout“ na dlouhou dobu v excitovaných elektronových stavech
- → po rychlé fázi temné dynamiky se předpokládá podstatná role pomalých zářivých rozpadů (emise fotonů)
- Po simulaci prerad. dynamiky skončí systém v jednom z vyšších el. stavů
→ v rámci zářivých přechodů se počítá pravděpodobnost přechodu na ostatní el. hladiny

- Obsazovací čísla stavů, n_I a n_J , pro $n_I(0) = n_{I0}$ a $n_J(0) = 0$ jsou

$$n_J(t) = n_{I0}(1 - e^{-\Gamma t})\Gamma_{IJ}/\Gamma, \quad n_I(t) = n_{I0}e^{-\Gamma t}, \quad \text{kde } \Gamma = \sum_{K=1}^{I-1} \Gamma_{IK}$$

- Pro zářivý přechod ze stavu I do nižšího stavu J byly použity přechodové hodnoty prvního řádu:

$$\Gamma_{IJ} = \frac{1}{3\pi\epsilon_0\hbar^4c^3} (E_I - E_J)^3 |\mu_{IJ}|^2, \quad \text{kde } \mu_{IJ} \dots \text{přechodové dipólové momenty}$$

Zastoupení nabitých fragmentů z Multiškálového modelu

Zastoupení určená velikostí nabitých fragmentů byla získána na základě:

- bilance energie po zářivém přechodu (hodnoty vlevo)
- vzdálenostního kritéria z finálního stavu po 200ps MD (hodnota v závorce)

počáteční elektronová hladina	zářivý rozpad					
	$1\mu s$		$10\mu s$		$\infty\mu s$	
	Rg ⁺	Rg ₂ ⁺	Rg ⁺	Rg ₂ ⁺	Rg ⁺	Rg ₂ ⁺
KRYPTON						
9	29 (17)	23 (34)	52 (26)	47 (69)	53 (26)	47 (70)
10	35 (30)	12 (15)	77 (67)	22 (28)	78 (68)	22 (28)
11	44 (43)	33 (33)	86 (84)	13 (14)	88 (86)	12 (13)
12	38 (38)	52 (52)	71 (71)	27 (27)	82 (82)	18 (18)
XENON						
9	1 (0)	86 (83)	1 (0)	99 (96)	1 (0)	99 (96)
10	9 (8)	53 (52)	11 (9)	89 (87)	11 (9)	89 (88)
11	22 (18)	39 (41)	28 (21)	72 (75)	28 (21)	72 (75)
12	75 (72)	7 (9)	92 (88)	8 (11)	92 (88)	8 (11)

Postradiační dynamika

- Pro příslušný elektronový stav po zářivém rozpadu navazuje dodatečná analýza fragmentů (postradiační dynamikou jader)
- Pro tuto analýzu uvažovány dva přístupy:
 - *dodatečná 200ps simulace „temné“ dynamiky z počátečního elektronového stavu v souladu s tím, který byl dosažen po emisi fotonu (tyto stavy byly „váženy“ obsazovacími čísly)*
 - *energetická analýza systému po zářivém přechodu za předpokladu, že bude systém fragmentovat skrze nejvyšší energeticky otevřený kanál (výpočetně nenáročné)*
- Oba přístupy vedou téměř ke shodným výsledkům v rámci Multiškálového modelu (viz předchozí tabulka)
- Určité rozdíly (shodu) je možné objasnit na základě analýzy MD simulací postradiační dynamiky jader (viz následující tabulky)

Výsledky analýzy postradiační dynamiky

- Zastoupení nabitých fragmentů pro Kr_4 ; „počáteční“ hladiny L09 a L10

hladina	P / $1\mu s$	Kr^+			Kr_2^+			Kr_3^+			Kr_4^+		
		EA	MD	asym	EA	MD	asym	EA	MD	asym	EA	MD	asym
9 do													
1	0,184	7	7	7	93	93	93	0	0	0	0	0	0
2	0,074	7	7	7	93	93	93	0	0	0	0	0	0
3	0,033	9	9	9	91	91	91	0	0	0	0	0	0
4	0,346	9	9	9	91	64	65	0	27	26	0	0	0
5	0,111	38	38	38	62	61	61	0	1	1	0	0	0
6	0,220	39	39	39	61	61	61	0	0	0	0	0	0
7	2,935	22	22	22	78	75	76,5	0	3	1,5	0	0	0
8	0,298	72	72	71,5	28	28	28,5	0	0	0	0	0	0
10 do													
1	0,139	3	3	3	97	97	97	0	0	0	0	0	0
2	0,040	4	4	4	96	96	96	0	0	0	0	0	0
3	0,006	5	4	4	95	95	95	0	1	1	0	0	0
4	0,264	8	8	8	92	46	47	0	46	45	0	0	0
5	0,065	97	96	96	3	4	4	0	0	0	0	0	0
6	0,000	99	99	99	1	1	1	0	0	0	0	0	0
7	2,063	77	75	75	23	25	25	0	0	0	0	0	0
8	0,792	96	95	95	4	5	5	0	0	0	0	0	0

P / $1\mu s$... střední hodnoty pravděpodobnosti přechodu za $1\mu s$

Výsledky analýzy postradiační dynamiky

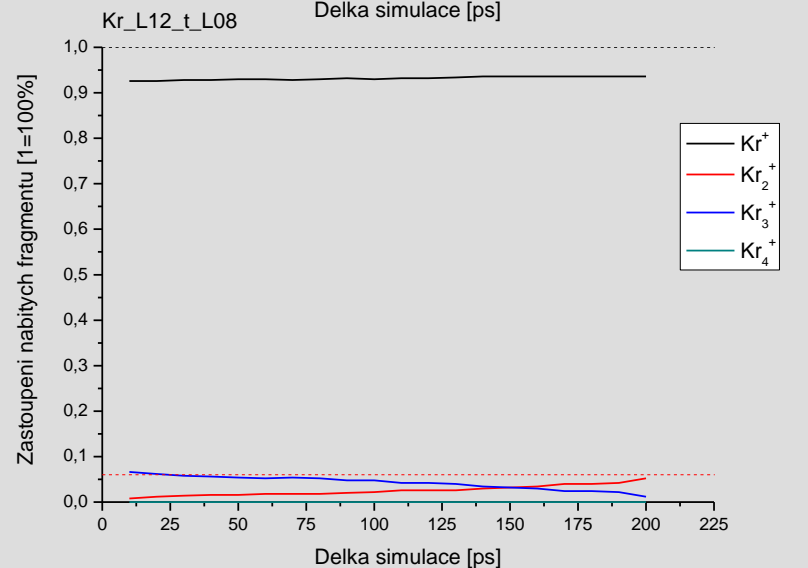
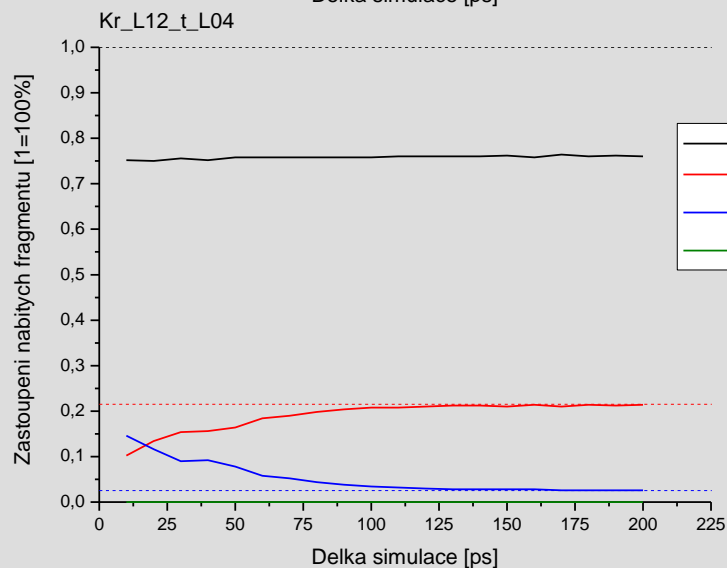
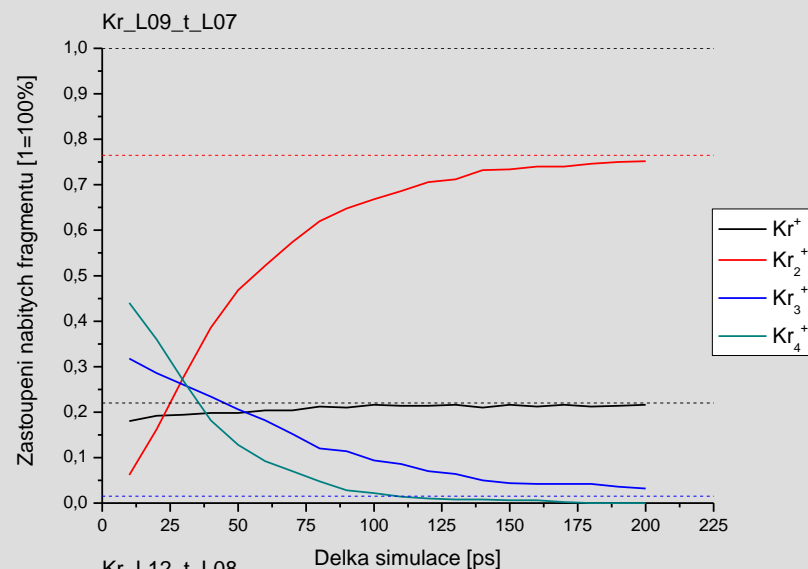
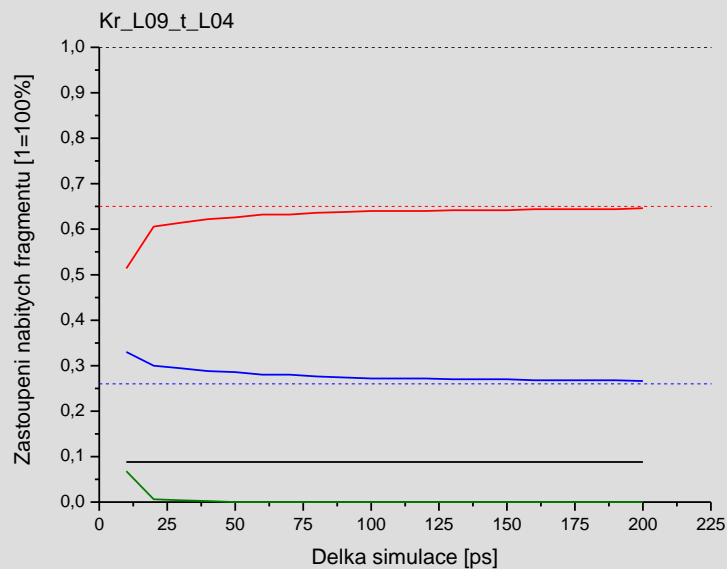
- Zastoupení nabitých fragmentů pro Kr_4 ; „počáteční“ hladiny L11 a L12

hladina	P / $1\mu s$	Kr^+			Kr_2^+			Kr_3^+			Kr_4^+		
		EA	MD	asym	EA	MD	asym	EA	MD	asym	EA	MD	asym
11 do													
1	0,079	2	2	2	98	98	98	0	0	0	0	0	0
2	0,038	2	2	2	98	98	98	0	0	0	0	0	0
3	0,035	13	12	12	87	88	88	0	0	0	0	0	0
4	0,100	55	54	54	45	28	29	0	18	17	0	0	0
5	0,018	90	90	90	10	9	10	0	1	0	0	0	0
6	0,000	96	96	96	4	4	4	0	0	0	0	0	0
7	0,613	93	92	92	7	8	8	0	0	0	0	0	0
8	-28,357	96	95	95,5	4	4	4	0	1	0,5	0	0	0
12 do													
1	0,249	4	4	4	96	96	96	0	0	0	0	0	0
2	0,064	5	5	5	95	95	95	0	0	0	0	0	0
3	0,050	34	28	28	66	72	72	0	0	0	0	0	0
4	0,007	76	76	76	24	21	21,5	0	3	2,5	0	0	0
5	0,002	87	87	87	13	10	11	0	3	2	0	0	0
6	0,000	96	96	96	4	4	4	0	0	0	0	0	0
7	0,056	97	96	96	3	4	4	0	0	0	0	0	0
8	3,265	95	94	94	5	5	6	0	1	0	0	0	0

P / $1\mu s$... střední hodnoty pravděpodobnosti přechodu za $1\mu s$

Výsledky analýzy postradiační dynamiky

- Čas. závislosti zastoupení nabitých fragmentů pro Kr_4 ; vybrané hladiny



Výsledky analýzy postradiační dynamiky

- Zastoupení nabitých fragmentů pro Xe_4^+ ; „počáteční“ hladiny L09 a L10

hladina	P / $1\mu s$	Xe^+			Xe_2^+			Xe_3^+			Xe_4^+		
		EA	MD	asym	EA	MD	asym	EA	MD	asym	EA	MD	asym
9 do													
1	0,558	0	0	0	82	80	80,5	18	20	19,5	0	0	0
2	0,616	0	0	0	97	97	97	3	3	3	0	0	0
3	0,069	0	0	0	99	99	99	1	1	1	0	0	0
4	0,195	0	0	0	99	99	99	1	1	1	0	0	0
5	0,214	0	0	0	99	85	87	1	1	1	0	14	12
6	1,196	0	0	0	100	98	99	0	1	1	0	1	0
7	10,700	0	0	0	100	98	99,5	0	1	0,5	0	1	0
8	0,870	1	0	0	99	93	95	0	3	2	0	4	3
10 do													
1	0,080	0	0	0	96	95	95	4	5	5	0	0	0
2	0,024	0	0	0	100	99	99	0	1	1	0	0	0
3	0,100	0	0	0	100	100	100	0	0	0	0	0	0
4	0,130	0	0	0	100	97	98	0	3	2	0	0	0
5	0,665	7	7	7	93	85	86	0	1	1	0	7	6
6	0,491	12	12	12	88	86	88	0	1	0	0	1	0
7	0,347	10	10	10	90	90	90	0	0	0	0	0	0
8	4,846	11	10	10	89	87	89	0	2	1	0	1	0

P / $1\mu s$... střední hodnoty pravděpodobnosti přechodu za $1\mu s$

Výsledky analýzy postradiační dynamiky

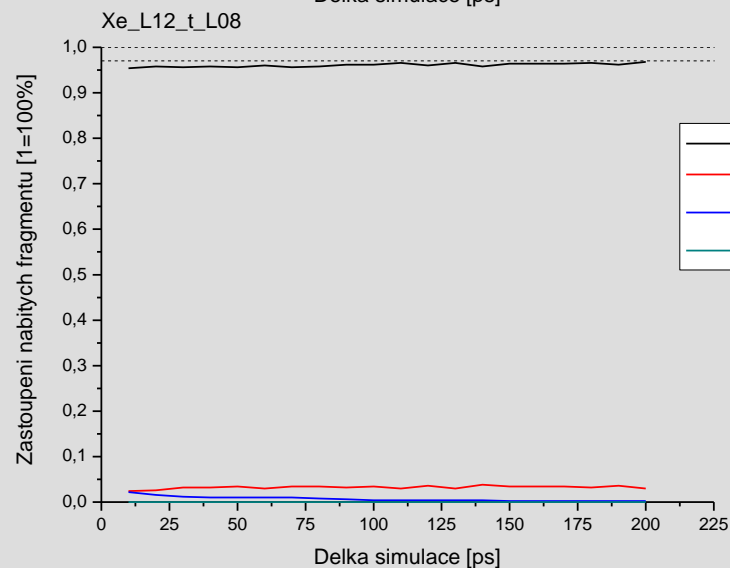
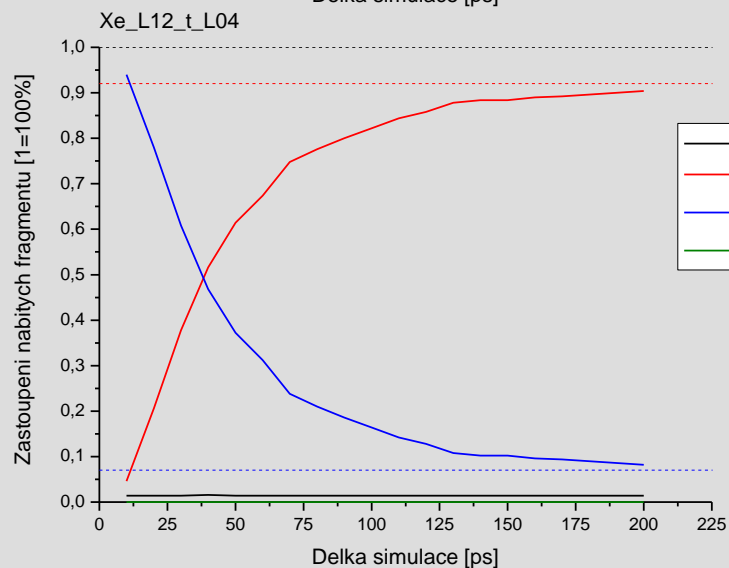
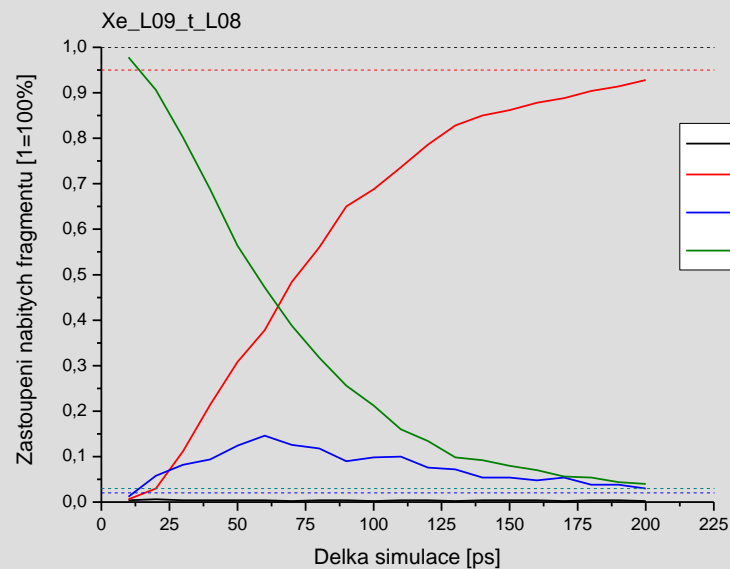
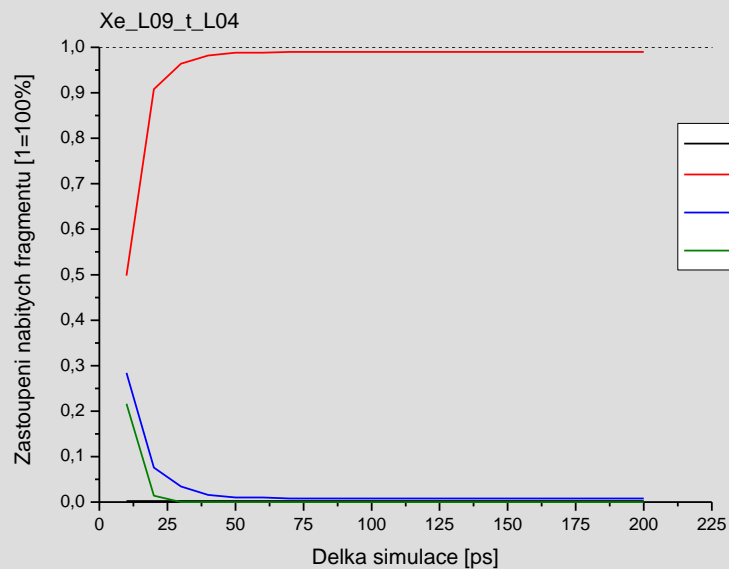
- Zastoupení nabitých fragmentů pro Xe_4^+ ; „počáteční“ hladiny L11 a L12

hladina	P / $1\mu s$	Xe^+			Xe_2^+			Xe_3^+			Xe_4^+		
		EA	MD	asym	EA	MD	asym	EA	MD	asym	EA	MD	asym
11 do													
1	0,087	0	0	0	98	98	99	2	2	1	0	0	0
2	0,043	0	0	0	99	99	99	1	1	1	0	0	0
3	0,124	0	0	0	100	100	100	0	0	0	0	0	0
4	0,164	0	0	0	100	97	98,5	0	3	1,5	0	0	0
5	0,419	17	16	16	83	79	81	0	2	1	0	3	2
6	0,304	25	25	25	75	73	74	0	1	1	0	1	0
7	0,861	22	21	21	78	77	78	0	1	1	0	1	0
8	4,352	24	24	24	76	72	74	0	2	1	0	2	1
12 do													
1	0,090	1	1	1	99	99	99	0	0	0	0	0	0
2	0,068	1	1	1	99	99	99	0	0	0	0	0	0
3	0,096	1	1	1	99	96	97	0	3	2	0	0	0
4	0,476	1	1	1	99	91	92	0	8	7	0	0	0
5	0,503	77	75	76	23	24	24	0	1	0	0	0	0
6	0,000	99	99	99	1	1	1	0	0	0	0	0	0
7	1,261	96	95	95	4	5	5	0	0	0	0	0	0
8	9,412	97	97	97	3	3	3	0	0	0	0	0	0

P / $1\mu s$... střední hodnoty pravděpodobnosti přechodu za $1\mu s$

Výsledky analýzy postradiační dynamiky

- Čas. závislosti zastoupení nabitých fragmentů pro Xe_4 ; vybrané hladiny



Závěr

- Zahrnutí zářivých přechodů hraje při popisu dynamiky klastrů těžších plynů podstatnou roli
- Multiškálový model poprvé umožňuje brát v úvahu metastabilní stavy s životností řádově od desítek **ps** po **μ s** (velký rozsah řádů)
- U tetramerů *Kr* a *Xe* poprvé dosažena alespoň kvantitativní shoda s reálným experimentem (dominance nab. monomerů), trimery – viz předešlý článek [1]
- Po přechodu na některé hladiny – existence bariéry spolu s nedostatkem energie k překonání – možnost tunelování bariéry (pravděpodobně správnější hodnota z EA)

Výhledy

- Výpočet luminiscenčního spektra emitovaného rozpadajícími se fragmenty – dobrý test současného přístupu (ačkoli exp. data nejsou prozatím k dispozici)
- Započtení časového vzorkování do výpočtu či ověření vlivu na výstupní data
- Započtení zářivých přechodů na všechny nižší hladiny
- Započtení nezářivých přechodů jako paralelního kanálu k zářivým přechodům
- Rozšíření balíku Multiškálového modelu pro větší klastry

Děkuji za pozornost

Zdroje

- [1] **JANEČEK, Ivan, et al.** *J. Chem. Phys.* 2006, volume 125, article no. 104315.
JANEČEK, Ivan, et al. *J. Chem. Phys.* 2009, volume 131, article no. 114306.
- [2] **JANEČEK, Ivan, et al.** *Multiscale non-adiabatic dynamics with radiative decay.*
- [3] **JANEČEK, Ivan** – osobní konzultace