

ДИНАМИКА РАЗЛЕТА МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ В ИНТЕНСИВНОМ ПОЛЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А. В. Бибиков^{a*}, *С. Н. Юдин*^a, *М. М. Попова*^a, *М. Д. Киселев*^{a,b,c},

А. Н. Грум-Гржимайло^{a,c}, *Е. В. Грызлова*^a

^a *Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д. В. Скобельцына,
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия*

^b *Лаборатория моделирования квантовых процессов,
Тихоокеанский государственный университет
680035, Хабаровск, Россия*

^c *Физический факультет,
Университет ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 16 мая 2024 г.,
после переработки 16 мая 2024 г.
Принята к публикации 10 сентября 2024 г.

В связи с развитием источников интенсивного высокочастотного излучения и совершенствованием техник детектирования заряженных фрагментов стали возможны эксперименты по кратной ионизации внутренних молекулярных оболочек, когда на совпадения регистрируются импульсы и заряды продуктов фрагментации. В данной работе исследована динамика разлета фрагментов молекулы воды, возникающих в результате взаимодействия с интенсивным излучением рентгеновского диапазона. Рассчитано распределение ионов кислорода по зарядам, построены диаграммы Ньютона для фрагментов — протонов и иона кислорода — при различных зарядовых состояниях последнего, определена высвобожденная кинетическая энергия. Расчеты выполнялись с использованием оригинального кода [1] для параметров, приближенных к эксперименту [2], реализованному в 2021 г. на EuXFEL.

DOI: 10.31857/S0044451024120010

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования молекулы воды, ввиду ее распространенности во Вселенной и значимости для биологии, представляют область особого практического интереса для физики взаимодействия небольших квантовых объектов с излучением. Знание эволюции молекулы воды, доли образовавшихся ионов и радикалов в ионизирующем электромагнитном поле критически важно для таких приложений, как изучение радиационных повреждений в экспериментах по дифракции рентгеновских лучей, химии радикалов в растворах [3, 4] и даже для объяснения некоторых явлений, происходящих в атмосферах планет [5, 6] и в кометах [7].

При взаимодействии атомов или молекул с рентгеновским излучением, как правило, происходит фотоэмиссия. Чаще всего потеря первого электрона не приводит к развалу молекулы, так как оставшихся электронов на валентной оболочке может быть достаточно, чтобы сформировать молекулярную связь, тем более, что в высокочастотном диапазоне доминирует ионизация из внутренней K -оболочки. Образовавшееся дырочное состояние быстро релаксирует за счет оже-распада или, напротив, образуется еще более возбужденное состояние за счет последующей фотоэмиссии. Таким образом, первый акт ионизации запускает сложную цепочку конкурирующих процессов, таких как флуоресценция, оже-распад, диссоциация и, наконец, кулоновский взрыв молекулы, а эволюция образца зависит от параметров полей: интенсивности, длительности, поляризации и т. д. [8, 9]. При

* E-mail: bibikov@sinp.msu.ru

этом система может оказаться полностью лишенной электронов [10].

Оже-процесс в катионе воды H_2O^+ с K -вакансией (SCH, single core hole) исследовался теоретически и экспериментально [11–13]. Расчеты предсказали увеличение угла раскрытия катиона примерно до 120° и время жизни около 5 фс. Дикатион воды H_2O^{2+} не наблюдался в стабильном состоянии, однако он эффективно образуется при оже-распаде внутренней вакансии [14] или, например, при двойной ионизации [15]. Диссоциация дикатиона воды в низших возбужденных состояниях исследовалась в работах [16, 17]. Схожесть оже-спектров, соответствующих распаду $1s$ -вакансии, локализованной на атоме кислорода, для различных кислородо-содержащих молекул обсуждалась в работе [18].

Если интенсивность излучения высока, то успевает образоваться дикатион с двойной вакансией на K -оболочке (DCH, double core hole). Впервые особенности оже-распада молекулярного DCH обсуждались в работе [19] и с тех пор были объектом многочисленных исследований — см., например, обзор [20]. Первый расчет спектров оже-электронов с единичной и двойной вакансиями во внутренней оболочке [21] показал, что ядерная динамика в DCH, в отличие от SCH, оказывает сильное влияние на спектры электронной эмиссии, а время жизни такого состояния составляет всего около 2 фс.

Одной из проблем экспериментов в газовой фазе является случайная ориентация молекулы в пространстве, приводящая к усреднению и, как следствие, размыванию многих физических эффектов. Измерение на совпадения фотоэлектронов и заряженных фрагментов определяет ось (ориентацию) молекулы в пространстве, что, в частности, позволяет наблюдать особенности угловых распределений фотоэлектронов, неразличимые в традиционной постановке [22]. Измерение на совпадения заметно усложняет набор статистики и, соответственно, повышает требования к чувствительности детекторов. В результате таких экспериментов характеристики происходящих процессов регистрируются намного более детально, давая возможность связать электронную и ядерную динамику [23, 24]: так, например, было показано, как измерение угловых распределений в «зафиксированной» с помощью эксперимента на совпадения молекулярной системе позволяет найти длину молекулярной связи [25] или даже определить, через какой канал диссоциации произошел разлет молекулы [26, 27].

Развитие методов теоретического описания вероятностей и угловых распределений фотоэмиссии

из молекул началось с работ [28], и с тех пор для описания состояний непрерывного спектра использовались самые разные методы: от R -матрицы [29] и численного решения уравнения Шредингера [30] до очень популярного в настоящее время подхода ХСНЕМ [31].

Данная работа стимулирована экспериментом по изучению динамики разлета молекулы воды, выполненном в 2021 г. на европейском лазере на свободных электронах EuXFEL, в котором импульсы протонов, образовавшихся в результате кулоновского взрыва молекулы, измерялись вместе с импульсом и зарядовым состоянием иона кислорода [2].

Везде, где не отмечено иное, используется атомная система единиц.

2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МЕТОДА

Взаимодействие молекулы с электромагнитным полем может вызвать различные цепочки событий, которые мы будем называть *траекториями*. Упрощенная эволюция молекулы воды, включающая конфигурационные состояния и их геометрию, представлена на рис. 1. Первым событием при облучении молекулы воды H_2O синхротронным излучением обязательно является ионизация, при этом ионизация $1s$ -оболочки на полтора порядка более вероятна, чем ионизация валентной оболочки. Геометрия положительно заряженного иона H_2O^+ (катиона) отличается от геометрии нейтральной молекулы чуть большим (примерно на 10°) углом раскрытия вне зависимости от того, произошла ионизация со внутренней $ph(i)$ или с валентной $ph(v)$ оболочки. Дальнейшая траектория, напротив, критически зависит от того, где образовалась вакансия.

Если ионизация произошла с внутренней оболочки $ph(i)$, то геометрия молекулы, определяемая положением ядер, не успевает перестроиться и происходит оже-распад (Auger decay, *au*) с характерным временем около 5 фс в дважды заряженный ион (дикатион) H_2O^{2+} , равновесная конфигурация которого является линейной молекулой. Существенное отклонение положений ядер в нейтральной молекуле H_2O и в молекулярном ионе H_2O^{2+} приводит к возбуждению ножничных, симметричных и асимметричных мод колебаний. Если интенсивность излучения высока, т. е. вероятность того, что повторная ионизация внутренней оболочки произойдет раньше, чем оже-распад, то образуется молекулярный ион с двойной K -вакансией. Как показали наши рас-

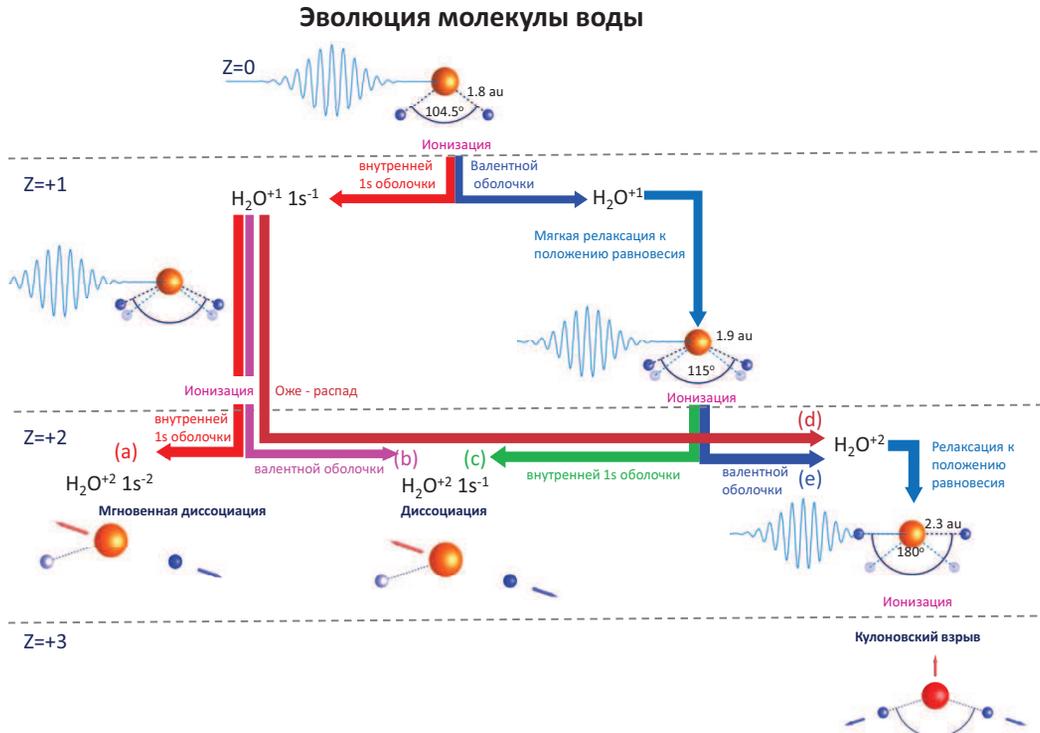


Рис. 1. Эволюция молекулы воды в интенсивном электромагнитном поле

четы, DCH-конфигурация не имеет равновесного состояния и быстро разваливается.

Если ионизация произошла с валентной оболочки, то ион H_2O^+ мягко релаксирует в конфигурацию, равновесную для однократно заряженного иона, и возможна повторная ионизация. Отметим, что две примерно равновероятные траектории, $ph(i)-ph(v)$ и $ph(v)-ph(i)$ (соответственно (b) и (c) на рис. 1), приводят к одному и тому же состоянию с одиночной вакансией на 1s-оболочке, для которого также есть канал диссоциации на фрагменты HO^+ и H^+ , хотя и с меньшей скоростью, чем для DCH-состояния.

Траектории $ph(i)-au$ и $ph(v)-ph(v)$ (соответственно (d) и (e) на рис. 1) приводят к самому стабильному из дикатионов воды в его основной конфигурации, но следующий акт ионизации, вне зависимости от оболочки, приводит к кулоновскому взрыву молекулы.

Мы будем моделировать величины в соответствии с измерениями, сделанными в работе [2]: распределение ионов кислорода по зарядам, кинетическую энергию, приобретенную фрагментами молекулы в результате кулоновского отталкивания, и распределение импульсов фрагментов молекулы, измеренных на совпадения.

Далее мы более подробно рассмотрим следующие аспекты подхода: в разд. 2.1 мы приводим уравнения классического движения частиц в потенциале, описывающие динамику разлета; в разд. 2.2 мы рассматриваем квантовохимические аспекты: поверхности потенциальной энергии и частоты колебаний; в разд. 2.3 — вероятности реализации различных траекторий.

2.1. Динамика разлета заряженных фрагментов

Чтобы найти пространственные траектории атомов — фрагментов молекулы, мы, следуя изложенному в предыдущем разделе, принимаем следующую модель разрушения молекулы H_2O под действием высокоинтенсивного излучения. До приобретения молекулярным ионом заряда $Z = +2$ атомы находятся в конфигурации нейтральной воды, испытывая нулевые колебания относительно равновесного положения. Это оправдано тем, что равновесное положение молекулярного иона с зарядом +1 не сильно отличается от равновесного положения нейтральной воды (см. разд. 2.2). Для определения временной эволюции положения атомных ядер молекулярного иона H_2O^{2+} решаются уравнения классического движения частиц в потенциале:

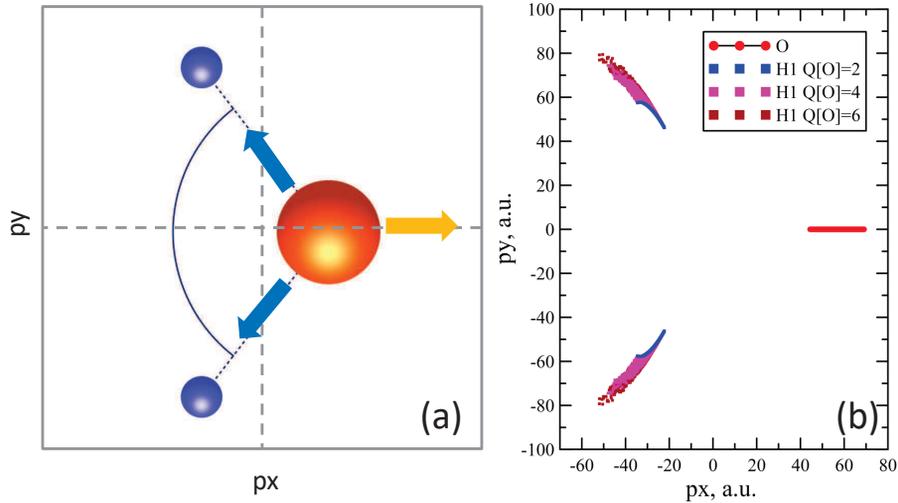


Рис. 2. *a* — Диаграмма Ньютона для трехчастичного разлета молекулы; *b* — диаграмма Ньютона, рассчитанная в простейшей модели кулоновского трехчастичного разлета молекулы воды

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{p}_1}{dt} &= -\partial_{r_{01}}\mathcal{P}\frac{\mathbf{r}_{01}}{r_{01}} - \partial_f\mathcal{P}\left(\frac{\mathbf{r}_{02}}{r_{01}r_{02}} - f\frac{\mathbf{r}_{01}}{r_{01}^2}\right), \\ \frac{d\mathbf{p}_2}{dt} &= -\partial_{r_{02}}\mathcal{P}\frac{\mathbf{r}_{02}}{r_{02}} - \partial_f\mathcal{P}\left(\frac{\mathbf{r}_{01}}{r_{01}r_{02}} - f\frac{\mathbf{r}_{02}}{r_{02}^2}\right), \\ \frac{d\mathbf{p}_0}{dt} &= -\frac{d\mathbf{p}_1}{dt} - \frac{d\mathbf{p}_2}{dt}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь \mathcal{P} — поверхность потенциальной энергии (ППЭ), $\mathbf{p}_{0,1,2}$ — импульсы иона кислорода и каждого из атомов водорода соответственно. Для плоской трехатомной молекулы поверхность потенциальной энергии является функцией модулей двух векторов и угла между ними. Для молекулы воды естественно выбрать радиус-векторы от атома кислорода до атомов водорода (r_{01} , r_{02}) и угол θ между ними. Тогда

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= V(r_{01}, r_{02}, f), \\ f &= \cos\theta = \frac{\mathbf{r}_{01} \cdot \mathbf{r}_{02}}{r_{01}r_{02}}. \end{aligned} \quad (2)$$

Поверхность потенциальной энергии рассчитывается квантовохимическими программными комплексами (см. разд. 2.2), при этом для системы с зарядом $Z \geq +3$ или на асимптотически больших расстояниях она переходит в потенциал кулоновского отталкивания.

В результате моделирования системы (1) определяются импульсы протонов и ионов кислорода. Они могут быть представлены в разных видах, для удобства сравнения с экспериментом мы следуем представлению, используемому в работе [2], а именно в виде диаграмм Ньютона. На рис. 2 *a* изображена схема построения диаграммы Ньютона для разлета

молекулы воды: импульсы протонов и иона кислорода конкретной зарядности Q определены на совпадение, импульс кислорода откладывается по оси x , а импульсы протонов показываются относительно этого направления.

На рис. 2 *b* приведена диаграмма Ньютона, рассчитанная в самой простой модели, когда начальные условия для численного решения системы (1) определяются равновесной геометрией нейтральной молекулы воды, а ППЭ для системы с зарядом $Z = +3$ сводится к кулоновскому потенциалу. Полученный график далек от экспериментального, подробно обсуждаемого в разд. 3. Поэтому далее для системы с зарядом $+2$ берутся квантовохимические ППЭ, а в качестве начальных условий для численного решения системы (1) выбираются случайно сгенерированные координаты и импульсы атомов молекулы H_2O , соответствующие распределению вероятности нулевых колебаний гармонического осциллятора (см. разд. 2.2).

Как уже было отмечено выше, ППЭ катиона H_2O^+ в любой конфигурации слабо отличается от ППЭ нейтральной воды. ППЭ дикатиона H_2O^{2+} , напротив, существенно отличается от ППЭ нейтральной воды и при этом зависит от электронного состояния. Нами рассматриваются три случая: DCH, SCH и две вакансии в валентной оболочке (основное состояние дикатиона). Мы не учитываем ППЭ с возбужденными валентными электронами, так как нижние возбужденные ППЭ слабо отличаются от ППЭ основного состояния.

Таблица. Частоты колебаний нейтральной воды, иона и дикатиона [см^{-1}]

Mode	$\text{H}_2\text{O} (Z = +2)$					$\text{H}_2\text{O} (Z = +2)1s^{-1}$				$\text{H}_2\text{O} (Z = +1)1s^{-1}$				$\text{H}_2\text{O} (Z = 0)$			
	GAMESS	harm	anh	cub	qu	harm	anh	cub	qu	harm	anh	cub	qu	harm	anh	cub	qu
scis	686	677	729	13	38	735	718	-7	-10	1314	1249	-69	4	1626	1608	-21	3
sym	1673	1679	957	-998	276	907	-4*	-437	-474	3603	3404	-418	218	3846	3673	-363	190
asym	1144	1155	533	-1111	489	-	-	-	-	3628	3427	-441	240	3973	3807	-369	203

Дальнейшая ионизация в состояние с зарядом $+3$ приводит к чисто кулоновскому разлету заряженных фрагментов молекулы, т. е. уравнения движения (1) остаются прежними, но \mathcal{P} заменяется кулоновским потенциалом. При переходе на этот этап численного решения каждому фрагменту задается заряд $+1$. Таким образом, для канала диссоциации $\text{O}^+ + \text{H}_2^+$ упускается возможность перехода в состояние $\text{O}^{2+} + \text{H}_2^+$. Подчеркнем, что квантовохимические расчеты предсказывают, что вклад такого канала незначителен (см. разд. 2.2). После разлета и до окончания воздействия электромагнитного импульса остается возможность дальнейшей эволюции зарядовой конфигурации иона кислорода.

2.2. Квантовохимическая основа подхода

Для катиона и дикатиона воды $\text{H}_2\text{O}^{+,2+}$ мы выполнили расчеты ППЭ с использованием оригинальной программы [1, 32–35], апробированной на расчетах кристаллов BeO , $\text{Be}(\text{OH})_2$ и более сложных молекул $\text{Be}@C_{36}$. Энергия электронов в поле трех тяжелых ядер молекулы H_2O рассчитывалась в неограниченном приближении Хартри–Фока (unrestricted Hartree–Fock, UHF) с учетом электрон-электронных корреляций во втором порядке теории возмущений (MP2). Использовался расширенный, учитывающий корреляции и валентную поляризацию, набор молекулярных базисных функций quadruple zeta aug-cc-pVQZ [36, 37]. Для контроля результатов вычислений проводилась сверка некоторых из них с вычисленными с использованием программного пакета GAMESS методом ROHF с учетом корреляций методом MP2 в базисе aug-cc-pVQZ.

На рис. 3 представлены результаты расчетов ППЭ для катиона H_2O^+ и дикатиона H_2O^{2+} воды. Символы представляют собой результаты расчетов, а сплошные кривые — фитирование комбинацией потенциалов Морзе и кулоновского. Приведены кривые, соответствующие симметричному расположению атомов водорода ($r_1 = r_2$), и для фиксированного положения одного из атомов. На рис. 3 *a, b* приведены расчеты для катиона в основном состоянии и с вакансией на $1s$ -оболочке. Можно видеть, что как при симметричном, так и при асиммет-

ричном отклонении ядер водорода от равновесного состояния формируется существенная потенциальная яма, обеспечивающая равновесную конфигурацию. На рис. 3 *c, d, e* приведены ППЭ для дикатиона H_2O^{2+} воды в основном состоянии, с однократной вакансией на $1s$ -оболочке (SCH) и с двухкратной (DCH). Рисунки 3 *a–e* приведены для оптимального угла между направлениями на атомы водорода (115° для катиона и 180° для дикатиона). На рис. 3 *f* приведена ППЭ (рис. 3 *e*) для оптимального расстояния между атомами водорода как функция угла между ними.

Как показывает анализ расчетов ППЭ с одной или двумя вакансиями на $1s$ -оболочке (рис. 3 *d, e*), связанного состояния для такого дикатиона воды не существует, причем диссоциация происходит по асимметричному каналу (малиновая кривая) во фрагменты OH^+ и H^+ . Для основного состояния дикатиона (рис. 3 *c*) даже для асимметричной моды колебаний есть небольшой барьер 0.1 эВ (малиновая кривая). Этот барьер ниже, чем энергия нулевых колебаний нейтральной воды, поэтому молекула диссоциирует, что согласуется с выводами [38]. Таким образом, движение системы вдоль синих кривых отвечает за канал диссоциации в $\text{O} + 2\text{H}^+$, а вдоль малиновой и коричневой кривых — в $\text{H}^+ + \text{OH}^+$. Преимущественной является диссоциация по асимметричному каналу $\text{H}^+ + \text{OH}^+$, что соответствует результатам [39].

В таблице приведены частоты ножничных (scis), симметричных (sym) и асимметричных (asym) колебаний для различных ионов воды. Мы выделили составляющую частоты, соответствующую гармоническому осциллятору (harm), ангармоническую частоту (anh), кубическую (cub) и биквадратичную (qu) поправки к гармонической частоте. Наблюдается существенный ангармонизм симметричных и асимметричных мод, заметно возрастающий для SCH-состояния. Отметим, что для дикатиона меняется соотношение частот радиальных мод — жесткость симметричной моды становится больше, чем асимметричной. Для SCH-состояния асимметричная мода становится неустойчивой, симметричная мода существует на грани погрешности расчетов

(отмечено звездочкой), а для DCH-состояния связанное состояние вообще отсутствует.

Расчеты, результаты которых приведены в таблице, находятся в разумном согласии с экспериментальными данными [11]: 1645, 3831, 3944 см⁻¹ для нейтральной воды и 3710, 1121 см⁻¹ для катиона с К-вакансией. Слабое изменение равновесного состояния нейтральной молекулы и катиона (около 10°) также находится в согласии с экспериментом и расчетами [11].

Как отмечено в разд. 2.2, положение и импульс атомов водорода испытывают колебания. При этом для нейтральной воды не существует физически определенного начального момента времени. Поэтому колебания для каждой моды учитываются случайным образом с гауссовым распределением ширины, связанной с частотами соотношением $\sqrt{m_i \omega_i}$ и $1/\sqrt{m_i \omega_i}$ для координаты и импульса соответственно [40] (m_i — приведенная масса атома водорода). Например, амплитуда радиальных колебаний оценивается примерно равной 0.3 ат. ед., т. е. является существенной (около 15%) поправкой к равновесной длине связи. Переданный фотоном атому кислорода импульс (около 6 ат. ед.) может вызвать в системе центра масс колебания с энергией $2 \cdot 10^{-4}$ ат. ед., что на полтора порядка меньше энергий низших возбужденных состояний молекулы воды, связанных с движением ядер (см. таблицу).

Для дальнейшего анализа важно понимать, успевает ли дикатион воды развернуться от положения 105°, равновесного для нейтральной воды, к положению 180°, характеризующему равновесие для дикатиона воды. Характерное время разворачивания приблизительно равно 10 фс, что для рассматриваемого электромагнитного поля (см. разд. 2.3) близко к времени повторной фотоионизации.

2.3. Зарядовое состояние кислорода

Эволюция зарядовой конфигурации молекулы воды и ее фрагментов по конкретной траектории моделируется с помощью развитого аналога генеалогической схемы с использованием вероятностей атомных переходов (фотоионизация, оже-переходы, радиационные переходы [19]). Этот упрощенный подход считается оправданным при исследовании ионизации высокочастотным излучением, когда вероятности процессов выходят на асимптотическое поведение [41, 42]. Вероятность ионизации различных оболочек атома и ионов кислорода получена с использованием алгоритма Германа – Скиллмана [43] и находится в полном соответствии с расчетами [44,

45]. Вероятности оже-распадов и флуоресценции были взяты из работы [42]. Оже-распад можно классифицировать по участвующим в нем 2s (L) и валентным (V) электронам, как (LL), (LV) и (VV). Вероятность первого из них практически совпадает с вероятностью оже-распада иона кислорода. Используемые в данном исследовании скорости оже-распадов (в ат. ед.) SCH-состояния $7.01 \cdot 10^{-4}$ (LL), $1.36 \cdot 10^{-3}$ (LV), $2.04 \cdot 10^{-3}$ (VV) и DCH-состояния $2.164 \cdot 10^{-3}$ (LL), $4.62 \cdot 10^{-3}$ (LV), $6.39 \cdot 10^{-3}$ (VV) отличаются от приведенных в работе [21] соответствующих значений $1.51 \cdot 10^{-4}$, $1.4 \cdot 10^{-3}$, $3.8 \cdot 10^{-3}$ и $7.65 \cdot 10^{-4}$, $3.6 \cdot 10^{-3}$, $11.6 \cdot 10^{-3}$, однако полная ширина для этих двух расчетов находится в разумном согласии. Систематически меньшая ширина VV-канала, когда фото- и активный электроны принадлежат валентной оболочке, связана с пренебрежением в нашей модели межатомным оже-распадом (interatomic Auger decay).

Многочелюстанный атом, например, кислород, может формировать ионы различной зарядности, от O⁺ до O⁸⁺, причем иону одного заряда может соответствовать много различных конфигураций. Надо подчеркнуть, что при определенных условиях некоторые экзотические «полые» конфигурации (например, O⁶⁺, 1s⁰2s²) могут образовываться с большей вероятностью, чем основные состояния данного иона [8].

Зарядовая конфигурация определяется на каждом временном интервале, исходя из вероятности перехода от текущего состояния к следующему, методом Монте-Карло — посредством генерации случайного числа с постоянной вероятностью

$$P_{a \rightarrow b} = w_{a \rightarrow b} dt$$

для оже-распада и флуоресценции, и с зависящей от времени вероятностью фотоионизации

$$P_{a \rightarrow b} = j(t) \sigma_{a \rightarrow b} dt.$$

Здесь $w_{a \rightarrow b}$ — скорость перехода из конфигурации a в конфигурацию b , $\sigma_{a \rightarrow b}$ — сечение фотоионизации, $j(t)$ — плотность потока падающего излучения. Таким образом набирается необходимое для статистики количество траекторий разлета (100000–250000).

Настоящую форму импульса электромагнитного поля трудно определить, и для ее аппроксимации используются степенные функции косинуса или гауссово распределение. Определенными параметрами считаются флюенс — интегральный поток фотонов в импульсе, и ширина (full width at half-maximum — FWHM). Для большей части расчетов мы использовали импульсы излучения следующей формы:

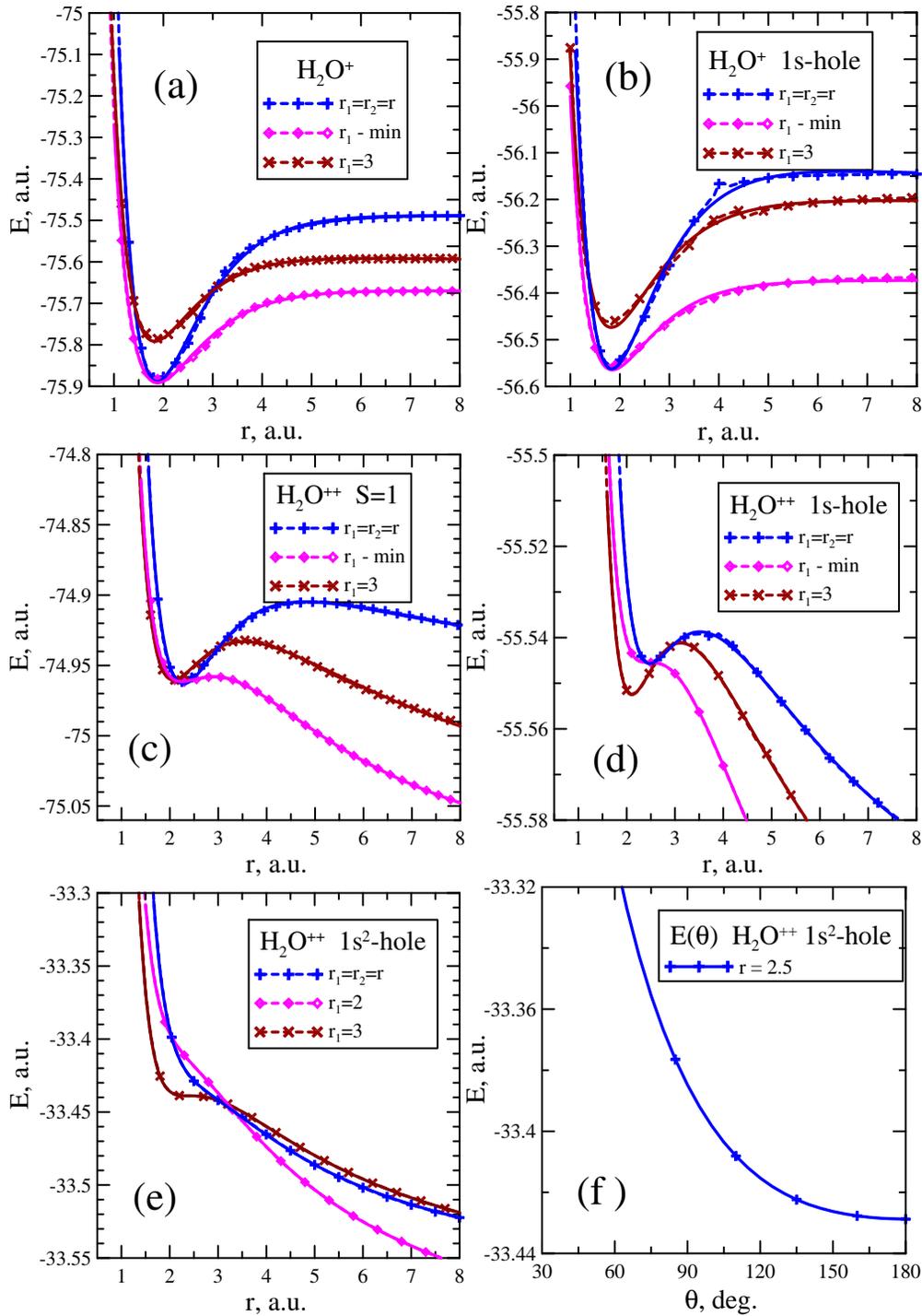


Рис. 3. Сечение поверхности потенциальной энергии ионов воды H_2O^+ и H_2O^{2+} : (a,b) однократный ион H_2O^+ в основном состоянии и с $1s$ -вакансией, локализованной на атоме кислорода; (c–e) двухкратный ион H_2O^{2+} в основном состоянии (c), с одной (d) и двумя (e) вакансиями в $1s$ -оболочке при фиксированном значении угла; (f) случай (e) при фиксированных значениях координат протонов как функции угла между направлениями на них. Разные кривые соответствуют разным отклонениям от равновесного положения: симметричное расположение атомов водорода ($r_1 = r_2$, синяя кривая), фиксированное положение одного из атомов в минимуме потенциальной энергии ($r_1 = \text{min}$, малиновая кривая) и в $r_1 = 3$ ат. ед. (коричневая кривая). Точки показывают результаты расчетов, сплошные кривые — результат их фитирования комбинацией потенциалов Морзе и кулоновского

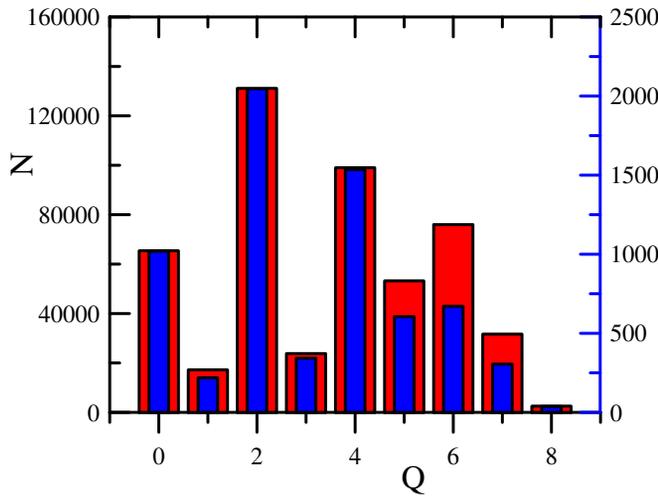


Рис. 4. Распределение выходов ионов кислорода по зарядам, рассчитанное для импульса с энергией фотонов 1000 эВ, флюенсом $2 \cdot 10^{11}$ фотонов/мкм² и длительностью 40 фс. Красным представлены текущие расчеты (левая шкала), синим — расчеты из работы [2] (правая шкала)

$$j(t) = j_0 \cos^4(\pi t/t_p), \quad (3)$$

где j_0 — амплитуда плотности потока в импульсе, t_p — полная длительность импульса. Характерная длительность импульсов, генерируемых лазерами на свободных электронах, составляет FWHM 10–25 фс [46, 47]. Для импульса (3) флюенс F для фотонов с энергией E_γ :

$$F = 3 t_p j_0 / 8 E_\gamma. \quad (4)$$

Можно выделить базовые траектории эволюции молекулы, начинающиеся с ионизации внутренней оболочки (рис. 1):

- (a) $ph(i) \rightarrow ph(i) \rightarrow$ мгновенная диссоциация ($Z = +2$);
- (b) $ph(i) \rightarrow ph(v) \rightarrow$ диссоциация ($Z = +2$);
- (c) $ph(v) \rightarrow ph(i) \rightarrow$ диссоциация ($Z = +2$);
- (d) $ph(i) \rightarrow au \rightarrow ph(i, v) \rightarrow$ кулоновский взрыв ($Z = +3$);
- (e) $ph(v) \rightarrow ph(v) \rightarrow ph(i, v) \rightarrow$ кулоновский взрыв ($Z = +3$).

На рис. 4 представлены результаты наших расчетов выходов N кислорода различной зарядности Q в сопоставлении с расчетами [2]. Наблюдается отмечавшееся ранее для других систем [48] преимущественное формирование ионов с четными зарядами,

так как траектории $ph(i)-au$ — ионизация внутренней оболочки с последующим оже-распадом — реализуются с большей вероятностью. Наблюдающееся в текущих расчетах несколько большее образование ионов с $Z > 4$, по-видимому, указывает на чуть большую эффективную длительность импульса.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Диаграммы Ньютона

На рис. 5 представлены результаты расчетов импульсов протонов и иона кислорода O^{2+} с различными начальными условиями для решения системы уравнений (1): (a) — начальное состояние определяется равновесной геометрией нейтральной молекулы воды; (b) — начальное состояние является случайным и определяется ее ножничными колебаниями; (c) — то же самое, но для симметричных колебаний; (d) — то же самое, но для асимметричных колебаний; (e) — при учете всех трех мод колебаний для нейтральной воды.

Характерной и важной особенностью измерений, сделанных в работе [2], является заметное количество протонов, зарегистрированных в той же полусфере, что и ион кислорода. Чтобы подобное стало в принципе возможным, необходимо, чтобы молекулярный ион разлетался из сильно развернутой конфигурации, когда угол между направлениями на атомы водорода составляет примерно 180° , при этом ион должен быть существенно несимметричен. Можно показать, что при распаде молекулы воды из симметричной геометрии невозможен вылет иона водорода в переднюю полуплоскость по отношению к иону кислорода. Поэтому для появления событий в передней полуплоскости необходимо наличие асимметричной моды. В отличие от симметричных и ножничных колебаний, которые возникают за счет различия равновесных геометрий нейтральной воды и дикатиона, асимметричные колебания, хоть и автоматически учитываются в расчетах с квантово-химической ППЭ, но не могут возбудиться, если их не было в нейтральной молекуле. Поэтому подобных событий на рис. 5 a не наблюдается. Можно видеть, что учет нулевых колебаний нейтральной молекулы воды решает эту проблему.

3.2. Влияние эволюции кислорода на динамику разлета

Для исследования различия между ранними и поздними развалами молекулы на рис. 6 мы приве-

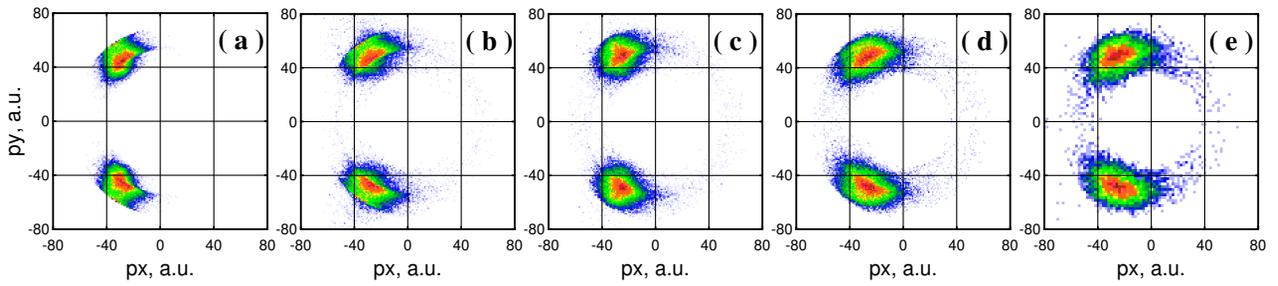


Рис. 5. Диаграммы Ньютона для протонов, измеренных на совпадение с ионом кислорода O^{2+} , для различных мод, разрешенных для начального состояния нейтральной молекулы воды H_2O : (a) — равновесная конфигурация; (b) — разрешены только ножничные колебания; (c) — разрешены только симметричные колебания; (d) — разрешены только асимметричные колебания; (e) — разрешены ножничные, симметричные и асимметричные колебания

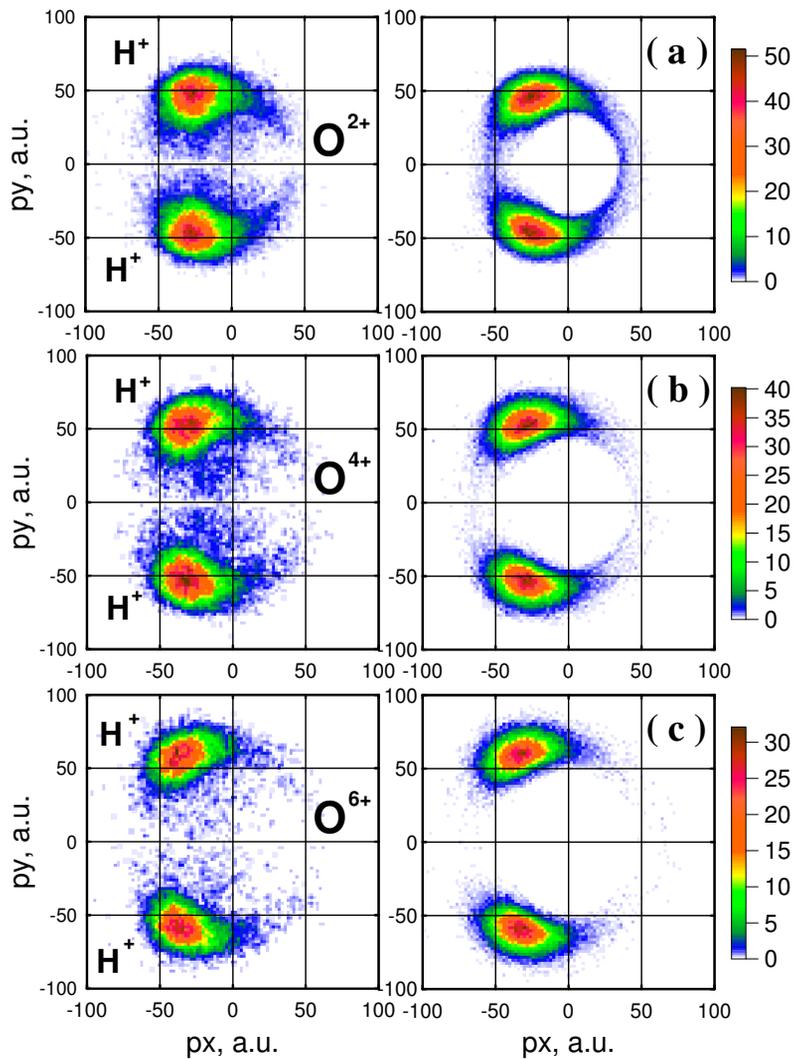


Рис. 6. Диаграммы Ньютона для протонов, измеренных на совпадение с ионом кислорода O^{2+} (a), O^{4+} (b) и O^{6+} (c). Слева — экспериментальные данные [2], справа — результаты расчета

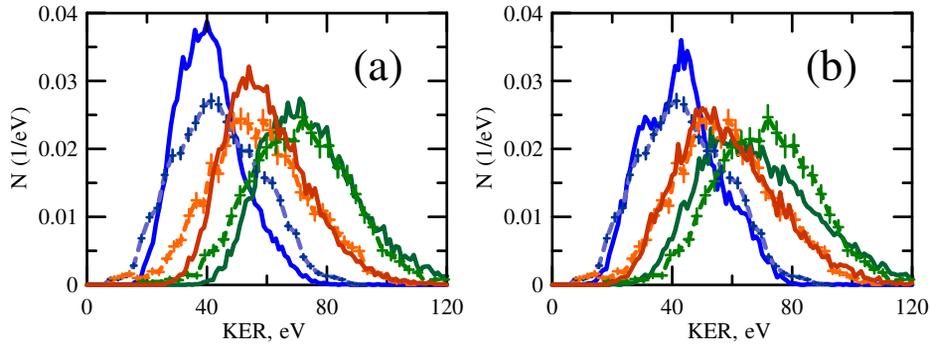


Рис. 7. Высвобожденная кинетическая энергия (kinetic energy release, KER) для ионов O^{2+} — синие линии, O^{4+} — красные линии и O^{6+} — зеленые линии. Экспериментальные данные [2] показаны точками с ошибками и штриховой линией, сплошные линии соответствуют текущим расчетам: (а) — для импульса формы (3), (б) — для импульса более сложной формы, а именно суммы узкого (10 фс) и широкого (50 фс) импульсов с отношением интенсивностей 1:1

ли сравнение диаграмм Ньютона для протонов, измеренных на совпадение с ионами кислорода зарядности O^{2+} , O^{4+} и O^{6+} . В этих зарядовых состояниях в конце импульса оказывается наибольшее число ионов (см. рис. 4). Очевидно, что событиям с большим зарядом соответствует более ранняя ионизация нейтральной воды и более быстрый распад молекулярного иона. Это приводит к уменьшению числа протонов, регистрируемых в одной полусфере с кислородом, и увеличению среднего импульса протонов, что наблюдается в эксперименте и подтверждается расчетами.

Рисунок 7 представляет собой интегральную характеристику ньютоновских диаграмм рис. 6, а именно общее количество событий с данной суммарной кинетической энергией фрагментов. Ионам меньшей зарядности соответствуют кривые, сдвинутые в низкоэнергетическую область, а ионам большей зарядности — в высокоэнергетическую. Разница приобретенной кинетической энергии для ионов с $\Delta Z = 2$ составляет порядка 10 эВ. Синяя кривая на рис. 7, соответствующая меньшей зарядности, претерпевает меньше статистических флуктуаций и более чувствительна к форме импульса, в то время как зеленая кривая, соответствующая большему заряду, существенно усредняется (размывается). На рис. 7 б представлены расчеты для импульса более сложной формы: суммы узкого (10 фс) и широкого (50 фс) импульсов с отношением интенсивностей 1:1.

3.3. Спектры фотоэлектронов

На рис. 8 представлены спектры электронов, испущенных при облучении молекулы воды интенсивным электромагнитным излучением. Различные

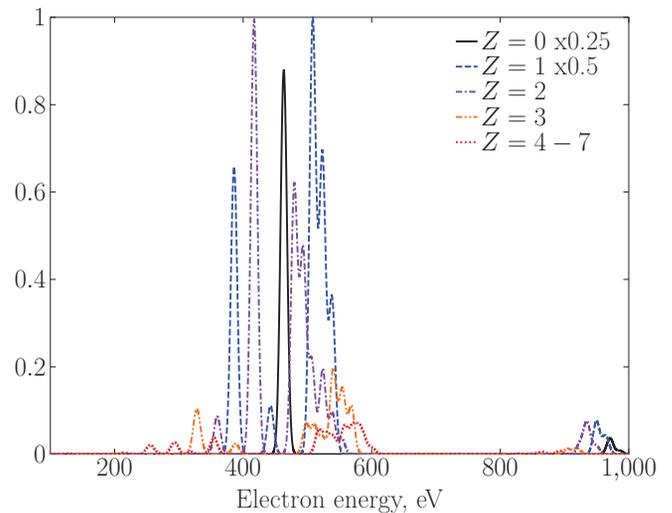


Рис. 8. Фотоэлектронный спектр при ионизации воды импульсом с энергией фотонов 1000 эВ, флюенсом $2 \cdot 10^{11}$ фотонов/мкм² и длительностью 40 фс. Вклады от ионизации нейтральной ($Z = 0$) и однократно заряженной ($Z = 1$) молекулы воды отмасштабированы относительно остальных вкладов на 4 и на 2 соответственно.

кривые соответствуют разным зарядам (иона) кислорода, из которого испускается электрон. Группа линий в области 900–950 эВ соответствует фотоэмиссии с валентных оболочек, группа линий в области 300–600 эВ включает в себя как линии фотоэмиссии из внутренней K -оболочки, так и оже-электроны. Черная линия при 460 эВ соответствует ионизации K -оболочки нейтральной молекулы воды. Подчеркнем, что разница в потенциалах ионизации этой оболочки атома кислорода (536 эВ) и молекулы воды (539 эВ) находится за пределами

разрешающей способности предполагаемого детектора, для которых разрешающая способность $0.01E_e$ считается очень хорошей (E_e – энергия электрона). Все линии, расположенные ниже по энергии, чем этот фотопик, соответствуют фотоионизации K -оболочки, причем для однократно заряженного иона доминирует ветвь $1s^1 \rightarrow 1s^0$, а для дважды заряженного иона – $1s^2 \rightarrow 1s^1$. Объясняется это нехваткой ионов в соответствующем начальном состоянии, а именно, однократные ионы, в основном имеют K -вакансию, а в двухзарядных она уже заполнена за счет оже-распада. Структуры выше по энергии, чем фотопик 460 эВ, соответствуют оже-электронам. Структура трезубца, наблюдаемая для оже-спектра иона фиксированной зарядности, происходит из-за участия в распаде двух $2s$ -электронов LL (меньшая энергия), одного $2s$ -электрона и одного валентного V, и двух валентных VV (большая энергия). Предсказанная нами структура оже-спектра находится в соответствии с расчетами [18].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена динамика разлета фрагментов молекулы воды, инициированная взаимодействием с интенсивным электромагнитным импульсом. Получено распределение ионов кислорода по зарядам, промоделированы импульсы, приобретаемые протонами и кислородом после разлета при различных зарядовых траекториях эволюции молекулы. Результаты представлены в виде диаграмм Ньютона, то есть диаграмм импульсов протонов, детектируемых на совпадение с импульсом кислорода. Рассчитана высвобожденная кинетическая энергия (KER) за счет кулоновского взрыва молекулы. Все расчеты выполнены для условий, приближенных к эксперименту [2], и сопоставлены с его результатами. Согласие экспериментальных данных и расчетов показывает применимость предложенного метода.

Рассчитанные и измеренные диаграммы Ньютона демонстрируют максимумы и шлейф событий, соответствующих протону, вылетевшему в ту же полуплоскость, что и ион кислорода. В то время как основные максимумы формируются за счет кулоновского трехчастичного разлета, шлейф определяется различными колебательными модами нейтральной молекулы воды, ее катиона и дикатиона. Расчеты показали существенную чувствительность приобретаемой кинетической энергии от формы электромагнитного импульса.

Финансирование. Разработка подхода к описанию динамики разлета молекулы воды, составление соответствующих диаграмм Ньютона и анализ поверхностей потенциальной энергии ионов воды выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант № 075-15-2021-1353. Анализ фотоэлектронных спектров при ионизации молекулы воды поддержан Российским Научным Фондом, проект № 23-62-10026 [49]. Вычислительная часть поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № FEME-2024-0005.

Благодарности. Авторы выражают благодарность профессорам Renaud Guillemin и Marc Simon за предоставление оригинальных экспериментальных данных из работы [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Artemyev, A. Bibikov, V. Zayets, and I. Bodrenko, *J. Chem. Phys.* **123**, 024103, (2005).
2. T. Jahnke et al. *Phys. Rev. X* **11**, 041044 (2021).
3. B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, and L. Sanche, *Science* **287**, 1658 (2000).
4. B. C. Garrett et al., *Chem. Rev.* **105**, 355 (2005).
5. R. W. Carlson et al., *Science* **283**, 2062 (1999).
6. M. Blanc, D. J. Andrews, A. J. Coates, D. C. Hamilton, C. M. Jackman, X. Jia, A. Kotova, M. Morooka, H. T. Smith, and J. H. Westlake, *Space Sci. Rev.* **192**, 237 (2015).
7. I. G. Draganic, *Radiat. Phys. Chem.* **72**, 181 (2005).
8. S. Serkez, G. Geloni, S. Tomin, G. Feng, E. V. Gryzlova, A. N. Grum-Grzhimailo, and M. Meyer, *J. Opt.* **20**, 024005 (2018).
9. E. V. Gryzlova, M. D. Kiselev, M. M. Popova, and A. N. Grum-Grzhimailo, *Phys. Rev. A* **107**, 013111 (2023).
10. F. Braube, *Phys. Rev. A* **97**, 043429 (2018).
11. A. Sankari, C. Strählman, R. Sankari, L. Partanen, J. Laksman, J. A. Kettunen, I. F. Galvin, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, and S. L. Sorensen, *J. Chem. Phys.* **152**, 074302 (2020).
12. H. Siegbahn, L. Asplund, and P. Kelfve, *Chem. Phys. Lett.* **35**, 330 (1975).
13. H. Ågren and O. Vahtras, *J. Phys. B* **26**, 913 (1993).

14. A. Moddeman, J. A. Carlson, M. O. Krause, B. P. Pullen, W. E. Bull, and G. K. Schweitzer, *J. Chem. Phys.* **55**, 2317 (1971).
15. S. W. J. Scully, *Phys. Rev. A* **73**, 040701R (2006).
16. Z. L. Streeter, F. L. Yip, R. R. Lucchese, B. Gervais, T. N. Rescigno, and C.W. McCurdy, *Phys. Rev. A* **98**, 053429 (2018).
17. D. Reedy et al., *Phys. Rev. A* **98**, 053430 (2018).
18. P. Wang, T. X. Carroll, T. D. Thomas, L. J. Søthre, K. J. Børve, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **251**, 147103 (2021).
19. L. S. Cederbaum, F. Tarantelli, A. Sgamellotti, and J. Schirmer, *J. Chem. Phys.* **85**, 6513 (1986).
20. M. N. Piancastelli, *Eur. Phys. J. Special Topics* **222**, 2035 (2013).
21. L. Inhester, C. F. Burmeister, G. Groenhof, and H. Grubmüller, *J. Chem. Phys.* **136**, 144304 (2012).
22. R. Dorner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshhammer, and H. Schmidt-Böcking, *Phys. Rep.* **330**, 95 (2000).
23. M. N. Piancastelli, A. Hempelmann, F. Heiser, O. Gessner, A. Rüdell, and U. Becker, *Phys. Rev. A* **59**, 300 (1999).
24. A. Sankari, C. Stråhlman, R. Sankari, L. Partanen, J. Laksman, J. A. Kettunen, I. F. Galván, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, and S. L. Sorensen, *J. Chem. Phys.* **152**, 074302 (2020).
25. H. Fukuzawa et al., *J. Chem. Phys.* **150**, 174306 (2019).
26. T. Severt, Z. L. Streeter, W. Iskandar, K. A. Larsen, A. Gatton, D. Trabert, B. Jochim, B. Griffin, E. G. Champenois, M. M. Brister, D. Reedy, D. Call, R. Strom, A. L. Landers, R. Dörner, J. B. Williams, D. S. Slaughter, R. R. Lucchese, T. Weber, C. W. McCurdy, and I. Ben-Itzhak, *Nat. Commun.* **13**, 5146 (2022).
27. J. Howard, M. Britton, Z. L. Streeter, C. Cheng, R. Forbes, J. L. Reynolds, F. Allum, G. A. McCracken, I. Gabalski, R. R. Lucchese, C. W. McCurdy, T. Weinacht, and P. H. Bucksbaum, *Commun. Chem.* **6**, 81 (2023).
28. D. Dill and J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **61**, 692 (1974).
29. L. Moore, M. Lysaght, L. Nikolopoulos, J. Parker, H. van der Hart, and K. Taylor, *J. Mod. Opt.* **58**, 1132 (2011).
30. R. R. Lucchese, K. Takatsuka, and V. McKoy, *Phys. Rep.* **131**, 147 (1986).
31. C. Marante, M. Klinker, I. Corral, J. Gonzalez-Vazquez, L. Argenti, and F. Martin, *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 499 (2017).
32. E. V. Tkalya, A. V. Bibikov, and I. V. Bodrenko, *Phys. Rev. C* **81**, 024610, (2010).
33. E. V. Tkalya, A. V. Avdeenkov, A. V. Bibikov, I. V. Bodrenko, and A. V. Nikolaev, *Phys. Rev. C* **86**, 014608, (2012).
34. A. V. Bibikov, A. V. Avdeenkov, I. V. Bodrenko, A. V. Nikolaev, and E. V. Tkalya, *Phys. Rev. C* **88**, 034608, (2013).
35. А. В. Биби́ков, Г. Я. Коренман, С. Н. Юдин, *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон.* **78(1)**, 2310602 (2023).
36. T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
37. K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen et al., *J. Chem. Inf. Model.* **47**, 1045 (2007), doi:10.1021/ci600510j
38. B. Gervais, E. Giglio, L. Adoui, A. Cassimi, D. Duflot, and M. E. Galassi, *J. Chem. Phys.* **131**, 024302 (2009).
39. H. B. Pedersen et al., *Phys. Rev. A* **87**, 013402 (2013).
40. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика: нерелятивистская теория*, Физматлит, Москва (2004).
41. V. Y. Lunin, A. N. Grum-Grzhimailo, E. V. Gryzlova, D. O. Sinityn, T. E. Petrova, N. L. Lunina, N. K. Balabaev, K. B. Tereshkina, A. S. Stepanov, Y. F. Krupyanskii, *Acta Cryst. D* **71**, 293 (2015).
42. Kengo Moribayashi, *J. Phys. B* **41**, 085602 (2008).
43. F. Herman and S. Skillman, *Atomic Structure Calculations*, Englewood Cliffs: Prentice-Hall Inc. (1963).
44. J. J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **32**, 1 (1985).
45. Sang-Kil Son, L. Young, and R. Santra, *Phys. Rev. A* **83**, 033402 (2011).
46. E. Allaria, R. Appio, L. Badano et al., *Nat. Phot.* **6**, 699 (2012).
47. P. Finetti et al., *J. Opt.* **19**, 114010 (2017).
48. C. Buth, R. Beerwerth, R. Obaid, N. Berrah, L. S. Cederbaum, and S. Fritzsche, *J. Phys. B* **51**, 055602 (2018).
49. <https://rscf.ru/en/project/23-62-10026/>.