Моделирование фемтосекундной внутримолекулярной динамики высоковозбужденных молекул I_2

Дозморов Н.В.[1, 2], Mudrich M.[3], Бакланов А.В.[1, 2]

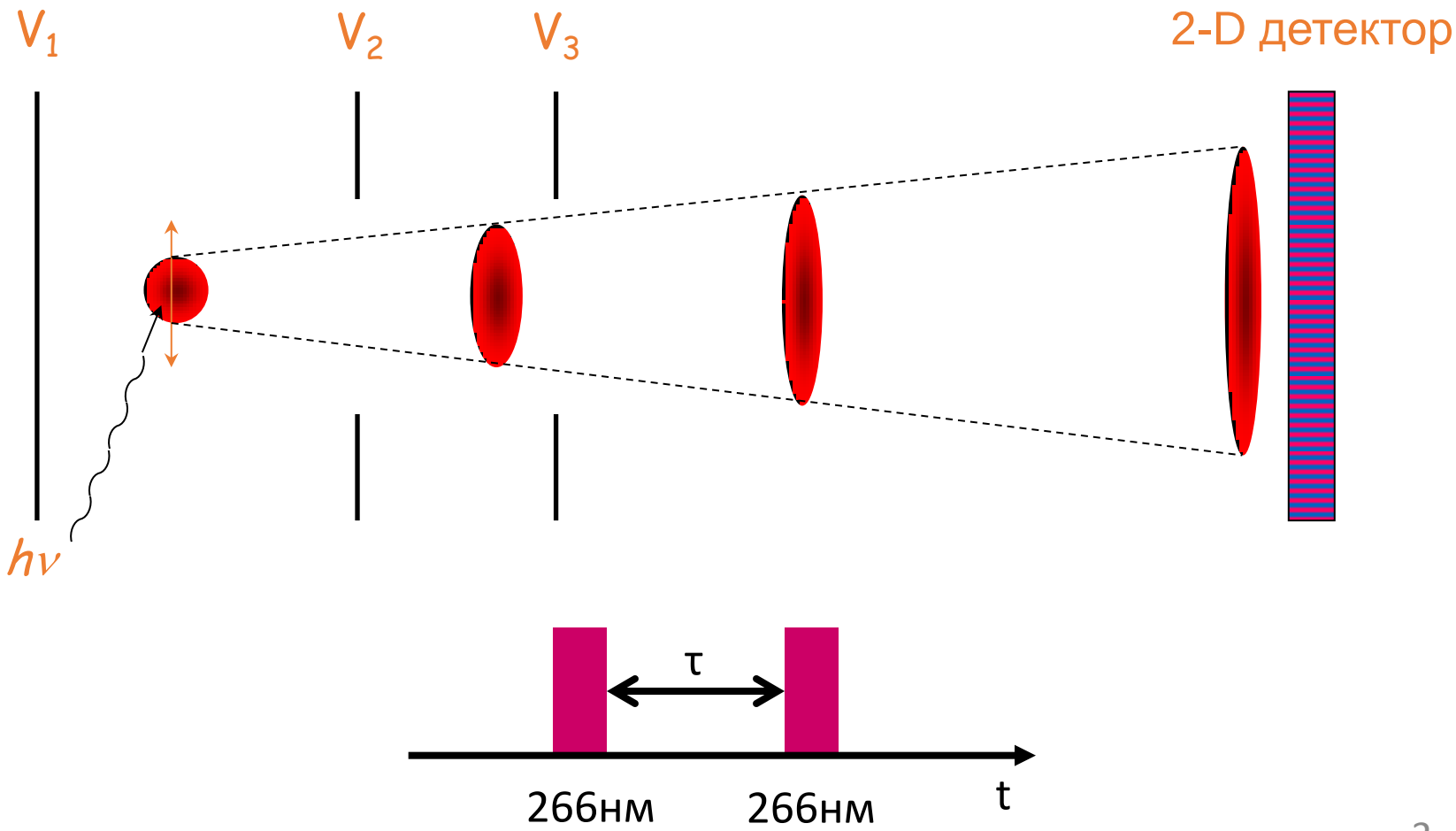
[1]Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
[2]Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия
[3]Freiburg University, Freiburg, Germany

Черноголовка, 2016

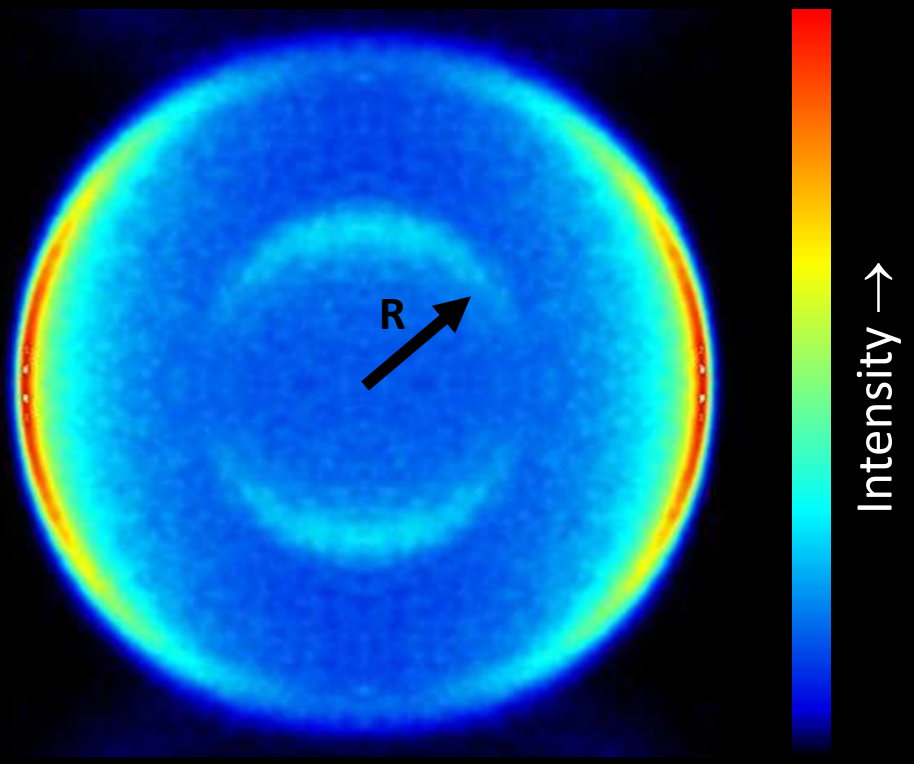
Актуальность

- Фотоиндуцированные процессы
- Изучение высоколежащих состояний I_2
- Экспериментальная часть:
  - Техника визуализации карт скоростей фотофрагментов (velocity map imaging)
  - Подход «накачка-зондирование» (pump probe)

Техника визуализации карт скоростей фотофрагментов

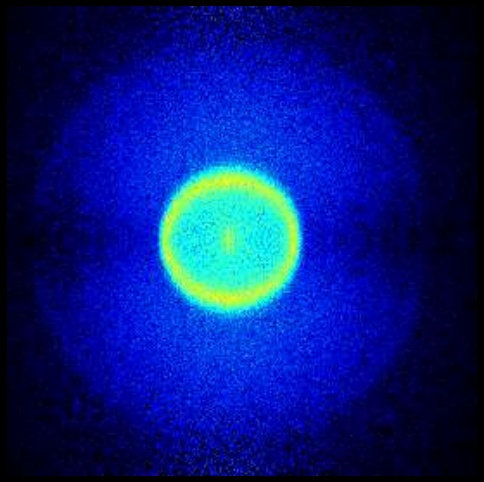


Пример карты скоростей для процесса диссоциации молекул йода

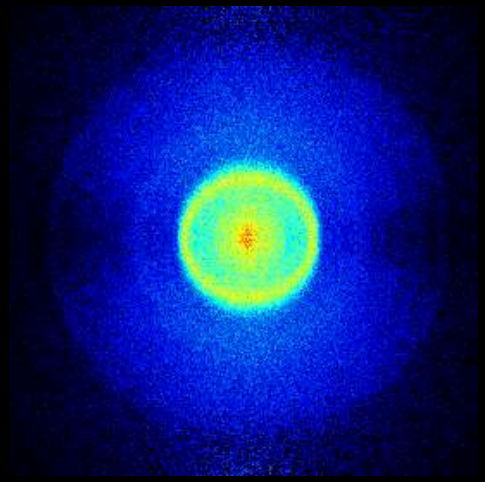


Результаты экспериментов

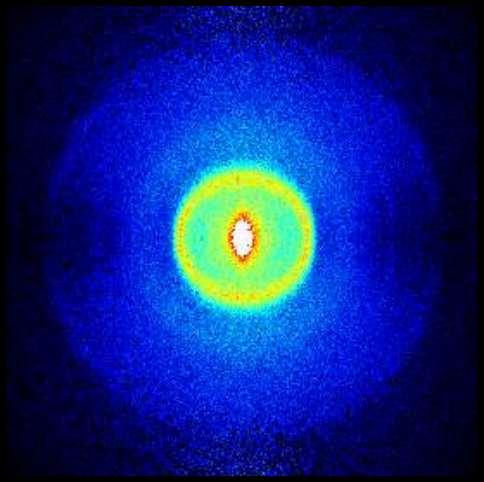
0,5 ps

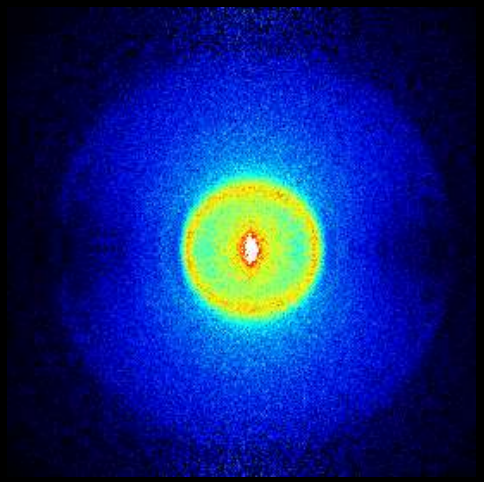


2,5 ps

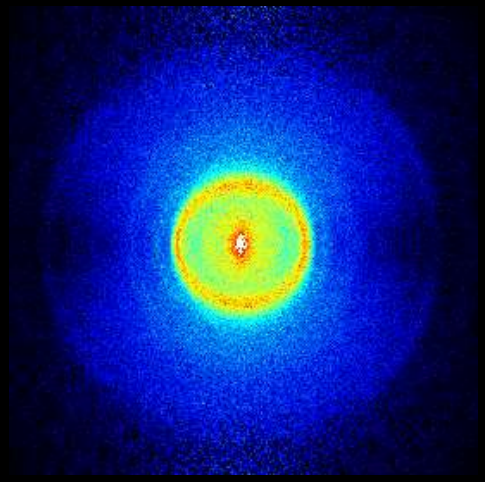


4 ps

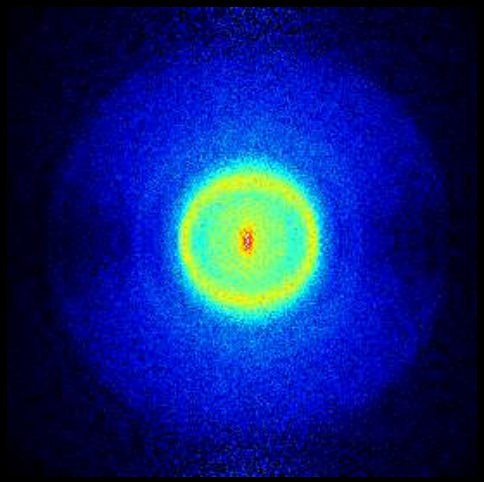




6,5 ps

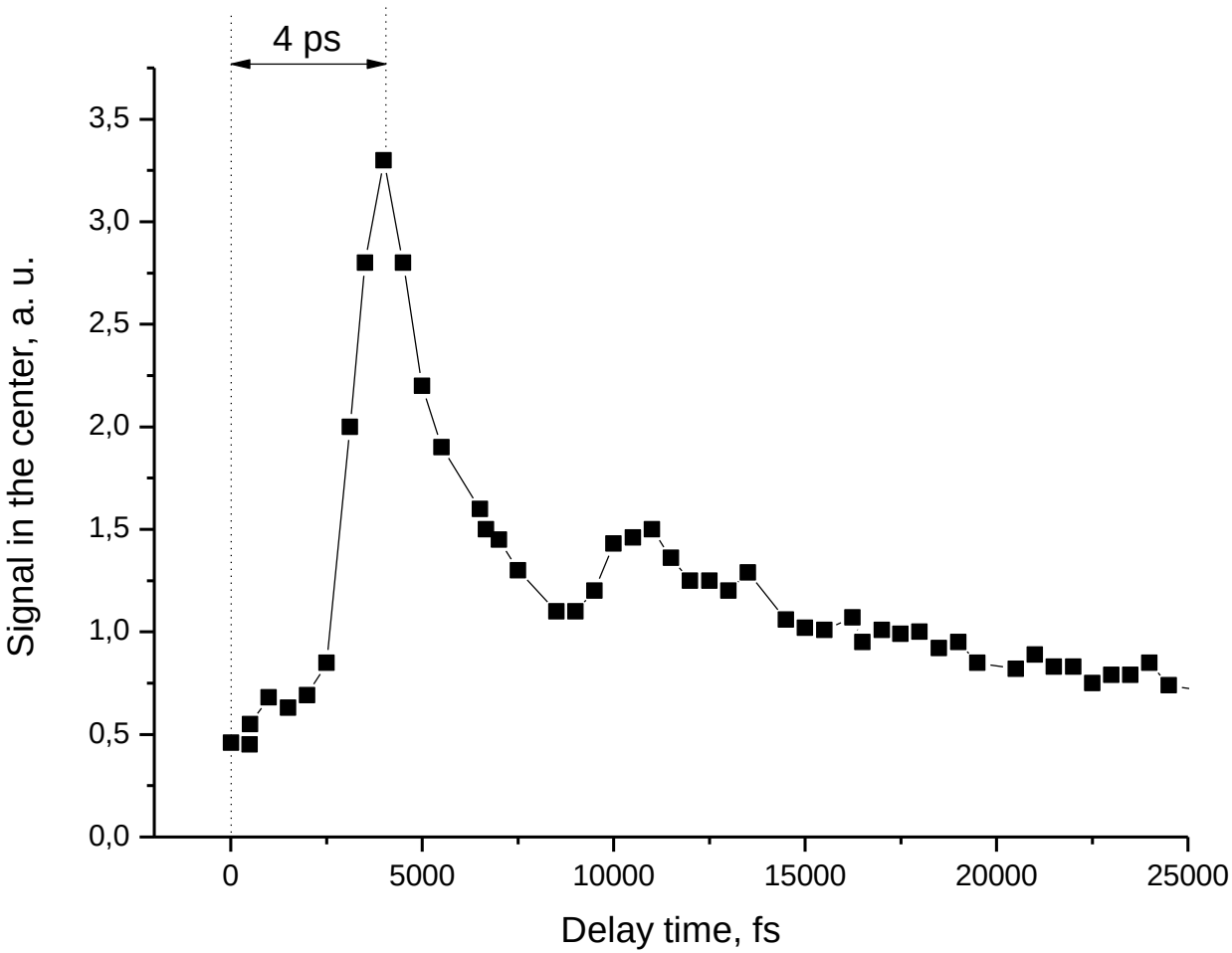


8,5 ps

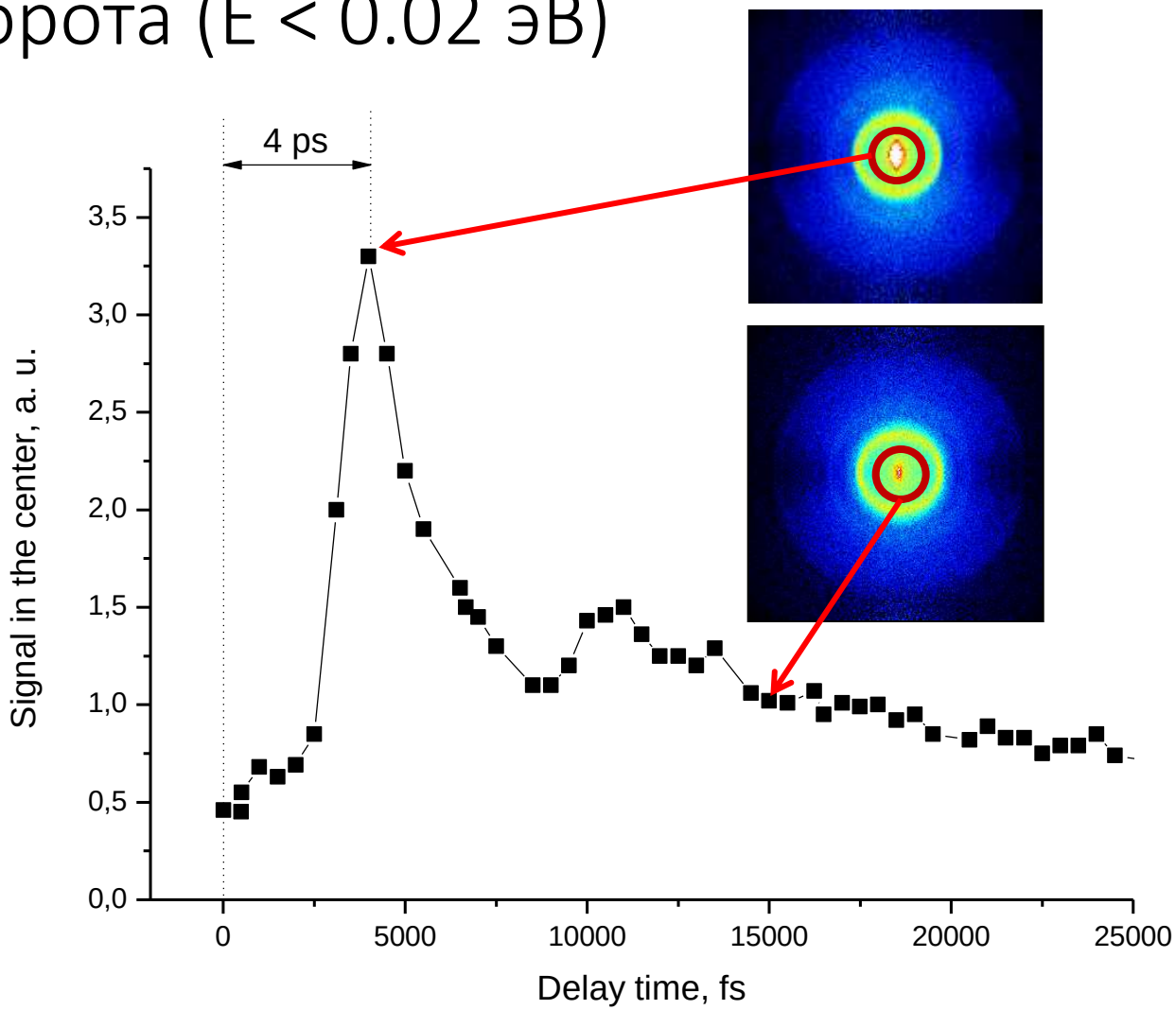


15 ps

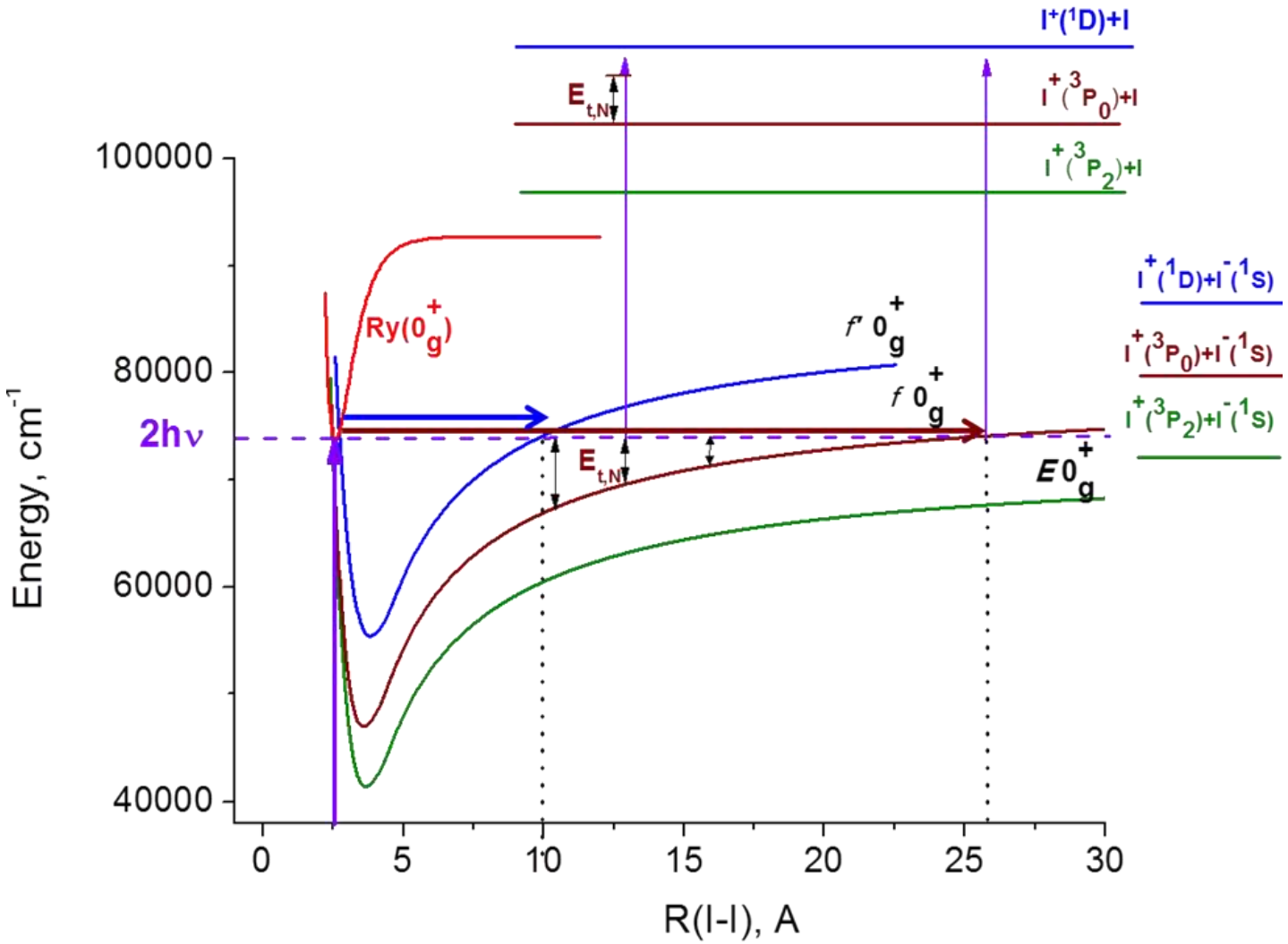
Значение интеграла в области точки поворота (E < 0.02 эВ)



Значение интеграла в области точки поворота (E < 0.02 эВ)



Высоколежащие состояния I_2



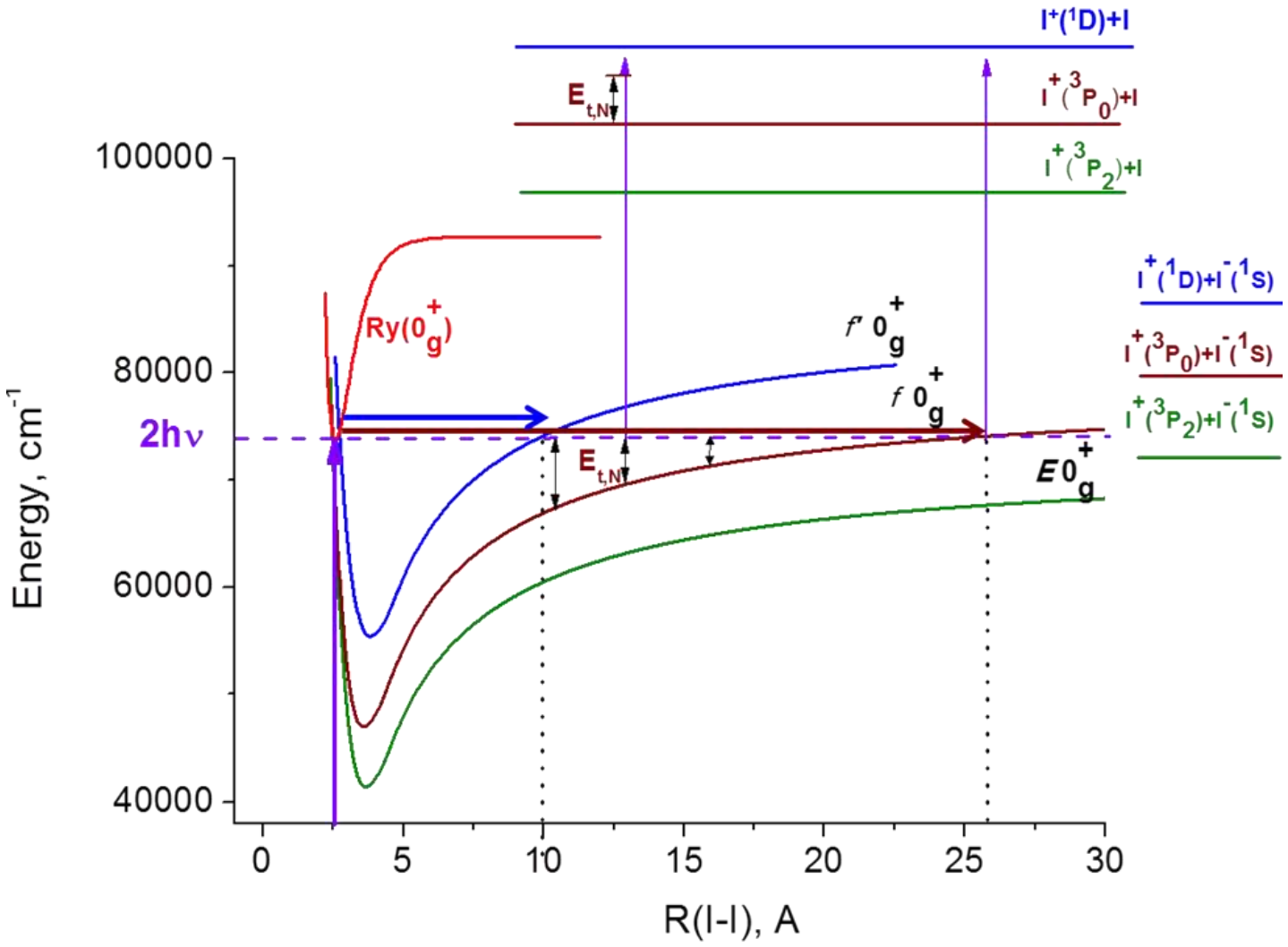
Классическое моделирование

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

- Экспоненциальный распад из промежуточного состояния.
- Движение в потенциале, соответствующему второму ярусу.

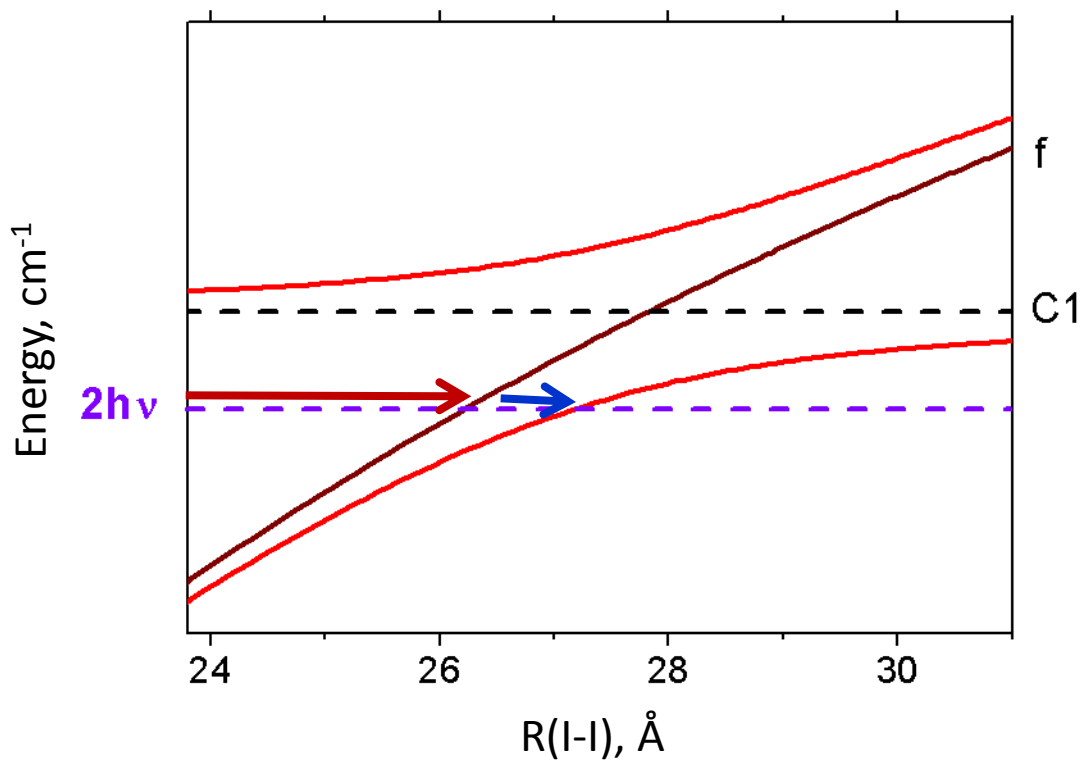
- $T_{1/2}$ = 3,15 ps.
- T_{real} = 4 ps.

Увеличение времени движения

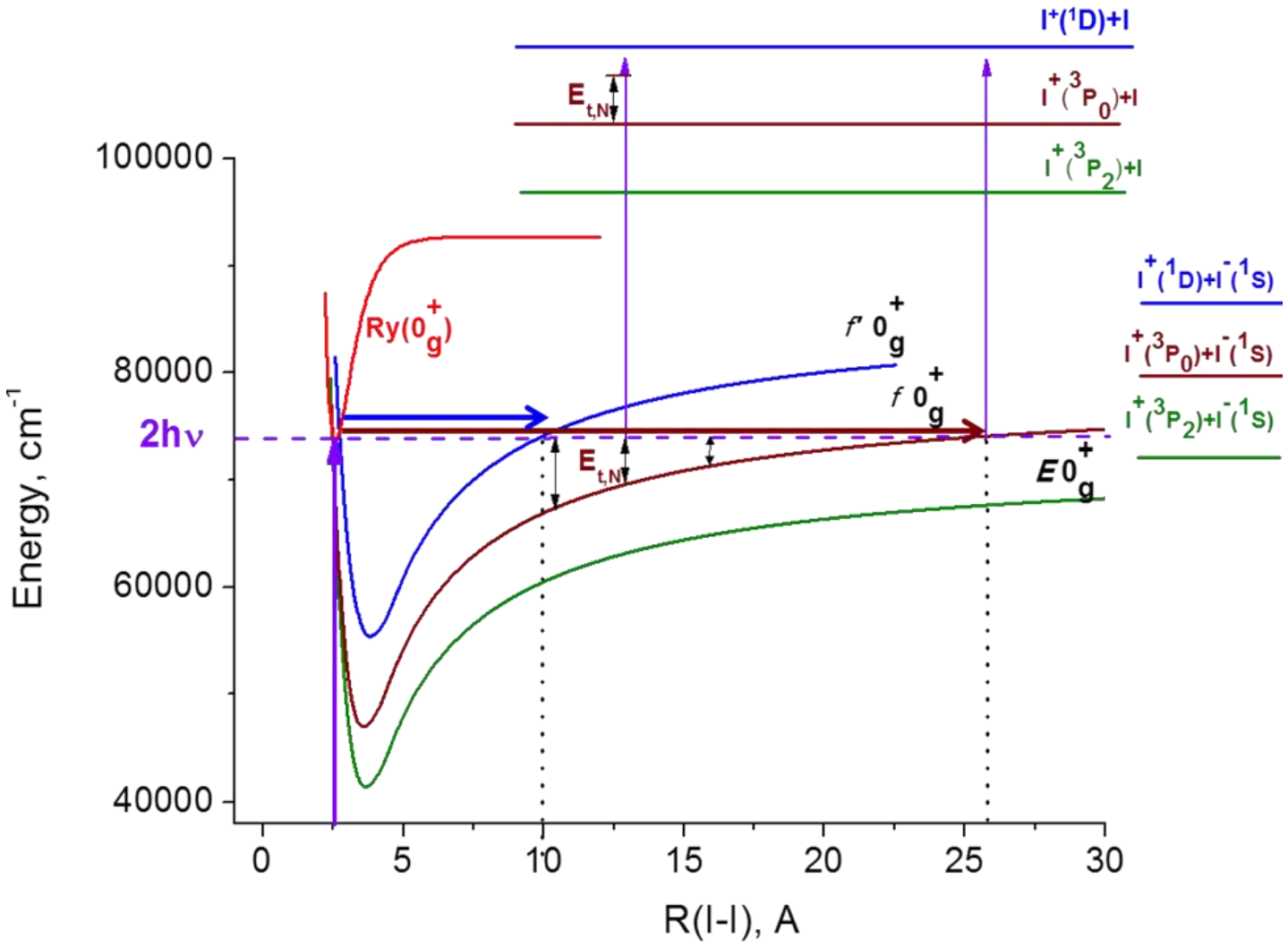


Увеличение времени движения

$$U'_{1,2}(R) = \frac{U_1(R) + U_2(R)}{2} \pm \sqrt{\frac{\left(U_1(R) - U_2(R)\right)^2}{4} + V^2}$$

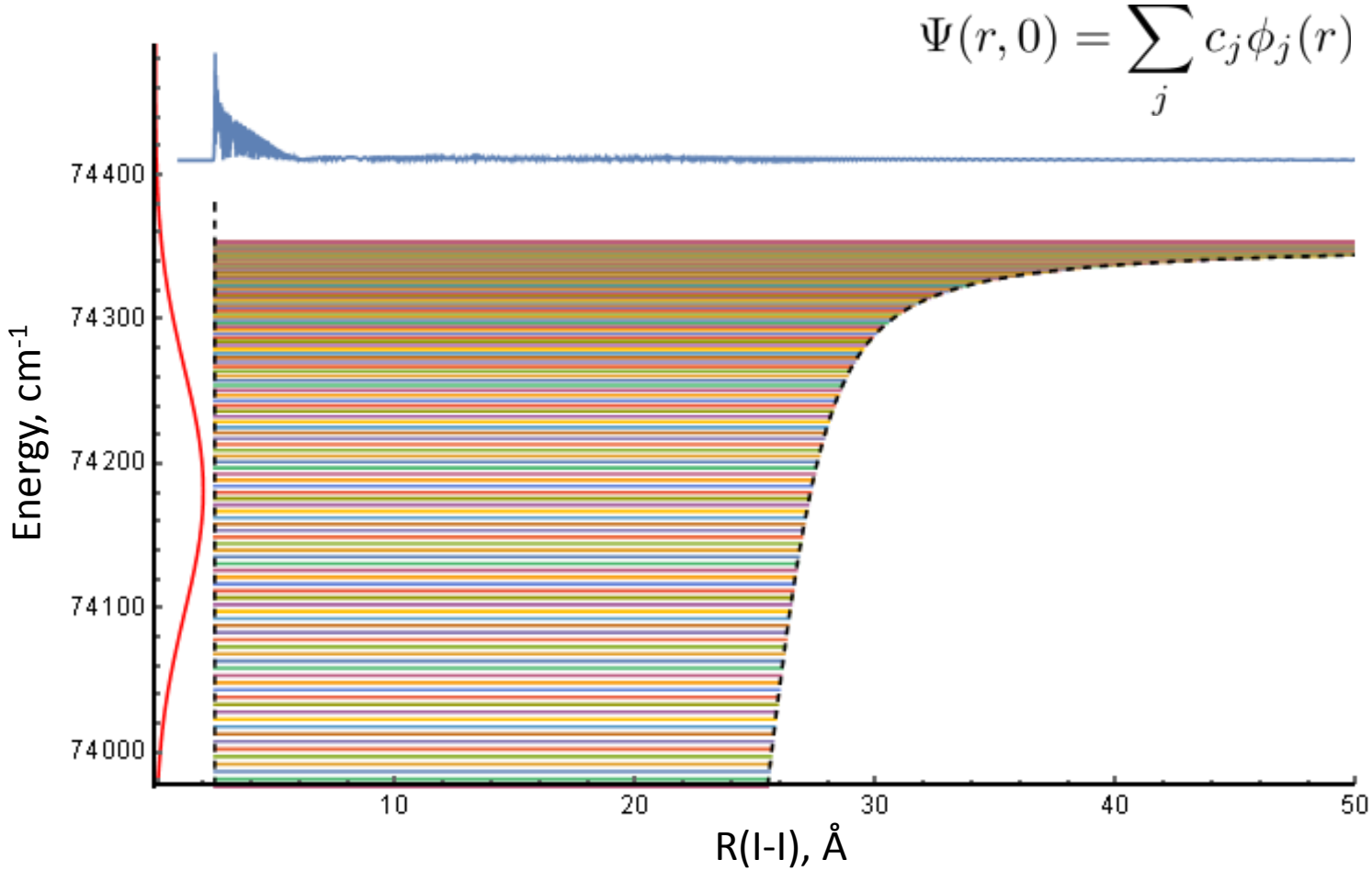


Квантовомеханическое описание



Квантовомеханическое описание

Колебательные уровни энергии и волновые функции получены с помощью программы LEVEL 8.0.



Движение волнового пакета

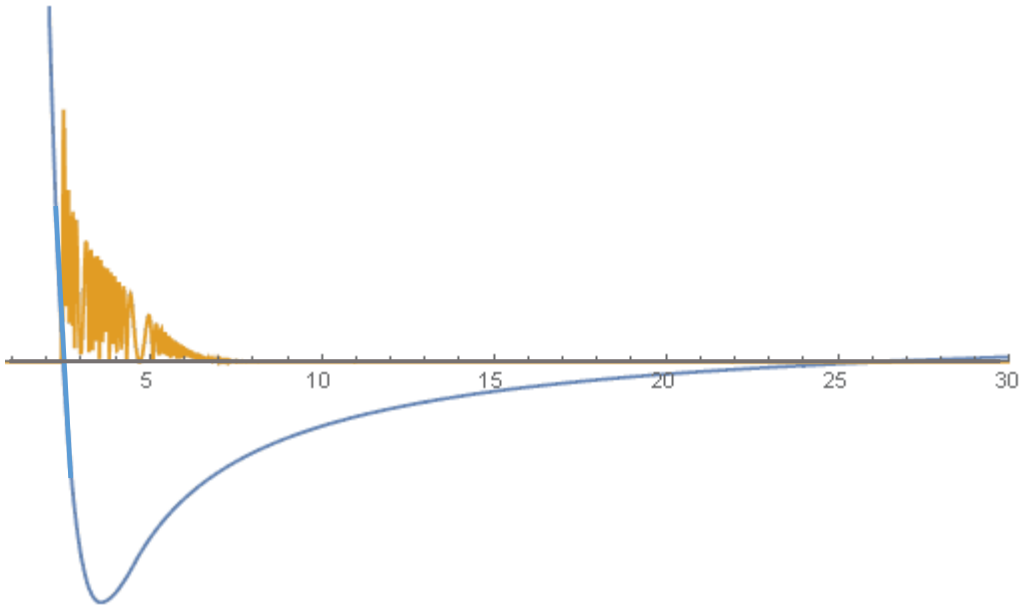
Метод экспоненциального расщепления оператора
(explonential split operator method)

$$\Psi(r, t+\Delta t) = e^{-\frac{iU(x)\Delta t}{2\hbar}} \mathcal{F}^{-1}[e^{-\frac{iK(p)\Delta t}{\hbar}} \mathcal{F}[e^{-\frac{iU(x)\Delta t}{2\hbar}} \Psi(r,t)]] + O(\Delta t)^3$$

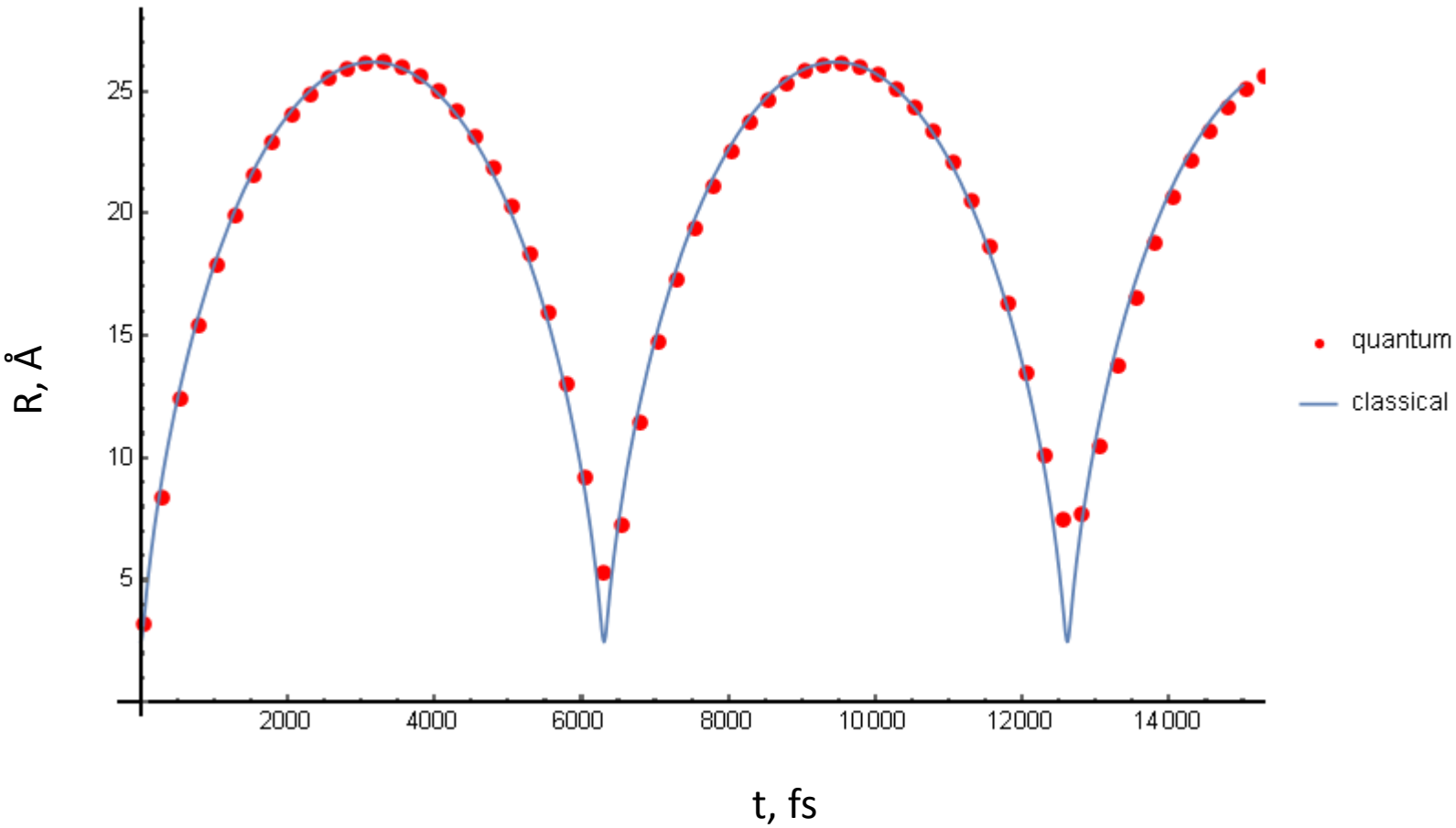
Движение волнового пакета

Метод экспоненциального расщепления оператора
(explonential split operator method)

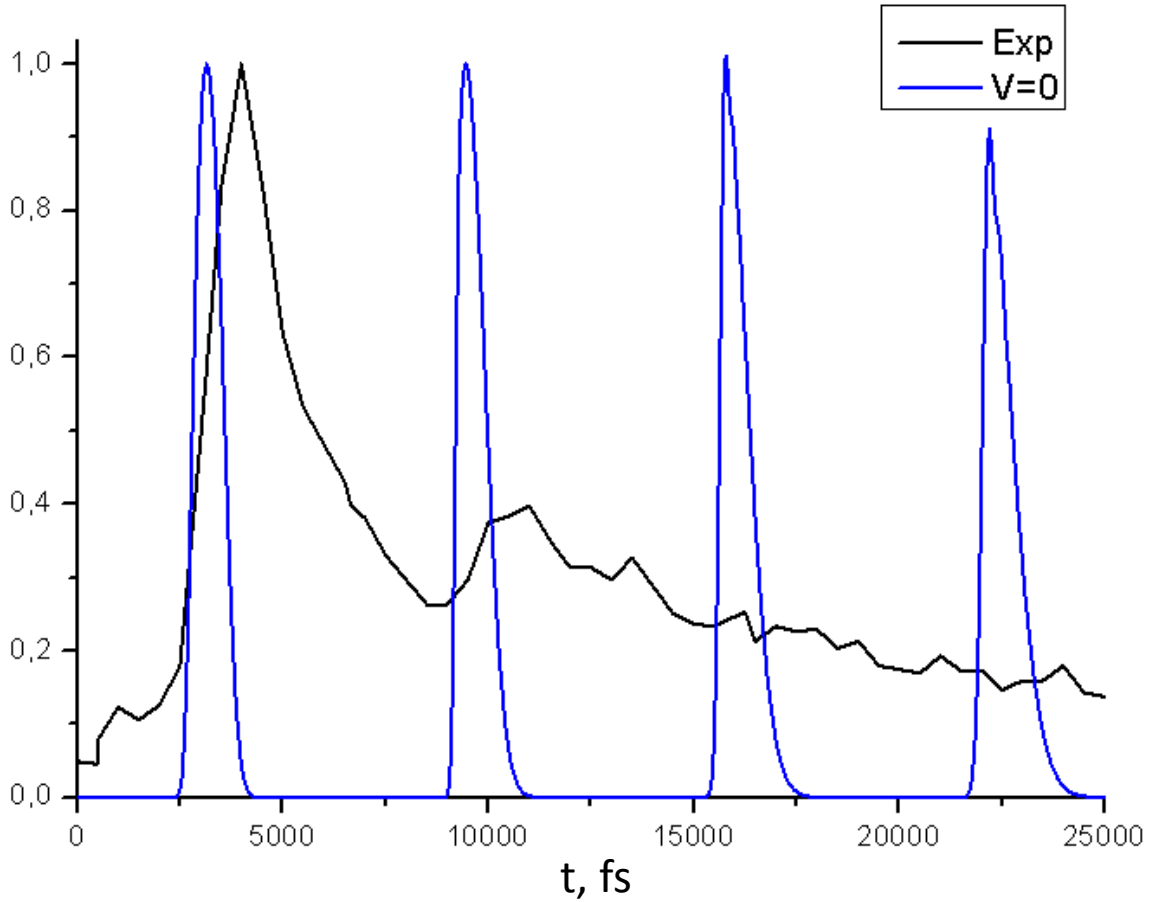
$$\Psi(r, t+\Delta t) = e^{-\frac{iU(x)\Delta t}{2\hbar}} \mathcal{F}^{-1}[e^{-\frac{iK(p)\Delta t}{\hbar}} \mathcal{F}[e^{-\frac{iU(x)\Delta t}{2\hbar}} \Psi(r,t)]] + O(\Delta t)^3$$



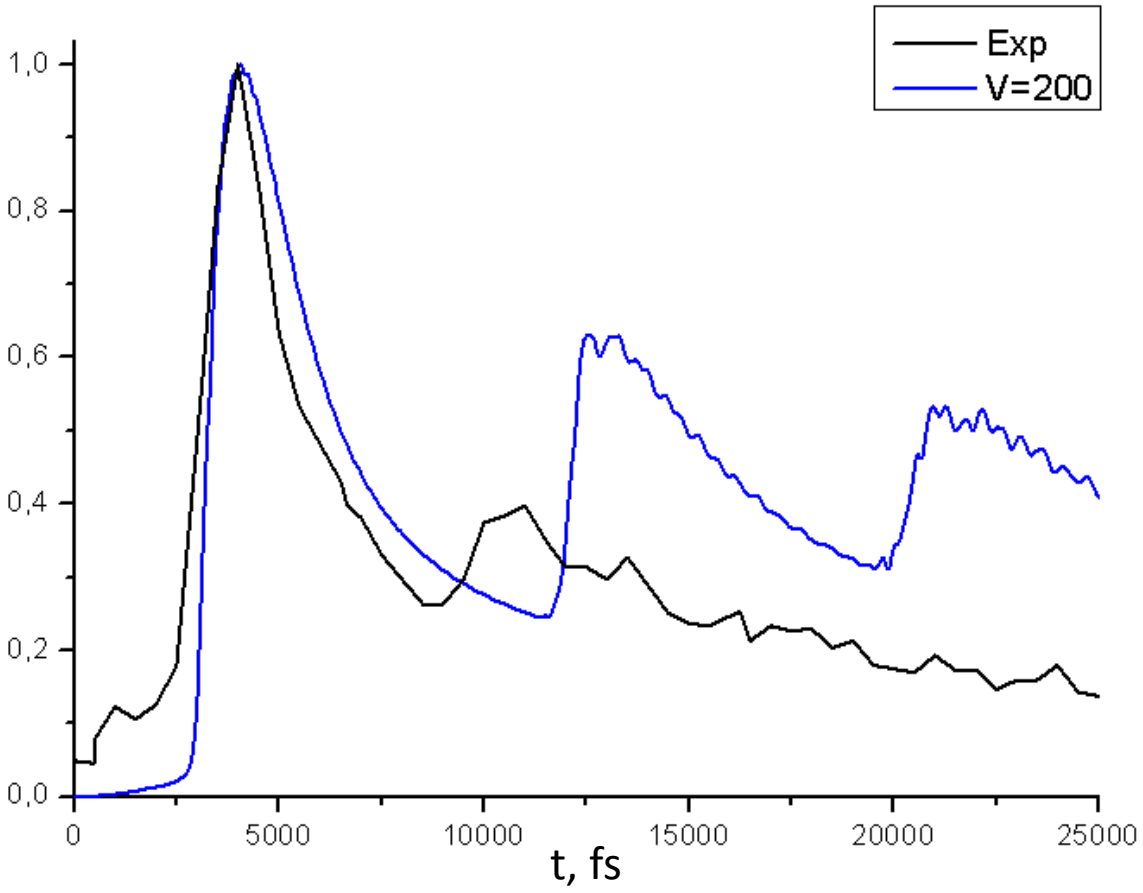
Среднее положение волнового пакета



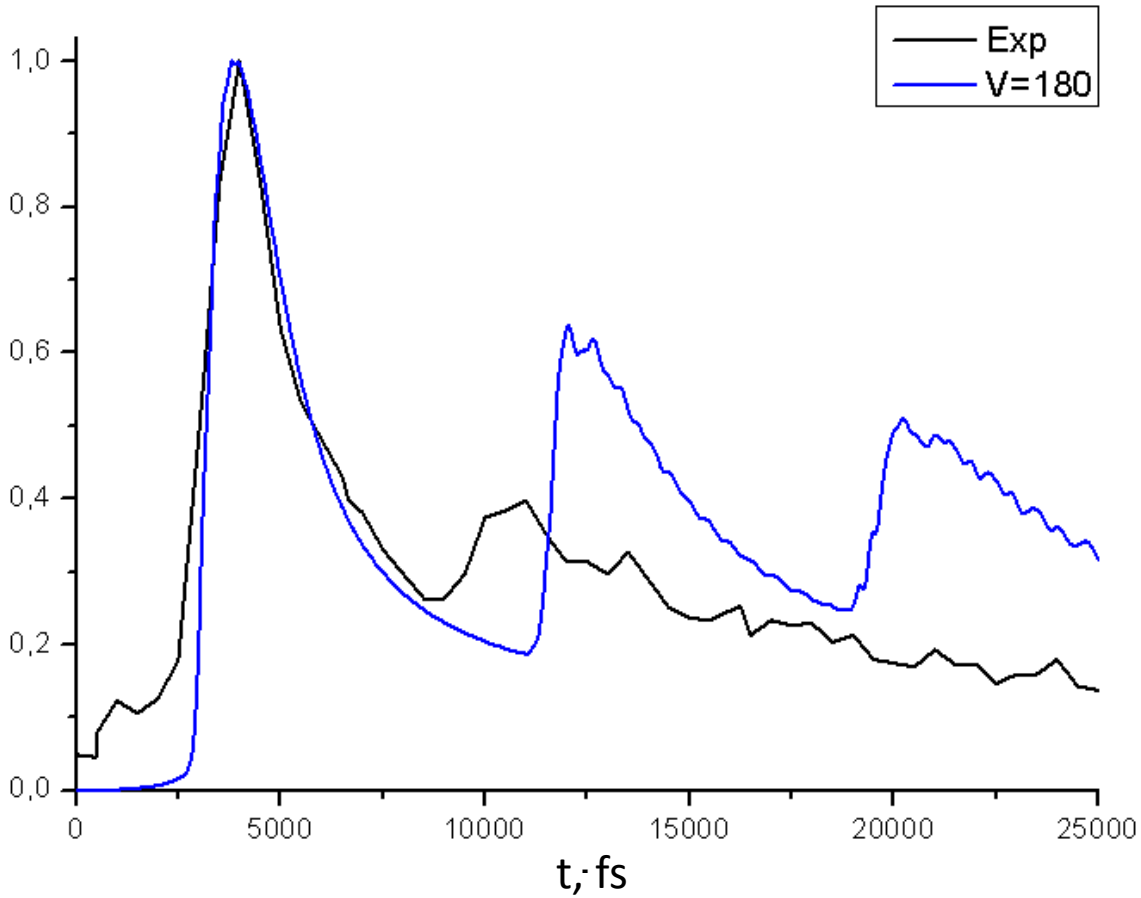
Значение интеграла в области точки поворота (без учета возмущения)



Значение интеграла в области точки поворота (возмущение как в классическом случае)



Значение интеграла в области точки поворота (наилучшее описание)

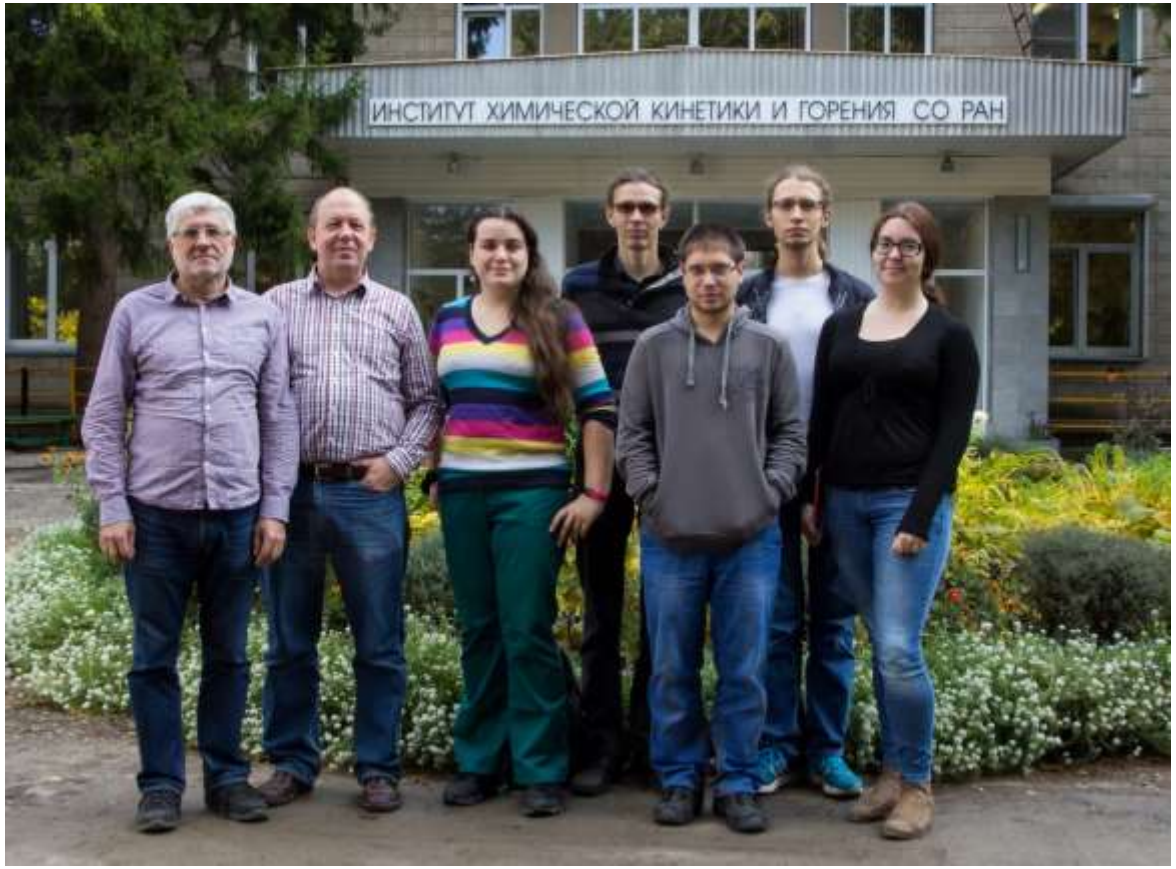


Результаты и выводы

- Описана фемтосекундная динамика внутримолекулярных процессов в молекулах йода, находящихся в высоковозбужденных состояниях ионной пары.

- Для описания динамики с точки зрения классической и квантовой физики необходимо предположить величину возмущения состояния ионной пары порядка 200 см$^{-1}$

Спасибо за внимание!



На фото слева направо: Кочубей С.А., Бакланов А.В., Пыряева А.П., Богомолов А.С., Ершов К.С., Дозморов Н.В., Святова А.И.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-53-12025).