

A Simple Hard Sphere Model of Direct Three-Body Recombination and the Effectivity Function of the Third Body

Lev Yu. Rusin, Mikhail B. Sevryuk

*V.L. Talroze Institute of Energy Problems of Chemical Physics,
Moscow, 119334, Russia
rusin@chph.ras.ru, 2421584@mail.ru*

Abstract

Recombination of ions is one of the important classes of elementary processes in low temperature plasma and chemical kinetics. The paper describes a simple hard sphere model of direct three-body recombination. In the framework of this model, the two recombining particles and the third body which withdraws excess energy from the recombining pair are represented by elastic balls of infinitesimal radii, only one encounter of the third body with the recombining particles during a given three-body collision being allowed. We have found the effectivity function of the third body, i.e., the dependence of the minimum possible (residual) internal energy of the recombination product on the collision energy of the recombining particles and the energy of collision of the third body with the recombining pair. The residual energy of the product molecule is expressed in terms of the masses of all the three particles, the potential well depth in this molecule, and both the collision energies by simple formulas. For recombination of the Cs^+ and Br^- ions in the presence of the Ar, Kr, Xe, Hg atoms, the hard sphere effectivity functions we have calculated differ drastically from the trajectory ones. This indicates the prevailing role of the effects connected with the topography of the potential energy surfaces and the dynamics of particle collisions.

Keywords: direct three-body recombination, hard sphere model, two collision energies, effectivity function of the third body, potential well depth.

УДК 531.662+537.568+544.431.16

Простая импульсная модель прямой трехтельной рекомбинации и функция эффективности третьего тела

Л.Ю. Русин, М.Б. Севрюк

*Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН,
Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект 38, корп. 2
rusin@chph.ras.ru, 2421584@mail.ru*

Аннотация

Одним из важных классов элементарных процессов в низкотемпературной плазме и химической кинетике является рекомбинация ионов. В статье описана простая импульсная модель прямой трехтельной рекомбинации. В рамках этой модели две рекомбинирующие частицы и третье тело, отбирающее избыточную энергию от рекомбинирующей пары, представляются упругими шарами пренебрежимо малых радиусов, причем допускается только одно соударение третьего тела с рекомбинирующими частицами в течение данного акта трехтельного столкновения. Найдена функция эффективности третьего тела, т.е. зависимость минимально возможной (остаточной) внутренней энергии продукта рекомбинации от энергии столкновения рекомбинирующих частиц и энергии столкновения третьего тела с рекомбинирующей парой. Остаточная энергия молекулы-продукта выражается через массы всех трех частиц, глубину потенциальной ямы в этой молекуле и обе энергии столкновения посредством простых формул. Для рекомбинации ионов Cs^+ и Vg^- в присутствии атомов Ar, Kr, Xe, Hg вычисленные “импульсные” функции эффективности резко отличаются от “траекторных”, что указывает на преобладающую роль эффектов, связанных с топографией поверхностей потенциальной энергии и динамикой столкновений частиц.

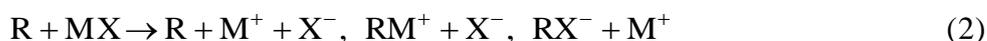
Ключевые слова: прямая трехтельная рекомбинация, импульсная модель, две энергии столкновения, функция эффективности третьего тела, глубина потенциальной ямы.

1. Введение

Одним из основных видов неравновесных сред, широко встречающихся в рамках разнообразных природных феноменов и использующихся в очень многих технологиях и областях физики, является низкотемпературная плазма. Свойства низкотемпературной плазмы существенно зависят от концентрации в ней заряженных частиц (электронов и ионов), а важнейшими процессами, определяющими концентрацию ионов в плазменной среде, являются реакции трехтельной рекомбинации ионов вида



и обратные к ним реакции столкновительно-индуцированной диссоциации (СИД) молекул на ионы типа



Здесь MX — молекула с ионной связью, а R — нейтральная частица, которая по отношению к процессам рекомбинации (1) представляет собой *третье тело*. Частица R отводит избыточную энергию от рекомбинирующей пары ионов, обеспечивая перевод ассоциата

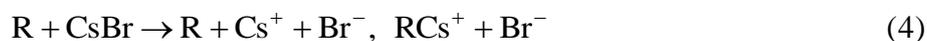
$M^+ + X^-$ из области со сплошным спектром энергии в область с дискретным спектром, соответствующим связанной молекуле MX . Изучение динамики реакций (1) и (2) имеет существенное значение для химической физики неравновесных сред и для ее приложений.

Начиная с конца 1970-х годов, в лаборатории (Общей) динамики элементарных процессов ИХФ / ИНЭПХФ АН СССР / РАН проводились многоплановые экспериментальные (в скрещенных молекулярных пучках) и теоретические (посредством квазиклассического траекторного моделирования и отчасти в рамках импульсной модели) исследования элементарных реакций СИД (2), а начиная с 2004 г. — и классическое траекторное (а также импульсное) моделирование реакций прямой (т.е. протекающей без образования промежуточного комплекса) трехтельной рекомбинации (1). В этих исследованиях в качестве ионов M^+ и X^- выступали катион щелочного металла и анион галогена соответственно, а в качестве третьего тела R — атом инертного газа или ртути. Отметим, что экспериментальное изучение динамики трехтельных процессов в скрещенных молекулярных пучках практически невозможно вследствие того, что очень трудно осуществить пересечение трех достаточно интенсивных пучков или двух пучков и плотной газовой мишени, с одной стороны, а с другой — отличить продукты парного рассеяния частиц от продуктов рассеяния в трехчастичном столкновении.

Исследования реакций прямой трехтельной рекомбинации (1) в нашей лаборатории проводились почти исключительно для модельных процессов



Результаты исследований опубликованы в журнальных статьях [1–15], многочисленных тезисах докладов на конференциях (из которых мы отметим [16–19]), дипломной работе [20] и диссертациях [21, 22], см. также отчеты [23–29]. Все эти работы, кроме [14, 19], посвящены траекторному моделированию реакций (3) на адиабатических поверхностях потенциальной энергии (ППЭ), количественно правильно описывающих обратные процессы СИД



Другими словами, адекватность таких ППЭ выражается в том, что различные динамические характеристики реакций (4), найденные путем квазиклассического траекторного моделирования на этих ППЭ, хорошо согласуются с данными экспериментов в скрещенных молекулярных пучках. В статье [14] и тезисах [19] использовалась импульсная модель прямой трехтельной рекомбинации.

В работах [1–3, 7, 12, 14, 15, 17, 19, 21] изучалась *статистическая динамика* прямой трехтельной рекомбинации (3), существо которой состоит в следующем. Каждый акт столкновения частиц R , M^+ и X^- описывается некоторым набором начальных условий (значений *кинематических параметров*), к которым относятся

- энергия столкновения ионов E_i ,
- энергия столкновения третьего тела с ионной парой E_R ,
- прицельный параметр сближения ионов b_i ,
- прицельный параметр третьего тела b_R относительно центра масс ионной пары,
- углы взаимной ориентации начальных скоростей частиц: полярный Θ ($0 \leq \Theta \leq \pi$) и азимутальный Φ ($0 \leq \Phi < 2\pi$),
- специальный ориентационный угол Y ($0 \leq Y < 2\pi$), имеющий смысл только при т.н. нецентральной столкновении ионов ($b_i > 0$).

При исследовании статистической динамики рекомбинации “генерируется” (как правило, для фиксированных энергий столкновения E_i и E_R) достаточно большое число трехчастичных столкновений с кинематическими параметрами, разыгрываемыми методом Мон-

те-Карло (в тех или иных интервалах изменения этих параметров с учетом соответствующих функций распределения), осуществляется моделирование взаимодействия (методом классических траекторий или в рамках импульсной модели) и рассчитываются разнообразные статистические характеристики процесса (такие, как зависимость вероятности рекомбинации от энергий E_i и E_R или распределения колебательной и вращательной энергий молекулы-продукта MX). В работах [1–3, 17, 21] рассматривались только центральные столкновения ионов ($b_i = 0$), а в работах [7, 12, 14, 15, 19] — нецентральные столкновения.

Статьи [4, 8, 10] посвящены т.н. *детальной динамике* прямой трехтельной рекомбинации (3) — динамике в рамках индивидуальных траекторий (с использованием методики визуализации траекторий, разработанной в нашей лаборатории). В этих статьях мы ограничились центральными столкновениями ионов.

Мерой эффективности третьего тела R как акцептора избыточной энергии рекомбинирующей пары ионов M^+ и X^- естественно считать минимально возможную (или, как говорят, *остаточную*) внутреннюю энергию $\min E_{\text{int}}$ молекулы-продукта MX (отсчитываемую от минимума потенциала взаимодействия в этой молекуле) при данных значениях энергий столкновения E_i и E_R . Эта величина чувствительнее к динамике процесса, чем среднее значение внутренней энергии E_{int} молекулы MX по всем начальным условиям, приводящим к рекомбинации, — именно потому, что $\min E_{\text{int}}$ не включает усреднения по кинематическим параметрам. Чем ниже $\min E_{\text{int}}$, тем эффективнее нейтральная частица R отбирает энергию от рекомбинирующей пары ионов. Зависимость $\min E_{\text{int}}$ от E_i и E_R называется *функцией эффективности* третьего тела R .

Для определения функции эффективности в рамках траекторного моделирования реакции в лаборатории разработана оригинальная методика, состоящая в том, что E_{int} при фиксированных значениях E_i и E_R рассматривается как функция кинематических параметров b_R , Θ , Φ для центрального столкновения ионов или же кинематических параметров b_i , b_R , Θ , Φ , Y (или другого эквивалентного набора пяти аргументов) для нецентрального столкновения ионов, а глобальный минимум этой функции ищется каким-либо из численных безградиентных методов оптимизации функций многих переменных (с E_{int} в качестве *целевой функции*). Такой подход к расчету $\min E_{\text{int}}$ для прямой трехтельной рекомбинации (3) был сформулирован, обоснован и использован в работах [5, 6, 9, 11, 13, 16, 18, 20, 22]. Вычисления показали [6, 22], что самым удобным безградиентным оптимизационным методом в рассматриваемой задаче является т.н. *метод деформируемого многогранника*, или метод Нелдера–Мида [30]. С помощью метода Нелдера–Мида в указанных работах были найдены функции эффективности атомов Ar , Kr , Xe , Hg как акцепторов избыточной энергии при рекомбинации ионов Cs^+ и Br^- — в основном для центральных столкновений ионов, но случай нецентральных столкновений также рассматривался [22, § 3.3]. В большей части расчетов каждая из энергий столкновения E_i и E_R изменялась в интервале от 1 до 10 эВ с шагом в 1 эВ. В указанных работах были также развиты и использованы алгоритмы для решения таких задач, как, например, определение границ области рекомбинации (3) в пространстве кинематических параметров (опять-таки при фиксированных значениях E_i и E_R) или нахождение значений кинематических параметров, отвечающих рекомбинации с заданной внутренней энергией молекулы-продукта.

В статье [14] и тезисах [19], как уже отмечалось выше, прямая трехтельная рекомбинация (3) изучалась в рамках импульсной модели, или модели жестких сфер (для энергий столкновения E_i и E_R в интервале от 1 до 10 эВ). “Идеология” импульсного приближения в теории атомно-молекулярных столкновений подробно изложена в работах [19, 31–34]. В

работах [14, 19] был предложен следующий вариант импульсной модели. Каждая из частиц Cs^+ , Br^- , Ar, Kr, Xe и Hg представлялась шаром с массой, отвечающей реальному атомному весу соответствующего элемента. В качестве радиусов шаров использовались ионные радиусы ионов Cs^+ и Br^- и атомные радиусы нейтральных атомов Ar, Kr, Xe и Hg. Предполагалось, что при контакте любых двух шаров их скорости меняются по закону упругого удара [31–34], в промежутках между соударениями нейтральный атом R движется по инерции, а ионы Cs^+ и Br^- — под действием кулоновского притяжения. Рассматривалась общая ситуация нецентральных столкновений ионов, и допускалась возможность *многократных* соударений третьего тела с ионами в течение одного акта взаимодействия $\text{R} + \text{Cs}^+ + \text{Br}^-$. При фиксированных значениях энергий E_i и E_R остальные пять кинематических параметров b_i , b_R , Θ , Φ , Y разыгрывались методом Монте-Карло, как в траекторных расчетах. Всего для каждого из атомов R и каждой пары энергий (E_i, E_R) разыгрывалось 10^6 наборов начальных условий.

Полученные в траекторных вычислениях функции эффективности $\min E_{\text{int}}(E_i, E_R)$ атомов Ar [18], Kr [5, 9, 13, 16, 20, 22], Xe [5, 9, 11, 13, 16, 20, 22] и Hg [5, 9, 13, 16, 18, 20, 22] как стабилизаторов продукта CsBr рекомбинации ионов Cs^+ и Br^- для энергий столкновения E_i и E_R от 1 до 10 эВ (и центральных столкновений ионов) обладают следующими двумя основными свойствами. Во первых, в указанном диапазоне значений E_i и E_R остаточная энергия $\min E_{\text{int}}$ для всех четырех атомов зависит от энергии третьего тела E_R гораздо сильнее, чем от энергии столкновения ионов E_i . Во-вторых, для двух более легких атомов — аргона и криптона — энергия $\min E_{\text{int}}$ в целом растет с увеличением E_R (т.е. эффективность третьих тел Ar и Kr падает), а для двух более тяжелых атомов — ксенона и ртути — энергия $\min E_{\text{int}}$ в целом уменьшается с увеличением E_R (т.е. эффективность третьих тел Xe и Hg возрастает). Возникает естественный вопрос, обусловлено ли такое различие в форме функций $\min E_{\text{int}}(E_i, E_R)$ прежде всего различиями в массах третьих тел Ar, Kr, Xe, Hg или же центральную роль здесь играют различия в структурах соответствующих поверхностей потенциальной энергии.

Одной из целей использования импульсных моделей является отделение эффектов масс от эффектов рельефа ППЭ [19, 31–34] (“отделение кинематики от динамики”). Если данная характеристика динамики процесса сохраняется при переходе от полных траекторных расчетов к импульсной модели, то она с высокой степенью достоверности имеет «массовую» природу. В статье [14] мы предприняли попытку определить минимально возможную внутреннюю энергию продукта рекомбинации CsBr для данных значений энергий столкновения E_i и E_R в рамках рассматриваемой импульсной модели, просто вычисляя минимум полной энергии E_{tot} образовавшейся связанной пары ионов Cs^+ и Br^- по всем разыгранным рекомбинационным трехтельным столкновениям. Однако найденный минимум для всех третьих тел R (особенно для трех более тяжелых атомов Kr, Xe и Hg) оказался зависящим от энергий E_i и E_R довольно хаотически. Из этого следует, что для реального вычисления функции эффективности в рамках импульсной модели [14] необходимо либо разыгрывать на порядки большее количество актов трехтельного взаимодействия, либо проводить целенаправленную численную минимизацию внутренней энергии молекулы соли на основе безградиентных оптимизационных методов численного анализа, как при траекторном моделировании рекомбинации (3). Последнее представляется довольно затруднительным вследствие разрывного характера (типичного для импульсных моделей) зависимости E_{tot} от начальных условий. Впрочем, для $\text{R} = \text{Ar}$, когда статистических расчетов оказалось более или менее достаточно, найденные с помощью импульсной модели [14,

19] две функции эффективности (для двух разных алгоритмов выбора прицельных параметров b_i и b_R) в целом *убывают* с ростом E_R — в противоположность тому, что мы наблюдали в траекторных расчетах [18].

В настоящей статье мы рассматриваем задачу определения функции эффективности прямой трехтельной рекомбинации (1) в рамках *более простого варианта* импульсной модели, чем использованный в [14, 19]. А именно, мы считаем, что

а) Частицы M^+ , X^- и R являются шарами пренебрежимо малого радиуса, при соударении третьего тела R с любым из ионов скорости атома R и этого иона меняются по закону упругого удара.

б) Допускается *только одно* соударение атома R с ионом на акт трехтельного столкновения. Если атом R «попал» в один из ионов, то возможные последующие соударения этого атома с ионами игнорируются.

в) Ионы M^+ и X^- до и после соударения с третьим телом движутся как система двух материальных точек, связанных некоторым потенциалом взаимодействия $U(r)$, где r — расстояние между ядрами ионов. Атом R до и после соударения с ионом движется по инерции.

г) Прицельные параметры b_i и b_R принимают любые неотрицательные значения (случай нецентральных столкновений ионов).

Наш анализ показывает, что для предлагаемого здесь варианта импульсной модели как сама возможность рекомбинации при данных энергиях E_i и E_R , так и минимальная энергия молекулы-продукта MX определяются *аналитически* посредством простых формул. Этот вывод представляется довольно неожиданным с учетом всего многообразия различных конфигураций соударений частиц даже в рамках рассматриваемой очень простой модели. Более того, единственной характеристикой потенциала взаимодействия U , влияющей на функцию эффективности, оказывается глубина потенциальной ямы ε . Мы предполагаем, что при увеличении r от 0 до $+\infty$ потенциальная энергия $U(r)$ рекомбинирующих частиц M^+ и X^- сначала строго монотонно убывает от $+\infty$ до $-\varepsilon < 0$, а затем строго монотонно возрастает до 0. Детали поведения потенциала U при этом совершенно несущественны, неважным является на самом деле даже то, что рекомбинирующие частицы — это именно ионы, т.е. что $U(r)$ при $r \rightarrow +\infty$ имеет кулоновскую асимптотику $\sim -1/r$. Тем не менее для удобства речи и обозначений мы будем называть рекомбинирующие частицы ионами.

2. Описание модели

Прежде всего напомним общеизвестные формулы [31–34], описывающие изменение скоростей двух упругих шаров при их соударении. Пусть m_1 и m_2 — массы шаров, \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 — их скорости до соударения (в произвольной системе координат), \mathbf{u}_1 и \mathbf{u}_2 — их скорости после соударения, а \mathbf{n} — единичный вектор, направленный от центра первого шара к центру второго в момент соударения. Тогда условие соударения имеет вид

$$(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2, \mathbf{n}) > 0,$$

где скобки означают скалярное произведение векторов, и

$$\mathbf{u}_1 = \mathbf{v}_1 - \frac{2m_2}{m_1 + m_2} (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2, \mathbf{n}) \mathbf{n}, \quad \mathbf{u}_2 = \mathbf{v}_2 + \frac{2m_1}{m_1 + m_2} (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2, \mathbf{n}) \mathbf{n} \quad (5)$$

Эти формулы являются основополагающими для исследования атомно-молекулярных столкновений в рамках импульсного приближения. Сохранение кинетической энергии и количества движения для выражений (5) проверяется непосредственно.

Дадим теперь точное описание рассматриваемой модели прямой трехтельной рекомбинации (1). Обозначим через $U(r)$ потенциал взаимодействия в молекуле МХ (r — расстояние между ядрами ионов), равный нулю на бесконечности, а через ε — глубину потенциальной ямы для этой молекулы:

$$\min_{0 < r < +\infty} U(r) = U(r_{\text{eq}}) = -\varepsilon < 0, \quad U'(r_{\text{eq}}) = 0,$$

где r_{eq} — равновесное расстояние в молекуле. В отсутствие третьего тела R два упругих шара, представляющие ионы M^+ и X^- и связанные потенциалом взаимодействия U , прилетают из бесконечности с энергией столкновения $E_i > 0$ и прицельным параметром $b_i \geq 0$, сближаются на некоторое минимальное межъядерное расстояние r_\diamond , определяемое условием $U_{\text{eff}}(r_\diamond) = E_i$, и снова разлетаются на бесконечность. Здесь $U_{\text{eff}}(r)$ — *эффективный потенциал* взаимодействия в молекуле МХ, отвечающий энергии столкновения E_i и прицельному параметру b_i :

$$U_{\text{eff}}(r) = U(r) + b_i^2 E_i / r^2,$$

а $b_i^2 E_i / r^2$ — *центробежная энергия*. Если уравнение $U_{\text{eff}}(r) = E_i$ имеет несколько корней, то r_\diamond — наибольший из них. Если $b_i = +\infty$, то и $r_\diamond = +\infty$.

Кинетическая энергия K относительного движения ионов в течение всего процесса их сближения и разлета изменяется в интервале

$$\text{от } K_{\min} = E_i - \max_{r_\diamond \leq r \leq +\infty} U(r) \text{ до } K_{\max} = E_i - \min_{r_\diamond \leq r \leq +\infty} U(r) \quad (6)$$

При фиксированной энергии E_i расстояние $r_\diamond = r_\diamond(b_i)$ строго монотонно увеличивается с ростом b_i . Действительно, пусть $0 \leq b_{i,1} < b_{i,2}$. Мы имеем:

$$U(r_\diamond(b_{i,2})) + b_{i,2}^2 E_i / [r_\diamond(b_{i,2})]^2 = E_i, \quad U(r) + b_{i,2}^2 E_i / r^2 < E_i \text{ при } r > r_\diamond(b_{i,2})$$

Но тогда $U(r) + b_{i,1}^2 E_i / r^2 < E_i$ при всех $r \geq r_\diamond(b_{i,2})$, а потому $r_\diamond(b_{i,1}) < r_\diamond(b_{i,2})$. С другой стороны, при фиксированной энергии E_i интервал (6) тем шире, чем меньше значение r_\diamond . Следовательно, при фиксированной энергии E_i этот интервал тем шире, чем меньше прицельный параметр b_i : с ростом b_i левый конец K_{\min} интервала сдвигается вправо, а правый конец K_{\max} — влево.

Самый широкий интервал отвечает нулевому прицельному параметру b_i (центральное столкновение ионов), для которого $U_{\text{eff}} \equiv U$, $E_i = U(r_\diamond)$, и $K_{\min} = 0$. При $b_i > 0$ (нецентральное столкновение ионов) заведомо $\max_{r_\diamond(b_i) \leq r \leq +\infty} U(r) < E_i$ и $K_{\min} > 0$. Если $r_\diamond(b_i)$ меньше расстояния $\sigma < r_{\text{eq}}$, на котором потенциал U обращается в ноль (при достаточно малых b_i это заведомо так), то $K_{\min} < E_i$. Если же $r_\diamond(b_i) \geq \sigma$ (что заведомо выполнено при достаточно больших b_i), то $K_{\min} = E_i$.

Если $r_\diamond(b_i) \leq r_{\text{eq}}$ (при $b_i = 0$ и при достаточно малых положительных b_i это заведомо так), то $K_{\max} = E_i + \varepsilon$. Если же $r_\diamond(b_i) > r_{\text{eq}}$ (что заведомо выполнено при достаточно больших b_i), то $K_{\max} < E_i + \varepsilon$. Тем не менее $K_{\max} > E_i$ при любом конечном значении b_i , но $K_{\max} = E_i$ при $b_i = +\infty$.

Радиусы всех трех частиц M^+ , X^- и R считаются пренебрежимо малыми. Влияние нейтрального атома R состоит в том, что в любой момент в течение сближения и разлета

ионов может произойти упругое соударение одного из ионов с шаром R, кинетическая энергия которого относительно центра масс ионной пары равна $E_R > 0$. Если после этого соударения полная энергия ионной пары W станет отрицательной, то состоялась рекомбинация. Внутренняя энергия образовавшейся молекулы MX при этом равна $W + \varepsilon$. Как подчеркивалось во введении, *возможные последующие соударения атома R с ионами не рассматриваются*.

Пусть

m — масса того из ионов, с которым столкнулся атом R,
 \tilde{m} — масса другого иона,
 M — масса атома R.

Мы будем пользоваться обозначениями

$$\mu = \frac{m\tilde{m}}{m + \tilde{m}}, \quad \gamma = 1 + \frac{m}{\tilde{m}}, \quad c = \frac{2M}{m + M}$$

(μ — приведенная масса ионов) и

$$\eta = \sqrt{\frac{2(E_i + \varepsilon)}{\mu}}$$

Между прочим, более “традиционное” выражение для центробежной энергии $b_1^2 E_i / r^2$ имеет вид $L^2 / (2\mu r^2)$, где $L = b_1 \sqrt{2\mu E_i}$ — угловой момент системы ионов (до соударения с атомом R).

Допустим, что в момент, непосредственно предшествующий соударению, кинетическая энергия относительного движения ионов была равна K ($0 \leq K \leq E_i + \varepsilon$), а потенциальная энергия взаимодействия ионов — соответственно $E_i - K$. В системе центра масс ионной пары скорость иона массы m непосредственно до соударения с атомом R равна, как нетрудно подсчитать,

$$v = \sqrt{\frac{2K\tilde{m}}{m(m + \tilde{m})}}, \tag{7}$$

скорость другого иона (массы \tilde{m}) при соударении не меняется и равна

$$\tilde{v} = \frac{mv}{\tilde{m}} = \sqrt{\frac{2Km}{\tilde{m}(m + \tilde{m})}},$$

так что

$$\mu \frac{(v + \tilde{v})^2}{2} = \mu \frac{\gamma^2 v^2}{2} = K, \tag{8}$$

а скорость атома R до соударения с ионом массы m равна

$$V = \sqrt{\frac{2E_R(m + \tilde{m} + M)}{M(m + \tilde{m})}} \tag{9}$$

Мы будем также пользоваться обозначением

$$\xi = \gamma v = v + \frac{mv}{\tilde{m}}$$

Выберем систему координат, в которой:

— скорость \mathbf{v}_1 иона массы m непосредственно до соударения с атомом R равна

$$(v, 0, 0),$$

а скорость $\tilde{\mathbf{v}}$ другого иона равна

$$\tilde{\mathbf{v}} = (-\tilde{v}, 0, 0) = \left(-\frac{mv}{\tilde{m}}, 0, 0 \right);$$

— единичный вектор \mathbf{n} , направленный от ядра иона массы m к ядру атома R в момент соударения, равен $(\cos \chi, \sin \chi, 0)$, где $0 \leq \chi \leq \pi$; тогда скалярное произведение $(\mathbf{v}_1, \mathbf{n})$ равно $v \cos \chi$.

Пусть \mathbf{v}_2 — скорость атома R до соударения с ионом массы m . Длина этого вектора равна V , а *направление может быть любым*, потому что мы не накладываем никаких ограничений на кинематические параметры b_R , Θ , Φ и (при $b_i > 0$) Y , а в силу пренебрежимой малости радиусов частиц ион массы \tilde{m} не может «заслонить» от налетающего атома R ион массы m . Поэтому $w = -(\mathbf{v}_2, \mathbf{n})$ *может быть любым числом, по модулю не превосходящим V* , при этом, конечно, должно еще выполняться условие соударения

$$(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2, \mathbf{n}) = v \cos \chi + w > 0 \quad (10)$$

Согласно формулам (5) скорость \mathbf{u}_1 иона массы m непосредственно после соударения с атомом R равна

$$\mathbf{u}_1 = (v - c(v \cos \chi + w) \cos \chi, -c(v \cos \chi + w) \sin \chi, 0),$$

а разность $\mathbf{u}_1 - \tilde{\mathbf{v}}$ скоростей ионов непосредственно после соударения есть

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_1 - \tilde{\mathbf{v}} &= \left[v - c(v \cos \chi + w) \cos \chi + \frac{mv}{\tilde{m}}, -c(v \cos \chi + w) \sin \chi, 0 \right] = \\ &= \left[\xi - c(v \cos \chi + w) \cos \chi, -c(v \cos \chi + w) \sin \chi, 0 \right] \end{aligned}$$

Чтобы в рамках нашей модели найти остаточную энергию продукта рекомбинации MX при данных значениях E_i и E_R [значение функции эффективности в точке (E_i, E_R)], необходимо для каждого из двух вариантов (m — масса M^+ , а \tilde{m} — масса X^-) и (m — масса X^- , а \tilde{m} — масса M^+) сделать следующее:

а) для каждого значения кинетической энергии K из интервала $0 \leq K \leq E_i + \varepsilon$ найти минимум Δ_K квадрата модуля разности скоростей ионов после соударения

$$|\mathbf{u}_1 - \tilde{\mathbf{v}}|^2 = [\xi - c(v \cos \chi + w) \cos \chi]^2 + [c(v \cos \chi + w) \sin \chi]^2 \quad (11)$$

по всем углам χ из интервала $0 \leq \chi \leq \pi$ и всем скоростям w , по модулю не превосходящим V , где v и V даются формулами (7) и (9) соответственно, при этом предполагается, что χ и w удовлетворяют условию (10);

б) вычислить минимум W_0 полной энергии ионной пары после “оптимального” соударения

$$\mu \frac{\Delta_K}{2} + E_i - K$$

по всем кинетическим энергиям K , не превосходящим $E_i + \varepsilon$;

в) из двух значений W_0 , отвечающих вариантам (m — масса M^+ , а \tilde{m} — масса X^-) и (m — масса X^- , а \tilde{m} — масса M^+), выбрать меньшее (обозначим его через W_{\min}).

Если $W_{\min} \geq 0$, то при данных значениях E_i и E_R рекомбинация в рамках нашей модели невозможна. Если же $W_{\min} < 0$, то рекомбинация возможна и значение функции эффективности в точке (E_i, E_R) равно $W_{\min} + \varepsilon$.

Как мы видели выше, а priori самый широкий интервал $0 \leq K \leq E_i + \varepsilon$ изменения кинетической энергии K достигается при нулевом прицельном параметре b_i столкновения ионов. Поэтому в рамках обсуждаемой модели ни сама возможность рекомбинации при данных значениях E_i и E_R , ни значение функции эффективности в точке (E_i, E_R) в том случае, когда рекомбинация возможна, *не зависят от того, рассматриваются ли только центральные столкновения ионов ($b_i = 0$) или произвольные ($b_i \geq 0$)*.

3. Определение функции эффективности

Как уже отмечалось во введении, основной результат настоящей статьи состоит в том, что все три шага а), б) и в), указанные выше, *можно осуществить аналитически*, без численного перебора (по мелкой сетке или методом Монте-Карло) значений χ , w , K (равно как и без применения численных оптимизационных методов) и без явного сравнения значений W_0 , отвечающих двум вариантам на шаге в).

Для проведения шага а) рассмотрим три случая.

1 случай

$$c(v-V) \leq \xi \leq c(v+V) \quad (12)$$

В этом случае минимум Δ_K выражения (11) равен нулю. Действительно, достаточно положить $\chi = 0$ и определить w из соотношения

$$c(v+w) = \xi$$

Тогда $v \cos \chi + w = v + w > 0$, так что условие (10) выполнено, $|w| \leq V$, и $|\mathbf{u}_1 - \tilde{\mathbf{v}}| = 0$.

2 случай

$$c(v+V) < \xi \quad (13)$$

В этом случае минимум Δ_K выражения (11) достигается при $\chi = 0$ и $w = V$ ($v \cos \chi + w = v + V > 0$). Этот минимум равен

$$\Delta_K = [\xi - c(v+V)]^2$$

(при этом линейная комбинация скоростей, заключенная здесь в квадратные скобки, положительна). Действительно, при любом угле χ и любой скорости w , по модулю не превосходящей V ,

$$\xi - c(v \cos \chi + w) \cos \chi \geq \xi - c(v+V) > 0, \quad |c(v \cos \chi + w) \sin \chi| \geq 0$$

3 случай

$$c(v-V) > \xi \quad (14)$$

(в частности, $v > V$). Исследование этого случая не вполне тривиально. Имеем

$$\begin{aligned} |\mathbf{u}_1 - \tilde{\mathbf{v}}|^2 &= [\xi - c(v \cos \chi + w) \cos \chi]^2 + [c(v \cos \chi + w) \sin \chi]^2 = \\ &= \xi^2 + c^2(v \cos \chi + w)^2 - 2\xi c(v \cos \chi + w) \cos \chi \end{aligned} \quad (15)$$

Зафиксируем w ($|w| \leq V$). Интервал изменения $\cos \chi$ определяется неравенствами $-1 \leq \cos \chi \leq 1$ и $v \cos \chi + w > 0$. Так как $|w| \leq V < v$, то система этих неравенств эквивалентна

$$-\frac{w}{v} < \cos \chi \leq 1 \quad (16)$$

Отметим, что хотя $c(v - V) > \xi$, имеют место оценки

$$cv < 2v < 2\xi \quad (17)$$

Выражение (15) представляет из себя квадратный трехчлен относительно $\cos \chi$ со старшим коэффициентом $c^2 v^2 - 2\xi c v = cv(cv - 2\xi)$, который *отрицателен* в силу (17). Следовательно, минимальное значение этого квадратного трехчлена на любом интервале, в том числе на интервале (16), *достигается на одном из концов рассматриваемого интервала*.

Если $\cos \chi = -w/v$ [$\chi = \arccos(-w/v) = \pi - \arccos(w/v)$], т.е. $v \cos \chi + w = 0$, то

$$|\mathbf{u}_1 - \tilde{\mathbf{v}}|^2 = \xi^2$$

Если $\cos \chi = 1$, т.е. $\chi = 0$, то

$$|\mathbf{u}_1 - \tilde{\mathbf{v}}|^2 = [\xi - c(v + w)]^2$$

Число $\xi - c(v + w)$ при любом w , по модулю не превосходящем V , отрицательно, а его максимально возможное (и, следовательно, минимально возможное по абсолютной величине) значение достигается при $w = -V$ и равно $\xi - c(v - V)$. Это значение больше $-\xi$:

$$\xi - c(v - V) > \xi - cv > \xi - 2\xi = -\xi,$$

а потому по абсолютной величине *меньше* ξ .

Итак, в случае 3 минимум Δ_K выражения (11) достигается при $\chi = 0$ и $w = -V$ ($v \cos \chi + w = v - V > 0$). Этот минимум равен

$$\Delta_K = [\xi - c(v - V)]^2$$

(при этом линейная комбинация скоростей, заключенная здесь в квадратные скобки, отрицательна).

Отметим, что при произвольных c и ξ минимум выражения (15) в области, определяемой неравенствами $|w| \leq V$ с $V < v$ и (16), может достигаться и при положительных χ . Рассмотрим крайнюю ситуацию, когда $V = 0$ (так что $w = 0$) и $cv > 2\xi$. Неравенство (16) превращается в $0 < \cos \chi \leq 1$, а выражение (15) — в $\xi^2 + cv(cv - 2\xi) \cos^2 \chi$. Минимум этого выражения достигается при $\cos \chi = 0$, т.е. при $\chi = \pi/2$.

Во всех трех случаях минимум выражения (11) достигается при $\chi = 0$ (*коллинеарная конфигурация*, если $b_i = 0$). Эффективность «остротреугольных» конфигураций, которую мы наблюдали для большинства троек $(R; E_i, E_R)$ при траекторном моделировании прямой трехтельной рекомбинации (3) [8, 10–13, 15, 16, 18, 22], представляет собой, по-видимому, чисто «траекторный» эффект (т.е. эффект, связанный с движением на реальной ППЭ, а не в идеализированном потенциале жестких сфер), который невозможно воспроизвести в рамках импульсной модели (во всяком случае, импульсной модели без дополнительных «ухищрений»).

Следующий шаг б) состоит в том, чтобы вычислить минимум W_0 полной энергии ионной пары

$$D(v) = \frac{\mu}{2} \Delta_{\mu\gamma^2 v^2/2} + E_i - \mu \frac{\gamma^2 v^2}{2}$$

[см. (8)] после “оптимального” соударения иона массы m и атома R — по всем кинетическим энергиям K , не превосходящим $E_i + \varepsilon$, т.е. по всем скоростям v , не превосходящим

$$v_{\max} = \frac{\eta}{\gamma} = \frac{1}{\gamma} \sqrt{\frac{2(E_i + \varepsilon)}{\mu}} \quad (18)$$

($\mu\gamma^2 v_{\max}^2/2 = E_i + \varepsilon$). Отметим, что

$$E_i - \mu \frac{\gamma^2 v_{\max}^2}{2} = E_i - (E_i + \varepsilon) = -\varepsilon$$

Рассмотрим три ситуации.

Ситуация i) (вырожденная): $\gamma = c$. В этой ситуации при любом значении v

$$c(v - V) < \gamma v < c(v + V),$$

т.е. имеет место случай 1, см. (12), так что

$$\Delta_{\mu\gamma^2 v^2/2} = 0$$

и

$$D(v) = E_i - \mu \frac{\gamma^2 v^2}{2}$$

Энергия $D(v)$ убывает с ростом v , и ее минимум, равный

$$W_0 = D(v_{\max}) = -\varepsilon, \quad (19)$$

не зависит от E_i и E_R .

Ситуация ii): $\gamma > c$. Положим

$$v_{\text{crit}} = \frac{cV}{\gamma - c}$$

Если $v \leq v_{\text{crit}}$, то

$$c(v - V) < \gamma v \leq c(v + V),$$

т.е. имеет место случай 1, см. (12), так что

$$\Delta_{\mu\gamma^2 v^2/2} = 0$$

и

$$D(v) = E_i - \mu \frac{\gamma^2 v^2}{2}.$$

Энергия $D(v)$ убывает с ростом v . Если же $v > v_{\text{crit}}$, то

$$\gamma v > c(v + V),$$

т.е. имеет место случай 2, см. (13), так что

$$\Delta_{\mu\gamma^2 v^2/2} = [\mathcal{N} - c(v+V)]^2$$

и

$$D(v) = \frac{\mu}{2} [\mathcal{N} - c(v+V)]^2 + E_i - \mu \frac{\gamma^2 v^2}{2}$$

В этом случае энергия $D(v)$ также убывает с ростом v . Действительно,

$$\frac{dD(v)}{dv} = \mu(\gamma - c)[\mathcal{N} - c(v+V)] - \mu\gamma^2 v < 0,$$

потому что

$$0 < \gamma - c < \gamma, \quad 0 < \mathcal{N} - c(v+V) < \mathcal{N}$$

Итак, ответ в ситуации ii) следующий:

$$v_{\text{crit}} \geq v_{\text{max}} \quad \Rightarrow \quad W_0 = D(v_{\text{max}}) = -\varepsilon, \quad (20)$$

$$v_{\text{crit}} < v_{\text{max}} \quad \Rightarrow \quad W_0 = D(v_{\text{max}}) = \frac{\mu}{2} [\mathcal{N}_{\text{max}} - c(v_{\text{max}} + V)]^2 - \varepsilon \quad (21)$$

(значок “ \Rightarrow ” здесь и далее означает “следовательно”). Отметим, что если $v_{\text{crit}} < v_{\text{max}}$, то $\mathcal{N}_{\text{max}} - c(v_{\text{max}} + V) > 0$.

Выясним, как W_0 зависит от E_i и E_R . Заметим, что v_{max} зависит только от E_i и с ростом E_i от 0 до ∞ монотонно увеличивается от $\gamma^{-1}\sqrt{2\varepsilon/\mu}$ до ∞ , см. (18). С другой стороны, v_{crit} зависит только от V (т.е. от E_R) и с ростом E_R от 0 до ∞ монотонно увеличивается от 0 до ∞ . Итак,

— если E_R (т.е. V и v_{crit}) фиксировано и положительно, то с ростом E_i от 0 до ∞ (т.е. с ростом v_{max} от $\gamma^{-1}\sqrt{2\varepsilon/\mu}$ до ∞) энергия W_0 сначала постоянна и равна $-\varepsilon$ (этот участок постоянного значения W_0 отсутствует, если $\gamma^{-1}\sqrt{2\varepsilon/\mu} \geq v_{\text{crit}}$), а после перехода v_{max} через критическое значение v_{crit} начинает строго монотонно *возрастать*;

— если же E_i (т.е. v_{max}) фиксировано и положительно, то с ростом E_R (т.е. V и v_{crit}) от 0 до ∞ энергия W_0 сначала строго монотонно *убывает*, а после перехода v_{crit} через критическое значение v_{max} становится постоянной и равной $-\varepsilon$.

Ситуация iii): $\gamma < c$. Положим

$$v_{\text{crit}} = \frac{cV}{c - \gamma}$$

Если $v \leq v_{\text{crit}}$, то

$$c(v - V) \leq \mathcal{N} < c(v + V),$$

т.е. имеет место случай 1, см. (12), так что

$$\Delta_{\mu\gamma^2 v^2/2} = 0$$

и

$$D(v) = E_i - \mu \frac{\gamma^2 v^2}{2}$$

Энергия $D(v)$ убывает с ростом v . Если же $v > v_{\text{crit}}$, то

$$c(v-V) > \gamma,$$

т.е. имеет место случай 3, см. (14), так что

$$\Delta_{\mu\gamma^2 v^2/2} = [c(v-V) - \gamma]^2$$

и

$$D(v) = \frac{\mu}{2}[c(v-V) - \gamma]^2 + E_i - \mu \frac{\gamma^2 v^2}{2}$$

В этом случае энергия $D(v)$ также убывает с ростом v . Ключевым здесь является то же замечание, что и при анализе самого случая 3 выше: числа c и γ не произвольные, а удовлетворяющие неравенствам

$$c < 2 < 2\gamma,$$

ср. (17): $c > \gamma$, но $c - \gamma < \gamma$. Следовательно,

$$\frac{dD(v)}{dv} = \mu(c - \gamma)[c(v-V) - \gamma] - \mu\gamma^2 v < 0,$$

потому что

$$0 < c - \gamma < \gamma, \quad 0 < c(v-V) - \gamma < (c - \gamma)v < \gamma$$

Итак, ответ в ситуации iii) следующий:

$$v_{\text{crit}} \geq v_{\text{max}} \quad \Rightarrow \quad W_0 = D(v_{\text{max}}) = -\varepsilon, \quad (22)$$

$$v_{\text{crit}} < v_{\text{max}} \quad \Rightarrow \quad W_0 = D(v_{\text{max}}) = \frac{\mu}{2}[c(v_{\text{max}} - V) - \gamma_{\text{max}}]^2 - \varepsilon. \quad (23)$$

Отметим, что если $v_{\text{crit}} < v_{\text{max}}$, то $c(v_{\text{max}} - V) - \gamma_{\text{max}} > 0$.

Как W_0 зависит от E_i и E_R ? Рассуждая так же, как и в ситуации ii), приходим к тому же выводу:

— если E_R (т.е. V и v_{crit}) фиксировано и положительно, то с ростом E_i от 0 до ∞ (т.е. с ростом v_{max} от $\gamma^{-1}\sqrt{2\varepsilon/\mu}$ до ∞) энергия W_0 сначала постоянна и равна $-\varepsilon$ (этот участок постоянного значения W_0 отсутствует, если $\gamma^{-1}\sqrt{2\varepsilon/\mu} \geq v_{\text{crit}}$), а после перехода v_{max} через критическое значение v_{crit} начинает строго монотонно *возрастать*;

— если же E_i (т.е. v_{max}) фиксировано и положительно, то с ростом E_R (т.е. V и v_{crit}) от 0 до ∞ энергия W_0 сначала строго монотонно *убывает*, а после перехода v_{crit} через критическое значение v_{max} становится постоянной и равной $-\varepsilon$.

Ситуации ii) и iii) можно свести в одну:

$$v_{\text{crit}} = \frac{cV}{|c - \gamma|} \quad (24)$$

и

$$v_{\text{crit}} \geq v_{\text{max}} \quad \Rightarrow \quad W_0 = D(v_{\text{max}}) = -\varepsilon, \quad (25)$$

$$v_{\text{crit}} < v_{\text{max}} \quad \Rightarrow \quad W_0 = D(v_{\text{max}}) = \frac{\mu}{2}[c(v_{\text{max}} \pm V) - \gamma_{\text{max}}]^2 - \varepsilon, \quad (26)$$

где в “±” в (26) знак “плюс” отвечает ситуации ii), а знак “минус” — ситуации iii). Ситуация i) формально включается в эту же схему: если $\gamma = c$, то формула (24) дает $v_{\text{crit}} = +\infty$, а тогда из (25) $W_0 = -\varepsilon$ при любой скорости v_{max} . Отметим совпадение формул (20), (22) и (25).

Во всех трех ситуациях минимум энергии $D(v)$ достигается при $v = v_{\text{max}}$, что соответствует максимально возможной кинетической энергии $K = E_i + \varepsilon$ относительного движения ионов, т.е. равновесному расстоянию r_{eq} между их ядрами. Именно такое межъядерное расстояние является наиболее благоприятным для соударения с третьим телом в рамках рассматриваемой модели.

Кроме того, во всех трех ситуациях минимальная энергия W_0 , а значит, и остаточная энергия $W_{\text{min}} + \varepsilon$ молекулы MX, с ростом энергии столкновения ионов E_i может только увеличиваться, но не уменьшаться, а с ростом энергии третьего тела E_R может только уменьшаться, но никак не увеличиваться.

На самом деле тот факт, что $W_{\text{min}} + \varepsilon$ не может увеличиваться с ростом E_R при постоянной энергии E_i , очевиден без всяких вычислений. Действительно, пусть при фиксированных значениях M , m , \tilde{m} и v выражение (11) для данного V достигает минимума Δ_K при некоторых χ и w с $|w| \leq V$ и $v \cos \chi + w > 0$. Эти же значения χ и w являются допустимыми и при всех больших V .

Итак, в рамках нашей модели эффективность передачи энергии от ионной пары третьему телу с увеличением энергии третьего тела E_R может лишь возрасти, но никоим образом не падать. Это согласуется (как и следовало ожидать) с нашими результатами исследования прямой трехтельной рекомбинации (3) для $R = \text{Ar}$ с помощью “настоящей” импульсной модели [14, 19] (учитывающей, в частности, многократные соударения третьего тела с ионами). Отмеченная во введении противоположная закономерность, которую мы наблюдали при траекторном моделировании прямой трехтельной рекомбинации (3) для $R = \text{Ar}$ [18] и Kr [5, 9, 13, 16, 20, 22], также представляет собой чисто “траекторный” эффект.

Замечание 1. В рамках нашей модели функция эффективности $W_{\text{min}}(E_i, E_R) + \varepsilon$ совершенно не зависит от вида потенциала взаимодействия U в молекуле MX, а лишь от глубины потенциальной ямы $\varepsilon = -U(r_{\text{eq}})$. Более того, как видно из формул (19), (20), (21), (22), (23), (25) и (26), энергия $W_{\text{min}}(E_i, E_R) + \varepsilon$ зависит от ε лишь через зависимость v_{max} от ε , см. (18).

Замечание 2. Кроме того, в рамках предложенной модели функция эффективности $W_{\text{min}}(E_i, E_R) + \varepsilon$ не изменится, если массы всех трех частиц m , \tilde{m} и M (а значит, и μ) одновременно умножить на одно и то же число $a > 0$. При этом все скорости v , \tilde{v} , V , ξ и w уменьшатся в \sqrt{a} раз, минимум Δ_K уменьшится в a раз, а все энергии K , D , W_0 и W_{min} останутся неизменными.

Нам осталось провести конечный шаг в). Оказывается, что из двух значений W_0 , отвечающих вариантам (m — масса M^+ , а \tilde{m} — масса X^-) и (m — масса X^- , а \tilde{m} — масса M^+), то значение, для которого $m \leq \tilde{m}$, заведомо не больше другого: *третьему телу R “выгоднее” сталкиваться с ионом с меньшей массой.*

Докажем это. Будем считать, что массы ионов неравны, и обозначим массу более легкого иона через q , а массу более тяжелого — через Q . Зафиксируем E_i и E_R (а значит, и V). Отметим, что $v_{\text{max}} = \eta/\gamma$ согласно (18). Ни V , ни η не зависят от того, с каким ионом столкнулся атом R.

Покажем прежде всего, что если $v_{\text{crit}} \geq v_{\text{max}}$ (так что $W_0 = -\varepsilon$) для удара атома R по иону с массой Q , то $v_{\text{crit}} \geq v_{\text{max}}$ (так что $W_0 = -\varepsilon$) и для удара атома R по иону с массой q . Действительно, условие $v_{\text{crit}} \geq v_{\text{max}}$ согласно (24) имеет вид

$$\frac{\frac{2MV}{m+M}}{\left| \frac{2M}{m+M} - 1 - \frac{m}{\tilde{m}} \right|} \geq \frac{\eta}{1 + \frac{m}{\tilde{m}}},$$

т.е.
$$\frac{2MV}{\left| 2M - (m+M) - \frac{m(m+M)}{\tilde{m}} \right|} \geq \frac{\eta}{1 + \frac{m}{\tilde{m}}},$$

т.е.
$$\frac{2MV(m+\tilde{m})}{\eta} \geq \left| M\tilde{m} - m\tilde{m} - m^2 - mM \right|,$$

т.е.
$$\left| m(m+\tilde{m}) + M(m-\tilde{m}) \right| \leq \frac{2MV(m+\tilde{m})}{\eta} \tag{27}$$

Теперь имеем:

$$\left| q(q+Q) + M(q-Q) \right| < \max \{ q(q+Q), M(Q-q) \} < q(q+Q) + M(Q-q) < Q(q+Q) + M(Q-q)$$

Таким образом, если неравенство (27) справедливо при $m=Q, \tilde{m}=q$, то оно тем более справедливо при $m=q, \tilde{m}=Q$.

Следовательно, есть лишь три возможности:

1°:
$$W_0(m=q, \tilde{m}=Q) = W_0(m=Q, \tilde{m}=q) = -\varepsilon;$$

2°:
$$W_0(m=q, \tilde{m}=Q) = -\varepsilon,$$

$$W_0(m=Q, \tilde{m}=q) = \frac{\mu}{2} [c(v_{\text{max}} \pm V) - \gamma_{\text{max}}]^2 - \varepsilon;$$

3°:
$$W_0(m=q, \tilde{m}=Q) = \frac{\mu}{2} [c(v_{\text{max}} \pm V) - \gamma_{\text{max}}]^2 - \varepsilon,$$

$$W_0(m=Q, \tilde{m}=q) = \frac{\mu}{2} [c(v_{\text{max}} \pm V) - \gamma_{\text{max}}]^2 - \varepsilon$$

Очевидно, что достаточно рассмотреть только третью возможность.

Итак, пусть как для удара атома R по иону с массой q , так и для удара атома R по иону с массой Q выполнено неравенство $v_{\text{crit}} < v_{\text{max}}$. Заметим, что для удара по более тяжелому иону заведомо имеет место ситуация ii), ибо в этом случае

$$\gamma = 1 + \frac{Q}{q} > 2,$$

в то время как c всегда меньше 2. Следовательно,

$$W_0(m=Q, \tilde{m}=q) = \frac{\mu}{2} [\gamma_{\text{max}} - c(v_{\text{max}} + V)]^2 - \varepsilon,$$

причем $\gamma_{\text{max}} - c(v_{\text{max}} + V) > 0$.

Предположим, что для $m = q, \tilde{m} = Q$ также имеет место ситуация ii), так что

$$W_0(m = q, \tilde{m} = Q) = \frac{\mu}{2} [\mathcal{W}_{\max} - c(v_{\max} + V)]^2 - \varepsilon,$$

причем $\mathcal{W}_{\max} - c(v_{\max} + V) > 0$. Нам нужно проверить, что $\mathcal{W}_{\max} - c(v_{\max} + V)$ для $m = Q, \tilde{m} = q$ больше, чем для $m = q, \tilde{m} = Q$. Но

$$\mathcal{W}_{\max} - c(v_{\max} + V) = \eta - \frac{2M}{m+M} \left(\frac{\eta}{1 + \frac{m}{\tilde{m}}} + V \right) = \eta - \frac{2M}{m+M} \left(\frac{\tilde{m}\eta}{m+\tilde{m}} + V \right)$$

Таким образом, нам нужно убедиться, что

$$\frac{2M}{Q+M} \left(\frac{q\eta}{q+Q} + V \right) < \frac{2M}{q+M} \left(\frac{Q\eta}{q+Q} + V \right),$$

но последнее неравенство очевидно.

Предположим теперь, что для $m = q, \tilde{m} = Q$ имеет место ситуация iii), так что

$$W_0(m = q, \tilde{m} = Q) = \frac{\mu}{2} [c(v_{\max} - V) - \mathcal{W}_{\max}]^2 - \varepsilon,$$

причем $c(v_{\max} - V) - \mathcal{W}_{\max} > 0$. Отметим, что

$$c(v_{\max} - V) - \mathcal{W}_{\max} = \frac{2M}{m+M} \left(\frac{\eta}{1 + \frac{m}{\tilde{m}}} - V \right) - \eta = \frac{2M}{m+M} \left(\frac{\tilde{m}\eta}{m+\tilde{m}} - V \right) - \eta$$

Нам нужно проверить, что

$$\eta - \frac{2M}{Q+M} \left(\frac{q\eta}{q+Q} + V \right) > \frac{2M}{q+M} \left(\frac{Q\eta}{q+Q} - V \right) - \eta,$$

т.е. что

$$\eta \left[1 - \frac{Mq}{(Q+M)(q+Q)} - \frac{MQ}{(q+M)(q+Q)} \right] > MV \left(\frac{1}{Q+M} - \frac{1}{q+M} \right)$$

Но левая часть в последнем неравенстве всегда положительна, ибо

$$\begin{aligned} 1 - \frac{Mq}{(Q+M)(q+Q)} - \frac{MQ}{(q+M)(q+Q)} &= 1 - \frac{(M+Q-Q)q}{(Q+M)(q+Q)} - \frac{(M+q-q)Q}{(q+M)(q+Q)} = \\ &= 1 - \frac{q}{q+Q} + \frac{Qq}{(Q+M)(q+Q)} - \frac{Q}{q+Q} + \frac{qQ}{(q+M)(q+Q)} = \\ &= \frac{qQ}{q+Q} \left(\frac{1}{q+M} + \frac{1}{Q+M} \right) = \frac{qQ(q+Q+2M)}{(q+Q)(q+M)(Q+M)}, \end{aligned}$$

а правая всегда отрицательна, так как

$$\frac{1}{Q+M} - \frac{1}{q+M} = \frac{q-Q}{(q+M)(Q+M)}$$

Итак,

$$W_0(m=q, \tilde{m}=Q) \text{ никогда не превосходит } W_0(m=Q, \tilde{m}=q).$$

Резюме. Таким образом, для расчета функции эффективности $W_{\min}(E_i, E_R) + \varepsilon$ в рамках предложенной модели необходимо из двух вариантов (m — масса M^+ , а \tilde{m} — масса X^-) и (m — масса X^- , а \tilde{m} — масса M^+) выбрать тот, для которого $m \leq \tilde{m}$. После этого для данных значений энергий столкновения E_i и E_R надо вычислить $v_{\max} = \eta/\gamma$ по формуле (18), вычислить v_{crit} по формуле (24) и найти $W_{\min} = W_0$ по формулам (25) и (26). Если $W_{\min} \geq 0$, то при данных энергиях E_i и E_R рекомбинация в рамках нашей модели невозможна. Если же $W_{\min} < 0$, то рекомбинация возможна и значение функции эффективности в точке (E_i, E_R) равно $W_{\min} + \varepsilon$.

Выясним еще, как $W_0 = W_{\min}$ зависит от массы третьего тела M при фиксированных E_i , E_R и $m \leq \tilde{m}$. При $M \rightarrow 0$

$$V \sim \sqrt{\frac{2E_R}{M}}, \quad c \sim \frac{2M}{m},$$

имеет место ситуация ii),

$$v_{\text{crit}} \sim \frac{cV}{\gamma} \sim \frac{2\sqrt{2ME_R}}{\gamma m},$$

и $W_0 \rightarrow \frac{\mu}{2} \gamma^2 v_{\max}^2 - \varepsilon = E_i$ — как и следовало ожидать, столкновение с ионом бесконечно легкого атома никак не влияет на полную энергию ионной пары.

Верно ли, что для фиксированных E_i , E_R , m и \tilde{m} эффективность передачи энергии от ионной пары третьему телу при увеличении M может лишь возрастать (т.е. энергия W_0 может лишь уменьшаться)? Оказывается, что так бывает не всегда. Действительно, предположим, что $m < \tilde{m}$ и M удовлетворяют равенству

$$c = \frac{2M}{m+M} = 1 + \frac{m}{\tilde{m}} = \gamma$$

Тогда $W_0 = -\varepsilon$. С другой стороны, при тех же m и \tilde{m} и очень больших M

$$V \approx \sqrt{\frac{2E_R}{m+\tilde{m}}}, \quad c \approx 2,$$

имеет место ситуация iii), и

$$v_{\text{crit}} \approx \frac{2V}{2-\gamma} \approx \frac{2}{2-\gamma} \sqrt{\frac{2E_R}{m+\tilde{m}}}$$

Если

$$\frac{2}{2-\gamma} \sqrt{\frac{2E_R}{m+\tilde{m}}} < \frac{1}{\gamma} \sqrt{\frac{2(E_i + \varepsilon)}{\mu}} = v_{\max},$$

то при достаточно больших M будет выполнено неравенство $v_{\text{crit}} < v_{\max}$, а потому

$$W_0 = \frac{\mu}{2} [c(v_{\max} - V) - \gamma v_{\max}]^2 - \varepsilon > -\varepsilon$$

4. Заключение

В заключение приведем рассчитанные в рамках предложенной простой импульсной модели значения функции эффективности для реакций (3) в точках (E_i, E_R) , где энергии столкновения E_i и E_R изменяются в интервале от 1 до 10 эВ с шагом в 1 эВ. Массы частиц Cs^+ , Br^- и Ar , Kr , Xe , Hg брались равными 132.90543, 79.904 и 39.948, 83.798, 131.29, 200.59 соответственно. Глубина потенциальной ямы ε для молекулы CsBr равна 0.161393 Хартри = 4.39173 эВ.

Вычисления показывают, что для всех четырех атомов R рекомбинация возможна при всех указанных значениях энергий столкновения E_i и E_R . Для $\text{R} = \text{Ar}$ функция эффективности при $E_R \geq 8$ эВ равна нулю, а при $E_R \leq 7$ эВ она дается табл. 1. Для $\text{R} = \text{Kr}$ функция эффективности при $E_R \geq 3$ эВ равна нулю, а при $E_R \leq 2$ эВ она дается табл. 2. В обеих таблицах в первой строке указана энергия E_R , в первом столбце — энергия E_i , и все величины даны в эВ. Наконец, для $\text{R} = \text{Xe}$ и Hg функция эффективности при E_R и E_i между 1 и 10 эВ тождественно равна нулю.

Таблица 1

Функция эффективности для рекомбинации ионов Cs^+ и Br^- в присутствии атома аргона

| Ar | $E_R = 1$ | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-----------|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $E_i = 1$ | 0.29519 | 0.04284 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0.44044 | 0.10714 | 0.00479 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 0.60046 | 0.19233 | 0.03257 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 0.77235 | 0.29430 | 0.08089 | 0.00447 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.95403 | 0.41012 | 0.14617 | 0.02714 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | 1.14396 | 0.53762 | 0.22576 | 0.06635 | 0.00434 | 0 | 0 |
| 7 | 1.34100 | 0.67516 | 0.31764 | 0.11974 | 0.02382 | 0 | 0 |
| 8 | 1.54421 | 0.82143 | 0.42022 | 0.18548 | 0.05712 | 0.00432 | 0 |
| 9 | 1.75287 | 0.97540 | 0.53223 | 0.26211 | 0.10258 | 0.02161 | 0 |
| 10 | 1.96636 | 1.13622 | 0.65263 | 0.34844 | 0.15888 | 0.05076 | 0.00435 |

Таблица 2

Функция эффективности для рекомбинации ионов Cs^+ и Br^- в присутствии атома криптона

| Kr | $E_R = 1$ | 2 |
|-----------|-----------|---------|
| $E_i = 1$ | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 |
| 3 | 0.00228 | 0 |
| 4 | 0.01253 | 0 |
| 5 | 0.02973 | 0 |
| 6 | 0.05280 | 0 |
| 7 | 0.08090 | 0 |
| 8 | 0.11338 | 0 |
| 9 | 0.14973 | 0 |
| 10 | 0.18952 | 0.00240 |

Сформулируем основные выводы работы.

1) Предложена новая импульсная модель прямой трехтельной рекомбинации (1), в рамках которой функция эффективности третьего тела определяется через массы всех трех частиц и глубину потенциальной ямы в молекуле МХ посредством простых формул.

2) Сравнение с более сложной импульсной моделью [14, 19] показывает, что в том случае, когда с помощью модели [14, 19] удастся приближенно найти функцию эффективности третьего тела (а именно, для рекомбинации ионов Cs^+ и Br^- в присутствии атома Ar), обе модели дают качественно сходные результаты (функцию эффективности, убывающую с ростом энергии третьего тела E_R). В общем случае определение функции эффективности третьего тела в рамках более сложной импульсной модели [14, 19] является трудно-разрешимой задачей.

3) Сравнение с траекторным моделированием реакций рекомбинации (3) позволяет заключить, что основная особенность “траекторных” функций эффективности третьих тел R в этих реакциях — возрастание с увеличением E_R для R = Ar, Kr и убывание с увеличением E_R для R = Xe, Hg при энергиях E_i и E_R от 1 до 10 эВ — связана прежде всего не с массами атомов R, а с различиями в структурах соответствующих ППЭ. При переходе к рассматриваемой импульсной модели эта особенность полностью утрачивается. Для R = Ar и Kr вычисленные в рамках простой импульсной модели функции эффективности убывают с ростом E_R (а возрастающие с увеличением E_R функции эффективности в этой модели вообще невозможны), а для R = Xe и Hg тождественно равны нулю.

Благодарность и ссылка на грант

Авторы признательны Российскому фонду фундаментальных исследований (проект “Динамика прямой трехтельной рекомбинации” № 14-03-00201-а) за финансовую поддержку. Авторы благодарны рецензенту за ряд критических замечаний, способствовавших улучшению статьи.

Литература

1. Азриель В.М., Русин Л.Ю. Квазиклассическое траекторное моделирование трехтельной рекомбинации ионов Cs^+ и Br^- в присутствии атомов Kr, Xe и Hg // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2006. Т. 4. <http://chemphys.edu.ru/issues/2006-4/articles/101/> (19 с.).
2. Азриель В.М., Кабанов Д.Б., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю. Динамика рекомбинации ионов в низкотемпературной плазме // Изв. Акад. наук, сер. Энергетика. 2007. Вып. 5. С. 50–69.
3. Азриель В.М., Русин Л.Ю. Динамика прямой трехтельной рекомбинации ионов // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 7. С. 5–18.
4. Кабанов Д.Б., Русин Л.Ю. Метод исследования детальной динамики элементарных процессов // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2009. Т. 8. <http://chemphys.edu.ru/issues/2009-8/articles/200/> (15 с.).
5. Колесникова Е.В., Кабанов Д.Б., Русин Л.Ю. Метод исследования граничных условий реализации элементарного процесса прямой трехтельной рекомбинации ионов // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2010. Т. 10. <http://chemphys.edu.ru/issues/2010-10/articles/321/> (27 с.).
6. Колесникова Е.В., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю. Безградиентные методы оптимизации для исследований динамики элементарных процессов // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2010. Т. 10. <http://chemphys.edu.ru/issues/2010-10/articles/337/> (52 с.).
7. Azriel V.M., Kolesnikova E.V., Rusin L.Yu., Sevryuk M.B. Dynamical mechanisms of direct three-body recombination // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. № 25. Pp. 7055–7064.
8. Kabanov D.B., Rusin L.Yu. Detailed dynamics of three-body recombination of ions in central collisions // Chem. Phys. 2012. V. 392. № 1. Pp. 149–159.

9. Колесникова Е.В., Русин Л.Ю. Оценка ошибок применения безградиентного метода к некоторым задачам динамики элементарных процессов // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2012. Т. 13, вып. 1. <http://chemphys.edu.ru/issues/2012-13-1/articles/303/> (20 с.).
10. Кабанов Д.Б., Русин Л.Ю. Механизмы прямой трехтельной рекомбинации атомарных ионов при центральном столкновении // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 7. С. 16–27.
11. Колесникова Е.В., Русин Л.Ю. Стабилизация двухатомных продуктов рекомбинации тяжелых ионов // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 9. С. 3–14.
12. Azriel V.M., Rusin L.Yu., Sevryuk M.B. Dynamics of two-stage direct three-body recombination of ions // Chem. Phys. 2013. V. 411. P. 26–34.
13. Ермолова Е.В., Русин Л.Ю. Эффективность третьего тела в прямой рекомбинации ионов // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 5. С. 3–14.
14. Ермолова Е.В., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. Импульсная модель прямой трехтельной рекомбинации тяжелых ионов // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 11. С. 12–25.
15. Азриель В.М., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю. Статистическая динамика прямой трехтельной рекомбинации тяжелых ионов в присутствии атомов аргона и ксенона // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 8. С. 3–10.
16. Ермолова Е.В., Русин Л.Ю. Эффективность стабилизации продуктов в прямой трехтельной рекомбинации. В издании: На стыке наук. Физико-химическая серия. II Международная научная Интернет-конференция (28 января 2014 года). Материалы конференции в двух томах. Сервис виртуальных конференций RaX Grid. Казань: ИП Синяев Д.Н., 2014. Том I. С. 125–137.
17. Азриель В.М., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю. Статистическая динамика прямой трехтельной рекомбинации. В издании: На стыке наук. Физико-химическая серия. III Международная научная Интернет-конференция (29 января 2015 года). Материалы конференции в двух томах. Сервис виртуальных конференций RaX Grid. Казань: ИП Синяев Д.Н., 2015. Том I. С. 5–15.
18. Ермолова Е.В., Кабанов Д.Б., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. Детальная динамика стабилизации продуктов рекомбинации тяжелых ионов в области энергий от 0.01 эВ до 10 эВ. В издании: На стыке наук. Физико-химическая серия. III Международная научная Интернет-конференция (29 января 2015 года). Материалы конференции в двух томах. Сервис виртуальных конференций RaX Grid. Казань: ИП Синяев Д.Н., 2015. Том I. С. 96–110.
19. Ермолова Е.В., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. Модель жестких сфер в теории прямой трехтельной рекомбинации ионов. В издании: На стыке наук. Физико-химическая серия. III Международная научная Интернет-конференция (29 января 2015 года). Материалы конференции в двух томах. Сервис виртуальных конференций RaX Grid. Казань: ИП Синяев Д.Н., 2015. Том I. С. 111–121.
20. Колесникова Е.В. Разработка программного комплекса для определения оптимальных условий прямой трехтельной рекомбинации ионов Cs^+ и Br^- с участием третьего тела. Дипломная работа. М.: МИСиС, 2008. 136 с.
21. Азриель В.М. Траекторное моделирование динамики столкновительно-индуцированной диссоциации и ионной рекомбинации. Дисс. на соискание ученой степени докт. физ.-мат. наук. М.: ИНЭПХФ РАН, 2008. 299 с.
22. Ермолова Е.В. Динамика процессов прямой трехтельной рекомбинации тяжелых ионов. Дисс. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. М.: ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 2013. 187 с.
23. Русин Л.Ю., Колесникова Е.В., Акимов В.М., Кабанов Д.Б., Колесникова Л.И., Попов Б.Е. Разработка программного комплекса для определения оптимальных условий прямой трехтельной рекомбинации ионов Cs^+ и Br^- с участием третьего тела. Отчет во ВНИИЦ. М.: ИНЭПХФ РАН, 2008. 150 с. Инвентарный номер 02200 803401.

24. Русин Л.Ю., Азриель В.М., Акимов В.М., Кабанов Д.Б., Колесникова Е.В., Колесникова Л.И., Попов Б.Е. Траекторное моделирование динамики прямой трехтельной рекомбинации ионов Cs^+ и Vr^- в присутствии атомов Kr, Xe и Hg. Отчет во ВНТИЦ. М.: ИНЭПХФ РАН, 2008. 46 с. Инвентарный номер 02200 803602.
25. Русин Л.Ю., Кабанов Д.Б., Азриель В.М., Акимов В.М., Колесникова Е.В., Колесникова Л.И., Попов Б.Е. Детальная динамика элементарных процессов образования и рекомбинации ионов в области энергий столкновения от 0.1 до 10 эВ. Отчет во ВНТИЦ. М.: ИНЭПХФ РАН, 2008. 78 с. Инвентарный номер 02200 803603.
26. Русин Л.Ю., Колесникова Е.В., Колесникова Л.И., Кабанов Д.Б. Определение диапазонов значений кинематических параметров прямой трехтельной рекомбинации ионов Cs^+ и Vr^- с участием третьего тела. Отчет во ВНТИЦ. М.: ИНЭПХФ РАН, 2009. 57 с. Инвентарный номер 02200 900519.
27. Русин Л.Ю., Колесникова Е.В., Колесникова Л.И., Кабанов Д.Б. Обзор и сравнение безградиентных методов оптимизации применительно к задаче определения оптимальных кинематических параметров прямой трехтельной рекомбинации ионов Cs^+ и Vr^- с участием третьего тела. Отчет в ЦИТиС. М.: ИНЭПХФ РАН, 2010. 83 с. Инвентарный номер 02201 050101.
28. Русин Л.Ю., Колесникова Е.В., Колесникова Л.И., Кабанов Д.Б. Количественное сравнение безградиентных методов оптимизации для определения оптимальных кинематических параметров прямой трехтельной рекомбинации ионов. Отчет в ЦИТиС. М.: ИНЭПХФ РАН, 2010. 114 с. Инвентарный номер 02201 056569.
29. Русин Л.Ю., Азриель В.М., Акимов В.М., Кабанов Д.Б., Колесникова Е.В., Севрюк М.Б. Статистическая и детальная динамика образования, обменных процессов и рекомбинации ионов в низкотемпературной плазме. Отчет в ЦИТиС. М.: ИНЭПХФ РАН, 2012. 72 с. Инвентарный номер 02201 261712.
30. Nelder J.A., Mead R. A simplex method for function minimization // *Computer J.* 1965. V. 7. № 4. P. 308–313. Erratum: *Computer J.* 1965. V. 8. № 1. P. 27.
31. Маергойз А.И., Никитин Е.Е., Русин Л.Ю. Динамика образования ионов при столкновительной диссоциации двухатомных молекул. В книге: *Химия плазмы. Вып. 12.* Под ред. Б.М. Смирнова. М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 3–55.
32. Ленин Л.В., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. Процессы диссоциации и комплексообразования при столкновениях молекул галогенидов цезия с атомами инертных газов и ртути: импульсная модель. Деп. в ВИНТИ 10.12.1991, № 4561-В91. 189 с.
33. Севрюк М.Б. Динамический анализ атомно-молекулярных столкновений. Дисс. на соискание ученой степени докт. физ.-мат. наук. М.: ИНЭПХФ РАН, 2003. 312 с.
34. Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. Импульсная модель в теории атомно-молекулярных столкновений: аннотированная библиография вплоть до 1991 года. Отчет в ЦИТиС. М.: ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 2015. 108 с. Регистрационный номер 215100 170008.

Статья поступила в редакцию 29 января 2017 г.