

УДК 539.196+531.662

**КВАЗИКЛАССИЧЕСКОЕ ТРАЕКТОРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРЕХТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ ИОНОВ Cs<sup>+</sup> И Br<sup>-</sup> В ПРИСУТСТВИИ АТОМОВ Kr, Xe И Hg****В. М. Азриель, Л. Ю. Русин**

Институт энергетических проблем химической физики РАН,  
Ленинский проспект 38, корп.2, Москва 119334, Россия  
*Rusin@chph.ras.ru*

**Аннотация**

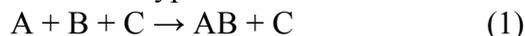
Рассмотрены методология и математическая постановка задачи траекторного моделирования рекомбинации пары ионов в присутствии третьего тела. Приводятся результаты динамического рассмотрения трехтельной рекомбинации на поверхностях потенциальной энергии, количественно описывающих обратный процесс столкновительно-индуцированной диссоциации. Анализируется влияние массовых, ориентационных эффектов на динамику рекомбинации.

**QUASICLASSICAL TRAJECTORY SIMULATION OF THREE-BODY RECOMBINATION OF THE IONS Cs<sup>+</sup> AND Br<sup>-</sup> AT PRESENCE OF THE ATOMS Kr, Xe AND Hg**

The methodology and mathematical statement of a problem of trajectory simulation of the recombination of ionic pair at presence of the third body are considered. Results of dynamic consideration of three-body recombination on the potential energy surfaces, quantitatively describing the reverse processes of collision-induced dissociation, are presented. Influence of mass, orientation effects on recombination dynamics is analyzed.

**Введение**

Процессы рекомбинации и обратные им реакции диссоциации молекул, индуцированные столкновениями (далее реакции СИД от английского collision induced dissociation), представляют два наиболее важных типа элементарных процессов в химии высокотемпературного горения, низкотемпературной плазмы, верхней атмосферы и других природных и искусственных неравновесных сред. В работе [1] отмечается, что из 196 элементарных реакций, представляющих наибольший интерес для химии горения, примерно половину представляют элементарные реакции рекомбинации и СИД. Оба этих процесса в общем виде могут быть представлены уравнением



Однако это уравнение ни в малейшей мере не представляет кинетические и, тем более, динамические особенности протекания прямой и обратной реакций. Не останавливаясь подробно на механизме процессов СИД отметим, что рекомбинация валентно ненасыщенных частиц или ионов сопровождается образованием квазимолекулы с высокой энергией, равной сумме энергии связи молекулы, энергии столкновения и внутренней энергии рекомбинирующих частиц. При наличии заметного углового момента может возникнуть центробежный барьер, который увеличивает вероятность стабилизации. Сама стабилизация может осуществляться по двум основным механизмам. Первый представляет простое прямое трехтельное столкновение, которое переводит первоначально континуумное состояние трех частиц в область связанного состояния А и В, а частица С

уносит избыточную энергию. Во втором механизме удаление избыточной энергии брутто процесса рекомбинации достигается через последовательность двойных столкновений. Этот механизм может реализоваться в двух вариантах. Характерной чертой первого варианта, известного как механизм Линдемана, является образование метастабильного ассоциата с последующей его стабилизацией в столкновении с третьим телом



Другой вариант рекомбинации, протекающей через последовательность парных столкновений, включает образование метастабильного ассоциата одного из рекомбинирующих атомов с третьим телом и последующее взаимодействие этого образования с другим партнером рекомбинации, с образованием конечного продукта



Кинетические измерения не дают возможности провести четкие различия между этими механизмами, поскольку действительным доказательством реализации механизма Линдемана или механизма с образованием комплексов реагентов с третьим телом может явиться только обнаружение лабильных промежуточных продуктов. Следует, однако, отметить, что в кинетической литературе [2-4] наиболее популярной является именно второй механизм с образованием промежуточных комплексов. В [4] приводится в качестве примера реакция рекомбинации атомов йода, которая, по-видимому, протекает через промежуточные комплексы. Автор фундаментального обзора [5], посвященного тройным столкновениям и скоростям тримолекулярных реакций также придерживается модели последовательных бимолекулярных процессов как основного механизма рекомбинации.

Это предпочтение основано на приблизительных расчетах числа двойных и тройных столкновений в газах при изменении давления третьего тела (см. например, [4]). Однако, как справедливо отметили авторы [1], такие оценки основаны на весьма грубых данных о сечениях столкновений и их точность недостаточна для того, чтобы сделать вывод о преобладании того или иного механизма. Здесь необходимо отметить, что невозможно рассматривать вопрос о реализации того или иного механизма рекомбинации без рассмотрения особенностей конкретной системы.

В работе [1] проведены квантовые расчеты сечений рекомбинации атомов Ne в присутствии атомов водорода в качестве третьего тела. Эти расчеты показали, что оба механизма обладают сравнимыми сечениями, но анализ кинетики трехтельной рекомбинации привел авторов работы [6] к выводу о доминировании механизма прямой трехтельной рекомбинации над механизмом последовательной передачи энергии. Как уже отмечалось выше, реальный механизм рекомбинации зависит от конкретной системы и кинетический механизм рекомбинации, по-видимому, не чувствителен к особенностям каждой системы. Поэтому для понимания элементарного процесса рекомбинации представляется необходимым исследование динамики этого процесса, определяемой поверхностью потенциальной энергии (ППЭ).

Этот подход оказался чрезвычайно успешным в исследованиях нескольких классов бимолекулярных реакций (см. например, [7-11]). Однако в случае трехтельной рекомбинации эта проблема существенно обостряется отсутствием в подавляющем большинстве случаев для реально интересных систем адекватных ППЭ. В работе [1], например, эта проблема была решена использованием аддитивного потенциала, состоящего из суммы полуэмпирических парных потенциалов. К сожалению парных потенциалов достаточно точно описывающих парные взаимодействия в необходимой области энергий известно не много. Существует, однако, целое семейство трехатомных процессов СИД щелочно-галоидных молекул при взаимодействии с атомами благородных газов, ртути и молекулами шестифтористой серы

[12-16]. Динамика этих процессов хорошо изучена в скрещенных пучках в широком диапазоне энергий, и общая запись этих процессов имеет вид:



где  $M = Cs, Rb$ ,  $X = F, Cl, Br, J$ . В соответствии с принципом микроскопической обратимости обратная реакция рекомбинации ионов должна управляться той же поверхностью потенциальной энергии. Используемые нами в [17-19] ППЭ позволяют практически количественно описать динамическое поведение диссоциации  $CsBr$ , индуцированной столкновениями с атомами  $Xe$  и  $Hg$ , и могут быть использованы для исследований динамики трехтельной рекомбинации ионов  $Cs^+$  и  $Br^-$ .

Статья посвящена главным образом описанию метода и математического аппарата траекторного моделирования прямых трехтельных рекомбинационных процессов с участием ионов. Для иллюстрации в статье приводятся и некоторые результаты траекторного моделирования рекомбинации ионов  $Cs^+$  и  $Br^-$ :



где  $M = Xe, Hg$  и  $Kr$  в условиях одновременного столкновения сближающихся ионов с третьим телом при различных энергиях сближения, а также различных энергиях третьего тела и прицельного параметра столкновения относительно центра масс пары ионов. Поэтому обсуждение самой рекомбинации проведено очень кратко и касается только основных аспектов прямого механизма.

Статья построена следующим образом. После введения в разделе II рассматривается математический аппарат, использованный при создании пакета программ для квазиклассического траекторного моделирования прямой трехтельной рекомбинации указанных ионов. Раздел III содержит полученные результаты динамического рассмотрения прямой рекомбинации ионов с участием атомов  $Kr, Xe$  и  $Hg$  в качестве третьего тела. В заключении (раздел IV) приводятся основные результаты траекторного моделирования.

## 2. Математическая постановка задачи и технология расчетов

Мы исследовали некоторые динамические особенности прямой рекомбинации ионов  $Cs^+ + Br^- + R$  методом квазиклассических траекторий на поверхностях потенциальной энергии, количественно описывающих обратный процесс столкновительно-индуцированной диссоциации [17-19].

Движение трех частиц описывается уравнениями Гамильтона:

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial H}{\partial Q_i}, \quad \dot{Q}_i = \frac{\partial H}{\partial P_i} \quad (4)$$

где  $P_i$  и  $Q_i$  - обобщенные импульсы и координаты,  $H$  - гамильтониан, который в лабораторной системе имеет вид:

$$H = \sum_{k=1}^3 \frac{1}{2m_k} \sum_{i=3k-2}^{3k} p_i^2 + V(r_1, r_2, r_3) \quad (5)$$

Здесь  $m_k$  - массы частиц, а  $V(r_1, r_2, r_3)$  - потенциальная функция взаимодействия, зависящая от попарных расстояний между частицами. В наших обозначениях  $r_2$  - расстояние между ионами  $Cs^+$  и  $Br^-$ , а  $r_1$  и  $r_3$  соответствуют длинам связей  $Cs^+ - R$  и  $Br^- - R$ .

Задача решается в системе центра масс, что позволяет уменьшить число уравнений с 18 до 12. Связь координат в системе центра масс и лабораторной системе определяется следующими соотношениями:

$$\begin{aligned}
Q_j &= q_{j+6} - q_{j+3} \\
Q_{j+3} &= q_j - (m_2 q_{j+3} + m_3 q_{j+6}) / (m_2 + m_3) \\
Q_{j+6} &= (m_1 q_j + m_2 q_{j+3} + m_3 q_{j+6}) / (m_1 + m_2 + m_3) \quad , j = 1, 2, 3
\end{aligned} \tag{6}$$

Здесь первые 3 координаты связаны с относительным движением ионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Br}^-$ , вторые три - с положением третьей частицы по отношению к центру масс пары  $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$ , а  $Q_{j+6}$  - координаты центра масс всей системы (в наших расчетах принимаются равными нулю);  $m_2$  и  $m_3$  - соответственно массы ионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Br}^-$ . Обратный переход осуществляется по формулам:

$$\begin{aligned}
q_j &= Q_{j+3} (m_2 + m_3) / M + Q_{j+6} \\
q_{j+3} &= -Q_j m_3 / (m_2 + m_3) - Q_{j+3} m_1 / M + Q_{j+6} \\
q_{j+6} &= Q_j m_2 / (m_2 + m_3) - Q_{j+3} m_1 / M + Q_{j+6} \quad , j = 1, 2, 3
\end{aligned} \tag{7}$$

Здесь  $m_1$  - масса третьей частицы, а  $M = (m_1 + m_2 + m_3)$  - масса всей системы.

Аналогично импульсы в системе центра масс и лабораторной системе связаны следующим образом:

$$\begin{aligned}
P_j &= p_{j+6} m_2 / (m_2 + m_3) - p_{j+3} m_3 / (m_2 + m_3) \\
P_{j+3} &= p_j (m_2 + m_3) / M - (p_{j+3} + p_{j+6}) m_1 / M \\
P_{j+6} &= p_j + p_{j+3} + p_{j+6} \quad , j = 1, 2, 3
\end{aligned} \tag{8}$$

и обратный переход:

$$\begin{aligned}
p_j &= P_{j+3} + P_{j+6} m_1 / M \\
p_{j+3} &= -P_j - P_{j+3} m_2 / (m_2 + m_3) + P_{j+6} m_2 / M \\
p_{j+6} &= P_j - P_{j+3} m_3 / (m_2 + m_3) + P_{j+6} m_3 / M \quad , j = 1, 2, 3
\end{aligned} \tag{9}$$

Попарные расстояния между партнерами столкновения определяются через обобщенные координаты системы центра масс так:

$$\begin{aligned}
R_1 &= \left[ (v_3 Q_1 + Q_4)^2 + (v_3 Q_2 + Q_5)^2 + (v_3 Q_3 + Q_6)^2 \right]^{1/2} \\
R_2 &= (Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2)^{1/2} \\
R_3 &= \left[ (v_2 Q_1 - Q_4)^2 + (v_2 Q_2 - Q_5)^2 + (v_2 Q_3 - Q_6)^2 \right]^{1/2}
\end{aligned} \tag{10}$$

где  $v_2 = m_2 / (m_2 + m_3)$ ,  $v_3 = m_3 / (m_2 + m_3)$ .

Гамильтониан в системе центра масс имеет вид:

$$H = \frac{1}{2\mu_2} \sum_{i=1}^3 P_i^2 + \frac{1}{2\mu} \sum_{i=4}^6 P_i^2 + V(Q_1, \dots, Q_6), \quad (11)$$

где  $\frac{1}{\mu_2} = \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3}$ ,  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{(m_2 + m_3)}$ .

Уравнения движения записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} -\dot{P}_j &= v_3(v_3 Q_j + Q_{j+3}) \frac{1}{r_1} \frac{\partial V}{\partial r_1} + \frac{Q_j}{r_2} \frac{\partial V}{\partial r_2} + v_2(v_2 Q_j - Q_{j+3}) \frac{1}{r_3} \frac{\partial V}{\partial r_3} \\ -\dot{P}_{j+3} &= (v_3 Q_j + Q_{j+3}) \frac{1}{r_1} \frac{\partial V}{\partial r_1} - (v_2 Q_j - Q_{j+3}) \frac{1}{r_3} \frac{\partial V}{\partial r_3} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\dot{Q}_j = P_j / \mu_2$$

$$\dot{Q}_{j+3} = P_{j+3} / \mu, \quad j = 1, 2, 3.$$

В начале траектории ионы  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Br}^-$  находятся на расстоянии  $R_{ini}^1$  друг от друга (в наших расчетах 250 ат. ед.), а третья частица  $\text{R}$  - на расстоянии  $R_{ini}^2$  от центра масс пары  $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$  (в наших расчетах 100 ат. ед.). Далее все три частицы начинают двигаться по направлению к центру масс системы. Ионы  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Br}^-$  могут начать движение как без начальной скорости (под действием дальнедействующей кулоновской части потенциала), так и с заданной начальной скоростью, определяемой начальным импульсом  $P_{ini}$ . Задача движения пары ионов в кулоновском поле решается аналитически, откуда может быть получено время, через которое они встретятся в центре масс. Это время определяется по формуле:

$$t = \frac{(\mu_2/2)^{1/2}}{z} \left\{ \frac{1}{2z^{1/2}} \ln \left[ 2 \left( z \left( z R_{ini}^1{}^2 + R_{ini}^1 \right) \right)^{1/2} + 2 z R_{ini}^1 + 1 \right] \right. \\ \left. - \left( z R_{ini}^1{}^2 + R_{ini}^1 \right)^{1/2} \right\}, \quad (13)$$

где  $z = \frac{P_{ini}^2}{2\mu_2} - \frac{1}{R_{ini}^1}$ .

Одновременно точку центра масс всей системы должна достигнуть и частица  $\text{R}$ , что однозначно определяет величину начальной скорости этой частицы в предположении, что на основной части пути скорость эта не меняется ввиду слабого взаимодействия нейтрального атома с ионами на больших расстояниях. Следует отметить, что величины  $R_{ini}^1, R_{ini}^2, P_{ini}$  варьируемы, и конкретные значения каждой из них самым непосредственным образом сказываются как на внутреннем состоянии образовавшейся молекулы  $\text{CsBr}$ , так и на самой вероятности ее образования. Расчеты показывают, что с ростом энергии столкновения, определяемой импульсом  $P_{ini}$ , вероятность образования молекулы уменьшается. В то же время при заданных значениях  $R_{ini}^1$  и  $P_{ini}$  увеличение расстояния  $R_{ini}^2$  естественно приведет к росту скорости атома ртути (с тем, чтобы он преодолел это расстояние за заданное время), а это обязательно скажется на внутреннем состоянии молекулы в случае ее

образования. Система координат выбрана таким образом, что направление скорости атома ртути совпадает с осью  $x$ . Пространственная ориентация оси, соединяющей ионы  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Br}^-$ , определяется углами  $\gamma$  и  $\varphi$  в сферических координатах. При таком выборе координатной системы имеем следующие начальные значения импульсов и координат:

$$\begin{aligned} P_1 &= P_{ini} \cos \gamma, & P_2 &= P_{ini} \sin \gamma \cos \varphi, & P_3 &= P_{ini} \sin \gamma \sin \varphi, \\ P_4 &= R_{ini}^2 \mu / t, & P_5 &= P_6 = 0, \\ Q_1 &= R_{ini}^1 \cos \gamma, & Q_2 &= R_{ini}^1 \sin \gamma \cos \varphi, & Q_3 &= R_{ini}^1 \sin \gamma \sin \varphi, \\ Q_4 &= \left( R_{ini}^2{}^2 - B^2 \right)^{1/2}, & Q_5 &= B, & Q_6 &= 0, \end{aligned} \quad (14)$$

где  $B$  - прицельный параметр третьего атома по отношению к центру масс пары  $\text{Cs}^+$  -  $\text{Br}^-$ . Углы  $\gamma$  и  $\varphi$  определяют пространственную ориентацию столкновения, а, следовательно, эффективность передачи энергии, что также влияет на исход столкновения.

Уравнения движения интегрировались методом Адамса 6-го порядка:

$$y_{k+1} = y_k + \frac{h}{1440} \begin{bmatrix} 4277 f_k - 7923 f_{k-1} + 9982 f_{k-2} \\ -7298 f_{k-3} + 2877 f_{k-4} - 475 f_{k-5} \end{bmatrix}, \quad (15)$$

начальные шаги для которого рассчитывались с помощью процедуры Рунге-Кутты. Шаг интегрирования по времени выбирался равным 50 атомным единицам, что обеспечивало сохранение полной энергии и импульса на всем протяжении траектории не хуже единицы в шестом значащем разряде.

Критерием окончания траектории, ведущей к рекомбинации ионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Br}^-$ , является условие, что расстояние между ними не превышает 30 атомных единиц, полная энергия этой пары отрицательна, а расстояния от обоих ионов молекулы до третьего атома более 100 атомных единиц. В конце траектории в случае образования молекулы  $\text{CsBr}$  определяется ее внутреннее состояние, т.е. вычисляются значения колебательного  $V$  и вращательного  $J$  квантовых чисел. Для этого выделяются тангенциальная  $P_t$  и радиальная  $P_r$  составляющие импульса относительного движения ионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Br}^-$ , по которым рассчитываются вращательная и колебательная энергии образовавшейся молекулы:

$$\begin{aligned} E_{rot} &= \frac{P_t^2}{2\mu_2}, \\ E_{vib} &= \frac{P_r^2}{2\mu_2} + U(r_2) + D, \end{aligned} \quad (16)$$

где  $U(r_2)$  - значение парного потенциала  $\text{Cs}^+$  -  $\text{Br}^-$  для межатомного расстояния  $r_2$  в момент окончания траектории, а  $D$  - энергия диссоциации молекулы  $\text{CsBr}$ .

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Рекомбинация в системе $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Xe} \rightarrow \text{CsBr}^* + \text{Xe}$

Поверхность потенциальной энергии описывается аддитивной функцией, построенной из трех парных потенциалов, каждый из которых представлен усеченной моделью Ритгнера (в парах Хе – Cs<sup>+</sup> и Хе – Br<sup>-</sup> отсутствует, естественно, кулоновское взаимодействие):

$$V(r_1, r_2, r_3) = A_2 * \exp\left(-\frac{r_2}{\rho_2}\right) - \frac{1}{r_2} - \frac{(\alpha_2 + \alpha_3)}{2r_2^4} - \frac{C_2}{r_2^6} + A_1 * \exp\left(-\frac{r_1}{\rho_1}\right) + A_3 * \exp\left(-\frac{r_3}{\rho_3}\right) - \frac{C_1}{r_1^6} - \frac{C_3}{r_3^6} - \frac{\alpha_1}{2} * \left[ \frac{1}{r_1^4} + \frac{1}{r_3^4} + \left( \frac{r_2^2 - r_1^2 - r_3^2}{r_1^3 r_3^3} \right) \right] * \left( 1 - \frac{\alpha_2 + \alpha_3}{r_2^3} \right)^2 \quad (17)$$

где  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  - поляризуемости атома Хе и ионов Cs<sup>+</sup> и Br<sup>-</sup> соответственно,  $A_i$  - калибровочный множитель,  $\rho_i$  - параметр жесткости отталкивательной стенки и  $C$  - дисперсионная постоянная. Значения параметров используемого потенциала приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры потенциалов парных взаимодействий для системы Cs<sup>+</sup> + Br<sup>-</sup> + Хе.

Пара	A <sub>ij</sub>	ρ <sub>ij</sub>	C <sub>ij</sub>	Ссылка
Cs <sup>+</sup> - Br <sup>-</sup>	127.5	0.7073		[20]
			87.36	[21,22]
Cs <sup>+</sup> - Хе	318.5	0.6494		[23]
			490.0	*
Br <sup>-</sup> - Хе	62.84	0.877		[23]
			297.3	*

\* Расчет по формуле Кирквуда.

Поляризуемости ионов [24]:  $\alpha_{Cs}=16.48$ ,  $\alpha_{Br}=32.46$ ,  $\alpha_{Хе}=27.2$ .

В приведенных расчетах конфигурация трехтельного столкновения могла меняться от коллинеарной (атом Хе догонял один из ионов) до перпендикулярной (вектор скорости атома Хе перпендикулярен оси Cs<sup>+</sup> - Br<sup>-</sup>), а также принимать все промежуточные положения. Переменными также являлись прицельный параметр атома Хе по отношению к центру масс системы Cs<sup>+</sup> - Br<sup>-</sup>, скорость, с которой он достигал точку встречи, а также задержка во времени прибытия атома Хе в точку встречи ионов Cs<sup>+</sup> и Br<sup>-</sup>.

Расчеты показывают, что траектории рекомбинации являются прямыми, т.е. атом Хе после столкновения с ионами Cs<sup>+</sup> и Br<sup>-</sup> сразу удаляется от образовавшейся молекулы, унося с собой избыток энергии, что и служит основой для стабилизации молекулы. На рис.1. показана такая траектория как изменения во времени трех попарных расстояний.

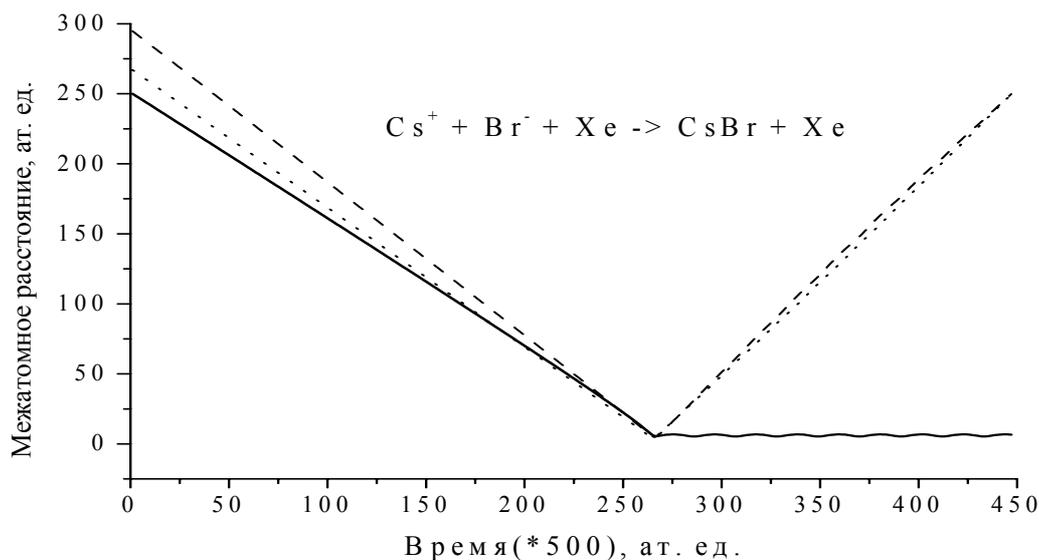


Рис.1. Траектория, соответствующая прямой трехтельной рекомбинации ионов  $Cs^+$  и  $Br^-$  в присутствии атомов  $Xe$ . Показаны изменения во времени трех попарных расстояний. Сплошная линия соответствует расстоянию между ионами  $Cs^+ - Br^-$ , пунктирные линии - между  $Cs^+ - Xe$  и  $Br^- - Xe$ .

Из анализа траекторий следует, что вероятность рекомбинации в очень сильной степени зависит от конфигурации трехтельного столкновения (см. рис.2). Наиболее предпочтительной является коллинеарная конфигурация, когда атом  $Xe$  догоняет ион  $Br^-$ ; в этом случае рекомбинация происходит в очень широком диапазоне относительных энергий сближения ионной пары от 0 до 28 эВ, и не очень сильно зависит от скорости атома  $Xe$ . Для перпендикулярной конфигурации столкновения допустимый диапазон относительных энергий ионной пары сужается до значений 0-10 эВ, а при коллинеарном столкновении со стороны цезия рекомбинация происходит лишь при очень маленьких скоростях всех трех частиц. В случаях коллинеарного столкновения образовавшаяся молекула обладает весьма высокой колебательной энергией, соответствующей квантовым числам более 150. Для перпендикулярной конфигурации столкновения колебательное возбуждение молекулы значительно ниже, а вращательная энергия уменьшается с ростом скорости сталкивающихся частиц.

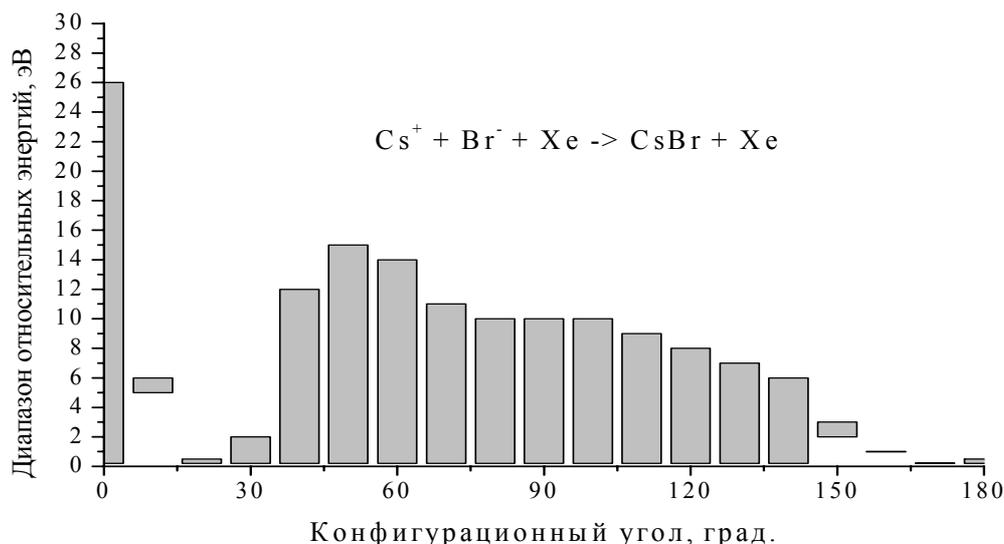


Рис.2. Рассчитанное распределение относительных энергий сближения ионов при рекомбинации  $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$  по углам конфигурации между осью пары ионов и вектором скорости атома Хе.

Увеличение относительной энергии сближения ионной пары приводит к значительному сужению диапазона допустимых конфигураций столкновения. Так, при энергии 1 эВ рекомбинация происходит в диапазоне углов от 0 до  $160^\circ$  (нулевое значение конфигурационного угла соответствует коллинеарному столкновению со стороны Br). Для относительной энергии ионной пары 5 эВ максимальное значение этого угла составляет  $140^\circ$ , а для энергии 10 эВ – лишь  $100^\circ$ .

Обнаружено, что вероятность рекомбинации выше при небольших значениях скорости атома Хе. Существует максимальное пороговое значение скорости, выше которой рекомбинация не происходит, причем значение это практически не зависит от относительной энергии ионной пары.

Диапазон допустимых прицельных параметров атома Хе по отношению к центру масс пары  $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$  также сужается с ростом энергии сближения, но при всех энергиях оптимальным является нулевое значение прицельного параметра, т.е. когда все три частицы одновременно приходят в общую точку центра масс. Так, для перпендикулярной конфигурации столкновения диапазон прицельных параметров, при которых реализуется рекомбинация ионной пары, составляет от -7 до +8 ат. ед. (отрицательные значения прицельного параметра соответствуют смещению в сторону цезия, положительные – в сторону брома) для энергии сближения 0,2 эВ, от -2 до +3 ат. ед. для энергии 3 эВ, а при энергии сближения 10 эВ рекомбинация происходит только при нулевом значении прицельного параметра (см. рис.3).

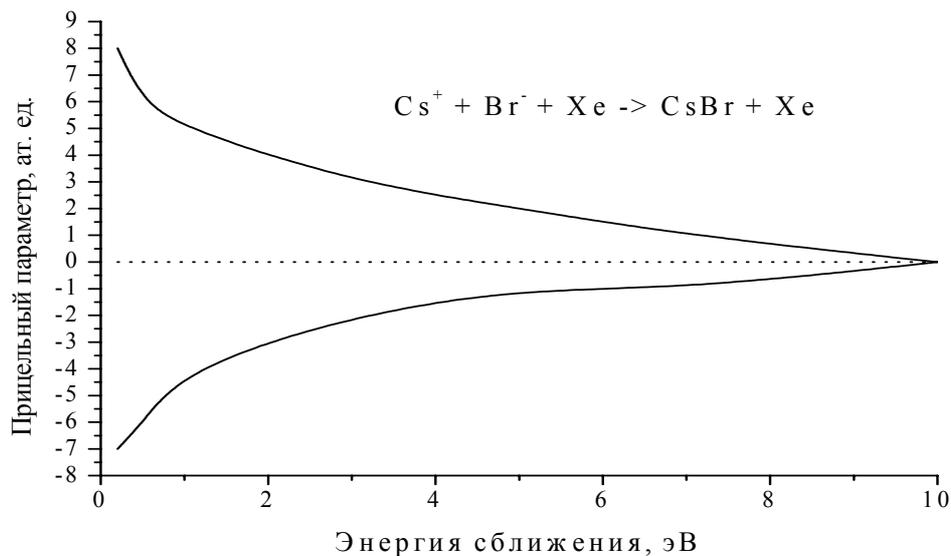


Рис.3. Зависимость предельных значений прицельного параметра от относительной энергии сближения пары  $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$ .

Проведены расчеты полных сечений рекомбинации для относительных энергий сближения пары  $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$  в диапазоне от 1 эВ до 60 эВ в предположении, что атом Хе движется перпендикулярно линии сближения ионов и его прицельный параметр и скорость разыгрываются случайным образом методом Монте-Карло. Полученная таким образом функция возбуждения приведена на рис.4, из которого видно, что вероятность рекомбинации экспоненциально уменьшается с ростом энергии сближения ионов.

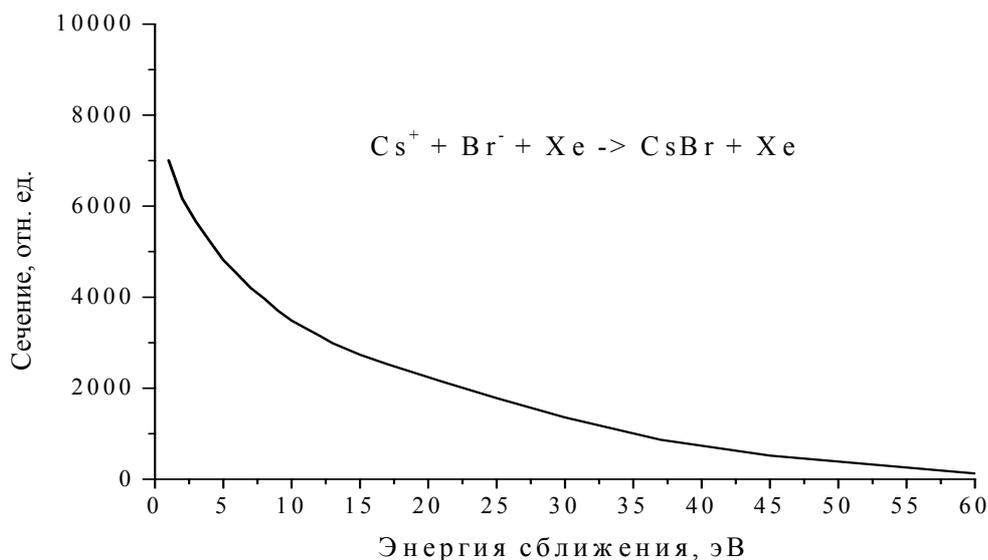


Рис.4. Зависимость сечения рекомбинации от относительной энергии сближения пары  $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$ .

На рис.5(a) показано распределение колебательных квантовых чисел  $V$  образовавшихся молекул  $\text{CsBr}$  для перпендикулярной конфигурации столкновения и относительной энергии сближения пары  $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$ , равной 1 эВ. При увеличении энергии распределения становятся существенно шире и их максимум сдвигается в сторону меньших значений колебательных квантовых чисел. Анализ отдельных траекторий, просчитанных для фиксированных конфигураций и энергий сближения, также свидетельствует о том, что колебательная энергия молекулы уменьшается как с ростом относительной энергии сближения пары  $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$ , так и с увеличением скорости третьей частицы. Для сравнения на рис. 5(б) приведено аналогичное распределение для энергии 7 эВ.

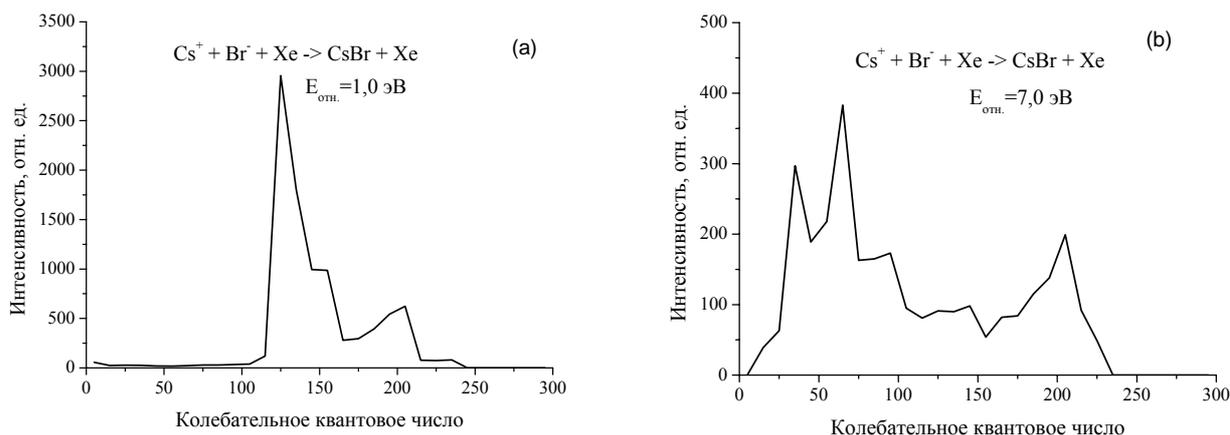


Рис.5. Распределения колебательных квантовых чисел образовавшихся молекул  $\text{CsBr}$  для относительной энергии сближения пары  $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$ , равной 1 эВ (а) и 7 эВ (б).

Распределения вращательных квантовых чисел для тех же энергий сближения ионов приведены на рис.6. Видно, что с ростом энергии сближения полностью исчезают состояния молекулы с близкой к нулевой вращательной энергией и, соответственно, несколько увеличивается наиболее вероятное значение вращательного квантового числа.

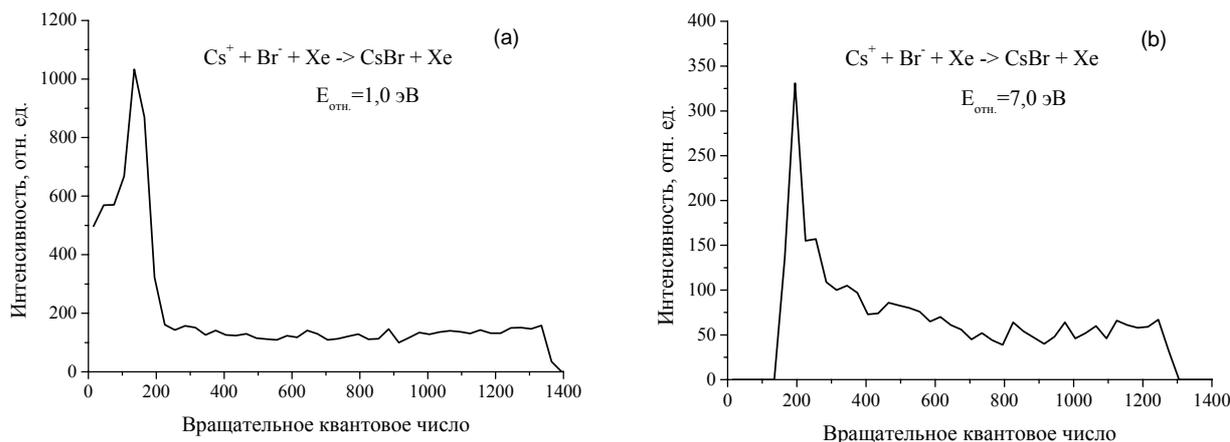


Рис.6. Распределения вращательных квантовых чисел образовавшихся молекул  $\text{CsBr}$  для относительной энергии сближения пары  $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$ , равной 1 эВ (а) и 7 эВ (б).

### 3.2. Рекомбинация в системе $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Hg} \rightarrow \text{CsBr}^* + \text{Hg}$

В этом случае поверхность потенциальной энергии также представляет собой сумму трех парных потенциалов, причем взаимодействие в паре  $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$  описывается усеченной моделью Риттнера, а потенциалы взаимодействия атома ртути с обоими ионами – моделью Леннарда-Джонса, в которую дополнительно включено взаимодействие типа ион - индуцированный диполь:

$$V(r_1, r_2, r_3) = D_1 \left[ \left( \frac{r_{01}}{r_1} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_{01}}{r_1} \right)^6 \right] - \frac{\alpha_1}{2r_1^4} + A \exp(-r_2/\rho) - \frac{1}{r_2} - \frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2r_2^4} - \frac{C}{r_2^6} + D_3 \left[ \left( \frac{r_{03}}{r_3} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_{03}}{r_3} \right)^6 \right] - \frac{\alpha_1}{2r_3^4} \quad (18)$$

Здесь  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  - поляризуемости атома **Hg** и ионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Br}^-$  соответственно,  $D_1, D_3$  и  $r_{01}, r_{03}$ , - энергии связей и равновесные расстояния в парах  $\text{Cs}^+ - \text{Hg}$  и  $\text{Br}^- - \text{Hg}$ .  $A$  - калибровочный множитель,  $\rho$  - параметр жесткости отталкивательной стенки и  $C$  - дисперсионная постоянная. Значения использованных в расчетах параметров ППЭ приведены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры потенциалов парных взаимодействий для системы  $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Hg}$ .

Пара	$A_{ij}$	$\rho_{ij}$	$C_{ij}$	$D_{ij}$	$r_{0ij}$	Ссылка
$\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$	127.5	0.7073				[20]
			87.36			[21,22]
$\text{Cs}^+ - \text{Hg}$				$1.1 \cdot 10^{-3}$	7.75	[23]
$\text{Br}^- - \text{Hg}$				$8.1 \cdot 10^{-4}$	7.56	[23]

Поляризуемости ионов [24]:  $\alpha_{\text{Cs}}=16.48$ ,  $\alpha_{\text{Br}}=32.46$ ,  $\alpha_{\text{Hg}}=34.0$ .

Расчеты показывают, что в случае неколлинеарных конфигураций сближения все траектории являются прямыми, т.е. расстояния от атома ртути до обоих ионов уменьшаются, а, достигнув минимальных значений, начинают сразу увеличиваться. Типичная траектория приведена на рис.7. Для коллинеарных конфигураций сближения как со стороны цезия, так и со стороны брома тяжелый атом ртути догоняет соответствующий ион и увеличивает скорость его сближения со вторым ионом, сам при этом замедляясь. Первый ион, столкнувшись со вторым, отскакивает назад опять к иону ртути и, ударившись об него, возвращается ко второму иону, после чего образовавшаяся молекула уже удаляется от атома ртути. При этом образовавшаяся молекула обладает очень высокой колебательной энергией, соответствующей колебательным квантовым числам выше 200, причем более высокая колебательная энергия соответствует взаимодействию атома ртути с ионом цезия. Пример такой траектории приведен на рис.8.

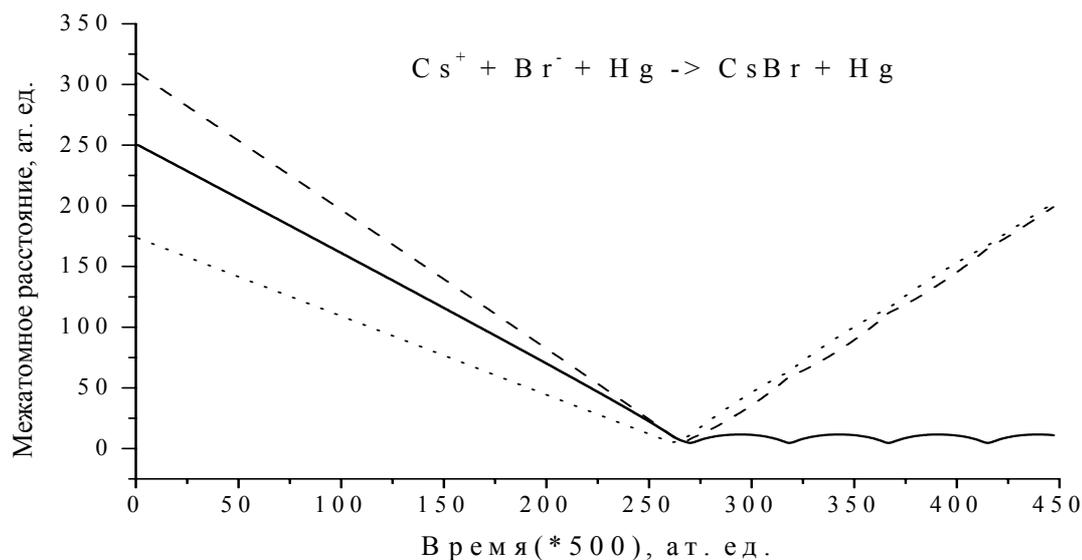


Рис.7. Схематическое изображение прямой траектории, соответствующей рекомбинации ионов  $Cs^+$  и  $Br^-$  в присутствии атома Hg. Показаны изменения во времени трех попарных расстояний. Сплошная линия соответствует расстоянию между ионами  $Cs^+$  и  $Br^-$ , пунктирные линии – расстояниям  $Cs^+ - Hg$  и  $Br^- - Hg$ .

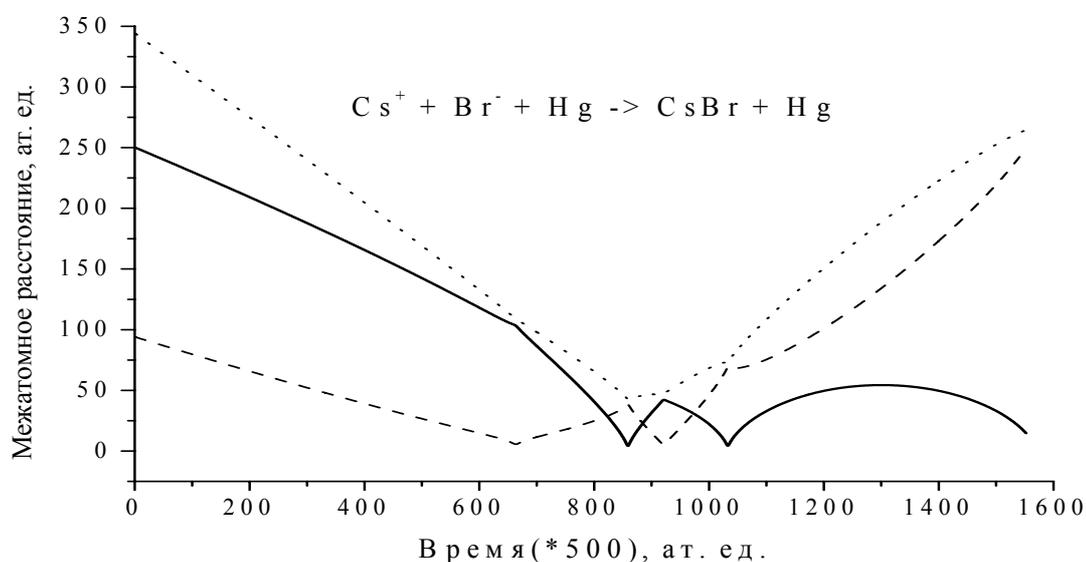


Рис.8. Схематическое изображение траектории, соответствующей рекомбинации ионов  $Cs^+$  и  $Br^-$  в присутствии атома Hg для коллинеарной конфигурации сближения трех частиц. Показаны изменения во времени трех попарных расстояний. Сплошная линия соответствует расстоянию между ионами  $Cs^+$  и  $Br^-$ , пунктирные линии – расстояниям  $Cs^+ - Hg$  и  $Br^- - Hg$ .

В отличие от предыдущего случая, когда стабилизирующей частицей являлся атом ксенона, наиболее предпочтительной конфигурацией, при которой рекомбинация

происходит в максимально широком диапазоне энергий сближения, является перпендикулярная конфигурация, когда вектор скорости атома ртути направлен перпендикулярно линии сближения ионов.

Для всех конфигураций сближения нулевое значение прицельного параметра атома ртути по отношению к центру масс пары  $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$  является оптимальным, но допустимый диапазон прицельных параметров, при которых происходит рекомбинация, расширяется при уменьшении относительной энергии сближения.

Рассчитанная функция возбуждения (рис.9) показывает, что максимальное сечение рекомбинации достигается при малых значениях энергии сближения и уменьшается с ее ростом.

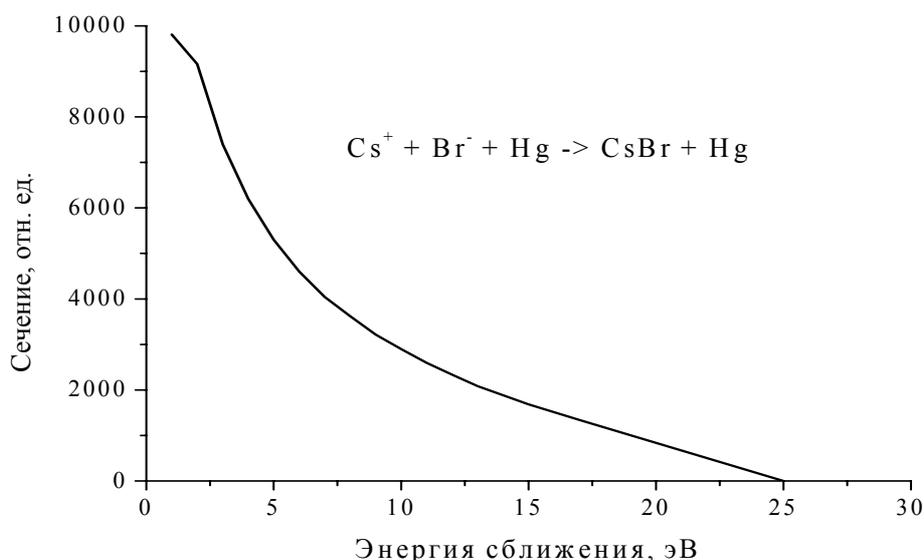


Рис.9. Зависимость сечения рекомбинации от относительной энергии сближения пары  $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$ .

Распределения колебательных квантовых чисел молекул  $\text{CsBr}$  для энергий сближения пары  $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$  1 эВ и 7 эВ приведены на рис.10. Из сравнения с рис.5 видно, что при энергии 1 эВ распределения в обоих случаях качественно идентичны, колебательные квантовые числа подавляющего большинства образовавшихся молекул  $\text{CsBr}$  лежат в диапазоне от 100 до 200 с максимумами около 125-140. При увеличении энергии сближения до 7 эВ распределения становятся различными. В случае атома Хе максимум распределения смещается до значений  $V=70$ , а само распределение становится значительно шире, охватывая диапазон малых внутренних энергий, соответствующих близким к нулю значениям  $V$ . Существенно иная ситуация наблюдается у атома ртути. Здесь максимум распределения смещается в сторону меньших значений колебательного квантового числа весьма незначительно, а молекул  $\text{CsBr}$  со значениями  $V < 100$  практически не образуется. Интересно отметить, что при энергии 7 эВ в обоих случаях распределения показывают второй максимум, соответствующий значениям  $V=210-220$ .

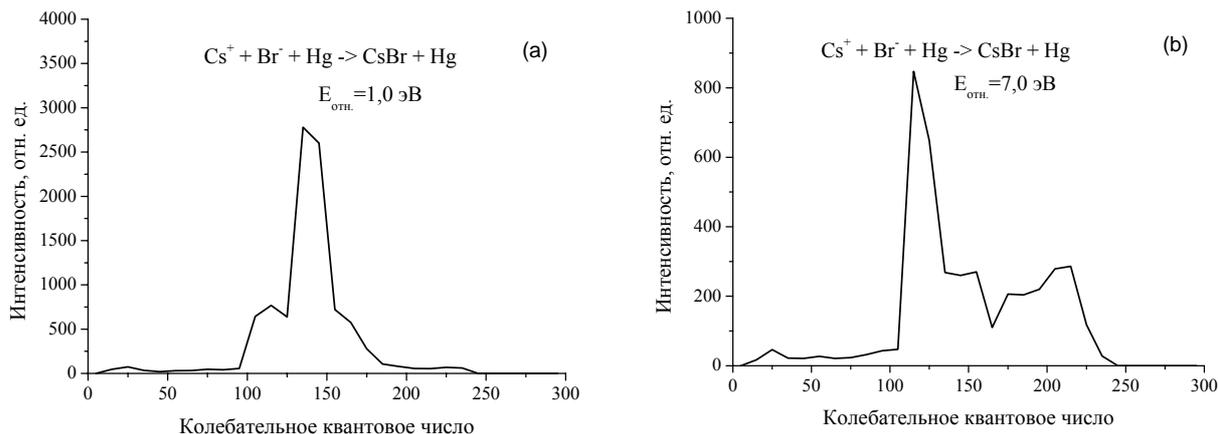


Рис.10. Распределения колебательных квантовых чисел образовавшихся молекул CsBr для относительной энергии сближения пары Cs<sup>+</sup> - Br<sup>-</sup>, равной 1 эВ (а) и 7 эВ (б).

Распределения вращательных квантовых чисел абсолютно идентичны соответствующим распределениям для системы Cs<sup>+</sup> + Br<sup>-</sup> + Хе и приведены на рис.11.

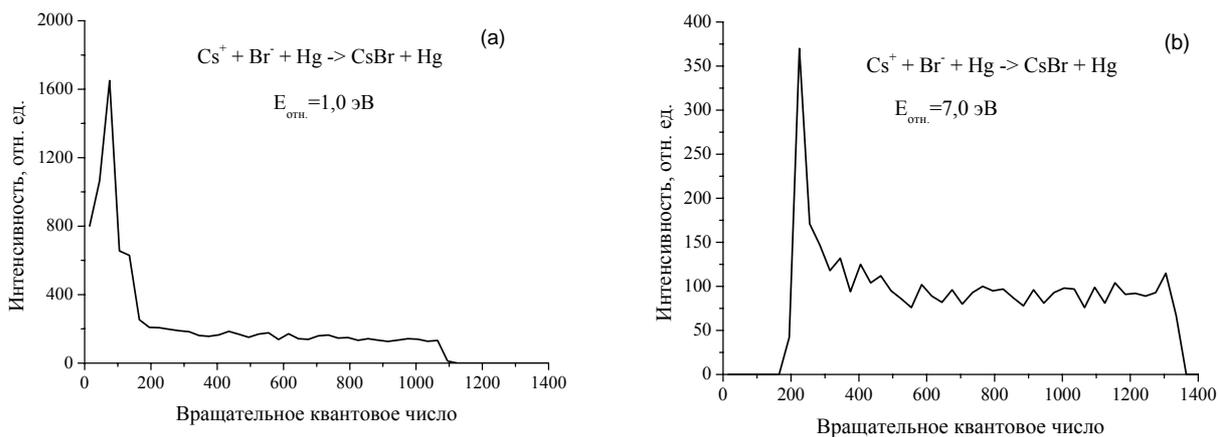


Рис.11. Распределения вращательных квантовых чисел образовавшихся молекул CsBr для относительной энергии сближения пары Cs<sup>+</sup> - Br<sup>-</sup>, равной 1 эВ (а) и 7 эВ (б).

### 3.3. Рекомбинация в системе Cs<sup>+</sup> + Br<sup>-</sup> + Kr → CsBr\* + Kr

Поверхность потенциальной энергии для данной системы также описывается выражением (17), а значения параметров парных потенциалов приведены в таблице 3.

Таблица 3. Параметры потенциалов парных взаимодействий для системы Cs<sup>+</sup> + Br<sup>-</sup> + Kr.

Пара	A <sub>ij</sub>	ρ <sub>ij</sub>	C <sub>ij</sub>	Ссылка
Cs <sup>+</sup> - Br <sup>-</sup>	127.5	0.7073		[20]
			87.36	[21,22]
Cs <sup>+</sup> - Kr	796.0	0.5281		[23]

			247.1	*
Br <sup>-</sup> - Kr	62.3	0.723		[23]
			317.0	*

\* Расчет по формуле Кирквуда.

Поляризуемости ионов [24]:  $\alpha_{\text{Cs}}=16.48$ ,  $\alpha_{\text{Br}}=32.46$ ,  $\alpha_{\text{Kr}}=16.8$ .

В отличие от системы, содержащей атом ксенона, теперь диапазон относительных энергий сближения ионной пары, при которых реализуется рекомбинация, одинаков как для коллинеарной конфигурации столкновения со стороны иона Br<sup>-</sup>, так и для перпендикулярной, и соответствует энергиям от 0 до 8 эВ. Коллинеарные конфигурации столкновения со стороны иона Cs<sup>+</sup> не приводят к рекомбинации ни при каких соотношениях скоростей трех частиц, что связано, по-видимому, с малой эффективностью передачи энергии при столкновении атома Kr с заметно превышающим его по массе ионом цезия. Интересно также отметить, что для коллинеарной конфигурации столкновения со стороны иона брома колебательная энергия образовавшейся молекулы CsBr уменьшается с ростом относительной энергии сближения ионов, а для перпендикулярной конфигурации – увеличивается.

Наиболее оптимальным для рекомбинации, как и в двух предыдущих случаях, является нулевое значение прицельного параметра атома Kr по отношению к центру масс пары Cs<sup>+</sup> - Br<sup>-</sup> и диапазон допустимых прицельных параметров также оказывается тем шире, чем ниже относительная энергия сближения ионов. Аналогично, и диапазон ведущих к рекомбинации конфигураций столкновения, т.е. углов между линией сближения ионной пары и вектором скорости атома Kr, расширяется при уменьшении энергии сближения ионов.

Функция возбуждения, т.е. зависимость сечения рекомбинации от относительной энергии сближения ионной пары, качественно идентична рассмотренным выше системам. Для сравнения на рис.12 показаны соответствующие кривые для трех различных по массе атомов R. Во всех случаях сечения рекомбинации уменьшаются с ростом энергии сближения, но для каждого значения энергии абсолютные величины сечений тем выше, чем больше масса атома R.

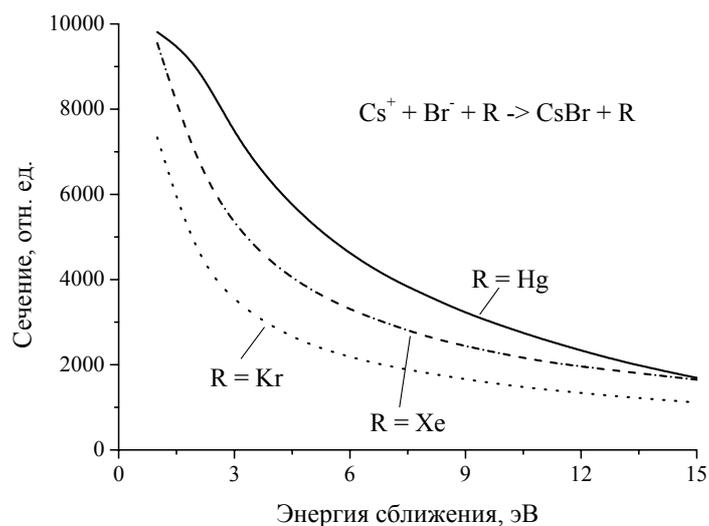


Рис.12. Зависимость сечений рекомбинации от энергии сближения ионов в системе  $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{R} \rightarrow \text{CsBr}^* + \text{R}$ , где R=Hg, Xe, Kr.

На рис.13 показаны распределения колебательных квантовых чисел  $V$  образовавшихся молекул  $\text{CsBr}$  для перпендикулярной конфигурации столкновения и относительных энергий сближения пары  $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$ , равных 1 эВ и 7 эВ. При обоих значениях энергий заметны существенные отличия этих распределений от рассмотренных выше. Диапазон колебательных квантовых чисел при энергии 1 эВ соответствует значениям  $V=75-250$  с двумя явно выраженными максимумами – основным при  $V=100$  и вторым при  $V=225$ . При относительной энергии сближения ионной пары, равной 7 эВ, распределение становится существенно уже и сильно смещается в сторону малых значений колебательных квантовых чисел, значения которых для основной части образовавшихся молекул лежат в диапазоне от 0 до 100 с максимумом при  $V=50$ .

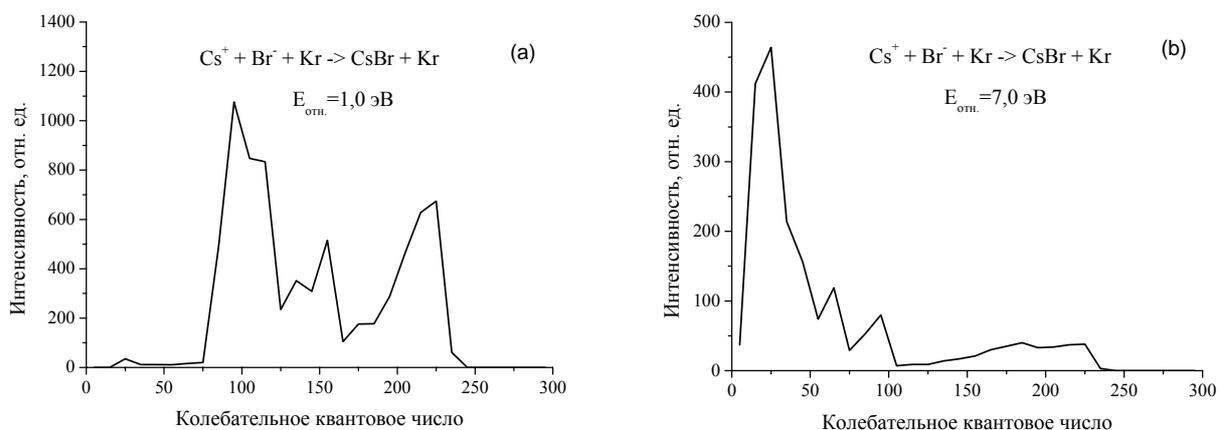


Рис.13. Распределения колебательных квантовых чисел образовавшихся молекул  $\text{CsBr}$  для относительной энергии сближения пары  $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$ , равной 1 эВ (а) и 7 эВ (б).

Распределения вращательных квантовых чисел качественно идентичны рассмотренным выше для двух других систем и приведены на рис.14.

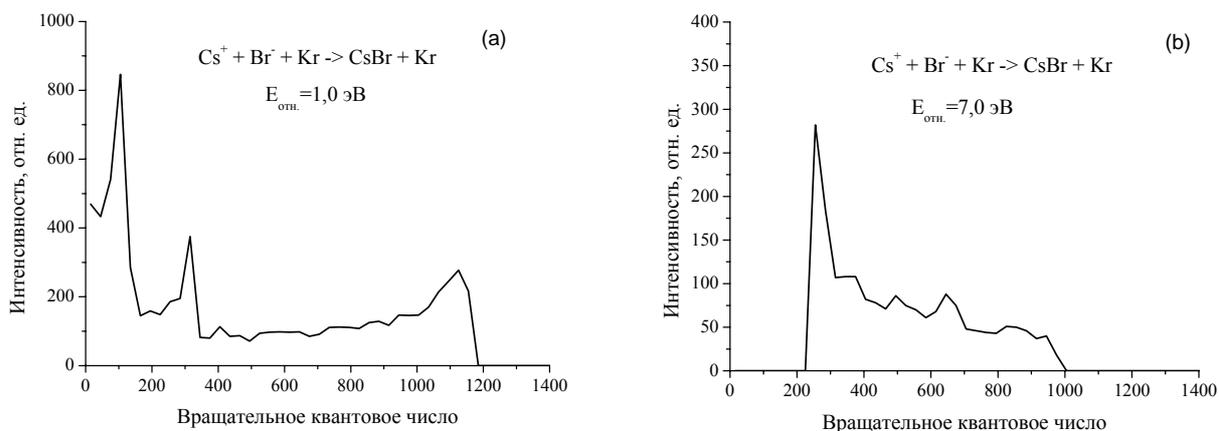


Рис.14. Распределения вращательных квантовых чисел образовавшихся молекул  $\text{CsBr}$  для относительной энергии сближения пары  $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$ , равной 1 эВ (а) и 7 эВ (б).

Траекторный анализ показывает, аналогично рассмотренным выше системам, что при неколлинеарных конфигурациях столкновения взаимодействие соответствует прямому механизму, когда после трехтельного столкновения атом сразу же покидает образовавшуюся молекулу. Коллинеарные конфигурации столкновения приводят к двукратному соударению атома с ионом.

#### 4. Заключение

Приведенные результаты показывают, что использованный метод моделирования прямой трехтельной рекомбинации физически правильно описывает исследуемый механизм рекомбинации. Поверхность потенциальной энергии, на базе которой проводилось траекторное моделирование, адекватно описывающая динамику образования ионных пар при индуцированной столкновениями диссоциации молекул с ионной связью, показывает возможность обратного процесса рекомбинации ионов через механизм прямой трехтельной рекомбинации. Обнаружено существенное влияние конфигурации столкновения на исход процесса рекомбинации. Для атома Хе предпочтительной является коллинеарная конфигурация со стороны иона брома, а рекомбинация с участием атома ртути с максимальной вероятностью происходит в случае, когда вектор его скорости перпендикулярен линии сближения ионной пары. В случае атома Кг рекомбинация происходит в том же диапазоне энергий сближения как для перпендикулярной конфигурации столкновения, так и для коллинеарной конфигурации со стороны иона Вг<sup>+</sup>, в то время как коллинеарная конфигурация столкновения со стороны тяжелого иона цезия вообще не приводит к рекомбинации. Такие различия, по-видимому, связаны с влиянием массы третьего тела, но для детального понимания динамических причин существования оптимальных конфигураций столкновения требуются дальнейшие расчеты в более широком диапазоне энергий сближения ионов и скорости третьей частицы.

Значительное влияние массы третьего тела на процесс рекомбинации обнаружено также по величинам сечений рекомбинации, которые оказываются тем выше, чем больше масса стабилизирующего атома.

Во всех исследованных случаях вероятность рекомбинации уменьшается с ростом энергии сближения ионов. Распределения вращательных квантовых чисел образующихся молекул CsBr качественно идентичны для всех систем, а соответствующие распределения колебательных квантовых чисел заметно меняются от системы к системе что связано, вероятно, с массовыми эффектами в эффективности передачи энергии. Для решения вопроса о соотношении прямого трехтельного механизма и механизма последовательных бимолекулярных столкновений в брутто процессе рекомбинации ионов необходим дальнейший детальный анализ ППЭ и проведение расчетов в области пороговых энергий СИД в системе CsBr-R.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (Грант РФФИ № 06-03-32159).

#### Литература

1. R.T.Pack, R.V.Walker, B.K.Kendrick.. Three-body collision to recombination and collision-induced dissociation. I. Cross sections. // J.Chem.Phys., 1998, V.109, P.6701.
2. С. Бенсон. "Основы химической кинетики", пер. с англ., М., Из-во "Мир", 1964.
3. Э.А.Мелвин-Хьюз. "Физическая химия", пер. с англ., М., Из-во иностр. литературы, 1962.
4. В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин. "Кинетика и механизм газофазных реакций", М., "Наука", 1974.
5. Ф.Смит. Тройные столкновения и скорости тримолекулярных реакций. // В сб. "Кинетические процессы в газах и плазме", М.: "Атомиздат", 1972, С.277.

6. R.T.Pack, R.B.Walker, B.K.Kendrick. Three-body collision contributions to recombination and collision-induced dissociation. II. Kinetics. // *J.Chem.Phys.*, 1998, V.**109**, P.6714.
7. P.Casavecchia. Chemical reaction dynamics with molecular beams. // *Rep. Prog. Phys.*, 2000, V.**63**, P.355.
8. K.Liu. Crossed-beam studies of neutral reactions: state-specific differential cross sections. // *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2001, V.**52**, P.139.
9. P.Casavecchia, N.Balucani, G.G.Volpi. Crossed beam studies of reaction dynamics. // *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1999, V.**50**, P.347.
10. N.Balucani, G.Capozza, F.Leonori, E.Segoloni, P.Casavecchia, Crossed molecular beam reactive scattering: from simple triatomic to complex polyatomic reactions. // *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2006, V.**25**, 1-2, P.109.
11. L.Yu.Rusin, M.B.Sevryuk, J.P.Toennies. Comparison of experimental time-of-flight spectra of the HF products from the F+H<sub>2</sub> reaction with quantum mechanical calculations. // *J.Chem.Phys.*, 2005, **122**, 134314.
12. Маергойз А.И., Никитин Е.Е., Русин Л.Ю. Динамика образования ионов при столкновительной диссоциации двухатомных молекул. // В сб. "Химия плазмы", М.: Энергоиздат, 1985, Т.**12**, С.3.
13. Л.Ю.Русин. Динамика образования ионных пар, индуцированного столкновениями тяжелых частиц. // *Изв. Академии наук, Энергетика*, 1997, №1, С.41.
14. S.Wexler, E.K.Parks. Molecular beam studies of collisional ionisation and ion-pair formation. // *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1979, V.**30**, P.179.
15. L.Rusin. Kinematic Mechanism for the Formation of Two-Body Ionic Products in Collision-Induced Dissociation of Cesium Halides. // *J.Phys.Chem.*, 1995, V.**99**, P.15502.
16. E.K.Parks, L.G.Pobo, S.Wexler. Collision-induced dissociation of the cesium halides. // *J.Chem.Phys.*, 1984, V.**80**, P.5003.
17. В.М.Азриель, В.М.Акимов, Я.Грико, Л.Ю.Русин. Динамика образования атомных ионов при диссоциации молекул CsBr в столкновениях с ксеноном. // *Хим.физика*, 1990, Т.**9**, С.1463.
18. L.V. Lenin, L.Yu Rusin. Ionic dissociation of CsBr induced by collisions with Hg: trajectory simulation. // *Chem.Phys.Lett.*, 1990, V.**176**, P.608.
19. В.М.Азриель, В.М.Акимов, Л.Ю.Русин. Рассеяние ионов Cs<sup>+</sup> при диссоциации CsBr в скрещенных молекулярных пучках. // *Хим.физика*, 1990, Т.**9**, С.1224.
20. M Kumar, A.J.Kaur, J.Shanker. Spectroscopic constants of alkali halides and hydrides using modified T-Rittner model. // *J.Chem.Phys.*, 1986, V.**84**, P.5735.
21. S.H. Patil. Interionic potentials in alkali halides. // *J.Chem.Phys.*, 1987, V.**86**, N1, P.313.
22. S.H. Patil. Interaction of halogen anions with some cations and inert gas atoms. // *J.Chem.Phys.*, 1988, V.**89**, N10, P.6357.
23. T.L.Gilbert, O.C.Simpson, M.A.Williamson. Relation between charge and force parameters of closed-shell atoms and ions. // *J.Chem.Phys.*, 1975, V.**63**, N9, P.4061.
24. P.Brumer. Combination rules and correlations in repulsive potential parameters for alkali halide diatomics. // *Phys.Rev. A*, 1974, V.**10**, N.1, P.1.