

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ РЕАЛИЗАЦИИ ЭЛЕМЕНТАРНОГО ПРОЦЕССА ПРЯМОЙ ТРЕХТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ ИОНОВ

Колесникова Е.В., Кабанов Д.Б., Русин Л.Ю

Институт энергетических проблем химической физики РАН, г. Москва
rusin@chph.ras.ru

Аннотация

На примере прямой трехтельной рекомбинации ионов Cs^+ и Br^- описан метод исследования областей кинематических условий, при которых может реализоваться этот элементарный процесс. Задача исследования граничных условий осуществления рекомбинации подразделяется на две задачи: определения значений начальных кинематических параметров, приводящих к максимальной стабилизации образующейся молекулы CsBr , и поиска границ диапазонов значений начальных кинематических параметров, в пределах которых результатом взаимодействия ионов всегда является рекомбинация. Решение первой задачи проведено с помощью метода деформируемого многогранника. Для решения второй задачи разработан симплексоподобный алгоритм поиска областей кинематических условий, при которых возможна трехтельная рекомбинация. Полученные результаты анализируются с целью определения зависимости условий стабилизации молекулы CsBr от начальных энергий реагентов и кинематических параметров трехтельного взаимодействия. В области энергий столкновения ионов от 1 до 10 эВ и в такой же области относительных энергий третьего тела определены границы кинематических параметров трехтельных взаимодействий Cs^+ , Br^- и R (R=Xe, Kr, Hg) в которых реализуется рекомбинация ионов.

A METHOD OF STUDYING THE BOUNDARY CONDITIONS FOR REALIZATION OF THE ELEMENTARY PROCESS OF DIRECT THREE-BODY RECOMBINATION OF IONS

By example of direct three-body recombination of the Cs^+ and Br^- ions, we describe a method for studying the regions of kinematic conditions where this elementary process can occur. The problem of exploring the bound conditions of recombination realization is divided into two problems, namely, 1) that of determining the values of the initial kinematic parameters implying maximal stabilization of the CsBr molecule formed and 2) that of searching for the bounds of the ranges of the initial kinematic parameters where the ion interaction always leads to recombination. The first problem is solved by the deformed polyhedron method. To solve the second problem, we have worked out a simplex-like algorithm of searching for the regions of kinematic conditions where three-body recombination is possible. The results obtained are analyzed to determine the dependence of the stabilization conditions for the CsBr molecule on the initial energies of the reagents and the kinematic parameters of the three-body interaction. In the case where both the ion collision energy and the relative energy of the third body range between 1 and 10 eV, we have found the bounds of the kinematic parameters of the three-body interactions of Cs^+ , Br^- , and R (R = Xe, Kr, Hg) where recombination of the ions takes place.

1 Введение

Низкотемпературная плазма представляет собой основу многих естественных процессов, а также широко используется в наиболее перспективных новых технологиях, применяемых, в частности, в энергетике для получения новых материалов, необходимых в энергетическом машиностроении [1]. Поэтому исследование элементарных процессов, происходящих в низкотемпературной плазме, имеет важное фундаментальное и прикладное значение.

Свойства низкотемпературной плазмы существенно зависят от концентрации в ней ионов, а также от распределения частиц по энергии, что в свою очередь определяется условиями образования и рекомбинации заряженных частиц, т.е. образования нейтральных молекул.

Поскольку любая плазма в общем случае является неравновесной средой, то понятия традиционной химической кинетики применимы только ограниченно или совсем не применимы к описанию процессов взаимодействия частиц в этих условиях. Наиболее общим способом характеристики элементарных процессов в неравновесных условиях является определение их динамических характеристик, которые описывают динамику рассматриваемого элементарного процесса без усреднения измеряемых или рассчитываемых величин по функциям распределения. К динамическим характеристикам относятся, например, вероятности процессов, зависящие от потенциалов взаимодействия и кинематических факторов, таких как массы частиц, их скорости, прицельные параметры столкновения и т.п. В качестве модельного процесса далее рассматривается элементарный процесс прямой рекомбинации свободных ионов Cs^+ и Br^- с образованием молекулы CsBr , который происходит при участии третьего тела. Третьим телом R могут быть любые частицы, такие как атомы инертных газов (ксенон или криптон), либо тяжелый атом, например, атом ртути. Третье тело осуществляет стабилизацию молекулы CsBr , т.е. отвод выделяющейся при рекомбинации энергии, равной сумме прочности образующейся связи молекулы и энергии взаимодействия участвующих в процессе частиц.

Динамика любого элементарного процесса зависит от двух групп факторов. К первой группе относятся факторы, определяющие структуру поверхности потенциальной энергии (ППЭ), например параметры тех или иных составляющих потенциала. ППЭ позволяет представить плавный переход от исходных реагентов к продуктам реакции [2]. Ко второй группе относятся начальные кинематические параметры столкновения взаимодействующих частиц. Эти параметры для каждого конкретного процесса определяют условия столкновения частиц (массы частиц, их скорости, углы ориентации, прицельные параметры и др.), определяющие конкретный «путь реакции» по поверхности потенциальной энергии, т.е. исход столкновения и характеристики его продуктов. Такое разделение основных «факторов влияния закономерно ставит вопрос о возможных границах изменения управляющих факторов», в которых данный элементарный процесс может осуществляться. Отметим, что с одним из таких параметров – температурой - химическая кинетика имеет дело постоянно при определении энергии активации процесса. Однако, температура с точки зрения динамики элементарного процесса является очень грубым параметром по сравнению с кинематическими параметрами столкновения. Однако вопрос о границах кинематических параметров реализации элементарного процесса, насколько известно авторам статьи, в литературе не рассматривался, и эта статья является первой на эту тему. В качестве примера рассматривается процесс прямой трехтельной рекомбинации ионов, которая по своим основным особенностям не должна отличаться от рекомбинации нейтральных частиц.

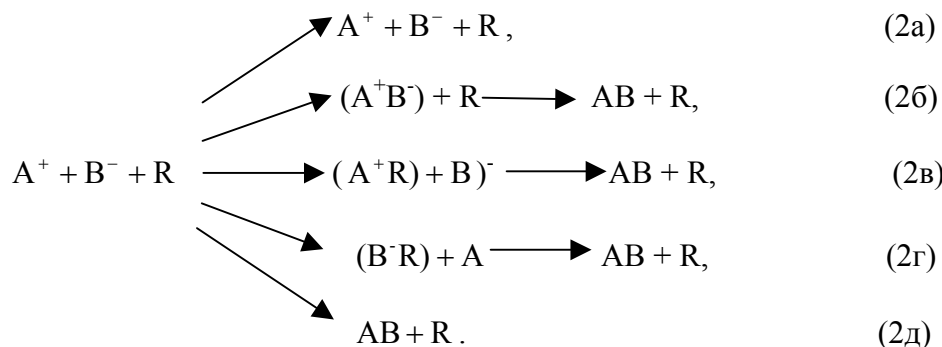
Процесс рекомбинации ионов Cs^+ и Br^- при участии третьего тела является точно обратным процессу столкновительно-индуцированной диссоциации (СИД)



для которого с хорошей точностью установлена поверхность потенциальной энергии (ППЭ) [3, 4], управляющая этим взаимодействием для ряда R (см. также [5]). В этом случае принцип микроскопической обратимости (см., например, [6]) позволяет использовать поверхность потенциальной энергии, управляющую процессом, например, индуцированной столкновениями диссоциацией молекул с ионной связью, в том числе и молекул CsBr [5], для исследования динамики обратной реакции прямой трехтельной рекомбинации ионов. Этот принцип, основанный на инвариантности обращения времени в

уравнении Шредингера и классических уравнений движения, определяет применимость ППЭ, построенной для СИД, к исследованиям динамики рекомбинации. Таким образом, несмотря на то, что в настоящее время не существует адекватных экспериментальных методов измерения динамических характеристик рекомбинации ионов и определения вероятностей этого процесса, представляется уникальная возможность исследования динамики рекомбинационных процессов.

Столкновение двух ионов и третьего тела в принципе может протекать по четырем каналам:



Канал 2а соответствует любым взаимодействиям, не приводящим к образованию новой частицы.

Известны следующие механизмы рекомбинации частиц [7]:

– Механизм Линдемана, (канал 2б) при котором образуется комплекс из двух реагирующих частиц, существующий до тех пор, пока он не провзаимодействует с третьей частицей, т.е. энергия передается от возбужденного ассоциата третьему телу.

– Третья частица (третье тело) образует с одним из ионов долгоживущий промежуточный комплекс, и если образованный комплекс живет достаточно долго, то второй ион успевает прореагировать с ним, а третья частица убирает избыток энергии с этого комплекса, в результате чего происходит реакция этого иона с другим партнером рекомбинации. Каналы 2в и 2г описывают этот механизм, который может реализоваться как через комплекс A^+R , так и через комплекс B^-R . Оба этих канала состоят из последовательных двойных столкновений, каждое из которых обладает своими динамическими особенностями.

– Все частицы сталкиваются одновременно, т.е. прямой трехтельной механизм, когда элементарный процесс рекомбинации протекает в одну стадию. Этот механизм представляет канал (2д).

Наиболее существенные характеристики процессов рекомбинации зависят, с одной стороны, от потенциала взаимодействия частиц, а с другой – от условий их столкновения, которые определяются кинематикой взаимодействия и включают энергию сближения ионов, энергию столкновения пары ионов с третьим телом, прицельный параметр этого столкновения, конфигурацию столкновения и т.п. И потенциалы взаимодействия, и условия столкновения очень тесно связаны друг с другом и определяют динамический механизм элементарного процесса.

Долгое время считалось, что рекомбинация происходит либо по второму, либо по третьему механизму, а механизм прямой рекомбинации, предложенный исторически раньше других, реализуется крайне редко. Однако в [8] с помощью квантовых расчетов реакции рекомбинации:



было показано, что механизм прямой трехтельной рекомбинации может играть большую роль и даже преобладать. Поэтому было очень интересно проверить справедливость такого заключения для квазиклассического взаимодействия тяжелых частиц,

для которых квантовыми поправками можно пренебречь. Кроме того, использование траекторного моделирования позволяет подробно исследовать динамику процесса, а не только его вероятность, которой оперирует волновая механика.

В последние годы получили развитие два направления теоретического траекторного исследования динамики элементарных процессов, основанные на динамическом эксперименте (главным образом, в молекулярных пучках).

Первым направлением является статистическая динамика, где рассчитывается и анализируется огромное число (от 10^5 до 10^6) траекторий движения частиц при заданном потенциале взаимодействия. Такие расчеты в силу больших статистических выборок можно сравнивать с динамическими экспериментальными данными для определения степени адекватности используемой ППЭ исследуемому элементарному процессу.

Второе направление составляют исследования детальной динамики, элементарных процессов, основной задачей которых является точное определение механизма элементарного процесса и зависимости механизма процесса от начальных кинематических условий. Это достигается через визуализацию отдельных траекторий, рассчитанных на ППЭ, в строго определенных начальных кинематических условиях и их анализ. Такая постановка задачи предполагает, что для каждого элементарного процесса известны границы кинематических условий, которые при заданной энергии столкновения приводят к конечным продуктам. Это новое направление существенно дополняет статистические исследования динамики знанием конфигурации промежуточного состояния и роли начальных условий в реализации того или иного исхода столкновения.

В качестве модельной системы выбрана прямая трехтельная рекомбинация ионов Cs^+ и Br^- . Хорошо установлено, что столкновительная диссоциация молекулы CsBr управляется адиабатической ППЭ и приводит только к ионным продуктам.

Взаимодействие ионов в молекуле галогенида типа M^+X^- хорошо описывается так называемым укороченным потенциалом Риттнера, имеющим вид [9]:

$$UM^+X^-(R) = A \cdot \exp(-R/\rho) - 1/R - (\alpha_M^+ + \alpha_X^-)/2R^4 - C/R^6. \quad (4)$$

Парные взаимодействия атома благородного газа Хе или Кг с каждым из ионов описываются одинаковыми выражениями [4]:

$$URX = A \cdot \exp(-R/\rho) - \alpha_R/2R^4 - C/R^6. \quad (5)$$

В этих выражениях A и ρ – параметры соответствующих Майер-Борновских стенок, α_M^+ , α_X^- и α_R – поляризуемости ионов M^+ , X^- и R соответственно, C – постоянные ван-дер-Ваальсовского взаимодействия.

Динамика системы $\text{CsBr} + \text{Hg}$ хорошо описывается ППЭ, в которой взаимодействия $\text{Cs}^+ - \text{Hg}$ и $\text{Br}^- - \text{Hg}$ представлены моделью Леннарда-Джонса, в которую дополнительно включено взаимодействие типа ион - индуцированный диполь [10, 11]:

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

Рекомбинация ионов Cs^+ и Br^- с образованием молекулы CsBr происходит далеко не при каждом соударении и лишь при определенных условиях. Для того, чтобы результатом взаимодействия ионов Cs^+ и Br^- являлось образование молекулы CsBr , третьему телу необходимо отвести от рекомбинирующей пары ионов такое количество энергии, что энергия образующейся молекулы CsBr не превысит заданного значения, равного энергии

диссоциации (4,6 эВ). Полученная молекула может находиться в состояниях с различной степенью возбуждения в зависимости от начальных условий. Чем больше энергии отлетело третье тело от рекомбинирующей пары ионов, тем ниже внутренняя энергия образующейся молекулы CsBr и тем стабильнее молекула [12]. Поэтому представляет значительный интерес определить внутреннюю энергию образующихся продуктов при задаваемом наборе кинематических параметров.

В настоящей работе описывается метод, позволяющий определять граничные условия реализации элементарного процесса трехтельной рекомбинации и границы диапазонов изменения кинематических параметров, т.е. областей их начальных значений, при которых результатом взаимодействия является образование молекулы CsBr. Другое применение описываемого в статье метода состоит в определении оптимальных условий, приводящих к образованию молекул CsBr с минимально возможной степенью возбуждения.

Расчет диапазонов кинематических параметров, приводящих к рекомбинации, дает возможность более точно, чем это делается в статистической динамике элементарных процессов, определить механизм или механизмы элементарного процесса, сопровождающего столкновение частиц. Это позволяет, значительно сократить число анализируемых при изучении детальной динамики траекторий, выделив наиболее приоритетные диапазоны значений параметров. Решение поставленной задачи требует разработки эффективного и не слишком сложного в реализации алгоритма поиска областей независимых параметров, представляющих аргументы некоторой целевой функции, оптимизация которой по сути дела определит область значений искомых параметров, в которой может осуществиться рекомбинация. Необходимость разработки метода поиска связана с практической невозможностью решения задачи с помощью сетки независимых параметров. Это связано с очень большим объемом данных, который возникает из-за значительного диапазона изменений начальных параметров и невозможности выбора, приоритетных поддиапазонов начальных данных, с которыми должны быть выполнены траекторные расчеты. Другая интересная сторона вопроса состоит в том, что *a priori* границы изменения кинематических параметров не известны, а именно на границах диапазонов можно ожидать неизвестного до сих пор характерного поведения системы.

Одним из наиболее оптимальных решений задачи является разработка достаточно быстро работающего симплексоподобного алгоритма, позволяющего очерчивать области граничных значений начальных параметров, приводящих к рекомбинации [1]. Для настоящей работы в состав программного комплекса включены модули и алгоритмы поисковой оптимизации, с помощью которых успешно решается задача поиска граничных значений диапазонов начальных параметров, в которых результатом взаимодействия частиц всегда является рекомбинация.

Статья построена следующим образом. Следующий за настоящим введением раздел 1 посвящен формализации и постановке задачи исследования граничных условий реализации элементарного процесса рекомбинации ионов Cs^+ и Br^- с участием третьего тела. Эта задача состоит из двух основных частей – определение условий, приводящих к образованию молекул с минимально возможной степенью возбуждения, и поиск областей значений начальных параметров, где реализуется рекомбинация. Соответственно, в такой последовательности и рассматривается метод решения задачи. Раздел 2 посвящен описанию метода поиска значений начальных параметров, ответственных за максимальную стабилизацию образующихся молекул. Для решения этой задачи был выбран метод деформируемого многогранника [13]. Раздел 3 посвящается описанию впервые разработанного метода поиска областей значений начальных параметров, в пределах которых реализуется рекомбинация. В разделах 5 и 6 выполняется анализ результатов, полученных соответственно для поиска начальных условий, приводящих к максимальной стабилизации образующейся молекулы CsBr, и областей значений начальных условий, в

которых результатом взаимодействия ионов всегда является образование молекулы CsBr. В Заключении подводятся итоги выполненной работы, а также определяются перспективы и дальнейшие задачи исследования граничных условий элементарного процесса рекомбинации с помощью представленного метода.

2 Постановка и формализация исследования граничных условий реализации рекомбинации

Как отмечалось выше, диссоциация молекул CsBr, индуцированная столкновениями, управляется диабатической ППЭ и протекает практически полностью с образованием ионов. Уровень энергии, который соответствует границе ионной диссоциации D_{0i} составляет 4,6 эВ. Ниже этой энергии находится область рекомбинации, т.е. все то множество состояний, при котором возможно образование молекулы CsBr в тех или иных колебательно-вращательных состояниях, включая все возможные состояния с энергией, большей, чем диссоциация молекулы на нейтральные атомы. Это связано с квазиконтинуумом, образованным состояниями молекулы, лежащими выше уровня диссоциации на нейтральные атомы. Минимальной внутренней энергии молекулы после отвода энергии третьим телом отвечает энергия, соответствующая равновесному расстоянию между атомами.

Моделирование процесса рекомбинации, как и многих других элементарных процессов при не слишком низких массах частиц и не очень низких энергиях, наиболее точным образом осуществляется методом квазиклассических траекторий, который позволяет рассмотреть движение изображающей точки системы атомных или молекулярных частиц по поверхности потенциальной энергии. Метод реализуется как решение системы дифференциальных уравнений движения в потенциальном поле, образованном системой рассматриваемых частиц. Решение этих уравнений будет тем более точным, чем более точно определена ППЭ, которая конструируется либо квантовомеханическим расчетом, либо одним из многочисленных полуэмпирических или эмпирических методов.

Система координат и графическое отображение трехатомной системы приведены на рис.1.

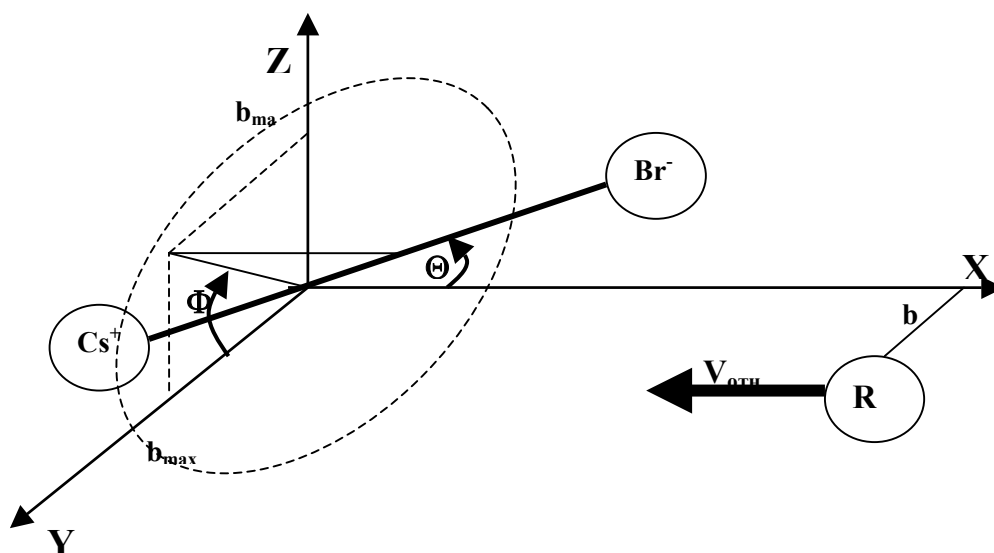


Рис.1. Система координат столкновения Cs^+ , Br^- и третьего тела R. Здесь b – прицельный параметр третьего тела относительно ц.м. рекомбинирующей пары; b_{max} – максимально возможный прицельный параметр, при котором возможна рекомбинация; Θ – азимутальный угол ориентации векторов скорости сближения ионов и третьего тела; Φ – угол проекции вектора относительно

скорости сближения ионов на плоскость YOZ, по которой отсчитывается угол Φ

При расчете траектории движения изображающей точки системы частиц Cs^+ , Br^- и R, где R – третье тело, по поверхности потенциальной энергии начальными кинематическими параметрами, с помощью которых определяется дальнейшее перемещение точки на заданной ППЭ, являются (рисунок 1):

- E_{ini} (начальная энергия относительного движения ионов Cs^+ и Br^-),
- E_{rel} (энергия столкновения третьего тела с парой рекомбинирующих ионов),
- b (прицельный параметр – то расстояние, на котором прошел бы третий атом относительно центра масс пары ионов, если бы не было взаимодействия). При этом для обеспечения большей наглядности рассматриваемой модели прицельный параметр пары ионов принимается нулевым,
- Θ (угол между вектором скорости третьего тела и линией, соединяющей ионы Cs^+ и Br^-),
- Φ (угол между проекцией оси CsBr на плоскость YOZ и осью OY).

Расстояние между парой ионов принимается фиксированным 250 а.е. Выбор начального расстояния между третьим телом и центром масс пары ионов в принципе может быть любым. В работе [4] была рассмотрена не общая, а несколько упрощенная задача рекомбинации, в которой расстояние R-ЦМ рассчитывалось исходя из предположения, что атом и ионная пара должны встретиться в ЦМ независимо от энергии столкновения $E_{\text{отн}}$. Такой расчет в системе центра масс трех частиц может быть проведен аналитически и таким образом рассчитывается начальное расстояние R-ЦМ. Углы Θ и Φ определяют взаимную ориентацию векторов скорости сближения ионов и третьего тела. В качестве направления оси OX принимается направление, противоположное направлению вектора скорости третьего тела.

Приведенные выше три фактора (прицельный параметр и углы ориентации при заданных массе третьего тела R и энергиях E_{ini} и E_{rel}), от которых зависит, образуется ли молекула CsBr, и если образуется, то какой будет внутренняя энергия образовавшейся молекулы, оптимизируются так, чтобы возможно было получить рекомбинацию с соответствующим набором квантовых чисел образующейся молекулы CsBr. Одной из поставленных задач может быть нахождение набора или наборов кинематических параметров, приводящих к образованию молекулы в заданных квантовых состояниях.

Результатом взаимодействия частиц могут быть три исхода:

– Третье тело отводит достаточно энергии, для того, чтобы образовавшаяся молекула CsBr не распалась, т.е. ее внутренняя энергия должна быть ниже порога $D_0 = 4,6$ эВ. При этом возможно образование как возбужденных, т.е. молекул, обладающих колебательной и вращательной энергией, так и невозбужденных молекул, т.е. молекул в основном состоянии.

– Молекула CsBr могла бы образоваться, но если третье тело отводит недостаточно энергии (либо даже отдает часть своей энергии молекуле CsBr), и избыток энергии разрушает молекулу, поэтому в итоге рекомбинация не происходит.

– Система из трех частиц проходит по такой траектории, что взаимодействия между ионами очень мало, и молекула CsBr не образуется, отсутствует какое-либо, даже неустойчивое, связанное состояние.

Таким образом, оптимальными начальными условиями для прямой трехтельной рекомбинации являются такие условия, при которых внутренняя энергия молекулы CsBr будет меньше энергии диссоциации молекулы на ионы. При этом внутренняя энергия образующейся молекулы может изменяться в широком диапазоне от нулевой (основное состояние) до практически равной энергии диссоциации, что соответствует, минимальной отводимой третьим телом энергии. Из этого рассмотрения, следует, что в формальной постановке задачи оптимизации процесса и определения определяющих его граничных

условий наиболее целесообразно в качестве целевой функции использовать внутреннюю энергию молекулы CsBr.

Поскольку энергии E_{ini} и E_{rel} удобно задавать по сетке, то в формализованной постановке оптимизационной задачи остаются три независимых переменных: b , Θ , Φ .

Поэтому решаемая в данной работе задача оптимизации, для которой разрабатывается программный комплекс, может быть сформулирована следующим образом.

При каждом из заданных по сетке сочетаний энергий E_{ini} и E_{rel} найти те значения начальных параметров b , Θ , Φ в диапазонах $0 \leq b \leq \infty$, $0^\circ \leq \Theta \leq 180^\circ$, $0^\circ \leq \Phi \leq 360^\circ$, при которых:

1. Внутренняя энергия молекулы CsBr будет минимальна, т.е. образующаяся молекула наиболее стабильна.

2. Рекомбинация происходит в любом случае и с любым набором внутренних энергий продукта, т.е. внутренняя энергия молекулы CsBr не превышает энергию диссоциации, равную 4,6 эВ.

3 Метод поиска начальных значений параметров, приводящих к максимальной стабилизации молекулы CsBr

3.1 Обоснование выбора симплексного метода с деформируемым симплексом

Выбор метода оптимизации для решения задачи поиска значений начальных кинематических параметров, приводящих к максимальной стабилизации, определяется тем, что отсутствует аналитическое выражение зависимости целевой функции E_{molec} от независимых переменных b , Θ , Φ . Получение выражения аналитической зависимости невозможно в связи со сложностью и нелинейностью взаимосвязей между параметрами процесса рекомбинации. Поэтому использование градиентных методов поиска минимума целевой функции невозможно. Конечно, существует возможность получения отдельных значений целевой функции при заданных значениях входных параметров E_{ini} , E_{rel} , b , Θ , Φ путем расчета траекторий частиц для каждого из этих значений входных параметров, но очевидно, что такой метод даже при очень больших затратах времени не даст сколь-нибудь полных результатов. В связи с этим необходимо использовать безградиентные методы оптимизации (иначе их называют методами прямого поиска).

Одним из наиболее эффективных методов прямого поиска является симплексный метод, использующий перемещение симплекса (многогранника), как правило, с числом вершин, на одну превышающим число независимых переменных, по поверхности независимых переменных, в локально оптимальном на каждом шаге поиске направлении. Этот метод был впервые предложен в 1962 году Спендлеем, Хекстом и Химсвортом [13, 14].

Правильным симплексом в пространстве E_n называется совокупность $(n + 1)$ равноудаленных друг от друга точек в n -мерном пространстве. Поскольку в данной задаче число независимых переменных равно трем, то число вершин симплекса равно четырем, поэтому симплекс представляет собой правильный тетраэдр. В основе перемещения симплекса по поверхности отклика в локально оптимальном на каждом шаге направлении лежит симметричное отражение той вершины симплекса, в которой значение целевой функции максимально, относительно центра масс всех остальных вершин. После отражения точки вычисляется значение целевой функции в отраженной точке и выполняется проверка, будет ли полученное значение превышать значения целевой функции в остальных точках, оставшихся неотраженными. Если этого не происходит, то выполняется переход к следующему шагу: номер шага увеличивается на один, и снова определяется вершина симплекса с максимальным значением целевой функции. Иначе, если проверка дала положительный результат, то из числа вершин симплекса исключается вершина, а число

вершин уменьшается на одну. Если число оставшихся вершин равно 1, то выполняется останов алгоритма.

К недостаткам стандартной симплексной процедуры можно отнести сравнительно невысокую скорость получения новой информации и потери старой: на каждом шаге производится измерение целевой функции только в одной точке. В таких процедурах возможен достаточно большой угол между направлением смещения центра симплекса и направлением антиградиента целевой функции, зависящий от ориентации симплекса, что может приводить к появлению неэффективного шага. Как следствие этого симплекс начинает совершать колебательные движения в окрестности линии градиентного спуска, и скорость сходимости процедуры может оказаться неудовлетворительной.

Определенные практические трудности, встречающиеся при использовании регулярных симплексов, а именно – отсутствие ускорения поиска и трудности при проведении поиска на искривленных «оврагах» и «хребтах», привели к необходимости разработки улучшенных методов. Методы с деформируемым симплексом позволяют управлять размером и формой симплекса в зависимости от того, удачен или неудачным был шаг поиска. Таким образом, эти методы являются настраиваемыми в зависимости от состояния процесса. Они позволяют сделать поиск минимума целевой функции более быстрым, адаптируясь к сложной форме поверхности целевой функции.

Для решения оптимизационной задачи определения значений начальных кинематических параметров (b , Θ , Φ), при которых внутренняя энергия E_{molec} образующейся молекулы CsBr, являющаяся целевой функцией, будет минимальна, был выбран симплексный метод с деформируемым многогранником. В качестве задаваемых параметров используются масса третьего тела R и задаваемые по сетке энергии E_{ini} и E_{rel} .

Поиск оптимальных параметров рекомбинации включает две стадии.

На первой проводится расчет траектории движения частиц для каждой участвующей в поиске точке (E_{ini} , E_{rel} , b , Θ , Φ) с помощью комплекса процедур решения уравнений движения (уравнения Гамильтона) при данных начальных параметрах на поверхности потенциальной энергии. Расчет первых шести шагов траектории выполняется с помощью метода Рунге-Кутты четвертого порядка, а всех последующих шагов – с помощью метода Адамса-Башфорта шестого порядка. Расчет траектории позволяет определить в каждой точке (E_{ini} , E_{rel} , b , Θ , Φ), произошла ли рекомбинация и каким является значение внутренней энергии молекулы CsBr;

Вторая стадия состоит в перемещении по точкам (b , Θ , Φ) при фиксированных E_{ini} и E_{rel} в направлении наискорейшего убывания внутренней энергии образующейся молекулы CsBr. Эта стадия расчета выполняется с помощью алгоритма деформируемого многогранника до тех пор, пока не будет найдена точка с минимальным значением внутренней энергии молекулы. Метод деформируемого многогранника не требует информации о значениях производной целевой функции, для его применения достаточно получать отдельные значения целевой функции в каждой проходимой в процессе поиска точке, поэтому его применение возможно в данной задаче.

3.2 Поиск значений начальных параметров, приводящих к максимальной стабилизации молекулы CsBr, с помощью метода деформируемого многогранника

Наиболее распространенным методом с деформируемыми симплексами является метод, предложенным Дж. Нелдером и Р. Мидом [15], согласно которому скорость движения симплекса меняется в зависимости от того, удачным или неудачным был сделанный шаг изменения одного из параметров. В методе Нелдера и Мида симплекс может изменять свою форму и, таким образом, уже не будет оставаться симплексом. Именно поэтому более подходящим является название «деформируемый многогранник».

Начальный многогранник обычно выбирается в виде регулярного симплекса.

Процедура отыскания вершины, в которой целевая функция имеет лучшее желаемое (например, минимальное) значение, состоит из большого числа циклов операций [13], которые наглядно изображены на рис.2 на примере **двухмерного** пространства. Каждый цикл состоит из нескольких последовательных шагов: отражение, растяжение, сжатие и редукция, которые описаны ниже.

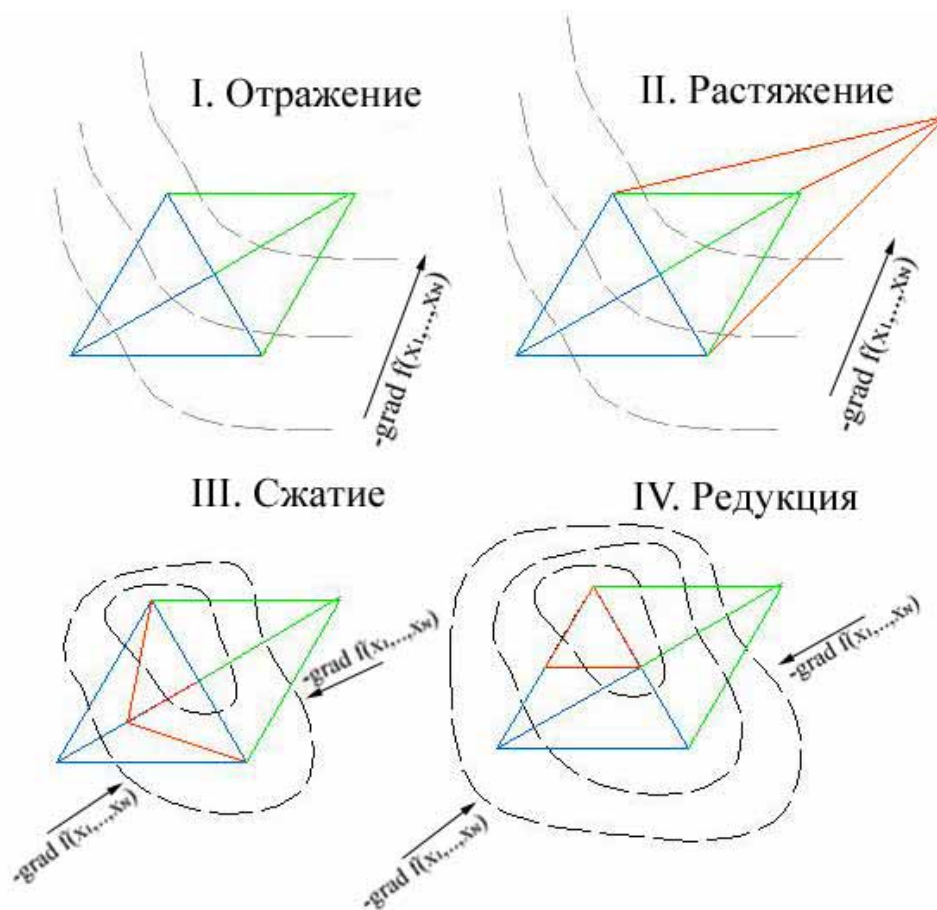


Рис.2. Схематическое отображение основных операций метода деформируемых многогранников; пунктирными линиями изображены линии уровня целевой функции

1 Отражение (геометрическое) той вершины многогранника (в данном случае треугольника), в которой значение целевой функции максимально (см. направление градиента), относительно центра масс всех остальных вершин. В данном методе, в отличие от метода с правильным симплексом, это отражение не всегда является симметричным относительно центра масс и определяется коэффициентом отражения, т.е. числа, характеризующего длину вектора, соединяющего центр тяжести неотражаемых вершин и новую точку. Например, если этот коэффициент равен 1, то отражение симметрично. Значение коэффициента отражения, как правило, выбирается как компромисс между возможностью сократить количество вычислений целевой функции, используя удлинение вектора, по которому отражается вершина, и необходимостью адаптировать деформируемый многогранник к топологии задачи, особенно когда необходимо изменить направление

поиска, столкнувшись с изогнутой впадиной, что легче выполнить при сжатии вектора, по которому отражается вершина. Поэтому часто применяется симметричное отражение, как и было сделано в настоящей работе.

2 Растяжение. Эта операция заключается в следующем: если отражение произошло настолько успешно, что в полученной в результате отражения точке значение целевой функции не превышает значений целевой функции в неотраженных вершинах, то вектор, соединяющий центр масс неотраженных вершин и вершину, полученную в результате отражения, растягивается в зависимости от коэффициента растяжения. В качестве удовлетворительного значения этого коэффициента при оптимизации без ограничений в [13] рекомендовано значение, равное 2.

Далее выполняется проверка, было ли успешным растяжение, позволило ли оно уменьшить значение целевой функции в вершине, полученной растяжением, по сравнению с вершиной, полученной отражением, и в зависимости от этого и выполняется выбор, где будет находиться вершина.

3 Сжатие. Если отражение менее успешно, чем в предыдущем случае, т.е. в полученной с помощью отражения точке значение целевой функции превысило ее значения для точек, оставшихся неотраженными, то вектор, соединяющий центр масс неотраженных вершин и вершину, полученную в результате отражения, должен сжиматься в зависимости от коэффициента сжатия.

Рекомендуемые значения коэффициента сжатия от 0,4 до 0,6. Автор работы [15] отмечает, что влияние сжатия на эффективность поиска несколько более заметно, чем влияние коэффициента растяжения.

4 Редукция. В том случае, когда в отраженной точке значение целевой функции превысило даже значение в исходной точке, которая была подвергнута отражению, выполняется сжатие многогранника. Все векторы многогранника уменьшаются в 2 раза с отсчетом от вершины, в которой значение целевой функции минимально.

Перечисленные операции, составляющие единый цикл повторяются в последующих циклах. Критерий окончания поиска состоит в достижении многогранником заданного малого размера, определяемого необходимой точностью расчета.

Таким образом, с помощью операций растяжения или сжатия размеры и форма деформируемого многогранника масштабируется так, чтобы они удовлетворили топологии решаемой задачи. Очевидно, что эта топология может быть сложной. Деформируемый многогранник в противоположность жесткому симплексу адаптируется к топографии целевой функции, вытягиваясь вдоль длинных наклонных плоскостей, изменяя направление в изогнутых впадинах и сжимаясь в окрестности минимума.

Одной из особенностей применения стандартного метода деформируемого многогранника к поиску минимума внутренней энергии молекулы CsBr в данной задаче стало попадание конечной точки поиска в многочисленные локальные минимумы, в том числе и такие, где рекомбинация не происходит. Для преодоления этого осложнения на каждом узле сетки энергий реагентов пришлось использовать цикл со случайным выбором начальной точки поиска и из полученных минимумов выбирать наиболее глубокий. Кроме того, в процессе поиска минимума точки симплекса на данном шаге могут выходить за пределы области рекомбинации, и внутренняя энергия молекулы в этих точках не определяется адекватно, поэтому могут возникать ложные минимумы или заикливания программы. Если за пределы области рекомбинации вышли не все точки симплекса, то в этих точках целевой функции временно присваивается значение, заведомо превышающее возможную внутреннюю энергию молекулы CsBr, и эти точки подвергаются отражению. Если все точки симплекса вышли за пределы области рекомбинации, то выполняется выход из процедуры поиска минимума и происходит новый случайный выбор начальной точки, относительно которой заново строится симплекс и выполняется последовательность шагов

для нахождения точки минимума внутренней энергии молекулы CsBr. Аналогично делается при зацикливании, связанном с тем, что отражению подвергается та точка, в которой нет рекомбинации, но в отраженной точке рекомбинации также нет. Эти процедуры позволяют эффективно избежать перехода в локальные минимумы или выхода в области отсутствия рекомбинации.

3.3 Эффективность метода деформируемого многогранника для определения значений начальных параметров, приводящих к максимальной стабилизации молекулы CsBr

Для проверки эффективности и точности описанного метода были выполнены расчеты по сетке значений внутренней энергии молекулы CsBr для $R = \text{Hg}, \text{Xe}, \text{Kr}$. Расчеты проводились с изменением всех кинематических параметров по сеткам без оптимизации, $E_{\text{ini}} = 1-10$ эВ, $E_{\text{rel}} = 1-10$ эВ и произведено сравнение результатов расчетов по сетке с результатами расчетов с помощью деформируемого многогранника.

Сетка построена следующим образом. Для каждого R ($R = \text{Hg}, \text{Xe}, \text{Kr}$), E_{ini} и E_{rel} изменялись от 1 до 10 эВ, с шагом 1 эВ. Шаг по сеткам для b , Θ и Φ составляет соответственно 0,5 а.е., 3° и 3° . Окрестность для b , Θ и Φ имеет форму прямоугольного параллелепипеда.

В тех случаях, когда b^* или Θ^* или Φ^* близки к нулю или к максимально возможным значениям, окрестность отсчитывается от точки минимума размеров ($2b^*$, $2\Theta^*$, $2\Phi^*$).

Таким образом, были произведены расчеты по сетке для $R = \text{Hg}, \text{Xe}, \text{Kr}$, где центром сетки является точка минимума, рассчитанная ранее с помощью оптимизационного метода деформируемого многогранника. Количество этих точек, подлежащих проверке по кинетическим энергиям, для каждого R составляет 100, причем общее количество точек расчета по кинематическим параметрам b , Θ и Φ по порядку величины составляет 10^6 (около 10000 для каждого R , E_{ini} и E_{rel}), тогда как с помощью метода деформируемого многогранника среднее число рассчитываемых траекторий для каждого R ($R = \text{Hg}, \text{Xe}, \text{Kr}$), E_{ini} и E_{rel} составляет 1551. Таким образом, применение метода деформируемого многогранника для определения точек с минимальными значениями внутренней энергии молекулы CsBr позволяет в несколько раз сократить время расчетов по сравнению с расчетами по сетке.

Проверка по сеткам проводилась с целью определить точность определения минимумов внутренней энергии молекулы CsBr, полученных методом деформируемого многогранника.

Проверки по сеткам проводились относительно точки минимума с координатами (b^* , Θ^* , Φ^*), определенными методом деформируемого многогранника.

Внутри окрестностей ($2b^*$, $2\Theta^*$, $2\Phi^*$), построенных вокруг точки (b^* , Θ^* , Φ^*) для каждого из $R = \text{Hg}, \text{Xe}, \text{Kr}$, $E_{\text{ini}} = 1-10$ эВ, $E_{\text{rel}} = 1-10$ эВ, максимальные отклонения внутренней энергии молекулы CsBr, определенной по сеткам, от энергии E_{molec}^* в точке минимума (b^* , Θ^* , Φ^*), составили 4,2-4,3 эВ, что соответствует значениям E_{molec} в точке минимума, близким к нулю, и максимальным значениям в пределах построенной окрестности, приближающимся к границе области существования рекомбинации. Это говорит о том, что окрестность точки минимума была выбрано достаточно большой.

Внутри окрестностей ($2b^*$, $2\Theta^*$, $2\Phi^*$), построенных вокруг точки (b^* , Θ^* , Φ^*) для каждого из $R = \text{Hg}, \text{Xe}, \text{Kr}$, $E_{\text{ini}} = 1-10$ эВ, $E_{\text{rel}} = 1-10$ эВ, средние отклонения внутренней энергии молекулы CsBr от энергии E_{molec}^* в точке минимума (b^* , Θ^* , Φ^*), находятся в диапазоне от 0,6 эВ до 1,9 эВ для различных точек. Такой большой диапазон может быть связан с различным объемом окрестностей ($2b^*$, $2\Theta^*$, $2\Phi^*$) при различных (b^* , Θ^* , Φ^*). Кроме того, при различных R , E_{ini} , E_{rel} возможна существенно отличающаяся крутизна гиперповерхности целевой функции $E_{\text{molec}}(b, \Theta, \Phi)$.

Таким образом, проверка показала, что в большинстве случаев с помощью сетки нельзя найти меньшее значение целевой функции, чем полученное с помощью оптимизации. Наличие отрицательных разностей в некоторых узлах говорит о том, что в этих узлах минимум был определен с помощью методов оптимизации не совсем точно, и с помощью расчетов по сетке удалось определить его точнее. Подавляющее большинство таких отклонений мало и не превышает 0,05 эВ. Однако, существуют выбросы: для $R = \text{Kr}$, $E_{\text{ini}} = 1-4$ эВ и $E_{\text{rel}} = 8$ эВ, а также для $R = \text{Kr}$, $E_{\text{ini}} = 1$ эВ и $E_{\text{rel}} = 9$ эВ, где погрешность метода составила от 0,089 эВ до 1,376 эВ. Для $R = \text{Hg}$, $E_{\text{ini}} = 1$ эВ и $E_{\text{rel}} = 8$ эВ погрешность метода составила от 0,066 эВ. Т.е. в этих конкретных узлах минимум был найден неточно, что позволяет предположить наличие каких-либо препятствий, например, сложной формы поверхности целевой функции, затрудняющих поиск минимума с помощью деформируемого многогранника при малых значениях E_{ini} и высоких значениях E_{rel} . Однако, количество таких узлов, в которых минимум внутренней энергии молекулы CsBr, найденный с помощью сетки, глубже более чем на 0,05 эВ, чем минимум, найденный с помощью метода деформируемого многогранника, невелико, и составляет 7 точек из общего числа узлов по сеткам энергий для всех трех R, равным 300, т.е. 2,333%. Этот результат свидетельствует о высокой точности определения минимума внутренней энергии молекулы CsBr с помощью метода деформируемого многогранника.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что использование метода деформируемого многогранника является эффективным при решении задачи определения оптимальных условий прямой трехтельной рекомбинации ионов Cs^+ и Br^- с участием третьего тела, поскольку существенно сокращает время расчетов по сравнению с расчетом по сетке, а также в большинстве случаев (293 из 300), т.е. в 97,667%, случаев приводит к получению либо лучшего, либо приблизительно равного (не отличающегося в лучшую сторону более чем на 0,05 эВ), результата по сравнению с расчетом по сетке.

Также было отмечено то, что среди несовпадений точек минимумов, полученных по сетке и методом деформируемого многогранника, преобладают случаи, когда минимумы, полученные разными методами, различаются только по параметру Φ , и при этом значение целевой функции практически не меняется. При этом отсутствуют подобные закономерности при несовпадении b или Θ . Поэтому можно предположить более слабое влияние изменения параметра Φ на значение внутренней энергии молекулы CsBr, чем параметров b и Θ .

4 Метод поиска областей значений начальных параметров, приводящих к образованию молекулы CsBr

Задача поиска областей значений начальных параметров, приводящих к образованию молекулы CsBr, сводится к определению границ тех областей значений начальных входных параметров (b , Θ , Φ) при заданных R, E_{ini} и E_{rel} , которым соответствует внутренняя энергия молекулы CsBr, не превышающая энергии диссоциации.

Поскольку при поиске области параметров, где происходит рекомбинация, использовать какой-либо стандартный метод оказалось невозможным, оказалось необходимым разработать симплексоподобный метод для поиска областей [16].

Выбор количества вершин многоугольника, очерчивающего границы области рекомбинации, равного шести, был обусловлен более или менее оптимальным соотношением точности расчета и скорости определения границ области рекомбинации. В дальнейшем, в наиболее интересных с точки зрения детальной динамики случаях, поиск границ областей реализации рекомбинации может быть произведен с помощью многоугольника с большим числом вершин.

Поиск границ области осуществления рекомбинации сводится к очерчиванию этих границ с помощью шестиугольника, лежащего в плоскости (Θ , Φ), деформируемого в той же плоскости до достижения каждой из вершин шестиугольника границы области

рекомбинации, и перемещаемого в сторону возрастания значений параметра b . Шестиугольник перемещается от $b = 0$ в сторону его возрастания до тех пор, пока существует область (Θ, Φ) , в которой при данном b , а также заданных изначально по сетке R , E_{ini} и E_{rel} происходит рекомбинация.

Схема поиска области параметров (b, Θ, Φ) при заданных R , E_{ini} и E_{rel} , в которой происходит рекомбинация, представлена на рис. 3.

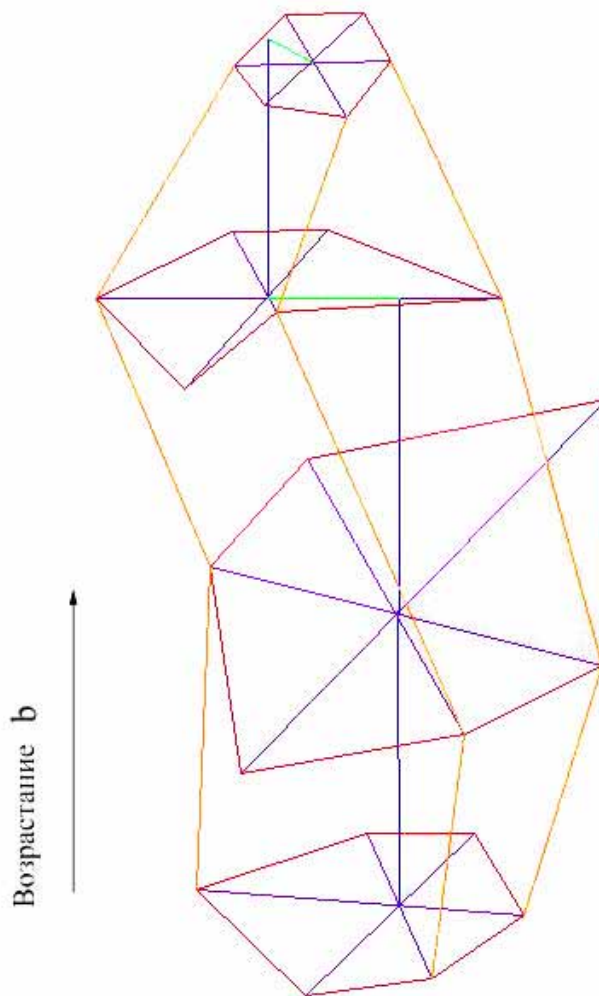


Рис. 3 – Схема поиска области реализации рекомбинации с помощью шестиугольника

Как упоминалось во введении, применение стандартных методов решения поставленной задачи оказалось невозможным из-за отсутствия быстро работающих и достаточно простых в программной реализации алгоритмов поиска областей значений входных параметров, соответствующих определенным значениям целевой функции.

Поэтому для поиска области параметров, где происходит рекомбинация, оказалось необходимым разработать новый симплексоподобный метод, удовлетворяющий условиям задачи поиска областей различных параметров, обобщенная схема которого представлена на рис.4.

Алгоритм метода заключается в следующем. По сетке задаются значения R , E_{ini} и E_{rel} , оставаясь фиксированными на протяжении работы алгоритма определения границ области рекомбинации. При $b = 0$ а.е. выбирается начальная точка с координатами (b, Θ, Φ) , в которой обеспечена рекомбинация ионов. Эта точка принимается за центр правильного шестиугольника, в каждой вершине которого b остается неизменным, а меняются только Θ и Φ . С каждой вершиной шестиугольника выполняется следующая процедура: для тех же параметров (E_{ini} , E_{rel} , b , Θ , Φ) в этой вершине рассчитывается траектория движения частиц и определяется, произойдет ли рекомбинация. Если в вершине шестиугольника рекомбинация есть, то начинается удлинение вектора, соединяющего центр исходного шестиугольника с вершиной, и вершина перемещается, удаляясь от центра.

Вектор, соединяющий центр исходного шестиугольника с вершиной шестиугольника, растягивается следующим образом:

$$x_m^n = c_m + k_m^n \cdot (x_m^{n-1} - c_m), \quad (7)$$

где m - координаты (b, Θ, Φ) , по каждой из которых последовательно изменяется положение вершины шестиугольника;

n - номер шага растяжения вектора;

x_m^n - текущее положение вершины шестиугольника по координате m на шаге n ;

c_m - значение координаты m в центре исходного шестиугольника (центр исходного шестиугольника является точкой, в которой есть рекомбинация);

k_m^n - коэффициент, значение которого зависит как от координаты m , так и от шага n ;

x_m^{n-1} - положение координаты m вершины шестиугольника на предыдущем шаге $(n-1)$.

Коэффициент k_m^n изменяется на каждом шаге перемещения вершины x_m^n :

$$k_m^n = k_m^{n-1} + a_m \cdot d \cdot l_m^n, \quad (8)$$

где m - каждая из координат (b, Θ, Φ) ;

k_m^{n-1} - значение коэффициента на предыдущем шаге перемещения вершины шестиугольника;

a_m - коэффициент, подобранный в процессе тестирования программы, исходя из оптимального соотношения между точностью поиска границ области рекомбинации и скоростью работы программы, в данной работе были выбраны следующие значения этого коэффициента: для b – значение, равное 0,1, для Θ и Φ – значения, равные 0,3;

d - коэффициент, принимающий только одно из двух значений: 1 или -1, в соответствии с необходимостью растягивать либо сжимать вектор, соединяющий центр исходного шестиугольника с вершиной шестиугольника. Этот вектор растягивается на каждом последующем шаге n , за исключением тех случаев, когда вершина исходного правильного шестиугольника (т.е. на шаге $n=0$), построенного относительно центральной точки, в которой рекомбинация осуществляется, сразу вышла за пределы области рекомбинации. В таком случае возникает необходимость сжимать вектор, и коэффициент b задается равным -1;

l_m^n - коэффициент, значения которого на каждом шаге n меняются в зависимости от того, насколько значение внутренней энергии $E_{molec}(x)$ молекулы CsBr в данной точке (b, Θ, Φ) приблизилось к энергии диссоциации:

$$l_m^n = 1 - 0,99 / 5 \cdot E_{molec}(x), \quad (9)$$

где значения коэффициентов, равные 0,99 и 5, также были подобраны в результате тестирования программного комплекса с целью обеспечить оптимальную скорость работы и точность поиска.

Таким образом, чем ближе текущее положение вершины шестиугольника к границе области рекомбинации, тем меньше шаг изменения этого положения. Например, при приближении к этой границе, где E_{molec} равно, к примеру, 4,2 эВ, величина шага составляет 0,05. Однако эта точность поиска областей рекомбинации определена в направлении от центра многоугольника, ограничивающего область рекомбинации (в данной работе – шестиугольника) к его вершинам вблизи вершин построенного шестиугольника. Точность поиска границ области рекомбинации на протяжении ребер шестиугольника, соединяющих его вершины, планируется уточнить в дальнейшем путем увеличения числа вершин многоугольника, очерчивающего область рекомбинации, и сравнения получаемых в таком случае результатов точности поиска с результатами при числе вершин, равном шести.

Удлинение вектора, соединяющего центр исходного шестиугольника с вершиной, выполняется до тех пор, пока вершина не выйдет за пределы области рекомбинации. Наоборот, если в вершине шестиугольника еще до ее перемещения нет рекомбинации, то вектор, соединяющий центр и вершину, сжимается до тех пор, пока координаты перемещенной вершины не будут отвечать условиям рекомбинации. В крайнем случае, вектор может вырождаться в точку – точку центра шестиугольника, в которой рекомбинация есть изначально. При данном значении b получаемый деформированный шестиугольник принимается за границу области рекомбинации.

Далее выполняется увеличение b с шагом 0,5 а.е. без изменения значений Θ и Φ в центре шестиугольника и проверяется, происходит ли в полученном центре рекомбинация. Если полученный центр лежит вне области рекомбинации, то он перемещается по сетке с шагом 5° по координатам Θ и Φ при фиксированном b до тех пор, пока рекомбинация в нем не произойдет. Когда получен такой центр шестиугольника, который находится внутри области рекомбинации, повторяется процедура перемещения вершин шестиугольника так, чтобы они лежали на границе области рекомбинации. Увеличение b продолжается до тех пор, пока перемещая центр шестиугольника по (Θ, Φ) , будет найдена хотя бы одна точка (b, Θ, Φ) , в которой есть рекомбинация и которая может быть центром шестиугольника. В случае, когда таких точек больше не удастся обнаружить, поиск области рекомбинации на данном узле сетки энергий реагентов считается завершенным.

Полученные с помощью разработанного метода вершины шестиугольника (Θ, Φ) , для каждого из значений прицельного параметра b , изменяющихся с шагом 0,5 а.е., соответствуют граничным точкам рекомбинации по двум параметрам (Θ, Φ) одновременно, когда следующий шаг удлинения вектора, соединяющего центр исходного шестиугольника с данной его вершиной, соответствует выходу этой вершины за пределы области рекомбинации. Области таких значений были рассчитаны для $R = \text{Hg}, \text{Xe}, \text{Kr}$ и при энергиях E_{ini} и E_{rel} , заданных по сетке значений от 1 эВ до 10 эВ с шагом 1 эВ.

Применение разработанного метода позволяет существенно, в несколько раз, сократить время расчетов границ областей: в среднем требуется 8108 расчетов траекторий для определения границы области рекомбинации при заданном R , E_{ini} и E_{rel} , тогда как с помощью расчетов по сетке с шагом, равным, к примеру, 0,5 а.е. по b , 5° по Θ и 5° по Φ , для каждого заданного R , E_{ini} и E_{rel} необходимо порядка 50000 расчетов траекторий, не говоря уже о более мелкой сетке.

5 Определение оптимальных условий прямой рекомбинации ионов Cs^+ и Br^- . Зависимость эффективности стабилизации молекулы CsBr от начальных параметров

При решении задачи поиска параметров b , Θ и Φ , приводящих к образованию молекулы CsBr с минимальным значением внутренней энергии параметры E_{ini} и E_{rel} , соответствующие энергиям реагентов, задавались по сетке в диапазоне от 1 эВ до 10 эВ, с шагом, равным 1 эВ, для $R = \text{Hg}$, Xe , Kr (массы атомов третьего тела расположены в порядке убывания). Минимумы внутренней энергии молекулы CsBr определены для $R = \text{Hg}$, Xe , Kr , атомные массы которых расположены в порядке убывания и равны соответственно 200,59; 131,30 и 83,80 а.е.м..

Были обнаружены сложные зависимости образования стабильных продуктов от энергии столкновения ионов, энергии третьего тела и от массы третьего тела, а также сложная структура зависимости прицельного параметра стабилизации молекулы CsBr от энергий сближения ионов и энергии стабилизирующей частицы.

Для всех трех R величина E_{ini} не сильно влияет на эффективность стабилизации молекулы CsBr . Зависимость от энергии третьего атома E_{rel} существенно более сложная – с ростом значений E_{rel} возрастает глубина полученного минимума внутренней энергии молекулы CsBr , т.е. усиливается эффективность стабилизации молекулы, а также уменьшается оптимальное для глубокой стабилизации молекулы значение прицельного параметра. При этом уменьшение оптимального для глубокой стабилизации молекулы значение прицельного параметра происходит с различной скоростью для различных масс третьего атома. Для $R = \text{Hg}$ оно происходит неравномерно, с резким уменьшением при больших значениях E_{rel} (рис. 4), для $R = \text{Xe}$ – практически равномерно (рис. 5) и для $R = \text{Kr}$ – резко и с образованием двух пиков, (рис. 6), представляющих большой интерес с точки зрения механизма элементарного процесса.

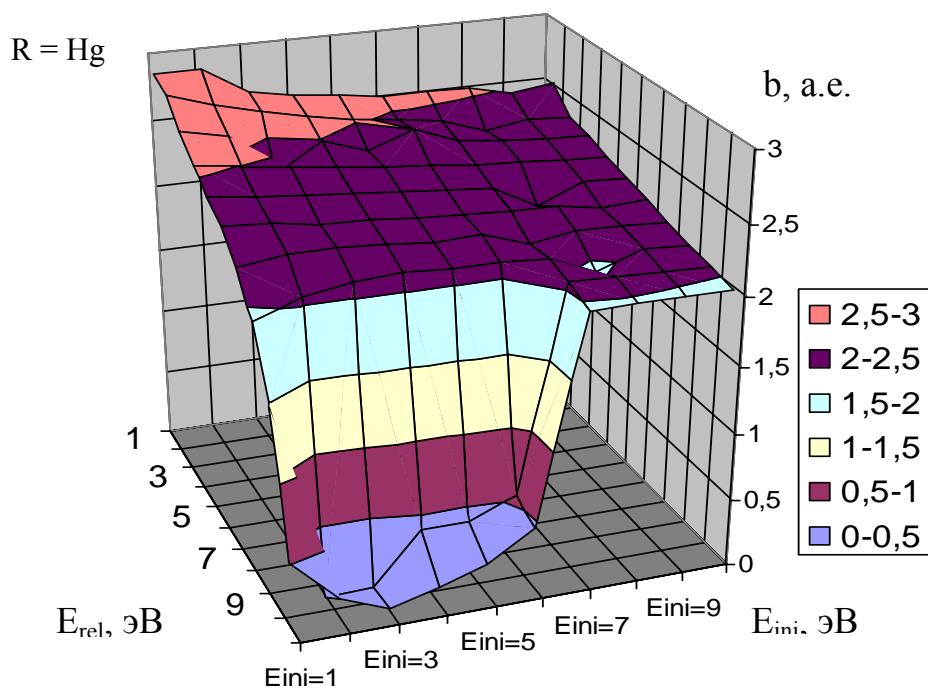


Рис. 4. Зависимость b в точке минимума $E_{\text{внутр}}$ молекулы CsBr от E_{ini} и E_{rel} ($R = \text{Hg}$). Цветные квадраты на врезке в рисунок показывают градацию внутренней энергии образовавшейся молекулы в эВ

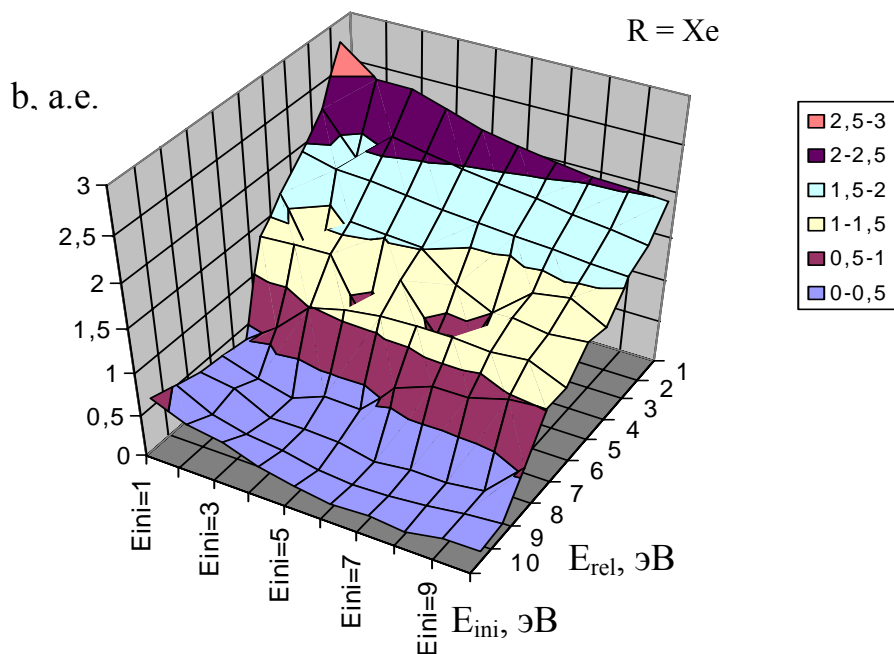


Рис. 5. Зависимость b в точке минимума $E_{\text{внутр}}$ молекулы CsBr от E_{ini} и E_{rel} ($R = \text{Xe}$). Цветные квадраты на врезке в рисунок показывают градацию внутренней энергии образовавшейся молекулы в ЭВ

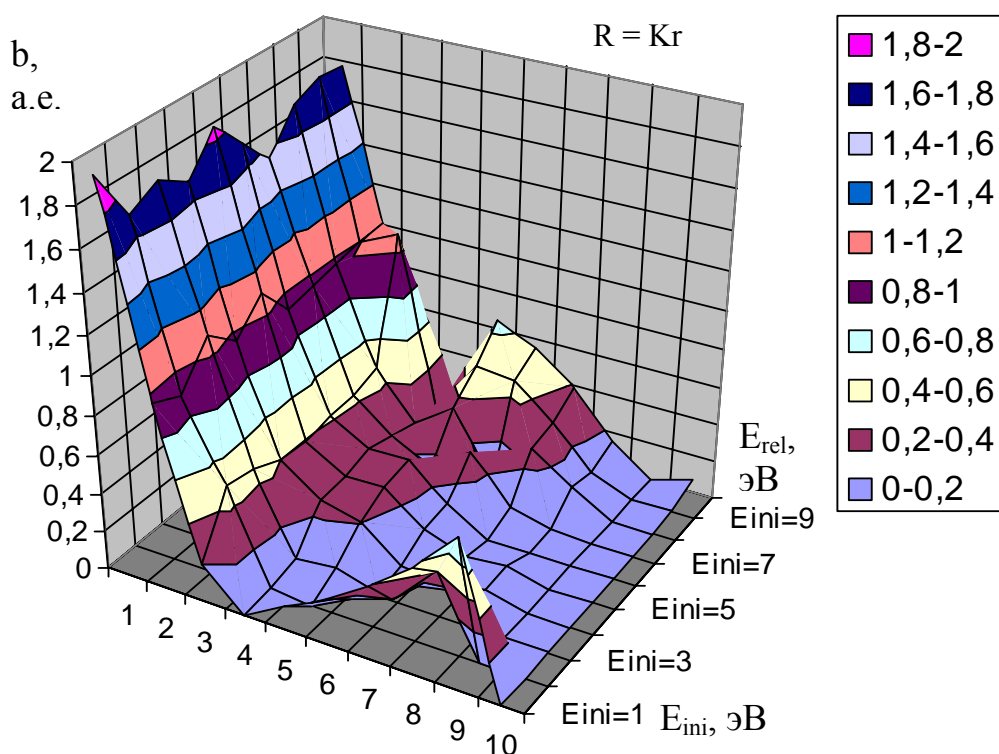


Рис. 6. Зависимость b в точке минимума $E_{\text{внутр}}$ молекулы CsBr от E_{ini} и E_{rel} ($R = \text{Kr}$). Цветные квадраты на врезке в рисунок показывают градацию внутренней энергии образовавшейся молекулы в ЭВ

Исследования статистической динамики рассматриваемых процессов рекомбинации показали сложные зависимости вероятностей рекомбинации от прицельного параметра b . Поэтому представляется интересным определить зависимости прицельного параметра в точке с минимальной при данных R , E_{ini} , E_{rel} внутренней энергией молекулы $CsBr$ от обеих энергий E_{ini} и E_{rel} для каждого атома, участвующего в стабилизации молекулы $CsBr$. Такие зависимости показаны на рисунках 4, 5 и 6. Из этих рисунков видно, что зависимости $b(E_{ini}, E_{rel})$ для различных R похожи, что вообще говоря вполне ожидаемо. Однако структура этих зависимостей для каждого R представляется довольно сложной.

Для каждого из трех различных R приведены рисунки 7, 8, 9, отражающие зависимость минимальной внутренней энергии от E_{ini} и E_{rel} при этих R . На рисунках осями OX и OY являются соответственно E_{ini} и E_{rel} , а осью OZ – рассчитанная минимальная внутренняя энергия молекулы $CsBr$ при данных E_{ini} и E_{rel} , соответствующая максимально стабильному состоянию молекулы. Цветами на графиках представлены различные уровни минимальной внутренней энергии молекулы $CsBr$.

Все рисунки существенно различаются. Это отражает кинематические особенности систем, которые связаны с разной массой третьего тела, а соответственно и с различной эффективностью отъема энергии третьим телом. Такие зависимости были установлены впервые, и их физическое содержание составляет предмет отдельного исследования.

1 Для $R = Hg$:

Чем больше E_{rel} , тем больше энергии способно отвести третье тело, и тем более глубокой стабилизации молекулы $CsBr$ можно достичь (рис. 7):

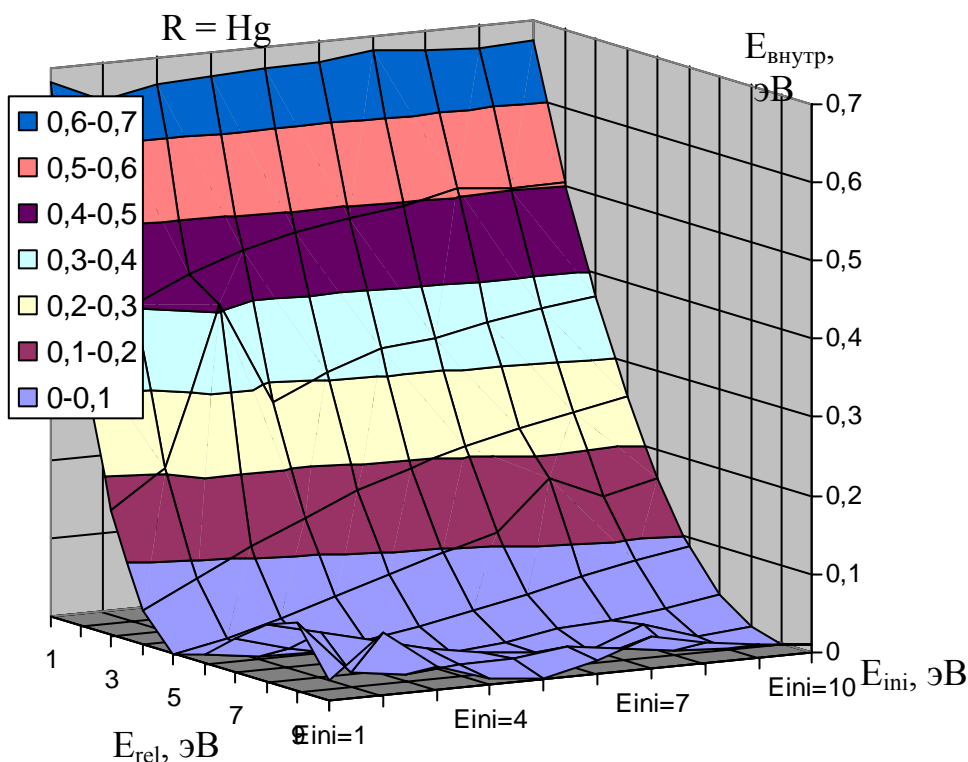


Рис.7. Зависимость минимальной внутренней энергии молекулы $CsBr$ от E_{ini} и E_{rel} ($R = Hg$)

2 Для $R = Xe$:

С ростом E_{rel} до 5 эВ возрастает способность третьего тела отводить энергию, но при больших E_{rel} (8-10 эВ) снова снижается эффективность стабилизации молекулы CsBr, приближаясь к уровню, соответствующему малым E_{rel} (1-3 эВ) (рис. 8):

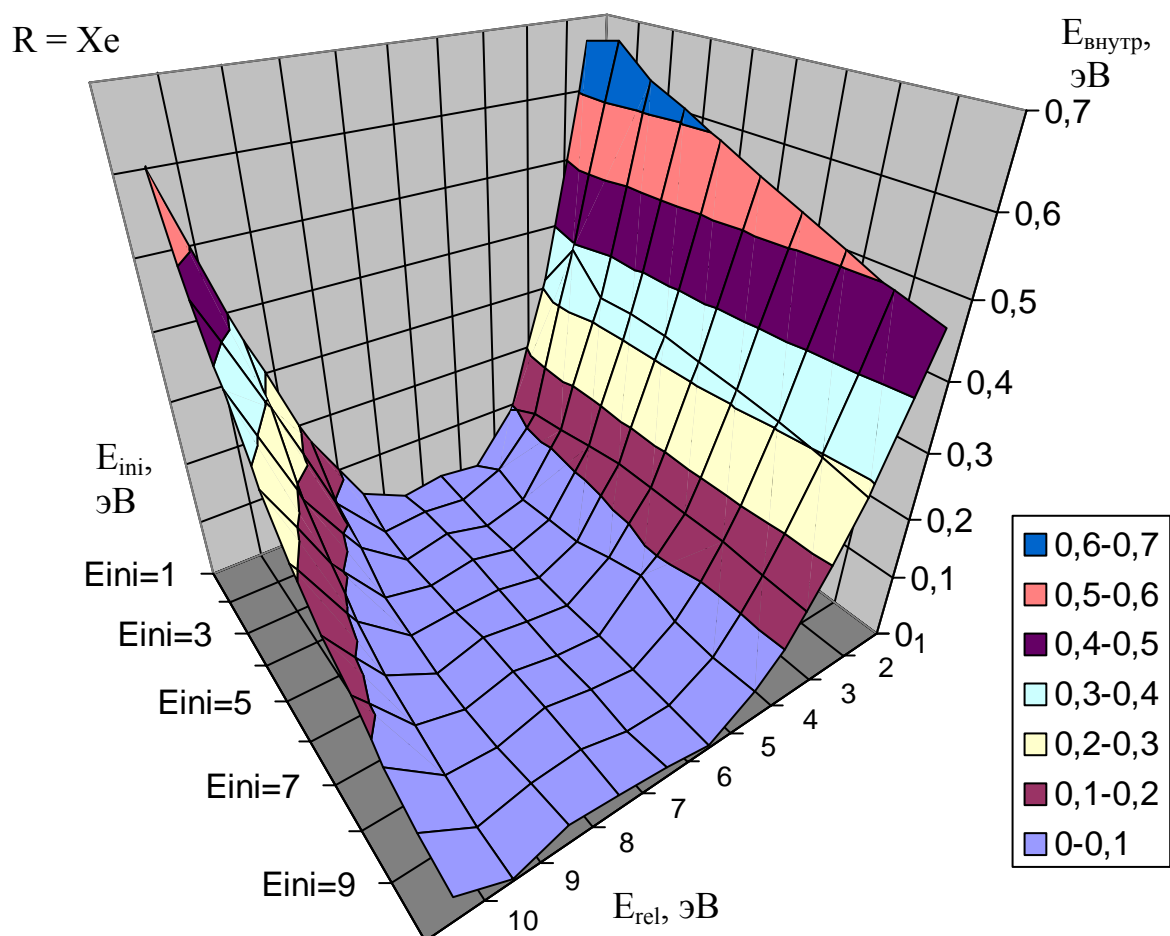


Рис.8. Зависимость минимальной $E_{\text{внутр}}$ молекулы CsBr от E_{ini} и E_{rel} (R = Xe)

3 Для R = Kг:

С ростом E_{rel} до 4 эВ возрастает способность третьего тела отводить энергию, и увеличивается глубина минимума, но при больших E_{rel} (8-10 эВ) снова снижается эффективность стабилизации молекулы CsBr, и $E_{\text{внутр}}$ намного превышает уровень, соответствующий малым значениям E_{rel} (1-3 эВ) (рисунок 9):

$$R = Kr$$

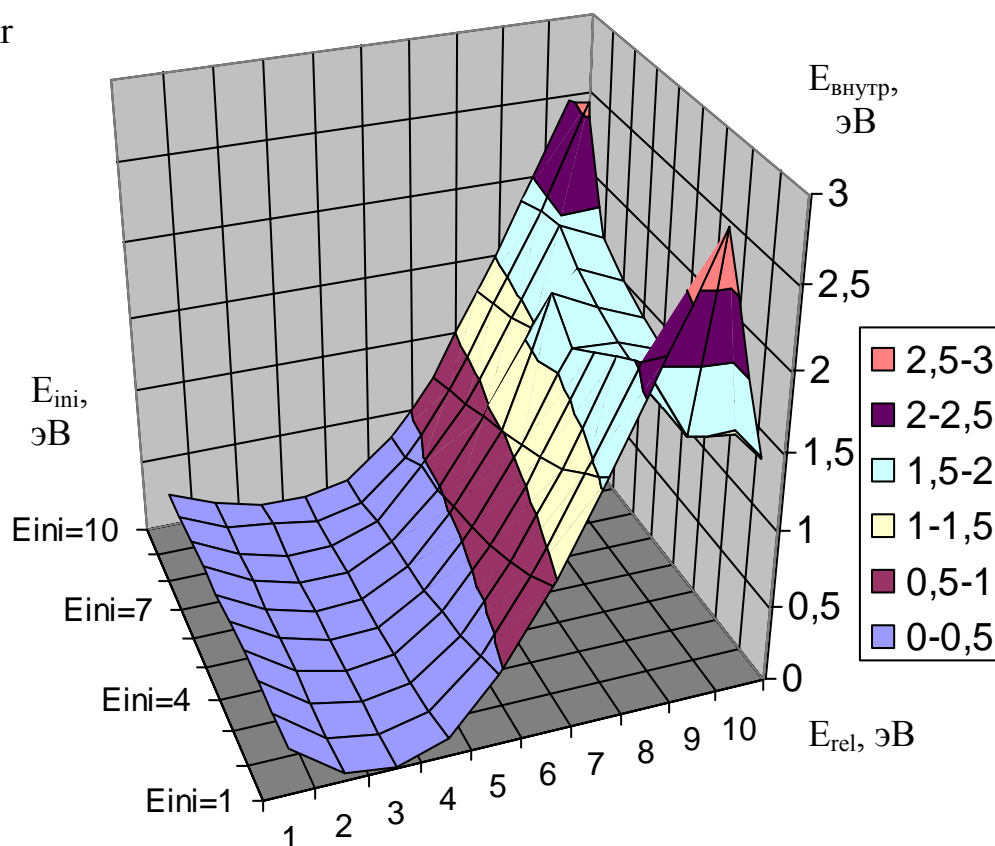


Рис.9. Зависимость минимальной $E_{\text{внутр}}$ молекулы CsBr от E_{ini} и E_{rel} ($R = Kr$)

Сравнение рисунков 7, 8 и 9 показывает, что только с ксеноном в качестве третьего тела удастся достичь ярко выраженного основного состояния продукта рекомбинации. При этом отвод энергии от молекулы происходит наиболее эффективно.

Определение кинематических параметров, приводящих к максимальному отводу энергии от молекулы, и квантовых состояний, в которых будет находиться образующаяся молекула, необходимо для того, чтобы понять, в каких квантовых состояниях будет находиться больше всего продуктов реакции, что можно использовать, например, для получения лазерного эффекта. Исследование кинематических факторов, приводящих к получению молекул с очень низкой внутренней энергией, позволяет определить механизм отвода энергии и то, куда она отводится.

Была обнаружена крайне малая вероятность формирования продукта в основном состоянии (его формирования удастся достичь только при $R = Xe$, $E_{\text{ini}} = 5$ эВ, $E_{\text{rel}} = 5$ эВ).

Поскольку для $R = Xe$ достигается наиболее глубокая стабилизация молекулы практически до основного состояния, то ксенон по-видимому можно использовать для охлаждения плазмы.

6 Анализ некоторых результатов поиска диапазонов начальных кинематических параметров рекомбинации, приводящих к образованию молекулы CsBr

С помощью программы, разработанной на основе алгоритма, описанного в Разделе 3, и предназначенного для поиска таких диапазонов начальных параметров, при которых результатом взаимодействия всегда является рекомбинация, были рассчитаны области таких

значений (b , Θ , Φ) $R = \text{Hg}$, Xe , Kr и при энергиях E_{ini} и E_{rel} , заданных по сетке значений от 1 эВ до 10 эВ с шагом 1 эВ.

На рисунках 10-15 представлено изменение области существования рекомбинации (Θ , Φ) в зависимости от прицельного параметра b при заданных R , E_{ini} и E_{rel} , т.е. оказалось возможным исследовать влияние ориентационных эффектов в рекомбинации с различными R , E_{ini} и E_{rel} . Эти рисунки дают общее представление о границах области рекомбинации по кинематическим параметрам.

На всех рисунках ось b имеет деление, равное 1 а.е., ось $\Theta - 10^\circ$ и ось $\Phi - 40^\circ$, начало координат находится в точке с $b = 0$, $\Theta = 0$ и $\Phi = 0$.

Из рисунков видно, что рекомбинация происходит в широком диапазоне значений углов Θ и Φ при малых значениях прицельного параметра b (0-3 эВ). С ростом значений b область рекомбинации существенно сужается, иногда вырождаясь в одну точку (Рис.10, 12, 13). Область реализации рекомбинации имеет сложную форму с переменной шириной по Θ и Φ при различных b , с переменной крутизной и изгибами (Рисунки 10-11 и 13-15), что можно объяснить воздействием различных сил на результат столкновения частиц. Есть случаи, когда область рекомбинации (Θ , Φ), выродившаяся с увеличением b в одну точку, при дальнейшем увеличении b снова несколько расширяется, хотя остается более узкой, чем при малых значениях b (Рис.10, 11, 13, 14).

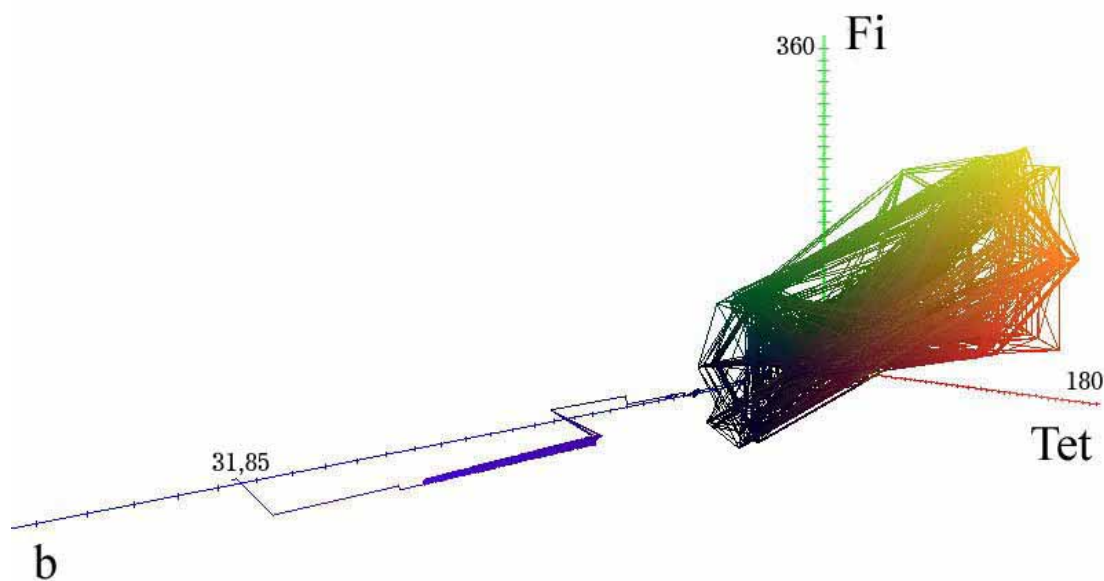


Рис.10. Область (b , Θ , Φ) реализации рекомбинации при $R = \text{Hg}$, $E_{\text{ini}} = 1$ эВ, $E_{\text{rel}} = 1$ эВ

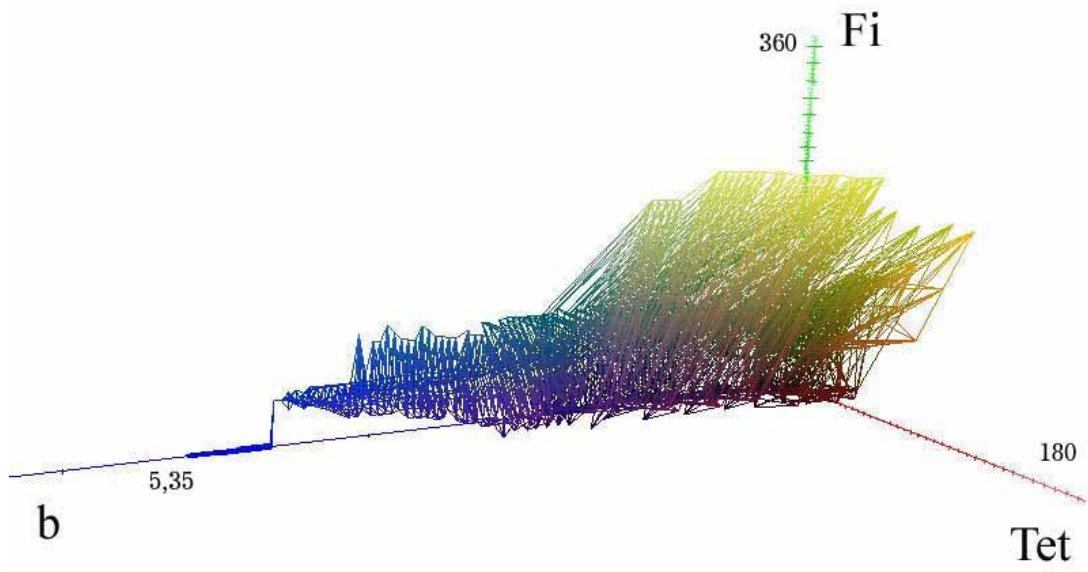


Рис.11. Область (b, Θ, Φ) реализации рекомбинации при $R = \text{Hg}$, $E_{\text{ini}} = 1 \text{ эВ}$, $E_{\text{rel}} = 10 \text{ эВ}$

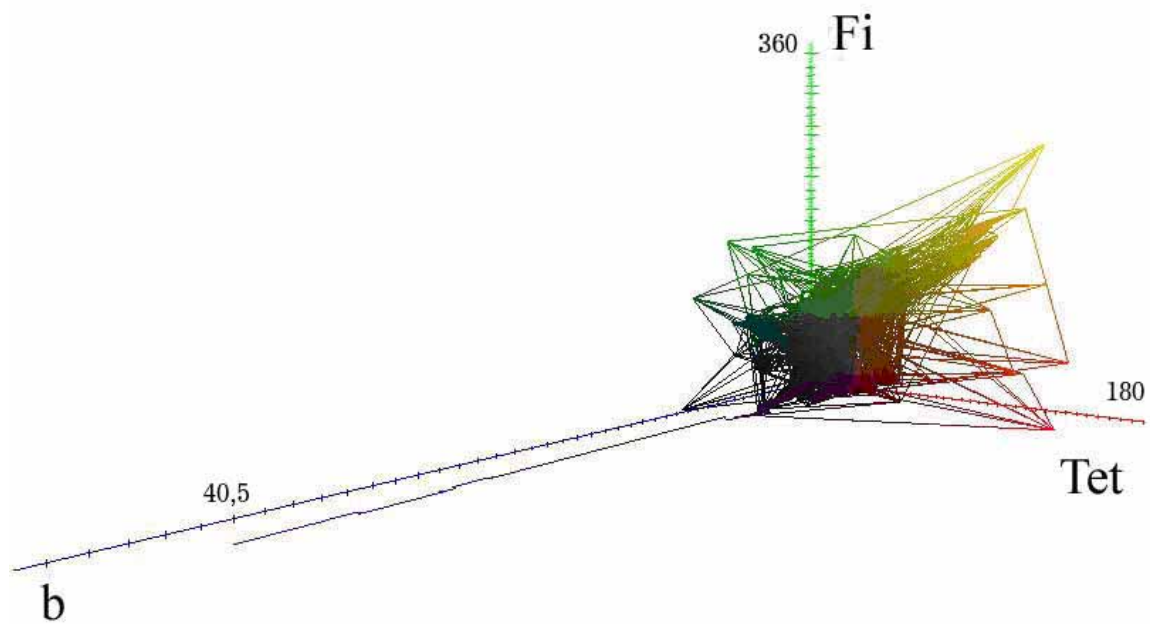


Рис.12. Область (b, Θ, Φ) реализации рекомбинации при $R = \text{Xe}$, $E_{\text{ini}} = 2 \text{ эВ}$, $E_{\text{rel}} = 1 \text{ эВ}$

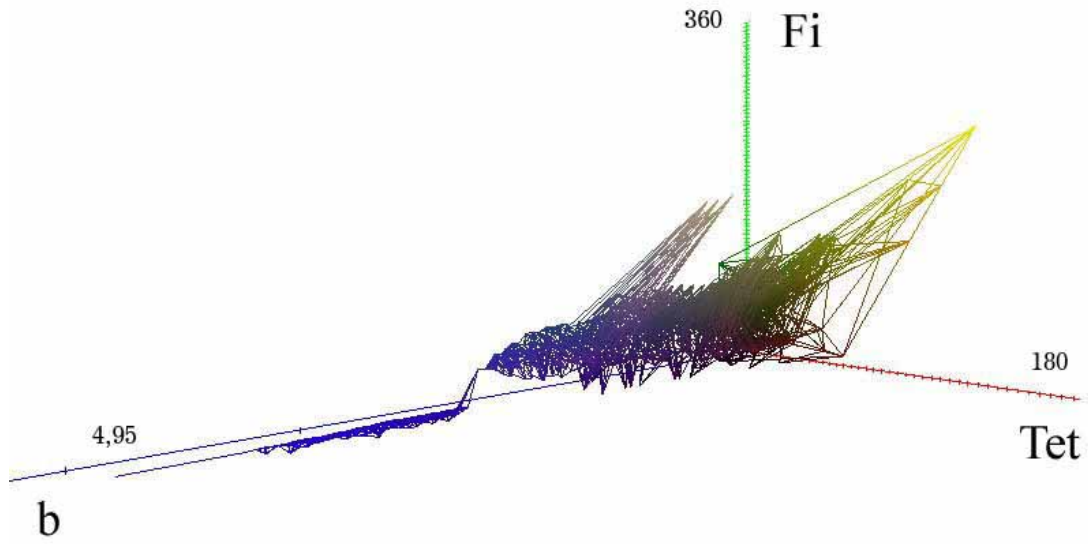


Рис.13. Область (b, Θ, Φ) реализации рекомбинации при $R = Xe, E_{ini} = 9 \text{ эВ}, E_{rel} = 7 \text{ эВ}$

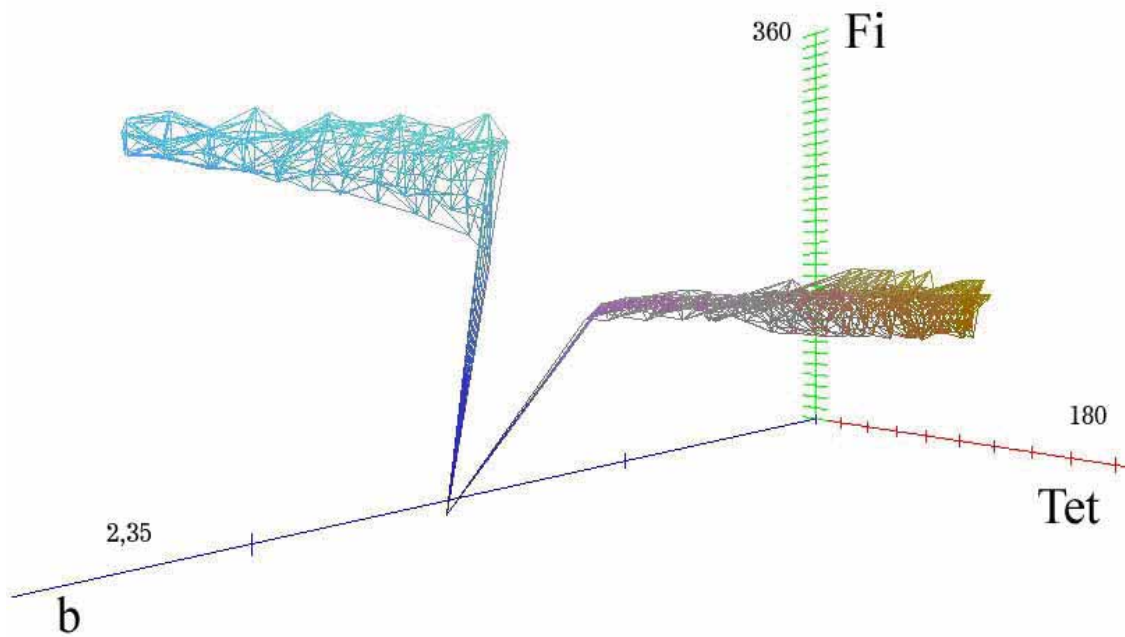


Рис.14. Область (b, Θ, Φ) реализации рекомбинации при $R = Kr, E_{ini} = 1 \text{ эВ}, E_{rel} = 10 \text{ эВ}$

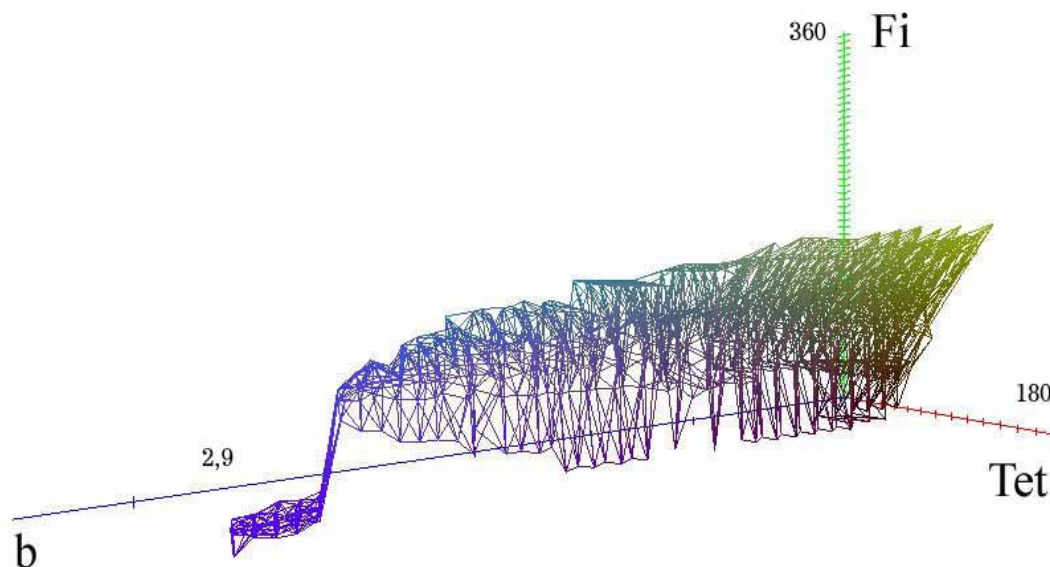


Рис.15. Область (b, Θ, Φ) реализации рекомбинации при $R = \text{Kr}$, $E_{\text{ini}} = 7$ эВ, $E_{\text{rel}} = 5$ эВ

Анализ данных и рисунков позволил выявить следующие закономерности:

– При малых значениях E_{ini} и E_{rel} рекомбинация может происходить при сверхбольших значениях прицельного параметра b , существенно превышающих 10 а.е. (до 40,5 а.е. при $R = \text{Xe}$, $E_{\text{ini}} = 2$ эВ, $E_{\text{rel}} = 1$ эВ). Такие результаты были обнаружены впервые. Наличие рекомбинации при сверхбольших значениях прицельного параметра позволяет предположить существование принципиально другого, не изученного ранее механизма рекомбинации;

– С ростом E_{rel} максимальное значение b , при котором еще возможна рекомбинация, существенно уменьшается (например, при $R = \text{Xe}$, $E_{\text{ini}} = 2$ эВ, $E_{\text{rel}} = 9$ эВ максимальным значением прицельного параметра, при котором происходит рекомбинация, является $b = 4,5$ а.е.);

– При увеличении E_{ini} максимальное значение b , при котором возможна рекомбинация, уменьшается, но менее значительно (например, при $R = \text{Xe}$, $E_{\text{ini}} = 9$ эВ, $E_{\text{rel}} = 1$ эВ максимальным значением прицельного параметра, при котором происходит рекомбинация, является $b = 13,5$ а.е.);

– С ростом b область существования рекомбинации (Θ, Φ) сужается, постепенно вырождаясь практически в одну точку (например, при $R = \text{Xe}$, $E_{\text{ini}} = 2$ эВ и $E_{\text{rel}} = 1$ эВ, и при сверхбольших значениях прицельного параметра b – в данном случае от 17 а.е. до 40,5 а.е. – все шесть точек шестиугольника, очерчивающего область рекомбинации, если не учитывать возможную погрешность алгоритма, совпадают, т.е. область рекомбинации вырождена практически в одну точку);

– При $R = \text{Hg}$, Xe , Kr , больших значениях E_{ini} ($E_{\text{ini}} = 6-10$ эВ) и $E_{\text{rel}} = 1$ эВ для малых значений прицельного параметра b ($b < 0,5 - 1,5$ эВ) рекомбинация не происходит.

Перспективы такого подхода к рассмотрению элементарных процессов, а также возможности разработанной программы в достаточной мере еще не исследованы.

Заключение

Описанный метод определения граничных условий реализации элементарных процессов открывает новые возможности исследования динамики элементарных процессов с точки зрения возможности понимания механизма процесса на границах реализации элементарного процесса, т.е. в «экстремальных условиях» образования продукта в том числе в заданном состоянии. Метод позволяет точно определить условия, в которых образуются молекулы с минимально возможной степенью возбуждения, найти область значений начальных параметров, в которой результатом взаимодействия частиц всегда является рекомбинация. Представленный метод позволяет точно определять области динамических характеристик прямой рекомбинации ионов. Впервые были определены точки (b , Θ , Φ) с минимальными значениями внутренней энергии молекулы CsBr для каждого из трех R (Hg, Xe, Kr) и при каждом из заданных по сетке E_{ini} и E_{rel} от 1 эВ до 10 эВ с шагом 1 эВ. На основе полученных данных были обнаружены зависимости образования молекул CsBr с наиболее полной стабилизацией от энергии столкновения ионов и энергии третьего тела для трех масс частиц, стабилизирующих продукт рекомбинации. Кроме того, модифицированным симплексным методом определены границы ориентационных углов векторов скоростей движения ионов и третьего тела для трех сильно различающихся масс стабилизирующих частиц, что позволило обнаружить сложную форму зависимостей граничных значений ориентационных углов от прицельного параметра при различных значениях энергии столкновения ионов, энергии третьего тела и массы третьего тела.

Полученные результаты говорят о высокой эффективности метода и о наличии сложных зависимостей образования молекулы CsBr, в том числе, в наиболее стабильном состоянии, от начальных параметров. В дальнейшем планируется выполнить с помощью представленного метода поиск полных областей значений начальных данных, приводящих к образованию молекулы в заданных состояниях.

По полученным данным определены основные задачи расчета других характеристик детальной динамики процесса рекомбинации: определение роли каждого из компонентов (b , Θ , Φ) в детальной динамике рекомбинации ионов и детальный анализ получаемых графических данных в областях, представляющих наибольший интерес и получение количественной информации по графикам. Представленный метод также дает возможность определить диапазоны значений начальных параметров, в которых результатом взаимодействия является рекомбинация с образованием молекулы CsBr в заданных квантовых состояниях, т.е. с заданным уровнем возбуждения. Кроме того, применяемые и усовершенствованные в данной работе методы решения оптимизационных задач, могут быть в дальнейшем применены для решения более сложных задач, таких, как задачи обработки времяпролетных спектров, в которых необходима оптимизация по более, чем 40 параметрам.

Авторы выражают благодарность Л.И. Колесниковой за полезные обсуждения и помощь в работе.

Литература

- 1 Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Под ред. Фортова В.Е. Изд-во: М., Наука, 2000 г., 558 с.
- 2 Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. Изд-во: М., Высшая школа, 1969 г., 431 с.
- 3 Азриель В.М., Акимов В.М., Русин Л.Ю. и др. Динамика реакции образования атомных ионов при диссоциации молекул CsBr в столкновениях с ксеноном // Химическая Физика. 1990. Том 9. С. 1463.
- 4 Азриель В.М., Акимов В.М., Русин Л.Ю. Рассеяние ионов Cs^+ при диссоциации CsBr в скрещенных молекулярных пучках // Химическая Физика. 1990. Том 9. С. 1224.

- 5 Русин Л.Ю. Динамика образования ионных пар, индуцированного столкновениями тяжелых частиц // Известия, сер. Энергетика. 1997. №. 1. С. 41.
- 6 Азриель В.М., Кабанов Д.Б., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю. Динамика рекомбинации ионов в низкотемпературной плазме // Изв. Академии наук, Энергетика. 2007. №5. С.50.
- 7 Бенсон С. Основы химической кинетики. Изд-во: М., Мир, 1964, 603 с.
- 8 Pack R.T., Walker R.B., Kendrick B.K. Three-body collision to recombination and collision-induced dissociation. I. Cross sections // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. №. 16. P. 6701.
- 9 Rittner E.S. Binding Energy and Dipole Moment of Alkali Halide Molecules // J.Chem.Phys. 1951. V. 19. № 8. P. 1030.
- 10 Akimov V.M., Lenin L.V., Rusin L.Yu. Ionic dissociation of CsBr induced by collisions with Hg: molecular-ion formation // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 180. P. 541.
- 11 Lenin L.V., Rusin L.Yu. Ionic dissociation of CsBr induced by collisions with Hg: trajectory simulation // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 175. P. 608.
- 12 Азриель В.М., Русин Л.Ю. Динамика прямой трехтельной рекомбинации ионов // М.: Химическая физика, 2008. Том 27. С.5.
- 13 Рыков. А.С. Поисковая оптимизация. Методы деформируемых конфигураций. Изд-во: М., Наука, 1993, 216 с.
- 14 Spendley W., Hext G.R., Himsforth F.R. Sequential application of simplex designs in optimization and evolutionary operation // Technometrics. 1962. V. 4. № 4. P. 441.
- 15 Nelder J.A., Mead R. A simplex method for function minimization // Comp. J. 1964. V. 7. № 4. P. 308.
- 16 Колесникова Е.В. Разработка программного комплекса для определения оптимальных условий прямой трехтельной рекомбинации ионов Cs^+ и Br^- с участием третьего тела. Изд-во: М., МИСиС, 2008, 136 с.

Статья поступила в редакцию 3 сентября 2009 г.