

УДК 539.196+531.662

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕТАЛЬНОЙ ДИНАМИКИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПРОЦЕССОВ

Д.Б.Кабанов, Л.Ю.Русин

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

Аннотация

Предложен метод исследования детальной динамики элементарных процессов на примерах столкновительно индуцированной диссоциации (СИД) молекул с ионной связью и прямой трехтельной рекомбинации ионов. Метод основан на визуализации траектории, рассчитанной на поверхности потенциальной энергии, обеспечивающей адекватное описание динамического эксперимента в скрещенных молекулярных пучках. Исследования детальной динамики позволяют определить влияние каждого из кинематических параметров столкновения, например, прицельного параметра на результат столкновения в атомно-молекулярной системе. Описаны некоторые результаты исследования СИД в системах $\text{CsBr}+\text{Xe}$, $\text{CsCl}+\text{RbI}$ и рекомбинации ионов Cs^+ и Br^- в присутствии атома Хе.

A METHOD OF STUDYING THE DETAILED DYNAMICS OF ELEMENTARY PROCESSES

We propose a method of exploring the detailed dynamics of elementary processes by examples of collision-induced dissociation (CID) of molecules with an ionic bond and direct three-body recombination of ions. The method is based on visualizing a trajectory calculated on the potential energy surface ensuring an adequate description of a dynamical experiment in crossed molecular beams. Detailed dynamics studies allow one to determine the role of each of the kinematical collision parameters, for instance, the effect of the impact parameter on the collision result in the atomic and molecular system in question. We present some results of investigations of CID in the $\text{CsBr}+\text{Xe}$ and $\text{CsCl}+\text{RbI}$ systems and those of recombination of the Cs^+ and Br^- ions at the presence of a Xe atom.

Исследования механизмов элементарных процессов, происходящих при столкновениях в атомно-молекулярных системах, показали высокую информативность динамического эксперимента в молекулярных пучках и его моделирования с использованием квазиклассических или квантовомеханических расчетов [1-4]. Даже в сравнительно простых трехатомных системах была обнаружена сложная динамика упругого, неупругого и химического рассеяния. Несмотря на большие успехи в понимании механизмов ряда элементарных процессов значительная степень усреднения параметров столкновения в эксперименте не позволяет однозначно связать наблюдаемые явления со строением и состоянием партнеров столкновения. Такая связь в приближении Борна-Оппенгеймера реализуется через структуру поверхности потенциальной энергии (ППЭ), а физический процесс столкновения с хорошим приближением независимо от его исхода может быть представлен как движение отображающей точки по ППЭ.

Квантовомеханическое или квазиклассическое описание механизма атомно-молекулярных столкновений дает возможность понять основные закономерности каждого из трех исходов столкновения. Очевидно, что информативность этих методов моделирования самым прямым образом зависит от наличия адекватных поверхностей

потенциальной энергии, получаемых неэмпирическим, полуэмпирическим или эмпирическим методами [5]. Квантовомеханическое моделирование столкновения в силу значительных методических трудностей пока что доступно только для небольшого числа систем [6]. Поэтому наиболее широкое распространение из-за сравнительно простого математического обеспечения, а также вследствие незначительности ошибок классического представления столкновения по сравнению с квантовыми расчетами при соответствующем выборе масс частиц и энергий столкновения получило квазиклассическое траекторное моделирование элементарных процессов. Большим преимуществом такого траекторного моделирования динамики столкновения является его наглядность и возможность исследования процесса в широких диапазонах изменения начальных данных, представляющих по сути дела кинематические условия столкновений частиц. Этих параметров в зависимости от системы может быть несколько, и их выбор требует соответствующих методов задания каждого из них. Параметры, составляющие набор начальных условий, являются, как правило, независимыми и каждый из них имеет свою функцию распределения. Поэтому для каждого из кинематических параметров выбирается способ задания (по сетке той или иной структуры, или через случайные величины, получаемые методом Монте-Карло). Как правило, при выполнении расчетов для конкретной исследуемой системы достигается оптимальное соотношение между этими методами, исходя из рассмотрения особенностей системы. Одним из существенных условий правильности использования квазиклассического моделирования является накопление достаточной статистической выборки по разыгрываемым параметрам, что позволяет проводить корректное сравнение получаемых зависимостей с динамическим экспериментом, например, функцией возбуждения продуктов рассеяния, угловыми распределениями рассеянных продуктов, энергетическими распределениями и другими.

Исследования статистической динамики преследуют в общем две цели. Первая состоит в определении степени адекватности используемой ППЭ рассматриваемому элементарному процессу из сравнения полученных зависимостей динамическому эксперименту. Вторая цель состоит в определении особенностей механизма этого процесса, исходя из физической картины рассеяния на адекватной ППЭ. Однако накопление достаточной статистики одновременно приводит к значительной потере информации из-за усреднения по кинематическим параметрам, определение которых происходит при помощи случайного выбора в рамках распределения, реализованного в эксперименте или заданного заранее. К таким параметрам относятся, например, скорости частиц, прицельные параметры, энергетические распределения и ряд других, определяющих исход столкновения. Это означает, что получаемые в результате траекторных расчетов модели имеют статистический характер, и вся информация о влиянии тех или иных кинематических параметров на траекторию оказывается замаскированной, хотя существенно в меньшей форме, чем в эксперименте. Такое описание динамики процесса в дальнейшем будем называть статистическим. Число динамических параметров, влияющих на вероятность рассматриваемых ниже процессов СИД и рекомбинации или величины, пропорциональные ей, такие как сечения, составляет от 6 до 12. Это определяет значительный объем получаемой информации. В наиболее простых случаях одна траектория имеет размер 1,5 МБ. При статистической выборке 10^5 - 10^6 траекторий для одного параметра это приводит к объему каждой получаемой зависимости для одного параметра примерно 10^5 - 10^6 МБ и более или менее полный расчет для одной энергии столкновения приводит к объему более чем 10^{13} Байт. Этот объем существенно больше объема физической оперативной памяти компьютеров, доступных большинству пользователей. Оптимальным методом обработки большого количества динамической информации является визуализация траектории, рассчитанной для заданного набора кинематических параметров. Методы визуализации траекторий, позволяющие реализовать так называемое «молекулярное кино», разработаны

для анализа молекулярной динамики, являющейся одним из направлений компьютерного моделирования [7-8]. Следует подчеркнуть, что траекторное статистическое моделирование динамики элементарных процессов, развивающееся с шестидесятых годов прошлого века (см. например, [9]), является одной из наиболее плодотворных ветвей компьютерного моделирования.

Такой статистический подход к исследованию динамики при всей его информативности и возможности углубленной интерпретации экспериментальных данных не дает ответа на вопрос о влиянии кинематических факторов и параметров потенциала на механизм элементарного процесса. Иными словами статистическая динамическая картина элементарного процесса требует существенной детализации, позволяющей установить действительный механизм процесса и его зависимости от кинематических и потенциальных параметров. Проблема траекторного моделирования динамики элементарного процесса даже при наличии адекватной ППЭ состоит, конечно, не в объеме требуемой машинной памяти, а в практических трудностях извлечения детальной информации о влиянии основных для исследуемого процесса динамических параметров на механизм столкновения. Один из наиболее фундаментальных вопросов исследований элементарных процессов состоит в наличии ветвления процесса, проявляющегося в наличии нескольких каналов образования различных по химическому составу или по состоянию конечных продуктов [10] при формально одинаковых начальных условиях. Попытки решить эту проблему, опираясь на традиционные методы динамики, не дают серьезных результатов. Существует, однако, существенная перспектива приблизиться к пониманию этого аспекта при исследовании детальной динамики ветвящегося процесса.

Настоящая статья посвящена описанию метода исследования детальной динамики элементарных процессов. В качестве иллюстраций использованы элементарные процессы индуцированной столкновениями диссоциации молекул с ионной связью в трехатомных и четырехатомных системах, а также прямой трехтельной рекомбинации ионов, которые управляются надежно установленными ППЭ [11-15]. Эти поверхности построены на основе усеченной модели Риттнера для галогенидов щелочных металлов и полуэмпирических потенциалов взаимодействия атомов благородных газов с ионами. ППЭ, управляющая столкновительно индуцированной диссоциацией в трехатомной системе



может быть представлена в аналитическом виде (в атомной системе единиц)

$$U(R_1, R_2, R_3) = A_2 \exp(-R_2 / \rho_2) - 1/R - (\alpha_{\text{Cs}^+} + \alpha_{\text{Br}^-}) / 2R_2^4 - C_2 / R_2^6 + A_1 \exp(-R_1 / \rho_1) - C_1 / R_1^6 + A_3 \exp(-R_3 / \rho_3) - C_3 / R_3^6 + D - \alpha_{\text{Xe}} [1/R_1^4 + 1/R_3^4 + (R_2^2 - R_1^2 - R_3^2) [1 - (\alpha_{\text{Cs}^+} + \alpha_{\text{Br}^-}) / R_2^2]^2 / 2$$

Здесь R_1, R_2, R_3 – расстояния $\text{Cs}^+ - \text{Xe}$, $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$, $\text{Br}^- - \text{Xe}$, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ – поляризуемости Xe , Cs^+ , Br^- , ρ_1, ρ_2, ρ_3 – параметры жесткости Майер-Борновской стенки для взаимодействия в парах $\text{Cs}^+ - \text{Xe}$, $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$, $\text{Br}^- - \text{Xe}$ соответственно.

Траекторное моделирование этой системы на основе этой поверхности показало практически количественное согласие с экспериментальными данными, полученными в скрещенных молекулярных пучках. Статистическая динамическая модель позволила определить некоторые характеристики механизма этого и аналогичных процессов и в частности подтвердила наличие двух каналов процесса: через образование атомных ионов Cs^+ и Br^- , а также через формирование двухатомного комплекса XeCs^+ и Br^- , сечение которого в несколько десятков раз меньше, чем первого.

Очевидно, что эта же ППЭ управляет обратным процессом рекомбинации, по крайней мере, основным его каналом образования атомных ионов [16].

Усеченная модель Риттнера была использована для построения ППЭ, управляющей столкновительно индуцированной диссоциацией в четырехатомных системах [15,17], состоящих из молекул с ионной связью, например CsCl-RbJ. В этом случае гиперповерхность имеет размерность 6, что отражает число участвующих в процессе ионных связей. Аддитивная ППЭ из шести потенциалов вида

$$U(R) = A \exp(-R/\rho) \pm 1/R - (\alpha_1 + \alpha_2)/R^4 - C/R^6,$$

где обозначения имеют тот же смысл, что и для трехатомных систем.

Определение механизма столкновения в зависимости от конкретных начальных кинематических параметров столкновения и особенностей структуры поверхности потенциальной энергии составляет основное содержание нового направления в динамике элементарных процессов, которое можно назвать детальной динамикой элементарного процесса. В принципе такие исследования можно пытаться проводить с помощью анализа индивидуальных траекторий, взятых из соответствующего статистического расчета. Однако большой объем данных, который необходимо в этом случае проанализировать делает такой подход практически бесперспективным. Выход состоит в использовании визуализации траекторий, рассчитанных для точно заданных начальных кинематических параметров, что позволяет не просто «увидеть» как происходит столкновение, но детализировать его механизм и определить влияние каждого начального параметра на исход этого столкновения.

В настоящее время имеется значительное число программ визуализации молекулярной динамики. Известен, например, программный продукт DYNVIS (DYNamic VISualisator – динамический визуализатор), использованный в суперкомпьютерных системах CONVEX и Parsytec в Институте высокопроизводительных вычислений и баз данных Миннауки РФ в Санкт-Петербурге.

Модуль DYNVIS работает совместно с графическим пакетом Geomview. Однако более перспективным нам представляется использование специализированного программного комплекса позволяющего в интерактивном режиме задавать характеристики молекулярной системы и параметры, влияющие на динамику процесса, а затем просматривать траекторные файлы в виде молекулярного кино. Такой комплекс должен иметь возможность расширения, т.е. позволять добавлять дополнительные характеристики системы в зависимости от конкретных особенностей исследуемой системы. Большое преимущество такого подхода состоит в том, что он может в полной мере учесть эти особенности и создать гибкий программный продукт, способный решать широкий круг динамических задач, относящихся к столкновениям в атомно-молекулярных системах. Другое преимущество состоит в возможности выполнения расчетов на персональных компьютерах без привлечения дорогих и не всегда доступных суперсистем.

Основой разработанной программы является модуль ДЭП (Динамика элементарного процесса) интегрирования уравнений движения, разработанный для исследований статистической динамики элементарных процессов столкновительно индуцированной диссоциации в трехатомных и четырехатомных системах, а также рекомбинации [11-18], позволяющий рассчитывать траектории с сохранением полной энергии системы с точностью до седьмого знака после запятой.

Программа ДеДЭП (Детальная динамика элементарных процессов) построена на основе модуля ДЭП, разработанного В.М. Азриелем, и предназначена для расчета и анализа траекторий движения изображающей точки по ППЭ, т.е. изменением взаимного положения частиц во времени без усреднения по кинематическим параметрам. Одна траектория может содержать несколько десятков тысяч координат и может существенно изменяться в зависимости от начальных кинематических условий. Программа дает возможность увидеть на экране компьютера движение частиц и проводить анализ конкретной траектории в

сопоставлении с парными потенциалами взаимодействия частиц, с полной потенциальной энергией системы и кинетическими энергиями отдельных частиц, а также любыми кинематическими параметрами, определяющими траекторию.

В начале работы программа загружает файл настройки, содержащий параметры поверхности потенциальной энергии, которые можно изменять в соответствии с исследуемой системой. Затем программа ожидает ввода начальных параметров траектории через интерфейс пользователя. К начальным параметрам относятся, например,

- энергия столкновения частиц для процессов СИД или значения энергии сближения ионов и энергия третьего тела для процесса рекомбинации;
- прицельный параметр столкновения молекулы с атомом или два прицельных параметра для расчета траектории рекомбинации;
- углы пространственной ориентации векторов скорости частиц;
- ряд других параметров, обеспечивающих моделирование реальных условий протекания процесса.

Для работы программы ДеДЭП можно ввести либо все начальные параметры для расчета траектории, либо только энергии столкновения, и программа самостоятельно выберет оставшиеся параметры. Промежуточным результатом работы программы является массив, содержащий попарные расстояния между частицами, энергии частиц и их скорости. Эти расстояния пересчитываются в координаты ионов относительно центра масс системы, либо, по выбору пользователя, в координаты относительно центра масс рекомбинирующей пары. Координаты передаются в функции рисования `opengl`, которые отображают движение частиц относительно выбранного центра масс системы. Это отображение представляет так называемое «молекулярное кино», для анализа которого необходима дополнительная количественная информация, без которой само по себе полученное молекулярное кино является мало информативным.

Кроме молекулярного кино, программа рассчитывает набор сведений, необходимых для детального анализа столкновения, описываемого траекторией. Содержание этого набора определяется с одной стороны характером, этого столкновения, например, носит ли процесс прямой характер или протекает через промежуточный комплекс, а с другой особенностями самой траектории. При необходимости получения другого набора сведений информационное содержание интерфейса может быть изменено добавлением новых элементов в программный код. Для рассматриваемых процессов отображение самой траектории сопровождается информацией о значениях потенциальной энергии отталкивания, полной потенциальной энергии системы, потенциальной энергии пар частиц. При рассмотрении детальной динамики рекомбинации оказалось полезным вывести на экран изменение кинетической энергии третьего тела.

Для построения графиков зависимости потенциальной энергии от расстояния между ионами программа производит ряд преобразований. Определяются максимальные и минимальные значения энергии, и на их основе рассчитывается масштаб для отображения графиков, таким образом, чтобы все значения энергий помещались в область отображения. Затем пары расстояния между ионами - потенциальная энергия сортируются по возрастанию расстояния, при этом сортируется не сам массив значений, а его индексы, и таким образом, осуществляется возможность использовать как отсортированные данные так и данные в первоначальном виде.

Все массивы с такими данными как координаты частиц, расстояния между ними, потенциальная энергия и суммарная потенциальная энергия имеют соответствующие индексы, с тем, чтобы синхронизировать данные в процессе отображения различных положений ионов на траектории.

Кроме этого программа позволяет

- Изменять параметры поверхности потенциальной энергии.

- Отображать значение попарных расстояний между атомами на каждом шаге траектории.
- Отображать значение потенциальных энергий атомов на каждом шаге.
- Отображать суммарную потенциальную энергию на каждом шаге.
- Визуализировать молекулярное кино.
- Отображать на экране графики зависимости энергии взаимодействия между атомами и полную потенциальную энергию системы в зависимости от положения атомов
- Сохранять полученное на экране изображение в файл.
- Рассчитывать и отображать на экране компьютера одновременно две траектории.
- Изменять положение, ориентацию и масштаб картинки.
- Сохранять все рассчитанные данные (парные расстояния между частицами, потенциальную энергию пары частиц, скорости всех частиц до и после столкновения и другую информацию о траектории, а также данные о продуктах рассеяния) в файлы.

Программа предоставляет пользователю перспективную проекцию. Визуализация реализована при помощи OpenGL (Open Graphics Library [Language]), спецификация OpenGL - свободно распространяемая библиотека стандартизованных функций для работы с трёхмерной графикой. Эта библиотека использует аппаратную часть современных видеокарт для ускорения вывода на экран сложных графических объектов и снимает нагрузку с центрального процессора.

В перспективной проекции каждый атом может быть представлен соответствующим размером и выбранным цветом для соответствующего элемента.

На рис. 1 показан интерфейс пользователя, служащий для задания начальных параметров расчета 2 траекторий. Интерфейс позволяет выбирать алгоритм расчета траекторий, при котором программа сама подбирает начальные параметры для получения заданного канала, либо для расчета используются параметры заданные пользователем.

На рис. 2 показана общая структура программы и интерфейса пользователя, служащего для управления отображением рассчитанной траектории и соответствующей количественной информации. Этот интерфейс позволяет вывести все необходимые начальные параметры взаимодействия на экран, а также параметры соответствующего шага траектории, такие как потенциальная энергия пары частиц и расстояние между ними. При необходимости эти данные могут быть дополнены другими параметрами. Полезным атрибутом информационной панели является число шагов траектории. Интерфейс содержит несколько функций управления изображением траектории, такие как размер картинки, управление размером графиков, вращением конфигурации частиц, кнопку запоминания текущей картинки и всей описывающей ее количественной информации, кнопку сохранения рассчитанной траектории, кнопку запоминания информации о состоянии продуктов взаимодействия, а также кнопку, возвращающую программу к расчету новой траектории.

Для лучшего понимания хода траектории, программа позволяет переключаться между шагами траектории последовательно и в произвольном порядке. А также поворачивать изображение в трехмерном пространстве, уменьшать и увеличивать картинку.

Программа строит на экране графики зависимости энергии взаимодействия между атомами и полную потенциальную энергию системы в зависимости от положения атомов, текущее положение системы отображается на графиках точками. Одновременное отображение на экране траектории движения атомов и графиков зависимости потенциальной энергии от расстояния между атомами позволяет увидеть зависимости между изменениями потенциальной энергии системы и движением атомов, чтобы сделать более наглядной динамику процесса.

1

2

3

7

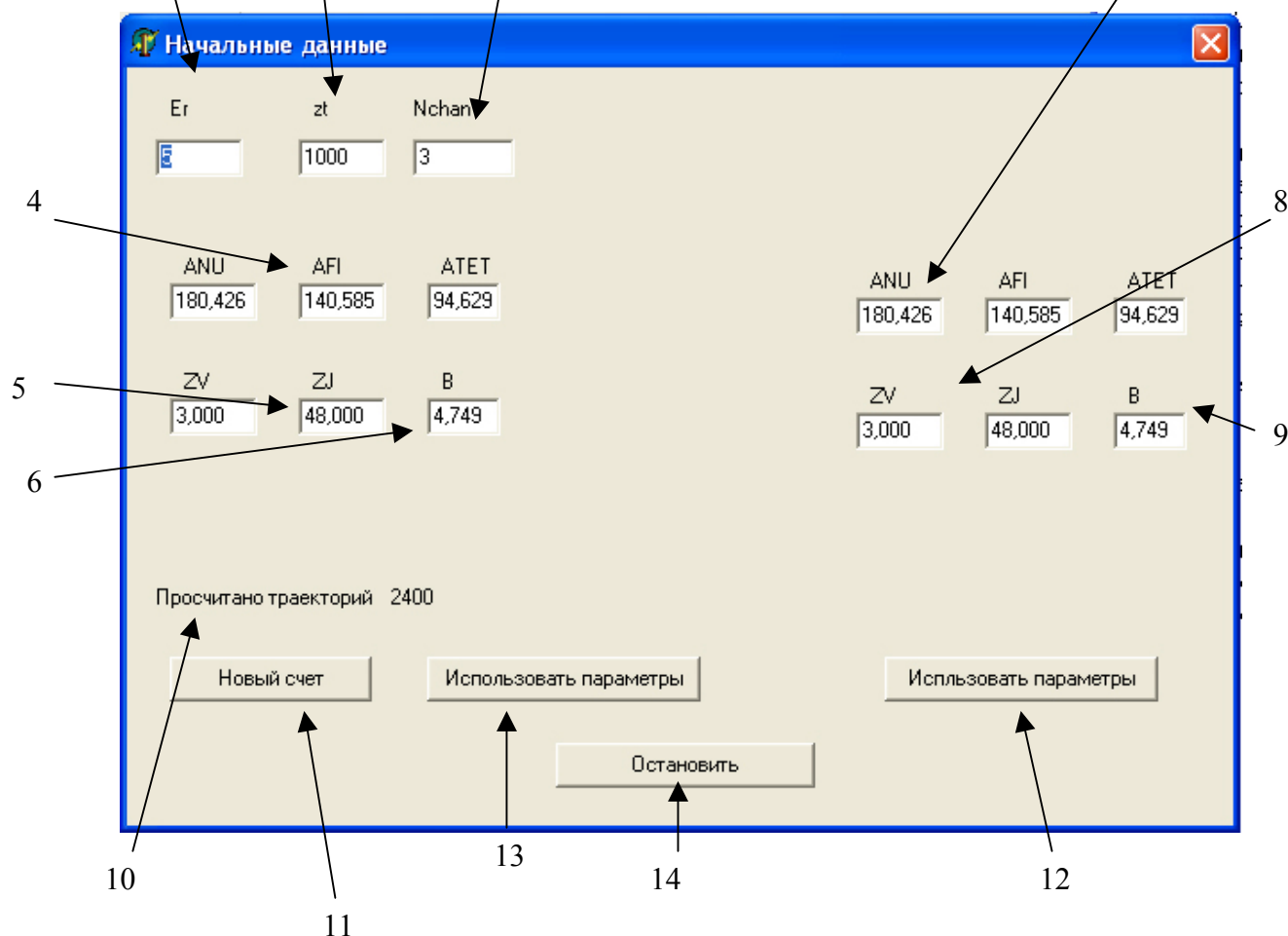


Рис. 1. Окно задания начальных параметров для расчета двух траекторий

1. Энергия сближения в эВ
2. Температура источника молекулярного пучка
3. Номер канала взаимодействия по продуктам
4. Углы ориентации системы в пространстве в градусах для 1 траектории
5. Вращательное (ZJ) и колебательное (ZV) числа молекулы для 1 траектории
6. Прицельный параметр для 1 траектории
7. Углы ориентации системы в пространстве в градусах для 2 траектории
8. Вращательное и колебательное числа молекулы для 2 траектории
9. Прицельный параметр для 2 траектории
10. Количество просчитанных траекторий до нахождения траектории, где реализуется заданный канал
11. Кнопка для расчета траекторий с произвольным выбором параметров и поиска заданного канала.
12. Кнопка для запуска расчета 2 траектории с заданными параметрами
13. Кнопка для запуска расчета 1 траектории с заданными параметрами
14. Кнопка для остановки поиска заданного канала.

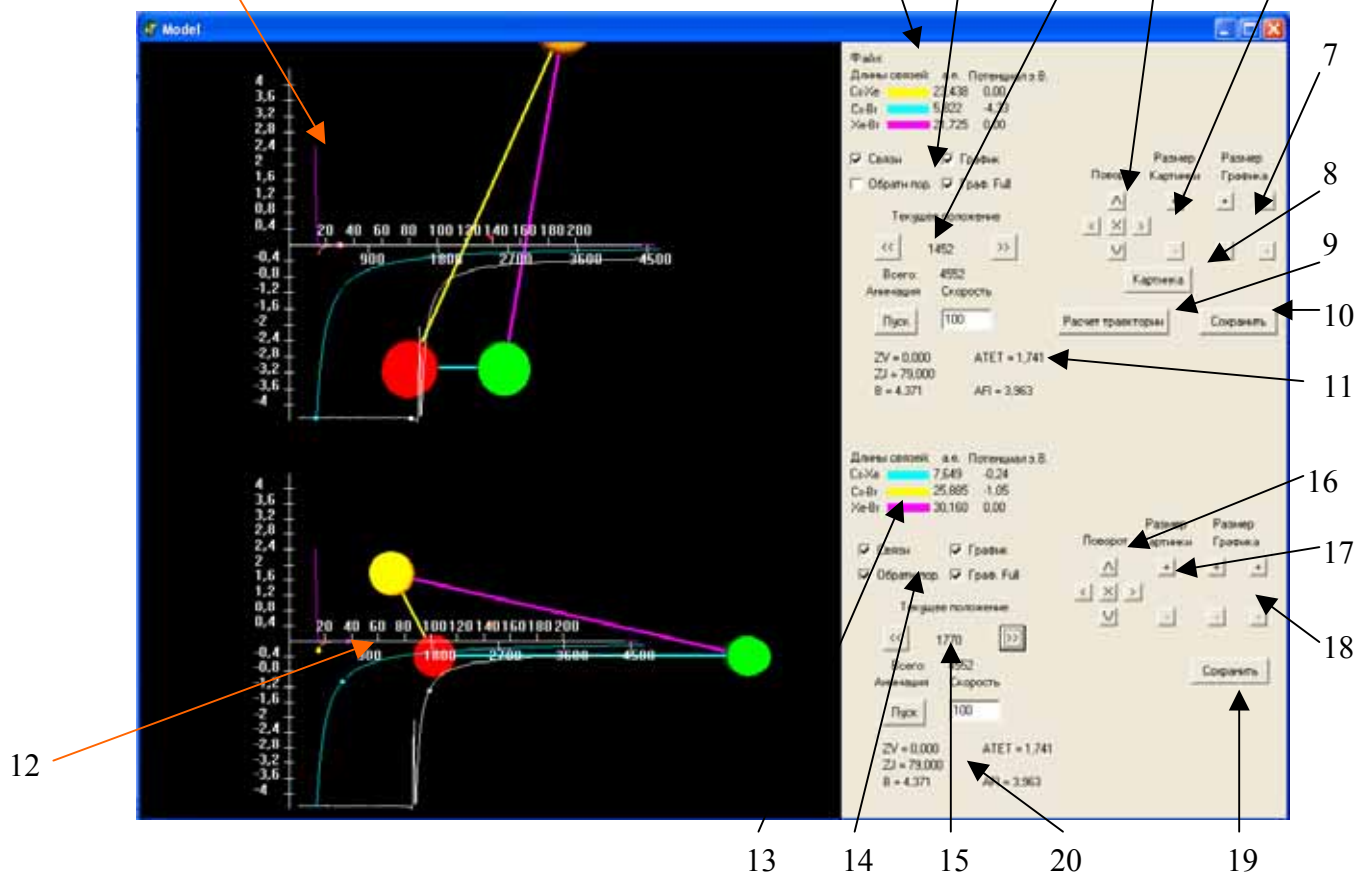


Рис. 2 Структура программы и интерфейса пользователя

1. Панель отображающая 1 траекторию
2. Попарные расстояния между атомами и соответствующие им потенциальные энергии для 1 траектории.
3. Управление отображением графиков и связей между атомами
4. Выбор текущего шага 1 траектории
5. Управление поворотом системы атомов в пространстве для 1 траектории
6. Управление масштабом отображения системы атомов для 1 траектории
7. Управление масштабом графиков по оси X и по оси Y для 1 траектории
8. Кнопка для сохранения изображения с панели отображения в файл
9. Кнопка для начала расчета новой траектории
10. Кнопка для сохранения 1 рассчитанной траектории в файл
11. Сохранение начальных параметров 1 траектории
12. Панель отображающая 2 траекторию
13. Попарные расстояния между атомами и соответствующая им потенциальная энергия для 2 траектории.
14. Управление отображением графиков и связей между атомами
15. Управление текущим шагом 2 траектории
16. Управление поворотом системы атомов в пространстве для 2 траектории
17. Управление масштабом отображения системы атомов для 2 траектории
18. Управление масштабом графиков по оси X и по оси Y для 2 траектории
19. Кнопка для сохранения 2 рассчитанной траектории в файл
20. Сохранение начальных параметров 2 траектории

Для одновременного отображения двух траекторий используется две панели и система OpenGL переключается между ними в процессе визуализации.

Для отображения частиц в системе OpenGL строятся сферы с центром в рассчитанных координатах и размером, пропорциональным размеру частицы в представлении твердых

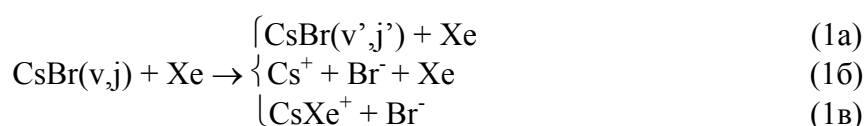
сфер. Затем строятся графики, для этого используется отсортированный по возрастанию расстояния массив, номер шага и значение потенциальной энергии умножаются на масштаб и соседние точки соединяются линиями.

Далее программа ожидает действий пользователя. и по его желанию с помощью функций `opengl` изменяет положение, ориентацию и масштаб картинку.

По желанию пользователя возможен переход к расчету новых траекторий, при этом процесс ввода начальных данных, расчета траектории и подготовки к построению графиков повторяется.

Если пользователь задает одновременное отображение двух траекторий, то сначала траектории по очереди рассчитываются в зависимости от начальных условий затем данные подготавливаются для каждой траектории и последовательно отображаются на экран.

Разработанные программы ДеДЭТ были использованы для исследований детальной динамики процесса СИД в трехатомной системе (1), столкновение в которой может протекать по трем каналам



В работе [19] рассмотрены кинематические условия образования ионного комплекса XeCs^+ , которые состояли в совпадении направлений векторов скорости рассеяния атома Xe и иона Cs^+ после диссоциации молекулы, индуцированном столкновением с Xe . Однако динамические причины такого рассеяния и определение необходимых начальных условий разветвления процесса возможно только из исследований детальной динамики процесса. Рис. 2 (а-в) показывают траектории, различающиеся только значениями прицельного параметра, приводящие к различным каналам взаимодействия.

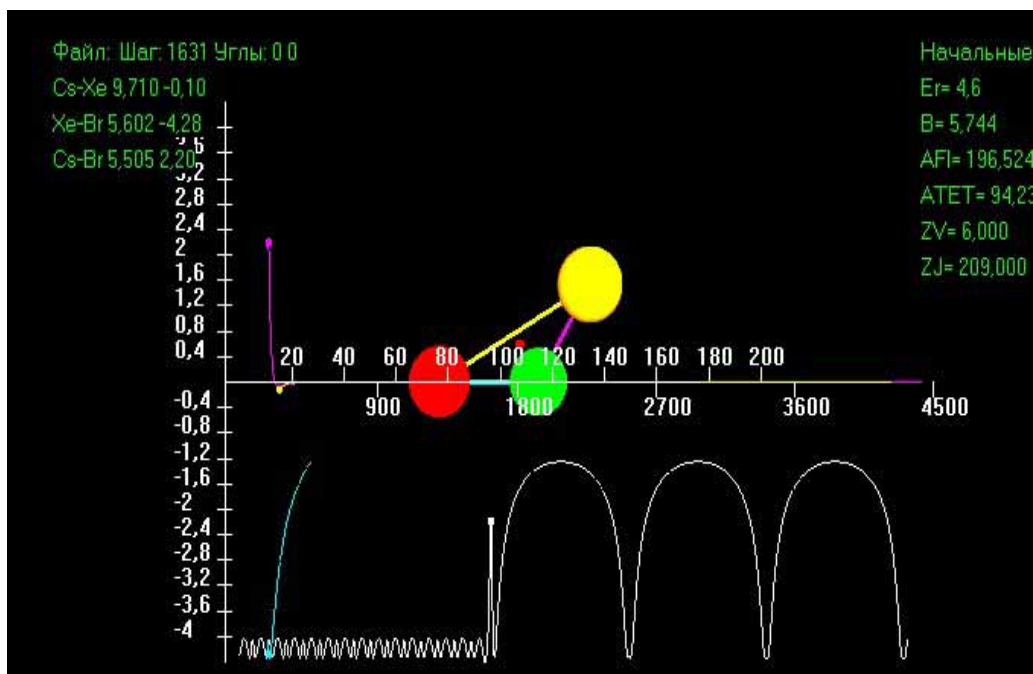


Рис. 2 а.

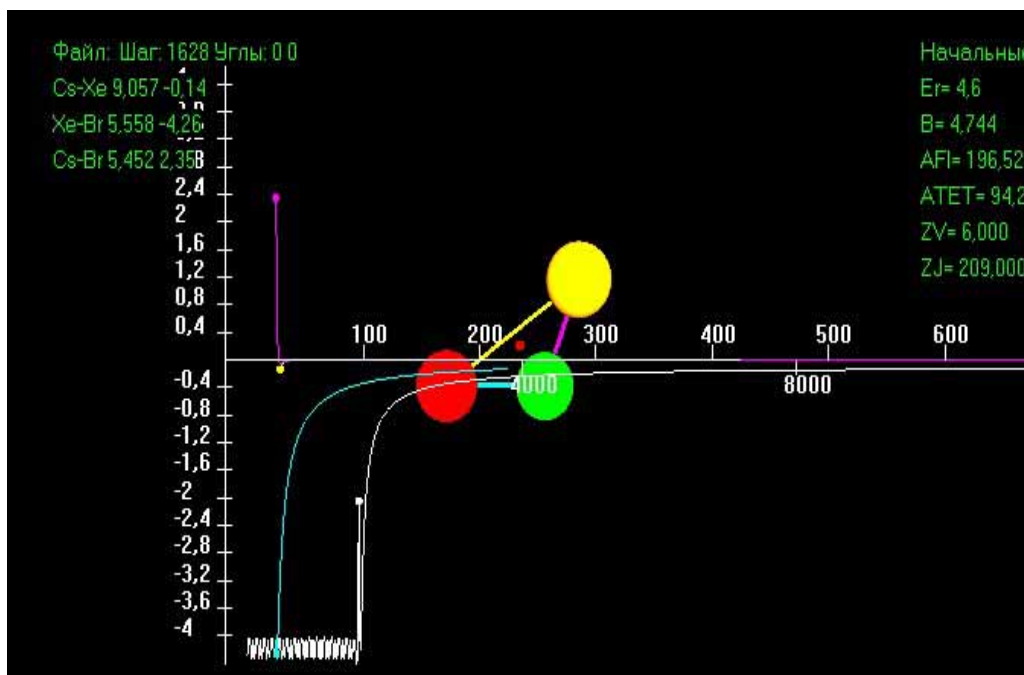


Рис. 2 б.

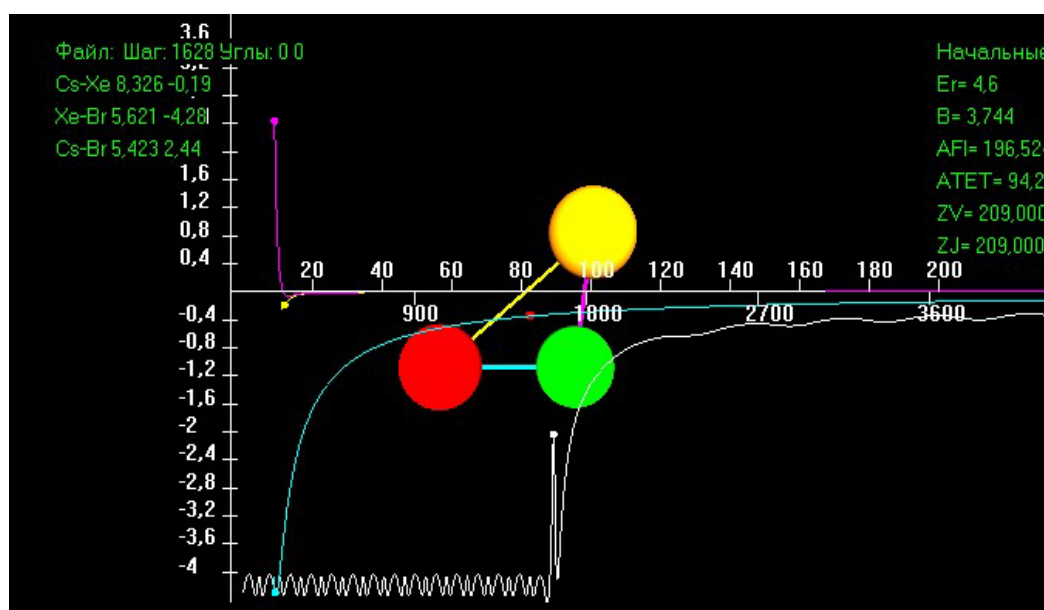


Рис. 2 в.

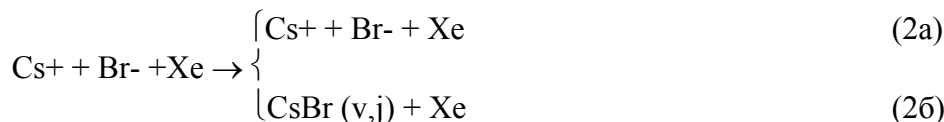
Рис.2. Фрагменты траекторий СИД в трехатомной системе CsBr + Xe при энергии столкновения 4,6 эВ для столкновений с прицельными параметрами 5,744 а.е. (канал 1а), 4,744 а.е. (канал 1б), 3,744 а.е. (канал 1в).

Как видно из рис. 2а, столкновение Xe с CsBr с прицельным параметром 5,744 а.е. заканчивается возбуждением молекулы без ее диссоциации. Передача энергии происходит в момент достижения максимального отталкивания между атомом Xe и атомом Br. При этом взаимодействие между атомами Xe и Cs сводится только к слабому притяжению. Уменьшение прицельного параметра на 1 а.е. существенно изменяет результат столкновения. В результате соударения молекула CsBr диссоциирует на ионы по каналу 1б и переход в это состояние также осуществляется после достижения системой максимального отталкивания. Дальнейшее уменьшение прицельного параметра инициирует реализацию третьего канала 1в с образованием ионного комплекса CsXe⁺, которому соответствует

колебательное состояние с малой амплитудой, отвечающей слабой энергии связи этого комплекса.

Очевидно, что разветвление процесса связано не только с изменением прицельного параметра. Это явление, по-видимому, является отражением особенностей детальной динамики процесса и может быть понято при достаточно полном исследовании, но эти результаты выходят за рамки настоящей статьи.

Как отмечено выше, обратный процесс прямой трехтельной рекомбинации ионов управляется той же самой ППЭ и имеет, по крайней мере, два канала



Статистическая динамика трехтельной рекомбинации впервые исследована в работе [20], в которой было найдено, что рекомбинация протекает по двум различным механизмам в двух диапазонах изменения прицельных параметров $b \leq 6$ а.е. и $b \geq 6$ а.е. Наличие этих механизмов связано с двумя возможностями передачи энергии от рекомбинирующей ионной пары третьему телу - при сближении ионов или при их разлете. Однако в пределах каждого диапазона прицельных параметров передача энергии, т.е. стабилизация молекулы, может иметь и другие механизмы или привести к отсутствию рекомбинации. На рис. 3 показаны два фрагмента траекторий, отличающихся прицельными параметрами третьего тела относительно рекомбинирующей пары всего на 1 а.е. Следует отметить, что рекомбинация отсутствует (рис. 3а) при меньшем прицельном параметре, т.е. при наличии сильного отталкивания между Хе и обоими ионами энергия третьего тела не изменилась, т.е. взаимодействие происходит таким образом, что передача энергии в столкновении с одним ионом компенсировалась обратной передачей энергии третьему телу и стабилизации молекулы не происходит. Фрагмент на рис. 3б представляет ситуацию рекомбинации, при которой энергия ионной пары уменьшается, стабилизируя молекулу. При этом энергия Хе сильно изменяется в результате столкновений атома с одним или другим ионом. В результате часть энергии, а именно 1,8 эВ, переходит на поступательные степени свободы третьего тела и молекула стабилизируется.

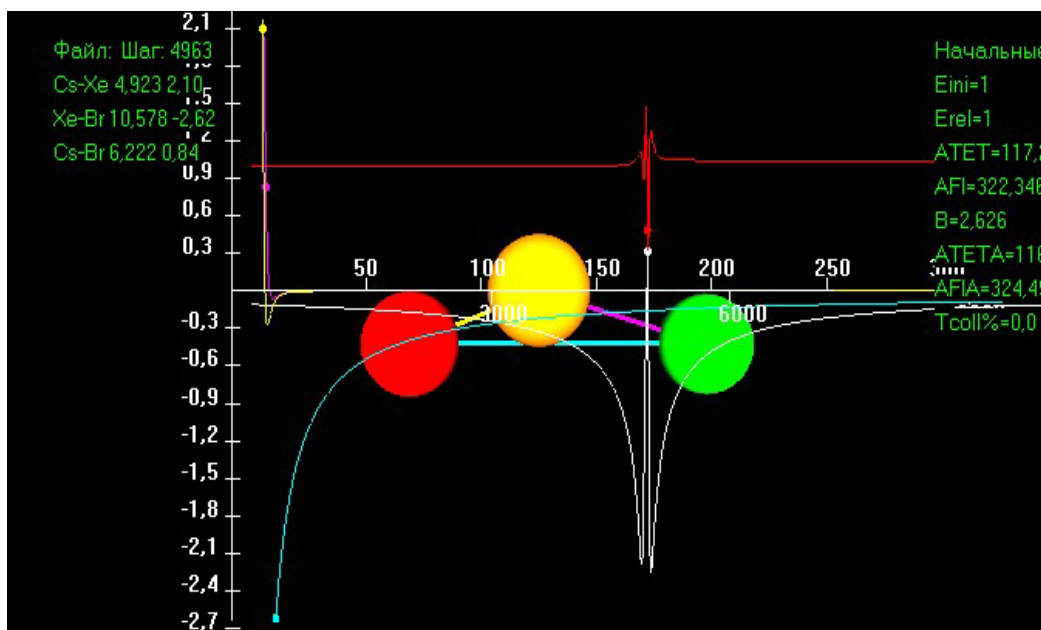


Рис.3а.

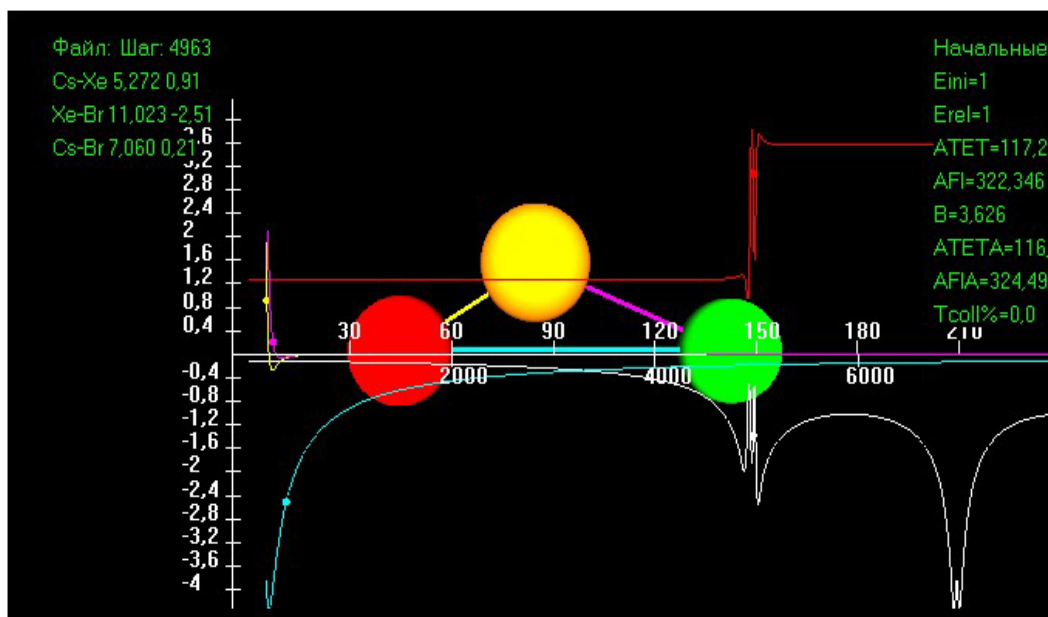


Рис. 3б.

Рис. 3. Фрагменты траекторий, не приводящих к рекомбинации (рис. 3а) и траектории стабилизирующей молекулу (рис. 3б).

Следует ожидать, что и в этом случае исследование детальной динамики процесса позволит определить динамические ограничения реализации процесса, в частности, роль ориентационных эффектов в рекомбинации. Необходимо отметить, что основные законы рекомбинации не должны зависеть от наличия зарядов у рекомбинирующей пары и должны быть актуальными и для рекомбинации нейтральных атомов и небольших радикалов.

Приведенные примеры относятся к трехтелным системам, разветвление по каналам в которых не слишком большое. Существенно более сложную задачу происхождения различных каналов химического превращения реагентов в продукты в четырехатомных системах. Динамический эксперимент в скрещенных молекулярных пучках и статистическое траекторное моделирование показали, что пара молекул с ионной связью, таких как CsCl и RbJ в области энергий взаимодействия до 10 эВ реагируют по 12 различным каналам.

1. CsCl + RbJ → CsCl + RbJ
2. → Cs⁺ + Cl⁻ + Rb⁺ + J⁻
3. → Cs⁺ + Cl⁻ + RbJ
4. → Rb⁺ + J⁻ + CsCl
5. → CsJ + Rb⁺ + Cl⁻
6. → RbCl + Cs⁺ + J⁻
7. → CsJ + RbCl
8. → CsClRb⁺ + J⁻
9. → CsClJ⁻ + Rb⁺
10. → CsJRb⁺ + Cl⁻
11. → RbJCl⁻ + Cs⁺
12. → CsClRbJ

Канал 1 объединяет все не химические взаимодействия, такие как передачу энергии и упругое рассеяние, относительно которых не были проведены экспериментальные исследования в скрещенных пучках. Набор других каналов включает процессы различного

типа, о происхождении которых практически известно очень мало и статистическая динамика этого взаимодействия не дает возможности определить условия, при которых реализуется тот или иной канал. Очевидно, что эта система является существенно более сложной, чем рассмотренные выше и ниже мы ограничимся только рассмотрением роли прицельных параметров в происхождении некоторых из них.

На рис. 4 (а-г) показаны фрагменты траектории, отвечающие как и ранее моменту достижения наибольшего отталкивания в системе для столкновений CsCl с RbJ при всех одинаковых начальных кинематических условиях, отличающихся только значением прицельного параметра.

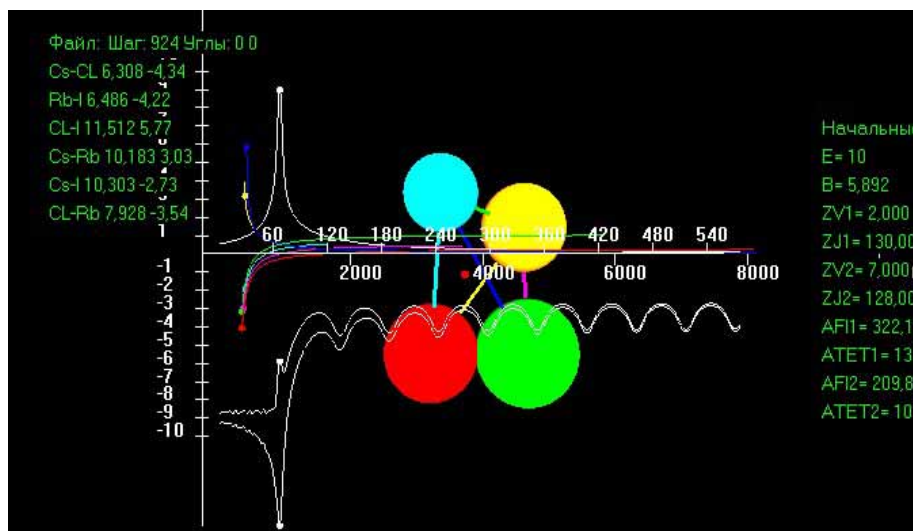


Рис. 4а.

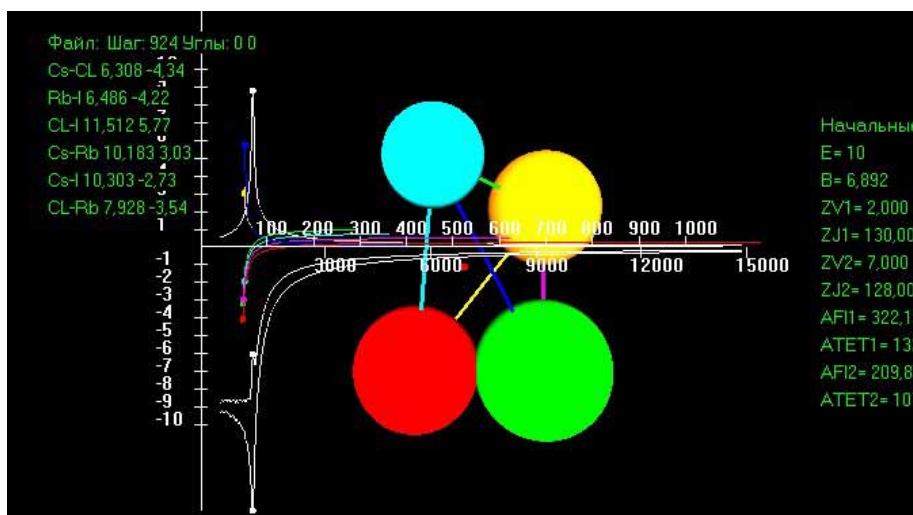


Рис. 4б.

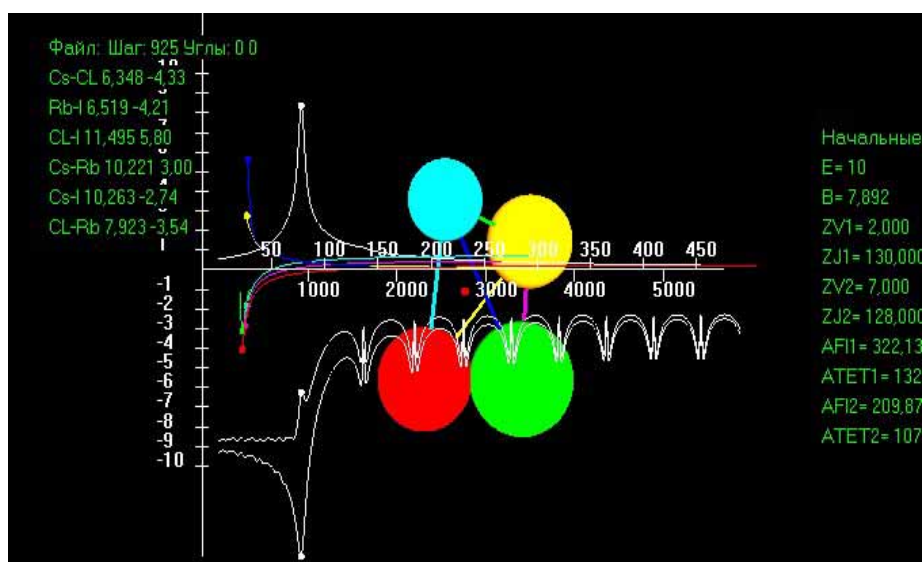


Рис. 4в.

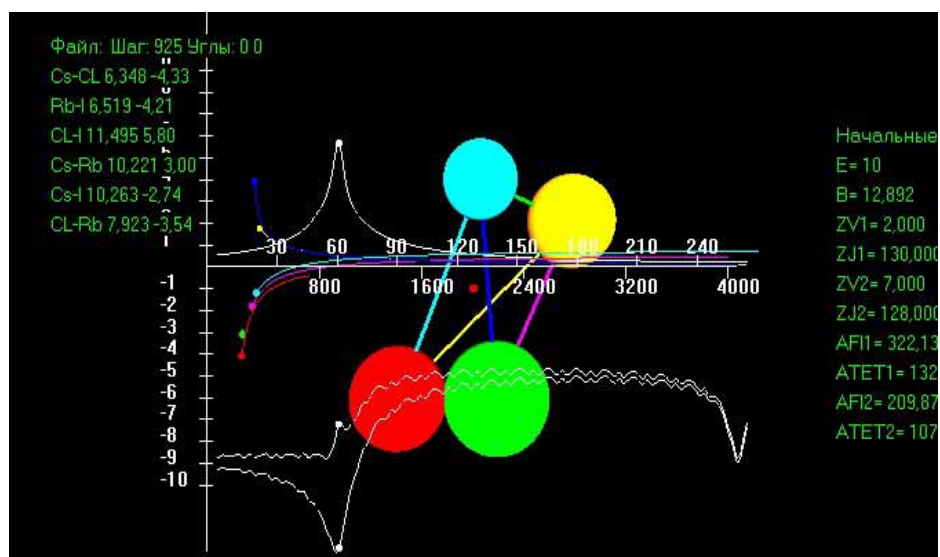


Рис. 4г.

Рис.4. Фрагменты траектории взаимодействия CsCl и RbJ с энергией столкновения 10 эВ и прицельных параметрах 5,892 а.е. (рис. 4а), 6,892 а.е. (рис. 4б), 7,892 а.е. (рис. 4г).

Как видно из этих рисунков, столкновение с прицельным параметром 5,892 а.е. реализует канал 5, в котором образуются продукты CsJ, Rb⁺, и Cl⁻. Увеличение прицельного параметра на 1 а.е. приводит к диссоциации обеих молекул с образованием атомных ионов Cs⁺, Cl⁻, Rb⁺ и J⁻. Дальнейшее увеличение прицельного параметра до 7,692 а.е. возбуждает канал 3 с набором продуктов Cs⁺, Cl⁻, и RbJ. Необходимо отметить, что такая существенная роль прицельного параметра в переключении каналов столкновения, возможно, реализуется при данном наборе остальных динамических параметров. Этот вопрос остается открытым и требует специального исследования.

Приведенные примеры показывают, что исследование детальной динамики, несмотря на некоторые сложности, возникающие из-за большого объема получаемой информации, а может быть и благодаря этому, дает ключ к пониманию реальных механизмов атомно-молекулярного столкновения и его последствий на уровне, недоступном ранее для эксперимента и модельных расчетов. Предложенный метод применим к любым элементарным процессам, для которых известна или может быть предположена реальная

поверхность потенциальной энергии. Программа ДеДЭП является достаточно универсальной с некоторыми очевидными ограничениями. Одно из них связано с квазиклассическим подходом к элементарному процессу, а другое с необходимостью корректировки программы при использовании других способов задания поверхности потенциальной энергии.

Литература

1. «Исследования с молекулярными пучками». Сб. под ред. Д.Росса. Перевод с англ., М.: МИР, 1969, 440 с.
2. «Атомные и молекулярные процессы». Сб. под ред Д.Бейтса. Перевод с англ. М.: МИР, 1964, 777 с.
3. «Atom-molecule collision theory». Ed. R.Bernstein. Plenum Press. N-Y. 1979. 779 с.
4. «Atomic and molecular beam method». Ed. G.Scoles, Oxford Press, 1988.
5. «Potential energy surfaces». Adv. Chem.Phys. Ed. K.P.Lawlew. J.Wiley and sons. 1980. 610 с.
6. D.Clary. «Quantum dynamics of chemical reactions». Science, 2008, v. 321, 789-791.
7. А.В.Комолкин, Е.Э.Эльц, Компьютерные инструменты в образовании, 2004, №3, 5-14.
8. И.В.Лихачев, Н.К.Балабаев. Математическая биология и биоинформатика. 2007, т. 2, №1, 120-129.
9. Д.Банкер. В Сб. «Вычислительные методы в физике атомных и молекулярных столкновений». М.: МИР, 1974, стр.277.
10. Ch.Ottinger. In: «Selectivity in Chemical Reactions», Ed. J.C.Whitehead. pp. 427-455.
11. Азриель В.М., Акимов В.М., Русин Л.Ю. Рассеяние ионов Cs^+ при диссоциации $CsBr$ в скрещенных молекулярных пучках. Эксперимент. Химическая физика, 1990, т. 9, N 9, с. 1224-1230.
12. Азриель В.М., Акимов В.М., Грико Я., Русин Л.Ю. Рассеяние ионов Cs^+ при диссоциации $CsBr$ в скрещенных молекулярных пучках. Сравнение эксперимента с траекторной моделью. Химическая физика, 1990, т. 9, N 10, с. 1306-1310.
13. Азриель В.М., Акимов В.М., Грико Я., Русин Л.Ю. Динамика реакции образования атомных ионов при диссоциации молекул $CsBr$ в столкновениях с ксеноном. Химическая физика, 1990, т. 9, N 11, с. 1463-1470.
14. Азриель В.М., Акимов В.М., Грико Я., Русин Л.Ю. Траекторное моделирование элементарных процессов передачи поступательной энергии в столкновениях молекул $CsBr$ с атомами Хе. Химическая физика, 1990, т. 9, N 11, с. 1471-1479.
15. Русин Л.Ю. Динамика образования ионных пар, индуцированного столкновениями тяжелых частиц. Известия Академии наук, сер. Энергетика, 1997, N 1, с. 41-69.
16. Азриель В.М, Русин Л.Ю. Динамика прямой трехтельной рекомбинации ионов. Хим. Физика, 2008, т.27, №7, с.5-17.
17. Азриель В.М., Русин Л.Ю. Квазиклассическое траекторное моделирование трехтельной рекомбинации ионов Cs^+ и Br^- в присутствии атомов Кг, Хе и Нг. Физико-химическая кинетика в газовой динамике, 2006, т. 4, <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2006-10-23-002.pdf> (19 страниц).
18. Азриель В.М., Акимов В.М., Русин Л.Ю. Траекторное моделирование динамики столкновительной диссоциации двухатомных молекул в четырехатомных системах. Химическая физика, 2002, т. 21, N 4, с. 18-27.
19. Rusin L.Yu. Kinematic mechanism for the formation of two-body ionic products in collision-induced dissociation of cesium halides. J.Phys.Chem., 1995, v. 99, N 42, p. 15502-15508.
20. Азриель В.М., Русин Л.Ю. Динамика прямой трехтельной рекомбинации ионов. Химическая физика, 2008, т. 27, N 7, с. 5-18.