

# ДИНАМИКА РЕКОМБИНАЦИИ В СИСТЕМЕ $RCs^+ + Br^-$ , ГДЕ $R=Ar, Kr, Xe$ Азриель В.М.<sup>1</sup>, Русин Л.Ю.<sup>2</sup> Email: Azriel1143@scientifictext.ru

<sup>1</sup>Азриель Владимир Михайлович - доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;

<sup>2</sup>Русин Лев Юрьевич - доктор физико-математических наук,  
главный научный сотрудник,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе  
Российская Академия наук,  
г. Москва

**Аннотация:** приведены полученные методом траекторного моделирования важнейшие динамические характеристики ионной рекомбинации в газовой фазе, такие как функция возбуждения, распределения прицельных параметров и внутренней энергии образующейся молекулы. Показано влияние массы атома галогена на динамику взаимодействия. Обнаружены два различных преимущественных механизма химической реакции, зависящие от энергии столкновения реагентов. При небольших энергиях столкновения реализуется так называемый механизм «срыва», а с ростом энергии основным становится механизм «рикошета». Расчеты показывают инверсную заселенность уровней колебательной энергии образующейся молекулы, в то время как вращательная энергия соответствует равновесному распределению.

**Ключевые слова:** поверхность потенциальной энергии, вероятность рекомбинации, энергия столкновения, прицельный параметр, внутренняя энергия.

## RECOMBINATION DYNAMICS IN SYSTEM $RCs^+ + Br^-$ , WHERE $R=Ar, Kr, Xe$ Azriel V.M.<sup>1</sup>, Rusin L.Yu.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Azriel Vladimir Mikhailovich - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher;

<sup>2</sup>Rusin Lev Yur'evich - Doctor of Physical and Mathematical Sciences,  
principal researcher,

Federal state budgetary institution of science Institute of energy problems of chemical physics,  
Russian Academy of Sciences,  
Moscow

**Abstract:** the most important dynamic characteristics of an ionic recombination in a gas phase received by method of trajectory simulation are represented, such as excitation function, distribution of impact parameters and internal energy of the formed molecule. Influence of halogen atom mass on dynamics of interaction is shown. Two different primary mechanisms of chemical reaction depending on the collision energy of reagents are found. At small collision energies the so-called "break" mechanism is implemented, and with energy growth the mechanism of "ricochet" becomes the basic. Calculations show inverse population of vibrational energy levels of the formed molecule, while rotational energy corresponds to equilibrium distribution.

**Keywords:** potential energy surface, recombination probability, collision energy, impact parameter, internal energy.

УДК 539.196+531.662

### I. Введение

В статье представлены полученные методом траекторного моделирования результаты исследования динамики ионной рекомбинации вида  $RCs^+ + Br^- \rightarrow CsBr + R$ , где в качестве нейтральной частицы  $R$  выступают атомы аргона, криптона и ксенона. Изучение таких реакций при тепловых энергиях необходимо для более глубокого понимания атмосферных процессов, поведения низкотемпературной плазмы и др. Прямое экспериментальное исследование подобных систем связано с трудностями получения ионных пучков достаточной интенсивности и регистрации конечных продуктов. Надежные результаты о динамике взаимодействия могут быть получены методами математического моделирования при наличии, естественно, достоверной поверхности потенциальной энергии (ППЭ), управляющей взаимодействием участвующих в столкновении частиц. Для всех трех исследуемых систем построены ППЭ, обеспечивающие количественное совпадение результатов траекторного моделирования динамики обратной реакции столкновительно-индуцированной диссоциации (СИД) вида  $CsBr + R \rightarrow RCs^+ + Br^-$  с известными экспериментальными данными [1-3]. В силу принципа микроскопической обратимости [4, 5] эти ППЭ должны адекватно описывать и исследуемые нами процессы ионной рекомбинации.

### II. Технология расчетов

Поверхность потенциальной энергии была построена как аддитивная функция трех парных потенциалов, т.е. включала взаимодействие между ионами цезия и брома, а также два потенциала взаимодействия атома R с ионами Cs<sup>+</sup> и Br<sup>-</sup> [6]. Каждый из парных потенциалов был представлен в форме усеченного потенциала Ритгнера [7] и содержал экспоненциальную Борн-Майеровскую стенку отталкивания, индуктивный и ван-дер-ваальсовский члены. Потенциал ионной пары кроме указанных типов взаимодействий включал также кулоновский потенциал притяжения.

Движение участвующих во взаимодействии частиц описывалось системой дифференциальных уравнений первого порядка в форме Гамильтона. Расчеты проводились в диапазоне энергий столкновения от 0,1 эВ до 10 эВ.

В начале траектории расстояние между центром масс ионного комплекса и отрицательно заряженным ионом составляло 250 атомных единиц с тем, чтобы можно было пренебречь влиянием потенциала на относительное движение частиц в начале траектории. С точки зрения вычислительной процедуры это требование означает постоянство импульсов относительного движения сталкивающихся частиц на первых шагах интегрирования.

Ориентационные углы оси ионного комплекса относительно линии его сближения с отрицательным ионом разыгрывались методом Монте-Карло таким образом, чтобы все пространственные конфигурации столкновения были равновероятны.

Максимальное значение прицельного параметра отрицательно заряженного иона относительно центра масс ионного комплекса выбиралось относительно большим и равным 100,0 атомным единицам, т.к. при энергиях столкновения в десятые доли электрон-вольта рекомбинация происходит при близких к этой величине значениях.

Уравнения движения интегрировались методом Адамса 6-го порядка, начальные шаги для которого рассчитывались с помощью процедуры Рунге-Кутты.

Шаг интегрирования уравнений движения по времени выбирался равным 50 а.е., что обеспечивало сохранение полной энергии и импульса на всем протяжении траектории не хуже единицы в шестом значащем разряде.

Критерием окончания траектории, ведущей к образованию устойчивой молекулы, является условие, что расстояние между составляющими ее ионами не превышает 30 атомных единиц, полная энергия этой пары отрицательна, а расстояния от обоих ионов молекулы до третьего атома составляет более 250 атомных единиц, и соответствующие парные энергии положительны. В конце траектории в случае образования молекулы определяются ее колебательная и вращательная энергии.

Вероятности рекомбинации определяются как отношение числа «удачных» в смысле завершения процесса рекомбинации к полному числу просчитанных траекторий.

### III. Результаты и обсуждения

Важнейшей характеристикой исследуемых процессов является зависимость вероятности образования устойчивой молекулы как функции энергии столкновения ионного комплекса с ионом брома. Соответствующие кривые приведены на рисунке 1, из которого видно, что вероятность рекомбинации для всех трех систем резко уменьшается с ростом энергии столкновения. При энергиях выше 2 эВ рекомбинация практически не происходит, т.е. атом инертного газа не может унести количество энергии, достаточное для стабилизации молекулы. Причем с ростом массы эффективность атома в плане отбора энергии увеличивается.

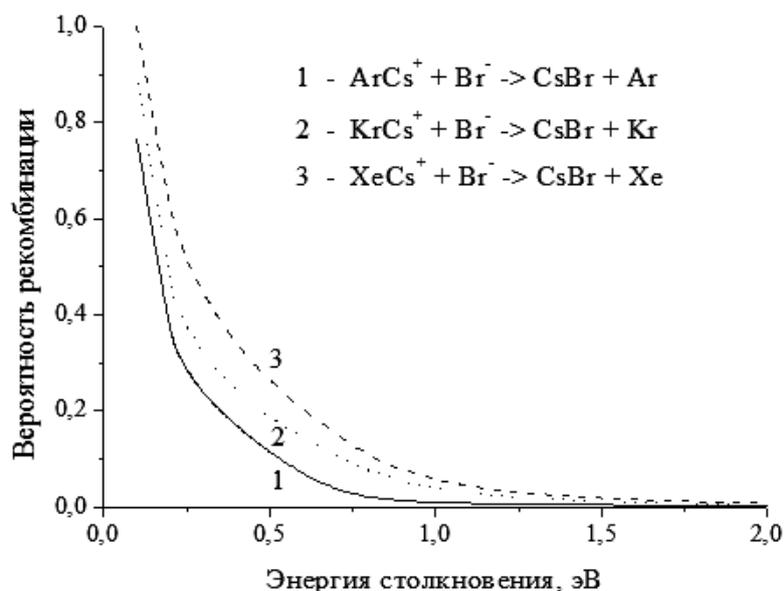


Рис. 1. Вероятность рекомбинации как функция энергии столкновения для процесса  $\text{RCs}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{CsBr} + \text{R}$ , где  $\text{R} = \text{Ar}, \text{Kr}$  и  $\text{Xe}$

Для понимания механизма взаимодействия необходимо исследовать зависимость вероятности рекомбинации от прицельного параметра иона брома относительно центра масс ионного комплекса. Эти зависимости для энергии столкновения 0,2 эВ показаны на рисунке 2. Более эффективный в плане рекомбинации атом Xe обеспечивает и более широкий диапазон реализуемых прицельных параметров, от нуля до 85 а.е.. Для криптона максимальные значения прицельных параметров составляют уже 75 а.е., а для аргона – еще меньше. Однако для всех трех реакций наиболее эффективными оказываются близкие к максимальным значения прицельных параметров. Это позволяет предположить, что при небольших энергиях столкновения преимущественный механизм взаимодействия соответствует образованию новой связи между ионами цезия и брома на значительном расстоянии одновременно с разрывом связи иона цезия с атомом инертного газа. Такой механизм предполагает отсутствие столкновения брома с нейтральным атомом, и объясняет небольшую энергию разлета образовавшейся молекулы и атома инертного газа.

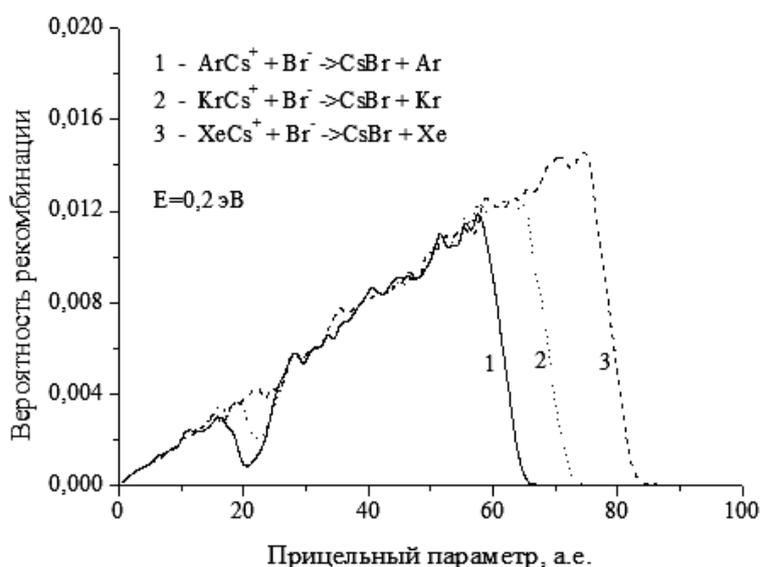


Рис. 2. Зависимости вероятности протекания реакции  $\text{RCs}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{CsBr} + \text{R}$ , где  $\text{R} = \text{Ar}, \text{Kr}$  и  $\text{Xe}$ , от величины прицельного параметра иона брома относительно центра масс ионного комплекса  $\text{RCs}^+$  при энергии столкновения 0,2 эВ

С ростом энергии столкновения диапазон возможных прицельных параметров значительно сокращается, что хорошо видно на рисунке 3 для процесса  $\text{ArCs}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{CsBr} + \text{Ar}$ . Так, при энергии 0,2

эВ рекомбинация происходит в диапазоне прицельных параметров от 0 до 65 а.е.. При увеличении энергии до 1,0 эВ этот диапазон составляет уже от 0 до 20 а.е., а при энергии 5,0 эВ все реализующиеся прицельные параметры лежат в диапазоне от 0 до 10 а.е. Этот результат можно объяснить изменением преимущественного механизма взаимодействия с ростом энергии столкновения. То есть, при больших энергиях столкновения для стабилизации молекулы отлетающий атом должен забрать значительное количество энергии, что возможно только при небольших прицельных параметрах, когда налетающий ион брома выбивает атом из ионного комплекса.

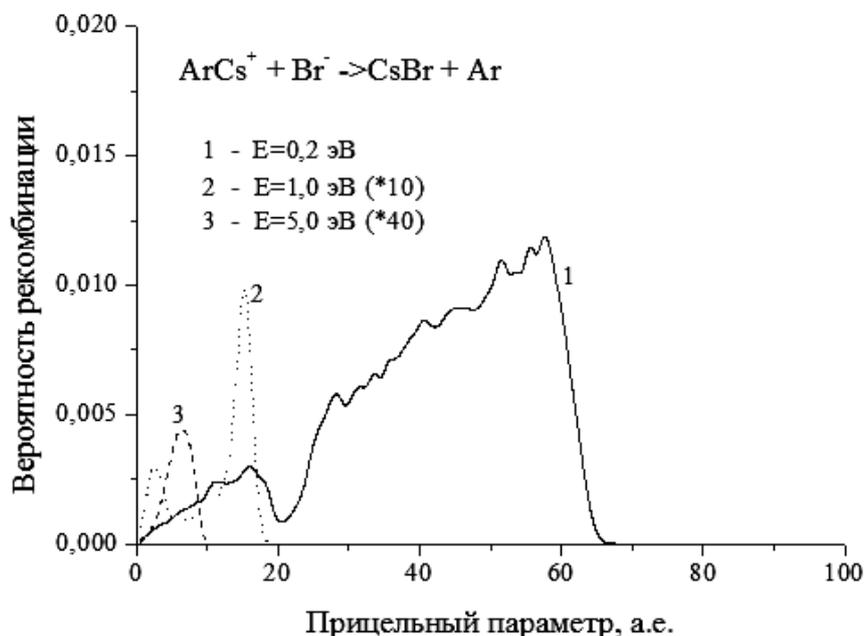


Рис. 3. Зависимости вероятности протекания реакции  $\text{ArCs}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{CsBr} + \text{Ar}$  от величины прицельного параметра иона брома относительно центра масс ионного комплекса при различных значениях энергии столкновения

Однако при всех значениях энергии столкновения происходит не глубокая стабилизация молекулы. В подавляющем большинстве просчитанных траекторий, ведущих к рекомбинации, молекулы обладают высокой, приближающейся к энергии связи в молекуле, внутренней энергией. При этом колебательная энергия составляет значительно более половины внутренней энергии молекулы, и, кроме того, имеет инверсное распределение, когда большая часть молекул обладают колебательной энергией, значительно превышающей половину энергии диссоциации молекулы CsBr. Вращательная энергия имеет близкое к равновесному распределение и составляет лишь небольшую долю внутренней энергии молекулы. Для всех исследованных систем распределения колебательной и вращательной энергий образующихся молекул качественно идентичны и в качестве примера для взаимодействия  $\text{XeCs}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{CsBr} + \text{Xe}$  при энергии столкновения 1,0 эВ приведены на рисунке 4.

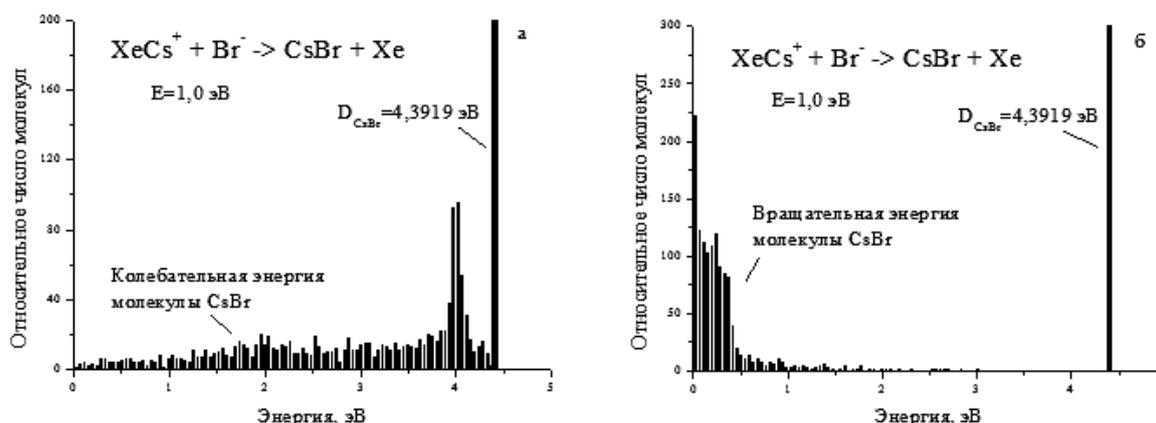


Рис. 4. Распределения колебательной (а) и вращательной (б) энергии образующейся молекулы CsBr при взаимодействии  $\text{XeCs}^+ + \text{Br}^-$  для энергии столкновения 1,0 эВ

### *Список литературы / References*

1. *Parks E.K., Pobo L.G., Wexler S.* // J. Chem. Phys., 1984. V. 80. P. 5003-5022.
2. *Азриель В.М., Акимов В.М., Русин Л.Ю.* // Хим. Физика, 1990. Т. 9. С. 1224-1230.
3. *Азриель В.М., Акимов В.М., Грико Я., Русин Л.Ю.* // Хим. физика, 1990. Т. 9. С. 1306-1310.
4. *Лайт Дж., Росс Дж., Шулер К.* Сечения реакций, константы скорости и микроскопическая обратимость. // Кинетические процессы в газах и плазме. М.: Атомиздат, 1972. С. 241.
5. *Фейнман, Лейнон, Сэндс.* Фейнмановские Лекции по Физике. Т. 4. Кинетика. Теплота. Звук. М.: Мир, 1967. 261 с.
6. *Азриель В.М., Русин Л.Ю.* // Хим. физика, 2008. Т. 27. С. 5-17.
7. *Rittner E.S.* // J. Chem. Phys., 1951. V. 19. P. 1030-1035.