

**ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ РЕАГЕНТОВ НА ДИНАМИКУ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ CsCl+RbJ**
Азриель В.М.¹, Акимов В.М.², Русин Л.Ю.³ Email: Azriel1144@scientifictext.ru

¹Азриель Владимир Михайлович - доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;

²Акимов Вячеслав Михайлович - кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник;

³Русин 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: в статье рассматриваются некоторые особенности динамики столкновительно-индуцированной диссоциации для взаимодействия двух молекул с ионной связью при изменении внутренней энергии каждой из молекул реагентов. Проанализирована эффективность отдельно колебательного или вращательного возбуждения молекул по сравнению с адекватным изменением энергии столкновения для каждого из реализующихся каналов взаимодействия. Получены количественные оценки влияния внутренней энергии молекул реагентов на сечения различных каналов и характер угловых распределений продуктов взаимодействия, что определяет преимущественные механизмы взаимодействия в многоканальном процессе.

Ключевые слова: столкновительно-индуцированная диссоциация, внутренняя энергия, энергия столкновения, угловые распределения.

**INFLUENCE OF INTERNAL ENERGY OF REAGENTS ON DYNAMICS OF
INTERACTION IN SYSTEM CsCl+RbJ**
Azriel V.M.¹, Akimov V.M.², Rusin L. Yu.³

¹Azriel Vladimir Mikhailovich - Doctor of physical and mathematical sciences, Leading Researcher;

²Akimov Vyacheslav Mikhailovich – Candidate of chemical sciences, Leading Researcher;

³Rusin 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

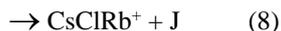
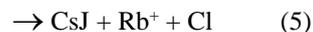
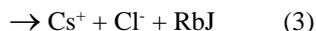
Abstract: in article some features of dynamics of collision-induced dissociation for interaction of two molecules with ionic bond at change of internal energy of each of reacting molecules are considered. The efficiency of separately vibrational or rotational excitation of molecules in comparison with adequate change of collision energy for each of the implemented channels of interaction is analyzed. Quantitative estimates of influence of internal energy of reacting molecules on cross sections of various channels and character of angular distributions of products of interaction are received that defines primary mechanisms of interaction in multichannel process.

Keywords: collision-induced dissociation, internal energy, collision energy, angular distributions.

УДК 539.196+544.435.2

Одной из наиболее важных проблем динамики элементарных процессов является определение роли внутренней энергии реагентов (см., например [1-12]). Некоторые результаты экспериментального и теоретического исследования этого вопроса в процессах столкновительно-индуцированной диссоциации (СИД) для трехатомных систем (столкновения атома с двухатомной молекулой) приведены в работах [13-15]. В этих работах показано, что роль внутренней энергии молекулы реагента значительна только при небольших, близких к порогу диссоциации энергиях столкновения. Также было обнаружено, что для этих систем не существует сколько-нибудь заметного разделения внутренних степеней свободы по эффективности воздействия и сечение процесса определяется суммарной внутренней энергией молекул реагентов. Это свидетельствует о практической равноценности колебательного и вращательного возбуждения в рассматриваемых процессах СИД для трехатомных систем. Для ряда этих систем расчет показал, что поступательная энергия более эффективна для роста сечения, чем внутреннее возбуждение молекул реагентов.

Аналогичные расчеты методом квазиклассических траекторий выполнены для четырехатомной системы CsCl + RbJ, взаимодействие в которой может протекать по следующим 12 каналам, включающим образование как ионных, так и нейтральных продуктов [16-19]:



Очевидно, что преобладающим по сечению каналом в этой схеме будет канал (1), включающий упругие и неупругие взаимодействия, поскольку каналы, в которых происходят химические превращения, реализуются лишь в определенных и достаточно узких диапазонах прицельных параметров, взаимных ориентаций реагентов и т.д. Нейтральные продукты образуются также в канале (7) (обменная реакция) и канале (12) образования четырехатомного комплекса, стабилизируемого вращением. В каналах (2)-(6) и (8)-(11) происходит образование ионных продуктов. При этом каналы (2)-(4) соответствуют столкновительно-индуцированной диссоциации (СИД) одной или обеих молекул реагентов, а в каналах (5) и (6) диссоциация обеих исходных молекул происходит одновременно с образованием новой молекулы. В каналах (8)-(11) образуются два конечных продукта – атомный ион и трехатомный ионный комплекс.

Расчеты выполнялись для относительных энергий столкновения 4,0 эВ (немного меньше энергии связи в каждой из молекул) и 17,0 эВ (заметно выше суммарной энергии связи в обеих молекулах). Розыгрыш начальных внутренних состояний молекул реагентов при температурах сопел источников пучков 1000К, что соответствует условиям эксперимента в скрещенных молекулярных пучках, показывает, что реально максимально достижимые значения колебательных (V) и вращательных (J) квантовых чисел (разыгрывались случайным методом на основе известных квантовых распределений) составляют:

$$V_{\max}^{\text{CsCl}} = 20, \quad J_{\max}^{\text{CsCl}} = 300, \quad V_{\max}^{\text{RbJ}} = 30, \quad J_{\max}^{\text{RbJ}} = 400$$

Значения V и J молекул реагентов фиксировались поочередно в начале и в конце указанных диапазонов таким образом, что в обоих случаях суммарная внутренняя энергия обеих молекул была примерно одинаковой. Это позволило при одинаковой полной энергии системы выявить преимущественное влияние колебательного или вращательного возбуждения каждого из партнеров столкновения на сечения различных каналов взаимодействия.

Расчеты показывают, что при энергии столкновения 4,0 эВ и невысоком внутреннем возбуждении реагентов (внутренняя энергия ~ 0,13 эВ) колебательное возбуждение оказывается заметно более существенным по сравнению с вращением молекул для всех реализующихся при этой энергии каналов, в то время как для энергии 17,0 эВ столь не высокая внутренняя энергия не оказывает существенного влияния на сечения. При высоких начальных значениях V и J, соответствующих внутренней энергии 1,5 эВ, эта тенденция еще заметнее при энергии столкновения 4,0 эВ для каналов (4)-(11), в то время как для канала (3) предпочтительнее оказывается вращение любой из молекул реагентов. Для энергии столкновения 17,0 эВ явно более чувствительными к высокому колебательному возбуждению оказываются каналы (3) и (6), остальные каналы не обнаруживают преимущественного роста сечения в соответствии с возбуждением колебательных или вращательных степеней свободы партнеров столкновения.

Таким образом, четырехатомная система показывает более сложную зависимость сечения отдельных каналов от внутренней энергии молекул реагентов по сравнению с трехатомными системами, причем роль колебательных и вращательных степеней свободы для разных каналов неодинакова. Для более подробного исследования влияния внутренней энергии реагентов на динамику взаимодействия в системе CsCl + RbJ траекторные расчеты были выполнены для энергий столкновения 4,0 эВ, 6,0 эВ, 13,0 эВ и 25,0 эВ при различных температурах выходной щели источников молекулярных пучков. Значения температур составляли 1000К, а также 300К и 3000К каждого источника пучка в отдельности, и, кроме того, расчеты

были выполнены для случая, когда температуры выходных щелей обоих источников пучков равны 1000К, но с добавкой 0,172341 эВ к относительной энергии столкновения, что соответствует увеличению температуры пучка на 2000К.

Обнаружено, что сечения всех каналов значительно более чувствительны к внутреннему возбуждению молекул реагентов, чем к адекватному изменению энергии столкновения, причем эта зависимость проявляется в большей степени при близких к порогу энергиях столкновения. С ростом энергии столкновения влияние внутреннего возбуждения реагентов заметно уменьшается.

Рассмотрим подробнее особенности взаимодействия отдельных групп каналов. Сечения каналов (2)-(6) уменьшаются при понижении любой из температур источников пучков молекул реагентов и растут при их увеличении. При этом сечение канала (3) увеличивается в большей степени с ростом внутренней энергии молекул CsCl, а сечения остальных каналов этой группы – при увеличении внутренней энергии молекул RbJ.

Угловые распределения продуктов канала (2) в системе центра масс характеризуются рассеянием всех образующихся ионов в широкий диапазон углов с некоторым преимуществом в переднюю полусферу (соответствует начальному вектору скорости молекул CsCl) для ионов Cs⁺ и J, и в заднюю полусферу для ионов Rb⁺ и Cl⁻ соответственно. С ростом внутренней энергии исходных молекул несколько усиливается указанная поляризация продуктов взаимодействия, однако принципиально картина рассеяния не меняется, что предполагает многообразие возможных конфигураций столкновения при энергиях, достаточных для диссоциации на ионы обеих молекул.

Расчеты показывают высокую степень внутреннего возбуждения молекулы снаряда (сохраняется в результате реакции) в каналах (3) и (4), причем при всех значениях энергии столкновения важнейшую роль играет её внутренняя энергия до столкновения. В качестве примера на рисунке 1 приведены распределения конечной колебательной энергии молекул RbJ (и соответствующие температуры T_{кон.}) в канале (3) для энергий столкновения 6,0 эВ и 13,0 эВ при начальных распределениях внутренней энергии этих молекул, соответствующих температурам T_{нач.}=300К, 1000К и 3000К. Интересно отметить, что при энергии столкновения 6,0 эВ для всех начальных внутренних состояний молекул RbJ на внутреннюю степень свободы в ходе столкновения передается приблизительно одинаковая дополнительная энергия, что находит отражение в близких значениях разностей начальных и конечных температур. Любопытно также, что конечное распределение колебательной энергии молекул RbJ при T_{нач.}=3000К и E_{отн.}=6,0 эВ оказывается весьма близким к аналогичному распределению при T_{нач.}=300К и значительно более высокой энергии столкновения, равной 13,0 эВ.

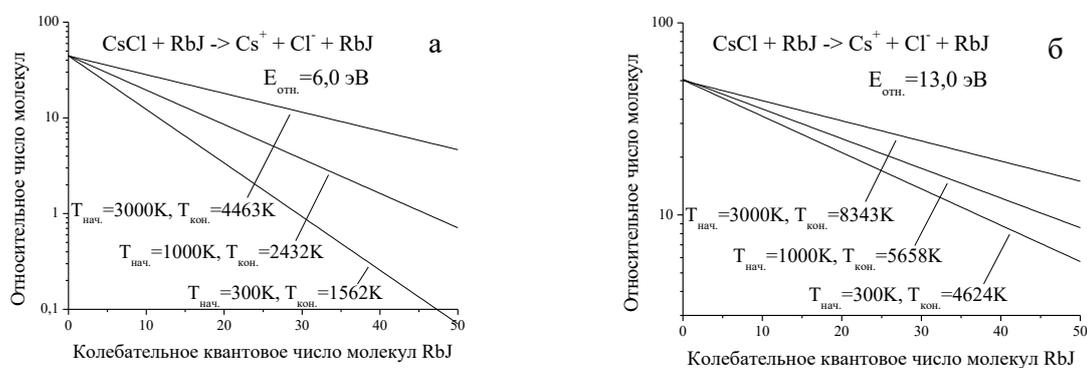


Рис. 1. Распределения конечных колебательных квантовых чисел молекул RbJ в канале (3) при начальных распределениях внутренней энергии молекул RbJ, соответствующих температурам 300К, 1000К и 3000К для энергий столкновения 6,0 эВ (а) и 13,0 эВ (б)

Отмеченные для канала (3) закономерности изменения в ходе траектории внутреннего состояния молекулы снаряда сохраняются в полной мере и для симметричного канала (4), однако здесь температуры распределений внутренней энергии в конце траектории выступающей в качестве снаряда молекулы CsCl заметно выше при тех же значениях начальной температуры и энергии столкновения (см. рисунок 2).

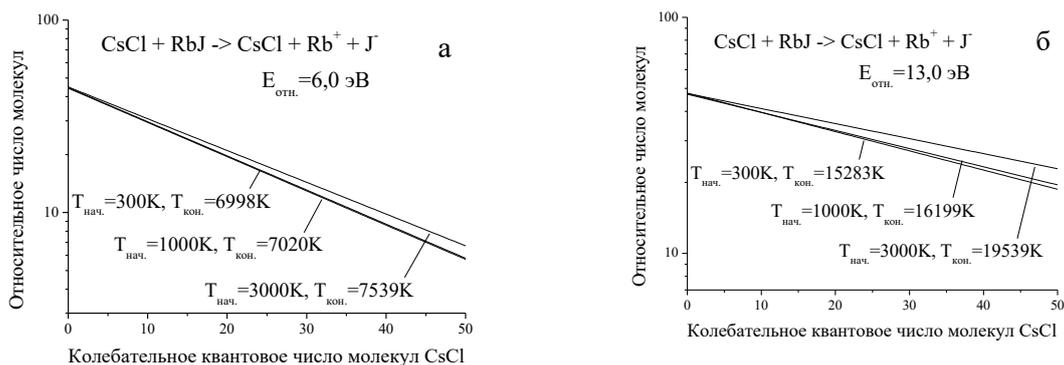


Рис. 2. Распределения конечных колебательных квантовых чисел молекул CsCl в канале (4) при начальных распределениях внутренней энергии молекул CsCl, соответствующих температурам 300К и 3000К для энергий столкновения 6,0 эВ (а) и 13,0 эВ (б)

Угловые распределения продуктов заметно меняются в зависимости от начальной внутренней энергии молекул реагентов. При энергии столкновения 4,0 эВ угловые распределения продуктов канала (3) оказываются сильно поляризованными для температуры источника пучка молекул CsCl, равной 3000К, в то время как при аналогичном увеличении температуры источника пучка молекул RbJ ни один из трех продуктов этого канала не показывает явного преимущественного направления рассеяния. В качестве примера на рисунке 3 приведены угловые распределения молекул RbJ после столкновения.

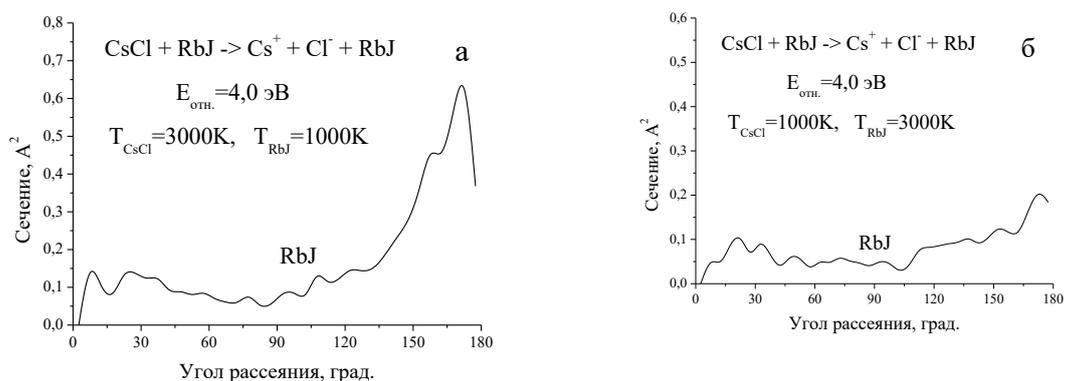


Рис. 3. Угловые распределения молекул RbJ в канале (3) при увеличенных до 3000К температурах источников пучков молекул CsCl (а) и RbJ (б) и энергии столкновения 4,0 эВ

Сечения каналов (5) и (6) увеличиваются с ростом температур источников пучков каждой из молекул реагентов, однако характер функций возбуждения и распределения прицельных параметров мало чувствительны к температурам источников пучков реагентов во всем диапазоне просчитанных энергий столкновения.

На рисунке 4 показаны распределения колебательной энергии молекул CsJ в канале (5) при распределениях внутренней энергии реагентов, соответствующих температурам 300К, 1000К и 3000К для энергий столкновения 6,0 эВ и 13,0 эВ. Видно, что при $E_{отн.}=6,0$ эВ изменение внутренней энергии каждой из молекул реагентов оказывает приблизительно одинаковое влияние на конечное состояние молекул CsJ. При повышении энергии столкновения до 13,0 эВ внутренняя энергия молекул CsJ оказывается весьма высокой, при этом начальное состояние молекул CsCl не оказывает явного влияния на эту энергию, в то время как более высокое внутреннее возбуждение молекул RbJ приводит к образованию молекул CsJ также с более высокой внутренней энергией.

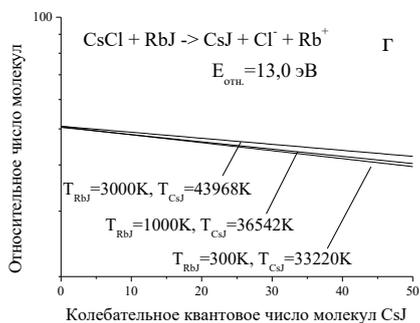
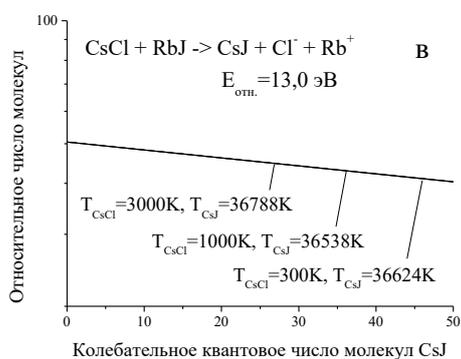
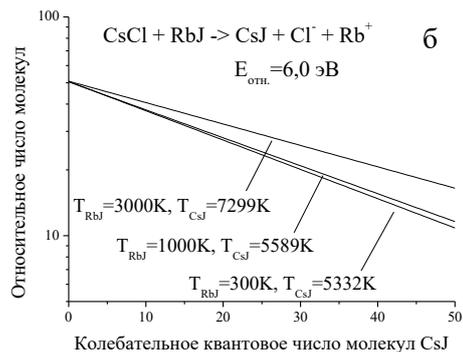
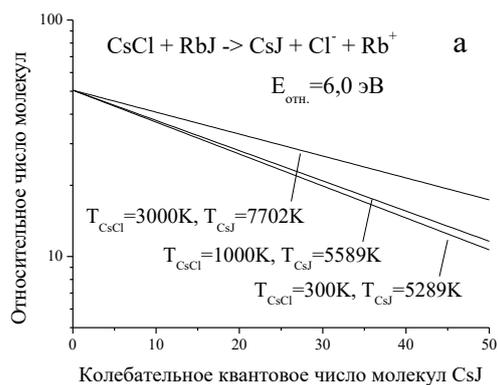


Рис. 4. Распределения конечных колебательных квантовых чисел молекул CsJ в канале (5) при начальных распределениях внутренней энергии молекул CsCl (а, в) и RbJ (б, г), соответствующих температурам 300K, 1000K и 3000K для энергий столкновения 6,0 эВ (а, б) и 13,0 эВ (в, г)

Для канала (б) мы имеем качественно идентичную зависимость распределения внутренней энергии образующихся в нем молекул RbCl от начальных состояний реагентов. Однако, температуры этих распределений при $E_{\text{отн.}}=6,0 \text{ эВ}$ существенно выше аналогичных значений в канале (5), а при дальнейшем увеличении энергии столкновения распределение колебательной энергии молекул RbCl становится инверсным.

Угловые распределения продуктов канала (б) не зависят от внутренней энергии молекул-реагентов и при всех комбинациях температур источников пучков характеризуются рассеянием ионов Cs^+ вперед, J^- - назад, а образовавшиеся молекулы RbCl при небольших энергиях столкновения рассеиваются в широкий диапазон углов с заметным усилением рассеяния в заднюю полусферу при увеличении энергии столкновения. Иначе обстоит дело с каналом (5). Здесь при энергии столкновения 4,0 эВ и температуре источника пучка молекул CsCl, равной 3000K, все три продукта рассеиваются в широкий диапазон углов от 0 до 180°. В то же время при аналогичном увеличении температуры источника пучка молекул RbJ угловые распределения всех продуктов, а в особенности ионов Cl^- , становятся сильно поляризованы и соответствуют явному преимущественному рассеянию ионов Cl^- вперед, а молекул CsJ и ионов Rb^+ - назад. Угловые распределения ионов Cl^- для этих двух случаев приведены на рисунке 5.

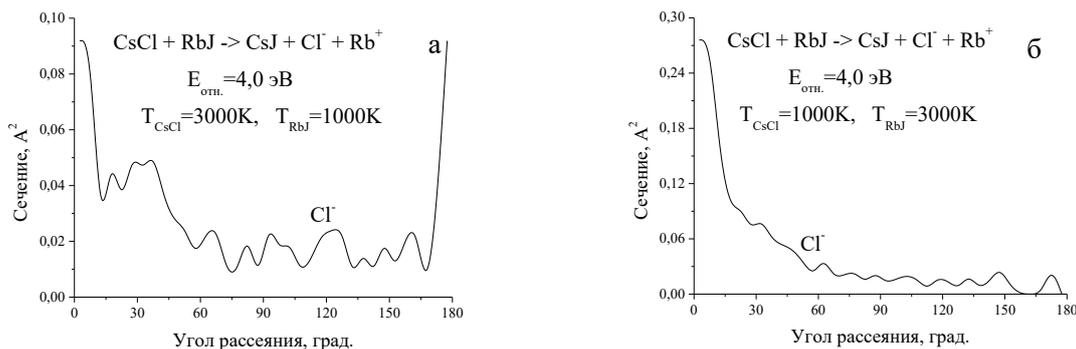


Рис. 5. Угловые распределения ионов Cl^- в канале (5) при увеличенных до 3000K температурах источников пучков молекул $CsCl$ (а) и RbJ (б)

Функция возбуждения канала (7) имеет максимум при энергии столкновения 3,3 эВ, т.е. при выбранных в расчетах значениях энергий любое их увеличение приводит к уменьшению сечения. Однако при всех энергиях столкновения увеличение внутренней энергии любой из молекул реагентов вызывало рост сечения этого канала, причем более эффективным оказалось возбуждение RbJ . Так, при $E_{отн.}=4,0$ эВ повышение T_{CsCl} с 1000K до 3000K привело к росту сечения на 10,6%, в то время как аналогичное увеличение T_{RbJ} вызвало рост сечения на 26,1%. При увеличении энергии столкновения до 6,0 эВ различие в эффективностях начального возбуждения молекул реагентов становятся еще более заметными и соответствующие цифры роста сечения составляют 7,5% и 28,7%.

Расчеты показывают, что угловые распределения продуктов этого канала также весьма чувствительны к изменению внутренней энергии молекул реагентов. При энергии столкновения 4,0 эВ и равновесных распределениях внутренней энергии реагентов для температур источников обоих пучков 1000K диаграммы угловых распределений продуктов в системе центра масс характеризуются симметричным рассеянием как в переднюю, так и в заднюю полусферы. Снижение температуры источника пучка молекул $CsCl$ до 300K увеличивает долю молекул CsJ , рассеянных в переднюю полусферу, в то время как аналогичное уменьшение температуры источника пучка молекул RbJ меняет преимущественное направление рассеяния продуктов реакции на противоположное. Соответствующие диаграммы угловых распределений молекул CsJ приведены на рисунке 6.

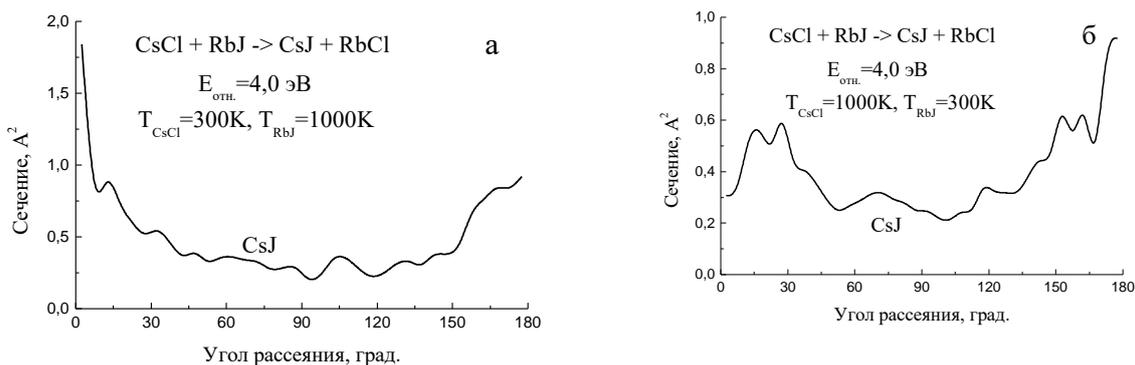


Рис. 6. Угловые распределения молекул CsJ в канале (7) при пониженных до 300K температурах источников пучков $CsCl$ (а) и RbJ (б)

Обнаружено, что сечение канала (8) сильно зависит от внутренней энергии обоих реагентов. Так, при относительной энергии столкновения 4,0 эВ сечение увеличивается на треть при снижении температуры источника пучка молекул $CsCl$ с 1000K до 300K и более чем в два раза при увеличении температуры источника пучка RbJ с 1000K до 3000K. В обоих случаях внутренняя энергия молекул $CsCl$ соответствует более низкой температуре, чем молекул RbJ . С ростом энергии столкновения цифры эти уменьшаются, но

выявленные зависимости сохраняются. Интересно, что сечение симметричного канала (10) при аналогичных изменениях температур пучков исходных молекул меняется менее чем на 10%.

Сечения процессов (9) и (11) образования отрицательно заряженных ионных комплексов обнаруживают зависимость от температур источников пучков реагентов лишь при низких энергиях столкновения, причем снижение любой из температур приводит к уменьшению сечений, а рост температур – к их увеличению.

Характер угловых распределений продуктов в каналах (8)-(11) не чувствителен к изменению внутренней энергии молекул реагентов и соответствует рассеянию образующегося трехатомного комплекса вперед в канале (8) и назад в остальных трех каналах.

Сечение канала (12) образования четырехатомного комплекса увеличивается при понижении температур каждого из источников пучков молекул реагентов и уменьшается при их росте. При этом несколько большее влияние оказывает изменение внутренней энергии молекул CsCl.

Список литературы / References

1. *Levine R.D., Jortner J.* Molecular energy transfer. John Wiley&Sons. Inc. NY, 1976. 356 p.
2. *Goldberger M.L., Watson K.M.* Collision theory. John Wiley&Sons. Inc. NY, 1964. 919 p.
3. *Mott N.F.* On the theory of excitation by collisions with heavy particles. // Proc. Cambridge Philos. Soc., 1931. V. 27. P. 553-560.
4. *Thompson D.L.* Quasiclassical trajectory studies of reactive energy transfer. // Acc. Chem. Res., 1976. V.9, P.338-344.
5. *Yardley J.T.* Introduction to molecular energy transfer. Academic Press, NY, 1975, 308 p.
6. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Резников А.И., Уманский С.Я.* Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1976. 192 с.
7. *Levine R.D., Manz J.* The effect of reagent vibrational excitation on chemical reaction rates: an information theoretic analysis. // J. Chem. Phys., 1975. V. 63. P. 4280-4303.
8. *De Presto A.E., Rabitz H.* Vibrational and rotational collision processes. // Adv. Chem. Phys., 1980. V. 42, P. 271-304.
9. *Ioup J.W., Russek A.* Vibrational-rotational excitation in atom-diatom molecule collisions. // Phys. Rev. A, 1973. V. 8. № 6. P. 2898-2914.
10. *Secrest D.* Theory of rotational and vibrational energy transfer in molecules. // Annu. Rev. Phys. Chem., 1973, V.24, P.379-406.
11. *Stevens B.* Collisional activation in gases. Pergamon, Oxford, UK, 1967, 236 p.
12. *Amme R.C.* Vibrational and rotational excitation in gaseous collisions. // Adv. Chem. Phys., 1975, V.28, P.171-265.
13. *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. // Хим. Физика, 1990. Т. 9. № 11. С. 1471-1479.
14. *Tully F.P., Lee Y.T., Berry R.S.* Crossed molecular beam study of collision-induced dissociation of alkali halides. // Chem. Phys. Lett., 1971. V. 9. P. 80-84.
15. *Смехов Г.Д., Лосев С.А.* О роли колебательного и вращательного возбуждения в процессе диссоциации двухатомных молекул. // Теоретическая и экспериментальная химия, 1979. Т. 15. № 5. С. 492-497.
16. *Азриель В.М., Акимов В.М., Русин Л.Ю.* Функции возбуждения основных каналов ионной диссоциации при столкновении двухатомных молекул с ионной связью. CsCl + RbJ. // Хим. Физика, 1996. Т. 15. № 3. С. 3-19.
17. *Akimov V.M., Azriel V.M., Rusin L.Yu., Sevryuk M.B.* Excitation functions of cation formation in collisions of diatomic molecules with an ionic bond: CsCl + RbJ. // J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1996. V. 92. P. 1683-1688.
18. *Азриель В.М., Акимов В.М., Русин Л.Ю.* Траекторное моделирование динамики столкновительной диссоциации двухатомных молекул в 4-атомных системах. // Хим. Физика, 2002. Т. 21. № 4. С. 18-27.
19. *Азриель В.М., Акимов В.М., Русин Л.Ю.* Траекторное моделирование динамики образования ионных пар при столкновительной диссоциации двухатомных молекул. // Отчет в ЦИТиС. М.: ИНЭП ХФ РАН, 2008, 40 с. Инвентарный номер 02200803601.