

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 537.568+544.432.3+549.451

ДИНАМИКА ПРЯМОЙ ТРЕХТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ ИОНОВ
ЦЕЗИЯ И ФТОРА, А ТАКЖЕ ЦЕЗИЯ И ЙОДА В ПРИСУТСТВИИ
АТОМА КРИПТОНА

© 2022 г. В. М. Азриель¹, В. М. Акимов¹, Е. В. Ермолова¹, Д. Б. Кабанов¹,
Л. И. Колесникова¹, Л. Ю. Русин^{1*}, М. Б. Севрюк¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия

*E-mail: rusin@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 28.02.2022;
после доработки 16.03.2022;
принята в печать 21.03.2022

В рамках метода квазиклассических траекторий с использованием полуэмпирических диабатических поверхностей потенциальной энергии исследована статистическая динамика двух реакций прямой трехтельной рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{X}^- + \text{Kr} \rightarrow \text{CsX} + \text{Kr}$ ($\text{X}^- = \text{F}^-, \text{I}^-$) с нецентральными соударениями ионов. Энергии столкновения изменяются между 1 и 10 эВ, а так называемый параметр запаздывания, характеризующий задержку в прибытии атома криптона относительно момента времени, когда расстояние между рекомбинирующими ионами цезия и галогена достигает минимума, равен 0 или 0.2. Найдены функции возбуждения рекомбинации, функции прозрачности, распределения колебательной энергии продукта CsX (которые оказываются сильно неравновесными) и распределения вращательной энергии CsX (которые являются почти равновесными). Сравнение с результатами расчетов для реакций $\text{Cs}^+ + \text{X}^- + \text{Ar}$ и $\text{Cs}^+ + \text{X}^- + \text{Xe}$, опубликованными ранее, показывает, что в целом, для обеих рекомбинирующих пар ионов $\text{Cs}^+ + \text{F}^-$ и $\text{Cs}^+ + \text{I}^-$, чем тяжелее третье тело, тем оно эффективнее как акцептор избыточной энергии ионной пары.

Ключевые слова: статистическая динамика элементарных процессов, прямая трехтельная рекомбинация ионов, траекторное моделирование, катион цезия, анионы фтора и йода, криптон.

DOI: 10.31857/S0207401X22120020

1. ВВЕДЕНИЕ

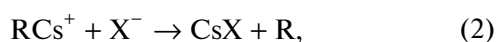
Реакции рекомбинации атомов, ионов или радикалов и обратные реакции столкновительно-индуцированной диссоциации (СИД) представляют собой два класса процессов, ключевых для описания очень многих высокотемпературных газовых и плазменных сред как естественного, так и искусственного происхождения. Например, из 196 реакций, определенных как важные для химии горения в работе [1], около половины являются реакциями рекомбинации или СИД [2, 3]. Примерами недавних исследований влияния рекомбинационных процессов на скорость горения и структуру пламен могут служить статьи [4, 5]. Реакции рекомбинации и СИД во многом ответственны за концентрацию ионов в плазменных средах, в особенности в плазме электроотрицательных газов (частицы которых способны захватывать свободные электроны и превращаться в устойчивые отрицательные ионы) [6, 7], а процессы трехтельной рекомбинации активных центров приводят к квадратичному обрыву цепных превращений [8–10] (недавние исследования в

этой области обсуждаются, например, в обзоре [11]). Рекомбинация ионов в низкотемпературной плазме (НТП) играет существенную роль в решении различных практически важных задач, например, в технологиях получения новых материалов или в обработке поверхностей твердых тел с целью придания им необходимых свойств [12]. Реакции атом-атомной и ион-ионной рекомбинации в атмосфере Земли и других планет рассматривались, например, в недавних статьях [13–15]. Трехтельная ион-ионная рекомбинация является одним из наиболее важных процессов в кинетике активных сред эксимерных лазеров на моногалогенидах инертных газов [16–18].

Начиная с середины 2000-х годов, в лаборатории динамики элементарных процессов Института энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН (одно из подразделений ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН с 2019 г.) проводятся систематические исследования динамики прямой трехтельной рекомбинации однозарядных тяжелых ионов

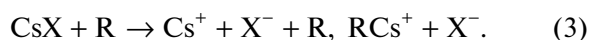


где X^- — ион галогена F^- , Br^- или I^- , а R — атом инертного газа Ar , Kr , Xe или ртути Hg , уносящий избыточную энергию рекомбинирующей ионной пары $\text{Cs}^+ + \text{X}^-$ [19–34]. Какие-либо методы для экспериментального определения динамических характеристик прямой трехтельной рекомбинации в настоящее время отсутствуют, главным образом потому, что экспериментально осуществить пересечение трех достаточно интенсивных пучков или двух пучков и плотной газовой мишени чрезвычайно сложно. Кроме того, неясно, как различить продукты трехтельных столкновений и попарного рассеяния частиц, в частности (если речь идет о рекомбинации (1)), продукты бимолекулярной рекомбинации



которая также изучалась в лаборатории динамики элементарных процессов [32, 35]. Наконец, очень большую трудность представляет идентификация возбужденных парных комплексов и возбужденных продуктов трехтельной рекомбинации, равно как и учет значительного числа побочных реакций, протекающих в разрядах, особенно в электроотрицательных газах [6]. Поэтому единственным путем исследования динамики реакций прямой трехтельной рекомбинации является квантовомеханическое, полуклассическое или квазиклассическое моделирование (а также, в ряде случаев, использование импульсных моделей).

Реакции (1) и (2) в работах [19–28, 30–34] изучались в рамках метода квазиклассических траекторий на полуэмпирических адиабатических поверхностях потенциальной энергии (ППЭ). Адекватность этих ППЭ подтверждается тем, что они обеспечивают, опять-таки при квазиклассическом траекторном моделировании, количественное воспроизведение многих динамических характеристик (полученных в экспериментах со скрещенными молекулярными пучками) обратных реакций СИД



Как вытекает из принципа микроскопической обратимости, реакции рекомбинации (1), (2) и реакции СИД (3) управляются одними и теми же ППЭ. Отметим, что канал СИД $\text{CsX} + \text{R} \rightarrow \text{RX}^- + \text{Cs}^+$ наблюдался в экспериментах со скрещенными молекулярными пучками только для системы $\text{CsI} + \text{Xe}$ [36, 37]. В статьях [29, 35] были предложены импульсные модели реакций (1) и (2). В работах [19–32, 35] в качестве иона галогена X^- рассматривался только ион брома Br^- . В недавних статьях [33, 34] исследовалась динамика четырех реакций (1) с $\text{X}^- = \text{F}^-$, I^- и $\text{R} = \text{Ar}$, Xe .

При моделировании элементарного процесса методом квазиклассических траекторий каждая траектория задается определенными значениями кинематических параметров, составляющих набор начальных условий. Обычно некоторые из этих параметров (например, энергии столкновения) в рамках данного расчета полагаются фиксированными, в то время как другие параметры разыгрываются случайным образом с усреднением различных величин, вычисляемых в конце интегрирования траектории. Такой подход Монте-Карло позволяет изучать *статистическую* динамику процесса и найти его основные динамические характеристики (результаты усреднений), которые можно сравнить с экспериментальными данными (если последние доступны) и оценить адекватность используемой ППЭ. С другой стороны, при исследовании *детальной* динамики процесса усреднение по траекториям отсутствует (или же сведено к минимуму) и проводится пошаговый анализ отдельных траекторий. Наиболее эффективным средством изучения динамики системы в пределах одной траектории является визуализация последней. Результаты визуализации траекторий, описывающих прямую трехтельную рекомбинацию (1), представлены в работах [19, 21–24, 26–28, 34]. Визуализация траекторий, описывающих реакции СИД (3), проводилась, например, в статьях [38, 39] (в работе [39] рассматривались оба канала СИД).

В статье [33] была подробно исследована статистическая динамика прямой трехтельной рекомбинации (1) с $\text{X}^- = \text{F}^-$, I^- и $\text{R} = \text{Ar}$, Xe в области энергий столкновения от 1 до 10 эВ (значения, типичные для НТП [6, 7]). В настоящей статье, являющейся непосредственным продолжением работы [33], изучается статистическая динамика прямой трехтельной рекомбинации (1) с $\text{X}^- = \text{F}^-$, I^- и $\text{R} = \text{Kr}$, также в области энергий столкновения от 1 до 10 эВ. Как и в [33], мы определяем функции возбуждения рекомбинации, функции прозрачности и распределения колебательной и вращательной энергий молекул CsF и CsI . Полученные результаты подтверждают отмеченные в [33] общие закономерности зависимостей динамических характеристик рекомбинации (1) от иона галогена и третьего тела.

Статья построена следующим образом. В разд. 2 мы кратко характеризуем используемые ППЭ систем $\text{Cs}^+ + \text{F}^- + \text{Kr}$ и $\text{Cs}^+ + \text{I}^- + \text{Kr}$ и особенности розыгрыша кинематических параметров траекторий. Результаты расчетов представлены в разд. 3 и 4. Замечания разд. 5 завершают работу.

2. ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ И КИНЕМАТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

В настоящей статье, как и во всех наших предыдущих работах, посвященных траекторно-моделированию реакций рекомбинации (1), (2) и СИД (3) (см., например, [19–28, 30–34, 39]), использовались полуэмпирические диабатические ППЭ, представляющие собой сумму трех парных потенциалов и перекрестного члена, отвечающего поляризаационному взаимодействию в системе атома R и диполя Cs^+-X^- . При этом ионный потенциал взаимодействия Cs^+-X^- задавался стандартной усеченной моделью Риттнера [40, 41]

$$U(r) = Ae^{-r/\rho} - 1/r - (\alpha_{\text{Cs}^+} + \alpha_{\text{X}^-})/(2r^4) - C/r^6 \quad (4)$$

(в атомной системе единиц), а потенциалы взаимодействий Cs^+-R и X^--R для $\text{R} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ задавались моделью [38]

$$U(r) = Ae^{-r/\rho} - \alpha_{\text{R}}/(2r^4) - C/r^6. \quad (5)$$

В выражениях (4) и (5) r – межъядерное расстояние, A и ρ – отталкивательные параметры Борна–Майера, C – дисперсионная постоянная взаимодействия Ван-дер-Ваальса в приближении Лондона, а α_{Cs^+} , α_{X^-} , α_{R} – поляризуемости частиц. Выражение для перекрестного члена включает только попарные межъядерные расстояния и поляризуемости частиц. Полное выражение для ППЭ, использованных в настоящей статье, приведено, например, в работах [20–26, 28, 30, 33].

Мы использовали те же значения поляризуемостей α_{Cs^+} , α_{F^-} , α_{I^-} и те же значения параметров A , ρ , C для потенциалов взаимодействий Cs^+-F^- и Cs^+-I^- , что и в работах [33, 34] (эти значения приведены в статье [33]). Поляризуемость α_{Kr} атома криптона мы полагали равной 16.8 а.е. [36, 42–44]. Использованные нами значения параметров A , ρ , C для потенциалов взаимодействий Cs^+-Kr , F^--Kr и I^--Kr приведены в табл. 1. Эти значения получены на основе различных источников [36, 42–49]. Некоторые параметры приведены в этих работах в явном виде, в то время как другие рассчитаны с тем, чтобы обеспечить воспроизведение спектроскопических данных, т.е. положения R_m и глубины D потенциальной ямы. Отметим, что подробная аннотированная библиография работ (вплоть до 2016 г.) по потенциалам взаимодействий во всех двухчастичных системах M^+-X^- , M^+-R , X^--R и $\text{R}-\text{Hg}$ (M^+ – ион щелочного металла, X^- – ион галогена, а R – атом инертного газа) приведена в отчете [50].

Прямая трехтельная рекомбинация (1) с нецентральными соударениями ионов рассматривалась в работах [22, 26, 27, 29, 30, 33, 34]. Из этих

Таблица 1. Параметры потенциалов взаимодействий Cs^+-Kr , F^--Kr и I^--Kr (в атомной системе единиц)

Пара частиц	A	ρ	C	Ссылки
Cs^+-Kr	796	0.5281	247.1	[36, 42, 44–48]
F^--Kr	77.1	0.55	69.6	[43–45, 49]
I^--Kr	332.5	0.633	322.4	[43–45]

работ исследованию статистической динамики рекомбинации (1) в рамках метода квазиклассических траекторий посвящены статьи [22, 26, 30, 33]. Процедура розыгрыша начальных условий траекторий и организация вычислений в этих статьях мало отличались друг от друга. В настоящей работе мы использовали в точности те же процедуры розыгрыша начальных условий, интегрирования траекторий и расчета динамических характеристик рекомбинации, что и в статье [33]. Здесь мы лишь отметим, что при моделировании прямой трехтельной рекомбинации (1) с нецентральными соударениями ионов для задания начальных условий траекторий требуется восемь кинематических параметров (см. подробное обсуждение в [34]):

энергия соударения (или сближения) ионов E_i , т.е. начальная кинетическая энергия относительного движения ионов,

энергия третьего тела E_R , т.е. начальная кинетическая энергия относительного движения атома R и ионной пары Cs^+-X^- ,

прицельный параметр b_i соударения ионов,

прицельный параметр b_R третьего тела R относительно центра масс ионной пары,

три ориентационных угла Θ , Φ , γ (описывающих, наряду с E_i и b_i , начальные положения и скорости ионов),

параметр запаздывания T_{del} [26, 30, 33, 34]. Безразмерная величина $T_{del} \geq -1$ является мерой задержки (при $T_{del} > 0$) или опережения (при $T_{del} < 0$) прибытия третьего тела относительно сближения ионов (точнее, относительно момента времени, когда расстояние между ионами достигает минимума). В большинстве расчетов параметр запаздывания полагается равным нулю. Начальное межъядерное расстояние d_i между ионами мы всегда полагали равным 250 а.е.

Наличие двух энергий столкновения E_i и E_R и двух прицельных параметров b_i и b_R является характерной особенностью моделирования прямой трехтельной рекомбинации методом квазиклассических траекторий. Равенство $b_i = 0$ соответствует случаю центральных (или лобовых) соударений рекомбинирующих ионов. Начальные конфигурации

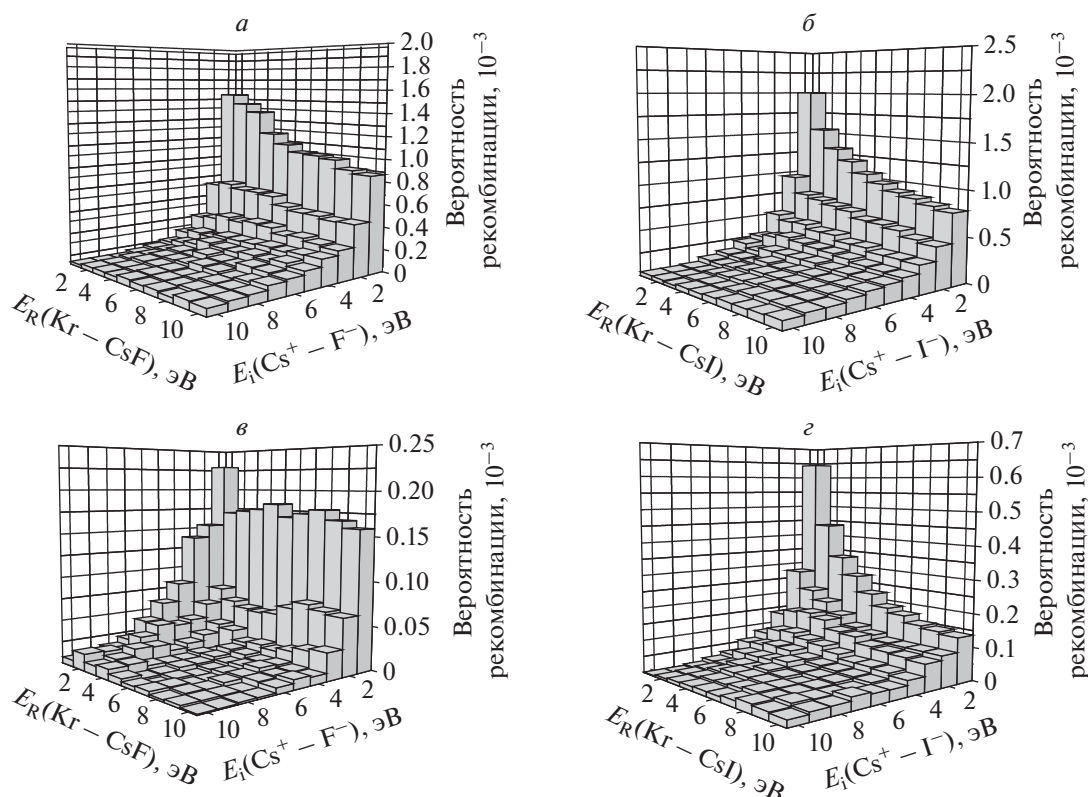


Рис. 1. *а* – Функция возбуждения рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{F}^- + \text{Kr}$ при $T_{del} = 0$; *б* – функция возбуждения рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{I}^- + \text{Kr}$ при $T_{del} = 0$; *в* – функция возбуждения рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{F}^- + \text{Kr}$ при $T_{del} = 0.2$; *г* – функция возбуждения рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{I}^- + \text{Kr}$ при $T_{del} = 0.2$. Вероятности рекомбинации представлены в единицах 10^{-3} , т.е. значения вероятностей в 10^3 раз меньше чисел, указанных на осях аппликата.

частиц для прямой трехтельной рекомбинации (1) с нецентрными соударениями ионов схематически показаны в статьях [22, 26]. При анализе статистической динамики прямой трехтельной рекомбинации (1) фиксируются те или иные значения параметра запаздывания T_{del} и энергий столкновения E_i и E_R , после чего интегрируется достаточно много (несколько сотен тысяч) траекторий с варьируемыми параметрами b_i , b_R , Θ , Φ , γ .

Максимальные *разыгрываемые* значения прицельных параметров b_i и b_R во всех вычислениях в работе [33] и в настоящей статье полагались равными $b_{i,max} = 40$ а.е. и $b_{R,max} = 100$ а.е. соответственно, а параметр запаздывания T_{del} считался равным 0 или 0.2. Ряд тестовых расчетов показали, что при больших прицельных параметрах рекомбинация в изучаемых системах для таких значений T_{del} и для энергий столкновения E_i , E_R между 1 и 10 эВ не происходит. Величины $(b_i/b_{i,max})^2$ и $(b_R/b_{R,max})^2$ разыгрываются равномерно между 0 и 1. Максимальные значения прицельных параметров b_i и b_R , для которых мы *действительно* наблюдали рекомбинацию (в данной си-

стеме при данных фиксированных параметрах T_{del} , E_i , E_R), в разд. 4 ниже обозначены, как в работе [33], через $b_{i,lim}$ и $b_{R,lim}$ соответственно. Эти значения могут быть существенно меньше значений $b_{i,max}$ и $b_{R,max}$ (так как последние были выбраны “с запасом”).

3. ФУНКЦИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ

Как и в работе [33], зависимость $P(E_i, E_R)$ вероятности рекомбинации от энергий столкновения E_i и E_R при фиксированном значении параметра запаздывания T_{del} мы будем называть в настоящей статье функцией возбуждения, хотя для бимолекулярных реакций функция возбуждения определяется как зависимость сечения реакции (а не вероятности реакции) от энергии столкновения. На рис. 1*а, б* изображены функции возбуждения $P(E_i, E_R)$ реакций прямой трехтельной рекомбинации

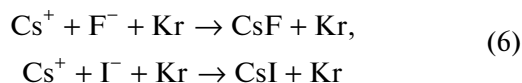


Таблица 2. Вероятности рекомбинации в системах (1) с $X^- = F^-$, I^- и $R = Ar, Kr, Xe$ при $T_{del} = 0$, усредненные по энергиям столкновения и представленные в единицах 10^{-7} (реальные значения вероятностей в 10^7 раз меньше чисел, приведенных в таблице)

Система	Cs ⁺ + F ⁻ + R		Cs ⁺ + I ⁻ + R	
Усреднение по всем 100 парам (E _i , E _R)				
R = Ar	2482		1832	
R = Kr	2746		3181	
R = Xe	3054		3565	
Усреднение по 1 ≤ E _i ≤ 5 эВ, 1 ≤ E _R ≤ 10 эВ и по 6 ≤ E _i ≤ 10 эВ, 1 ≤ E _R ≤ 10 эВ				
E _i , эВ	1–5	6–10	1–5	6–10
R = Ar	4034	930	3411	253
R = Kr	4714	778	5350	1013
R = Xe	5444	665	5910	1221
Усреднение по 1 ≤ E _i ≤ 10 эВ, 1 ≤ E _R ≤ 5 эВ и по 1 ≤ E _i ≤ 10 эВ, 6 ≤ E _R ≤ 10 эВ				
E _R , эВ	1–5	6–10	1–5	6–10
R = Ar	2912	2051	1808	1856
R = Kr	2910	2581	3583	2779
R = Xe	3056	3052	4336	2795
Коэффициенты корреляции между вероятностью рекомбинации и энергией E _R при E _i = 1, 2 и 3 эВ				
R = Ar	-0.87; -0.82; -0.86		-0.95; -0.47; 0.79	
R = Kr	-0.96; -0.94; -0.45		-0.92; -0.96; -0.98	
R = Xe	-0.92; -0.14; 0.76		-0.92; -0.95; -0.94	

при $T_{del} = 0$. Как и в работе [33], для обеих реакций каждая из энергий столкновения изменялась от 1 до 10 эВ с шагом в 1 эВ, так что функции возбуждения представлены в виде двумерных диаграмм, состоящих из 100 элементов.

В табл. 2 для шести реакций (1) с $X^- = F^-$, I^- и $R = Ar, Kr, Xe$ приведены вероятности рекомбинации при $T_{del} = 0$, усредненные пятью различными способами:

по всем 100 парам (E_i, E_R),

по 50 парам (E_i, E_R) с $1 \leq E_i \leq 5$ эВ и по 50 парам (E_i, E_R) с $6 \leq E_i \leq 10$ эВ,

по 50 парам (E_i, E_R) с $1 \leq E_R \leq 5$ эВ и по 50 парам (E_i, E_R) с $6 \leq E_R \leq 10$ эВ.

Кроме того, в табл. 2 для всех шести реакций указаны коэффициенты корреляции между вероятностью рекомбинации $P(E_i, E_R)$ и энергией третьего тела E_R при низких фиксированных энергиях соударения ионов $E_i = 1, 2$ и 3 эВ. Эти коэффициенты корреляции показывают, насколько зависимость вероятности рекомбинации от E_R близка к своей “линейной компоненте” [51, 52]. Все данные табл. 2, относящиеся к реакциям (1) с $X^- = F^-$, I^- и $R = Ar, Xe$, приведены в работе [33], мы повторяем их в настоящей статье для удобства читателя. Отметим опечатку в [33]: для реакции

$Cs^+ + I^- + Xe$ коэффициент корреляции между $P(1 \text{ эВ}, E_R)$ и E_R равен –0.92, а не –0.95, как указано в табл. 2 из [33].

На основе рис. 1а, б настоящей статьи, рис. 3 и 4 из работы [33] (эти два рисунка относятся к реакциям (1) с $X^- = F^-$, I^- и $R = Ar, Xe$) и данных табл. 2 можно сделать следующие выводы о поведении функций возбуждения $P(E_i, E_R)$ рассматриваемых шести реакций прямой трехтельной рекомбинации (1) с нецентральными соударениями ионов при $T_{del} = 0$.

Во-первых, чем тяжелее нейтральный атом R , тем он в целом эффективнее как акцептор избыточной энергии рекомбинирующей ионной пары $Cs^+ + X^-$ с $X^- = F^-$, I^- . То же наблюдение имеет место и для реакций (1) с $X^- = Br^-$ [30]. Для обоих ионов галогенов F^- и I^- вероятность рекомбинации, усредненная по всем 100 парам (E_i, E_R), монотонно возрастает при переходе от $R = Ar$ к $R = Kr$ и далее к $R = Xe$ (см. табл. 2). То же справедливо для вероятности рекомбинации, усредненной по 50 парам (E_i, E_R) с $1 \leq E_i \leq 5$ эВ (для обоих ионов галогенов), с $6 \leq E_i \leq 10$ эВ (для $X^- = I^-$), с $1 \leq E_R \leq 5$ эВ (для $X^- = I^-$) и с $6 \leq E_R \leq 10$ эВ (для обоих ионов галогенов). Интересно, что вероятность рекомбинации, усредненная по 50 парам (E_i, E_R) с

$6 \leq E_i \leq 10$ эВ для $X^- = F^-$, наоборот, максимальна при $R = Ag$ и минимальна при $R = Xe$.

Может возникнуть предположение, что рост эффективности третьего тела R в ряду $Ag \rightarrow Kг \rightarrow Xe$ связан не только с увеличением массы атома, но и с повышением энергий связи в системах $Cs^+ - R$ и $X^- - R$. Однако ряд аргументов свидетельствует против такого предположения. Глубина D потенциальной ямы равна соответственно 0.1201, 0.2506, 0.4442 эВ в использованных нами потенциалах взаимодействий $F^- - Ag$, $F^- - Kг$, $F^- - Xe$ и равна 0.0587, 0.0605, 0.0929 эВ в потенциалах взаимодействий $I^- - Ag$, $I^- - Kг$, $I^- - Xe$ (см. табл. 1 и статью [33]). Таким образом, в системах $X^- - R$ энергия связи действительно монотонно возрастает с увеличением массы атома R . С другой стороны, в потенциалах взаимодействий $Cs^+ - Ag$, $Cs^+ - Kг$, $Cs^+ - Xe$ глубина D потенциальной ямы равна 0.0735, 0.121, 0.1085 эВ соответственно, т.е. в системе $Cs^+ - Kг$ энергия связи больше, чем в системе $Cs^+ - Xe$ (это согласуется с данными работ [44, 46, 48]). Кроме того, для любого из трех атомов R глубина D потенциальной ямы в потенциале взаимодействия $F^- - R$ существенно больше, чем в потенциале взаимодействия $I^- - R$ (а глубина D потенциальной ямы в потенциалах взаимодействий $Cs^+ - F^-$ и $Cs^+ - I^-$ равна 5.768 и 4.251 эВ соответственно). В то же время при переходе от реакции $Cs^+ + F^- + R$ к реакции $Cs^+ + I^- + R$ при $R = Kг$ и $R = Xe$ вероятность рекомбинации, усредненная по всем 100 парам (E_i, E_R) , увеличивается, и лишь при $R = Ag$ она уменьшается (см. табл. 2). Стоит отметить, что такое направление изменения вероятности рекомбинации при переходе от реакции $Cs^+ + F^- + R$ к реакции $Cs^+ + I^- + R$ сохраняется, если рассматривать вероятности, усредненные по любому из указанных выше четырех множеств из 50 пар (E_i, E_R) . Единственное исключение состоит в том, что для $R = Xe$ вероятность рекомбинации, усредненная по 50 парам (E_i, E_R) с $6 \leq E_R \leq 10$ эВ, уменьшается.

Во-вторых, вероятность рекомбинации $P(E_i, E_R)$ зависит от энергии соударения ионов E_i в гораздо большей степени, чем от энергии третьего тела E_R , и почти всегда уменьшается с ростом E_i (все немногочисленные исключения относятся к энергиям $E_i \geq 9$ эВ, когда относительные статистические погрешности становятся слишком значительными). То же наблюдение имеет место и для реакций (1) с $X^- = Br^-$ [26, 30]. На диаграмме рис. 2b из [22] для реакции $Cs^+ + Br^- + Xe$ представлена противоположная ситуация, но это противоречие кажущееся и вызвано опечаткой: надписи " $E_{rel}(Xe - CsBr)$, эВ" и " $E_{ini}(Cs^+ - Br^-)$, эВ" на осях диаграммы перестав-

лены. Как видно из табл. 2, вероятность рекомбинации $P(E_i, E_R)$, усредненная по 50 парам (E_i, E_R) с $1 \leq E_i \leq 5$ эВ, для всех шести рассматриваемых систем намного больше вероятности рекомбинации, усредненной по 50 парам (E_i, E_R) с $6 \leq E_i \leq 10$ эВ. При этом для обоих ионов галогенов F^- и I^- атом Ag с ростом энергии соударения ионов E_i обнаруживает минимальное падение эффективности, а атом Xe — максимальное. Разность между вероятностями рекомбинации, усредненными по 50 парам (E_i, E_R) с $1 \leq E_R \leq 5$ эВ и по 50 парам (E_i, E_R) с $6 \leq E_R \leq 10$ эВ, для всех шести систем несопоставимо меньше, чем при разделении элементов диаграммы по энергии E_i (а для реакции $Cs^+ + I^- + Ag$ эта разность даже отрицательна).

Для реакций (6) рассмотрим более подробно зависимость вероятности рекомбинации $P(E_i, E_R)$ от энергии третьего тела E_R при низких фиксированных энергиях соударения ионов $E_i = 1, 2$ и 3 эВ, когда относительные статистические погрешности малы (см. рис. 1a, б). Вероятность $P(1 \text{ эВ}, E_R)$ для обеих реакций и вероятность $P(2 \text{ эВ}, E_R)$ для реакции $Cs^+ + I^- + Kг$ монотонно убывают с ростом E_R . То же справедливо в отношении вероятности $P(3 \text{ эВ}, E_R)$ для реакции $Cs^+ + I^- + Kг$, за единственным исключением: $P(3 \text{ эВ}, 2 \text{ эВ}) < P(3 \text{ эВ}, 3 \text{ эВ})$. Вероятности $P(2 \text{ эВ}, E_R)$ и $P(3 \text{ эВ}, E_R)$ для реакции $Cs^+ + F^- + Kг$ не являются монотонно убывающими функциями энергии E_R . Более того, максимум $P(2 \text{ эВ}, E_R)$ для этой реакции достигается при $E_R = 2$ эВ, а максимум $P(3 \text{ эВ}, E_R)$ — при $E_R = 3$ эВ и $E_R = 5$ эВ (и коэффициент корреляции между $P(3 \text{ эВ}, E_R)$ и E_R по модулю меньше 0.5, см. табл. 2).

Переход от нулевого параметра запаздывания к $T_{del} = 0.2$ приводит к резкому уменьшению вероятностей рекомбинации и к изменению всей структуры функций возбуждения $P(E_i, E_R)$, разному для разных реакций (1) с $X^- = F^-$, I^- и $R = Ag, Kг, Xe$, см. рис. 5 и 6 из работы [33] и рис. 1в, г настоящей статьи. В целом трансформация структуры функций возбуждения реакций (6) оказывается примерно такой же, как в случае реакций (1) с $R = Xe$ и $X^- = F^-$, I^- , соответственно, но не как в случае реакций (1) с $R = Ag$ и $X^- = F^-$, I^- . В частности, на диаграмме рис. 1в ($R = Kг$, $X^- = F^-$) "абсолютно доминируют" вероятности рекомбинации при $E_i = 1$ эВ, а на диаграмме рис. 1г ($R = Kг$, $X^- = I^-$) — вероятность рекомбинации при $E_i = E_R = 1$ эВ. Сильное падение вероятностей рекомбинации при переходе от $T_{del} = 0$ к положи-

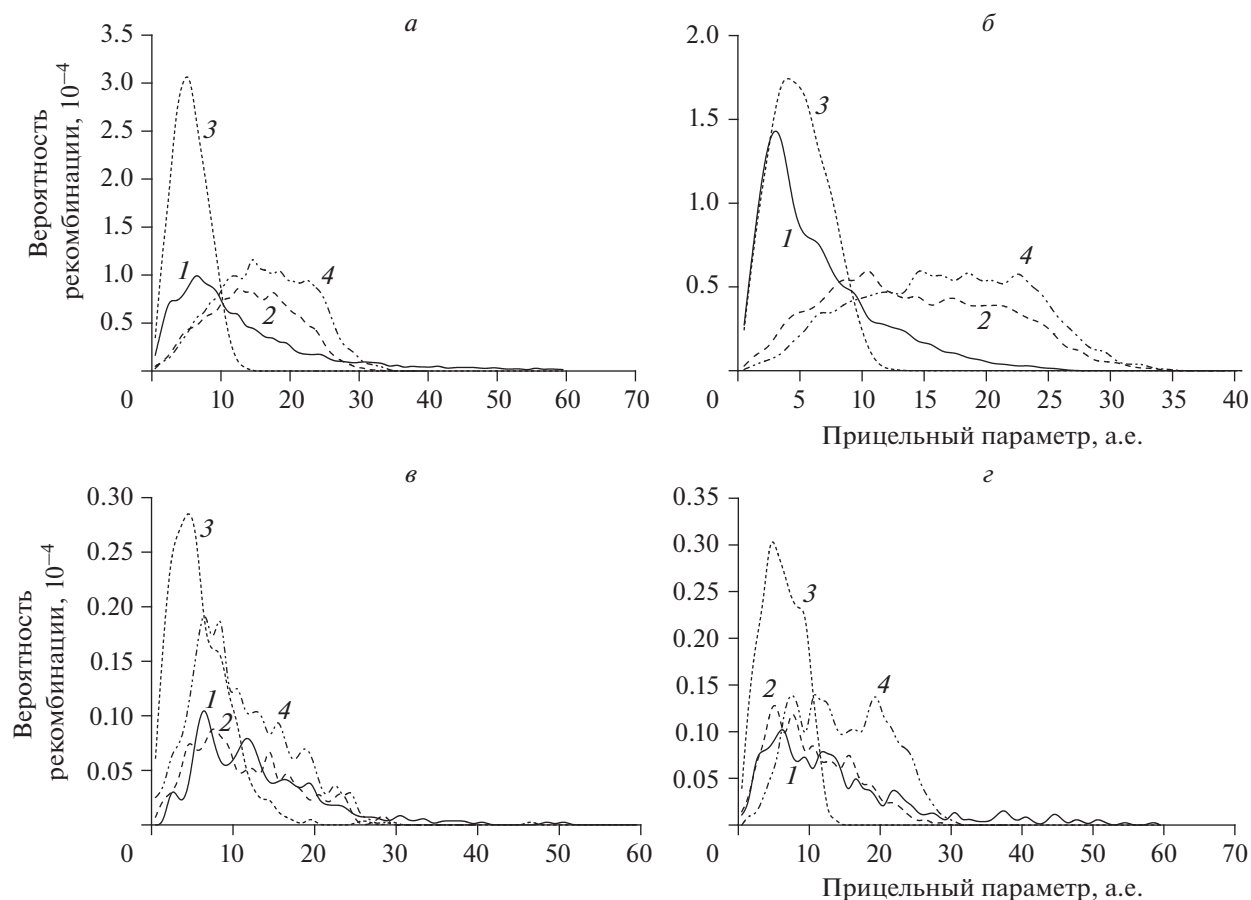


Рис. 2. Функции прозрачности реакции рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{F}^- + \text{Kг}$ по b_R (кривые 1) и по b_i (кривые 2) и реакции рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{I}^- + \text{Kг}$ по b_R (кривые 3) и по b_i (кривые 4) при $E_i = E_R = 1$ эВ (панель а), $E_i = 1$ эВ и $E_R = 5$ эВ (панель б), $E_i = 5$ эВ и $E_R = 1$ эВ (панель в), $E_i = E_R = 5$ эВ (панель г). Все функции прозрачности относятся к случаю $T_{del} = 0$. Вероятности рекомбинации представлены в единицах 10^{-4} , т.е. значения вероятностей в 10^4 раз меньше чисел, указанных на осях ординат.

тельным значениям T_{del} мы наблюдали и для реакций (1) с $\text{X}^- = \text{Br}^-$ [26, 30].

4. ФУНКЦИИ ПРОЗРАЧНОСТИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ ПРОДУКТОВ РЕКОМБИНАЦИИ

В табл. 3 приведены максимальные значения $b_{R,lim}$ и $b_{i,lim}$ прицельного параметра b_R третьего тела и прицельного параметра b_i соударения ионов, для которых мы наблюдали реакции прямой трехтельной рекомбинации (6) при $T_{del} = 0$ для четырех комбинаций энергий (в эВ) столкновения $(E_i, E_R) = (1, 1), (1, 5), (5, 1), (5, 5)$. На рис. 2 представлены функции прозрачности реакций рекомбинации (6), т.е. зависимости вероятности рекомбинации от b_R или от b_i , при $T_{del} = 0$ для этих четырех комбинаций энергий столкновения. В работе [33] при $T_{del} = 0$ для тех же четырех ком-

бинаций энергий столкновения приведены функции прозрачности реакций (1) с $\text{X}^- = \text{F}^-$, I^- и $\text{R} = \text{Ar}, \text{Xe}$. Анализ всех рисунков показывает, что для каждого иона галогена X^- и для каждой комбинации энергий столкновения (E_i, E_R) функции прозрачности, соответствующие всем трем атомам $\text{R} = \text{Ar}, \text{Kг}$ и Xe , в целом довольно сходны, и для $\text{R} = \text{Kг}$ сохраняются все закономерности поведения функций прозрачности, отмеченные в работе [33] для $\text{R} = \text{Ar}$ и Xe . Эти закономерности состоят в следующем.

Во-первых, графики функций прозрачности реакций (6) по b_i , как правило, более симметричны относительно положения максимума, чем графики функций прозрачности по b_R , и при этом максимум функции прозрачности по b_R выше максимума функции прозрачности по b_i и смещен “влево”, т.е. в сторону меньших значений прицельного параметра (см. рис. 2). Исключениями

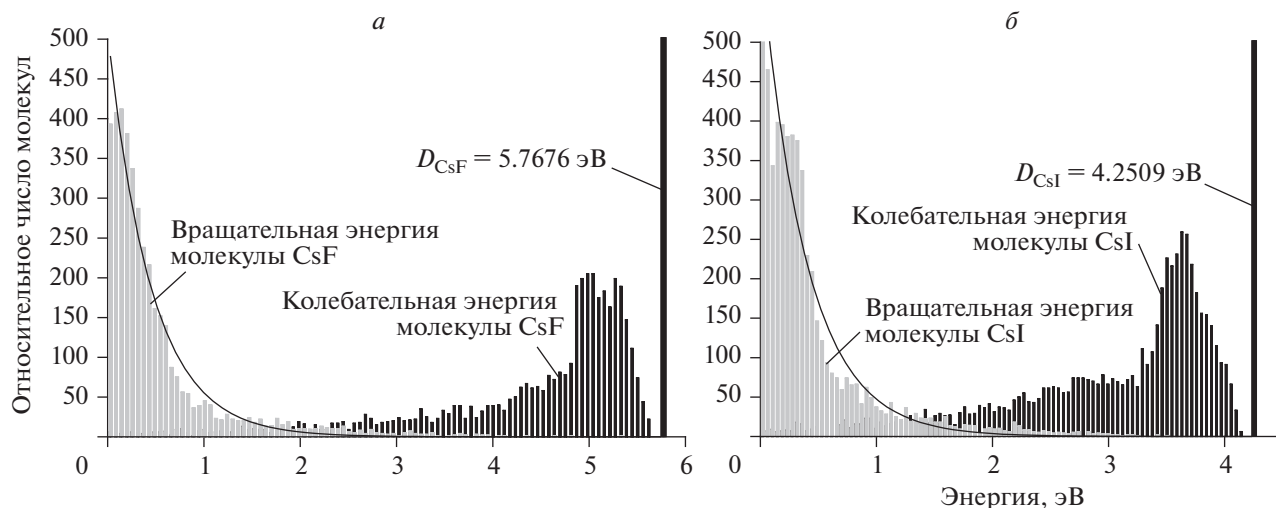


Рис. 3. Распределения колебательной (черные столбики) и вращательной (серые столбики) энергий продукта CsF рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{F}^- + \text{Kr}$ (панель *a*) и продукта CsI рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{I}^- + \text{Kr}$ (панель *б*) при $E_i = E_R = 1$ эВ и $T_{del} = 0$. Сплошные кривые представляют бoльцмановские вращательные распределения при температурах 5885 (*a*) и 5115 K (*б*). Указана также глубина D потенциальной ямы ионных потенциалов взаимодействий в молекулах солей CsF и CsI.

из этого правила являются функции прозрачности реакции $\text{Cs}^+ + \text{F}^- + \text{Kr}$ для энергий (в эВ) столкновения $(E_i, E_R) = (5, 1)$ и $(5, 5)$.

Во-вторых, для реакции $\text{Cs}^+ + \text{F}^- + \text{Kr}$ значение $b_{R,lim}$, как правило, существенно больше значения $b_{i,lim}$, а для реакции $\text{Cs}^+ + \text{I}^- + \text{Kr}$ характерно обратное неравенство (см. табл. 3). Потенциал (4) взаимодействия между ионами благодаря наличию кулоновского слагаемого $-1/r$ является намного более дальнедействующим, чем потенциалы (5) взаимодействий между третьим телом и каждым из ионов, так что неравенство $b_{R,lim} > b_{i,lim}$ может показаться парадоксальным. Однако, как мы отметили в работе [33], в то время как прицельный параметр b_i соударения ионов связан с расстоянием между ионами, прицельный параметр b_R третьего тела связан с расстоянием между

нейтральным атомом R и центром масс ионной пары, а не с расстояниями между атомом R и самими ионами. Межъядерное расстояние между атомом R и одним из ионов может быть значительно меньше расстояния между атомом R и центром масс ионной пары. Этот эффект сильнее выражен, если центр масс ионной пары смещен к одному из ионов (т.е. если массы ионов заметно различаются), а атом R подходит к ионной паре со стороны более легкого иона, от которого центр масс ионной пары находится далеко. Именно поэтому неравенство $b_{R,lim} > b_{i,lim}$ характерно для реакций (1) с $\text{X}^- = \text{F}^-$ и $\text{R} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$, но не для реакций (1) с $\text{X}^- = \text{I}^-$. Кроме того, из табл. 3 видно, что значение $b_{R,lim}$ меняется в гораздо более широких пределах, чем значение $b_{i,lim}$.

Во всех наших предыдущих работах, в которых рассматривалась статистическая динамика реак-

Таблица 3. Максимальные значения $b_{R,lim}$, $b_{i,lim}$ (округленные до минимального превосходящего целого в а.е.) прицельных параметров b_R , b_i , для которых наблюдались реакции рекомбинации (6) при $T_{del} = 0$

Энергии столкновения (E_i, E_R), эВ	Реакция $\text{Cs}^+ + \text{F}^- + \text{Kr}$		Реакция $\text{Cs}^+ + \text{I}^- + \text{Kr}$	
	$b_{R,lim}$	$b_{i,lim}$	$b_{R,lim}$	$b_{i,lim}$
(1, 1)	60	34	15	35
(1, 5)	27	34	13	35
(5, 1)	51	29	47	29
(5, 5)	59	29	14	31

Примечание. Процедура округления положительного числа до минимального превосходящего целого состоит в том, что отбрасывается дробная часть и к получившемуся целому числу прибавляется единица (например, 28.137 округляется до 29).

ций прямой трехтельной рекомбинации (1) для разных ионов галогена X^- и нейтральных атомов R, распределения колебательной энергии молекул солей CsX оказывались сильно неравновесными (как правило, с высокой заселенностью колебательных уровней с энергиями, близкими к энергии связи), а распределения вращательной энергии — почти равновесными [19–22, 26, 27, 30–33]. Это справедливо для расчетов как с центральными ($b_i = 0$), так и с нецентральными соударениями ионов. Реакции рекомбинации (6) с нецентральными соударениями ионов не явились исключением. Для примера на рис. 3 приведены распределения колебательной и вращательной энергий продуктов реакций (6) при $E_i = E_R = 1$ эВ и $T_{del} = 0$.

Температуры T , отвечающие больцмановским вращательным распределениям, которые наилучшим образом приближают распределения вращательной энергии продуктов реакций (6), при $T_{del} = 0$ и $(E_i, E_R) = (1, 1), (1, 5), (5, 1), (5, 5)$ (в эВ) равны соответственно 5885, 5004, 6202, 6579 К для реакции $Cs^+ + F^- + Kr$ и 5115, 4763, 6553, 5777 К для реакции $Cs^+ + I^- + Kr$. Таким образом, для реакции $Cs^+ + F^- + Kr$ температуры T располагаются в порядке $T_{5,5} > T_{5,1} > T_{1,1} > T_{1,5}$, а для реакции $Cs^+ + I^- + Kr$ — в порядке $T_{5,1} > T_{5,5} > T_{1,1} > T_{1,5}$ (таким же, как и для реакции $Cs^+ + F^- + Xe$ [33]).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей статьи показывают, что на реакции прямой трехтельной рекомбинации (6) распространяются практически все основные особенности статистической динамики реакций (1) с $X^- = F^-, I^-$, выявленные в работе [33] для того случая, когда третье тело R является атомом аргона или ксенона. С другой стороны, каждая из шести реакций (1), изученных в статье [33] и в настоящей работе, обладает своими собственными динамическими характеристиками, и многие черты динамики реакций (1) с $X^- = F^-, I^-$ и R = Kr невозможно предсказать, зная динамику реакций (1) с $X^- = F^-, I^-$ и R = Ar, Xe. К таким динамическим свойствам реакций (1) можно отнести, например, детали структуры функции возбуждения при $T_{del} = 0$, общий вид функции возбуждения при $T_{del} = 0.2$ (при этом значении T_{del} структура функций возбуждения четырех реакций (1) с $X^- = F^-, I^-$ и R = Ar, Xe очень сильно различается [33]), детали поведения функций прозрачности и распределений колебательной и вращательной энергий продуктов CsX (в частности, температура T больцмановского вращательного распределения, наилучшим образом аппроксимирующего распределение вращательной энергии молекул CsX).

Сложные черты динамики реакций прямой трехтельной рекомбинации (1) обуславливают необходимость изучения детальной динамики этих реакций. В недавней статье [34] мы привели результаты визуализации и подробного пошагового анализа девяти траекторий, описывающих рекомбинацию (1) с $X^- = F^-, I^-$ и R = Ar, Xe при $T_{del} = 0$, $E_R = 1$ эВ и $E_i = 1$ или 5 эВ. Эти траектории демонстрируют разные механизмы передачи энергии от ионной пары третьему телу. В частности, передача энергии может осуществляться через соударение атома R с ионом Cs^+ , через соударение атома R с ионом X^- , через последовательные соударения атома R с обоими ионами и через “внедрение” атома R между ионами. В то же время для объяснения особенностей структуры функций возбуждения и функций прозрачности реакций (1) или распределений колебательной и вращательной энергий продуктов (и даже того факта, что распределения колебательной энергии сильно неравновесные, а распределения вращательной энергии близки к равновесным) нужны дальнейшие исследования.

Работа выполнена в рамках темы “Физико-химические проблемы энергетики и экологии” Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. V. 21. № 3. P. 411; <https://doi.org/10.1063/1.555908>
2. Pack R.T., Walker R.B., Kendrick B.K. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 16. P. 6701; <https://doi.org/10.1063/1.477348>
3. Parker G.A., Walker R.B., Kendrick B.K., Pack R.T. // Ibid. 2002. V. 117. № 13. P. 6083; <https://doi.org/10.1063/1.1503313>
4. Коробейников О.П., Шмаков А.Г., Шварцберг В.М. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 22; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21050071>
5. Yin G., Li J., Zhou M. et al. // Combust. and Flame. 2022. V. 238. P. 111915; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111915>
6. Князев Б.А. Низкотемпературная плазма и газовый разряд. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2003.
7. Голант В.Е., Жилинский А.П., Сахаров И.Е. Основы физики плазмы. СПб: Изд-во “Лань”, 2011.
8. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
9. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. М.: Изд-во МГУ, 1995.
10. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000.
11. Перкель А.Л., Воронина С.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 11. С. 2031.
12. Ефремов А.М., Светцов В.И., Рыбкин В.В. Вакуумно-плазменные процессы и технологии. Иваново:

- Изд-во Ивановского государственного химико-технологического ун-та, 2006.
13. Голубков Г.В., Бычков В.Л., Готовцев В.О. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 51; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2004007X>
 14. Голубков Г.В., Маслов Т.А., Бычков В.Л. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 47; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20100052>
 15. Roth A., Drummond B., Hébrard E. et al. // Monthly Notices Roy. Astron. Soc. 2021. V. 505. № 3. P. 4515; <https://doi.org/10.1093/mnras/stab1256>
 16. Елецкий А.В. // Успехи физ. наук. 1978. Т. 125. № 2. С. 279; <https://doi.org/10.3367/UFNr.0125.197806d.0279>
 17. Тарасенко В.Ф., Яковленко С.И. // Квантовая электроника. 1997. Т. 24. № 12. С. 1145.
 18. Voichenko A.M., Tarasenko V.F., Yakovlenko S.I. // Laser Physics. 2000. V. 10. № 6. P. 1159.
 19. Азриель В.М., Кабанов Д.Б., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю. // Изв. АН. Энергетика. 2007. № 5. С. 50.
 20. Азриель В.М., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 7. С. 5.
 21. Азриель В.М. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИНЭПХФ РАН, 2008.
 22. Azriel V.M., Kolesnikova E.V., Rusin L.Yu., Sevryuk M.B. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. № 25. P. 7055; <https://doi.org/10.1021/jp112344j>
 23. Kabanov D.B., Rusin L.Yu. // Chem. Phys. 2012. V. 392. № 1. P. 149; <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.11.009>
 24. Кабанов Д.Б., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 7. С. 16.
 25. Колесникова Е.В., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 9. С. 3.
 26. Azriel V.M., Rusin L.Yu., Sevryuk M.B. // Chem. Phys. 2013. V. 411. P. 26; <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.11.016>
 27. Ермолова Е.В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 2013.
 28. Ермолова Е.В., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 5. С. 3; <https://doi.org/10.7868/S0207401X14050045>
 29. Ермолова Е.В., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 11. С. 12; <https://doi.org/10.7868/S0207401X1411003X>
 30. Азриель В.М., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 8. С. 3; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16080045>
 31. Азриель В.М., Акимов В.М., Ермолова Е.В. и др. // Прикл. физика и математика. 2018. № 2. С. 30.
 32. Азриель В.М., Акимов В.М., Ермолова Е.В. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 12. С. 11; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18120038>
 33. Akimov V.M., Azriel V.M., Ermolova E.V. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. № 13. P. 7783; <https://doi.org/10.1039/d0cp04183a>
 34. Akimov V.M., Azriel V.M., Ermolova E.V. et al. // Ibid. 2022. V. 24. № 5. P. 3129; <https://doi.org/10.1039/d1cp04362e>
 35. Азриель В.М., Акимов В.М., Ермолова Е.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21120049>
 36. Parks E.K., Inoue M., Wexler S. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 3. P. 1357; <https://doi.org/10.1063/1.443129>
 37. Parks E.K., Pobo L.G., Wexler S. // Ibid. 1984. V. 80. № 10. P. 5003; <https://doi.org/10.1063/1.446523>
 38. Tully F.P., Cheung N.H., Haberland H., Lee Y.T. // Ibid. 1980. V. 73. № 9. P. 4460; <https://doi.org/10.1063/1.440683>
 39. Азриель В.М., Кабанов Д.Б., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 3. С. 3.
 40. Brumer P., Karplus M. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 9. P. 3903; <https://doi.org/10.1063/1.1679747>
 41. Brumer P. // Phys. Rev. A. 1974. V. 10. № 1. P. 1; <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.10.1>
 42. Patil S.H. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. № 12. P. 7000; <https://doi.org/10.1063/1.452348>
 43. Patil S.H. // Ibid. 1988. V. 89. № 10. P. 6357; <https://doi.org/10.1063/1.455403>
 44. Koutselos A.D., Mason E.A., Viehland L.A. // Ibid. 1990. V. 93. № 10. P. 7125; <https://doi.org/10.1063/1.459436>
 45. Gilbert T.L., Simpson O.C., Williamson M.A. // Ibid. 1975. V. 63. № 9. P. 4061; <https://doi.org/10.1063/1.431848>
 46. Gatland I.R., Thackston M.G., Pope W.M. et al. // Ibid. 1978. V. 68. № 6. P. 2775; <https://doi.org/10.1063/1.436069>
 47. Inouye H., Noda K., Kita S. // Ibid. 1979. V. 71. № 5. P. 2135; <https://doi.org/10.1063/1.438586>
 48. Viehland L.A. // Chem. Phys. 1984. V. 85. № 2. P. 291; [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(84\)85040-5](https://doi.org/10.1016/0301-0104(84)85040-5)
 49. Kirkpatrick C.C., Viehland L.A. // Ibid. 1985. V. 98. № 2. P. 221; [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(85\)80135-X](https://doi.org/10.1016/0301-0104(85)80135-X)
 50. Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. Отчет в ЦИТиС. Рег. номер АААА-Б16-216092340017-7. М.: ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 2016.
 51. Благовещенский Ю.Н. Тайны корреляционных связей в статистике. М.: Научная книга, ИНФРА-М, 2009.
 52. Лагутин М.Б. Наглядная математическая статистика. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011.