

ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ПРЯМОЙ ТРЕХТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ ИОНОВ ЦЕЗИЯ И БРОМА В ПРИСУТСТВИИ АТОМОВ КРИПТОНА, КСЕНОНА И РТУТИ

© 2023 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 12.04.2023;

после доработки 12.05.2023;

принята в печать 22.05.2023

В рамках метода квазиклассических траекторий на полуэмпирических адиабатических поверхностях потенциальной энергии рассмотрены области существования прямой трехтельной рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{R} \rightarrow \text{CsBr} + \text{R}$ ($\text{R} = \text{Kr}, \text{Xe}, \text{Hg}$) в случае центральных соударений ионов Cs^+ и Br^- и нулевого параметра запаздывания. Области рекомбинации определяются с помощью значительно более точной процедуры, чем в предшествующих работах. Особое внимание уделено функциям прозрачности рекомбинации и роли ориентационных углов в исходе трехтельного столкновения. Приведенные вычисления демонстрируют большую сложность структуры областей рекомбинации.

Ключевые слова: прямая трехтельная рекомбинация ионов, траекторное моделирование, область рекомбинации, функция прозрачности, прицельный параметр, ориентационные углы, энергии столкновения.

DOI: 10.31857/S0207401X2312004X, EDN: ZHPFSM

1. ВВЕДЕНИЕ

История изучения ион-ионной рекомбинации (и взаимной нейтрализации ионов) в газовой фазе ведет свое начало со статей Томсона и Резерфорда [1, 2], которые наблюдали рекомбинацию ионов в газах, подвергавшихся воздействию рентгеновского излучения. Постоянный интерес к реакциям прямой трехтельной ион-ионной рекомбинации $\text{A}^+ + \text{B}^- + \text{R} \rightarrow \text{AB} + \text{R}$ (R – так называемое третье тело, уносящее избыточную энергию рекомбинирующей ионной пары $\text{A}^+ + \text{B}^-$) на протяжении последующего века с четвертью обусловлен тем, что эти реакции, наряду с обратными реакциями столкновительно-индуцированной диссоциации (СИД) нейтральных молекул на ионы, являются важнейшей составной частью очень многих ключевых процессов, протекающих в плазменных или высокотемпературных газовых средах как естественного, так и искусственного происхождения. В частности, конкуренция процессов ион-ионной рекомбинации и взаимной нейтрализации, с одной стороны, и процессов СИД, с другой стороны, в значительной степени ответственна за концентрацию ионов в плазмах; ион-ионная рекомбинация может приводить к

квадратичному обрыву цепных превращений, используется в технологиях синтеза новых материалов или обработки поверхностей твердых тел и играет существенную роль в кинетике активных сред эксимерных лазеров на моногалогенидах инертных газов (см., например, энциклопедию [3], энциклопедические статьи [4, 5], монографии [6–8] и работы, цитированные в этих источниках).

Примерами недавних исследований различных рекомбинационных и нейтрализационных процессов в контексте практически важных физических задач могут служить работы [9, 10] (посвященные вопросам скорости горения и свойствам пламен), [11, 12] (где речь идет о химических реакциях в солнечных ячейках), [13] (где проведен расчет концентраций ионов на разной высоте в земной атмосфере) и [14] (где излагаются результаты экспериментальных исследований гетерогенной рекомбинации атомов H, O и N на кварце). Обратные процессы столкновительно-индуцированной диссоциации недавно рассматривались, например, в статьях [15, 16].

Изучение динамических механизмов прямой трехтельной рекомбинации (как ионов, так и нейтральных частиц) чрезвычайно осложняется тем, что какие-либо методы экспериментального

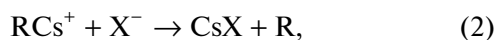
определения динамических характеристик прямой трехтельной рекомбинации в настоящее время отсутствуют. Единственный высокоинформативный метод экспериментального исследования динамики элементарных процессов — метод скрещенных молекулярных пучков — к прямой трехтельной рекомбинации неприменим (хотя он с успехом используется для изучения обратных процессов СИД), так как экспериментально осуществить пересечение трех достаточно интенсивных пучков или двух пучков и плотной газовой мишени чрезвычайно сложно. При этом также неясно, как различать продукты трехтельных столкновений и продукты попарного рассеяния частиц (в частности, продукты рекомбинации, протекающей по схеме связанного комплекса, например: $A^+ + R \rightarrow (RA^+)^*$, $(RA^+)^* + R \rightarrow RA^+ + R$, $RA^+ + B^- \rightarrow AB + R$) и как идентифицировать возбужденные и долгоживущие промежуточные комплексы. Наконец, очень большую трудность представляет учет значительного числа побочных реакций, протекающих в разрядах [6]. Поэтому любая надежная информация о динамике прямой трехтельной рекомбинации может быть получена только в результате компьютерного моделирования, т.е. квантовых, полуклассических или траекторных расчетов (в ряде случаев с использованием импульсного приближения).

Численные процедуры типа Монте-Карло для моделирования прямой трехтельной ион-ионной рекомбинации начали широко применяться в 1980 г. [17, 18] после основополагающей статьи [17], хотя отдельные работы публиковались и существенно раньше [19]. В первых статьях, посвященных такому моделированию (см., например, [17–21]), использовалось импульсное (или близкое к импульсному) описание взаимодействия частиц, не требующее знания реальной поверхности потенциальной энергии (ППЭ), управляющей процессом [22, 23].

Начиная с 2004 г. [24], 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.) в рамках метода квазиклассических траекторий (на полумпирических адиабатических ППЭ) проводятся систематические исследования динамических механизмов двух типов рекомбинационных процессов [24–49]: прямой трехтельной рекомбинации [24–47, 49]

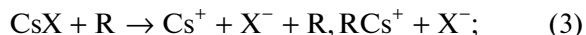


и бимолекулярной рекомбинации [45, 48]



где X^- — анион галогена F^- , Br^- или I^- , а R — атом инертного газа Ar, Kr, Xe или ртути Hg. Поверхно-

сти потенциальной энергии, управляющие реакциями (1), (2), построены на основе динамических характеристик обратных реакций СИД



эти характеристики получены в экспериментах со скрещенными молекулярными пучками (см. аннотированную библиографию [50]). Согласно принципу микроскопической обратимости [51–53], для данных X^- и R все четыре реакции (1)–(3) управляются одной и той же ППЭ. Третий канал СИД, $CsX + R \rightarrow RX^- + Cs^+$, наблюдался в молекулярно-пучковых экспериментах только для системы $CsI + Xe$ [54, 55]. В работах [56–58] были рассмотрены импульсные модели для реакций (1), а в статье [59] — для реакций (2).

Интересно отметить, что уже в 1980-х годах при моделировании прямой трехтельной ион-ионной рекомбинации в рамках импульсных представлений изучались реакции $M^+ + X^- + R \rightarrow MX + R$, где M^+ — катион щелочного металла, X^- — анион галогена, а R — атом инертного газа. Например, в работе [21] рассматривались системы $M^+ + F^- + R$ с $M^+ = Na^+$, K^+ и $R = Ne$, Ar. Реакции (1) и (2) как процессы, обратные реакциям СИД (3), кратко обсуждаются в диссертации [60].

Исследования [25–47, 49] показали, что прямая трехтельная рекомбинация (1) обладает достаточно богатой динамикой и может осуществляться по нескольким механизмам, что проявляется, в частности, в сложной структуре областей существования рекомбинации в пространстве кинематических параметров трехтельного столкновения частиц, т.е. величин, составляющих набор начальных условий траектории. В работах [30, 38, 42] приведены примеры изображений таких областей для систем $Cs^+ + Br^- + R$ с $R = Kr$, Xe, Hg. Целью настоящей статьи является более подробное описание областей существования рекомбинации (полученных с помощью нового, более точного алгоритма) для этих систем. Для краткости мы будем говорить об *областях рекомбинации* вместо более корректных терминов “область существования рекомбинации” или “область реализации рекомбинации”. Объяснение найденных нами закономерностей в структуре областей рекомбинации мы рассчитываем дать в последующих публикациях.

Статья построена следующим образом. После настоящего введения в разд. 2 мы описываем кинематические параметры прямой трехтельной рекомбинации (в случае центрального столкновения ионов, которому посвящена данная работа) и излагаем особенности процедуры интегрирования траекторий в наших расчетах. В разд. 3 рассматриваются функции прозрачности рекомбинации (аргументом этих функций является прицельный параметр третьего тела b_R), а в разд. 4 — двумерные

“срезы” $b_R = \text{const}$ областей рекомбинации. Заключения разд. 5 завершают работу.

2. КИНЕМАТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕКОМБИНАЦИИ И МЕТОДОЛОГИЯ РАСЧЕТОВ

При моделировании элементарного процесса, включающего три атомарные частицы (они могут быть нейтральными атомами или атомарными ионами), методом квазиклассических траекторий полный набор начальных условий траектории всегда состоит из восьми кинематических параметров независимо от природы процесса. В настоящей статье мы ограничимся описанием областей рекомбинации (1) в случае центрального (или лобового) соударения ионов Cs^+ и Br^- , когда прицельный параметр b_i соударения ионов равен нулю. Кроме того, мы будем полагать, что так называемый параметр запаздывания T_{del} (безразмерный параметр, характеризующий задержку в прибытии третьего тела R относительно момента времени, когда расстояние между рекомбинирующими ионами достигает минимума [37, 43, 46, 47, 49]) также равен нулю. Равенство $T_{del} = 0$ для центральных соударений ионов означает, что все три частицы Cs^+ , Br^- , R одновременно достигают зоны сильного отталкивательного взаимодействия. Изображения областей рекомбинации в работах [30, 38, 42] также относились лишь к случаю нулевых параметров b_i и T_{del} .

При моделировании прямой рекомбинации атомарных ионов A^+ и B^- в присутствии нейтрального атома R число кинематических параметров в том случае, когда $b_i = 0$ и $T_{del} = 0$, сокращается до пяти. Во всех наших предыдущих работах, в которых рассматривалась прямая трехтельная рекомбинация (1) с центральными соударениями ионов [25–36, 38–40, 42, 44, 45], и в настоящей статье в качестве этих параметров использовались следующие величины:

- 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 $\text{Cs}^+ - \text{X}^-$,
- прицельный параметр b_R третьего тела R относительно центра масс ионной пары,
- полярный (или зенитный) угол Θ и азимутальный угол Φ вектора начальной относительной скорости ионов ($0 \leq \Theta \leq 180^\circ$, $0 \leq \Phi < 360^\circ$).

Начальное межъядерное расстояние d_i между ионами мы всегда полагаем равным 250 а.е. Начальная конфигурация частиц для прямой трехтельной рекомбинации (1) с центральными со-

ударениями ионов схематически показана в работах [27, 28, 30, 33, 34, 36, 38]. Предполагается, что в начальный момент времени центр масс ионной пары $\text{Cs}^+ - \text{X}^-$ совпадает с началом декартовой системы координат x, y, z и имеет нулевую скорость, третье тело R лежит в координатной плоскости xy на расстоянии b_R от оси x , а его скорость параллельна оси x . Начальная относительная скорость ионов равна $v_i = (2E_i/\mu_i)^{1/2}$, где μ_i – приведенная масса ионов, а начальная скорость атома R равна $v_R = (2E_R/\mu_R)^{1/2}$; здесь μ_R – приведенная масса этого атома и ионной пары.

Начальные координаты иона цезия равны $-\delta_{\text{Cs}} d_i(e_x, e_y, e_z)$, где $e_x = \cos \Theta$, $e_y = \sin \Theta \cos \Phi$, $e_z = \sin \Theta \sin \Phi$ (т.е. полярный угол Θ отсчитывается от оси x) и $\delta_{\text{Cs}} = m_{\text{X}}/(m_{\text{Cs}} + m_{\text{X}})$. Начальные координаты иона галогена равны $\delta_{\text{X}} d_i(e_x, e_y, e_z)$, где $\delta_{\text{X}} = m_{\text{Cs}}/(m_{\text{Cs}} + m_{\text{X}})$. Здесь m_{Cs} и m_{X} – массы ионов Cs^+ и X^- соответственно. Векторы начальной скорости иона цезия и начальной скорости иона галогена равны $\delta_{\text{Cs}} v_i(e_x, e_y, e_z)$ и $-\delta_{\text{X}} v_i(e_x, e_y, e_z)$ соответственно.

Начальные координаты третьего тела R равны $(v_R \tau(d_i, E_i, \mu_i), b_R, 0)$, где $\tau(d_i, E_i, \mu_i)$ – величина, определяемая следующим образом. Рассмотрим две материальные точки с приведенной массой μ_i , движущиеся вдоль прямой навстречу друг другу под действием кулоновского притяжения с потенциалом $-1/r$ (в атомной системе единиц), где r – расстояние между точками. Предположим, что в начальный момент времени имеет место соотношение $r = d_i$, а кинетическая энергия относительного движения точек равна E_i . Тогда $\tau(d_i, E_i, \mu_i)$ – время, спустя которое точки встретятся. Явная формула для величины $\tau(d_i, E_i, \mu_i)$ в том случае, когда полная энергия $E_i - 1/d_i$ системы точек положительна, приведена в статьях [46, 56]. В работах [25, 28] указан более сложный вариант этой формулы, причем с неправильным знаком: уравнение (13) в статье [25] и уравнение (5.11) в диссертации [28] на самом деле дают значение $-\tau(d_i, E_i, \mu_i)$. Вектор начальной скорости третьего тела R равен $(-v_R, 0, 0)$.

В приведенных выражениях для начальных координат и скоростей частиц Cs^+ , X^- , R заключен точный смысл кинематических параметров E_i , E_R , b_R , Θ , Φ . В подавляющем большинстве наших работ, посвященных прямой трехтельной рекомбинации (1) как с центральными, так и с нецентральными соударениями ионов, энергии столкновения E_i и E_R изменялись от 1 до 10 эВ (значения, типичные для низкотемпературной плазмы [3, 6]), хотя нами рассматривались и

бóльшие [25, 27, 28] (вплоть до 60 эВ [25]), и меньшие [25–28, 32, 37, 42, 45] (вплоть до 0.01 эВ [42]) значения этих энергий.

Для систем $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{R}$ с $\text{R} = \text{Kr}, \text{Xe}, \text{Hg}$ мы в настоящей статье использовали те же полуэмпирические ППЭ, что и во всех наших предыдущих работах, где исследовалась прямая трехтельная рекомбинация (1) в этих системах методом квазиклассических траекторий [25–45]. Аналитические выражения для этих ППЭ вместе со значениями всех параметров приведены в работах [25, 27, 28, 32, 37, 38, 40, 41, 43].

Гамильтоновы уравнения движения в настоящей статье, как и во всех наших предыдущих работах [25–49], интегрировались методом Адамса–Башфорта шестого порядка, при этом первые пять шагов интегрирования для этого метода после выбора кинематических параметров выполнялись с помощью процедуры Рунге–Кутты четвертого порядка. Величина шага интегрирования полагалась равной 50 а.е. времени, что обеспечивало сохранение полной энергии и полного углового момента системы не хуже единицы в шестом значащем разряде на всем протяжении траектории. Для системы $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Hg}$ для некоторых траекторий мы наблюдали значительно менее точное сохранение полной энергии – с ошибкой, иногда доходящей до 0.1 эВ. Уменьшение шага интегрирования до 10 а.е. времени позволяло для таких траекторий также добиться очень хорошего сохранения полной энергии (в пределах нескольких миллионных электрон-вольт).

Это отличие системы $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Hg}$ от систем $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{R}$ с $\text{R} = \text{Kr}, \text{Xe}$ обусловлено, возможно, тем, что для взаимодействий ионов с атомами криптона и ксенона, с одной стороны, и с атомом ртути, с другой стороны, мы использовали разные формы потенциалов. Потенциалы взаимодействия $\text{Cs}^+ - \text{R}$ и $\text{Br}^- - \text{R}$ с $\text{R} = \text{Kr}, \text{Xe}$ мы описывали формой $Ae^{-r/\rho} - \alpha_R/(2r^4) - C/r^6$, где r – межъядерное расстояние, а α_R – поляризуемость атома R [25–30, 32–34, 36–38, 40, 41, 43–46, 49]. Для потенциалов взаимодействия $\text{Cs}^+ - \text{Hg}$ и $\text{Br}^- - \text{Hg}$ мы использовали форму $D_0[(r_0/r)^{12} - 2(r_0/r)^6] - \alpha_{\text{Hg}}/(2r^4)$ [25–28, 30, 38, 40], где $D_0[(r_0/r)^{12} - 2(r_0/r)^6]$ – потенциал взаимодействия Леннард-Джонса в соответствующей изоэлектронной системе $\text{Xe}-\text{Hg}$ или $\text{Kr}-\text{Hg}$.

Интегрирование рекомбинационной траектории (т.е. траектории, отвечающей рекомбинации) обрывалось, как только оказывались выполненными следующие условия: межъядерное расстояние между ионами не превышает 30 а.е., полная внутренняя энергия E_{int} ионной пары отрицательна, межъядерное расстояние между каждым из ионов и атомом R больше, чем 250 а.е., а полные внутренние энергии этих пар частиц положи-

тельны. В конце каждой рекомбинационной траектории мы вычисляли колебательную энергию E_{vib} образовавшейся молекулы CsBr (эта энергия отсчитывалась от минимума потенциала взаимодействия $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$, равного $-D = -4.39196$ эВ), вращательную энергию E_{rot} и полную внутреннюю энергию $E_{\text{mol}} = E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} = E_{\text{int}} + D$. Если после интегрирования в течение достаточно продолжительного времени t – грубо говоря, спустя $t \geq 10\tau(d_i, E_i, \mu_i)$ – указанные выше критерии рекомбинации все еще не были выполнены, то мы текущую траекторию относили к нерекомбинационному и интегрирование уравнений движения также прекращали.

Необходимо подчеркнуть, что для системы $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Hg}$ уменьшение шага интегрирования с 50 до 10 а.е. времени, приводящее для некоторых траекторий к резкому улучшению точности сохранения полной энергии, не изменяло типа траектории (не превращало рекомбинационные траектории в нерекомбинационные и наоборот) и не сказывалось существенно на величине полной внутренней энергии E_{mol} для рекомбинационных траекторий.

Определение области рекомбинации в пространстве кинематических параметров $E_i, E_R, b_R, \Theta, \Phi$ для данной системы $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{R}$ можно сформулировать как изучение характеристической функции рекомбинации $W_R(E_i, E_R, b_R, \Theta, \Phi)$, ср. со статьей [47]. Значение функции W_R равно единице, если траектория с начальными условиями, задаваемыми рассматриваемыми кинематическими параметрами E_i, E_R, b_R, Θ и Φ , является рекомбинационной, и равно нулю в противном случае. Область рекомбинации – это множество точек $(E_i, E_R, b_R, \Theta, \Phi)$, в которых $W_R = 1$. Исследование зависимости энергии молекулы-продукта от кинематических параметров рекомбинации, т.е. изучение функций $E_{\text{mol}}(E_i, E_R, b_R, \Theta, \Phi)$, $E_{\text{vib}}(E_i, E_R, b_R, \Theta, \Phi)$ и $E_{\text{rot}}(E_i, E_R, b_R, \Theta, \Phi)$, будет проведено в последующих публикациях.

В работах [30, 38, 42] был предложен приближенный алгоритм определения области рекомбинации, в рамках которого для фиксированных значений энергий столкновения E_i, E_R и прицельного параметра b_R третьего тела двумерная область рекомбинации на сфере с координатами Θ, Φ очерчивается многоугольниками (не обязательно выпуклыми). В расчетах использовались шестиугольники [30] и 36-угольники [38, 42]. Однако этот алгоритм весьма неточен; например, с его помощью невозможно описать область рекомбинации на сфере (Θ, Φ) , состоящую из нескольких компонент связности (такие области встречаются достаточно часто, см. ниже разд. 4).

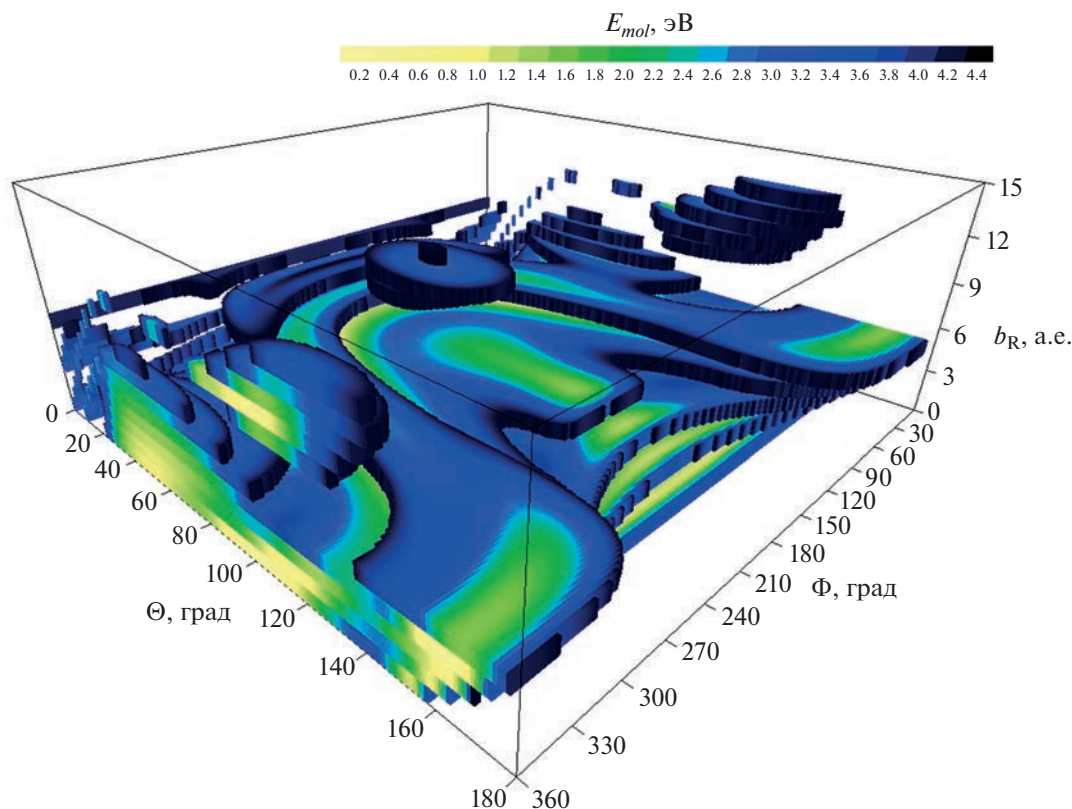


Рис. 1. Область рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Hg}$ при $E_i = 1$ эВ, $E_R = 5$ эВ.

В настоящей статье мы использовали более медленную, но и гораздо более точную процедуру определения области рекомбинации, при которой осуществляется перебор всех значений ориентационных углов Θ , Φ по мелкой сетке.

Для каждого из трех атомов $R = \text{Kr}, \text{Xe}, \text{Hg}$ мы интегрировали уравнения движения для энергий столкновения E_i и E_R , каждая из которых варьировалась от 1 до 10 эВ с шагом в 1 эВ, для прицельного параметра b_R третьего тела от 0 до 100 а.е. с шагом в 1 а.е., для полярного угла Θ от 0 до 180° с шагом в 1° и для азимутального угла Φ от 0 до 360° с шагом в 1° (таким образом, для каждого из атомов R было проинтегрировано $100 \times 101 \times 181 \times 361 = 659944100$ траекторий). На самом деле не все просчитанные траектории с такими начальными условиями реально различны, так как, во-первых, $\Phi = 0$ и $\Phi = 360^\circ$ — это геометрически одно и то же значение угла Φ ; во-вторых, при $\Theta = 0$ и $\Theta = 180^\circ$ (минимально и максимально возможные значения полярного угла Θ) начальные условия траектории не зависят от азимутального угла Φ ; в-третьих, траектории, отличающиеся только значениями $\Phi = \varphi$ и $\Phi = 360^\circ - \varphi$, симметричны друг другу относительно плоскости xu и обладают поэтому идентичными характеристиками; в-четвертых,

при $b_R = 0$ все траектории, отличающиеся только значением Φ , переходят друг в друга при поворотах вокруг оси x и также обладают идентичными характеристиками.

На рис. 1 и 2 в качестве примеров изображены в координатах (b_R, Θ, Φ) две области рекомбинации, полученные в наших расчетах.

3. ФУНКЦИИ ПРОЗРАЧНОСТИ

Для каждого из третьих тел $R = \text{Kr}, \text{Xe}$ и Hg обозначим через l_{rec} количество четверок (R, E_i, E_R, b_R) , для которых мы наблюдали рекомбинационную траекторию хотя бы для одной пары углов Θ и Φ , а через N — общее число рекомбинационных траекторий. Как объясняется в конце предыдущего раздела, не все эти траектории геометрически различны. Для каждого данного атома R пусть N_{360} — число рекомбинационных траекторий с $\Phi = 360^\circ$ (конечно, число рекомбинационных траекторий с $\Phi = 0$ тоже равно N_{360}), n_0 — количество наборов идентичных рекомбинационных траекторий, начальные условия которых отвечали одним и тем же значениям $\Theta = 0$, E_i , E_R , b_R и различались только значениями угла Φ (каждый набор состоял из 361 траектории, причем из

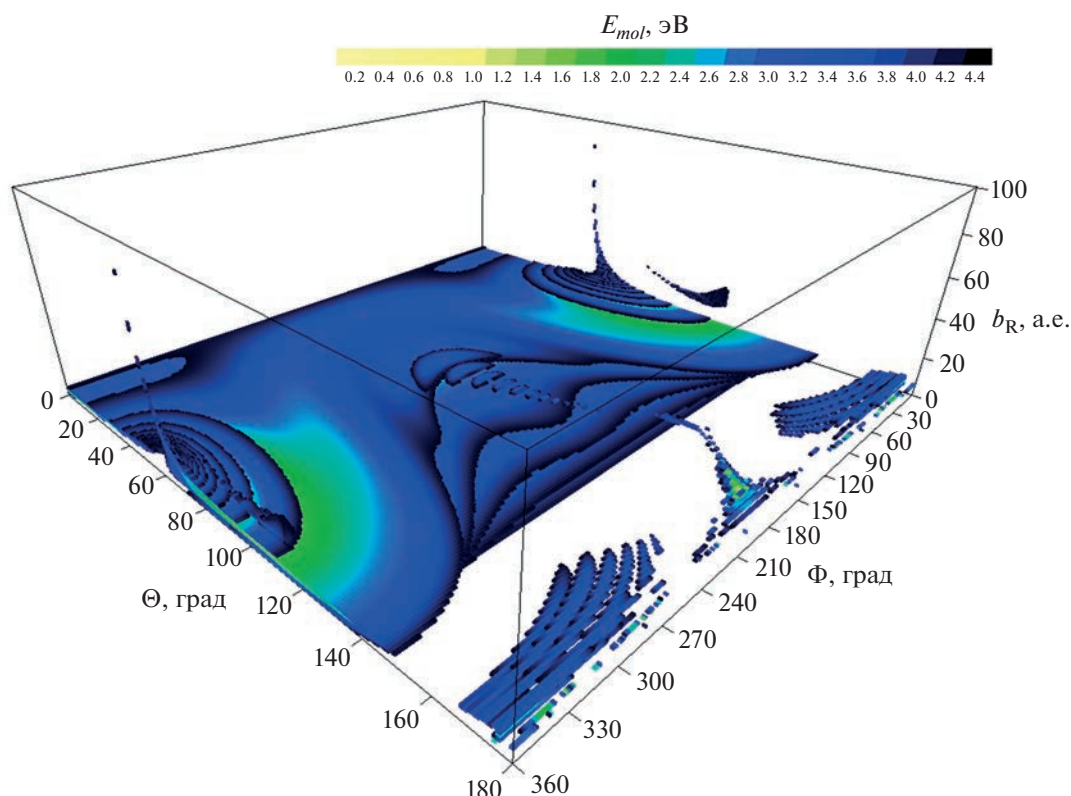


Рис. 2. Область рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Xe}$ при $E_i = 4$ эВ, $E_R = 1$ эВ. Хорошо видны “лакуны” в множестве тех значений прицельного параметра b_R , для которых существуют рекомбинационные траектории.

этих траекторий одна траектория с $\Phi = 360^\circ$ уже была посчитана при определении числа N_{360}), а n_{180} — количество аналогичных наборов идентичных рекомбинационных траекторий для $\Theta = 180^\circ$. Тогда для каждого атома R число геометрически различных рекомбинационных траекторий равно $N_* = N - N_{360} - 359(n_0 + n_{180})$. Значения величин l_{rec} , N , N_{360} , n_0 , n_{180} , N_* для каждого из трех атомов R собраны в табл. 1.

Общее число траекторий с $\Phi < 360^\circ$, интегрируемых для каждой четверки (R, E_i, E_R, b_R) , равно $181 \times 360 = 65160$. Максимальное число K_{max} ре-

комбинационных траекторий с $\Phi < 360^\circ$, которое мы наблюдали для одной четверки, также указано в табл. 1 для каждого атома R. С другой стороны, для 848 четверок (в рамках всего объема вычислений) траектория оказывалась рекомбинационной только для одной пары углов $(\Theta, \Phi < 360^\circ)$.

Для каждой четверки (R, E_i, E_R, b_R) вероятность рекомбинации (1) с $X^- = \text{Br}^-$ при данных значениях E_i , E_R и b_R равна отношению площади двумерной области рекомбинации на единичной сфере с координатами Θ , Φ к площади всей сферы (равной 4π). Эта вероятность по определению есть значение функции прозрачности рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + R$ в точке b_R при данных энергиях столкновения E_i и E_R . Описанная в разд. 2 процедура определения областей рекомбинации дает приближенное значение вероятности рекомбинации, равное

$$p(b_R) = q \sum_{\Phi=0^\circ}^{359^\circ} \sum_{\Theta=1^\circ}^{179^\circ} W_R(E_i, E_R, b_R, \Theta, \Phi) \sin \Theta, \quad (4)$$

где $q = (\pi/180)^2 / (4\pi) = \pi/129600$, а W_R — характеристическая функция рекомбинации. Функция $b_R p(b_R)$ пропорциональна распределению рекомбинационных траекторий по прицельным парамет-

Таблица 1. Результаты подсчета рекомбинационных траекторий

R	l_{rec}	N	N_{360}	n_0	n_{180}	N_*	K_{max}
Kr	1643	8824530	39436	107	7	8744168	47619
Xe	2067	15582451	71147	127	39	15451710	50040
Hg	1948	18149282	84902	157	113	17967450	50760

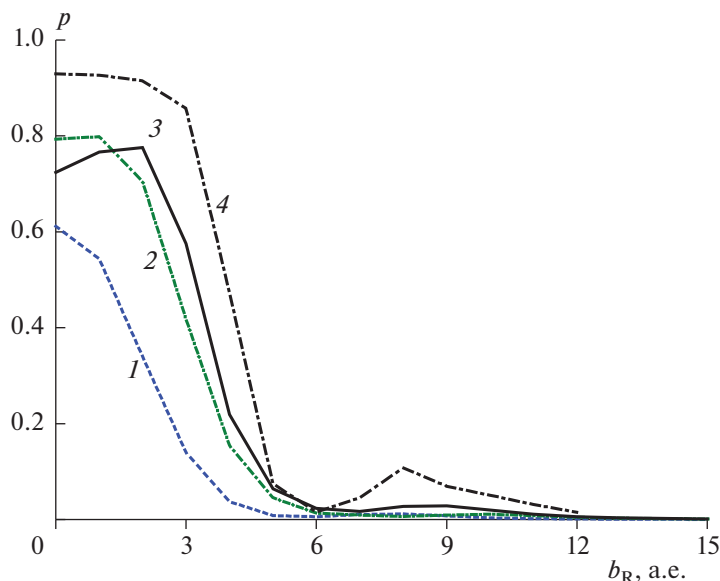


Рис. 3. Кривые 1, 2 и 3 представляют функции прозрачности реакций рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{R}$ с $\text{R} = \text{Kr}, \text{Xe}$ и Hg соответственно, усредненные по ста парам (E_i, E_R) . Кривая 4 – функция прозрачности $p(b_R)$ реакции рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Hg}$ при $E_i = 1$ эВ, $E_R = 5$ эВ. Для этой функции $p(0) = 0.9297$ (что является максимальным значением вероятности рекомбинации по всем четверкам $(\text{R}, E_i, E_R, b_R)$), $b_2 = 8$ а.е. и $\lambda = 0.1156$.

рам при несмещенном розыгрыше b_R в рамках вычислений Монте-Карло [61]. В свою очередь полная вероятность рекомбинации при данных энергиях E_i , E_R и максимальном значении $b_{\max} = 100$ а.е. прицельного параметра b_R приближенно равна

$$P = Q \sum_{b_R=1 \text{ а.е.}}^{100 \text{ а.е.}} b_R p(b_R),$$

где $Q = 2\Delta b/b_{\max}^2 = 2 \cdot 10^{-4}$ а.е.⁻¹ (здесь $\Delta b = 1$ а.е. – шаг изменения b_R).

Отметим, что при расчете вероятности рекомбинации по формуле (4) априори возможна ситуация, когда $p(b_R) = 0$, хотя рекомбинационные траектории присутствуют – если для каждой из этих траекторий $\Theta = 0$ или $\Theta = 180^\circ$. Однако нам такая ситуация не встретилась. Минимальное значение вероятности рекомбинации $p(b_R)$ по всем четверкам $(\text{R}, E_i, E_R, b_R)$, для которых мы наблюдали рекомбинационные траектории, оказалось равным $2q \sin 1^\circ = 8.46 \cdot 10^{-7}$ (максимальное

значение было равно 0.930, см. рис. 3 и табл. 2). Разумеется, вероятность рекомбинации $p(b_R)$, вычисляемая по формуле (4), и число $K(b_R)$ рекомбинационных траекторий с $\Phi < 360^\circ$, которые мы регистрировали для каждой четверки $(\text{R}, E_i, E_R, b_R)$, тесно связаны между собой.

Гистограмма зависимости вероятности $P = P(E_i, E_R)$ прямой трехтельной рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Xe}$ с центральными соударениями ионов (и нулевым параметром запаздывания) от энергий E_i, E_R приведена в наших работах [27, 28, 32, 38, 44]. Отличительными чертами этой зависимости (функции возбуждения), полученной в статье [27] в рамках вычислений Монте-Карло, и аналогичных зависимостей для реакций $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Kr}$ и $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Hg}$ является уменьшение вероятности рекомбинации с ростом энергий столкновения и приближенное равенство $P(E_1, E_2) \approx P(E_2, E_1)$ (симметрия относительно энергий). Графики соответствующих функций $\text{const} \cdot b_R p(b_R)$ для реакций $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{R}$ с $\text{R} = \text{Kr}, \text{Xe}, \text{Hg}$ для многих тро-

Таблица 2. Характеристики функций прозрачности

R	$p_{1,A}$	$\langle p_1 \rangle$	$p_{1,Z}$	λ_A	$\langle \lambda \rangle$	λ_Z	$b_{\lim,A}$, а.е.	$\langle b_{\lim} \rangle$, а.е.	$b_{\lim,Z}$, а.е.	$b_{\text{tail},A}$, а.е.	$\langle b_{\text{tail}} \rangle$, а.е.	$b_{\text{tail},Z}$, а.е.
Kr	0.093	0.614	0.906	0	0.033	1.104	3	19.58	74	0	16.95	71
Xe	0.692	0.823	0.922	0	0.017	0.098	10	23.76	86	6	20.34	81
Hg	0.597	0.822	0.930	0.012	0.040	0.143	10	20.54	59	2	16.16	54

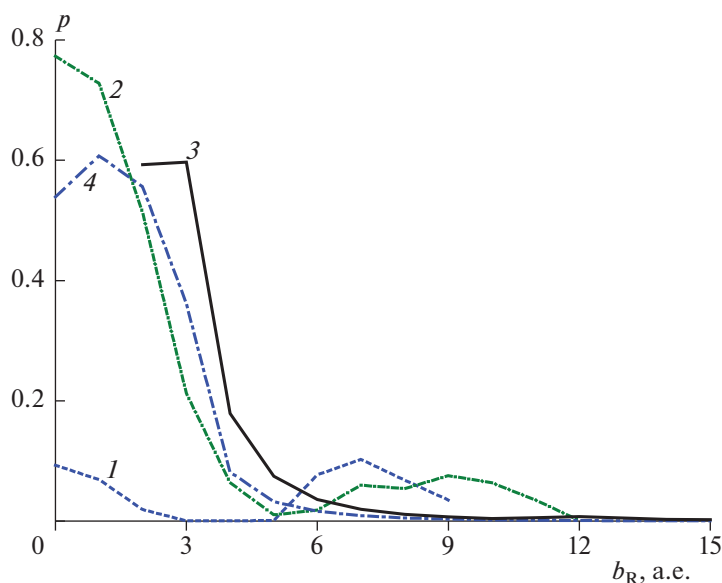


Рис. 4. Примеры функций прозрачности $p(b_R)$ реакций рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{R}$. Для функции 1 ($\text{R} = \text{Kr}$, $E_i = 1$ эВ, $E_R = 10$ эВ) $b_2 = 7$ а.е. и $\lambda = 1.1038$ — это максимальное значение λ по всем 300 тройкам (R, E_i, E_R) . Интервал $3 \leq b_R \leq 5$ а.е. для функции 1 — это не “лакуна”, в этом интервале значения $p(b_R)$ положительны, но не превышают $7.61 \cdot 10^{-4}$. Для функции 2 ($\text{R} = \text{Xe}$, $E_i = 1$ эВ, $E_R = 10$ эВ) $b_2 = 9$ а.е. и $\lambda = 0.0976$, что представляет собой максимальное значение λ по всем ста тройкам (Xe, E_i, E_R) . Для функции 3 ($\text{R} = \text{Hg}$, $E_i = 10$ эВ, $E_R = 1$ эВ) $b_2 = 12$ а.е. и $\lambda = 0.0124$, что является минимальным значением λ по всем ста тройкам (Hg, E_i, E_R) . Отличительная особенность функции 3 — равенство $b_0 = 2$ а.е. Функция 4 ($\text{R} = \text{Kr}$, $E_i = 8$ эВ, $E_R = 1$ эВ) второго максимума не имеет.

ек (R, E_i, E_R) приведены в работах [26–28, 32, 38, 45]. Во многих случаях функции $b_R p(b_R)$ и функции прозрачности $p(b_R)$ характеризуются *бимодальностью* (наличием двух максимумов, см. рис. 3 и 4) и длинным “хвостом” (существованием больших значений b_R с малыми, но положительными вероятностями рекомбинации $p(b_R)$). В трехмерных областях рекомбинации в пространстве с координатами b_R , Θ , Φ таким “хвостам” отвечают узкие “трубки”, сильно вытянутые вдоль оси b_R и названные в диссертации [38] *вырожденными зонами*. Двум максимумам функции прозрачности обычно соответствуют два разных механизма стабилизации молекулы CsBr [26–28, 32, 38].

Необходимо отметить, что на всех рисунках в работах [26–28, 32, 37, 38, 41, 43, 45, 46, 49], где, как утверждается, приведены функции прозрачности $p(b_R)$ реакций рекомбинации (1) по прицельному параметру b_R третьего тела (для разных значений T_{del} , причем как с центральными, так и с нецентральными соударениями ионов), на самом деле изображены графики функций, пропорциональных произведению $b_R p(b_R)$. Аналогичным образом, на всех рисунках в работах [37, 46, 49], где, как утверждается, приведены функции прозрачности $p(b_i)$ реакций рекомбинации (1) по прицель-

ному параметру b_i соударения ионов (в случае нецентральные соударения ионов) для разных значений T_{del} , в действительности представлены графики функций, пропорциональных произведению $b_i p(b_i)$. Наконец, на рис. 5 и 10 статьи [45], где, как утверждается, изображены функции прозрачности $p(b)$ реакции $\text{XeCs}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{CsBr} + \text{Xe}$, на самом деле приведены графики функций, пропорциональных произведению $bp(b)$. То же относится и к функциям прозрачности различных каналов химического рассеяния в системе $\text{CsCl} + \text{RbI}$, которые рассматриваются в диссертации [28]. При обсуждении всех функций прозрачности в указанных работах также в действительности имеются в виду функции, пропорциональные $b_R p(b_R)$, $b_i p(b_i)$ или $bp(b)$.

Для каждой тройки (R, E_i, E_R) введем следующие обозначения. Пусть b_0 — наименьшее значение, а b_{lim} — наибольшее значение прицельного параметра b_R , при которых мы наблюдали рекомбинационную траекторию хотя бы для одной пары углов Θ и Φ . Пусть также b_1 — значение прицельного параметра b_R , при котором достигается первый максимум функции прозрачности $p(b_R)$, а $p_1 = p(b_1)$ — высота этого максимума. Кроме того,

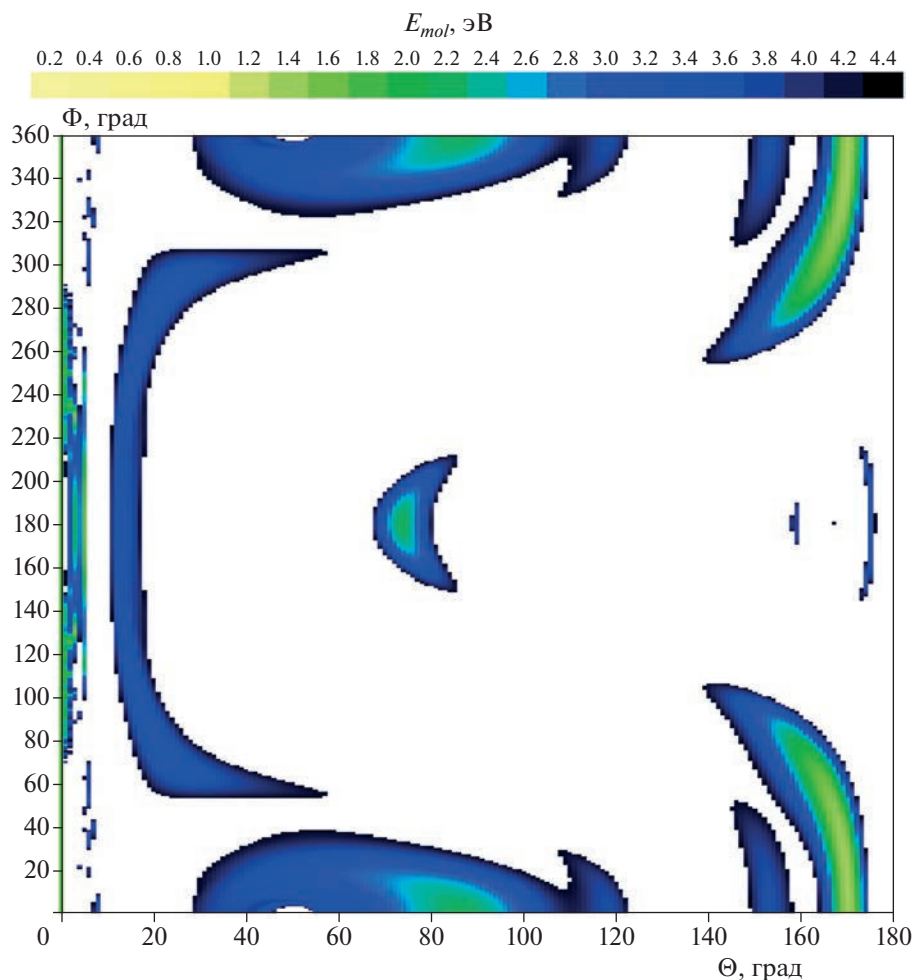


Рис. 5. Двумерная область рекомбинации на сфере (Θ , Φ) для $R = \text{Hg}$, $E_i = E_R = 1$ эВ, $b_R = 6$ а.е.

пусть b_2 — значение прицельного параметра b_R , при котором достигается второй максимум функции прозрачности $p(b_R)$ (если он существует), а $\lambda = p(b_2)/p(b_1)$ — отношение высоты второго максимума к высоте первого. Для тех троек (R, E_i, E_R) , для которых второй максимум функции прозрачности отсутствует, мы условно полагаем $\lambda = 0$. Наконец, через b_{tail} обозначим длину “хвоста” функции прозрачности $p(b_R)$ (точное определение “хвоста” см. ниже). Пусть ζ — какая-либо из четырех величин p_1 , λ , b_{lim} и b_{tail} . В табл. 2 для каждого из трех атомов R и для каждой из четырех величин ζ указано минимальное значение ζ_A этой величины, среднее значение $\langle \zeta \rangle$ (по всем парам (E_i, E_R) энергий столкновения) и максимальное значение ζ_Z в рамках вычислений настоящей статьи.

Для каждого из трех атомов R первый максимум функции прозрачности $p(b_R)$ достигается, как правило, при нулевом значении прицельного

параметра ($b_1 = 0$). Для $R = \text{Kг}$ в случае минимальной энергии $E_R = 1$ эВ иногда имеет место равенство $b_1 = 1$ а.е. Высота p_1 первого максимума (см. табл. 2) в целом уменьшается с ростом обеих энергий столкновения, хотя и немонотонно по E_R в диапазоне низких E_R . Для $R = \text{Хе}$ иногда, для не очень высоких энергий E_R , значение b_1 равно 1 или 2 а.е. Высота p_1 первого максимума принимает наибольшие значения при $E_i \approx E_R$. Для $R = \text{Hg}$ иногда $b_1 = 1, 2$ или 3 а.е. (в основном для не очень высоких энергий E_R). Высота p_1 первого максимума зависит главным образом от разности $E_R - E_i$ и в целом уменьшается при движении от $E_i = 1$ эВ, $E_R = 10$ эВ к $E_i = 10$ эВ, $E_R = 1$ эВ. Подчеркнем, что значение b_1 прицельного параметра b_R , при котором достигается первый максимум функции прозрачности, никогда не превышает 3 а.е.

Второй максимум функции прозрачности $p(b_R)$ мы наблюдали для всех троек (R, E_i, E_R) , кроме восьми троек $(Kг, E_i, E_R)$, см. рис. 4, и двух троек $(Хе, E_i, E_R)$. Для всех этих исключительных троек $E_i \geq 8$ эВ и $E_R \leq 6$ эВ. Значение b_2 прицельного параметра b_R , при котором достигается второй максимум, большей частью лежит в пределах от 7 до 15 а.е. и в целом возрастает при уменьшении энергии третьего тела E_R . Наименьшее значение b_2 , которое мы наблюдали, было равно 4 а.е., а наибольшее – 72 а.е.

Как правило, второй максимум функции прозрачности $p(b_R)$ намного ниже первого (табл. 2). Неравенство $\lambda \geq 1$ (напомним, что λ – отношение высоты второго максимума к высоте первого) имеет место для единственной тройки (R, E_i, E_R) , а именно, для $R = Kг, E_i = 1$ эВ, $E_R = 10$ эВ (рис. 4), когда $\lambda = 1.104$ (а высота p_1 первого максимума составляет 0.093 – наименьшее значение по всем 300 тройкам (R, E_i, E_R) , см. табл. 2). Следующее по величине значение λ для $R = Kг$ равно уже 0.196 и наблюдается при $E_i = 1$ эВ, $E_R = 9$ эВ. Для каждого из трех атомов R значение λ в целом тем больше, чем меньше энергия E_i и больше энергия E_R . Как и для $R = Kг$, максимальное значение λ для $R = Хе$ и $Hг$ достигается при $E_i = 1$ эВ, $E_R = 10$ эВ (рис. 4).

Напомним, что b_0 и b_{lim} – наименьшее и наибольшее значения прицельного параметра b_R с $p(b_R) > 0$. Для $R = Kг$ и $Хе$ при любых энергиях столкновения имеет место равенство $b_0 = 0$, однако для $R = Hг$ это равенство справедливо только для 93 пар (E_i, E_R) из ста. Для пяти пар (E_i, E_R) значение b_0 равно 1 а.е., а еще для двух пар $b_0 = 2$ а.е. (рис. 4). Для всех этих исключительных пар $E_i \geq 6$ эВ. Величина b_{lim} для каждого из трех атомов R изменяется в широких пределах (табл. 2). Большие значения b_{lim} характерны для низких энергий третьего тела E_R . В точке $b_R = b_{lim}$ заканчивается “хвост” функции прозрачности.

Необходимо подчеркнуть, что во многих случаях далеко не для всех значений прицельного параметра b_R из интервала $b_0 \leq b_R \leq b_{lim}$ существуют рекомбинационные траектории. Для каждого атома R примерно для половины пар (E_i, E_R) в этом интервале имеются “лакуны”, отвечающие отсутствию рекомбинационных траекторий (такая ситуация особенно характерна для высоких энергий E_i и низких энергий E_R).

Обозначим через p_{max} максимальное значение функции прозрачности $p(b_R)$. В соответствии со сказанным выше для всех троек (R, E_i, E_R) , кроме

одной, p_{max} – это высота первого максимума функции прозрачности. Для исключительной тройки $(Kг, 1$ эВ, 10 эВ) p_{max} – это высота второго максимума функции прозрачности (рис. 4). Обозначим также через $b_* \leq b_{lim}$ наибольшее значение прицельного параметра b_R , для которого $p(b_R) \geq p_{max}/10$. В качестве длины “хвоста” функции прозрачности (который содержит все “лакуны”) естественно рассматривать разность $b_{tail} = b_{lim} - b_* \geq 0$ (это соответствует допущению, что “хвост” функции прозрачности начинается со значения $b_R = b_* + 1$ а.е.). Равенство $b_{tail} = 0$ означает отсутствие “хвоста” функции прозрачности. Величина b_{tail} для каждого из трех атомов R изменяется в широких пределах (табл. 2). Большие значения b_{tail} характерны для низких энергий третьего тела E_R .

Например, для $R = Хе, E_i = 4$ эВ, $E_R = 1$ эВ (рис. 2) мы имеем $b_0 = 0, b_{lim} = 86$ а.е. (наибольшее значение прицельного параметра b_R , для которого мы наблюдали рекомбинационные траектории, в рамках всего объема вычислений), первый максимум функции прозрачности $p(b_R)$ достигается при $b_R = b_1 = 2$ а.е. и равен $p_1 = 0.820$, второй максимум функции прозрачности достигается при $b_R = b_2 = 16$ а.е. и равен 0.005 ($\lambda = 0.006$), “хвост” функции прозрачности простирается от $b_R = b_* + 1 = 6$ а.е. до $b_{lim} = 86$ а.е., имеет длину $b_{tail} = 81$ а.е. (самый длинный “хвост” в рамках всего объема вычислений) и содержит следующие четыре “лакуны”: 37 а.е., от 44 до 47 а.е., от 53 до 62 а.е. и от 67 до 84 а.е. Уменьшение шага сетки, по которой мы перебирали значения углов Θ и Φ , априори может несколько изменить число, положение и длину таких “лакун”, но вряд ли опровергнет само их существование.

Отсутствие “хвоста” функции прозрачности $p(b_R)$, т.е. неравенство $p(b_{lim}) \geq p_{max}/10$, мы наблюдали для единственной тройки (R, E_i, E_R) – той же самой исключительной тройки $(Kг, 1$ эВ, 10 эВ), для которой $\lambda > 1$ (рис. 4).

4. РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРИЕНТАЦИОННЫХ УГЛОВ

Двумерную область рекомбинации на сфере с координатами Θ, Φ для фиксированных значений энергий столкновения E_i, E_R и прицельного параметра b_R третьего тела удобно описывать, считая угол $90^\circ - \Theta$ “широтой”, а угол Φ – “долготой”. Эта область может быть устроена достаточно сложно, в частности, она может состоять из

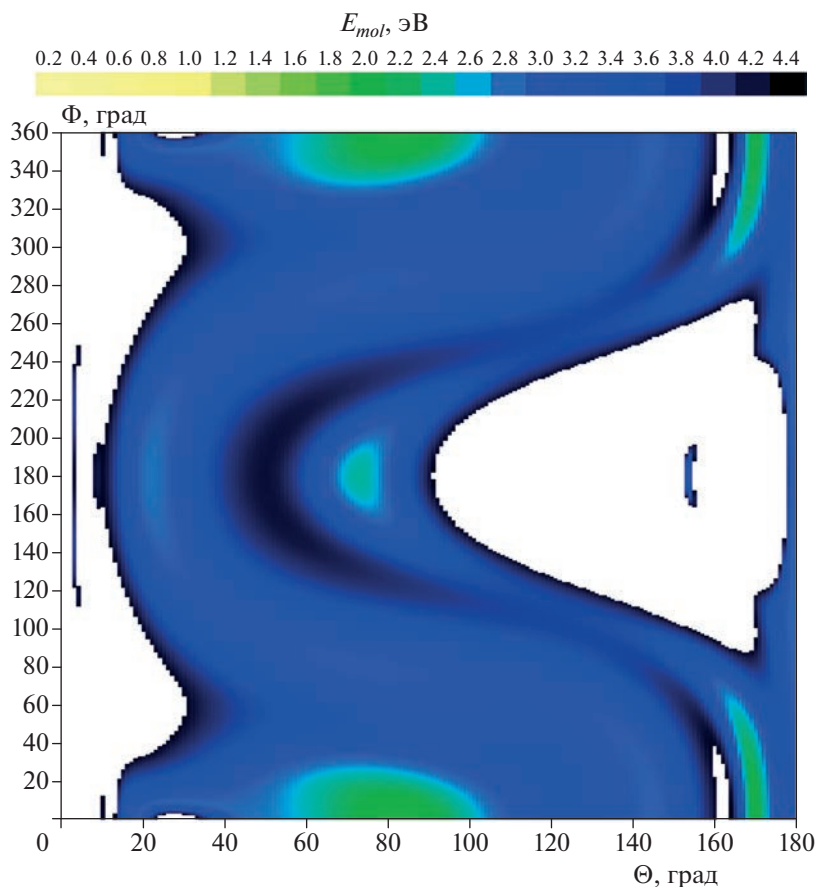


Рис. 6. Двумерная область рекомбинации на сфере (Θ, Φ) для $R = \text{Xe}$, $E_i = E_R = 1$ эВ, $b_R = 5$ а.е. с “вторичным островком” существования рекомбинации.

большого числа (до 10 и более) компонент связности. Например, для $R = \text{Hg}$, $E_i = E_R = 1$ эВ, $b_R = 6$ а.е. (рис. 5) отчетливо видно не менее трех компонент связности в “полярном поясе” $\Theta \leq 8^\circ$ и восемь компонент связности на “территории” $\Theta \geq 11^\circ$ (с учетом тождества “меридианов” $\Phi = 0$ и $\Phi = 360^\circ$), включая изолированную точку ($\Theta = 167^\circ$, $\Phi = 180^\circ$). Более того, сами компоненты связности могут быть неодносвязными (см., например, учебник [62]), т.е. в них могут быть “дыры”, причем внутри этих “дыр” могут присутствовать “вторичные островки” существования рекомбинации. Например, такая структура имеет место для $R = \text{Xe}$, $E_i = E_R = 1$ эВ, $b_R = 5$ а.е. (рис. 6). Конечно, эти выводы сделаны на основе перебора значений углов Θ и Φ по сетке с шагом в 1° , но дальнейшее измельчение сетки вряд ли может существенно изменить наблюдаемые качественные характеристики областей рекомбинации.

Обширная информация о распределении ориентационных углов Θ и Φ для рекомбинационных траекторий в рассматриваемых системах (при $b_i = 0$ и $T_{del} = 0$) в зависимости от значений

E_i , E_R и b_R содержится в наших работах [26–28] вместе с пошаговым анализом некоторых траекторий. Здесь мы отметим, что эволюцию двумерной области рекомбинации на сфере (Θ, Φ) при фиксированных R , E_i , E_R и возрастании b_R от 0 до ≈ 4 а.е. часто можно “в нулевом приближении” описать следующим образом (ср. рис. 1 и 2). При $b_R = 0$ область рекомбинации на сфере представляет собой (“в нулевом приближении”) кольцо между “параллелями” $\Theta = \Theta_1$ и $\Theta = \Theta_2$ ($\Theta_1 < \Theta_2$). При возрастании прицельного параметра b_R этот “пояс” модифицируется (“в нулевом приближении”) таким образом, как если бы кто-то “надавливал” на него вдоль “меридиана” $\Phi = 180^\circ$ со стороны “параллели” $\Theta = \Theta_2$ (рис. 6): граница кольцеобразной области в районе углов Φ , не очень сильно отличающихся от 180° , становится всё более вогнутой со стороны больших Θ и всё более выпуклой со стороны меньших Θ (вогнутость со стороны больших Θ обычно выражена сильнее, чем выпуклость со стороны меньших Θ). При дальнейшем возрастании b_R область реком-

Таблица 3. Характеристики распределений ориентационных углов

R	$M_{0,a}$	$M_{0,b}$	$M_{180,a}$	$M_{180,b}$	$\langle c_1 \rangle$	$\langle c_2 \rangle$	$\langle c_3 \rangle$	$\langle c_4 \rangle$	L_A	L_Z	$L(0, \Phi)$	$L(180^\circ, \Phi)$
Kr	1118	54	127	183	0.32	0.38	0.17	-0.02	0	422	107	7
Xe	1227	45	125	308	0.13	0.26	0.31	0.09	6	736	127	39
Hg	374	191	163	412	0.09	0.13	0.29	0.03	9	967	157	113

бинации на сфере распадается на несколько небольших “островов”, которые пересекаются “меридианами” $\Phi = 0$ или $\Phi = 180^\circ$ – все рекомбинационные столкновения становятся близкими к компланарным (происходящим в координатной плоскости xy).

В табл. 3 для каждого из третьих тел $R = \text{Kr}, \text{Xe}$ и Hg указано количество четверок (R, E_i, E_R, b_R) , для которых рекомбинация при $\Phi = 0$ возможна только при $\Theta < 90^\circ$ (число $M_{0,a}$ в табл. 3) или только при $\Theta \geq 90^\circ$ (число $M_{0,b}$), а также количество четверок, для которых рекомбинация при $\Phi = 180^\circ$ возможна только при $\Theta < 90^\circ$ (число $M_{180,a}$) или только при $\Theta \geq 90^\circ$ (число $M_{180,b}$).

Форму двумерной области рекомбинации на сфере (Θ, Φ) при малых b_R можно дополнительно охарактеризовать с помощью коэффициента корреляции c между Θ и $\Phi_\Delta = |\Phi - 180^\circ|$. Рассмотрим какую-либо четверку (R, E_i, E_R, b_R) , для которой мы наблюдали $K(b_R) \geq 1$ рекомбинационных траекторий с $\Phi < 360^\circ$. Если все эти траектории отвечают одному и тому же значению Θ или одному и тому же значению Φ_Δ , то положим $c = 0$. Если же для данной четверки (R, E_i, E_R, b_R) мы встречали рекомбинационные траектории с разными значениями Θ и с разными значениями Φ_Δ , то коэффициент корреляции c между Θ и Φ_Δ для всех $K(b_R)$ рекомбинационных траекторий с $\Phi < 360^\circ$ можно вычислить обычным образом [63–65], считая набор точек (Θ, Φ_Δ) для этих траекторий корреляционным полем.

При $b_R = 0$, когда область рекомбинации на сфере (Θ, Φ) состоит из набора “параллелей” $\Theta = \text{const}$, коэффициент корреляции c всегда равен нулю. С другой стороны, изогнутая кольцеобразная область рекомбинации для малых $b_R > 0$, описанная в настоящем разделе ранее, соответствует положительному коэффициенту корреляции c , что подтверждается расчетами. Для данного атома R и данного значения b_R усредним c по парам энергий (E_i, E_R) , для которых $K(b_R) \geq 1$. Тогда для $b_R = 1, 2, 3$ и 4 а.е. получим усредненные коэффициенты корреляции $\langle c_1 \rangle, \langle c_2 \rangle, \langle c_3 \rangle$ и $\langle c_4 \rangle$ со-

ответственно, указанные в табл. 3. Усредненные коэффициенты корреляции $\langle c_1 \rangle, \langle c_2 \rangle$ и $\langle c_3 \rangle$ положительны для всех трех атомов R .

В качестве количественной меры того, насколько та или иная пара углов (Θ, Φ) “благоприятна” для рекомбинации (1) с $X^- = \text{Br}^-$ и данным атомом R , можно использовать число $L(\Theta, \Phi) \equiv L(\Theta, 360^\circ - \Phi)$ четверок (R, E_i, E_R, b_R) , для которых траектория с данными углами Θ и Φ является рекомбинационной. В табл. 3 для каждого атома R указаны пределы изменения $L_A \leq L(\Theta, \Phi) \leq L_Z$ функции $L(\Theta, \Phi)$, а также значения $L(0, \Phi)$ и $L(180^\circ, \Phi)$, не зависящие от угла Φ .

Для $R = \text{Kr}$ график функции $L(\Theta, \Phi)$ напоминает “приплюснутый” перевернутый желоб с осью, параллельной оси Φ (рис. 7). Для фиксированных углов Φ , не слишком близких к $\Phi = 0$ или $\Phi = 360^\circ$, функция $L(\Theta, \Phi)$ убывает при увеличении Θ от 0 до $\approx 2^\circ - 7^\circ$, затем возрастает вплоть до значения $\Theta = \Theta_{\max}(\Phi)$, заключенного в интервале от $\approx 40^\circ$ до $\approx 70^\circ$, после чего медленно убывает. Функция $L(\Theta, 0)$ имеет два максимума: первый достигается при $\Theta = 54^\circ$ и равен 422, второй достигается при $\Theta = 108^\circ$ и равен 384. Конечно, для фиксированных углов Φ , близких к $\Phi = 0$ или $\Phi = 360^\circ$, функция $L(\Theta, \Phi)$ также бимодальна по углу Θ .

Для $R = \text{Xe}$ график функции $L(\Theta, \Phi)$ по своей форме очень похож на график этой функции для $R = \text{Kr}$, но значение $\Theta_{\max}(\Phi)$ заключено в интервале от $\approx 35^\circ$ до $\approx 85^\circ$. Функция $L(\Theta, 0)$ также имеет два максимума: первый достигается при $\Theta = 50^\circ$ и равен 736, второй достигается при $\Theta = 111^\circ$ и 112° и равен 589.

Для $R = \text{Hg}$ график функции $L(\Theta, \Phi)$ имеет несколько более сложную структуру, чем для $R = \text{Kr}$ или Xe , и является в целом более “приплюснутым” (рис. 8). Функция $L(\Theta, 0)$ для $R = \text{Hg}$ имеет три максимума: первый достигается при $\Theta = 72^\circ$ и равен 748, второй – при $\Theta = 115^\circ$ и равен 967, третий достигается при $\Theta = 164^\circ$ и равен 222.

Для каждого из трех атомов R наиболее “благоприятные” для рекомбинации пары углов

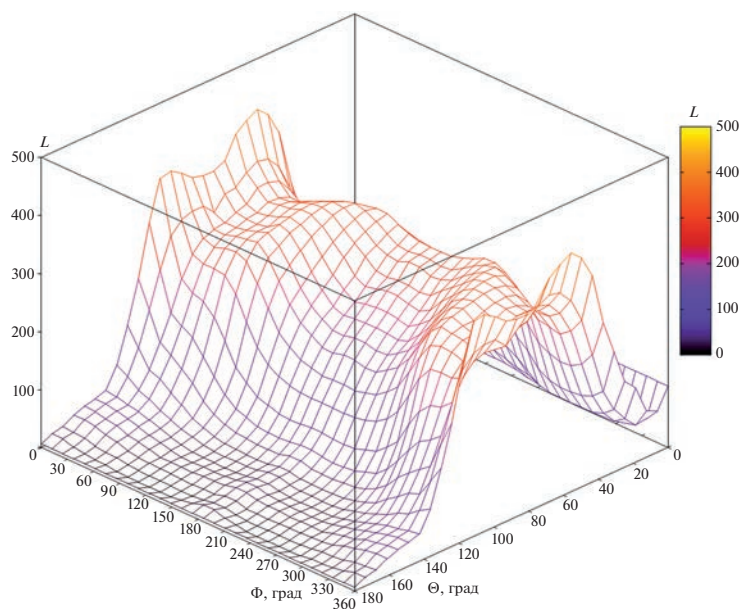


Рис. 7. График функции $L(\Theta, \Phi)$ для $R = \text{Kr}$.

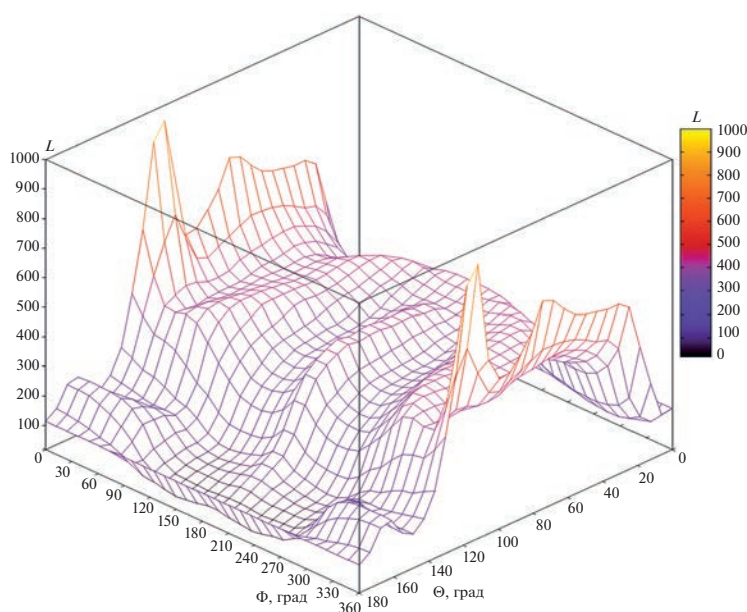


Рис. 8. График функции $L(\Theta, \Phi)$ для $R = \text{Hg}$.

(Θ, Φ) сосредоточены около “меридиана” $\Phi = 0$. Точка (Θ, Φ) , в которой достигается глобальный максимум функции $L(\Theta, \Phi)$, лежит на этом “меридиане”.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей статьи подтверждают вывод работ [30, 38, 42] о том, что структура областей рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + R \rightarrow \text{CsBr} + R$

($R = \text{Kr}, \text{Xe}, \text{Hg}$) является весьма сложной, даже если ограничиться (как мы сделали в этой статье) центральными столкновениями ионов с нулевым параметром запаздывания. Эта сложность проявляется даже после “усреднения” по ориентационным углам Θ и Φ , т.е. на уровне функций прозрачности $p(b_R)$, которые для многих троек (R, E_i, E_R) бимодальны (рис. 3 и 4) и характеризуются “лакунами” — интервалами на оси прицель-

ного параметра b_R с нулевой вероятностью рекомбинации (см. разд. 3). Два максимума функции прозрачности отвечают двум разным механизмам рекомбинации [26–28, 32, 38]. Кроме того, при $R = \text{Hg}$ для семи пар (E_i, E_R) из ста имеет место равенство $p(0) = 0$, а ненулевые значения вероятности рекомбинации начинаются с $b_R = 1$ или 2 а.е. (рис. 4).

Двумерная область рекомбинации на сфере с координатами Θ, Φ для данной четверки (R, E_i, E_R, b_R) часто также устроена очень сложно (рис. 5 и 6). Зависимость двумерной области рекомбинации на сфере (Θ, Φ) от энергий E_i, E_R и прицельного параметра b_R не поддается какому-либо простому описанию, хотя некоторые общие тенденции могут быть выявлены (см. разд. 4).

В последующих публикациях мы планируем подробно изучить распределение полной внутренней энергии E_{mol} молекул CsVg внутри областей рекомбинации, а также отдельно распределения колебательной энергии E_{vib} и вращательной энергии E_{rot} . Некоторая информация о диапазонах энергии E_{mol} представлена на рис. 1, 2, 5 и 6.

Какие-либо принципиальные различия в структуре областей рекомбинации для трех нейтральных атомов Kг, Хе и Hг, отнимающих избыточную энергию от рекомбинирующей ионной пары $\text{Cs}^+ + \text{Vg}^-$, мы не обнаружили (хотя по ряду признаков области рекомбинации для $R = \text{Hg}$ несколько отличаются от областей для $R = \text{Kг}$ и Хе). Тем не менее было бы интересно распространить исследования областей прямой трехтельной рекомбинации (по-видимому, также для $b_i = 0$ и $T_{del} = 0$) на систему $\text{Cs}^+ + \text{Vg}^- + \text{Ar}$, рассмотренную в работах [41–44, 56–58], а также на системы $\text{Cs}^+ + \text{X}^- + \text{R}$ с $\text{X}^- = \text{F}^-, \text{I}^-$ и $\text{R} = \text{Ar}, \text{Kг}, \text{Хе}$, которым посвящены статьи [46, 47, 49].

Возможно, многие особенности структуры областей прямой трехтельной рекомбинации (1) можно было бы объяснить после тщательного изучения *детальной динамики* этой реакции, т.е. динамики в пределах индивидуальных траекторий [26, 29, 33, 34, 38, 47] (см. также работы [25, 28, 32, 37, 40]).

Авторы выражают благодарность А.А. Ермолову за помощь в проведении расчетов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thomson J.J., Rutherford E. // Philos. Mag. J. Sci. Ser. 5. 1896. V. 42. № 258. P. 392; <https://doi.org/10.1080/14786449608620932>
2. Rutherford E. // Ibid. 1897. V. 44. № 270. P. 422; <https://doi.org/10.1080/14786449708621085>
3. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. Фортова В.Е. Вводный том I (разд. I–III). М.: Наука, 2000.
4. Елецкий А.В. // Физические величины. Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 391.
5. Flannery M.R. // Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics / Ed. Drake G.W.F. N.Y.: Springer, 2006. P. 799; https://doi.org/10.1007/978-0-387-26308-3_54
6. Князев Б.А. Низкотемпературная плазма и газовый разряд. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2003.
7. Ефремов А.М., Светцов В.И., Рыбкин В.В. Вакуумно-плазменные процессы и технологии. Иваново: Изд-во Ивановского госуд. химико-технолог. ун-та, 2006.
8. Голант В.Е., Жилинский А.П., Сахаров И.Е. Основы физики плазмы. СПб.: Изд-во “Лань”, 2011.
9. Коробейничев О.П., Шмаков А.Г., Шварцберг В.М. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 22; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21050071>
10. Popov N.A., Starikovskaia S.M. // Progr. Energy Combust. Sci. 2022. V. 91. P. 100928; <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100928>
11. Kavery E., Vinodha G., Prabhu S. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. Suppl. 1. P. S92; <https://doi.org/10.1134/S1990793121090098>
12. Singh A., Kaiser W., Gagliardi A. // Solar Energy Mater. Solar Cells. 2021. V. 221. P. 110912; <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110912>
13. Чэнсюнь Ю., Чжицзянь Л., Бычков В.Л. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 10. С. 28; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22100041>
14. Козлов С.Н., Жестков Б.Е. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 15; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22110061>
15. Дьяков Ю.А., Адамсон С.О., Ванг П.К. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 10. С. 22; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21100034>
16. Bayat P., Gatineau D., Lesage D., Martinez A., Cole R.B. // J. Mass Spectrometry. 2022. V. 57. № 9. P. e4879; <https://doi.org/10.1002/jms.4879>
17. Bardsley J.N., Wadehra J.M. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 72. № 3. P. 477; [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(80\)80335-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)80335-6)
18. Morgan W.L., Whitten B.L., Bardsley J.N. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. № 25. P. 2021; <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.2021>
19. Feibelman P.J. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 7. P. 2462; <https://doi.org/10.1063/1.1696317>
20. Bates D.R. // J. Phys. B. 1981. V. 14. № 16. P. 2853; <https://doi.org/10.1088/0022-3700/14/16/015>
21. Bates D.R., Mendaš I. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 88. № 6. P. 528; [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(82\)85002-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(82)85002-1)
22. Маергойз А.И., Никитин Е.Е., Русин Л.Ю. // Химия плазмы. Вып. 12 / Под ред. Смирнова Б.М. М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 3.

23. Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. Отчет в ЦИТиС. Рег. номер 215100170008. М.: ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 2015.
24. Azriel V.M., Rusin L.Yu. // Proc. 14th Sympos. Atomic, Cluster and Surface Physics (SASP 2004). Aosta (Italy), 2004. № PC-4.
25. Азриель В.М., Русин Л.Ю. // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2006. Т. 4; <http://chemphys.edu.ru/issues/2006-4/articles/101/>
26. Азриель В.М., Кабанов Д.Б., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю. // Изв. АН. Энергетика. 2007. № 5. С. 50.
27. Азриель В.М., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 7. С. 5.
28. Азриель В.М. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИНЭПХФ РАН, 2008.
29. Кабанов Д.Б., Русин Л.Ю. // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2009. Т. 8; <http://chemphys.edu.ru/issues/2009-8/articles/200/>
30. Колесникова Е.В., Кабанов Д.Б., Русин Л.Ю. // Там же. 2010. Т. 10; <http://chemphys.edu.ru/issues/2010-10/articles/321/>
31. Колесникова Е.В., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю. // Там же. 2010. Т. 10; <http://chemphys.edu.ru/issues/2010-10/articles/337/>
32. 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>
33. Kabanov D.B., Rusin L.Yu. // Chem. Phys. 2012. V. 392. № 1. P. 149; <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.11.009>
34. Кабанов Д.Б., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 7. С. 16.
35. Колесникова Е.В., Русин Л.Ю. // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2012. Т. 13. № 1; <http://chemphys.edu.ru/issues/2012-13-1/articles/303/>
36. Колесникова Е.В., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 9. С. 3.
37. 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>
38. Ермолова Е.В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 2013.
39. Ермолова Е.В., Русин Л.Ю. // На стыке наук. Физико-химическая серия. II Междунар. науч. Интернет-конф. Т. 1. Казань: Индив. предпр. Синяев Д.Н., 2014. С. 125.
40. Ермолова Е.В., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 5. С. 3; <https://doi.org/10.7868/S0207401X14050045>
41. Азриель В.М., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю. // На стыке наук. Физико-химическая серия. III Междунар. науч. Интернет-конф. Т. 1. Казань: Индив. предпр. Синяев Д.Н., 2015. С. 5.
42. Ермолова Е.В., Кабанов Д.Б., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. // Там же. С. 96.
43. Азриель В.М., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 8. С. 3; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16080045>
44. Азриель В.М., Акимов В.М., Ермолова Е.В. и др. // Прикл. физика и математика. 2018. № 2. С. 30.
45. 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>
46. 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>
47. Akimov V.M., Azriel V.M., Ermolova E.V. et al. // Ibid. 2022. V. 24. № 5. P. 3129; <https://doi.org/10.1039/d1cp04362e>
48. Akimov V.M., Azriel V.M., Ermolova E.V. et al. // Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche Naturali. 2022. V. 33. № 3. P. 569; <https://doi.org/10.1007/s12210-022-01089-2>
49. Азриель В.М., Акимов В.М., Ермолова Е.В. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 12. С. 26; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22120020>
50. Русин Л.Ю., Севрюк М.Б., Акимов В.М., Кабанов Д.Б. Отчет в ЦИТиС. Рег. номер АААА-Б16-216100670036-8. М.: ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 2016.
51. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2000.
52. Lente G. // J. Math. Chem. 2010. V. 47. № 3. P. 1106; <https://doi.org/10.1007/s10910-009-9634-1>
53. Crooks G.E. // J. Stat. Mech. Theory Exp. 2011. № 7. P. 07008; <https://doi.org/10.1088/1742-5468/2011/07/P07008>
54. Parks E.K., Inoue M., Wexler S. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 3. P. 1357; <https://doi.org/10.1063/1.443129>
55. Parks E.K., Pobo L.G., Wexler S. // Ibid. 1984. V. 80. № 10. P. 5003; <https://doi.org/10.1063/1.446523>
56. Ермолова Е.В., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 11. С. 12; <https://doi.org/10.7868/S0207401X1411003X>
57. Ермолова Е.В., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. // На стыке наук. Физико-химическая серия. III Междунар. науч. Интернет-конф. Т. 1. Казань: Индив. предпр. Синяев Д.Н., 2015. С. 111.
58. Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2016. Т. 17. № 3; <http://chemphys.edu.ru/issues/2016-17-3/articles/667/>
59. 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>
60. Русин Л.Ю. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИНЭПХФ АН СССР, 1991.
61. Strauss C.E.M., Jimenez R., Houston P.L. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 21. P. 8110; <https://doi.org/10.1021/j100174a020>
62. Виро О.Я., Иванов О.А., Нецветов Н.Ю., Харламов В.М. Элементарная топология. М.: МЦНМО, 2023.
63. Ван дер Варден Б.Л. Математическая статистика. М.: Рипол Классик, 2013.
64. Вентцель Е.С. Теория вероятностей. М.: Кнорус, 2018.
65. Крамер Г. Математические методы статистики. Москва—Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2019.