

УДК 539.196.6+539.198+546.141+546.295

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МОДЕЛИРОВАНИЯ СТОЛКНОВИТЕЛЬНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ДИССОЦИАЦИИ НА ДВУХ РАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

© 2024 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 17.04.2024;
после доработки 03.07.2024;
принята в печать 22.07.2024

Приведены результаты квазиклассического траекторного моделирования диссоциации молекул CsBr при столкновениях с атомами Xe (при энергиях столкновения от 3 до 12 эВ) на двух диабатических поверхностях потенциальной энергии, различающихся параметрами потенциальной ямы и отталкивательной стенки для парного потенциала взаимодействия между атомом ксенона и анионом брома. Динамические характеристики обоих каналов диссоциации (образования атомарных ионов и образования ионного комплекса XeCs⁺) практически не зависят от потенциала взаимодействия между Xe и Br[−].

Ключевые слова: столкновительно-индуцированная диссоциация, скрещенные молекулярные пучки, атомарные и молекулярные ионы, квазиклассическое траекторное моделирование, попарные потенциалы взаимодействия, бромид цезия, ксенон.

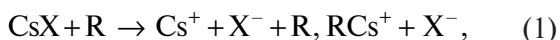
DOI: 10.31857/S0207401X24120024

1. ВВЕДЕНИЕ

Диссоциация двухатомных молекул с ионной связью (например, галогенидов щелочных металлов), индуцированная столкновениями с нейтральными атомами и приводящая к образованию атомарных ионов или двухчастичных ионных комплексов (молекулярных ионов), а также обратные реакции прямой трехтельной и бимолекулярной ион-ионной рекомбинации, играют существенную роль во многих химических процессах, протекающих (как правило, в неравновесных условиях) в низкотемпературной плазме и в других средах как естественного, так и искусственного происхождения. В частности, конкуренция процессов столкновительно-индуцированной диссоциации (СИД) нейтральных молекул на ионы, с одной стороны, и процессов взаимной нейтрализации и рекомбинации ионов, с другой стороны, в значительной степени ответственна за концентрацию ионов в плазмах [1, 2]. Динамика реакций СИД подвергалась активному экспери-

ментальному изучению в нескольких научных центрах как в нашей стране, так и за рубежом, начиная с конца 1960-х годов — сначала в ударных трубах, а спустя несколько лет — в скрещенных молекулярных пучках. Аннотированная библиография статей иностранных авторов по диссоциации молекул галогенидов щелочных металлов и таллия, индуцированной столкновениями с атомами инертных газов или с молекулой элегаза SF₆, приведена в отчете [3]. В качестве примеров недавних исследований процессов столкновительно-индуцированной диссоциации можно привести работы [4–8], а различных рекомбинационных процессов — работы [7, 9–15].

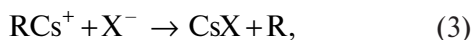
В Институте химической физики им. Н.Н. Семёнова АН СССР и РАН и в Институте энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе АН СССР и РАН (которые в 2019 г. объединились в ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН) с конца 1970-х годов проводятся систематические исследования динамики реакций СИД



а с середины 2000-х гг. — также и динамики обратных реакций прямой трехтельной рекомбинации



и бимолекулярной рекомбинации



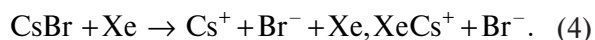
где X^- — анион галогена F^- , Br^- , I^- , а R — атом инертного газа Ar , Kr , Xe или ртути Hg (все галогениды цезия диссоциируют практически исключительно на ионы, а не на нейтральные атомы [16]). Процессы СИД (1) изучались нами экспериментально в скрещенных молекулярных пучках, а также с помощью квазиклассического траекторного моделирования на полуэмпирических диабатических поверхностях потенциальной энергии (ППЭ). Отметим, что третий канал СИД ($\text{CsX} + \text{R} \rightarrow \text{RX}^- + \text{Cs}^+$) наблюдался в молекулярно-пучковых экспериментах только для системы $\text{CsI} + \text{Xe}$ [3, 17, 18].

Квазиклассический траекторный счет на построенных нами ППЭ демонстрировал количественное воспроизведение многих экспериментальных динамических характеристик реакций (1) — главным образом функций возбуждения, а кроме того, двойных дифференциальных сечений процесса и зависимостей сечений от внутренней энергии молекулы соли CsX . На основании этого делался вывод о высокой адекватности построенных ППЭ, которые затем нами использовались (с учетом принципа микроскопической обратимости [19, 20]) для изучения динамики обратных реакций рекомбинации (2) и (3) методом квазиклассических траекторий. В то же время экспериментальное исследование рекомбинационных реакций (прежде всего прямой трехтельной рекомбинации) в скрещенных молекулярных пучках чрезвычайно затруднительно [12, 15, 21, 22]. Нами также рассматривалась возможность моделирования процессов (1)–(3) в рамках импульсного приближения.

При оценке адекватности ППЭ путем сравнения рассчитанных и экспериментальных динамических характеристик процесса неизбежно встает вопрос о корректности (well-posedness) задачи восстановления ППЭ по экспериментальным данным [23–25] или, другими словами, о том, насколько динамика процесса чувствительна к

топографии ППЭ. Иначе говоря, возможна ли ситуация, когда две заметно различающиеся ППЭ обеспечивают практически одинаково хорошее согласие результатов вычислений и результатов эксперимента? Этот вопрос при изучении реакций (1)–(3) до сих пор оставался в тени. Широко известно, что общая обратная задача теории рассеяния некорректна (ill-posed) [26], т.е. решение этой задачи неустойчиво — восстановленный потенциал не является непрерывно зависящим от характеристик рассеяния. С другой стороны, этот общий принцип не исключает устойчивости в тех случаях, когда рассматриваются только потенциалы, принадлежащие какому-либо конечнопараметрическому семейству.

Аналитическая форма ППЭ, используемая нами для квазиклассического траекторного моделирования реакций (1)–(3), зависела от девяти параметров при $\text{R} = \text{Ar}$, Kr , Xe и от семи параметров при $\text{R} = \text{Hg}$. В настоящей статье мы ограничимся рассмотрением “эталонной” реакции СИД:



Из наших многочисленных работ, в которых проводились или обсуждались траекторные расчеты различных динамических характеристик реакции (4), отметим статьи [27–39], диссертации [21, 40–43] и отчет [44]. Обратные реакции рекомбинации



и



исследовались методом квазиклассических траекторий, например, в статьях [15, 39, 45–53] и в диссертациях [21, 43]. В настоящей работе мы указываем два набора параметров ППЭ системы $\text{Cs}^+\text{Br}^-\text{Xe}$, для которых потенциалы взаимодействия $\text{Xe}-\text{Br}^-$ сильно различаются, но практически все рассчитанные динамические характеристики реакции (4) оказываются близкими. Отсюда следует, что динамика процессов (1) не всегда чувствительна к рельефу ППЭ, и даже при рассмотрении семейств ППЭ, зависящих от небольшого числа параметров, задача восстановления топографии ППЭ по экспериментальным динамическим характеристикам реакций СИД (1) не вполне корректна.

2. ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Диабатические ППЭ систем $\text{Cs}^+\text{X}^-\text{R}$ мы всегда представляли в виде суммы трех попарных потенциалов взаимодействия — U_1 , U_2 , U_3 — и некоторого перекрестного члена U_{cross} , разрушающего аддитивность ППЭ и отвечающего поляризованному взаимодействию в системе атома R и диполя Cs^+-X^- :

$$U(r_1, r_2, r_3) = U_1(r_1) + U_2(r_2) + U_3(r_3) + U_{\text{cross}}(r_1, r_2, r_3), \quad (7)$$

где r_1 , r_2 и r_3 — межъядерные расстояния в парах $\text{R}-\text{Cs}^+$, Cs^+-X^- и $\text{R}-\text{X}^-$ соответственно. Мы использовали только перекрестные члены, симметричные относительно перестановки r_1 и r_3 , т.е. удовлетворяющие тождеству $U_{\text{cross}}(r_1, r_2, r_3) \equiv U_{\text{cross}}(r_3, r_2, r_1)$. Конкретный вид такого перекрестного члена (который может быть и нулевым) мало влияет на динамику реакций (1).

Ионный потенциал взаимодействия $U_2(r_2)$ в системе Cs^+-X^- мы задавали стандартной усеченной моделью Риттнера [54, 55]:

$$U_2(r_2) = A_2 \exp(-r_2/\rho_2) - \frac{1}{r_2} - \frac{\alpha_{\text{Cs}^+} + \alpha_{\text{X}^-}}{2r_2^4} - \frac{C_2}{r_2^6} \quad (8)$$

(в атомных единицах). Потенциалы взаимодействия U_1 и U_3 в системах $\text{R}-\text{Cs}^+$ и $\text{R}-\text{X}^-$ для $\text{R}=\text{Ar}$, Kr , Xe мы задавали моделью [28, 29, 56]

$$U_i(r_i) = A_i \exp(-r_i/\rho_i) - \frac{\alpha_{\text{R}}}{2r_i^4} - \frac{C_i}{r_i^6} \quad (9)$$

($i=1, 3$). В выражениях (8) и (9) A_i и ρ_i ($i=1, 2, 3$) — отталкивательные параметры Борна–Майера (ρ_i — параметр мягкости/жесткости пары частиц, A_i — калибровочный множитель); C_i — дисперсионная постоянная ван-дер-ваальсовского взаимодействия в приближении Лондона; α_{Cs^+} , α_{X^-} и α_{R} — поляризуемости соответствующих частиц. В дополнение к четырем слагаемым в правой части равенства (8), исходная (неусеченная) модель Риттнера [57] включала также слагаемое $U_{\text{add}}(r_2) = -2\alpha_{\text{Cs}^+}\alpha_{\text{X}^-}/r_2^7$.

Потенциалы взаимодействия U_1 и U_3 в системах $\text{Hg}-\text{Cs}^+$ и $\text{Hg}-\text{X}^-$ мы задавали моделью [58]

$$U_i(r_i) = D_{0i} \left[\left(\frac{R_{m0i}}{r_i} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{m0i}}{r_i} \right)^6 \right] - \frac{\alpha_{\text{Hg}}}{2r_i^4} \quad (i=1, 3),$$

где $D_{0i}[(R_{m0i}/r)^{12} - 2(R_{m0i}/r)^6]$ — потенциал взаимодействия в форме Леннарда-Джонса (12,6) в соответствующей изоэлектронной системе атома ртути и атома инертного газа (т.е. атома Xe , Ne , Kr , Xe для взаимодействия Hg с ионом Cs^+ , F^- , Br^- , I^- соответственно), а α_{Hg} — поляризуемость атома ртути. В потенциале Леннарда-Джонса D_{0i} — глубина потенциальной ямы, а R_{m0i} — равновесное расстояние. В качестве подгоночных параметров попарных потенциалов взаимодействия $U_1(r_1)$, $U_2(r_2)$, $U_3(r_3)$ (а значит, и всей ППЭ) выступают параметры A_i , ρ_i , C_i , D_{0i} , R_{m0i} .

Почти во всех наших работах, в которых проводилось или обсуждалось квазиклассическое траекторное моделирование реакций (4)–(6), использовались значения параметров попарных потенциалов, приведенные в табл. 1. Для каждого потенциала в табл. 1 указаны также глубина потенциальной ямы D (не только в Хартри, но и в эВ), равновесное расстояние R_m и расстояние R_z , где потенциал обращается в ноль. В первом столбце табл. 1 приведен номер потенциала для ссылок в дальнейшем. Отметим, что для потенциала взаимодействия ионов Cs^+ и Br^- мы использовали два набора параметров, отличающихся значением параметра мягкости/жесткости ρ_2 . Поляризуемость α_{Cs^+} катиона цезия мы в некоторых работах полагали равной округленному значению 16.5 а.е., а дисперсионную постоянную C_2 — округленному значению 87.4 а.е. [29, 51]. Эти округления практически никак не сказываются на потенциале взаимодействия $U_2(r_2)$.

В ряде наших работ были предложены также альтернативные значения параметров A_i , ρ_i , C_i для системы $\text{Cs}^+\text{Br}^-\text{Xe}$. Некоторые из этих альтернативных наборов параметров попарных потенциалов Cs^+-Br^- , $\text{Xe}-\text{Cs}^+$ и $\text{Xe}-\text{Br}^-$ приведены в табл. 2.

Вычислительные процедуры, с помощью которых были определены значения параметров A_i , ρ_i , C_i из табл. 1 и 2, указаны в наших работах [21, 28, 29, 40–42, 44–46, 50, 51] вместе с соответствующей библиографией. Большое количество значащих цифр, приведенных в табл. 2 для параметров A_i , ρ_i , C_i потенциалов 9–11, отражает лишь особенности вычислительной процедуры; реальный смысл, конечно, имеют лишь несколько первых из этих цифр. Подробное обсуждение имеющихся в литературе данных по потенциалам

взаимодействия Cs^+-Br^- , $\text{Xe}-\text{Cs}^+$ и $\text{Xe}-\text{Br}^-$ содержится в диссертациях [40, 41] и отчете [44]. Аннотированная библиография большого числа статей по потенциалам взаимодействия в молекулах галогенидов щелочных металлов и по потенциалам взаимодействия атомов инертных газов с катионами щелочных металлов, анионами галогенов и атомом ртути приведена в отчете [59].

В диссертациях [41, 42] мы также рассмотрели потенциал (8) взаимодействия Cs^+-Br^- с теми же параметрами A_2 , ρ_2 , C_2 , α_{Br^-} , что и потенциал 2 из табл. 1, но с $\alpha_{\text{Cs}^+}=18.42$ а.е. Для такого потенциала $D=0.16222$ а.е. = 4.41423 эВ, $R_m=5.84533$ а.е. и $R_z=4.20146$ а.е. Значение $\alpha_{\text{Cs}^+}=16.48$ а.е. является предпочтительным [54, 57].

Более сложные ППЭ для системы $\text{CsBr} + \text{Xe}$ рассмотрены, например, в статье [60], в которой, впрочем, сделан вывод, что точность поверхностей типа (7)–(9) “является достаточной для расчетов динамики передачи энергии и перераспределения частиц методом классических траекторий” в широком диапазоне энергий столкновения. В дополнение к четырем слагаемым в правой части равенства (8), ионный потенциал взаимодействия Cs^+-Br^- , предложенный в [60], включал также слагаемое $U_{\text{suppl}}(r_2)=-1/r_2^3$.

В настоящей заметке нас будут интересовать прежде всего два потенциала взаимодействия $\text{Xe}-\text{Br}^-$, а именно потенциал 4 из табл. 1 и потенциал 11 из табл. 2. Значения параметров A_3 , ρ_3 , C_3 потенциала 4 были определены в основном исходя из материала работ [55, 61], а потенциала 11 – путем аппроксимации экспериментальных табличных данных ($r_{3,j}$, $U_{3,j}$), $1 \leq j \leq 29$, из статьи [62]. На рис. 1 изображены потенциалы 4 и 11 вместе с экспериментальными потенциалами $\text{Xe}-\text{Br}^-$, полученными на основе измерений подвижности иона Br^- в ксеноне при температуре 300 К [62, 63]. Как видно из табл. 1 и 2 и рис. 1, потенциалы 4 и 11 сильно различаются. В частности, потенциал 4 характеризуется исключительно малой глубиной потенциальной ямы D и очень большим равнове-

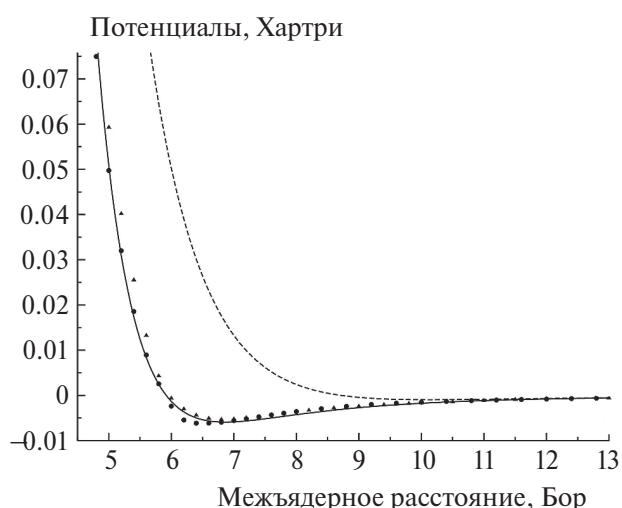


Рис. 1. Различные потенциалы взаимодействия $\text{Xe}-\text{Br}^-$. Кружки – экспериментальный потенциал из статьи [62]. Треугольники – экспериментальный потенциал из статьи [63]. Штриховая кривая – расчетный потенциал 4 из табл. 1. Сплошная кривая – расчетный потенциал 11 из табл. 2.

сным расстоянием R_m (табл. 1), а его борн-майеровская стенка заканчивается только при $r_3 \approx 8.5$ а.е.

3. ОСОБЕННОСТИ ТРАЕКТОРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Мы провели квазиклассическое траекторное моделирование реакции СИД (4) на двух ППЭ вида (7)–(9) с перекрестным членом

$$U_{\text{cross}}(r_1, r_2, r_3) = -\frac{\alpha_{\text{Xe}}(\alpha_{\text{Cs}^+} + \alpha_{\text{Br}^-})}{2r_2^3} \left(\frac{1}{r_1^4} + \frac{1}{r_3^4} \right) \quad (10)$$

(в атомных единицах). Такой перекрестный член мы использовали во многих работах [30, 31, 37, 40, 41, 44]. В обеих ППЭ, которые мы будем обозначать ППЭ1 и ППЭ2, значения параметров A_1 , ρ_1 , C_1 отвечали потенциалу 3 из табл. 1, а значения параметров A_2 , ρ_2 , C_2 – потенциалу 1 из табл. 1. Значения параметров A_3 , ρ_3 , C_3 соответствовали потенциалу 4 из табл. 1 для ППЭ1 и потенциалу 11 из табл. 2 для ППЭ2. Поляризуемости частиц α_{Cs^+} , α_{Br^-} и α_{Xe} принимались равными 16.48, 32.46 и

Таблица 1. Стандартные значения параметров попарных потенциалов в системе $\text{Cs}^+\text{Br}^-\text{Xe}$ (в атомных единицах)

№	Паpa	A_i	ρ_i	C_i	D	D , эВ	R_m	R_z
1	Cs^+-Br^-	127.5	0.7037	87.36	0.162765	4.42905	5.8169	4.17939
2	Cs^+-Br^-	127.5	0.7073	87.36	0.161393	4.39173	5.85949	4.21126
3	$\text{Xe}-\text{Cs}^+$	318.5	0.6494	490	0.00398748	0.108505	7.56831	6.51893
4	$\text{Xe}-\text{Br}^-$	62.84	0.877	297.3	0.00096192	0.0261752	10.17159	8.71574

Примечание. Поляризуемости частиц принимались равными $\alpha_{\text{Cs}^+}=16.48$, $\alpha_{\text{Br}^-}=32.46$ и $\alpha_{\text{Xe}}=27.2$ а.е.

Таблица 2. Альтернативные значения параметров попарных потенциалов в системе $\text{Cs}^+\text{Br}^-\text{Xe}$ (в атомных единицах)

№	Пара	A_i	ρ_i	C_i	D	D , эВ	R_m	R_z	Ссылки
5	$\text{Xe}-\text{Cs}^+$	201.3	0.6758	490	0.00400312	0.108931	7.50513	6.42617	[28]
6	$\text{Xe}-\text{Br}^-$	56.1	0.75	380	0.00398881	0.108541	7.19294	6.01849	[28, 29]
7	$\text{Xe}-\text{Cs}^+$	955.76	0.557	296.3	0.00489409	0.133175	7.10395	6.17009	[41, 42]
8	$\text{Xe}-\text{Br}^-$	89	0.7222	664.2	0.00585822	0.15941	6.87654	5.76157	[41, 42]
9	Cs^+-Br^-	239.2279	0.6546488	256.8295	0.166815	4.53927	5.80571	4.27415	[44]
10	$\text{Xe}-\text{Cs}^+$	5000.2474	0.4821086	680.4546	0.00973047	0.26478	6.59488	5.79738	[44]
11	$\text{Xe}-\text{Br}^-$	513.5927	0.5838896	398.2733	0.00590585	0.160706	6.86421	5.91822	[44]

Примечание. Использовались те же значения поляризуемостей частиц, что и в потенциалах из табл. 1, за исключением того, что в потенциалах 7 и 8 мы полагали $\alpha_{\text{Xe}} = 27.26$ а.е.

27.2 а.е. соответственно. Таким образом, две рассматриваемые ППЭ различались только потенциалом взаимодействия $\text{Xe}-\text{Br}^-$.

На каждой из двух ППЭ вычисления проводились для энергий столкновения E_{col} от 3 до 12 эВ с шагом в 0.25 эВ (т.е. всего для 37 значений E_{col}) и для трех разных значений температуры T соли CsBr : 1000, 1500 и 2000 К. Для каждой пары (E_{col} , T) на каждой из двух ППЭ интегрировалось $N = 10^5$ траекторий. Прицельный параметр столкновений разыгрывался как $b = b_{\text{max}} \xi^{1/2}$, где $b_{\text{max}} = 10$ а.е., а ξ — случайная величина, равномерно распределенная между 0 и 1. При такой процедуре розыгрыша прицельного параметра b полное сечение любого химического канала взаимодействия вычисляется по формуле $\sigma = \pi b_{\text{max}}^2 N_a / N$, где N_a — число траекторий, отвечающих данному каналу (если при $b > b_{\text{max}}$ этот канал не реализуется). Начальное расстояние между ядром атома Xe и центром масс молекулы CsBr полагалось равным $(d_0^2 + b^2)^{1/2}$ с $d_0 = 75$ а.е. Гамильтоновы уравнения движения, как и во всех наших предыдущих работах, посвященных траекторному моделированию реакций (1)–(3), интегрировались методом Адамса–Башфорта шестого порядка, при этом первые пять шагов интегрирования для этого метода выполнялись с помощью процедуры Рунге–Кутты четвертого порядка. Величина шага интегрирования полагалась равной 20 а.е. времени, что обеспечивало очень хорошее сохранение полной энергии и полного углового момента системы на протяжении всей траектории.

Опишем применявшиеся нами критерии образования различных продуктов столкновения. Напомним, что r_1 , r_2 и r_3 обозначают межъядерные расстояния в парах $\text{Xe}-\text{Cs}^+$, Cs^+-Br^- и $\text{Xe}-\text{Br}^-$ соответственно. Сумму потенциальной энергии $U_i(r_i)$ и кинетической энергии относительного

движения соответствующей пары частиц (т.е. полную энергию рассматриваемой пары частиц) мы обозначим через E_i ($i = 1, 2, 3$). Критерий нехимического (упругого или неупругого) рассеяния был следующим: $r_2 < f$, $r_1 > F$, $r_3 > F$, $E_2 < 0$, где $f = 20$ а.е. и $F = 250$ а.е. Критерий образования атомарных ионов (канал $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Xe}$) заключался в том, что все три расстояния r_1 , r_2 , r_3 больше F , а все три энергии E_1 , E_2 , E_3 положительны. Критерии образования комплексов XeCs^+ (канал $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{XeCs}^+ + \text{Br}^-$) и XeBr^- (канал $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{XeBr}^- + \text{Cs}^+$) были более сложными. Мы укажем только критерий образования комплекса XeCs^+ (критерий образования комплекса XeBr^- полностью аналогичен).

Прежде всего, критерий образования комплекса XeCs^+ включает неравенства

$$r_1 < f, \quad r_2 > F, \quad r_3 > F, \quad K > 1/r_2 \quad (11)$$

(в атомных единицах), где K — кинетическая энергия относительного движения иона Br^- и центра масс пары (Xe , Cs^+). Через $\Delta \mathbf{r}$ обозначим вектор, соединяющий частицы Xe и Cs^+ (длина этого вектора равна r_1), через $\Delta \mathbf{v}$ — вектор относительной скорости этих частиц, а через μ — их приведенную массу. Если в момент выполнения системы неравенств (11) оказывалось, что

$$E_1 = \mu |\Delta \mathbf{v}|^2 / 2 + U_1(r_1) < 0,$$

то критерий образования комплекса XeCs^+ считался выполненным. В случае же положительной энергии E_1 пара частиц Xe и Cs^+ все равно может быть связанной за счет центробежного барьера в эффективном потенциале

$$U_1^{\text{ef}}(r_1) = U_1(r_1) + \frac{\mu [\Delta \mathbf{r}, \Delta \mathbf{v}]^2}{2r_1^2} \leq E_1.$$

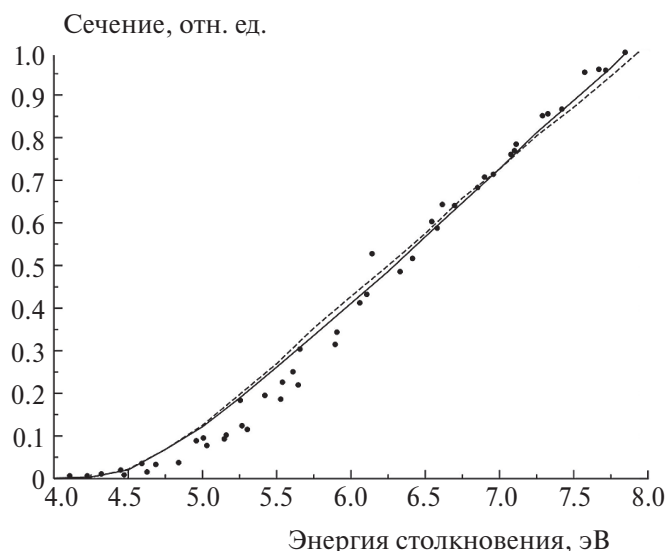


Рис. 2. Экспериментальная (кружки) и траекторные функции возбуждения $c\sigma(E_{col})$ канала $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Xe}$ при температуре $T=1000$ К соли CsBr. Штриховая и сплошная кривые — расчет на ППЭ1 и ППЭ2 соответственно. Каждая из траекторных функций возбуждения изображена со своим множителем c , при этом $c(\text{ППЭ2})/c(\text{ППЭ1}) = 0.9619$.

А именно, центробежный барьер стабилизирует комплекс с $E_1 \geq 0$, если существует такое состояние $r_1^* > r_1$, что

$$E_1 < U_1^{ef}(r_1^*) \quad (12)$$

(т.е. “горб” центробежного барьера находится выше E_1 и правее r_1). Поэтому при положительной энергии E_1 мы проверяли выполнение неравенства (12) последовательно для $r_1^* = r_1 + \varepsilon k$, $k = 1, 2, 3, \dots$, с шагом в $\varepsilon = 0.01$ а.е. до тех пор, пока либо очередное значение r_1^* не удовлетворяло неравенству (12), либо число k не становилось больше $(10f - r_1)/\varepsilon$, т.е. r_1^* не становилось больше $10f$. В первом случае критерий образования комплекса XeCs^+ считался выполненным. Во втором случае мы считали, что комплекс XeCs^+ не образовался, и траектория интегрировалась дальше.

Исходный код (на Fortran 90) использованной нами программы расчетов приведен в отчете [44]. Для каждой пары (E_{col}, T) на каждой из двух ППЭ мы вычисляли полные сечения образования атомарных и молекулярных ионов, соответствующие функции прозрачности и двойные дифференциальные сечения рассеяния ионов в системе центра масс.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Все результаты траекторных вычислений, относящиеся к рассеянию атомарных ионов Cs^+ , Br^- (образующихся в рамках канала $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Xe}$ взаимодействия Xe с CsBr) и молекулярного иона XeCs^+ , оказались каче-

ственно и даже во многих случаях количественно одинаковыми на ППЭ1 и ППЭ2, т.е. малочувствительными к выбору потенциала взаимодействия $\text{Xe}-\text{Br}^-$. Эти результаты включают функции возбуждения, функции прозрачности и двойные дифференциальные сечения. Никакие имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные по динамике двухканальной реакции СИД (4) не позволяют решить вопрос о том, какая из двух ППЭ является более адекватной. При одних и тех же E_{col} и T сечение образования атомарных ионов для ППЭ2 почти всегда (при $E_{col} \geq 6.25$ эВ — всегда) больше, чем для ППЭ1, но эта разница незначительна. Напротив, при одних и тех же E_{col} и T сечение образования молекулярного иона XeCs^+ для ППЭ2 почти всегда меньше, чем для ППЭ1, но эта разница также не очень существенна.

Сказанное иллюстрируют рис. 2 и 3. На рис. 2 представлена полученная нами [37, 41, 43, 44] экспериментальная функция возбуждения канала $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Xe}$ вместе с двумя расчетными функциями возбуждения, отвечающими температуре $T=1000$ К бромиде цезия, что примерно соответствует условиям эксперимента (температуре выходной щели источника эффузионного пучка молекул CsBr). На рис. 3 изображена экспериментальная функция возбуждения канала $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{XeCs}^+ + \text{Br}^-$ [18, 64] вместе с двумя расчетными функциями возбуждения, также отвечающими температуре $T=1000$ К бромиде цезия. Рисунок 13 в статье [18] подсказывает, что

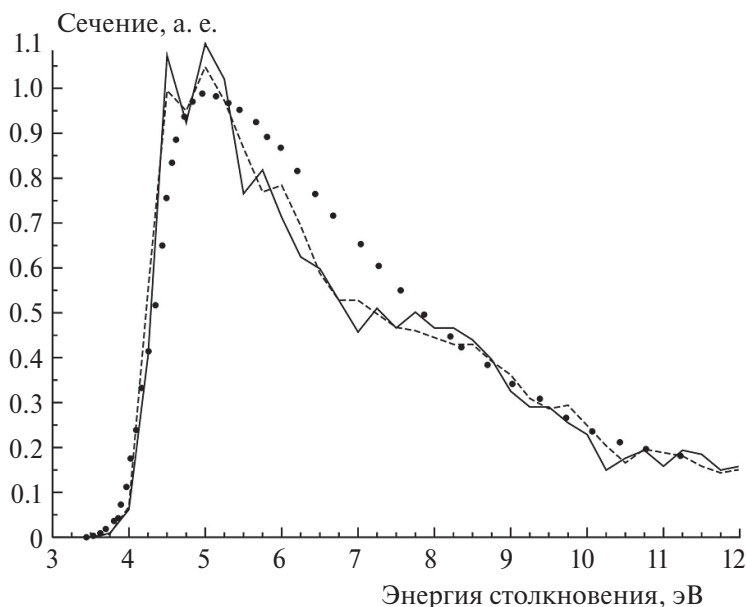


Рис. 3. Экспериментальная (кружки) и траекторные функции возбуждения $\sigma\sigma(E_{col})$ канала $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{XeCs}^+ + \text{Br}^-$ при температуре $T = 1000$ К соли CsBr. Для экспериментальной функции возбуждения [18, 64] $c = 1$. Штриховая кривая — расчет на ППЭ1 ($c = 2.4$). Сплошная кривая — расчет на ППЭ2 ($c = 2.8$).

такая оценка температуры щели источника пучка молекул соли в экспериментах [18, 64] является вполне приемлемой.

С другой стороны, результаты траекторных вычислений на ППЭ1 и ППЭ2, относящиеся к рассеянию молекулярного иона XeBr^- , кардинально различаются. При расчетах на ППЭ1 отрицательные комплексы XeBr^- вообще не образовывались (вследствие крайне малой глубины D потенциальной ямы потенциала 4 взаимодействия $\text{Xe}-\text{Br}^-$, см. табл. 1 и рис. 1), что согласуется с экспериментом: ни в каких экспериментах со скрещенными пучками Xe и CsBr образования комплекса XeBr^- не наблюдалось [3]. Напротив, потенциал 11 взаимодействия $\text{Xe}-\text{Br}^-$ допускает образование комплексов XeBr^- . Функции возбуждения канала $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{XeBr}^- + \text{Cs}^+$ при расчетах на ППЭ2 для всех трех рассмотренных значений температуры T приведены на рис. 4.

Отметим, что глубина потенциальной ямы потенциала 11 взаимодействия $\text{Xe}-\text{Br}^-$ даже больше, чем потенциальной ямы потенциала 3 взаимодействия $\text{Xe}-\text{Cs}^+$ (ср. табл. 1 и 2). Тем не менее сечения образования комплекса XeBr^- в расчетах на ППЭ2 при $E_{col} \leq 9$ эВ существенно меньше, чем сечения образования комплекса XeCs^+ в расчетах на обеих ППЭ (ср. рис. 3 и 4). Причина этого состоит в разнице масс атомов Cs и Br и, как следствие, кинематических факторах, неблагоприят-

ных для реализации канала $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{XeBr}^- + \text{Cs}^+$ [35, 36]. На высокую вероятность распада молекулярного иона XeBr^- вскоре после его формирования под действием отлетающего атомарного иона Cs^+ указывает и коллинеарно-динамическая модель, предложенная в статье [18]. Комплексы XeCs^+ образуются в большем количестве, чем комплексы XeBr^- , даже при энергиях E_{col} от 6 до 9 эВ, отвечающих нисходящему участку функций возбуждения канала $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{XeCs}^+ + \text{Br}^-$ (у функций возбуждения канала $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{XeBr}^- + \text{Cs}^+$ такой участок отсутствует).

Амплитуда “осцилляций” на функциях возбуждения каналов образования комплексов (см. рис. 3 и 4) полностью согласуется с предсказаниями теории вероятностей [44]. Эти “осцилляции” вызваны лишь недостаточной статистикой.

Так как результаты расчетов на ППЭ1, относящиеся ко всем трем *a priori* возможным каналам химического рассеяния $\text{CsBr} + \text{Xe}$, согласуются с экспериментальными динамическими характеристиками СИД $\text{CsBr} + \text{Xe}$, наше решение выбрать параметры попарных потенциалов в системе $\text{Cs}^+\text{Br}^- \text{Xe}$ из табл. 1 в качестве “основных” для моделирования реакций (4)–(6) вполне оправдано.

Приведем некоторые данные об абсолютных числах траекторий, соответствующих различным

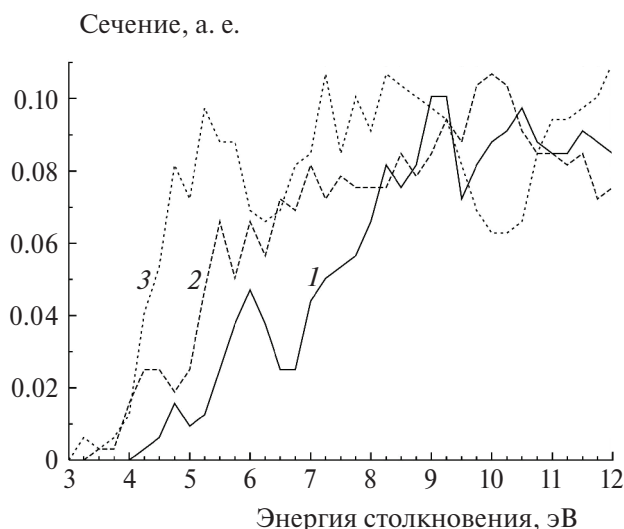


Рис. 4. Функции возбуждения канала $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{XeBr}^- + \text{Cs}^+$ при расчетах на ППЭ2 для разных значений температуры T соли CsBr . Кривые 1, 2 и 3 отвечают $T = 1000, 1500$ и 2000 К соответственно.

каналам взаимодействия $\text{CsBr} + \text{Xe}$, при $T = 1000$ К. Напомним, что для каждого значения E_{col} мы интегрировали 10^5 траекторий. При наибольшем значении энергии столкновения $E_{\text{col}} = 12$ эВ нам встретилось 12 658 траекторий, отвечающих образованию атомарных ионов, в расчетах на ППЭ1 и 13020 траекторий в расчетах на ППЭ2.

При энергии столкновения $E_{\text{col}} = 5$ эВ, при которой функции возбуждения образования комплекса XeCs^+ достигают максимума (см. рис. 3), нам встретилось 139 траекторий, отвечающих образованию этого комплекса, в расчетах на ППЭ1 и 125 траекторий в расчетах на ППЭ2. Из этих 139 (125) траекторий 15 (соответственно 12) траекторий характеризуются положительной полной энергией E_1 пары частиц $\text{Xe}-\text{Cs}^+$ (т.е. комплекс существует только за счет центробежного барьера).

При каждой из энергий столкновения $E_{\text{col}} = 9$ и 9.25 эВ, при которых функция возбуждения образования комплекса XeBr^- (в расчетах на ППЭ2) достигает максимума (см. рис. 4), нам встретилось 32 траектории, отвечающие образованию этого комплекса. Из этих 32 траекторий 7 (для $E_{\text{col}} = 9$ эВ) и 13 (для $E_{\text{col}} = 9.25$ эВ) траекторий характеризуются положительной полной энергией E_3 пары частиц $\text{Xe}-\text{Br}^-$ (т.е. комплекс существует только за счет центробежного барьера).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В принципе, нет ничего странного в малой чувствительности функций возбуждения (и других динамических характеристик) обоих каналов реакции СИД (4) к параметрам потенциальной ямы потенциала взаимодействия $\text{Xe}-\text{Br}^-$. Очевидно, что парный потенциал взаимодействия Cs^+-Br^- “ответственен” за все три *a priori* возможных канала химического рассеяния $\text{CsBr} + \text{Xe}$, парный потенциал взаимодействия $\text{Xe}-\text{Cs}^+$ — прежде всего за канал $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{XeCs}^+ + \text{Br}^-$, а парный потенциал взаимодействия $\text{Xe}-\text{Br}^-$ — главным образом за канал $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{XeBr}^- + \text{Cs}^+$ (почти запрещенный как кинематически [35, 36], так и динамически [18]). Влияние же потенциала взаимодействия $\text{Xe}-\text{Br}^-$ на каналы $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Xe}$ и $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{XeCs}^+ + \text{Br}^-$ предсказуемо достаточно слабое.

Ситуация может измениться, если перейти от СИД к обратным реакциям рекомбинации (5) и (6). Кинематические факторы для этих процессов совершенно другие, и не исключено (хотя и маловероятно), что для динамики рекомбинации важны параметры потенциальных ям потенциалов взаимодействия атома Xe с обоими ионами Cs^+ и Br^- . Для достоверной проверки этого необходимо траекторное моделирование реакций (5) и (6) на ППЭ2, что будет темой дальнейших исследований.

По-настоящему парадоксальным является следующее обстоятельство. Как видно из рис. 1, потенциал 11 взаимодействия $\text{Xe}-\text{Br}^-$ неизмеримо лучше воспроизводит экспериментальные потенциалы [62, 63], чем потенциал 4. Однако траекторный счет на ППЭ1 (включающей потенциал 4) согласуется с экспериментальными данными по образованию комплекса XeBr^- при столкновениях Xe с CsBr (ни в траекторных вычислениях на ППЭ1, ни в молекулярно-пучковых экспериментах ион XeBr^- не наблюдается). С другой стороны, траекторный счет на ППЭ2 (включающей гораздо более адекватный потенциал 11) этим экспериментальным данным противоречит (в траекторных вычислениях на ППЭ2 мы видели сечения образования молекулярного иона XeBr^- , которые нельзя назвать пренебрежимо малыми). Возможной причиной “нежелательного” образования комплексов XeBr^- при моделировании СИД $\text{CsBr} + \text{Xe}$ на ППЭ2 является неадекватность перекрестного члена (10), и вполне вероятно, что использование других перекрестных членов

Таблица 3. Стандартные значения параметров попарных потенциалов в системах, отличных от $\text{Cs}^+\text{Br}^-\text{Xe}$ (в атомных единицах)

Пара	A_i	ρ_i	C_i	D	D , эВ	R_m	R_z
Cs^+-F^-	89.237	0.6026	97.207	0.211937	5.7671	4.41726	3.00502
Cs^+-Cl^-	136.266	0.6881	138	0.164673	4.48098	5.72863	4.11763
Cs^+-I^-	179.6108	0.723	305	0.156215	4.25083	6.21427	4.54019
$\text{Ar}-\text{Cs}^+$	450.19	0.51773	89	0.00270164	0.0735154	6.52037	5.65221
$\text{Kr}-\text{Cs}^+$	796	0.5281	247.1	0.00444782	0.121031	6.6422	5.77282
$\text{Ar}-\text{F}^-$	52.95	0.574	55.2	0.00441314	0.120088	5.451	4.5457
$\text{Kr}-\text{F}^-$	77.1	0.55	69.6	0.00921055	0.250632	4.97233	4.10813
$\text{Xe}-\text{F}^-$	93.1	0.56	102	0.0163245	0.444211	4.78539	3.90401
$\text{Ar}-\text{Cl}^-$	90.18	0.619	119.6	0.00228142	0.0620807	6.73431	5.74204
$\text{Kr}-\text{Cl}^-$	213.7	0.586	170.1	0.00374276	0.101846	6.63384	5.68481
$\text{Xe}-\text{Cl}^-$	192.2	0.613	256.6	0.00624959	0.17006	6.4922	5.51367
$\text{Ar}-\text{Br}^-$	68.3	0.653	178.7	0.00235256	0.0640164	6.80925	5.78209
$\text{Kr}-\text{Br}^-$	62.3	0.723	317	0.00249603	0.0679204	7.40732	6.27292
$\text{Ar}-\text{I}^-$	250.84	0.6	227.3	0.00215646	0.0586802	7.22953	6.25879
$\text{Kr}-\text{I}^-$	332.5	0.633	322.4	0.00222226	0.0604707	7.83899	6.79914
$\text{Xe}-\text{I}^-$	62.84	0.742	297.3	0.00341522	0.0929328	7.41353	6.23855

Примечание. Поляризуемости частиц принимались равными $\alpha_{\text{Cs}^+}=16.48$, $\alpha_{\text{F}^-}=7.086$, $\alpha_{\text{Cl}^-}=24.93$, $\alpha_{\text{I}^-}=52.8$, $\alpha_{\text{Ar}}=11.1$, $\alpha_{\text{Kr}}=16.8$ и $\alpha_{\text{Xe}}=27.2$ а.е.

$U_{\text{cross}}(r_1, r_2, r_3)$, в особенности более физически обоснованных и несимметричных относительно перестановки r_1 и r_3 , позволит устранить указанное расхождение между результатами экспериментов и расчетов.

Отметим, что, в отличие от потенциалов 4 и 11 взаимодействия $\text{Xe}-\text{Br}^-$, потенциалы 3 и 10 взаимодействия $\text{Xe}-\text{Cs}^+$ достаточно близки [44]; при этом потенциал 3 лучше воспроизводит экспериментальные потенциалы [65, 66], чем потенциал 10. Потенциалы 1 и 9 взаимодействия Cs^+-Br^- также мало различаются.

Вычисления, представленные в настоящей работе, показывают, что вопрос об адекватности ППЭ изучаемому процессу является более “деликатным”, чем принято считать. Количественное воспроизведение экспериментальных данных (даже с низкой степенью усреднения по начальным условиям) могут обеспечивать поверхности с разной топографией (по крайней мере с разной топографией некоторых участков). Более того, исправление того или иного участка ППЭ может приводить к снижению качества поверхности в целом. Для уточнения структуры ППЭ в таких случаях необходимо использовать, во-первых, прямые экспериментальные определения потенциалов, а во-вторых, расчеты *ab initio*

(впрочем, построение качественной *ab initio* ППЭ для такой системы, как $\text{Cs}^+\text{Br}^-\text{Xe}$, содержащей в общей сложности 144 электрона, в настоящее время едва ли возможно). По всей видимости, при этом может оказаться полезен корреляционный анализ зависимостей между параметрами ППЭ и динамическими характеристиками элементарного процесса, развитый, например, в диссертации [42] и в статье [67].

ПРИЛОЖЕНИЕ СВОДКА ПАРАМЕТРОВ ПОТЕНЦИАЛОВ

В справочных целях приведем значения параметров A_i , ρ_i , C_i ($i=1, 2, 3$) в потенциалах (8) и (9) для двухатомных систем, отличных от Cs^+-Br^- , $\text{Xe}-\text{Cs}^+$, $\text{Xe}-\text{Br}^-$, а именно для систем Cs^+-X^- ($\text{X}^-=\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{I}^-$), $\text{R}-\text{Cs}^+$ ($\text{R}=\text{Ar}, \text{Kr}$), $\text{R}-\text{X}^-$ ($\text{R}=\text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ и $\text{X}^-=\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{I}^-$) и $\text{R}-\text{Br}^-$ ($\text{R}=\text{Ar}, \text{Kr}$). Все наборы параметров (A_i , ρ_i , C_i), о которых идет речь, мы определили с целью изучения динамики реакций СИД (1) и обратных реакций рекомбинации (2) и (3), а также динамики взаимодействия $\text{MX} + \text{NY}$ двух молекул галогенидов щелочных металлов (см., например, [21, 36, 39, 67]) и движения пары ионов M^+ и X^- щелочного металла и галогена в замкнутой полости, имитирующей

Таблица 4. Альтернативные значения параметров попарных потенциалов в системах, отличных от $\text{Cs}^+\text{Br}^-\text{Xe}$ (в атомных единицах)

Пара	A_i	ρ_i	C_i	D	D , эВ	R_m	R_z
Cs^+-F^-	142.768	0.5552956	52.5942	0.214315	5.83181	4.43207	3.14993
Cs^+-Cl^-	504.5263	0.5686006	174.0743	0.178966	4.86992	5.49206	4.14174
Cs^+-I^-	418.8824	0.6567181	382.1725	0.158293	4.30738	6.2648	4.72157
$\text{Ar}-\text{Cs}^+$	1472.0024	0.4722686	104.4545	0.00294437	0.0801203	6.52316	5.71248
$\text{Kr}-\text{Cs}^+$	5024.7474	0.4874171	968.5454	0.00953336	0.259416	6.61643	5.83462
$\text{Ar}-\text{F}^-$	285.0936	0.4705435	36.3736	0.00503844	0.137103	5.37459	4.59783
$\text{Kr}-\text{F}^-$	160.7067	0.4813894	20	0.0099539	0.270859	4.82439	4.04759
$\text{Xe}-\text{F}^-$	195.4147	0.4926028	20	0.015797	0.429857	4.79401	4.00219
$\text{Ar}-\text{Cl}^-$	999	0.4710935	105.4339	0.0036917	0.100456	6.17161	5.37908
$\text{Kr}-\text{Cl}^-$	331.5996	0.5622905	163.2527	0.00375993	0.102313	6.65578	5.73331
$\text{Xe}-\text{Cl}^-$	461.0274	0.5513831	207.138	0.00693061	0.188591	6.36019	5.45802
$\text{Ar}-\text{Br}^-$	496.0638	0.5355458	186.8911	0.00299202	0.081417	6.67622	5.80061
$\text{Kr}-\text{Br}^-$	148.785	0.6501986	339.5439	0.00326382	0.0888131	7.11389	6.08631
$\text{Ar}-\text{I}^-$	999	0.5322028	324.5417	0.00313242	0.0852375	6.98775	6.11935

Примечание. Использовались те же значения поляризуемостей частиц, что и в потенциалах из табл. 3.

надмолекулярную структуру полупроводникового полимера (см., например, [68]).

В табл. 3 собраны значения параметров, найденные посредством вычислительных процедур [12, 21, 22, 28, 29, 45, 51, 67], аналогичных тем, которые использовались для расчета параметров потенциалов 1–4 из табл. 1. Поляризуемость α_{Cs^+} катиона цезия мы в некоторых работах полагали равной округленному значению 16.5 а.е. С другой стороны, в табл. 4 собраны значения параметров, вычисленные при помощи алгоритмов, описанных в отчете [44]. Эти алгоритмы также были использованы для определения параметров потенциалов 9–11 из табл. 2. Значений параметров A_z , ρ_z , C_z , D , R_m , R_z для систем $\text{Kr}-\text{I}^-$ и $\text{Xe}-\text{I}^-$ в табл. 4 нет, так как экспериментальные данные для этих систем отсутствуют в статье [62]. Необходимо подчеркнуть, что все потенциалы из табл. 4 отличаются от соответствующих потенциалов из табл. 3 существенно меньше, чем потенциал 11 взаимодействия $\text{Xe}-\text{Br}^-$ из табл. 2 от потенциала 4 из табл. 1.

Данная работа выполнена в рамках темы “Физико-химические проблемы энергетики и экологии” Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук и финансировалась за счет средств бюджета Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на про-

ведение или руководство данным исследованием получено не было.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. Фортова В.Е. Вводный том I (разд. I–III). М.: Наука, 2000.
2. Князев Б.А. Низкотемпературная плазма и газовый разряд. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2003.
3. 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.
4. 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>
5. Yassaghi G., Kukačka Z., Fiala J. et al. // Anal. Chem. 2022. V. 94. № 28. P. 9993. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c05476>
6. Xu F., Wang W., Ding L., Fang X., Ding Ch.-F. // Ibid. 2022. V. 94. № 51. P. 17827. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c03524>
7. Cho J., Tao Yu., Georgievskii Yu. et al. // Proc. Combustion Inst. 2023. V. 39. № 1. P. 601. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2022.07.155>
8. Parker K., Bollis N.E., Ryzhov V. // Mass Spectrometry Rev. 2024. V. 43. № 1. P. 47. <https://doi.org/10.1002/mas.21819>
9. Шумова В.В., Поляков Д.Н., Василяк Л.М. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 10. С. 23. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22100090>
10. Чэнсюнь Ю., Чжицзянь Л., Бычков В.Л. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 10. С. 28.

- <https://doi.org/10.31857/S0207401X22100041>
11. Козлов С.Н., Жестков Б.Е. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 15.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22110061>
 12. 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>
 13. Mirahmadi M., Pérez-Ríos J. // Intern. Rev. Phys. Chem. 2023. V. 41. № 3–4. P. 233.
<https://doi.org/10.1080/0144235X.2023.2237300>
 14. Шумова В.В., Поляков Д.Н., Василяк Л.М. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 8. С. 82.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23080095>
 15. Азриель В.М., Акимов В.М., Ермолова Е.В. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 12. С. 24.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2312004X>
 16. Ewing J.J., Milstein R., Berry R.S. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 4. P. 1752.
<https://doi.org/10.1063/1.1675082>
 17. Parks E.K., Inoue M., Wexler S. // Ibid. 1982. V. 76. № 3. P. 1357.
<https://doi.org/10.1063/1.443129>
 18. Parks E.K., Pobo L.G., Wexler S. // Ibid. 1984. V. 80. № 10. P. 5003.
<https://doi.org/10.1063/1.446523>
 19. Давыдов А.С. Квантовая механика. М.: Наука, 1973.
 20. Мессиа А. Квантовая механика. Т. 2. М.: Наука, 1979.
 21. Азриель В.М. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИНЭПХФ РАН, 2008.
 22. 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>
 23. Kabanikhin S.I. // J. Inverse Ill-posed Probl. 2008. V. 16. № 4. P. 317.
<https://doi.org/10.1515/JIPR.2008.019>
 24. Кабаныхин С.И. Обратные и некорректные задачи. Новосибирск: Сибирск. научн. изд-во, 2009.
 25. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Ленанд, 2022.
 26. Шадан К., Сабатье П. Обратные задачи в квантовой теории рассеяния. М.: Мир, 1980.
 27. Акимов В.М., Зембеков А.А., Ломакин Л.А. и др. // ДАН СССР. 1980. Т. 253. № 3. С. 633.
 28. Зембеков А.А., Маергойз А.И., Никитин Е.Е., Русин Л.Ю. // Теорет. и эксперим. химия. 1981. Т. 17. № 5. С. 579.
 29. Маергойз А.И., Никитин Е.Е., Русин Л.Ю. // Химия плазмы. Вып. 12 / Под ред. Смирнова Б.М. М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 3.
 30. Азриель В.М., Акимов В.М., Грико Я., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 10. С. 1306.
 31. Азриель В.М., Акимов В.М., Грико Я., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 11. С. 1463.
 32. Rusin L.Yu. // J. Chem. Biochem. Kinetics. 1991. V. 1. № 3. P. 205.
 33. Азриель В.М., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. // Хим. физика. 1993. Т. 12. № 11. С. 1427.
 34. Azriel V.M., Rusin L.Yu., Sevryuk M.B. // Theor. Chim. Acta. 1993. V. 87. № 3. P. 195.
<https://doi.org/10.1007/BF01112933>
 35. Rusin L.Yu. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 42. P. 15502.
<https://doi.org/10.1021/j100042a026>
 36. Русин Л.Ю. // Изв. АН. Энергетика. 1997. № 1. С. 41.
 37. Азриель В.М., Кабанов Д.Б., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю. // Изв. АН. Энергетика. 2007. № 5. С. 50.
 38. Азриель В.М., Кабанов Д.Б., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 3. С. 3.
 39. Азриель В.М., Акимов В.М., Ермолова Е.В. и др. // Прикл. физика и математика. 2018. № 2. С. 30.
 40. Азриель В.М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭПХФ АН СССР, 1990.
 41. Русин Л.Ю. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИНЭПХФ АН СССР, 1991.
 42. Севрюк М.Б. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИНЭПХФ РАН, 2003.
 43. Ермолова Е.В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 2013.
 44. Русин Л.Ю., Севрюк М.Б., Азриель В.М., Акимов В.М., Кабанов Д.Б. Отчет в ЦИТиС. Рег. номер 216032240003. М.: ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 2016.
 45. Азриель В.М., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 7. С. 5.
 46. 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>
 47. Kabanov D.B., Rusin L.Yu. // Chem. Phys. 2012. V. 392. № 1. P. 149.
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.11.009>
 48. Кабанов Д.Б., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 7. С. 16.
 49. Колесникова Е.В., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 9. С. 3.
 50. 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>
 51. Ермолова Е.В., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 5. С. 3.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X14050045>
 52. Азриель В.М., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 8. С. 3.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X16080045>
 53. 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>
 54. Brumer P., Karplus M. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 9. P. 3903. <https://doi.org/10.1063/1.1679747>
 55. Brumer P. // Phys. Rev. A. 1974. V. 10. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.10.1>

56. Tully F.P., Cheung N.H., Haberland H., Lee Y.T. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 9. P. 4460.
<https://doi.org/10.1063/1.440683>
57. Rittner E.S. // Ibid. 1951. V. 19. № 8. P. 1030.
<https://doi.org/10.1063/1.1748448>
58. Lenin L.V., Rusin L.Yu. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 175. № 6. P. 608.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)85589-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)85589-5)
59. Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. Отчет в ЦИТиС. Рег. номер АААА-Б16-216092340017-7. М.: ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 2016.
60. Зембеков А.А., Шнайдер Ф. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 11. С. 1447.
61. Gilbert T.L., Simpson O.C., Williamson M.A. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. № 9. P. 4061.
<https://doi.org/10.1063/1.431848>
62. Kirkpatrick C.C., Viehland L.A. // Chem. Phys. 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)
63. Lamm D.R., Chelf R.D., Twist J.R. et al. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 4. P. 1965.
<https://doi.org/10.1063/1.445977>
64. Parks E.K., Wexler S. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 20. P. 4492.
<https://doi.org/10.1021/j150664a009>
65. Gatland I.R., Thackston M.G., Pope W.M. et al. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 6. P. 2775.
<https://doi.org/10.1063/1.436069>
66. 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)
67. Азриель В.М., Акимов В.М., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 5. С. 3.
68. Колесникова Л.И., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 12. С. 14.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X15120043>

A COMPARATIVE ANALYSIS OF SIMULATION OF COLLISION INDUCED DISSOCIATION ON TWO DIFFERENT POTENTIAL ENERGY SURFACES

V. M. Azriel¹, V. M. Akimov¹, E. V. Ermolova¹, D. B. Kabanov¹,
L. I. Kolesnikova¹, L. Yu. Rusin^{1*}, and M. B. Sevryuk¹

¹*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

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

We present the results of quasiclassical trajectory simulation of dissociation of CsBr molecules in collisions with Xe atoms (at collision energies ranging from 3 to 12 eV) on two diabatic potential energy surfaces differing in the parameters of the potential well and of the repulsive wall for the pairwise interaction potential between the xenon atom and the bromide anion. The dynamical characteristics of both the dissociation channels (of the formation of the atomic ions and of that of the ion complex XeCs⁺) are practically independent of the interaction potential between Xe and Br[−].

Keywords: collision induced dissociation, crossed molecular beams, atomic and molecular ions, quasiclassical trajectory simulation, pairwise interaction potentials, cesium bromide, xenon

REFERENCES

1. *Encyclopedia of Low Temperature Plasma, Introductory Vol. I (Sections I–III)*, Ed. by V. E. Fortov (Nauka, Moscow, 2000) [in Russian].
2. B.A. Knyazev. *Low Temperature Plasma and Gas Discharge* (Novosib. Gos. Univ., Novosibirsk, 2003) [in Russian].
3. L.Yu. Rusin, M.B. Sevryuk, V.M. Akimov, and D.B. Kabanov. TsITiS Report No. AAAA-B16-216100670036-8 (Tal'rose Inst. Energy Probl. Chem. Phys. RAS, Moscow, 2016).
4. P. Bayat, D. Gatineau, D. Lesage, A. Martinez, and R.B. Cole. *J. Mass Spectrometry* **57**, e4879 (2022). <https://doi.org/10.1002/jms.4879>
5. G. Yassaghi, Z. Kukačka, J. Fiala et al. *Anal. Chem.* **94**, 9993 (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c05476>
6. F. Xu, W. Wang, L. Ding, X. Fang, and Ch.-F. Ding. *Anal. Chem.* **94**, 17827 (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c03524>
7. J. Cho, Yu. Tao, Yu. Georgievskii et al., *Proc. Combustion Inst.* **39**, 601 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.proci.2022.07.155>
8. K. Parker, N.E. Bollis, and V. Ryzhov. *Mass Spectrometry Rev.* **43**, 47 (2024). <https://doi.org/10.1002/mas.21819>
9. V.V. Shumova, D.N. Polyakov, and L.M. Vasilyak, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 912 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122050232>
10. Y. Chengxun, L. Zhijian, V.L. Bychkov, D.V. Bychkov, M.G. Golubkov, T.A. Maslov, I.D. Rodionov, I.P. Rodionova, I.G. Stepanov, S.Ya. Umanskii, and G.V. Golubkov. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 955 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122050189>
11. S.N. Kozlov and B.E. Zhestkov. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 1030 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122060069>
12. V.M. Azriel', V.M. Akimov, E.V. Ermolova, D.B. Kabanov, L.I. Kolesnikova, L.Yu. Rusin, and M.B. Sevryuk. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 1057 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122060148>
13. M. Mirahmadi and J. Pérez-Ríos. *Intern. Rev. Phys. Chem.* **41**, 233 (2023). <https://doi.org/10.1080/0144235X.2023.2237300>
14. V.V. Shumova, D.N. Polyakov, and L.M. Vasilyak. *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 986 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1990793123040280>
15. V.M. Azriel', V.M. Akimov, E.V. Ermolova, D.B. Kabanov, L.I. Kolesnikova, L.Yu. Rusin, and M.B. Sevryuk. *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 1270 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1990793123060155>
16. J.J. Ewing, R. Milstein, and R. S. Berry. *J. Chem. Phys.* **54**, 1752 (1971). <https://doi.org/10.1063/1.1675082>
17. E.K. Parks, M. Inoue, and S. Wexler. *J. Chem. Phys.* **76**, 1357 (1982). <https://doi.org/10.1063/1.443129>
18. E.K. Parks, L.G. Pobo, and S. Wexler. *J. Chem. Phys.* **80**, 5003 (1984). <https://doi.org/10.1063/1.446523>
19. A.S. Davydov. *Quantum Mechanics* (Pergamon Press, Oxford, 1976).
20. A. Messiah. *Quantum Mechanics, Vol. 2* (North-Holland, Amsterdam, 1962).
21. V.M. Azriel'. Doctoral Dissertation in Physics and Mathematics (Inst. Energy Probl. Chem. Phys. RAS, Moscow, 2008).
22. V.M. Akimov, V.M. Azriel', E.V. Ermolova, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 7783 (2021). <https://doi.org/10.1039/d0cp04183a>
23. S.I. Kabanikhin, *J. Inverse Ill-posed Probl.* **16**, 317 (2008). <https://doi.org/10.1515/JIIP.2008.019>
24. S.I. Kabanikhin. *Inverse and Ill-posed Problems: Theory and Applications* (De Gruyter, Berlin, 2012). <https://doi.org/10.1515/9783110224016>
25. A.N. Tikhonov and V.Ya. Arsenin. *Solutions of Ill-posed Problems* (Winston, Washington, D.C. and Wiley, New York, 1977).
26. K. Chadán and P. C. Sabatier. *Inverse Problems in Quantum Scattering Theory* (Springer, New York, 1989). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-83317-5>

27. V.M. Akimov, A.A. Zembekov, L.A. Lomakin, et al., Dokl. Akad. Nauk SSSR **253**, 633 (1980).
28. A.A. Zembekov, A.I. Maergoiz, E.E. Nikitin, and L.Yu. Rusin, Teoret. Eksper. Khimiya **17**, 579 (1981).
29. A.I. Maergoiz, E.E. Nikitin, and L. Yu. Rusin, in *Plasma Chemistry*, Ed. by B. M. Smirnov (Energoatomizdat, Moscow, 1985), Vol. 12, p. 3 [in Russian].
30. V.M. Azriel', V.M. Akimov, J. Gryko, and L.Yu. Rusin, Sov. J. Chem. Phys. **8**, 2205 (1991).
31. V.M. Azriel', V.M. Akimov, J. Gryko, and L.Yu. Rusin, Sov. J. Chem. Phys. **8**, 2464 (1991).
32. L.Yu. Rusin, J. Chem. Biochem. Kinetics **1**, 205 (1991).
33. V.M. Azriel', L.Yu. Rusin, and M.B. Sevryuk, Sov. J. Chem. Phys. **12**, 2079 (1994).
34. V.M. Azriel', L.Yu. Rusin, and M.B. Sevryuk. Theor. Chim. Acta **87**, 195 (1993).
<https://doi.org/10.1007/BF01112933>
35. L.Yu. Rusin. J. Phys. Chem. **99**, 15502 (1995).
<https://doi.org/10.1021/j100042a026>
36. L.Yu. Rusin, Izv. Akad. Nauk, Energet., No. 1, 41 (1997).
37. V.M. Azriel', D.B. Kabanov, L.I. Kolesnikova, and L.Yu. Rusin, Izv. Akad. Nauk, Energet., No. 5, 50 (2007).
38. V.M. Azriel', D.B. Kabanov, and L.Yu. Rusin. Russ. J. Phys. Chem. B **5**, 177 (2011).
<https://doi.org/10.1134/S1990793111020175>
39. V.M. Azriel', V.M. Akimov, E.V. Ermolova et al. Prikl. Fiz. Mat., No. 2, 30 (2018).
40. V.M. Azriel'. Candidate's Dissertation in Chemistry (Inst. Energy Probl. Chem. Phys. AS USSR, Moscow, 1990).
41. L.Yu. Rusin. Doctoral Dissertation in Physics and Mathematics (Inst. Energy Probl. Chem. Phys. AS USSR, Moscow, 1991).
42. M.B. Sevryuk. Doctoral Dissertation in Physics and Mathematics (Inst. Energy Probl. Chem. Phys. RAS, Moscow, 2003).
43. E.V. Ermolova, Candidate's Dissertation in Physics and Mathematics (Tal'rose Inst. Energy Probl. Chem. Phys. RAS, Moscow, 2013).
44. L.Yu. Rusin, M.B. Sevryuk, V.M. Azriel', V. M. Akimov, and D.B. Kabanov. TsITiS Report No. 216032240003 (Tal'rose Inst. Energy Probl. Chem. Phys. RAS, Moscow, 2016).
45. V.M. Azriel' and L.Yu. Rusin, Russ. J. Phys. Chem. B **2**, 499 (2008).
<https://doi.org/10.1134/S1990793108040015>
46. V.M. Azriel', E.V. Kolesnikova, L.Yu. Rusin, and M.B. Sevryuk. J. Phys. Chem. A **115**, 7055 (2011).
<https://doi.org/10.1021/jp112344j>
47. D.B. Kabanov and L.Yu. Rusin. Chem. Phys. **392**, 149 (2012).
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.11.009>
48. D.B. Kabanov and L.Yu. Rusin. Russ. J. Phys. Chem. B **6**, 475 (2012).
<https://doi.org/10.1134/S1990793112040033>
49. E.V. Kolesnikova and L.Yu. Rusin. Russ. J. Phys. Chem. B **6**, 583 (2012).
<https://doi.org/10.1134/S1990793112050156>
50. V.M. Azriel', L.Yu. Rusin, and M.B. Sevryuk. Chem. Phys. **411**, 26 (2013).
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.11.016>
51. E.V. Ermolova and L.Yu. Rusin. Russ. J. Phys. Chem. B **8**, 261 (2014).
<https://doi.org/10.1134/S199079311403004X>
52. V.M. Azriel', L.I. Kolesnikova, and L.Yu. Rusin. Russ. J. Phys. Chem. B **10**, 553 (2016).
<https://doi.org/10.1134/S1990793116040205>
53. V.M. Azriel', V.M. Akimov, E.V. Ermolova, D.B. Kabanov, L.I. Kolesnikova, L.Yu. Rusin, and M.B. Sevryuk. Russ. J. Phys. Chem. B **12**, 957 (2018).
<https://doi.org/10.1134/S1990793118060131>
54. P. Brumer and M. Karplus. J. Chem. Phys. **58**, 3903 (1973).
<https://doi.org/10.1063/1.1679747>
55. P. Brumer, Phys. Rev. A **10**, 1 (1974).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.10.1>
56. F.P. Tully, N.H. Cheung, H. Haberland, and Y.T. Lee. J. Chem. Phys. **73**, 4460 (1980).
<https://doi.org/10.1063/1.440683>
57. E.S. Rittner. J. Chem. Phys. **19**, 1030 (1951).
<https://doi.org/10.1063/1.1748448>
58. L.V. Lenin and L.Yu. Rusin, Chem. Phys. Lett. **175**, 608 (1990).
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)85589-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)85589-5)
59. L.Yu. Rusin and M.B. Sevryuk. TsITiS Report No. AAAA-B16-216092340017-7 (Tal'rose Inst. Energy Probl. Chem. Phys. RAS, Moscow, 2016).
60. A.A. Zembekov and F. Shnaider, Sov. J. Chem. Phys. **5**, 2681 (1990).
61. T.L. Gilbert, O. C. Simpson, and M. A. Williamson. J. Chem. Phys. **63**, 4061 (1975).
<https://doi.org/10.1063/1.431848>
62. C.C. Kirkpatrick and L.A. Viehland. Chem. Phys. **98**, 221 (1985).
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(85\)80135-X](https://doi.org/10.1016/0301-0104(85)80135-X)
63. D.R. Lamm, R.D. Chelf, J.R. Twist et al. J. Chem. Phys. **79**, 1965 (1983).
<https://doi.org/10.1063/1.445977>
64. E.K. Parks and S. Wexler, J. Phys. Chem. **88**, 4492 (1984). <https://doi.org/10.1021/j150664a009>
65. I.R. Gatland, M.G. Thackston, W. M. Pope, et al., J. Chem. Phys. **68**, 2775 (1978).
<https://doi.org/10.1063/1.436069>
66. L.A. Viehland. Chem. Phys. **85**, 291 (1984).
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(84\)85040-5](https://doi.org/10.1016/0301-0104(84)85040-5)
67. V.M. Azriel', V.M. Akimov, L.Yu. Rusin, and M.B. Sevryuk. Russ. J. Phys. Chem. B **4**, 353 (2010).
<https://doi.org/10.1134/S1990793110030012>
68. L.I. Kolesnikova, L.Yu. Rusin, and M.B. Sevryuk. Russ. J. Phys. Chem. B **9**, 849 (2015).
<https://doi.org/10.1134/S1990793115060160>