

НЕАДИАБАТИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ KJ В СТОЛКНОВЕНИЯХ С АТОМАМИ КСЕНОНА

Азриель В.М.¹, Акимов В.М.², Русин Л.Ю.³ Email: Azriel17124@scientifictext.ru

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

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

³Русин Лев Юрьевич - доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе

Российская Академия наук,

г. Москва

Аннотация: в статье обсуждается динамика столкновительно-индуцированной диссоциации в системе $KJ + Xe$ с учетом неадиабатических переходов между ионным и ковалентным термом молекулы KJ . Подробно рассмотрены подходы и методы учета вероятности неадиабатических переходов в подобных системах и условия их реализации. Построена поверхность потенциальной энергии, расчеты на которой количественно воспроизводят экспериментальные функции возбуждения ионного канала столкновительной диссоциации молекул KJ . Обнаружено, что вследствие более низкого порога реакции сечение диссоциации молекулы KJ на нейтральные атомы превосходит аналогичную величину диссоциации на ионы, особенно в диапазоне энергий столкновения вблизи порога. Рассчитаны угловые распределения продуктов взаимодействия при диссоциации молекул по ионному и нейтральному каналам для различных энергий столкновения. Предложен наиболее вероятный механизм взаимодействия.

Ключевые слова: столкновительно-индуцированная диссоциация, неадиабатический переход, поверхность потенциальной энергии, сечение реакции.

NONADIABATIC DYNAMICS OF DISSOCIATION OF THE MOLECULES KJ IN COLLISIONS WITH XENON ATOMS

Azriel V.M.¹, Akimov V.M.², Rusin L.Yu.³

¹Azriel Vladimir Mikhailovich - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher;

²Akimov Vyacheslav Mikhailovich - Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher;

³Rusin Lev Yur'evich - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Principal Researcher,

FEDERAL STATE BUDGETARY INSTITUTION OF SCIENCE
INSTITUTE OF ENERGY PROBLEMS OF CHEMICAL PHYSICS

RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES,

MOSCOW

Abstract: in article dynamics of the collision-induced dissociation in the system $KJ + Xe$ taking into account nonadiabatic transitions between an ionic and covalent term of the molecule KJ is discussed. Approaches and methods of accounting of nonadiabatic transitions probability in similar systems and conditions of their realization are in detail considered. Potential energy surface on which calculations quantitatively reproduce experimental excitation functions of an ionic channel of collisional dissociation of the molecules KJ is constructed. It is revealed that owing to lower reaction threshold the cross section of dissociation of the molecule KJ on neutral atoms surpasses the similar value of dissociation on ions, especially in the range of collision energies near a threshold. Angular distributions of products of interaction at dissociation of molecules on ionic and neutral channels for various collision energies are calculated. The most probable mechanism of interaction is offered.

Keywords: collision-induced dissociation, nonadiabatic transition, potential energy surface, reaction cross section.

УДК 539.196+544.435.2

I. Введение

Процессы ионизации при взаимодействии тяжелых нейтральных частиц играют большую роль в ряде областей науки и техники, таких как радиационная химия и химия горячих атомов, плазмёна и плазмы различных температур, химия верхней атмосферы и ионосферы и т.п. Развитие новых областей техники и использование искусственно создаваемых или природных неравновесных сред показало широкую распространенность и большой вклад процессов индуцированной столкновениями диссоциации в формирование свойств таких сред.

Наиболее полную информацию о динамике протекания этих процессов можно получить на основе комплексного подхода, основанного, с одной стороны, на проведении наиболее детальных экспериментальных исследований, а с другой – на построении точных математических моделей, адекватность которых проверяется сравнением результатов моделирования с экспериментальными данными. Одним из наиболее успешных и широко используемых экспериментальных методов исследования динамики столкновительно-индуцированной диссоциации (СИД) является метод скрещенных молекулярных пучков. В этих экспериментах реализуются однократные столкновения атома-снаряда с молекулой-мишенью, что позволяет получать наименее усредненные характеристики результатов взаимодействия. Однако даже богатейший арсенал современного уровня развития этих экспериментов часто не позволяет извлечь из них информацию, достаточную для детального понимания механизмов взаимодействия в различных каналах исследуемого процесса. Углубление наших знаний о динамике протекания этих процессов требует построения точных математических моделей взаимодействия, опирающихся на доступные экспериментальные данные и позволяющих наиболее полно рассчитать характеристики взаимодействия, определяющие механизмы протекающих химических реакций и их основные особенности.

Теоретически наиболее точным подходом к исследованию атомно-молекулярных столкновений является квантово-механическое моделирование этих реакций. Однако на практике вследствие необозримо большого объема вычислений реализация подобного рода расчетов возможна лишь для самых простых систем, включающих легкие атомы. Альтернативой такому подходу является приближение Борна-Оппенгеймера [1-5], основанное на малости отношения электронной и ядерной масс и позволяющее разделить сложную квантово-механическую систему на так называемые быструю (электроны) и медленную (ядра) подсистемы, и рассматривать далее движение тяжелых ядер в виде классической траектории, эволюция которой происходит на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), создаваемой быстрой электронной подсистемой. Расчеты показывают, что подавляющее большинство процессов СИД с участием тяжелых частиц качественно (а часто и количественно) правильно описываются построенными таким образом траекторными моделями, т.е. уравнениями классической механики.

Упрощающим моментом при моделировании процессов СИД молекул галогенидов щелочных металлов является то обстоятельство, что для большинства таких систем весь процесс столкновения и последующего распада молекулы можно рассматривать протекающим на одной адиабатической поверхности потенциальной энергии, т.е. диссоциация этих молекул происходит практически полностью по ионному каналу. Это связано с большим радиусом пересечения ионного и ковалентного термов этих молекул, и, как следствие, малой вероятностью попадания на ковалентную ветвь траектории. К таким системам относятся галогениды цезия, рубидия, соли таллия, содержащие тяжелые атомы металла. Так, в работе [6], посвященной изучению процессов СИД молекул CsJ и димеров Cs₂J₂, вероятность распада этих молекул на нейтральные атомы при близких к пороговым энергиях столкновения оценивается как $\sim 3,4 \cdot 10^{-11}$, т.е. заведомо пренебрежимо малой величиной, уменьшающейся, кроме того, с ростом энергии столкновения. Практическое отсутствие диссоциации галогенидов рубидия, цезия и таллия на нейтральные атомы подтверждается и многочисленными экспериментальными исследованиями [7-21], в которых образование нейтральных продуктов столкновительной диссоциации в этих системах не было зафиксировано.

Для более легких атомов щелочных металлов, однако, увеличивается вероятность СИД некоторых их солей с образованием нейтральных продуктов, что требует при теоретическом исследовании этих систем учитывать не одну, а две ППЭ (ионную и ковалентную) с возможностью перехода системы с одной из них на другую. Типичным представителем этого семейства является молекула йодистого калия, для которой вероятности диссоциации по ионному и нейтральному каналам являются величинами одного порядка [22, 23]. Исследованию с помощью траекторной модели СИД в системе KJ + Xe с учетом возможности неадиабатических переходов между ионным и ковалентным термами и посвящена настоящая работа.

II. Поверхности потенциальной энергии и технология расчетов

Поверхности потенциальной энергии, управляющие взаимодействием в рассматриваемой системе, построены как аддитивные функции трех парных потенциалов составляющих систему частиц. Для диссоциации по нейтральному каналу каждый из парных потенциалов описывался экспоненциальной стенкой отталкивания, а для ионного канала добавлялись кулоновский, индуктивный и Ван-дер-ваальсовский члены. Ионный и ковалентный термы молекулы KJ имеют небольшой радиус пересечения, равный 21,66 а.е., что и определяет высокую степень вероятности неадиабатических переходов. Потенциал ионизации атома K составляет 4,34 эВ, а сродство к электрону атома J равно 3,08 эВ. Таким образом, разность по энергиям ионного и ковалентного термов при удалении калия и йода на бесконечность после диссоциации молекулы KJ составляет 1,26 эВ, т.е. диссоциация на нейтральные

атомы энергетически заметно выгоднее. Ионный и ковалентный термы молекулы KJ приведены на рисунке 1.

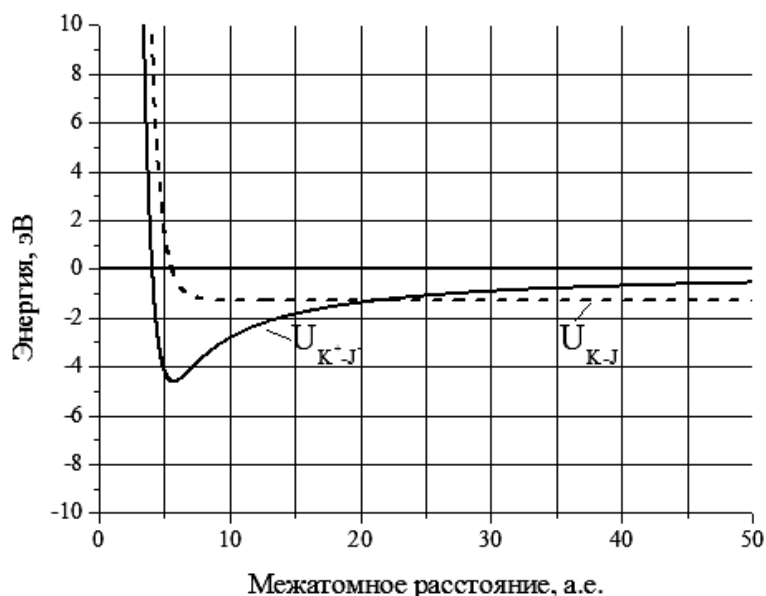


Рис. 1. Ионный и ковалентный термы для молекулы KJ

Итак, в начале каждой траектории процесса СИД мы имеем устойчивую молекулу KJ, соответствующую ионному терму, и атом Xe, т.е. система управляется ионной поверхностью потенциальной энергии. После столкновения с атомом ксенона и получением от него дополнительной энергии на внутренние степени свободы молекула возбуждается и расстояние между ионами K^+ и J начинает увеличиваться. По мере роста этого расстояния уменьшается разность энергий ионного и ковалентного термов молекулы KJ и, следовательно, увеличивается вероятность неадиабатических переходов в системе.

Вопросам учета неадиабатических переходов в классических траекторных расчетах посвящено значительное количество работ [3-5, 24-31]. Из всего этого многообразия методов и подходов можно, однако, выделить два, получивших наибольшее распространение благодаря попыткам более корректного по сравнению с другими методами описания динамического соответствия квантовой и классической подсистем. Это так называемый метод среднего поля Эренфеста (“mean-field” or “Ehrenfest” method) [32-40] и семейство так называемых “surface hopping” методов [41-60].

В методе Эренфеста система в области сильного взаимодействия двух потенциальных поверхностей движется в некотором среднем поле, лежащем между этими двумя потенциалами. Таким образом, система всегда движется по одной траектории, однако, параметры этого движения не соответствуют ни одной из используемых в расчетах ППЭ и, как следствие, такая траектория не отвечает принципу микроскопической обратимости, т.е. обратный процесс, начинающийся на одной из реальных поверхностей, не будет описываться этой же траекторией в обратном направлении с заменой знака производной по времени от параметров действия (импульсы и координаты) [43].

В методах “surface hopping” система, достигнув точки возможного неадиабатического перехода между двумя поверхностями, может с подсчитанной тем или иным способом вероятностью продолжить движение по прежней поверхности или перейти на другую [27, 41]. Иными словами, траектория в такой точке делится на две, каждая из которых с определенным «весом» продолжает эволюцию по своей ППЭ. Количественные оценки параметров, которые могут быть получены из выполненного таким образом траекторного счета, также определяются как средневзвешенные величины значений, полученных в каждой из траекторий с соответствующими весовыми коэффициентами. Таким образом, в этих методах изображающая точка для любой траектории с определенной вероятностью движется в каждый момент времени по той или иной фиксированной поверхности потенциальной энергии, и, следовательно, эти методы в значительно большей степени по сравнению с методом Эренфеста отвечают принципу микроскопической обратимости. Проблема в практической реализации такого подхода заключается в том, что каждая из двух образовавшихся в области возможного неадиабатического перехода траекторий опять может достичь подобной области и разделиться еще на две и т.д.. То есть одна «материнская» траектория в случае сложного взаимодействия двух или более ППЭ может разделиться на огромное число «дочерних» траекторий с различными весовыми коэффициентами. Пропорционально количеству

образовавшихся траекторий увеличивается, естественно, и общее время вычислений, притом, что траекторные расчеты для получения статистически достоверных результатов являются и без того весьма ресурсоемкими. Описанный подход по аналогии с ветвящимися дорожками семейства муравьев называется в литературе “ants procedure”.

Более экономный в плане вычислительного времени является альтернативный так называемый “anteater” метод. В этом методе при достижении траекторией точки в фазовом пространстве, где возможен неадиабатический переход, вначале вычисляется тем или иным способом вероятность этого перехода P . Далее с помощью генератора случайных чисел, равномерно распределенных на интервале $(0,1]$, произвольно выбирается число ξ . При реализации условия $P > \xi$ осуществляется переход системы на новую поверхность, в противном случае система остается на прежней поверхности. Как и всякий алгоритм, основанный на использовании генератора случайных чисел, этот подход требует достаточно большого количества просчитываемых траекторий. Однако, поскольку исходная траектория не разделяется на несколько, как в случае “ants procedure”, описанный подход оказывается все же значительно более выгодным с вычислительной точки зрения. При этом расчет показывает, что при достаточной статистике оба описанных варианта реализации “surface hopping” обеспечивают количественно совпадающие результаты [41].

Вероятность перехода с одной ППЭ на другую рассчитывалась на каждом шаге траектории на основе критерия Ландау-Зинера [61, 62], который оценивает вероятность такого перехода следующим образом:

$$P_{1,2} = \exp\left(-\frac{\pi^2 \cdot \Delta U^2}{h \cdot v \cdot |\Delta F_{1,2}|}\right)$$

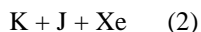
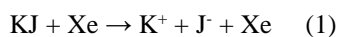
где ΔU – разность потенциальной энергии двух ППЭ, v – скорость движения медленной подсистемы, $|\Delta F_{1,2}|$ – абсолютная разница в наклонах касательных к потенциальным кривым в точке возможного неадиабатического перехода, $|\Delta F_{1,2}| = (\partial U_1 / \partial l) - (\partial U_2 / \partial l)$. Движение по одной потенциальной поверхности будет иметь вероятность $P_{1,1} = 1 - P_{1,2}$. Подставляя сюда выражение для $P_{1,2}$ и учитывая, что при малых значениях показателя степени (маленькая разность энергий, высокая скорость) экспоненту можно разложить в ряд, получим:

$$P_{1,1} = \frac{\pi^2 \cdot \Delta U^2}{h \cdot v \cdot |\Delta F_{1,2}|}$$

Очевидно, что вероятность адиабатической реакции тем выше, чем больше разница в энергиях потенциальных поверхностей. В то же время вероятность для системы следовать по адиабатическому терму растет с увеличением скорости движения системы в области квазипересечения.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом траекторного моделирования в диапазоне энергий столкновения от 0 до 20,0 эВ динамика СИД в системе KJ + Xe исследована для распада молекулы как по ионному, так и по нейтральному каналам в соответствии со следующей схемой:



Для проверки адекватности поверхности потенциальной энергии системы при диссоциации по ионному каналу рассчитанная для этого канала функция возбуждения сравнивалась с измеренной в экспериментах со скрещенными молекулярными пучками [63]. Соответствующие результаты показаны на рисунке 2, из которого следует хорошее количественное совпадение обеих зависимостей во всем реализованном в эксперименте диапазоне энергий столкновения. В свою очередь, это дает основание рассматривать выбранную ППЭ как полностью адекватную реальному взаимодействию частиц в системе и использовать ее для дальнейшего исследования СИД в системе KJ + Xe с учетом возможности неадиабатических переходов на ковалентную ППЭ, соответствующую распаду молекул KJ на нейтральные атомы.

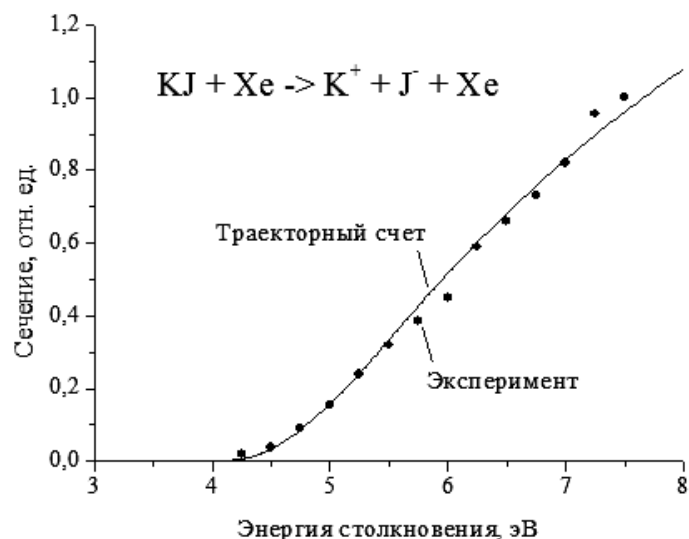


Рис. 2. Полученная из траекторного счета функция возбуждения канала СИД (линия) и экспериментальная [63] (точки)

Для каждого значения энергии столкновения было просчитано по 2.000.000 траекторий с маленьким шагом по энергии, что обеспечило статистически достоверные результаты расчетов во всем диапазоне энергий столкновения. Рассчитанные функции возбуждения каналов (1) и (2) приведены на рисунке 3.

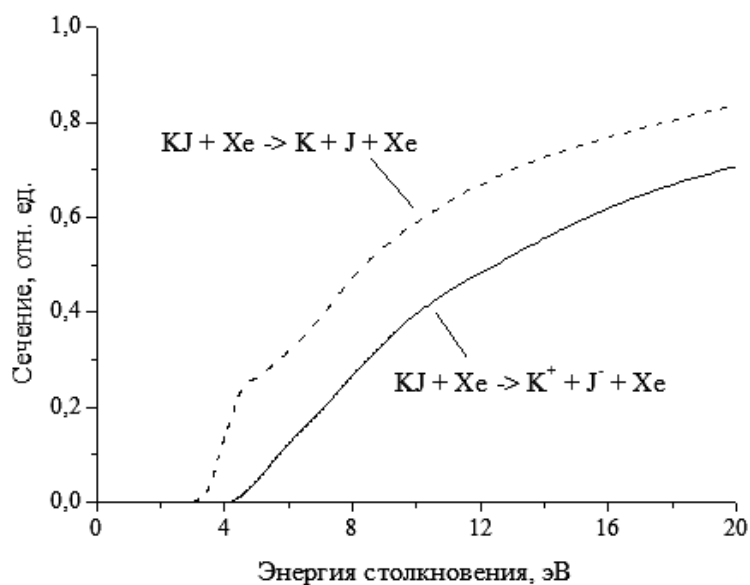


Рис. 3. Функции возбуждения каналов (1) и (2) диссоциации молекул KJ с образованием ионных и нейтральных продуктов

На рисунке 4 приведена зависимость отношения сечений диссоциации на ионы и нейтралы от энергии столкновения. Видно, что это отношение быстро увеличивается с ростом энергии столкновения от порога реакции диссоциации на ионы, достигает значения 0,7 при энергии 10 эВ и асимптотически увеличивается, приближаясь к единице, с дальнейшим ростом энергии столкновения.

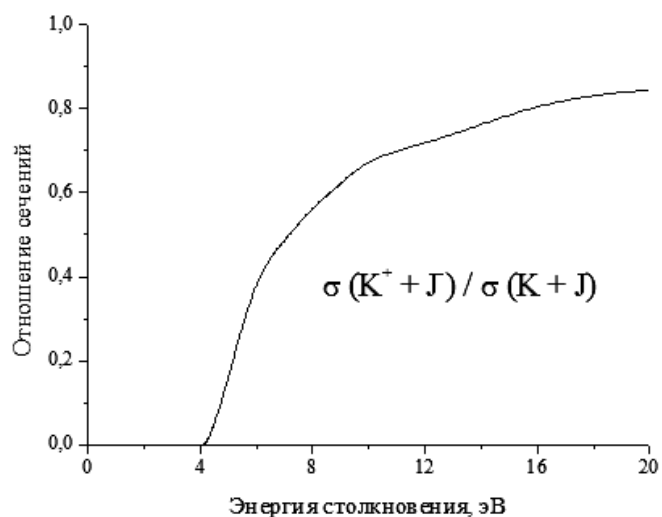


Рис. 4. Зависимость отношения сечений каналов (1) и (2) диссоциации молекул KJ на ионные и нейтральные продукты в диапазоне энергий столкновения от 0 до 20,0 эВ

Угловые распределения продуктов диссоциации молекул KJ по ионному (1) и нейтральному (2) каналам в системе центра масс показаны на рисунке 5 для энергии столкновения 10,0 эВ. Положительное направление отсчета углов соответствует вектору начальной скорости молекул KJ. Из рисунка видно, что оба канала имеют качественно сходные распределения, характеризующиеся преимущественным рассеянием калия вперед, ксенона назад и йода в широкий диапазон углов с преобладанием рассеяния в стороны. Такой характер угловых распределений продуктов диссоциации позволяет предположить, что основным механизмом взаимодействия является удар ксенона по иону йода в конфигурациях, промежуточных между коллинеарной и перпендикулярной.

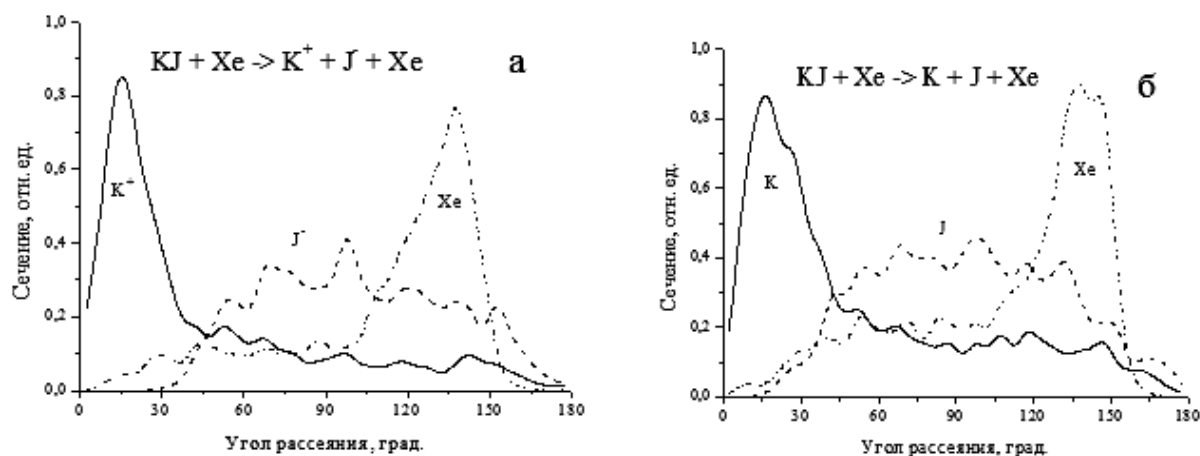


Рис. 5. Угловые распределения в системе центра масс продуктов диссоциации молекул KJ по ионному (а) и нейтральному (б) каналам при энергии столкновения 10,0 эВ

Список литературы / References

1. Born M., Oppenheimer R. // Ann. d. Phys., 1927. Bd.84. S. 457-484.
2. Born M., Fock V. // Zs. Phys., 1928. Bd. 51. S. 165-180.
3. Смирнов Б.М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М.:Атомиздат, 1968. 364 с.
4. Никитин Е.Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.:Химия, 1970. 454 с.
5. Никитин Е.Е., Уманский С.Я. Неадиабатические переходы при медленных атомных столкновениях. М.: Атомиздат, 1979. 272 с.
6. Parks E.K., Inoue M., Wexler S. // J. Chem. Phys., 1982. v.76. p.1357-1379.
7. Parks E.K., Hansen N.J., Wexler S. // J. Chem. Phys., 1973. V. 58. p. 5489-5501.
8. Parks E.K., Wagner A., Wexler S. // J. Chem. Phys., 1973. v. 58. P. 5502-5513.
9. Sheen S.H., Diplomon G., Parks E.K., Wexler S. // J. Chem. Phys., 1978. v. 68. p. 4950-4968.
10. Parks E.K., Kuhry J., Wexler S. // J. Chem. Phys., 1977. v. 67. p. 3014-3028.
11. Tully F.P., Lee Y.T., Berry R.S. // Chem. Phys. Lett., 1971. v. 9. p. 80-84.

12. Parks E.K., Sheen S.H., Wexler S. // J. Chem. Phys., 1978. v. 69. p. 1190-1195.
13. Wexler S., Parks E.K. // Ann. Rev. Phys. Chem., 1979. v. 30. p. 179-186.
14. Parks E.K., Pobo L.G., Wexler S. // J. Chem. Phys., 1984. v. 80. P. 5003-5022.
15. Азриель В.М., Акимов В.М., Русин Л.Ю. // Хим. Физика, 1990. т. 9. с. 1224-1230.
16. Азриель В.М., Акимов В.М., Грико Я., Русин Л.Ю. // Хим. Физика, 1990. т. 9. с. 1306-1310.
17. Азриель В.М., Акимов В.М., Грико Я., Русин Л.Ю. // Хим. Физика, 1990. т. 9. с. 1463-1470.
18. Lenin L.V., Rusin L.Yu. // Chem. Phys. Lett., 1990. v. 170. p. 502-508.
19. Akimov V.M., Lenin L.V., Rusin L.Yu. // Chem. Phys. Lett., 1991. v. 180. p. 541-544.
20. Akimov V.M., Azriel V.M., Rusin L.Yu., Sevryuk M.B. // J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1996. v. 92. p. 1683-1688.
21. Азриель В.М., Акимов В.М., Русин Л.Ю. // Хим. Физика, 2002. т. 21. с. 18-27.
22. Ewing J.J., Milstein R., Berry R.S. // J. Chem. Phys., 1971. v. 54. p. 1752-1760.
23. Tzu-Min R. Su, Riley S.J. // J. Chem. Phys., 1979. v. 71. p. 3194-3202.
24. Jean J.M., Friesner R.A., Fleming G.R. // J. Chem. Phys., 1992. v. 96. p. 5827-5842.
25. Mott N.F. // Math. Proc. Cambridge Philos. Soc., 1931. v. 27. p. 553-572.
26. Miller W.H., Orel A.E. // J. Chem. Phys., 1981. V. 74. P. 6075-6082.
27. Tully J.C. // J. Chem. Phys., 1990. V. 93. P. 1061-1071.
28. Kuntz P.J., Hogreve J.J. // J. Chem. Phys., 1991. V. 95. P. 156-165.
29. Schwartz B.J., Bittner E.R., Prezhdo O.V., Rossky P.J. // J. Chem. Phys., 1996. V. 104. P. 5942-5955.
30. Burant J.C., Tully J.C. // J. Chem. Phys., 2000. V. 112. P. 6097-6103.
31. Sergi A., Kapral R. // J. Chem. Phys., 2003. V. 118. P. 8566-8575.
32. McLachlan A.D. // Mol. Phys., 1964. V. 8. P. 39-44.
33. Meyer H.D., Miller W.H. // J. Chem. Phys., 1980. V. 72. P. 2272-2281.
34. Micha D.A. // J. Chem. Phys., 1983. V. 78. P. 7138-7145.
35. Kirson Z., Gerber R.B., Nitzan A., Ratner M.A. // Surf. Sci., 1984. V. 137. P. 527-550.
36. Sawada S.I., Nitzan A., Metiu H. // Phys. Rev. B, 1985. V. 32. P. 851-867.
37. Berendsen H.J.C., Mavri J. // J. Phys. Chem., 1993. V. 97. P. 13464-13468.
38. Bala P., Lesyng B., McCammon J.A. // Chem. Phys. Lett., 1994. V. 219. P. 259-266.
39. Billing G.D. // Int. Rev. Phys. Chem., 1994. V. 13. P. 309-335.
40. Head-Gordon M., Tully J.C. // J. Chem. Phys., 1995. V. 103. P. 10137-10145.
41. Tully J.C., Preston R.K. // J. Chem. Phys., 1971. V. 55. P. 562-572.
42. Preston R.K., Tully J.C. // J. Chem. Phys., 1971. V. 54. P. 4297-4304.
43. Tully J.C. // Faraday Discuss., 1998. V. 110. P. 407-419.
44. Herman M.F. // J. Phys. Chem. A, 2005. V. 109. P. 9196-9208.
45. Kammerer C.F., Lasser C. // J. Chem. Phys., 2008. V. 128. P. 144102-144117.
46. Zhu C., Kamisaka H., Nakamura H. // J. Chem. Phys., 2001. V. 115. P. 11036-11039.
47. Jasper A.W., Stechmann S.N., Truhlar D.G. // J. Chem. Phys., 2002. V. 116. P. 5424-5431.
48. Nielsen S., Kapral R. // J. Chem. Phys., 2000. V.112. P. 6543-6553.
49. Prezhdo O.V., Rossky P.J. // J. Chem. Phys., 1997. V.107. P. 825-834.
50. Kuntz P.J. // J. Chem. Phys., 1991. V.95. P. 141-155.
51. Sholl D.S., Tully J.C. // J. Chem. Phys., 1998. V. 109. P. 7702-7710.
52. Herman M.F. // J. Chem. Phys., 1995. V.103. P. 8081-8097.
53. Currier R., Herman M.F. // J. Chem. Phys., 1985. V. 82. P. 4509-4516.
54. Worth G.A., Hunt P., Robb M.A. // J. Phys. Chem. A, 2003. V. 107. P. 621-643.
55. Herman M.F. // J. Phys. Chem. B., 2008. V. 112. P. 15966-15987.
56. Shenvi N., Roy S., Tully J.C. // J. Chem. Phys., 2009. V. 130. P. 174107.
57. Blais N.C., Truhlar D.G. // J. Chem. Phys., 1983. V. 79. P. 1334-1342.
58. Stine J.R., Muckerman J.T. // J. Chem. Phys., 1976. V. 65. P. 3975-3984.
59. Parlant G., Gislason E.A. // J. Chem. Phys., 1989. V. 91. P. 4416-4418.
60. Mueller U., Stock G. // J. Chem. Phys., 1997. V. 107. P. 6230-6245.
61. Landau L.D. // Phys. Zts. Sowjet., 1932. V. 2. P. 46-51.
62. Zener C. // Proc. Roy. Soc., 1932. V. 40. P. 696-702.
63. Tully F.P., Cheung N.H., Haberland H., Lee Y.T. // J. Chem. Phys., 1980. V. 73. P. 4460-4475.