

УДК 539.196+546.11+546.16

УПРУГОЕ И НЕУПРУГОЕ РАССЕЙЯНИЕ $F + D_2$: ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Л. Ю. Русин¹, М. Б. Севрюк¹,
У. Таппе² (U. Tarpe), Я. П. Тоеннес² (J. P. Toennies),
М. Александер³ (M. H. Alexander), Я. Клос³ (J. Klos)

1 – *Институт энергетических проблем химической физики РАН,
Ленинский проспект 38, корпус 2, Москва 119334, Россия*

2 – *Max-Planck-Institut für Dynamik und Selbstorganisation,
Bunsenstr. 10, Göttingen D-37073, Germany*

3 – *Department of Chemistry and Biochemistry, University of Maryland,
College Park, Maryland 20742-2021, USA*

rusin@chph.ras.ru

Аннотация

Приводятся дифференциальные сечения упругого рассеяния $F + D_2$ и вращательных переходов $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 4$, $0 \rightarrow 6$, $1 \rightarrow 3$, $1 \rightarrow 5$, $2 \rightarrow 4$ и $2 \rightarrow 6$ в молекуле дейтерия (в системе центра масс) при энергиях столкновения $91 \pm \sim 2$, $112 \pm \sim 2$ и $187 \pm \sim 2$ мэВ, измеренные в экспериментах со скрещенными молекулярными пучками. Эти дифференциальные сечения сравниваются с сечениями, рассчитанными с помощью различных квазиклассических, полуклассических и квантовомеханических методов на трех поверхностях потенциальной энергии основного состояния $1^2A'$ системы FD_2 (Такаянаги–Сато, 6SEC и Штарка–Вернера) и на двух мультиповерхностях (Александера–Штарка–Вернера и CC-M), включающих потенциалы основного состояния системы и двух возбужденных состояний $2^2A''$ и $2^2A'$. В целом теоретические дифференциальные сечения лежат ниже экспериментальных, причем наилучшее согласие с экспериментальными данными дают вычислительные схемы без учета влияния возбужденных состояний системы FD_2 и с исключением канала реакции (т.е. в рамках модели жесткого или колеблющегося ротатора). Обсуждается связь между топографией входной долины поверхности и сечениями неупругого рассеяния.

ELASTIC AND INELASTIC $F + D_2$ SCATTERING: EXPERIMENT AND SIMULATION ON VARIOUS POTENTIAL ENERGY SURFACES

We present center-of-mass differential cross sections (measured in crossed molecular beam experiments) of $F + D_2$ elastic scattering and rotational transitions $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 4$, $0 \rightarrow 6$, $1 \rightarrow 3$, $1 \rightarrow 5$, $2 \rightarrow 4$, and $2 \rightarrow 6$ in the deuterium molecule at collision energies of $91 \pm \sim 2$, $112 \pm \sim 2$, and $187 \pm \sim 2$ meV. These differential cross sections are compared with cross sections calculated by various quasiclassical, semiclassical, and quantum mechanical methods on three potential energy surfaces for the ground state $1^2A'$ of the FD_2 system (Takayanagi–Sato, 6SEC, and Stark–Werner) and on two coupled surfaces (Alexander–Stark–Werner and CC-M) which include potentials for the ground state of the system and for the two excited states $2^2A''$ and $2^2A'$. The theoretical differential cross sections are in general smaller than the experimental ones. The best agreement with the experimental data is provided by the calculation schemes that do not take the excited states of the FD_2 system into account and exclude the reaction channel (within the rigid rotor model or vibrating rotor model). The connection between the topography of the entrance valley of the surface and the inelastic scattering cross sections is discussed.

1 Введение и краткое описание экспериментов

Реакция $F + H_2 \rightarrow H + HF$ (и ее изотопные аналоги $F + D_2 \rightarrow D + DF$ и $F + HD \rightarrow H + DF$, $D + HF$) относится к числу наиболее изученных в химической физике [1–3]. Как результат многочисленных экспериментальных исследований (главным образом в скрещенных молекулярных пучках), к настоящему времени накоплена весьма обширная информация о колебательно и вращательно разрешенных полных и дифференциальных сечениях реакций $F + H_2(D_2, HD)$ при различных энергиях столкновения, о влиянии электронного возбуждения атома-снаряда и вращательного возбуждения молекулы-мишени на динамику химического рассеяния, о фотоэлектронном спектре аниона FH_2^- , отражающем свойства переходного состояния системы, и т.д. Моделирование этих реакций в рамках различных квантовомеханических (а в ряде случаев — также и полуклассических и квазиклассических) методов на некоторых поверхностях потенциальной энергии (ППЭ), построенных в последнее время, позволяет с высокой точностью воспроизвести многие экспериментальные результаты и выявить роль неадиабатических эффектов и квантовомеханических резонансов в протекании реакции. Из последних работ по химическому рассеянию $F + H_2(D_2, HD)$ отметим, например, статьи [4–12].

С другой стороны, упругое и неупругое рассеяние атомов F на молекулах H_2 , D_2 , HD изучено несопоставимо хуже, чем химическая реакция — как с экспериментальной, так и с теоретической точек зрения. Одной из причин этого является следующее. Химические реакции $F + H_2(D_2, HD)$ протекают главным образом на ППЭ основного состояния системы $1^2A'$. Атомы фтора $F^*(^2P_{1/2})$ в возбужденном состоянии могут участвовать в реакции только за счет неадиабатических переходов $2^2A' \rightarrow 1^2A'$, и реакционная способность $F^*(^2P_{1/2})$ существенно ниже реакционной способности атомов фтора $F(^2P_{3/2})$ в основном состоянии [4, 13]. В то же время для адекватного описания нехимического рассеяния $F + H_2(D_2, HD)$ необходимо учитывать все три низших электронных состояния $1^2A'$, $2^2A''$ и $2^2A'$ систем FH_2 , FD_2 , FHD . В табл. 1 показано, с какими состояниями реагентов и продуктов реакции $F + H_2 \rightarrow H + HF$ коррелирует каждое из состояний $1^2A'$, $2^2A''$, $2^2A'$ системы FH_2 [1, 3, 4]. Напомним, что постоянная тонкого расщепления Δ атома фтора (разность энергий термов $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$) равна 50.1 мэВ.

Таблица 1

Электронные состояния реагентов и продуктов реакции $F + H_2 \rightarrow H + HF$, с которыми коррелируют три низших электронных состояния системы FH_2 (в квадратных скобках указаны термы линейной конфигурации F–H–H)

реагенты $F + H_2$	FH_2	продукты $H + HF$
$F(^2P_{3/2}) + H_2(^1\Sigma_g^+)$	$1^2A'$ [$^2\Sigma_{1/2}^+$]	$H(^2S_{1/2}) + HF(^1\Sigma^+)$
$F(^2P_{3/2}) + H_2(^1\Sigma_g^+)$	$2^2A''$ [$^2\Pi_{3/2}$]	$H(^2S_{1/2}) + HF^*(^3\Pi_2)$
$F^*(^2P_{1/2}) + H_2(^1\Sigma_g^+)$	$2^2A'$ [$^2\Pi_{1/2}$]	$H(^2S_{1/2}) + HF^*(^3\Pi_1)$

Краткий обзор работ 70-х – 90-х годов по упругому и неупругому рассеянию $F + H_2(D_2, HD)$ приведен в диссертации [3]. Здесь мы отметим только, что изучение нехимического рассеяния $F + H_2(D_2)$ в экспериментах с молекулярными пучками было начато в статьях [14–16], продолжением которых служили теоретические (в основном) работы [17, 18]. В статье [19] был проведен расчет дифференциальных сечений упругого рассеяния $F + D_2(v = 0; j = 0, 1)$ и вращательных переходов $D_2(j = 0) \rightarrow D_2(j' = 2)$, $D_2(j = 1) \rightarrow D_2(j' = 3)$, а также расчет функций прозрачности (opacity functions) вращательных переходов и химической реакции (т.е. расчет вероятностей этих процессов как функций прицельного параметра относительно центра масс молекулы-мишени), при энергиях столкновения 89.7 и

187 мэВ с помощью различных квазиклассических и полуклассических методов (см. также диссертацию [3]). Кроме того, были найдены полные сечения вращательных переходов и реакции. В этой статье были использованы ППЭ 6SEC [20, 21] для представления основного состояния $1^2A'$ системы FD_2 и одномерный (зависящий только от расстояния R между ядром атома F и центром масс молекулы D_2) потенциал $V_{1/2,1/2}$ из работы [15] для представления возбужденного состояния $2^2A'$.

В первой половине 90-х годов в Институте Общества Макса Планка по исследованию потоков в Гёттингене (Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen, Germany) была проведена серия экспериментов в скрещенных молекулярных пучках по упругому и неупругому рассеянию $F + D_2(v=0; j=0,1,2)$. Экспериментальная установка с времяпролетной регистрацией продуктов подробно описана в работах [22, 23]. Атомы F в рассматриваемых экспериментах получались путем термической диссоциации 10%-го молекулярного фтора в аргоне при давлении от 5 до 16.5 бар и температуре T от 1100 К до 1225 К со степенью диссоциации F_2 от 25% до 50% [24]. Детальное описание источника пучка атомов фтора приведено в статье [25]. Газодинамические пучки F и D_2 пересекались под прямым углом. В большинстве экспериментов был использован нормальный дейтерий (99.7% чистоты), представляющий собой смесь 2/3 ортодейтерия (с четными значениями вращательного квантового числа j) и 1/3 парадейтерия (с нечетными значениями j). В других экспериментах использовался ортодейтерий.

Настоящая статья посвящена моделированию экспериментов по нехимическому рассеянию фтора на нормальном D_2 . Энергии столкновения E_{col} и распределения молекул по вращательным состояниям в пучке дейтерия в этих экспериментах, а также вращательные переходы в молекуле D_2 , дифференциальные сечения которых измерялись, указаны в табл. 2. Температура T в источнике пучка атомов фтора во всех экспериментах с нормальным дейтерием была равна ≈ 1225 К, а степень диссоциации F_2 варьировалась от 32% до 50% [24]. Температура в источнике пучка молекул дейтерия и давление перед соплом составляли ≈ 780 К и ≈ 350 бар соответственно для $E_{col} = 187$ мэВ и 295–390 К и 100–120 бар соответственно для $E_{col} = 91$ и 112 мэВ. Диаметр сопла для пучка атомов F был равен 55–80 микрон (при потоке 3 л-торр/с), а для пучка молекул D_2 — 30–35 микрон (при потоке от 30 до 50 л-торр/с).

Таблица 2

Энергии столкновения, заселенности вращательных состояний в пучке D_2 и исследуемые вращательные переходы в молекуле D_2 в экспериментах по нехимическому рассеянию F на нормальном дейтерии

E_{col} , мэВ	доля молекул $D_2(j)$ в пучке			$D_2(j) \rightarrow D_2(j')$
	$j = 0$	$j = 1$	$j = 2$	
$91 \pm \sim 2$	$\approx 2/3$	$1/3$	≈ 0	$0 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 3$
$112 \pm \sim 2$	$\approx 2/3$	$1/3$	≈ 0	$0 \rightarrow 2, 0 \rightarrow 4, 1 \rightarrow 3$
$187 \pm \sim 2$	$\approx 16/33$	$1/3$	$\approx 2/11$	$0 \rightarrow 2, 0 \rightarrow 4, 0 \rightarrow 6,$ $1 \rightarrow 3, 1 \rightarrow 5, 2 \rightarrow 4, 2 \rightarrow 6$

Детали экспериментов подробно описаны в диссертации [24], а для энергии столкновения 112 мэВ и в статье [26]. В этих же работах приведены примеры времяпролетных спектров. Абсолютные дифференциальные сечения рассеяния в системе центра масс определялись по времяпролетным спектрам с помощью метода трехмерной прямой свертки [27, 28]. Погрешность найденных сечений в случае упругого рассеяния не превышала $\pm 10\%$, а для вращательных переходов в молекуле D_2 была немного больше. Разумеется, дифференциальные сечения вращательных переходов $D_2(j) \rightarrow D_2(j')$ с четными j

и j' , измеренные в экспериментах с ортодейтерием, в пределах точности эксперимента совпадали с дифференциальными сечениями соответствующих вращательных переходов, измеренными в экспериментах с нормальным дейтерием. Найденные экспериментальные дифференциальные сечения упругого рассеяния $F + D_2$ и вращательных переходов в молекуле D_2 в системе центра масс представлены на рис. 1–10 (все рисунки помещены в конце статьи). Эти сечения были опубликованы ранее в тезисах [29], а сечения переходов $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 4$, $1 \rightarrow 3$ при энергии столкновения 112 мэВ — еще раньше в тезисах [30]. В диссертации [24] и в работе [26] в некоторых случаях приведены *предварительные* экспериментальные данные по дифференциальным сечениям нехимического рассеяния $F + D_2$, несколько отличающиеся от экспериментальных дифференциальных сечений, представленных в тезисах [29, 30] и в настоящей статье. Ряд предварительных экспериментальных данных по дифференциальным сечениям рассеяния $F + D_2(j) \rightarrow F + D_2(j')$ приведен также в работе [17].

Мы провели моделирование упругого и неупругого рассеяния $F + D_2(v = 0; j = 0, 1, 2)$ при энергиях столкновения 91.5, 112.4 и 187 мэВ, отвечающих экспериментальным энергиям столкновения (см. табл. 2), в рамках различных квазиклассических, полуклассических и квантовомеханических методов на различных поверхностях потенциальной энергии, в том числе и с учетом возбужденных состояний $^2A''$ и $2^2A'$ системы FD_2 . Результаты квазиклассического и полуклассического моделирования нехимического рассеяния $F + D_2$ при “промежуточной” энергии столкновения 112.4 мэВ подробно изложены в нашей предыдущей работе [26] (а отчасти и в тезисах [30]). Целью настоящей статьи являются представление и обсуждение результатов квазиклассического и полуклассического моделирования рассеяния $F + D_2$ при двух “крайних” энергиях столкновения 91.5 и 187 мэВ, а также квантовомеханического моделирования при всех трех энергиях столкновения. Отметим, что при квантовомеханическом представлении взаимодействия $F + D_2$ определено полное сечение упругого рассеяния, а при квазиклассических и полуклассических расчетах — только полные сечения вращательных переходов и химической реакции, полное же сечение упругого рассеяния в этом случае бесконечно (в наших полуклассических вычислениях, как и в квазиклассических, поступательные степени свободы рассматривались как классические).

2 Моделирование рассеяния $F + D_2$

2.1 Квазиклассические и полуклассические расчеты на ППЭ TS, 6SEC и SW

Квазиклассическое и полуклассическое моделирование упругого и неупругого рассеяния $F + D_2$ было проведено на хорошо известных поверхностях потенциальной энергии TS (Такаянаги–Сато) [31], 6SEC (от “scaled external correlation”) [20, 21] и SW (Штарка–Вернера) [32] основного состояния $1^2A'$ системы FH_2 . Все эти поверхности — эмпирическая ППЭ TS, полуэмпирическая ППЭ 6SEC и ab initio ППЭ SW — являются неколлинеарными, т.е. минимальный барьер во входной долине каждой из поверхностей отвечает изогнутому переходному состоянию. Для представления D_2 использовались три модели — свободной молекулы, жесткого ротатора и колеблющегося ротатора.

В рамках модели *свободной молекулы*, когда на межъядерное расстояние D–D не накладывается никаких априорных ограничений, расчеты проводились стандартным методом (*квази*)классических траекторий (“ККТ” в табл. 3–5), полуклассическим методом *распределений Вигнера* (“Вигнер” в табл. 3–5) и полуклассическим вариантом метода *распространения волнового пакета* (“РВП” в табл. 3–5). Напомним, что в методе распределений Вигнера [33, 34] движение ядер частиц описывается теми же классическими уравнениями Ньютона, что и в обычных траекторных расчетах, но начальные состояния реагентов и конечные состояния продуктов столкновения представляются частично

квантовомеханически с помощью т.н. функций распределений Вигнера [35], значения которых (необязательно положительные) служат весами классических траекторий. При исследовании упругого и неупругого рассеяния $F + D_2$ методом распределений Вигнера мы описывали функциями Вигнера только колебательные степени свободы молекул D_2 и DF , а все вращательные степени свободы рассматривались классически. В использованном нами варианте метода распространения волнового пакета мы представляли волновым пакетом также только колебательную степень свободы молекулы дейтерия, а все остальные степени свободы системы считались классическими. Как и в случае методов квазиклассических траекторий и распределений Вигнера, проводился расчет большого числа столкновений с разыгрываемыми начальными условиями, а моделирование отдельного столкновения $F + D_2$ при этом осуществлялось путем чередования “классического” и “квантового” этапов. На “классическом” этапе решались классические уравнения движения для классических переменных, а на “квантовом” — нестационарное уравнение Шрёдингера для волнового пакета. Для решения этого уравнения применялась схема расщепленного оператора с чисто мнимым поглощающим потенциалом вида $iU_0(r - r_0)^2$ при $r \geq r_0$ с некоторыми константами U_0 и $r_0 \gg r_e$ (r — межъядерное расстояние D–D, а r_e — равновесное расстояние в молекуле D_2). Такой вариант метода распространения волнового пакета позволяет получать детальную информацию о нехимическом рассеянии, а также находить полное неразрешенное по состояниям сечение химической реакции и функцию прозрачности реакции (метод распределений Вигнера формально дает возможность для канала реакции получать столь же подробные данные, как и для канала нехимического рассеяния, но в действительности этот метод неадекватен для описания химического взаимодействия [36, 37]).

В модели *жесткого ротатора* (“ЖР” в табл. 3–5) межъядерное расстояние D–D считается фиксированным и равным равновесному расстоянию $r_e = 0.74152 \text{ \AA}$ в молекуле $D_2(1^1\Sigma_g^+)$. Тем самым исключаются как канал реакции, так и колебания молекулы дейтерия. Для исключения одного лишь канала реакции мы использовали модель *колеблющегося ротатора* (“КР” в табл. 3–5), отличающуюся от модели свободной молекулы добавлением потенциала жесткой стенки на некотором расстоянии $r_w > r_e$ между ядрами атомов дейтерия. Это расстояние мы задавали следующим образом: если j — начальное вращательное квантовое число молекулы D_2 , то r_w — максимальное расстояние D–D в молекуле $D_2(v = 0; j + 4)$, рассматриваемой как свободно колеблющийся и вращающийся классический объект (с межъядерным потенциалом, соответствующим данной ППЭ системы FD_2). Все расчеты в рамках моделей жесткого ротатора и колеблющегося ротатора проводились методом классических траекторий.

Организация вычислений описана со всеми необходимыми деталями в нашей предыдущей статье [26] для случая $E_{\text{col}} = 112.4 \text{ мэВ}$ (для модели свободной молекулы применяемая нами процедура расчетов подробно изложена также в работах [3, 19]; модель жесткого ротатора использовалась нами ранее в статьях [16, 17] при изучении упругого и неупругого рассеяния $F + H_2$ и $F + D_2$). Здесь мы отметим лишь следующее. К внутренней энергии и угловому моменту молекулы D_2 во всех случаях применялась полуклассическая поправка Лангера [38], т.е. множитель $j(j + 1)$ в выражениях для внутренней энергии и углового момента заменялся на $(j + 1/2)^2$. Максимальный прицельный параметр b_{max} полагался равным 4.5 \AA , при этом величина $(b/b_{\text{max}})^2$, как принято при изучении нехимического рассеяния [3], равномерно разыгрывалась между 0 и 1 (b — прицельный параметр текущей траектории; в использованном нами варианте метода распространения волнового пакета также оправданно говорить о траекториях — в силу классического описания поступательных степеней свободы). Расчет дифференциальных сечений и функций прозрачности проводился путем разложения по моментам (по подходящей ортонормированной системе функций); этот способ альтернативен обычному гистограммному. Полученные дифференциальные сечения сглаживались для удаления

осцилляций, вызванных недостаточной статистикой. В подавляющем большинстве случаев такое сглаживание практически не изменяло сечения. Моделирование взаимодействия $F + D_2(v=0; j)$ мы провели на каждой из трех указанных ППЭ TS, 6SEC и SW каждым из пяти упомянутых способов (методом квазиклассических траекторий для свободной молекулы, методом распределений Вигнера, методом распространения волнового пакета, в рамках модели жесткого ротатора и в рамках модели колеблющегося ротатора) для $j=0$ и $j=1$ при $E_{\text{col}} = 91.5$ и 112.4 мэВ и для $j=0, j=1$ и $j=2$ при $E_{\text{col}} = 187$ мэВ.

Для “промежуточной” энергии столкновения 112.4 мэВ найденные нами дифференциальные сечения упругого рассеяния $F + D_2$, полные и дифференциальные сечения вращательных переходов, а также функции прозрачности вращательных переходов и реакции приведены в статье [26] вместе с подробным обсуждением и здесь воспроизводиться не будут.

Для энергий столкновения 91.5 и 187 мэВ, “минимальной” и “максимальной” из рассмотренных, найденные дифференциальные сечения $d\sigma/d\Omega$ упругого рассеяния и вращательных переходов в молекуле дейтерия представлены в сравнении с экспериментальными данными на рис. 1–5. Число N разыгранных при этом траекторий для каждого значения j указано в табл. 3. Дифференциальные сечения упругого рассеяния вычислялись по формуле

$$(d\sigma/d\Omega)_{\text{упругое}} = c_0 \cdot (d\sigma/d\Omega)_{0 \rightarrow 0} + c_1 \cdot (d\sigma/d\Omega)_{1 \rightarrow 1} + c_2 \cdot (d\sigma/d\Omega)_{2 \rightarrow 2}, \quad (1)$$

где c_j — заселенности молекул $D_2(j)$ в пучке дейтерия, приведенные в табл. 2, т.е.

$$(d\sigma/d\Omega)_{\text{упругое}} = [2 \cdot (d\sigma/d\Omega)_{0 \rightarrow 0} + (d\sigma/d\Omega)_{1 \rightarrow 1}] / 3 \quad (2)$$

при $E_{\text{col}} = 91.5$ мэВ (эта же формула справедлива и при $E_{\text{col}} = 112.4$ мэВ) и

$$(d\sigma/d\Omega)_{\text{упругое}} = [16 \cdot (d\sigma/d\Omega)_{0 \rightarrow 0} + 11 \cdot (d\sigma/d\Omega)_{1 \rightarrow 1} + 6 \cdot (d\sigma/d\Omega)_{2 \rightarrow 2}] / 33 \quad (3)$$

при $E_{\text{col}} = 187$ мэВ.

Таблица 3

Общее число N траекторий в расчетах нехимического рассеяния F на D_2 при энергиях столкновения 91.5 и 187 мэВ на ППЭ TS, 6SEC и SW для каждого значения начального вращательного квантового числа j молекулы D_2

E_{col} , мэВ	ППЭ	ККТ	Вигнер	РВП	ЖР	КР
91.5	TS	100 000	100 000	25 000	100 000	100 000
	6SEC	100 000	100 000	25 000	100 000	100 000
	SW	100 000	25 000	25 000	100 000	100 000
187	TS	200 000	200 000	200 000	200 000	200 000
	6SEC	200 000	200 000	200 000	200 000	200 000
	SW	100 000	100 000	100 000	200 000	100 000

Следует отметить, что полученные в результате квазиклассических и полуклассических расчетов дифференциальные сечения, меньшие $0.001 \text{ \AA}^2/\text{стер}$, на рис. 1–5 условно заменялись величиной $0.001 \text{ \AA}^2/\text{стер}$, так как при накопленной нами статистике траекторий (указанной в табл. 3) различие значений $d\sigma/d\Omega$, меньших $\approx 0.001 \text{ \AA}^2/\text{стер}$, не имеет смысла. Это соглашение особенно важно иметь в виду при анализе изображенных на рис. 5 дифференциальных сечений переходов $0 \rightarrow 4$, $0 \rightarrow 6$, $1 \rightarrow 5$ и $2 \rightarrow 6$ при $E_{\text{col}} = 187$ мэВ, рассчитанных на ППЭ SW: горизонтальные участки сечений на этих панелях, соответствующие $0.001 \text{ \AA}^2/\text{стер}$, в действительности означают просто какие-то значения, меньшие $0.001 \text{ \AA}^2/\text{стер}$. Статистическая погрешность в определении дифференциальных сечений в тех случаях, когда они больше $\approx 0.01 \text{ \AA}^2/\text{стер}$, не превышает погрешности

экспериментальных сечений даже для $N = 25\,000$ (что подтверждает и ряд контрольных расчетов со значениями N , отличными от приведенных в табл. 3).

Таблица 4

Полные сечения неупругого рассеяния $F + D_2$ и химической реакции при моделировании на ППЭ TS, 6SEC и SW при энергии столкновения 91.5 мэВ (в \AA^2). В случае реакции первые три строки отвечают $j = 0$, а последние три — $j = 1$

ППЭ	$j \rightarrow j'$	неупругое рассеяние					химическая реакция		
		ККТ	Вигнер	РВП	ЖР	КР	ККТ	Вигнер	РВП
TS	$0 \rightarrow 2$	5.49	6.08	5.75	7.35	8.43	4.40	3.94	3.62
6SEC		5.13	5.48	5.17	6.34	6.80	4.23	3.68	4.33
SW		6.33	7.25	6.68	7.45	7.43	3.39	2.92	3.23
TS	$1 \rightarrow 3$	1.35	1.55	1.38	3.18	3.91	7.16	6.32	6.39
6SEC		0.57	0.74	0.65	1.33	1.66	5.05	4.56	5.10
SW		1.10	1.27	1.48	1.41	1.52	4.04	3.43	3.54

Таблица 5

Полные сечения неупругого рассеяния $F + D_2$ и химической реакции при моделировании на ППЭ TS, 6SEC и SW при энергии столкновения 187 мэВ (в \AA^2). В случае реакции первые три строки отвечают $j = 0$, следующие три — $j = 1$, а последние три — $j = 2$

ППЭ	$j \rightarrow j'$	неупругое рассеяние					химическая реакция		
		ККТ	Вигнер	РВП	ЖР	КР	ККТ	Вигнер	РВП
TS	$0 \rightarrow 2$	10.17	11.16	10.72	13.06	13.05	5.28	4.72	4.51
6SEC		9.94	10.55	10.04	12.43	12.87	6.38	5.86	6.32
SW		9.39	10.97	11.62	13.13	11.87	5.79	5.40	5.43
TS	$0 \rightarrow 4$	0.47	0.46	0.40	1.05	1.36			
6SEC		0.18	0.23	0.16	1.12	1.15			
SW		0.12	0.14	0.15	0.67	0.66			
TS	$0 \rightarrow 6$	0.13	0.11	0.07	0.18	0.26			
6SEC		0.01	0.03	0.01	0.03	0.05			
SW		$< 10^{-2}$	0.01	$< 10^{-2}$	0	0.01			
TS	$1 \rightarrow 3$	2.48	2.88	2.71	5.13	5.48	6.85	6.19	6.31
6SEC		1.63	2.08	1.75	4.41	4.41	6.99	6.46	6.88
SW		2.67	3.26	3.56	5.01	4.93	6.50	5.96	6.05
TS	$1 \rightarrow 5$	0.30	0.33	0.24	1.00	1.17			
6SEC		0.06	0.08	0.05	0.45	0.57			
SW		0.02	0.04	0.01	0.21	0.35			
TS	$2 \rightarrow 0$	2.26	2.45	2.37	3.19	3.19	8.00	7.36	7.52
6SEC		1.78	1.92	2.02	2.64	2.66	7.49	7.05	7.31
SW		2.22	2.70	3.02	3.44	3.10	7.18	6.71	6.75
TS	$2 \rightarrow 4$	0.84	1.00	0.87	3.14	3.54			
6SEC		0.49	0.54	0.52	2.61	2.85			
SW		0.51	0.70	0.71	2.36	2.71			
TS	$2 \rightarrow 6$	0.15	0.18	0.13	0.46	0.66			
6SEC		0.03	0.04	0.02	0.20	0.32			
SW		0.01	0.02	$< 10^{-2}$	0.02	0.07			

Функции прозрачности P вращательных переходов в молекуле D_2 при энергиях столкновения 91.5 и 187 мэВ показаны на рис. 11–14, а функции прозрачности химической реакции $F + D_2(j)$ при этих энергиях столкновения для различных значений j (в рамках

модели свободной молекулы) — на рис. 15–17. Статистическая погрешность в определении функций прозрачности во всех случаях не превышает нескольких тысячных. При расчете этих функций мы ограничивались тремя цифрами после десятичной точки, это объясняет “странную” (составленную из прямолинейных отрезков) форму функций прозрачности перехода $0 \rightarrow 6$ при $E_{\text{col}} = 187$ мэВ, рассчитанных на ППЭ 6SEC (рис. 13) и особенно на ППЭ SW (рис. 14).

Полные сечения σ вращательных переходов в молекуле дейтерия и (для модели свободной молекулы) химической реакции, найденные в квазиклассических и полуклассических расчетах при энергиях столкновения 91.5 и 187 мэВ, приведены в табл. 4–5. Статистическая погрешность в определении σ пропорциональна квадратному корню из σ/N [3, 19], где N — общее число траекторий, указанное в табл. 3. Точнее, эту погрешность можно считать равной $b_{\text{max}}(\pi\sigma/N)^{1/2}$ [3, 19] (напомним, что $b_{\text{max}} = 4.5 \text{ \AA}$ — максимальный прицельный параметр и что мы рассматриваем прицельные параметры относительно центра масс молекулы D_2); например, при $\sigma = 1 \text{ \AA}^2$ и $N = 100\,000$ она составляет $\pm \approx 0.025 \text{ \AA}^2$ (что подтверждается и рядом контрольных расчетов со значениями N , отличными от собранных в табл. 3).

Все найденные нами в рамках модели свободной молекулы на ППЭ 6SEC характеристики упругого и неупругого рассеяния $F + D_2(v=0; j=0,1)$ и химической реакции при $E_{\text{col}} = 91.5$ и 187 мэВ согласуются с результатами более ранних вычислений, описанных в работах [3, 19].

2.2 Квантовомеханические расчеты на адиабатических потенциалах, входящих в мульти-ППЭ ASW и CC-M

В последние годы для системы FH_2 были разработаны мульти-поверхности потенциальной энергии ASW (Александера–Штарка–Вернера) [13] и CC-M (“CC” от “coupled cluster” и “M” от “model”) [39], включающие трехмерные потенциалы всех трех состояний $1^2A'$, $2^2A''$ и $2^2A'$ системы вместе с представлением неадиабатической связи $1^2A' \leftrightarrow 2^2A'$. Мульти-ППЭ CC-M описывает только входную долину системы [39, 40]. Потенциал основного состояния $1^2A'$ системы FH_2 , входящий в мульти-поверхность ASW, почти не отличается от ППЭ SW (впрочем, входная долина этого потенциала понижена по сравнению с входной долиной поверхности SW на $\Delta/3 = 16.7$ мэВ, где Δ — постоянная тонкого расщепления атома фтора). Мульти-ППЭ ASW использовалась для изучения нехимического рассеяния $F^*(^2P_{1/2}) + H_2$ в работах [41, 42].

Для каждой из двух мульти-поверхностей ASW и CC-M мы провели квантовомеханическое моделирование (путем решения уравнений сильной связи) нехимического рассеяния $F + D_2(v=0; j)$ на адиабатических потенциалах каждого из состояний $1^2A'$, $2^2A''$ и $2^2A'$ системы FD_2 . При каждой из трех энергий столкновения $E_{\text{col}} = 91.5$, 112.4 и 187 мэВ вычисления проводились для $j=0$, $j=1$ и $j=2$ с помощью программного пакета Hibridon [43], специально предназначенного для расчета нехимических элементарных процессов в газовой фазе (а также фотодиссоциации и столкновений атомов и молекул с поверхностью). Теория, лежащая в основе пакета Hibridon, изложена в статьях [44–46]. Название “Hibridon” пакет получил благодаря тому обстоятельству, что в нем используются два разных алгоритма для решения уравнений сильной связи — т.н. пропагатор LOGD [45] на малых расстояниях и пропагатор AIRY [44, 46] на больших расстояниях между взаимодействующими частицами.

Межъядерное расстояние D–D полагалось фиксированным и равным равновесному расстоянию $r_e = 0.74152 \text{ \AA}$, так что наши вычисления с помощью пакета Hibridon можно считать квантовомеханическим “мульти-поверхностным” аналогом расчетов в рамках модели жесткого ротатора, о которых шла речь в подразделе 2.1.

Найденные дифференциальные сечения $d\sigma/d\Omega$ упругого рассеяния $F + D_2$ и вращательных переходов в молекуле дейтерия приведены в сравнении с экспериментальными данными на рис. 6–9. Дифференциальные сечения упругого рассеяния вычислялись по формуле (2) для $E_{col} = 91.5$ и 112.4 мэВ и по формуле (3) для $E_{col} = 187$ мэВ. На каждой из панелей рис. 6–9 изображены также дифференциальные сечения, усредненные с больцмановскими весами w_1, w_2, w_3 по адиабатическим потенциалам (т.е. по электронным состояниям системы FD_2):

$$\text{усредненное } d\sigma/d\Omega = [w_1 \cdot (d\sigma/d\Omega \text{ для } 1^2A') + w_2 \cdot (d\sigma/d\Omega \text{ для } 2^2A'') + w_3 \cdot (d\sigma/d\Omega \text{ для } 2^2A')]/W, \quad (4)$$

$$w_1 = w_2 = 1, \quad w_3 = \exp(-\Delta/k_B T) = 0.622, \quad W = w_1 + w_2 + w_3.$$

Здесь $\Delta = 50.1$ мэВ — постоянная тонкого расщепления атома фтора, $T = 1225$ К — температура в источнике пучка атомов F, а k_B — постоянная Больцмана. Подчеркнем, что формулы (4) отвечают случаю больцмановского распределения атомов фтора по состояниям $^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2}$ в пучке. Все дифференциальные сечения для мульти-ППЭ ASW и усредненные по адиабатическим потенциалам дифференциальные сечения для мульти-ППЭ СС-М были опубликованы ранее в тезисах [29]. В работе [29] при расчете дифференциальных сечений упругого рассеяния при $E_{col} = 187$ мэВ мы пользовались формулой (2) вместо формулы (3), однако вносимое при этом искажение было незначительным.

Найденные полные сечения σ упругого рассеяния $F + D_2$ и вращательных переходов в молекуле дейтерия (в том числе усредненные по адиабатическим потенциалам) собраны в табл. 6–8. Полные сечения упругого рассеяния и усредненные полные сечения рассчитывались по формулам, аналогичным (2)–(4), с заменой $d\sigma/d\Omega$ на σ .

Таблица 6

Полные сечения упругого и неупругого рассеяния $F + D_2$ при моделировании на адиабатических потенциалах $1^2A', 2^2A''$ и $2^2A'$, входящих в мульти-ППЭ ASW и СС-М, при энергии столкновения 91.5 мэВ (в Å^2)

$j \rightarrow j'$	ASW				СС-М			
	$1^2A'$	$2^2A''$	$2^2A'$	усредн.	$1^2A'$	$2^2A''$	$2^2A'$	усредн.
упругое	107.	56.0	68.6	78.4	95.5	56.0	66.0	73.4
$0 \rightarrow 0$	105.	56.0	68.5	77.8	93.8	55.9	65.9	72.7
$0 \rightarrow 2$	4.97	0.116	0.228	1.99	5.47	0.155	0.333	2.23
$0 \rightarrow 4$	0.00183	$6.01 \cdot 10^{-4}$	$2.27 \cdot 10^{-5}$	$9.32 \cdot 10^{-4}$	0.00215	$5.68 \cdot 10^{-4}$	$4.20 \cdot 10^{-5}$	0.00105
$1 \rightarrow 1$	109.	56.1	68.7	79.4	98.7	56.2	66.2	74.8
$1 \rightarrow 3$	0.836	0.0476	0.0652	0.352	0.868	0.0762	0.0906	0.382
$2 \rightarrow 0$	1.57	0.0427	0.0835	0.633	1.77	0.0563	0.118	0.723
$2 \rightarrow 2$	108.	56.1	68.7	79.0	97.4	56.1	66.2	74.3
$2 \rightarrow 4$	0.0566	0.0265	0.0160	0.0355	0.0582	0.0398	0.0194	0.0419

К сожалению, с помощью пакета Hibridon в его сегодняшнем (на конец 2006 – начало 2007 года) варианте невозможно провести моделирование рассеяния $F + D_2$ с учетом неадиабатической связи между состояниями $1^2A'$ и $2^2A'$. Подходящая опция в программе формально присутствует (этой опции отвечает т.н. базис № 12 — столкновение атома 2P с гомоядерной двухатомной молекулой [47]), но соответствующая часть пакета еще не отлажена. В наших расчетах использовался т.н. базис № 1 — столкновение сферического атома с двухатомной молекулой $^1\Sigma$ [48].

Таблица 7

Полные сечения упругого и неупругого рассеяния $F + D_2$ при моделировании на адиабатических потенциалах $1^2A'$, $2^2A''$ и $2^2A'$, входящих в мульти-ППЭ ASW и CC-M, при энергии столкновения 112.4 мэВ (в Å^2)

$j \rightarrow j'$	ASW				CC-M			
	$1^2A'$	$2^2A''$	$2^2A'$	усредн.	$1^2A'$	$2^2A''$	$2^2A'$	усредн.
упругое	93.8	54.6	64.2	71.8	84.3	54.3	62.0	67.6
0 \rightarrow 0	92.1	54.6	64.2	71.2	82.3	54.2	61.9	66.7
0 \rightarrow 2	6.22	0.168	0.329	2.52	7.08	0.221	0.464	2.89
0 \rightarrow 4	0.00945	0.00111	$1.59 \cdot 10^{-4}$	0.00406	0.0138	$9.81 \cdot 10^{-4}$	$2.64 \cdot 10^{-4}$	0.00569
1 \rightarrow 1	97.1	54.7	64.4	73.2	88.2	54.5	62.2	69.2
1 \rightarrow 3	1.47	0.0842	0.113	0.621	1.55	0.127	0.155	0.675
1 \rightarrow 5	$1.06 \cdot 10^{-4}$	$1.50 \cdot 10^{-5}$	$1.52 \cdot 10^{-6}$	$4.67 \cdot 10^{-5}$	$1.11 \cdot 10^{-4}$	$2.50 \cdot 10^{-5}$	$2.72 \cdot 10^{-6}$	$5.24 \cdot 10^{-5}$
2 \rightarrow 0	1.73	0.0583	0.107	0.709	1.94	0.0762	0.148	0.806
2 \rightarrow 2	96.4	54.7	64.3	72.9	86.9	54.4	62.2	68.6
2 \rightarrow 4	0.197	0.0527	0.0367	0.104	0.209	0.0764	0.0454	0.120

Таблица 8

Полные сечения упругого и неупругого рассеяния $F + D_2$ при моделировании на адиабатических потенциалах $1^2A'$, $2^2A''$ и $2^2A'$, входящих в мульти-ППЭ ASW и CC-M, при энергии столкновения 187 мэВ (в Å^2)

$j \rightarrow j'$	ASW				CC-M			
	$1^2A'$	$2^2A''$	$2^2A'$	усредн.	$1^2A'$	$2^2A''$	$2^2A'$	усредн.
упругое	67.9	51.8	56.1	58.9	61.3	50.9	54.4	55.7
0 \rightarrow 0	65.2	51.7	55.9	57.8	57.9	50.7	54.1	54.3
0 \rightarrow 2	8.50	0.489	0.760	3.61	9.30	0.645	1.02	4.04
0 \rightarrow 4	0.905	0.00414	0.00329	0.347	1.02	0.00553	0.00542	0.391
0 \rightarrow 6	$5.42 \cdot 10^{-4}$	$1.58 \cdot 10^{-5}$	$8.85 \cdot 10^{-8}$	$2.13 \cdot 10^{-4}$	$7.66 \cdot 10^{-4}$	$1.75 \cdot 10^{-5}$	$2.42 \cdot 10^{-7}$	$2.99 \cdot 10^{-4}$
1 \rightarrow 1	70.2	51.9	56.3	59.9	64.2	51.0	54.7	56.9
1 \rightarrow 3	4.08	0.280	0.344	1.74	4.40	0.376	0.447	1.93
1 \rightarrow 5	0.0801	0.00102	$4.82 \cdot 10^{-4}$	0.0310	0.0777	0.00137	$6.86 \cdot 10^{-4}$	0.0303
2 \rightarrow 0	1.94	0.138	0.202	0.841	2.17	0.182	0.268	0.959
2 \rightarrow 2	70.6	51.8	56.2	60.0	65.2	50.9	54.7	57.3
2 \rightarrow 4	2.05	0.196	0.170	0.896	1.84	0.262	0.214	0.851
2 \rightarrow 6	0.00354	$1.20 \cdot 10^{-4}$	$4.56 \cdot 10^{-5}$	0.00141	0.00215	$1.57 \cdot 10^{-4}$	$6.32 \cdot 10^{-5}$	$8.95 \cdot 10^{-4}$

2.3 Квантовомеханические расчеты на ППЭ SW с помощью программы ABC

В рамках модели свободной молекулы (см. подраздел 2.1) мы выполнили также квантовомеханический расчет рассеяния $F + D_2$ на ППЭ Штарка–Вернера SW основного состояния $1^2A'$ системы с помощью известной программы ABC [49]. Эта программа позволяет находить элементы S -матрицы (в представлении спиральности [50, 51]) одновременно для всех каналов взаимодействия для нескольких равноотстоящих значений полной энергии и по своей точности является наилучшей из имеющихся в настоящее время средств вычисления квантовомеханических колебательно и вращательно разрешенных полных и дифференциальных сечений рассеяния $A + BC$ на одной адиабатической поверхности. Уравнение Шрёдингера для движения трех ядер на данной ППЭ решается в программе ABC методом связанных каналов (без каких-либо приближений принципиального характера) в гиперсферических координатах. Квантовые граничные условия рассеяния учитываются точно, без использования комплексных поглощающих потенциалов. Связь

между начальными и конечными орбитальным l и вращательным j угловыми моментами в программе ABC также учитывается без каких-либо приближений для каждого значения полного углового момента J системы.

Моделирование взаимодействия $F + D_2(v = 0; j)$ было проведено для $j = 0$, $j = 1$ и $j = 2$ при каждой из трех энергий столкновения $E_{col} = 91.5$, 112.4 и 187 мэВ. Учитывались значения J от 0 до 70 для $E_{col} = 91.5$ и 112.4 мэВ и от 0 до 90 для $E_{col} = 187$ мэВ. Были вычислены также дифференциальные сечения упругого рассеяния — по формуле (2) для $E_{col} = 91.5$ и 112.4 мэВ и по формуле (3) для $E_{col} = 187$ мэВ — и полные сечения упругого рассеяния (по аналогичным формулам с заменой $d\sigma/d\Omega$ на σ).

Найденные дифференциальные сечения $d\sigma/d\Omega$ упругого рассеяния $F + D_2$ и вращательных переходов в молекуле дейтерия при энергии столкновения 91.5 мэВ представлены в сравнении с экспериментальными данными на рис. 1–2 (на панелях, относящихся к ППЭ SW), а при энергии столкновения 187 мэВ — на рис. 5. Дифференциальные сечения упругого рассеяния и вращательных переходов при “промежуточной” энергии столкновения 112.4 мэВ опубликованы в тезисах [29] и здесь не воспроизводятся (дифференциальные сечения при $E_{col} = 91.5$ и 187 мэВ также приведены в работе [29]). В тезисах [29] при расчете дифференциальных сечений упругого рассеяния при $E_{col} = 187$ мэВ мы пользовались формулой (2) вместо формулы (3), однако вносимое при этом искажение было весьма незначительным (как и в случае вычислений с помощью пакета Hibridon, описанных в подразделе 2.2).

Полученные полные сечения σ упругого рассеяния $F + D_2$ и вращательных переходов в молекуле дейтерия собраны для всех трех значений 91.5 , 112.4 и 187 мэВ энергии столкновения в табл. 9.

Таблица 9

Полные сечения упругого и неупругого рассеяния $F + D_2$ и химической реакции при квантовомеханическом моделировании на ППЭ SW с помощью программы ABC при всех трех энергиях столкновения (в Å^2)

E_{col} , мэВ		91.5	112.4	187
нехимическое рассеяние	упругое	76.0	66.3	47.6
	$0 \rightarrow 0$	75.8	65.7	45.7
	$0 \rightarrow 2$	3.83	4.90	6.66
	$0 \rightarrow 4$	0.00245	0.0145	0.144
	$0 \rightarrow 6$	—	—	$9.49 \cdot 10^{-4}$
	$1 \rightarrow 1$	76.4	67.6	49.8
	$1 \rightarrow 3$	0.487	0.784	1.79
	$1 \rightarrow 5$	—	$1.19 \cdot 10^{-4}$	0.0295
	$2 \rightarrow 0$	1.23	1.37	1.50
	$2 \rightarrow 2$	74.1	65.6	48.9
	$2 \rightarrow 4$	0.0541	0.102	0.400
	$2 \rightarrow 6$	—	—	0.00652
химическая реакция	$j = 0$	3.98	4.78	6.09
	$j = 1$	4.53	5.34	6.59
	$j = 2$	5.14	5.95	7.15

2.4 Целостный квантовомеханический расчет на мульти-ППЭ ASW

Наконец, мы провели моделирование вращательного возбуждения молекулы дейтерия в системе $F(j_a) + D_2(v = 0; j)$ при энергии столкновения $E_{col} = 91.5$ мэВ (для $j = 0$ и $j = 1$) на

мульти-ППЭ ASW в рамках целостного, или “полного”, квантовомеханического расчета, принимающего во внимание неадиабатическую связь между электронными состояниями $1^2A'$ и $2^2A'$ системы FD_2 (а также канал реакции). Здесь j_a — полный угловой момент атома фтора, который может быть равен $3/2$ или $1/2$. Была использована программа, разработанная на факультете Химии и биохимии Мэрилендского университета (Department of Chemistry and Biochemistry, University of Maryland, USA) в группе М. Александера и являющаяся “надстройкой” над программой ABC [49]. Теория, лежащая в основе программы, изложена в работах [4, 5, 13]. Эта программа еще не до конца отлажена (в частности, она не позволяет моделировать упругое рассеяние), так что полученные с ее помощью результаты следует рассматривать как *предварительные*.

Для каждого из двух вращательных переходов $0 \rightarrow 2$ и $1 \rightarrow 3$ в молекуле D_2 были рассчитаны дифференциальные сечения, отвечающие процессам $F(^2P_{3/2}) \rightarrow F(^2P_{3/2})$, $F(^2P_{3/2}) \rightarrow F(^2P_{1/2})$, $F(^2P_{1/2}) \rightarrow F(^2P_{3/2})$ и $F(^2P_{1/2}) \rightarrow F(^2P_{1/2})$. Учитывались значения полного углового момента J системы FD_2 от 0.5 до 60.5. Для сравнения с результатами эксперимента дифференциальные сечения, соответствующие процессам $^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ (т.е. процессам, адиабатическим по электронному состоянию атома-снаряда), усреднялись с весами w_1 и w_2 исходя из больцмановского распределения состояний $F(^2P_{3/2})$ и $F(^2P_{1/2})$ в пучке атомов фтора:

$$\text{усредненное } d\sigma/d\Omega = [w_1 \cdot (d\sigma/d\Omega \text{ для } ^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{3/2}) + w_2 \cdot (d\sigma/d\Omega \text{ для } ^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2})] / W, \tag{5}$$

$$w_1 = 2, \quad w_2 = \exp(-\Delta/k_B T) = 0.622, \quad W = w_1 + w_2.$$

Здесь, как и в формулах (4), $\Delta = 50.1$ мэВ — постоянная тонкого расщепления атома фтора, $T = 1225$ К — температура в источнике пучка атомов F, а k_B — постоянная Больцмана. Все найденные дифференциальные сечения $d\sigma/d\Omega$ приведены в сравнении с экспериментальными данными на рис. 10.

Полные сечения σ вращательных переходов в молекуле дейтерия для каждого из процессов $F(^2P_{3/2}) \rightarrow F(^2P_{3/2})$, $F(^2P_{3/2}) \rightarrow F(^2P_{1/2})$, $F(^2P_{1/2}) \rightarrow F(^2P_{3/2})$ и $F(^2P_{1/2}) \rightarrow F(^2P_{1/2})$ и полные сечения химической реакции, найденные в рамках целостного квантовомеханического расчета на мульти-ППЭ ASW, собраны в табл. 10. Данные этой таблицы подтверждают значительно более низкую реакционную способность возбужденного состояния атома фтора $F(^2P_{1/2})$ в столкновениях с D_2 по сравнению с основным состоянием $F(^2P_{3/2})$.

Таблица 10

Полные сечения вращательно неупругого рассеяния $F + D_2$ и химической реакции, полученные при целостном квантовомеханическом расчете на мульти-ППЭ ASW при энергии столкновения 91.5 мэВ (в Å^2)

	$j \rightarrow j'$	$j_a \rightarrow j'_a$			
		$3/2 \rightarrow 3/2$	$3/2 \rightarrow 1/2$	$1/2 \rightarrow 3/2$	$1/2 \rightarrow 1/2$
неупругое рассеяние	$0 \rightarrow 2$	4.17	0.0105	1.69	0.400
	$0 \rightarrow 4$	0.0327	—	0.0949	$1.87 \cdot 10^{-4}$
	$1 \rightarrow 3$	1.45	$4.10 \cdot 10^{-4}$	7.12	0.120
	$1 \rightarrow 5$	—	—	0.0345	—
химическая реакция	j	$j_a = 3/2$		$j_a = 1/2$	
	0	1.24		0.257	
	1	1.45		0.394	

Отметим, что неадиабатические эффекты в системе могут быть исследованы также путем не очень сильного видоизменения метода распространения волнового пакета [3, 19, 52].

3 Обсуждение результатов

3.1 Моделирование на одной ППЭ основного состояния

Анализ дифференциальных сечений $d\sigma/d\Omega$ упругого и неупругого рассеяния $F + D_2$ при $E_{\text{col}} = 91.5$ и 187 мэВ (рис. 1–5), рассчитанных на ППЭ TS, 6SEC и SW основного состояния $1^2A'$ системы FD_2 в рамках пяти различных квазиклассических и полуклассических вычислительных схем, а также — для поверхности SW — и точного квантовомеханического расчета с помощью программы ABC, позволяет сделать следующие наблюдения. Теоретические дифференциальные сечения, полученные в рамках модели свободной молекулы (а priori наиболее реалистической), почти во всех случаях лежат *ниже*, иногда *существенно ниже*, экспериментальных сечений, особенно для ППЭ SW или в области больших углов рассеяния θ в системе центра масс для всех поверхностей. Фактически единственным исключением является вращательный переход $0 \rightarrow 6$ при $E_{\text{col}} = 187$ мэВ для ППЭ TS (см. рис. 3). Квантовомеханическое моделирование с помощью программы ABC дает дифференциальные сечения, ничуть не более близкие к экспериментальным, чем сечения, полученные в результате квазиклассических или полуклассических расчетов.

С другой стороны, искусственное “перекрытие” канала реакции путем обращения к моделям жесткого или колеблющегося ротатора приводит к значительному увеличению сечений, которое опять-таки особенно резко выражено в области больших углов θ . Исключениями являются упругое рассеяние при $E_{\text{col}} = 91.5$ мэВ для ППЭ TS (рис. 1) и, в некоторой степени, переход $0 \rightarrow 6$ при $E_{\text{col}} = 187$ мэВ для ППЭ 6SEC и SW (рис. 4–5) — в этих случаях существенного увеличения сечений не наблюдается. Как следствие, использование моделей жесткого или колеблющегося ротатора почти всегда сильно улучшает согласие между теоретическими и экспериментальными дифференциальными сечениями. Единственным исключением снова является вращательный переход $0 \rightarrow 6$ при $E_{\text{col}} = 187$ мэВ для ППЭ TS (рис. 3), когда теоретические дифференциальные сечения, полученные в присутствии канала реакции, достаточно удовлетворительно воспроизводят экспериментальные сечения, а в отсутствие этого канала — лежат в 2–4 раза выше экспериментальных сечений. При этом поверхность SW, лучше двух других описывающая химические реакции $F + H_2(D_2, HD)$ [1–3, 7], в целом оказывается наименее адекватной (в рамках модели свободной молекулы) для представления упругого и неупругого рассеяния $F + D_2$, особенно на большие углы θ .

Следует отметить, что все эти закономерности имеют место и для “промежуточной” энергии столкновения 112.4 мэВ (напомним, что результаты квазиклассического и полуклассического моделирования нехимического рассеяния $F + D_2$ при этом значении E_{col} опубликованы в статье [26], а квантовомеханических расчетов на ППЭ SW с помощью программы ABC — в тезисах [29]).

Как полные (табл. 5), так и дифференциальные (на не слишком малых углах θ , рис. 3–5) сечения *сильного* вращательного возбуждения молекулы D_2 (т.е. вращательных переходов $0 \rightarrow 4$, $0 \rightarrow 6$, $1 \rightarrow 5$ и $2 \rightarrow 6$) при $E_{\text{col}} = 187$ мэВ при моделировании на ППЭ 6SEC меньше, чем при моделировании на ППЭ TS, а при моделировании на ППЭ SW еще меньше, чем при моделировании на ППЭ 6SEC. Это наблюдение представляет особый интерес, потому что оно справедливо для всех пяти квазиклассических и полуклассических вычислительных схем (“ККТ”, “Вигнер”, “РВП”, “ЖР” и “КР”), которые мы использовали (отметим, что в рамках модели жесткого ротатора на поверхности SW мы не встретили ни одной траектории из 200 000, которая бы отвечала переходу $0 \rightarrow 6$, см. табл. 5). Та же закономерность имеет

место для вращательного перехода $0 \rightarrow 4$ при $E_{\text{col}} = 112.4$ мэВ [26]. Какие особенности топографии входной долины ППЭ TS, 6SEC и SW приводят к тому, что первая из этих поверхностей дает наибольшие сечения сильного вращательного возбуждения молекулы дейтерия, а вторая — наименьшие?

Основным элементом структуры входной долины любой достаточно адекватной ППЭ основного состояния $1^2A'$ системы $F + H_2$ является *энергетический барьер*, который для каждого фиксированного угла атаки γ от 0° до 90° характеризуется положением ($R^*(\gamma)$, $r^*(\gamma)$) и высотой $E_0(\gamma)$. Напомним, что угол атаки γ — это угол между осью молекулы-мишени H_2 и прямой, соединяющей ядро атома-снаряда F и центр масс молекулы-мишени, R — расстояние между ядром атома-снаряда и центром масс молекулы-мишени, а r — межъядерное расстояние $H-H$. Расстояния R и r вместе с углом γ образуют систему координат Якоби. Зависимость высоты барьера $E_0(\gamma)$ от угла атаки γ — одна из важнейших характеристик поверхности, определяющих динамическую картину обоих каналов взаимодействия $F + H_2(D_2)$ [3]. Для т.н. коллинеарных ППЭ функция $E_0(\gamma)$ достигает минимума при $\gamma = 0$, для более реалистических неколлинеарных — при некотором значении $\gamma = \gamma_{\text{min}} > 0$. Существенное влияние на динамику рассеяния оказывает “ширина” зависимости $E_0(\gamma)$, которую можно количественно оценить т.н. параметром ширины $w = 100 \cdot \Delta E / \Delta \gamma$ — величиной, обратно пропорциональной диапазону $\Delta \gamma$ углов γ , в котором высота барьера $E_0(\gamma)$ изменяется на $\Delta E = 1$ ккал/моль от ее значения в минимуме [3]. Чем меньше w , тем “шире” график функции $E_0(\gamma)$.

Необходимо отметить, что во входной долине некоторых ППЭ в определенном интервале углов атаки γ присутствуют два барьера (один за другим), разделенные ямой. Ни для поверхности TS, ни для поверхности SW это не имеет места, однако у ППЭ 6SEC при $57.1^\circ \leq \gamma \leq 90^\circ$ во входной долине есть два барьера [3]. У предшествующей полуэмпирической неколлинеарной поверхности 5SEC [53] основного состояния системы FH_2 во входной долине присутствуют два барьера при $56.4^\circ \leq \gamma \leq 90^\circ$ [3]. В случае наличия двух барьеров высотой $E_{0,1}$ и $E_{0,2}$ на угле атаки γ под $E_0(\gamma)$ следует понимать $\max\{E_{0,1}, E_{0,2}\}$, а под ($R^*(\gamma)$, $r^*(\gamma)$) — положение более высокого барьера.

В статье [54] (см. также диссертацию [3]) мы провели корреляционный анализ упругого и неупругого рассеяния $F + H_2(v = j = 0)$ и $F + D_2(v = j = 0)$ на пятипараметрическом семействе (полу)эмпирических ППЭ типа ЛЭПС (Лондона–Эйринга–Поляни–Сато) основного состояния системы FH_2 . Этому семейству, в частности, принадлежит поверхность TS, а также широко использовавшаяся в прошлом эмпирическая коллинеарная ППЭ Муккермана M5 [55]. Для анализа были отобраны 91 коллинеарная поверхность и 296 неколлинеарных с различной топографией входной долины, на которых проводилось квазиклассическое траекторное моделирование взаимодействий $F + H_2(D_2)$. На каждой ППЭ для каждой из двух систем интегрировалось 10 000 траекторий, при этом энергия столкновения, отвечающая каждой траектории, равномерно разыгрывалась в интервале $70 \text{ мэВ} \leq E_{\text{col}} \leq 200 \text{ мэВ}$. Для нас здесь существенно то, что в работах [3, 54] в случае неколлинеарных ППЭ вычислялись коэффициенты корреляций между параметрами γ_{min} , $E_0(\gamma_{\text{min}})$, $R^*(\gamma_{\text{min}})$, $r^*(\gamma_{\text{min}})$, w , описывающими зависимость высоты и положения барьера от угла атаки γ , и различными динамическими характеристиками нехимического рассеяния. К таким характеристикам относятся дифференциальные сечения упругого рассеяния и вращательных переходов, усредненные по энергиям столкновения и по углам рассеяния θ в некоторых интервалах $\theta_1 \leq \theta \leq \theta_2$, и полные сечения вращательных переходов, усредненные по энергиям столкновения.

Как выяснилось в работах [3, 54], для взаимодействия $F + D_2(v = j = 0)$ имеет место выраженная отрицательная корреляция между дифференциальными сечениями перехода $0 \rightarrow 4$ на большие углы θ и параметрами $E_0(\gamma_{\text{min}})$ и $r^*(\gamma_{\text{min}})$ и положительная корреляция — между

этим дифференциальными сечениями и параметрами $R^*(\gamma_{\min})$ и w . Аналогичные корреляции наблюдаются и для полного сечения перехода $0 \rightarrow 4$. Кроме того, присутствует нерезкая отрицательная корреляция между дифференциальными сечениями перехода $0 \rightarrow 6$ на большие углы θ (а также полным сечением этого перехода) и минимальной высотой барьера $E_0(\gamma_{\min})$.

Теперь вернемся к поверхностям TS, 6SEC и SW. Параметры γ_{\min} , $E_0(\gamma_{\min})$, $R^*(\gamma_{\min})$, $r^*(\gamma_{\min})$ и w для этих ППЭ указаны в табл. 11. Параметр ширины w для поверхности 6SEC не вычислялся ввиду ее сложного рельефа: при $\gamma \geq 57.1^\circ$ во входной долине этой ППЭ присутствуют два барьера.

Таблица 11

Параметры функций $E_0(\gamma)$, $R^*(\gamma)$, $r^*(\gamma)$ для поверхностей TS, 6SEC и SW

ППЭ	γ_{\min} , град	$E_0(\gamma_{\min})$, ккал/моль	$R^*(\gamma_{\min})$, Å	$r^*(\gamma_{\min})$, Å	w , ккал/моль·град
TS	42.6	0.18	1.810	0.759	1.81
6SEC	63.7	0.97	1.772	0.757	—
SW	51.7	1.53	1.752	0.771	1.44

Как видно из табл. 11, при расположении рассматриваемых ППЭ в последовательности $TS \Rightarrow 6SEC \Rightarrow SW$ минимальная высота барьера $E_0(\gamma_{\min})$ быстро возрастает, расстояние $r^*(\gamma_{\min})$ фактически не меняется при переходе от TS к 6SEC и возрастает при переходе от 6SEC к SW, расстояние $R^*(\gamma_{\min})$ убывает, а параметр w при переходе от TS к SW также убывает. С другой стороны, как мы отметили выше, полные и дифференциальные сечения вращательных переходов $0 \rightarrow 4$, $0 \rightarrow 6$, $1 \rightarrow 5$ и $2 \rightarrow 6$ в молекуле дейтерия в наших квазиклассических и полуклассических расчетах для последовательности $TS \Rightarrow 6SEC \Rightarrow SW$ убывают. Эти тенденции полностью согласуются с найденными в работах [3, 54] корреляциями между сечениями переходов $0 \rightarrow 4$ и $0 \rightarrow 6$ и параметрами $E_0(\gamma_{\min})$, $R^*(\gamma_{\min})$, $r^*(\gamma_{\min})$ и w входной долины ППЭ (хотя поверхности 6SEC и SW не принадлежат к семейству неколлинеарных ППЭ, использованному для корреляционного анализа в работах [3, 54]). Таким образом, есть все основания предположить, что изменения характеристик энергетического барьера во входной долине ППЭ TS, 6SEC и SW — а именно, минимальной высоты $E_0(\gamma_{\min})$, координат $R^*(\gamma_{\min})$, $r^*(\gamma_{\min})$ минимального барьера и параметра ширины w зависимости $E_0(\gamma)$ — и служат причиной (во всяком случае, одной из основных причин) того, что полные и дифференциальные сечения сильного вращательного возбуждения молекулы дейтерия падают при переходе от TS к 6SEC и от 6SEC к SW.

Анализ функций прозрачности $P = P(b)$ неупругого рассеяния $F + D_2$ при $E_{\text{col}} = 91.5$ и 187 мэВ (рис. 11–14), найденных на ППЭ TS, 6SEC и SW с помощью пяти рассмотренных квазиклассических и полуклассических вычислительных схем, показывает во многих случаях достаточно сложную структуру этих функций, особенно для переходов $0 \rightarrow 2$ и $1 \rightarrow 3$ в рамках модели свободной молекулы. В эти переходы (для случая свободной молекулы) наиболее существенный вклад вносят прицельные параметры b в интервалах $1.5 \text{ Å} \leq b \leq 2.5 \text{ Å}$ (для перехода $0 \rightarrow 2$) или $1.5 \text{ Å} \leq b \leq 2 \text{ Å}$ (для перехода $1 \rightarrow 3$) при обеих энергиях столкновения. При увеличении степени вращательного возбуждения молекулы дейтерия (при $E_{\text{col}} = 187$ мэВ) максимум функции прозрачности сдвигается в сторону меньших значений b . Резкий рост полных и дифференциальных сечений неупругого рассеяния $F + D_2$ при обращении к моделям жесткого или колеблющегося ротатора обеспечивается почти исключительно за счет малых прицельных параметров — меньших тех значений b , при которых достигается максимум функции прозрачности соответствующего вращательного перехода для модели свободной молекулы. Это объясняется тем, что именно столкновения $F + D_2$ с малыми b вносят основной вклад в химическую реакцию (см. рис. 15–17). Функции

прозрачности вращательных переходов для моделей жесткого или колеблющегося ротатора обычно не имеют заметного максимума при $b > 0$ и практически монотонно убывают (хотя могут содержать почти горизонтальные участки с осцилляциями малой амплитуды). К выраженным исключениям относятся переход $0 \rightarrow 2$ на ППЭ TS при $E_{\text{col}} = 91.5$ мэВ (рис. 11), переход $0 \rightarrow 2$ на всех трех поверхностях при $E_{\text{col}} = 187$ мэВ (рис. 12–14) и переход $2 \rightarrow 4$ на ППЭ TS при $E_{\text{col}} = 187$ мэВ (рис. 12).

Функции прозрачности $P = P(b)$ химической реакции $F + D_2 \rightarrow D + DF$ (рис. 15–17), определенные, естественно, только в рамках модели свободной молекулы, характеризуются гораздо более простой структурой и всегда являются монотонно убывающими (и часто имеют выраженную “ступенчатую” форму).

Все эти закономерности имеют место и для “промежуточной” энергии столкновения 112.4 мэВ [26].

Отметим, что для вращательного перехода $0 \rightarrow 6$ на поверхности 6SEC при $E_{\text{col}} = 187$ мэВ (рис. 13) функция прозрачности, рассчитанная методом распределений Вигнера, становится равной нулю при гораздо большем значении b (1.9 Å), чем функции прозрачности, полученные четырьмя другими способами.

3.2 Моделирование на адиабатических потенциалах всех трех состояний

При анализе дифференциальных сечений $d\sigma/d\Omega$ упругого и неупругого рассеяния $F + D_2$ (при всех трех энергиях столкновения), рассчитанных квантовомеханически с помощью пакета Hibridon на адиабатических потенциалах состояний $1^2A'$, $2^2A''$ и $2^2A'$ системы FD_2 (рис. 6–9), прежде всего обращает на себя внимание близость результатов, полученных для мульти-ППЭ ASW и СС-М. Однако, так как потенциал основного состояния $1^2A'$, входящий в мульти-поверхность ASW, почти не отличается от ППЭ SW [13], а вычисления с помощью пакета Hibridon укладываются в модель жесткого ротатора, особый интерес представляет сравнение дифференциальных сечений, найденных на потенциале основного состояния мульти-ППЭ ASW, и сечений, рассчитанных на ППЭ SW в рамках модели жесткого ротатора. Сопоставление “коротко-пунктирных” (⋯) и сплошных (—) кривых на рис. 6 и рис. 1–2 соответственно (для $E_{\text{col}} = 91.5$ мэВ) и на рис. 8 и рис. 5 соответственно (для $E_{\text{col}} = 187$ мэВ) показывает, что, как правило, расчет дифференциальных сечений на потенциале состояния $1^2A'$ из мульти-ППЭ ASW с помощью пакета Hibridon и расчет дифференциальных сечений на ППЭ SW в рамках модели жесткого ротатора дают весьма сходные результаты (несмотря на то, что в первом случае решаются квантовомеханические уравнения сильной связи, а во втором используется метод классических траекторий). Исключениями являются три вращательных перехода при $E_{\text{col}} = 187$ мэВ: переход $0 \rightarrow 2$ (когда дифференциальные сечения на ППЭ SW убывают с ростом угла рассеяния θ гораздо более “плавно”, чем сечения на потенциале $1^2A'$ из мульти-ППЭ ASW, хотя по порядку величины такие же), переход $0 \rightarrow 6$ (как уже отмечалось в подразделе 3.1, полное сечение этого перехода на поверхности SW в рамках модели жесткого ротатора вообще равно нулю) и переход $2 \rightarrow 6$ (когда, напротив, дифференциальные сечения на ППЭ SW примерно на порядок превышают сечения на потенциале $1^2A'$ из мульти-ППЭ ASW).

Ситуация вполне аналогична рассмотренной нами в подразделе 3.1: квантовомеханический расчет на поверхности SW в рамках модели свободной молекулы (с помощью программы ABC) приводит в целом к таким же дифференциальным сечениям, что и квазиклассические и полуклассические расчеты. Дифференциальные сечения на потенциале $1^2A'$ из мульти-ППЭ ASW при $E_{\text{col}} = 112.4$ мэВ (рис. 7) и на поверхности SW в рамках модели жесткого ротатора при этой энергии столкновения [26] также близки.

Для обеих мульти-ППЭ ASW и СС-М дифференциальные сечения *упругого рассеяния* $F + D_2$ на адиабатическом потенциале основного состояния $1^2A'$ во всех случаях в несколько

раз *меньше*, чем на адиабатических потенциалах возбужденных состояний ${}^2A''$ и ${}^2A'$, а дифференциальные сечения *вращательных переходов* $j \rightarrow j' > j$ в молекуле дейтерия — наоборот, *больше*, иногда на несколько порядков (рис. 6–9). Единственным исключением является переход $0 \rightarrow 2$ при $E_{\text{col}} = 187$ мэВ, когда на больших углах θ ($\theta > \approx 100^\circ$ для мульти-ППЭ ASW, см. рис. 8, и $\theta > \approx 130^\circ$ для мульти-ППЭ СС-М, см. рис. 9) сечения на потенциалах ${}^2A''$ и ${}^2A'$ начинают превосходить сечение на потенциале ${}^1A'$. Итак, основное состояние ${}^1A'$ системы FD_2 играет, по-видимому, ведущую роль в неупругом рассеянии $\text{F} + \text{D}_2$ и лишь второстепенную — в упругом. Тем не менее, полное сечение $\sigma_{j \rightarrow j'}$ на потенциале ${}^1A'$ превышает полные сечения $\sigma_{j \rightarrow j'}$ на потенциалах ${}^2A''$ и ${}^2A'$ для всех j и j' , в том числе и при $j' \leq j$ (табл. 6–8); как следствие, полное сечение упругого рассеяния на потенциале ${}^1A'$ превышает полные сечения упругого рассеяния на потенциалах ${}^2A''$ и ${}^2A'$ (для обеих мульти-поверхностей ASW и СС-М при всех трех энергиях столкновения). Таким образом, на малых углах θ (во всяком случае, на некоторых интервалах) дифференциальные сечения упругого рассеяния на потенциале основного состояния ${}^1A'$ больше, чем на потенциалах состояний ${}^2A''$ и ${}^2A'$.

С другой стороны, дифференциальные сечения, рассчитанные на потенциале основного состояния ${}^1A'$ мульти-ППЭ ASW и СС-М, во всех случаях лежат не выше (а иногда и существенно ниже, особенно для переходов $0 \rightarrow 6$ и $2 \rightarrow 6$ при $E_{\text{col}} = 187$ мэВ) экспериментальных сечений. Поэтому учет возбужденных состояний ${}^2A''$ и ${}^2A'$ системы FD_2 приводит к улучшению согласия с экспериментальными данными для упругого рассеяния и, парадоксальным образом, к *ухудшению* — для вращательных переходов в молекуле дейтерия. Усредненные по адиабатическим потенциалам дифференциальные сечения упругого рассеяния на рис. 6–9 очень точно воспроизводят сечения, найденные экспериментально. В то же время усредненные по адиабатическим потенциалам дифференциальные сечения вращательных переходов (сплошные кривые на рис. 6–9) в подавляющем большинстве случаев отстают от экспериментальных сечений *дальше*, чем дифференциальные сечения, полученные на одном потенциале основного состояния ${}^1A'$ (“коротко-пунктирные” кривые на рис. 6–9). Исключениями являются переход $0 \rightarrow 2$ при $E_{\text{col}} = 187$ мэВ для обеих мульти-ППЭ ASW и СС-М, когда учет потенциалов возбужденных состояний ${}^2A''$ и ${}^2A'$ улучшает согласие с экспериментальными данными, а также переход $0 \rightarrow 4$ при $E_{\text{col}} = 187$ мэВ для обеих мульти-поверхностей, когда при учете состояний ${}^2A''$ и ${}^2A'$ степень согласия с экспериментальными дифференциальными сечениями не улучшается, но и не ухудшается (см. рис. 8–9). Возможным объяснением подобной парадоксальной ситуации служит то, что в наших расчетах с помощью пакета Hibridon не рассматривались ни неадиабатическая связь ${}^1A' \leftrightarrow {}^2A'$, ни колебания молекулы D_2 , ни канал реакции.

3.3 Целостный квантовомеханический расчет на мульти-ППЭ ASW

На рис. 10 представлены дифференциальные сечения $d\sigma/d\Omega$ вращательных переходов $0 \rightarrow 2$ и $1 \rightarrow 3$ в молекуле дейтерия при $E_{\text{col}} = 91.5$ мэВ, полученные в рамках целостного, или “полного”, квантовомеханического моделирования на мульти-поверхности ASW. В этих расчетах учитывались и колебания молекулы D_2 , и канал реакции, и неадиабатическая связь между состояниями ${}^1A'$ и ${}^2A'$ системы FD_2 . Как видно из рис. 10, дифференциальные сечения процессов $\text{F}({}^2P_{3/2}) \rightarrow \text{F}({}^2P_{3/2})$ и $\text{F}^*({}^2P_{1/2}) \rightarrow \text{F}({}^2P_{3/2})$ в обоих случаях превышают сечения процесса $\text{F}^*({}^2P_{1/2}) \rightarrow \text{F}^*({}^2P_{1/2})$, а последние, в свою очередь, на несколько порядков больше сечений процесса $\text{F}({}^2P_{3/2}) \rightarrow \text{F}^*({}^2P_{1/2})$. Усредненные по процессам ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ и ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ (т.е. по процессам, адиабатическим по электронному состоянию атома F) дифференциальные сечения практически совпадают с сечениями процесса ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$.

Для перехода $0 \rightarrow 2$ какое-либо сходство между этими усредненными сечениями и экспериментальными данными полностью отсутствует (при этом теоретические сечения меньше экспериментальных для углов рассеяния θ меньше $\approx 110^\circ$ и превышают экспериментальные для больших углов рассеяния). Одним из возможных источников такого несоответствия могут быть неточности в определении неадиабатической связи $1^2A' \leftrightarrow 2^2A'$. С другой стороны, для перехода $1 \rightarrow 3$ усредненные теоретические сечения почти идеально воспроизводят экспериментальные, особенно при $\theta \geq 90^\circ$.

4 Заключение

Результаты настоящей работы показывают, что теоретические дифференциальные сечения упругого и неупругого рассеяния $F + D_2$ существенно зависят от деталей топографии входной долины ППЭ основного состояния $1^2A'$ системы FD_2 и — не в меньшей степени — от того, учитывается ли влияние возбужденных состояний $^2A''$ и $2^2A'$ и неадиабатической связи $1^2A' \leftrightarrow 2^2A'$ и исключаются ли колебания молекулы дейтерия и канал реакции. В то же время от конкретного метода расчета в рамках фиксированной модели дифференциальные сечения рассеяния $F + D_2$ в экспериментально доступном интервале углов θ зависят мало. Различные квазиклассические, полуклассические и квантовомеханические вычислительные схемы на поверхности SW в рамках модели свободной молекулы во всех случаях дают сходные результаты (то же справедливо в отношении квазиклассических и полуклассических расчетов на ППЭ TS и 6SEC). Квазиклассический счет на ППЭ SW и квантовомеханические вычисления на близком к поверхности SW потенциале основного состояния из мульти-ППЭ ASW в рамках модели жесткого ротатора также приводят к близким дифференциальным сечениям.

Как мы видели, при расчете дифференциальных сечений нехимического рассеяния $F + D_2$ наиболее удовлетворительное согласие с экспериментальными сечениями парадоксальным образом дают наиболее “искусственные” вычислительные схемы, относящиеся к моделям жесткого или колеблющегося ротатора на одной ППЭ основного состояния $1^2A'$ системы. Использование модели свободной молекулы, допускающей канал реакции, почти всегда ухудшает согласие с экспериментальными данными, и то же справедливо (в случае вращательных переходов в молекуле D_2) в отношении учета возбужденных состояний $^2A''$ и $2^2A'$. Целостный квантовомеханический расчет на мульти-ППЭ ASW, который, казалось бы, должен приводить к наиболее адекватным результатам, оказался не в состоянии воспроизвести экспериментальные сечения перехода $0 \rightarrow 2$ при $E_{col} = 91.5$ мэВ даже на уровне тенденции убывания сечений с ростом угла рассеяния θ (хотя и дает очень хорошее согласие с экспериментальными сечениями перехода $1 \rightarrow 3$ при $E_{col} = 91.5$ мэВ).

Одним из важнейших выводов нашей предыдущей работы [26] и настоящей статьи является то, что для оценки “качества” той или иной ППЭ системы FH_2 моделирование нехимического рассеяния в принципе столь же важно, как и моделирование химической реакции. Между способностью данной ППЭ воспроизводить экспериментальные сечения реакции и нехимического рассеяния, по-видимому, нет никакого соответствия. Из трех поверхностей TS, 6SEC и SW основного состояния системы, рассмотренных в настоящей работе, ППЭ Штарка–Вернера SW является наилучшей с точки зрения описания химических реакций $F + H_2(D_2, HD)$ и наихудшей с точки зрения упругого и неупругого рассеяния $F + D_2$.

Одним из путей преодоления расхождений между теоретическими дифференциальными сечениями нехимического рассеяния $F + D_2$ и экспериментальными данными могло бы служить использование более адекватных поверхностей потенциальной энергии и уточнение структуры неадиабатической связи между состояниями $1^2A'$ и $2^2A'$ системы. За последние годы был разработан ряд новых ППЭ основного состояния системы

FH_2 [2, 8, 10, 56] на базе поверхности SW и новая мульти-ППЭ [6] на базе мульти-поверхности ASW. Почти все улучшения в (мульти)-ППЭ [2, 6, 8, 10, 56] относятся к входной долине, играющей определяющую роль в нехимическом рассеянии. Кроме того, в недавней работе [11] для основного состояния системы FH_2 была построена *ab initio* поверхность нового поколения. Моделирование рассеяния $\text{F} + \text{D}_2$ на этих (мульти)-ППЭ будет темой дальнейших исследований, которые также позволят более подробно изучить связь между рельефом входной долины поверхности основного состояния $1^2A'$ и динамикой упругого и неупругого рассеяния атомарного фтора на молекулярном водороде и дейтерии (в частности, установить роль ван-дер-ваальсовой ямы перед барьером).

Настоящая работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-03-32159). В проведении экспериментов принимали участие М. Аябакан (M. Ayabakan), Б. Мартинец-Гайя (B. Martínez-Naya) и М. Фаубель (M. Faubel), которым авторы приносят свою благодарность. Авторы признательны Д. Б. Кабанову и О. Хаану (O. Naan) за плодотворное обсуждение полученных результатов.

Литература

1. Manolopoulos D.E. The dynamics of the $\text{F} + \text{H}_2$ reaction // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1997, V. 93, № 5, P. 673–683.
2. Aquilanti V., Cavalli S., De Fazio D., Volpi A., Aguilar A., Giménez X., Lucas J.M. Exact reaction dynamics by the hyperquantization algorithm: integral and differential cross sections for $\text{F} + \text{H}_2$, including long-range and spin-orbit effects // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, V. 4, № 3, P. 401–415.
3. Севрюк М.Б. Динамический анализ атомно-молекулярных столкновений. Диссертация докт. физ.-мат. наук. Москва: ИХФ РАН, 2003, 312 с.
4. Tzeng Y.-R., Alexander M.H. Angular distributions for the $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$ reaction: The role of the F spin-orbit excited state and comparison with molecular beam experiments // *J. Chem. Phys.*, 2004, V. 121, № 12, P. 5812–5820.
5. Alexander M.H., Tzeng Y.-R., Skouteris D. Differential cross sections for abstraction reactions of halogen atoms with molecular hydrogen including nonadiabatic effects // *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, edited by Laganà A. and Lendvay G. (NATO Science Series II: Mathematics, Physics, and Chemistry, V. 145). Dordrecht: Kluwer Academic, 2004, P. 45–65.
6. Xie T.-X., Zhang Y., Han K.-L. The nonadiabatic quantum dynamics of the $\text{F}(^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}) + \text{HD}$ reaction on modified Alexander, Stark, and Werner potential energy surfaces // *Chem. Phys. Lett.*, 2004, V. 398, № 4–6, P. 313–317.
7. Rusin L.Yu., Sevryuk M.B., Toennies J.P. Comparison of experimental time-of-flight spectra of the HF products from the $\text{F} + \text{H}_2$ reaction with exact quantum mechanical calculations // *J. Chem. Phys.*, 2005, V. 122, № 13, Paper 134314 (9 p.).
8. Aquilanti V., Cavalli S., De Fazio D., Volpi A., Aguilar A., Lucas J.M. Benchmark rate constants by the hyperquantization algorithm. The $\text{F} + \text{H}_2$ reaction for various potential energy surfaces: features of the entrance channel and of the transition state, and low temperature reactivity // *Chem. Phys.*, 2005, V. 308, № 3, P. 237–253.
9. Aquilanti V., Cavalli S., De Fazio D., Simoni A., Tscherbul T.V. Direct evaluation of the lifetime matrix by the hyperquantization algorithm: Narrow resonances in the $\text{F} + \text{H}_2$ reaction dynamics and their splitting for nonzero angular momentum // *J. Chem. Phys.*, 2005, V. 123, № 5, Paper 054314 (15 p.).
10. Hayes M., Gustafsson M., Mebel A.M., Skodje R.T. An improved potential energy surface for the $\text{F} + \text{H}_2$ reaction // *Chem. Phys.*, 2005, V. 308, № 3, P. 259–266.
11. Qiu M., Ren Z., Che L., Dai D., Harich S.A., Wang X., Yang X., Xu Ch., Xie D., Gustafsson M., Skodje R.T., Sun Zh., Zhang D.H. Observation of Feshbach resonances in the $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$ reaction // *Science*, 2006, V. 311, № 5766, P. 1440–1443 and supporting online material (9 p.).
12. Lee Sh.-H., Dong F., Liu K. A crossed-beam study of the $\text{F} + \text{HD} \rightarrow \text{HF} + \text{D}$ reaction: The resonance-mediated channel // *J. Chem. Phys.*, 2006, V. 125, № 13, Paper 133106 (10 p.).

13. Alexander M.H., Manolopoulos D.E., Werner H.-J. An investigation of the $F + H_2$ reaction based on a full ab initio description of the open-shell character of the $F(^2P)$ atom // *J. Chem. Phys.*, 2000, V. 113, № 24, P. 11084–11100.
14. Aquilanti V., Candori R., Cappelletti D., Pirani F. Potential energy curves of open shell systems (excimers) from molecular beam scattering // *Nonequilibrium Processes in Partially Ionized Gases*, edited by Capitelli M. and Bardsley J.N. (NATO Advanced Science Inst. Series B: Physics, V. 220). New York: Plenum Press, 1990, P. 383–391.
15. Aquilanti V., Candori R., Cappelletti D., Luzzatti E., Pirani F. Scattering of magnetically analyzed $F(^2P)$ atoms and their interactions with He, Ne, H_2 and CH_4 // *Chem. Phys.*, 1990, V. 145, № 2, P. 293–305.
16. Faubel M., Rusin L.Yu., Schlemmer S., Sondermann F., Tappe U., Toennies J.P. Inelastic $F - H_2$ scattering // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, V. 89, № 10, P. 1475–1480.
17. Gianturco F.A., Ragnetti F., Faubel M., Martínez-Haya B., Rusin L.Yu., Sondermann F., Tappe U. A further test of the shape and anisotropy of the $F - H_2$ interaction potential // *Chem. Phys.*, 1995, V. 200, № 3, P. 405–413.
18. Aquilanti V., Cavalli S., Pirani F., Volpi A., Cappelletti D. Potential energy surfaces for $F - H_2$ and $Cl - H_2$: Long-range interactions and nonadiabatic couplings // *J. Phys. Chem. A*, 2001, V. 105, № 11, P. 2401–2409.
19. Billing G.D., Rusin L.Yu., Sevryuk M.B. A wave packet propagation study of inelastic and reactive $F + D_2$ scattering // *J. Chem. Phys.*, 1995, V. 103, № 7, P. 2482–2494.
20. Mielke S.L., Lynch G.C., Truhlar D.G., Schwenke D.W. A more accurate potential energy surface and quantum mechanical cross section calculations for the $F + H_2$ reaction // *Chem. Phys. Lett.*, 1993, V. 213, № 1–2, P. 10–16.
21. Mielke S.L., Lynch G.C., Truhlar D.G., Schwenke D.W. Erratum to “A more accurate potential energy surface and quantum mechanical cross section calculations for the $F + H_2$ reaction” // *Chem. Phys. Lett.*, 1994, V. 217, № 1–2, P. 173–174.
22. Faubel M., Rusin L.Yu., Schlemmer S., Sondermann F., Tappe U., Toennies J.P. A high resolution crossed molecular beam investigation of the absolute cross sections and product rotational states for the reaction $F + D_2(v_i = 0; j_i = 0, 1) \rightarrow DF(v_f; j_f) + D$ // *J. Chem. Phys.*, 1994, V. 101, № 3, P. 2106–2125.
23. Faubel M., Martínez-Haya B., Rusin L.Yu., Tappe U., Toennies J.P. New results on the reactive scattering of atomic fluorine by molecular deuterium at 3.2 kcal/mol collision energy // *Z. Phys. Chem.*, 1995, V. 188, № I/II, P. 197–214.
24. Tappe U. Hochauflösende Molekularstrahluntersuchungen der Streuung von Fluor an Wasserstoff. Dissertation. Göttingen: Georg-August-Universität, 1997, iv+167 S.
25. Faubel M., Martínez-Haya B., Rusin L.Yu., Tappe U., Toennies J.P. An intense fluorine atom beam source // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1996, V. 29, № 7, P. 1885–1893.
26. Ayabakan M., Faubel M., Martínez-Haya B., Rusin L.Yu., Sevryuk M.B., Tappe U., Toennies J.P. Elastic and rotationally inelastic scattering of fluorine atoms by deuterium molecules at 112 meV collision energy // *Chem. Phys.*, 1998, V. 229, № 1, P. 21–35.
27. Faubel M., Martínez-Haya B., Rusin L.Yu., Tappe U., Toennies J.P., Aoiz F.J., Bañares L. $F - D_2$ state resolved reactive scattering at 180 and 240 meV collision energies. I. A high resolution crossed molecular beam experiment // *Chem. Phys.*, 1996, V. 207, № 2–3, P. 227–243.
28. Faubel M., Martínez-Haya B., Rusin L.Yu., Tappe U., Toennies J.P. Experimental absolute cross-sections for the reaction $F + D_2$ at collision energies 90–240 meV // *J. Phys. Chem. A*, 1997, V. 101, № 36, P. 6415–6428.
29. Rusin L.Yu., Sevryuk M.B., Tappe U., Toennies J.P., Alexander M.H., Klos J. $F + D_2$ non-reactive scattering: experiment and QM simulations // *MOLEC XVI: European Conference on Dynamics of Molecular Systems. Book of Abstracts. Trento (Italy)*, 2006, P. 223–226.
30. Ayabakan M., Faubel M., Martínez-Haya B., Rusin L.Yu., Sevryuk M.B., Tappe U., Toennies J.P. State-to-state rotationally inelastic scattering of fluorine atom by deuterium molecules at a collision energy of 112.4 meV // *XVII International Symposium on Molecular Beams. Book of Abstracts. Paris*, 1997, abstract P5B, P. 315–318.
31. Takayanagi T., Sato Sh. A modified LEPS potential energy surface for the $F + H_2$ reaction // *Chem. Phys. Lett.*, 1988, V. 144, № 2, P. 191–193.

32. Stark K., Werner H.-J. An accurate multireference configuration interaction calculation of the potential energy surface for the $F + H_2 \rightarrow HF + H$ reaction // *J. Chem. Phys.*, 1996, V. 104, № 17, P. 6515–6530.
33. Heller E.J. Wigner phase space method: Analysis for semiclassical applications // *J. Chem. Phys.*, 1976, V. 65, № 4, P. 1289–1298.
34. Lee H.-W., Scully M.O. A new approach to molecular collisions: Statistical quasiclassical method // *J. Chem. Phys.*, 1980, V. 73, № 5, P. 2238–2242.
35. Wigner E. On the quantum correction for thermodynamic equilibrium // *Phys. Rev.*, 1932, V. 40, № 5, P. 749–759.
36. Azriel V.M., Billing G.D., Rusin L.Yu., Sevryuk M.B. A test of the semiclassical Wigner method for the reaction $F + H_2 \rightarrow H + HF$ // *Chem. Phys.*, 1995, V. 195, № 1–3, P. 243–258.
37. Azriel V.M., Billing G.D., Rusin L.Yu., Sevryuk M.B. Erratum to “A test of the semiclassical Wigner method for the reaction $F + H_2 \rightarrow H + HF$ ” // *Chem. Phys.*, 1996, V. 203, № 2, P. 279.
38. Langer R.E. On the connection formulas and the solutions of the wave equation // *Phys. Rev.*, 1937, V. 51, № 8, P. 669–676.
39. Klos J., Chalasinski G., Szczesniak M.M. Ab initio calculations and modeling of three-dimensional adiabatic and diabatic potential energy surfaces of $F(^2P) \cdots H_2(^1\Sigma^+)$ van der Waals complex // *Intern. J. Quantum Chem.*, 2002, V. 90, № 3, P. 1038–1048.
40. Zeimen W.B., Klos J., Groenenboom G.C., van der Avoird A. Diabatic intermolecular potentials and bound states of open-shell atom–molecule dimers: Application to the $F(^2P) - H_2$ complex // *J. Chem. Phys.*, 2003, V. 118, № 16, P. 7340–7352.
41. Krems R., Dalgarno A. Electronic and rotational energy transfer in $F(^2P_{1/2}) + H_2$ collisions at ultracold temperatures // *J. Chem. Phys.*, 2002, V. 117, № 1, P. 118–123.
42. Zhu C., Krems R., Dalgarno A., Balakrishnan N. Chemistry of hydrogen fluoride in the interstellar medium // *Astrophys. J.*, 2002, V. 577, № 2, P. 795–797.
43. HibridonTM: a package of programs for the time-independent quantum treatment of inelastic collisions and photodissociation written by Alexander M.H., Manolopoulos D.E., Werner H.-J., and Follmeg B., with contributions by Vohralik P.F., Lemoine D., Corey G., Gordon R., Johnson B., Orlikowski T., Berning A., Degli-Esposti A., Rist C., Dagdigian P., Pouilly B., van der Sanden G., Yang M., de Weerd F., Gregurick S., and Klos J. <http://www.chm.unipg.it/chimngen/mb/hibridon>
44. Alexander M.H. Hybrid quantum scattering algorithms for long-range potentials // *J. Chem. Phys.*, 1984, V. 81, № 10, P. 4510–4516.
45. Manolopoulos D.E. An improved log derivative method for inelastic scattering // *J. Chem. Phys.*, 1986, V. 85, № 11, P. 6425–6429.
46. Alexander M.H., Manolopoulos D.E. A stable linear reference potential algorithm for solution of the quantum close-coupled equations in molecular scattering theory // *J. Chem. Phys.*, 1987, V. 86, № 4, P. 2044–2050.
47. Dubernet M.-L., Hutson J.M. Atom–molecule van der Waals complexes containing open-shell atoms. I. General theory and bending levels // *J. Chem. Phys.*, 1994, V. 101, № 3, P. 1939–1958.
48. Лестер У. (Lester W.A., Jr.). Вычисление сечений вращательного возбуждения двухатомных молекул при столкновении с тяжелой частицей. Решение системы сильно связанных уравнений // *Вычислительные методы в физике атомных и молекулярных столкновений*, под ред. Олдера Б. (Alder B.), Фернбаха С. (Fernbach S.) и Ротенберга М. (Rotenberg M.). Москва: Мир, 1974, С. 208–235.
49. Skouteris D., Castillo J.F., Manolopoulos D.E. ABC: a quantum reactive scattering program // *Comput. Phys. Commun.*, 2000, V. 133, № 1, P. 128–135.
50. Zhang J.Z.H., Miller W.H. Quantum reactive scattering via the *S*-matrix version of the Kohn variational principle: Differential and integral cross sections for $D + H_2 \rightarrow HD + H$ // *J. Chem. Phys.*, 1989, V. 91, № 3, P. 1528–1547.
51. Jacob M., Wick G.C. On the general theory of collisions for particles with spin // *Ann. Phys.*, 2000, V. 281, № 1–2, P. 774–799.
52. Billing G.D., Guldborg A., Henriksen N.E., Hansen F.Y. Dissociative chemisorption of N_2 on rhenium: dynamics at low impact energies // *Chem. Phys.*, 1990, V. 147, № 1, P. 1–11.

53. Lynch G.C., Steckler R., Schwenke D.W., Varandas A.J.C., Truhlar D.G., Garrett B.C. Use of scaled external correlation, a double many-body expansion, and variational transition state theory to calibrate a potential energy surface for FH_2 // *J. Chem. Phys.*, 1991, V. 94, № 11, P. 7136–7149.
54. Русин Л.Ю., Севрюк М.Б., Тоеннес Я.П. (Toennies J.P.). Корреляционный анализ динамики упругого и неупругого рассеяния атомов фтора на молекулах водорода и дейтерия // *Хим. физика*, 2002, Т. 21, № 11, С. 16–27.
55. Muckerman J.T. Applications of classical trajectory techniques to reactive scattering // *Theory of Scattering: Papers in Honor of Henry Eyring*, edited by Henderson D. (Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives, V. 6A). New York: Academic Press, 1981, P. 1–77.
56. Aquilanti V., Cavalli S., De Fazio D., Volpi A., Aguilar A., Giménez X., Lucas J.M. Reactivity enhanced by under-barrier tunneling and resonances: the $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$ reaction // *Chem. Phys. Lett.*, 2003, V. 371, № 3–4, P. 504–509.

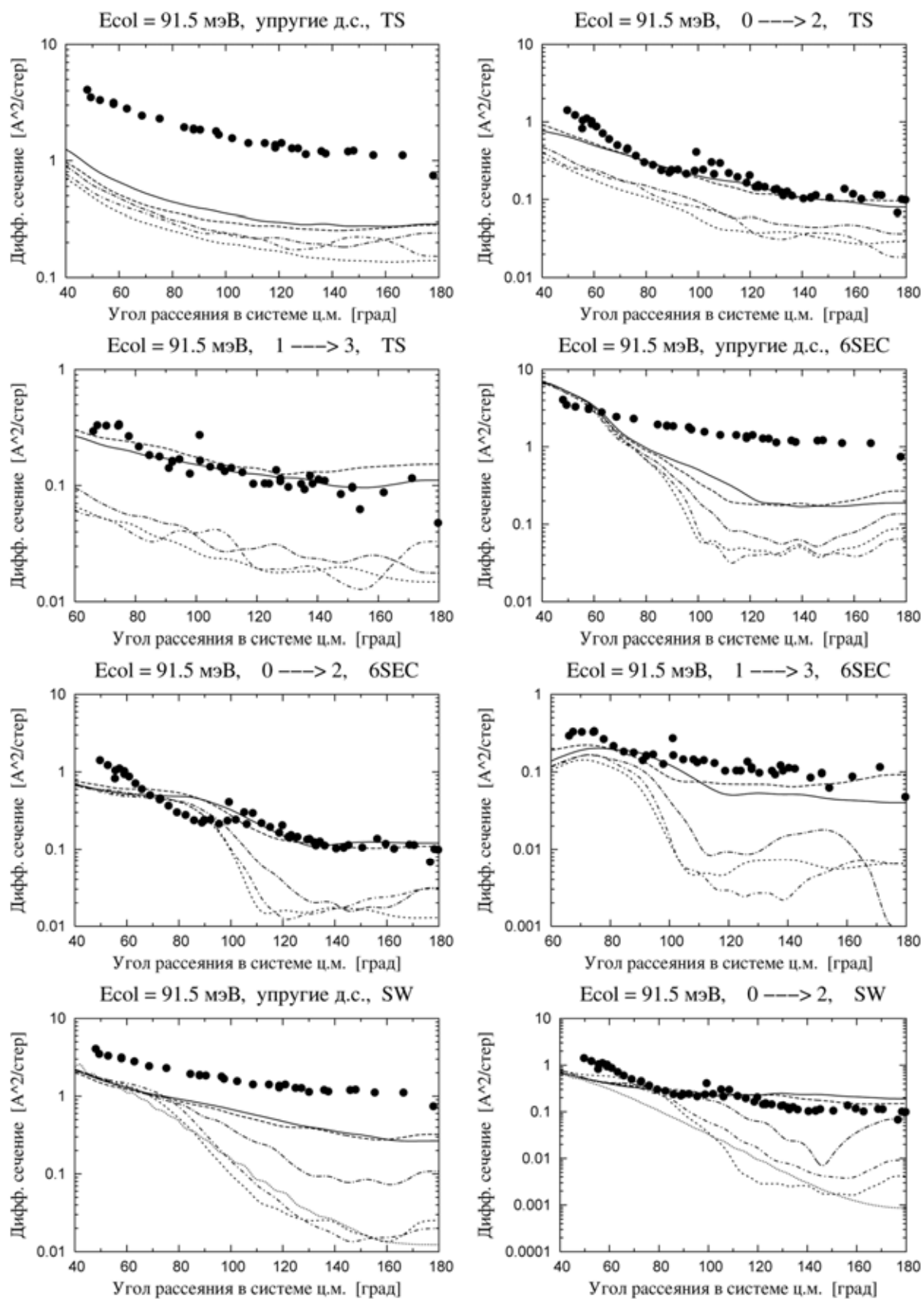


Рис. 1. Моделирование экспериментальных дифференциальных сечений при энергии столкновения 91 мэВ на ППЭ TS, 6SEC и SW основного состояния $1^2A'$. Обозначения указаны на рис. 2

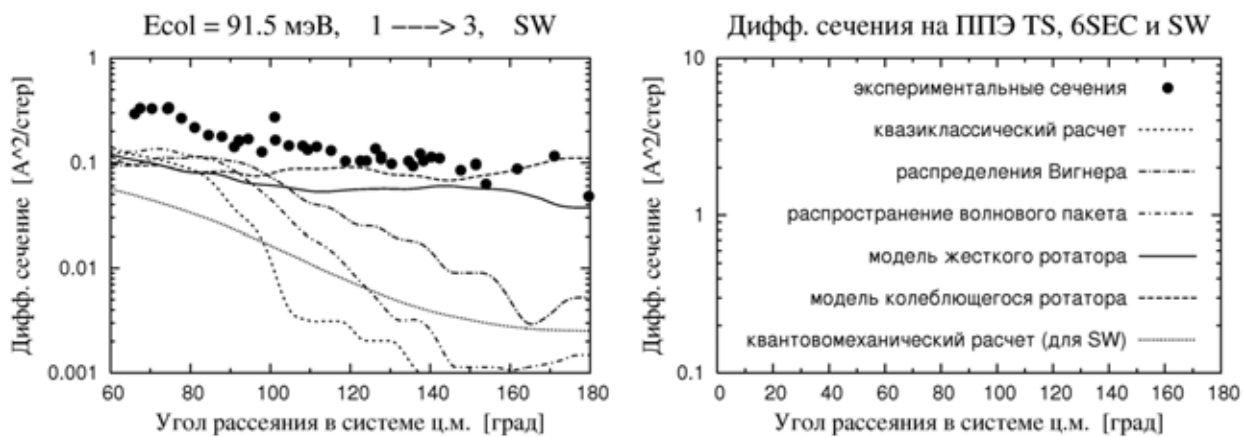


Рис. 2. Продолжение рис. 1

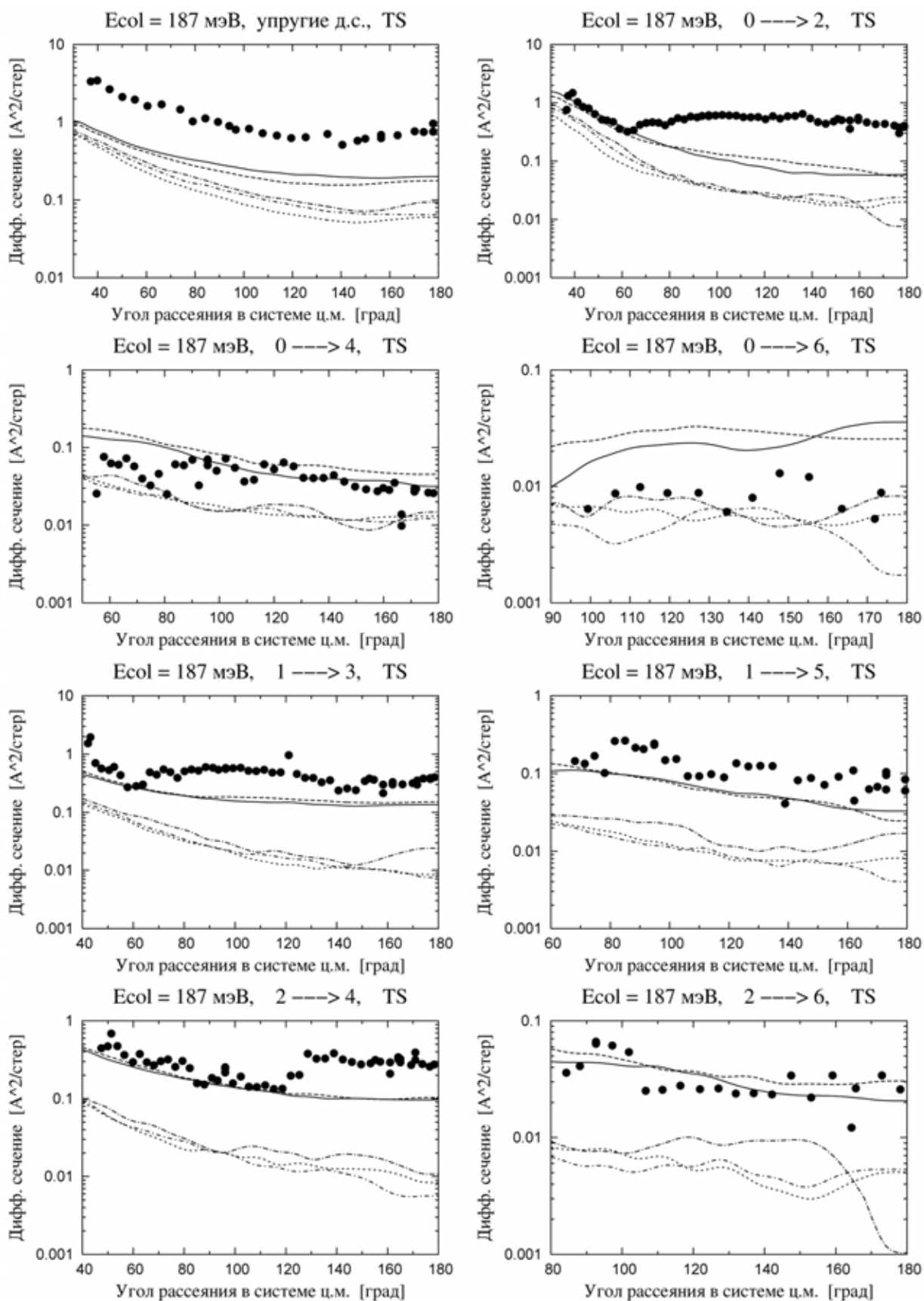


Рис. 3. Моделирование экспериментальных дифференциальных сечений при энергии столкновения 187 мэВ на ПЭ TS основного состояния $1^2A'$. Обозначения те же, что и на рис. 2

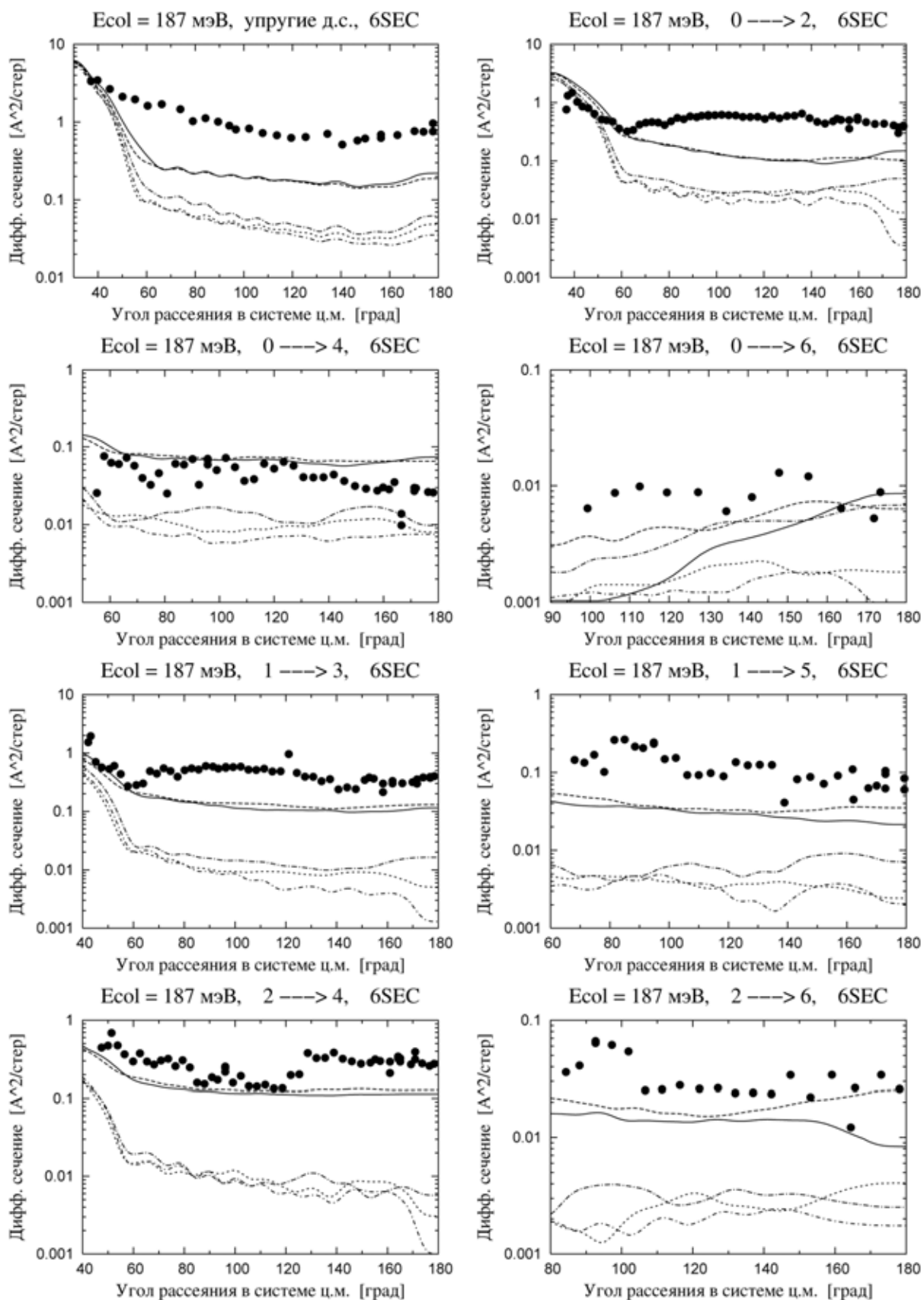


Рис. 4. Моделирование экспериментальных дифференциальных сечений при энергии столкновения 187 мэВ на ППЭ 6SEC основного состояния $1^2A'$. Обозначения те же, что и на рис. 2

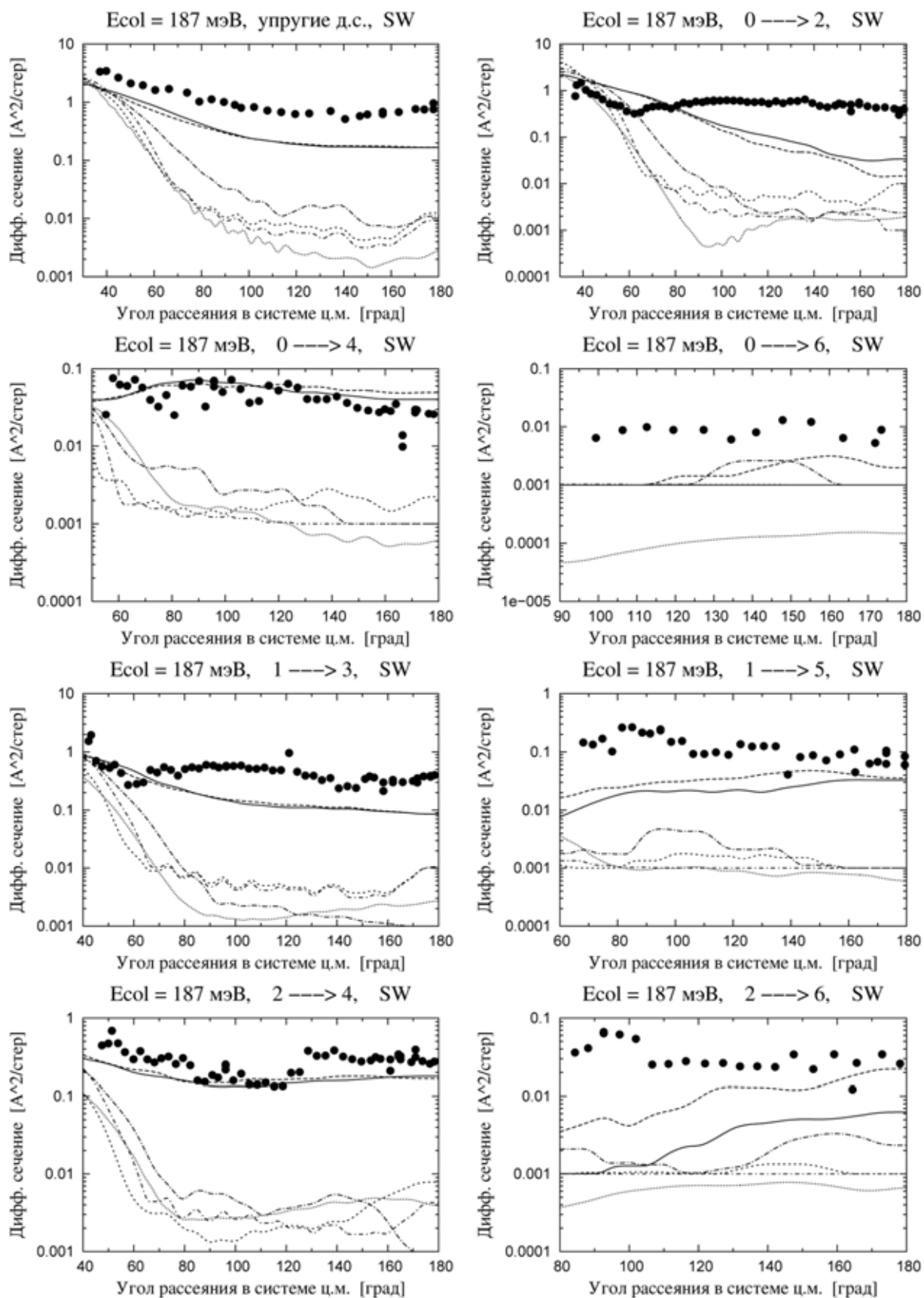


Рис. 5. Моделирование экспериментальных дифференциальных сечений при энергии столкновения 187 мэВ на ППЭ SW основного состояния $1^2A'$. Обозначения те же, что и на рис. 2

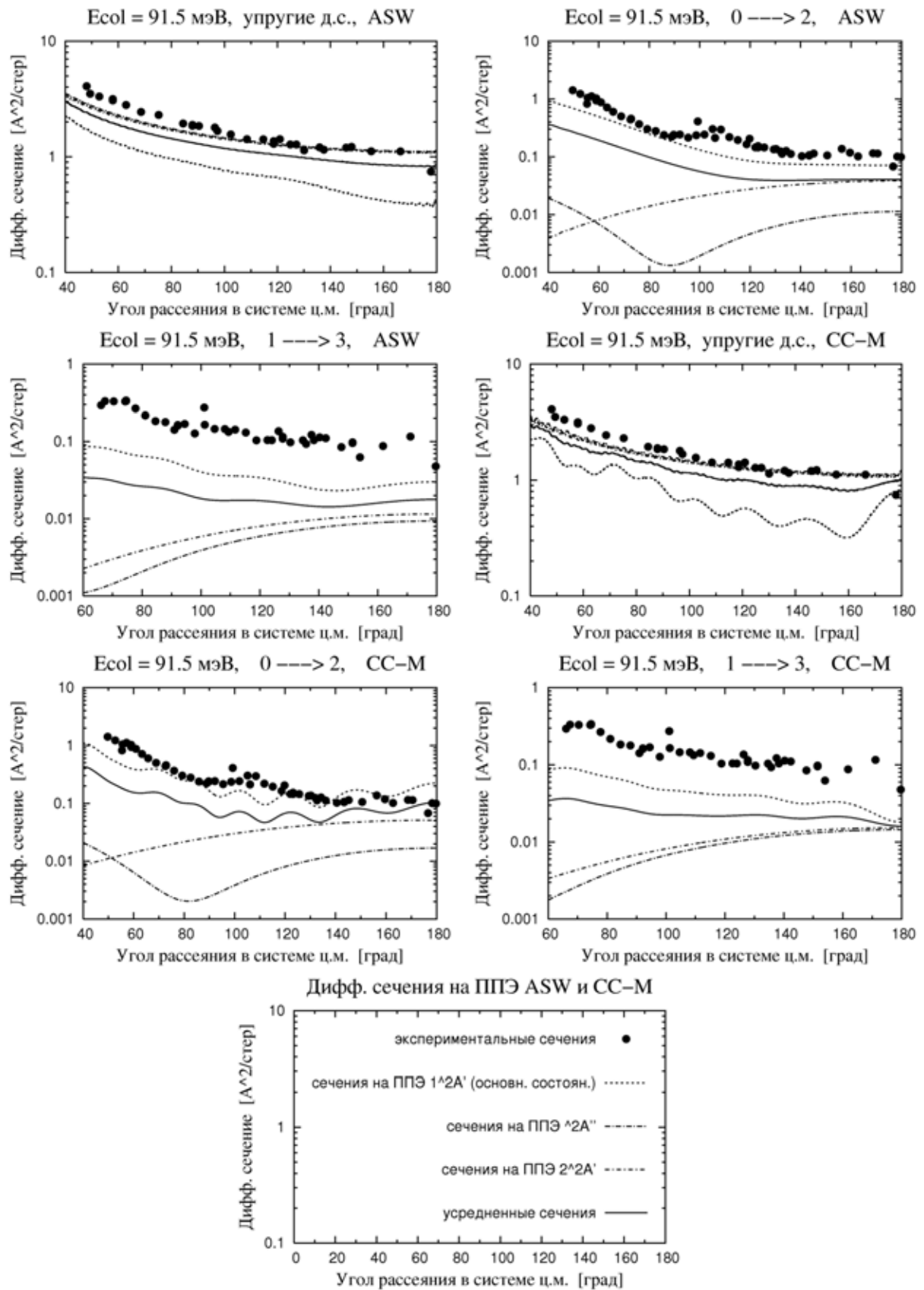


Рис. 6. Моделирование экспериментальных дифференциальных сечений при энергии столкновения 91 мэВ на адиабатических потенциалах $1^2A'$, $2^2A''$ и $2^2A'$, входящих в мульти-ППЭ ASW и CC-M

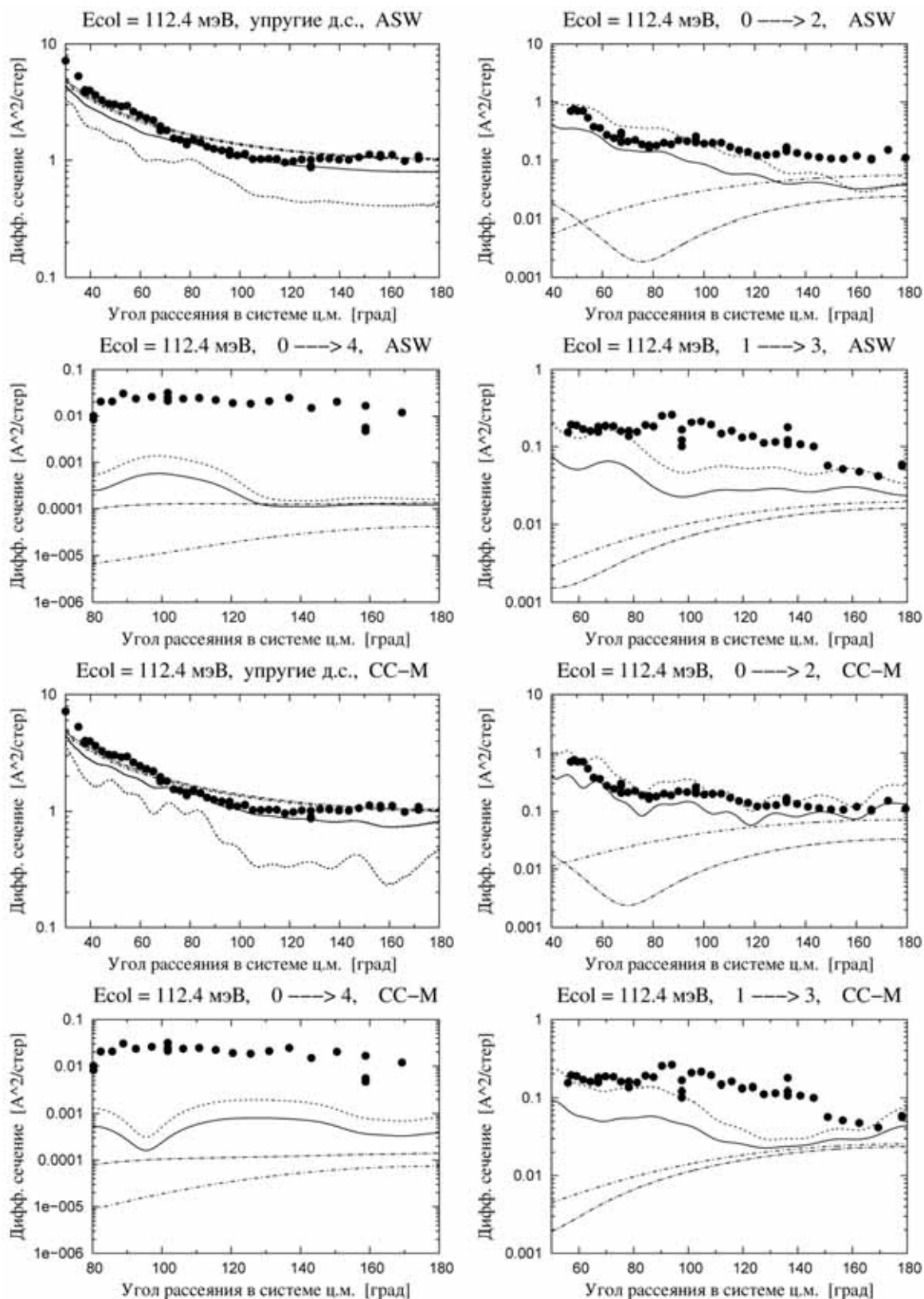


Рис. 7. Моделирование экспериментальных дифференциальных сечений при энергии столкновения 112 мэВ на адиабатических потенциалах $1^2A'$, $2^2A'$ и $2^2A'$, входящих в мульти-ППЭ ASW и CC-M. Обозначения те же, что и на рис. 6

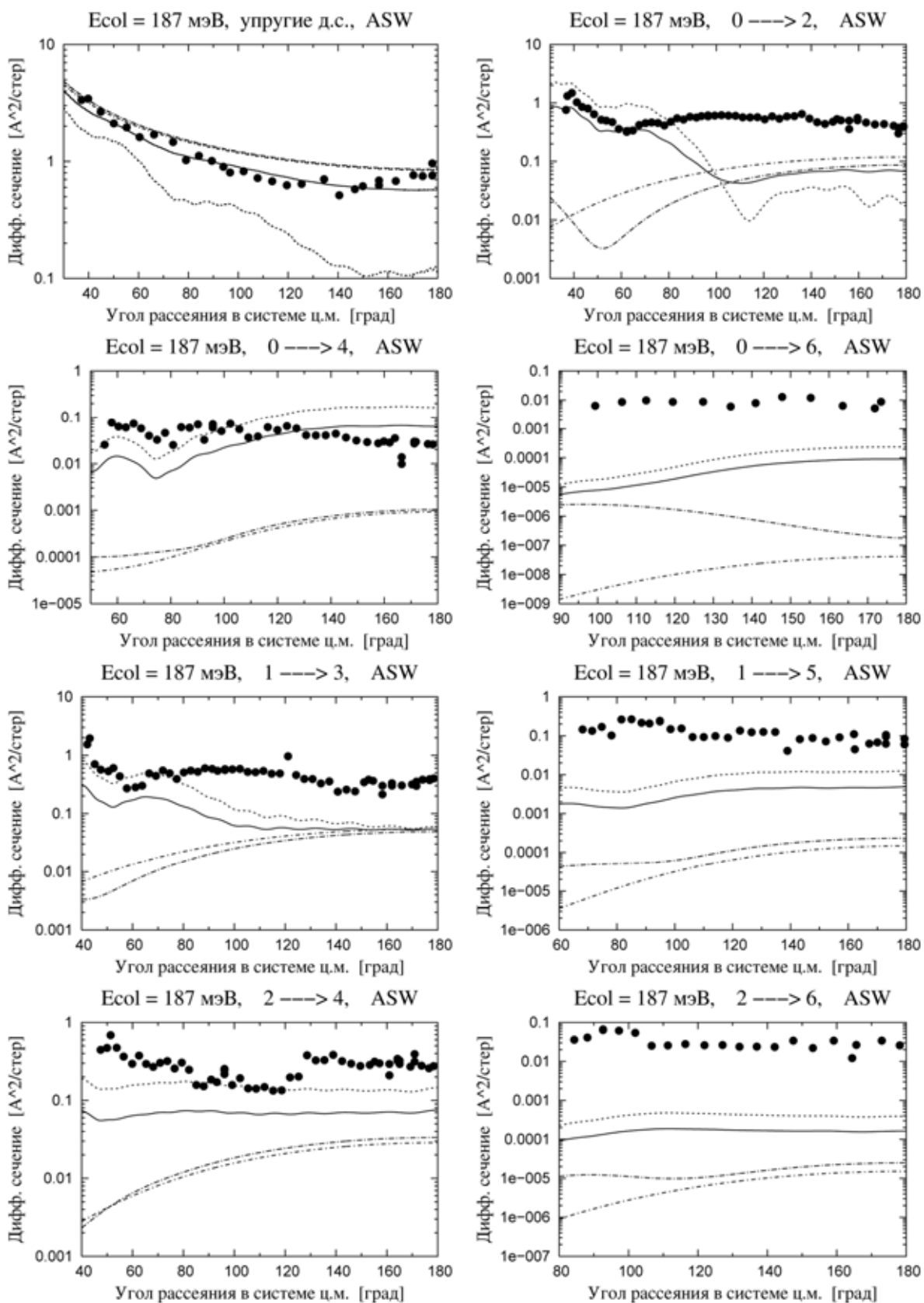


Рис. 8. Моделирование экспериментальных дифференциальных сечений при энергии столкновения 187 мэВ на адиабатических потенциалах $1^2A'$, $2^2A''$ и $2^2A'$, входящих в мульти-ППЭ ASW. Обозначения те же, что и на рис. 6

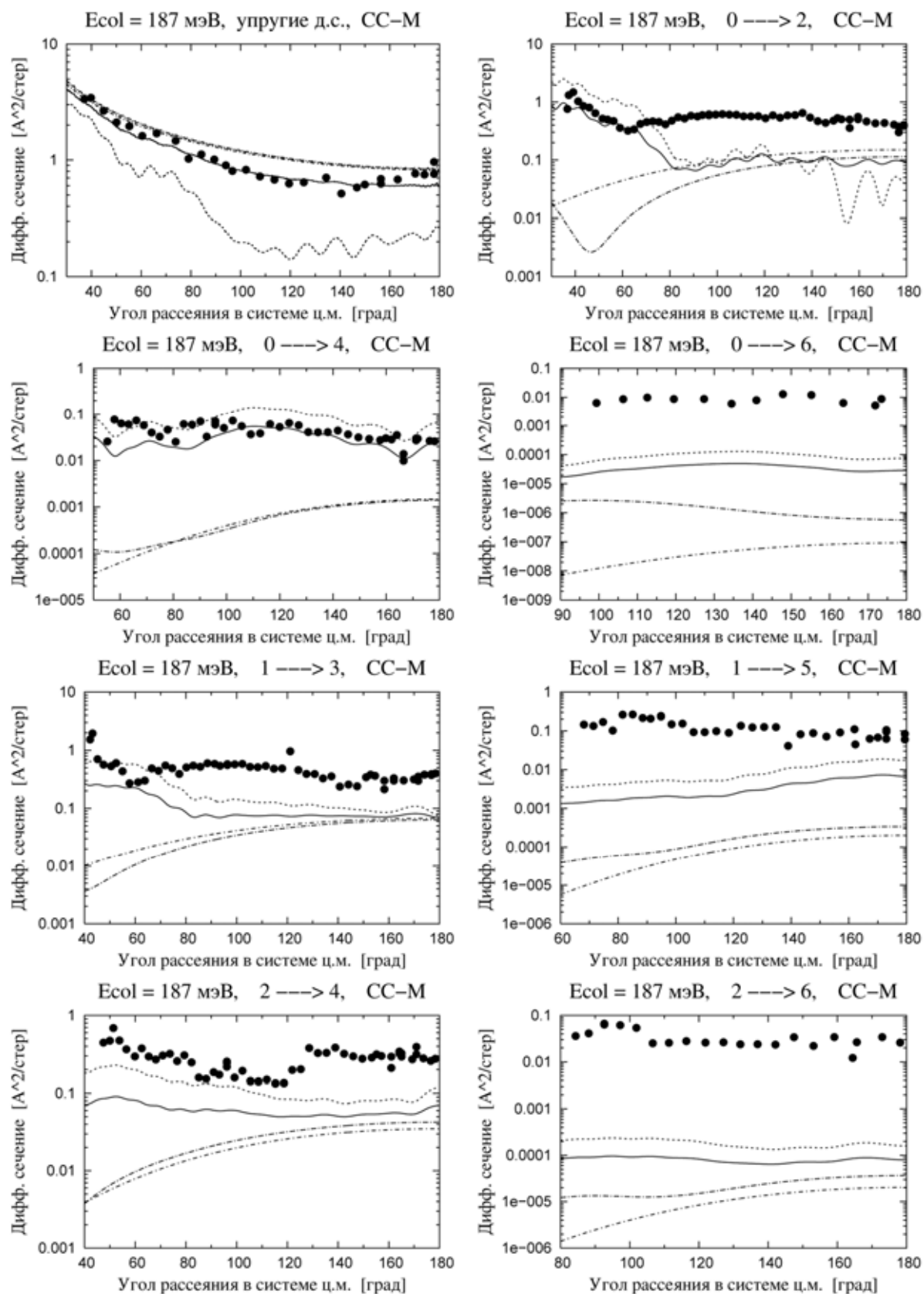


Рис. 9. Моделирование экспериментальных дифференциальных сечений при энергии столкновения 187 мэВ на адиабатических потенциалах $1^2A'$, $2^2A''$ и $2^2A'$, входящих в мульти-ППЭ СС-М. Обозначения те же, что и на рис. 6

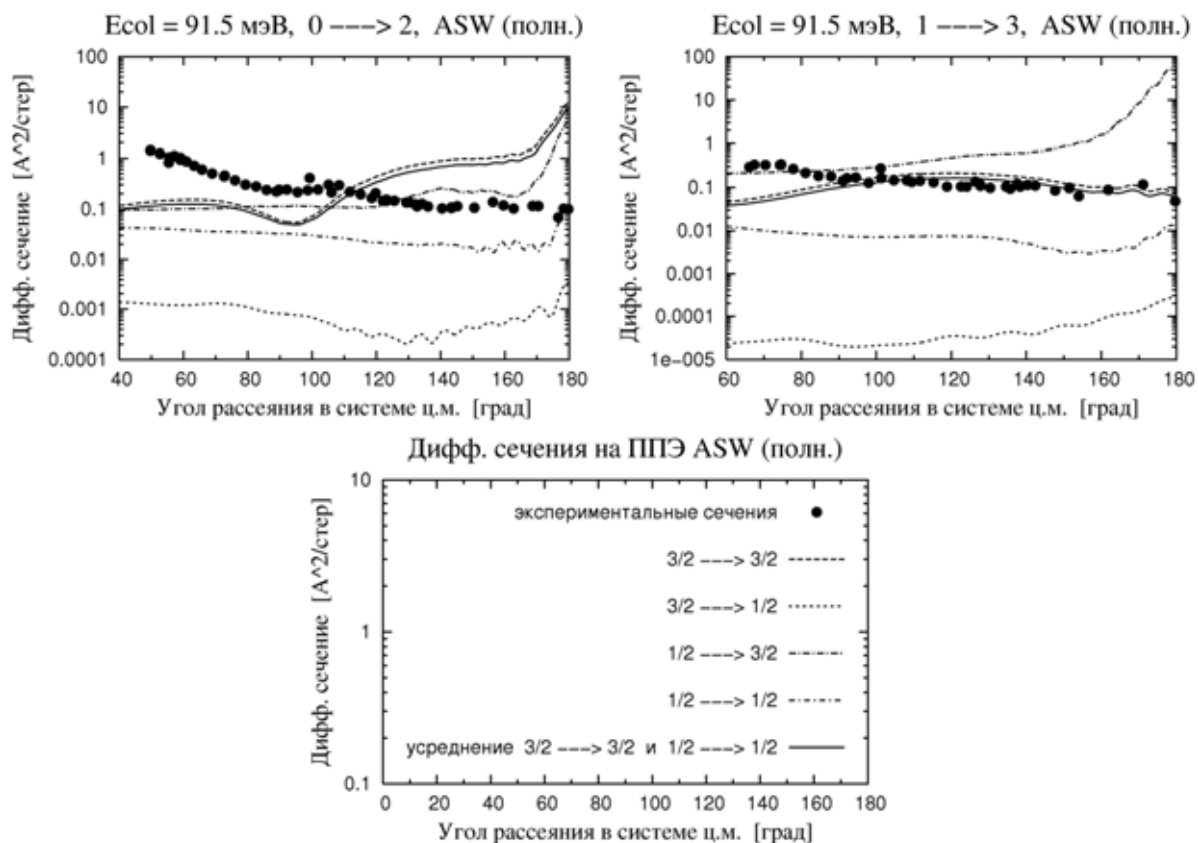


Рис. 10. Моделирование экспериментальных дифференциальных сечений при энергии столкновения 91 мэВ в рамках целостного, или “полного”, квантовомеханического расчета на мульти-ППЭ ASW

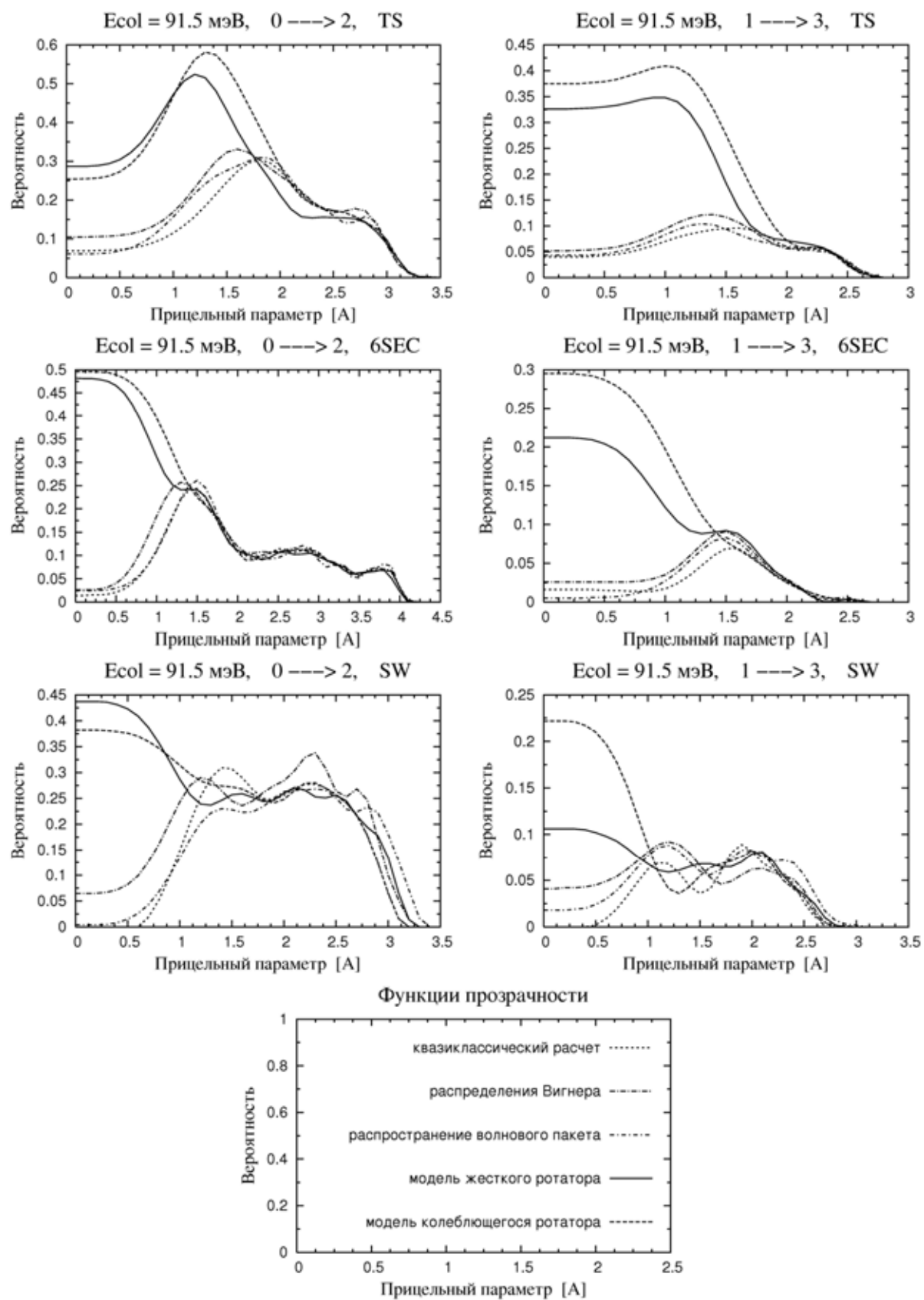


Рис. 11. Функции прозрачности вращательных переходов в молекуле дейтерия при энергии столкновения 91.5 мэВ (моделирование на ППЭ TS, 6SEC и SW)

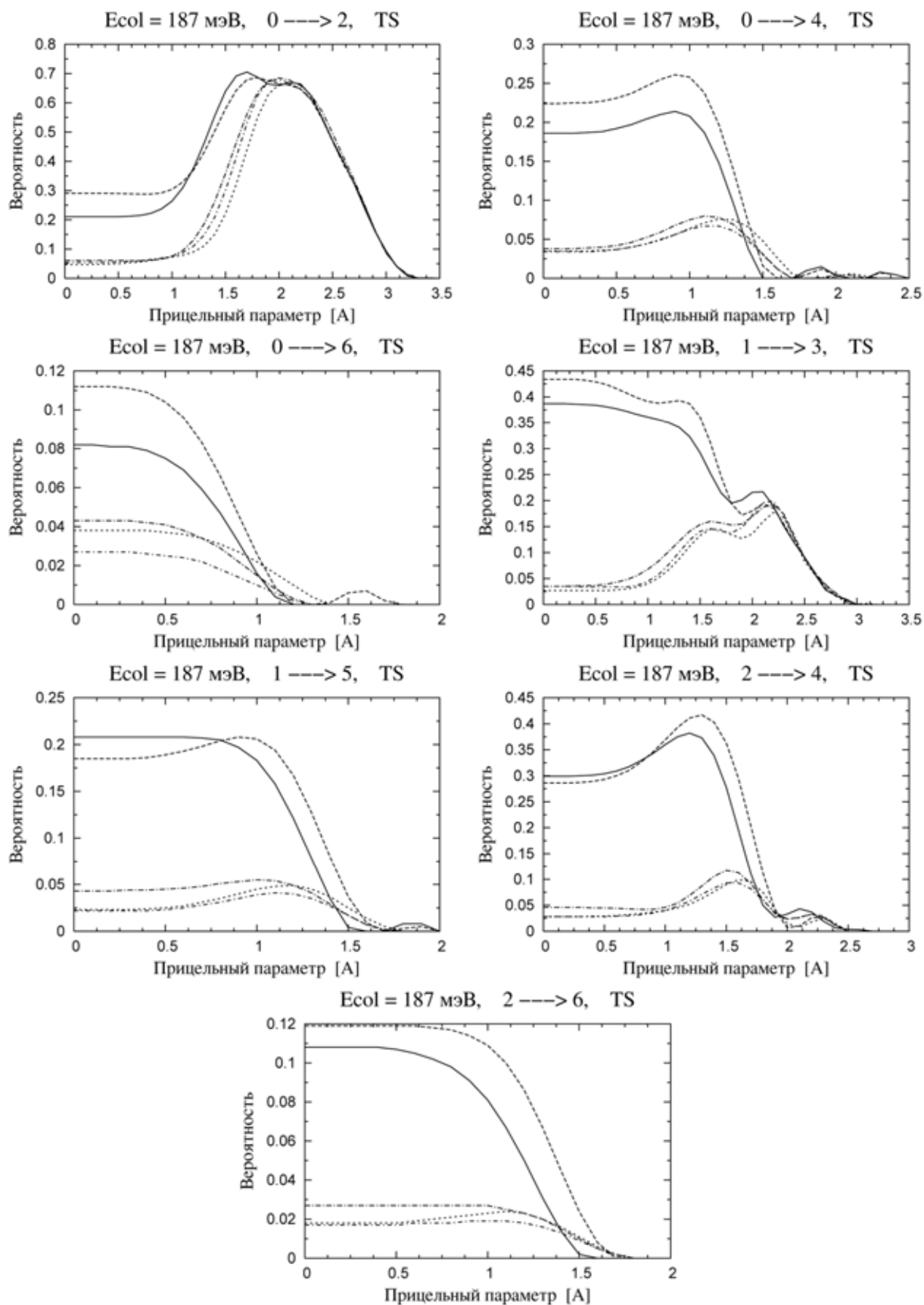


Рис. 12. Функции прозрачности вращательных переходов в молекуле дейтерия при энергии столкновения 187 мэВ (моделирование на ППЭ TS). Обозначения те же, что и на рис. 11

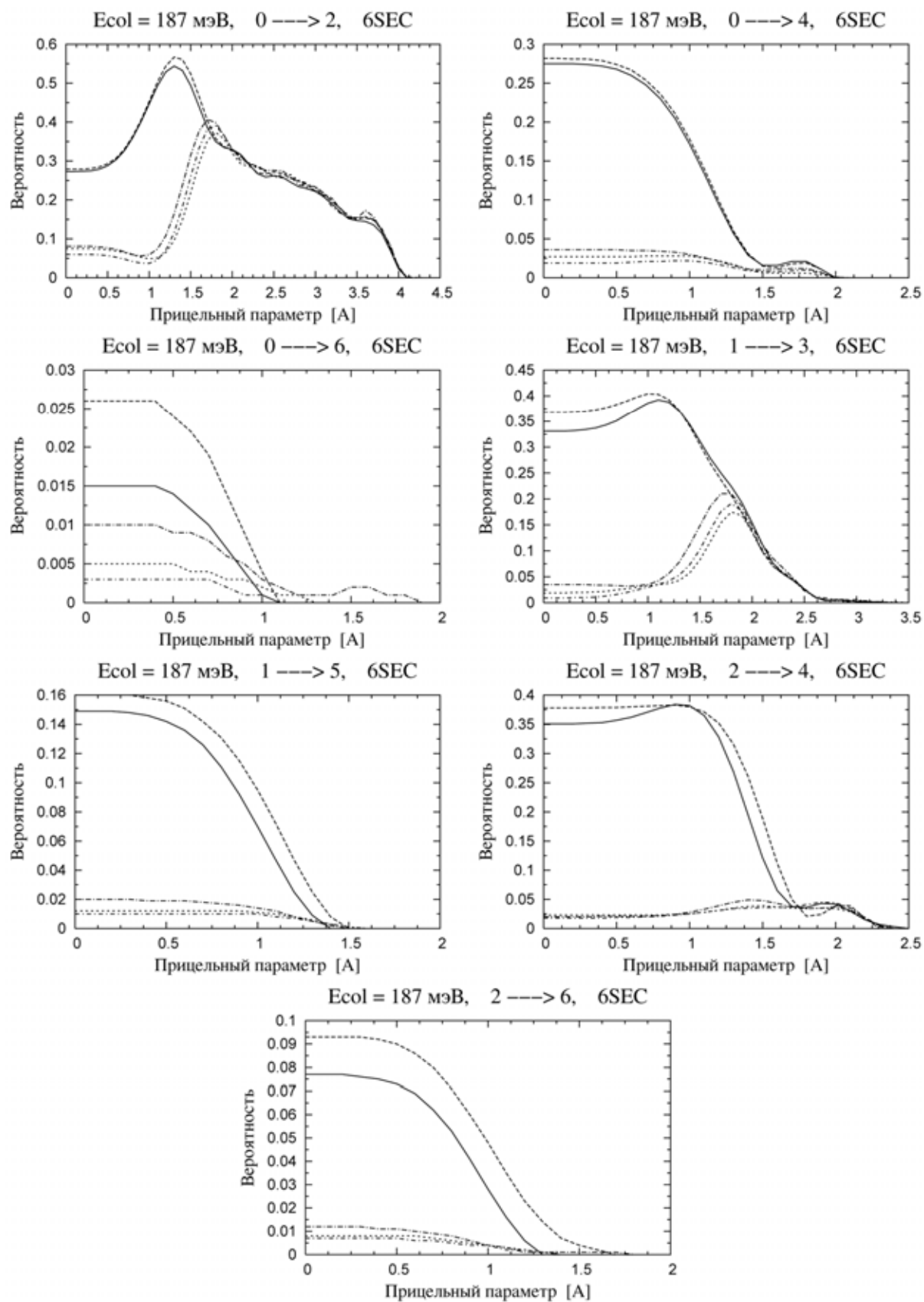


Рис. 13. Функции прозрачности вращательных переходов в молекуле дейтерия при энергии столкновения 187 мэВ (моделирование на ППЭ 6SEC). Обозначения те же, что и на рис. 11

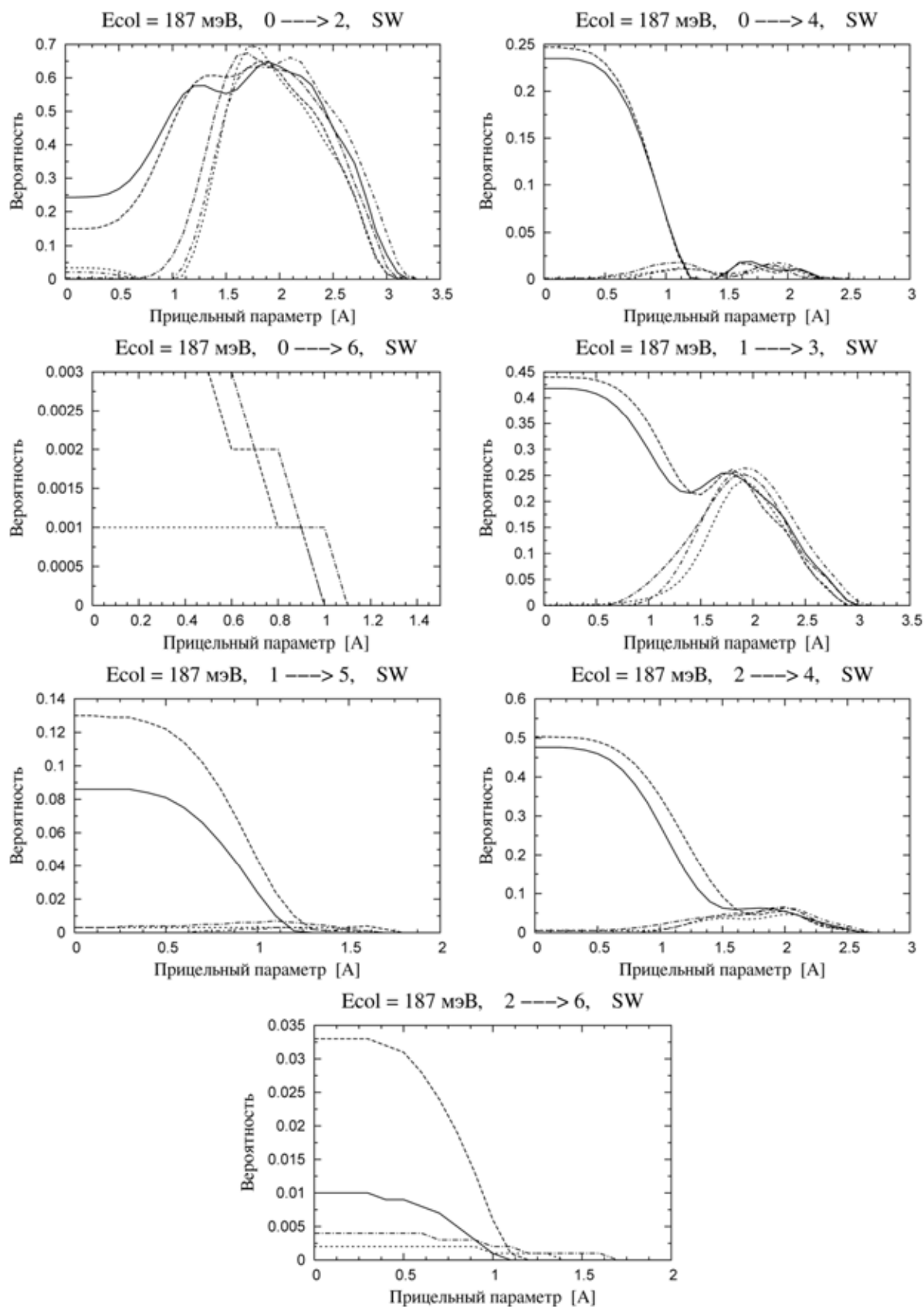


Рис. 14. Функции прозрачности вращательных переходов в молекуле дейтерия при энергии столкновения 187 мэВ (моделирование на ППЭ SW). Обозначения те же, что и на рис. 11

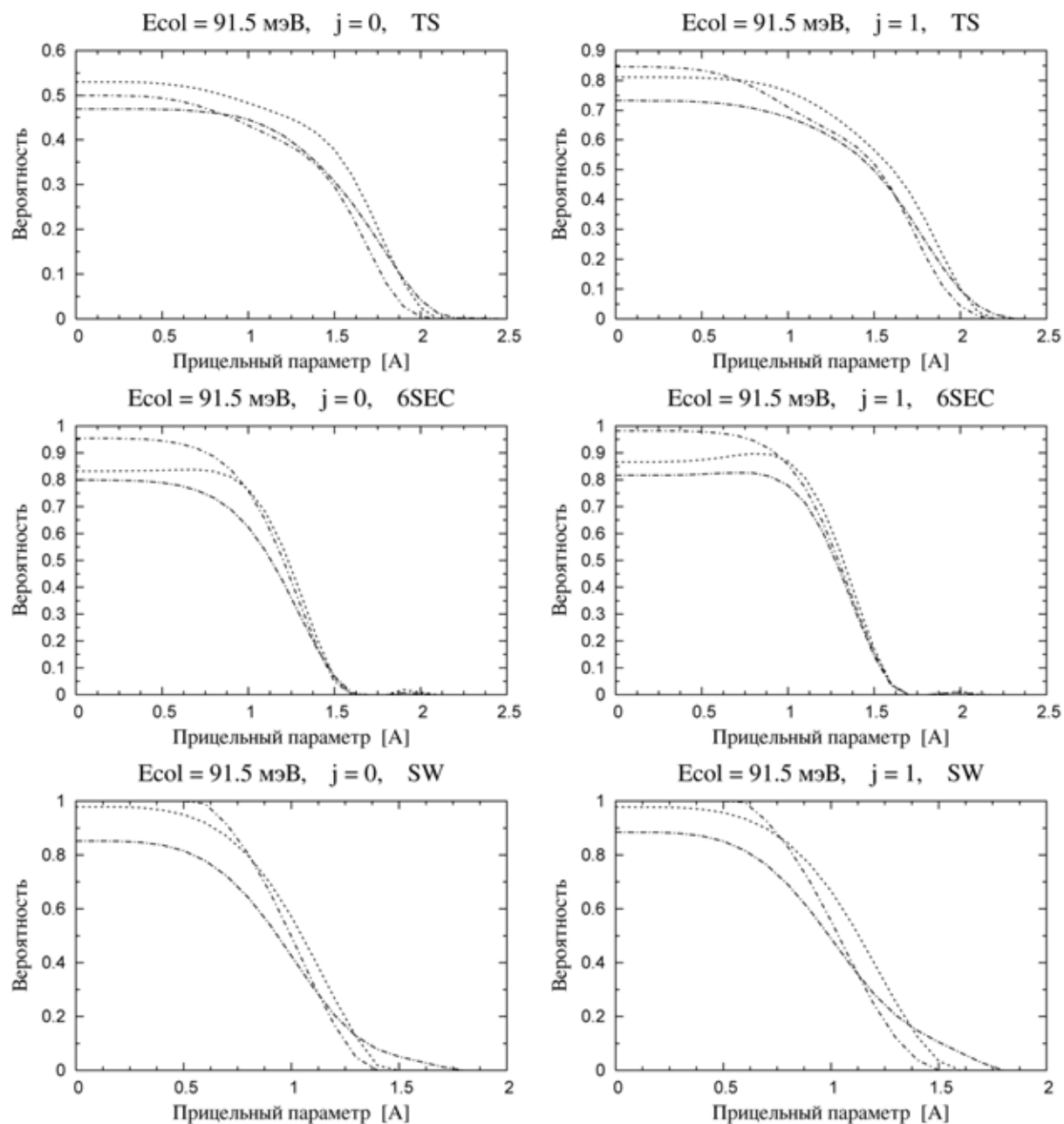


Рис. 15. Функции прозрачности химической реакции $F + D_2(j) \rightarrow D + DF$ при энергии столкновения 91.5 мэВ (моделирование на ППЭ TS, 6SEC и SW). Обозначения те же, что и на рис. 11

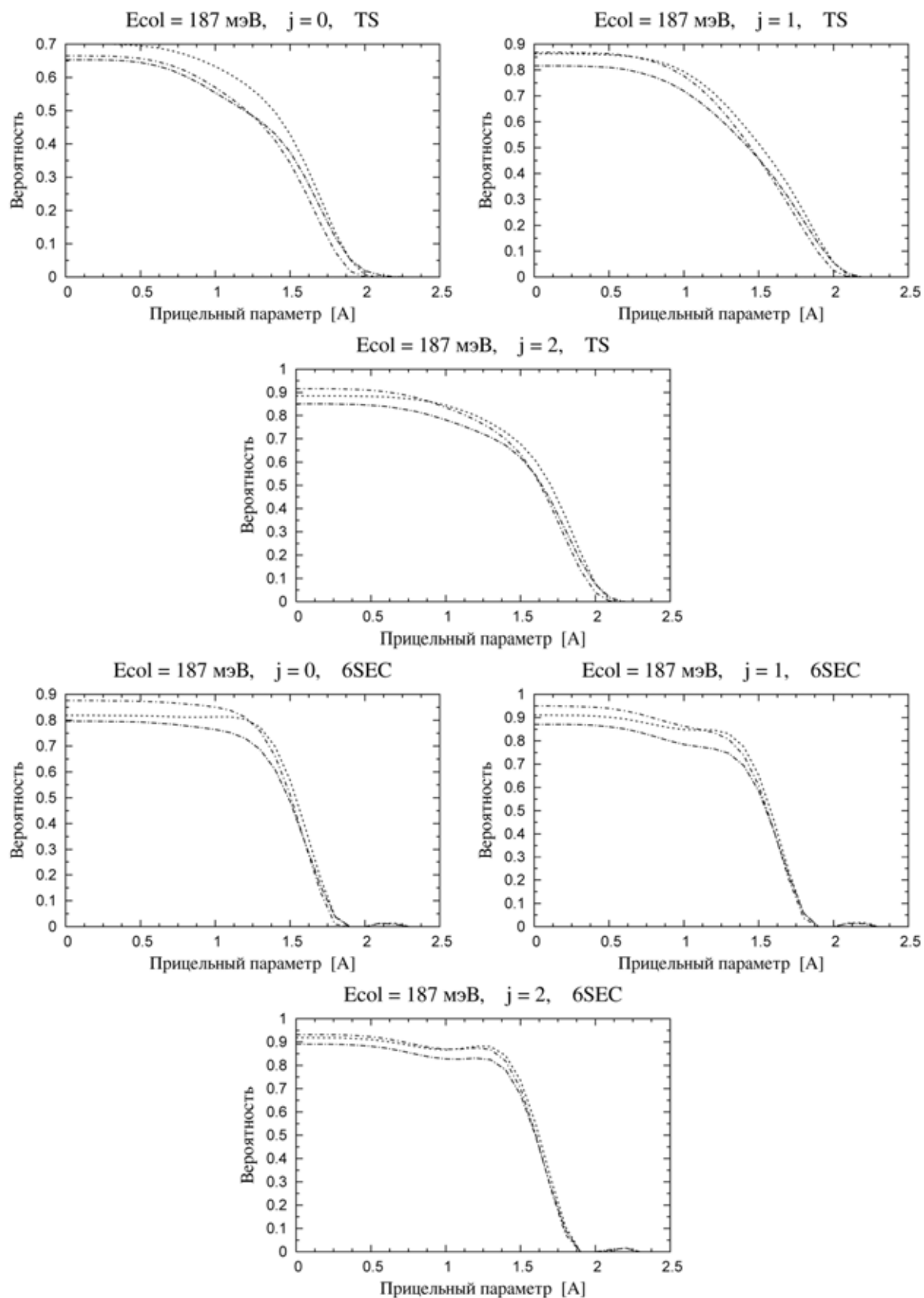


Рис. 16. Функции прозрачности химической реакции $F + D_2(j) \rightarrow D + DF$ при энергии столкновения 187 мэВ (моделирование на ППЭ TS и 6SEC). Обозначения те же, что и на рис. 11

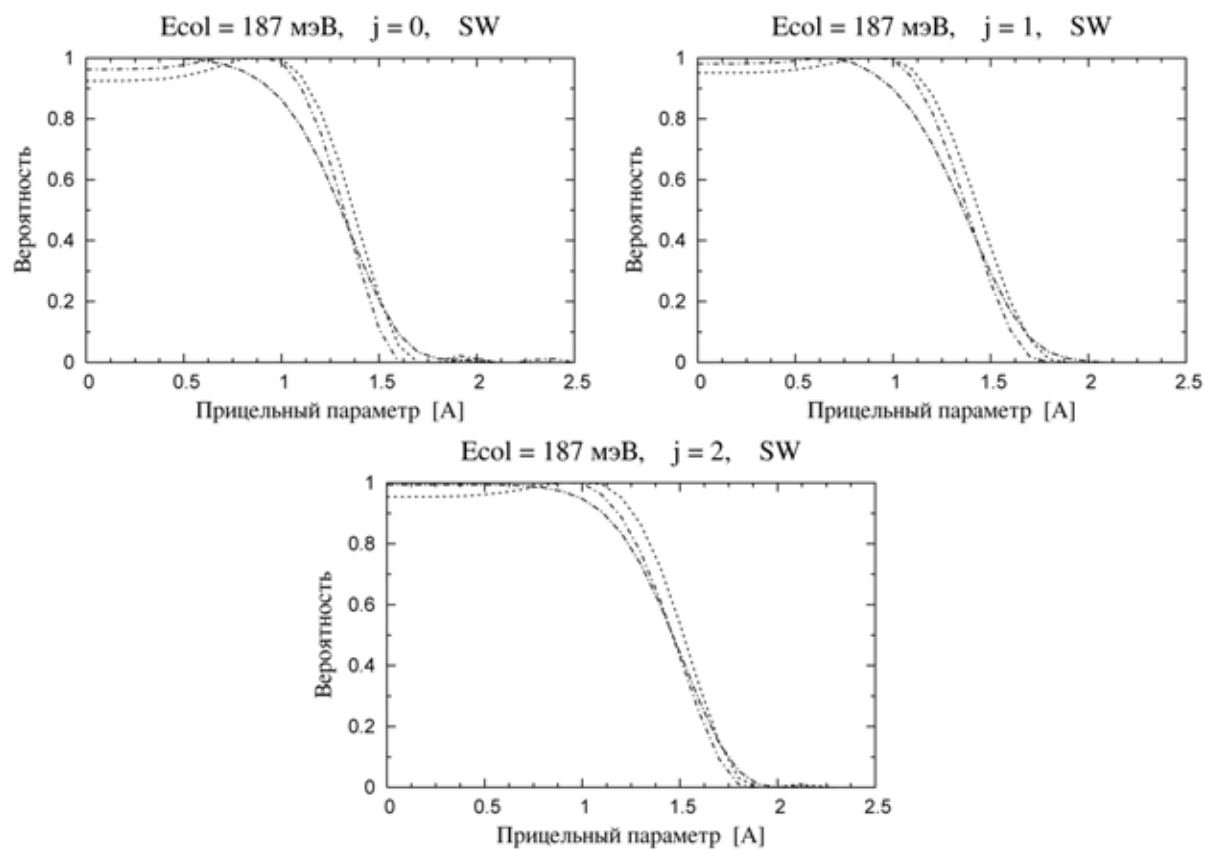


Рис. 17. Функции прозрачности химической реакции $F + D_2(j) \rightarrow D + DF$ при энергии столкновения 187 мэВ (моделирование на ППЭ SW). Обозначения те же, что и на рис. 11