

СТАТИСТИКА ДВУХАТОМНЫХ КЛАСТЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ТРОЙНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ В ОДНОАТОМНОМ ГАЗЕ

С. Е. Ким^{а*}, Е. Н. Попов^{б**}

^а Университет ИТМО, научно-образовательный центр математики,
факультет систем управления и робототехники
197101, Санкт-Петербург, Россия

^б Университет ИТМО, научно-образовательный центр математики,
научно-образовательный центр фотоники и оптоинформатики
197101, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 17 марта 2025 г.,
после переработки 17 марта 2025 г.
Принята к публикации 27 марта 2025 г.

Численно смоделированы трехатомные столкновения внутри ячейки с однокомпонентным горячим газом. Каждое столкновение описывается законами классической механики, в которых атомы движутся под действием сил Ван дер Ваальса. Симуляция динамики во время таких столкновений позволила пронаблюдать процесс формирования устойчивых ван-дер-ваальсовых кластеров, в которых пары атомов не разлетаются после столкновения, а совершают финитное движение. Такие события происходят редко, но регулярно. Слабая связь внутри кластера разрушается при следующем столкновении. Многократно моделируя тройное столкновение со случайными скоростями и координатами, мы собрали статистику случаев, при которых формируется двухатомный кластер. Затем на основе полученной статистики были построены гистограммы их кинематических параметров. Продemonстрировано, что в газе образуются два типа кластеров, которые отличаются характером относительного движения. Также была оценена концентрация устойчивых ван-дер-ваальсовых кластеров в газе при температуре 304 К и давлении 1 торр.

DOI: 10.31857/S0044451025060021

1. ВВЕДЕНИЕ

Предметом нашего исследования является неравновесный процесс перераспределения кинетической энергии при трехатомных столкновениях между медленными атомами в газовых ячейках. На основе газовых ячеек предложены различные схемы чувствительных сенсоров для магнитометров [1, 2] и стандартов частоты [3, 4]. Столкновения между атомами газа приводят к релаксационным процессам, ухудшающим характеристики приборов, но при этом они осуществляют перенос свойств от атомов одного сорта к другому и могут быть необходимым звеном для наблюдения некоторых эффектов. Примером, является спин-обменное

взаимодействие между атомами газа. Оно было теоретически обосновано в работах Халпера и Валкера [5–7]. Также ранее проводились эксперименты для определения скорости спин-обменного взаимодействия между разными сортами атомов [8–10]. Особенность спин-обменного взаимодействия в газах состоит в том, что вероятность передачи спинового состояния от одного атома к другому пропорциональна квадрату времени их сближения на дистанцию магнитно-дипольного взаимодействия. Время столкновения между двумя атомами газа почти всегда слишком мало для того, чтобы проекции атомных спинов поменяли знак. Тем не менее процесс спин-обмена происходит и объясняется существованием квазистойчивых кластеров, в которых атомы удерживаются ван-дер-ваальсовыми силами. Если принять, что такой кластер распадается при первом же столкновении с другим атомом, то время спин-обменного взаимодействия внутри пары можно оценить как среднее

* E-mail: codeilece@gmail.com

** E-mail: enp-tion@yandex.ru

время свободного пролета, которое на несколько порядков больше времени двухатомного столкновения (10^{-9} с/ 10^{-13} с, оценки приведены для ксенона под давлением 1 торр при температуре 100°C). Поэтому именно в таких атомных кластерах спин передается от атомов одного сорта атомам другого. В нашей задаче мы будем предполагать, что в условиях низкого давления кластеры из трех и больше атомов образуются достаточно редко, и мы их не учитываем. Таким образом, при исследовании феномена спин-обменного взаимодействия между поляризованными атомами внутри горячего газа возникает важная задача молекулярной динамики: анализ распределения кинематических характеристик долгоживущих атомных пар на основе классической механики. Мы предлагаем решение этой проблемы. Важно, что в данной работе мы исследуем не сам эффект спин-обмена при столкновениях, а только механизм формирования атомных пар, в которых они происходят, т.е. решается задача о молекулярном движении внутри горячего ансамбля, а не задача динамики состояния молекул при их взаимодействии между собой.

Наиболее распространенным методом решения подобных задач молекулярной динамики является использование интеграла столкновений и уравнений молекулярно-кинетической теории [11–13]. Кроме того, мы будем рассматривать только тройные столкновения, так как в отсутствие химической реакции два свободно летящих атома не могут перейти в состояние связанной пары без внешнего воздействия. Влияние тройных столкновений на распределение кинематических характеристик молекул также исследовалось ранее [14–19]. Однако в предыдущих работах не рассматривалась статистика специальных случаев столкновений между медленными атомами, в результате которых происходит захват. В общем числе доля таких столкновений мала и слабо влияет на статистику кинетических параметров молекул всего газа. Однако статистика атомов, которые оказались в условиях финитного движения, существенно отличается от таковой для остальных атомов. Кроме того, она зависит от решения задачи трех тел, поэтому не может быть предсказана с помощью неких равновесных уравнений.

Для решения поставленной нами задачи было проведено математическое моделирование многочастичного горячего ансамбля, в котором скорости атомов, удаленных друг от друга дальше радиуса действия ван-дер-ваальсовых сил, подчиняются распределению Максвелла. Моделируя ван-дер-ваальсовы силы с помощью центрального потенци-

ала Леннарда-Джонса [20, 21], мы многократно решаем задачу классической механики и непосредственно наблюдаем за процессом перераспределения кинетической энергии в ходе взаимодействия атомных троек. Небольшая часть подобных «тройных» столкновений приводит к образованию двухатомных кластеров, в которой центробежная сила слаба для разрыва ван-дер-ваальсовой связи. Одновременно с процессом формирования связи от пары удаляется третий атом, который «крадет» избыток кинетической энергии. Далее мы собираем данные о внутреннем движении атомов в образовавшихся парах, чтобы впоследствии их можно было использовать при детальном изучении свойств спин-обменного взаимодействия в рамках микроскопического подхода.

Главной сложностью при решении поставленной задачи о сборе статистики ван-дер-ваальсовых пар было определение диапазона начальных кинематических характеристик сталкивающихся атомных троек. Для получения актуальных данных требуется, чтобы, с одной стороны, было учтено распределение Максвелла по скоростям, пока сближающиеся атомы были вне действия сил притяжения, а с другой стороны, были учтены все возможные случаи, при которых происходит формирование кластера. Другой сложностью была разработка численного метода решения задачи трех тел, взаимодействие между которыми зависит от расстояния между атомами с показателями степени -6 и -12 . Этот фактор приводит к локальному нарушению законов сохранения при использовании явных численных методов в областях с высоким градиентом потенциала. Вместе с тем, неявные методы потребуют аппроксимации полинома 12-й степени на каждом шаге по времени, которая велика по затратам вычислительных ресурсов. Далее мы кратко охарактеризуем выбранный для моделирования тройного столкновения численный метод.

2. ВВЕДЕННЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Статья содержит много обозначений кинематических характеристик и параметров взаимодействия, поэтому мы собрали их в единой главе, чтобы было проще ориентироваться. Кроме того, на рис. 1 и 2 приведены схемы расположения атомов при двойном и тройном столкновениях.

Множество кинематических характеристик атомов обозначается буквой ξ , в него входят координаты атомов $\mathbf{r}_k = \{x_k, y_k, z_k\}$, а также их скоро-

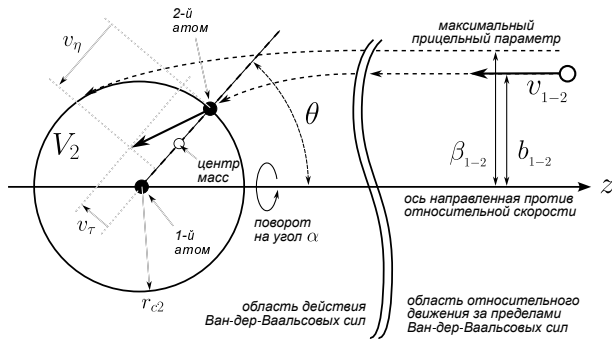


Рис. 1. Схема столкновения между двумя атомами. Черными кружками отмечены местоположения атомов в момент начала столкновения, белым кружком отмечено местоположение второго атома задолго до его сближения с первым. Штриховыми линиями качественно показаны траектории движения

сти $\mathbf{v}_k = \{v_{x,k}, v_{y,k}, v_{z,k}\}$, где индекс $k = 1, 2, 3$ нумерует атом. Относительная скорость первых двух атомов на большом удалении обозначается $v_{1-2} = |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1|$, а прицельный параметр их сближения на большом удалении — b_{1-2} . Максимально возможный прицельный параметр двойного столкновения с учетом искажения траектории из-за притяжения атомов обозначен β_{1-2} . Скорость третьего атома относительно центра масс первых двух атомов обозначается $v_{12-3} = |\mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_c|$, где $\mathbf{v}_c = (m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2)/(m_1 + m_2)$. Прицельный параметр сближения центра масс первых двух атомов и третьего атома обозначается b_{12-3} . Приведенная масса двойного столкновения обозначена $\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2)$, а приведенная масса тройного столкновения — $\mathcal{M} = (m_1 + m_2)m_3/(m_1 + m_2 + m_3)$. Потенциальная энергия взаимодействия обозначена буквой U .

Расстояния, принятые как границы двойного и тройного столкновений, обозначены r_{c2} и r_{c3} . Области взаимодействия представляют собой шары с объемами $V_2 = \frac{4}{3}\pi r_{c2}^3$ и $V_3 = \frac{4}{3}\pi r_{c3}^3$. Угол θ вместе с радиусом r_{c2} характеризует относительную координату первых двух атомов в плоскости xz в начальный момент двойного столкновения.

При моделировании столкновения первых двух атомов система отсчета выбрана таким образом, что относительная скорость $\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$ направлена против оси z , а оба атома лежат в плоскости xz (см. рис. 1). В момент сближения вектор относительной скорости расположен в плоскости xz и характеризуется тангенциальной v_τ и нормальной v_η компонентами. При повороте на углы Эйлера α, β и γ оси совпадают с таковыми в системе координат тройного столкновения.

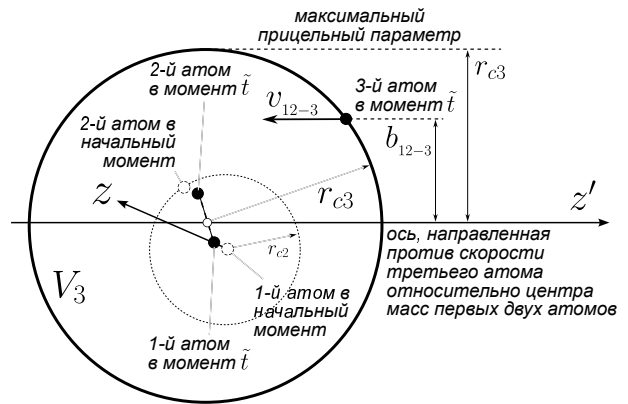


Рис. 2. Схема столкновения между тремя атомами. Черными кружками отмечены местоположения атомов в момент столкновения, когда третий атом оказывается на определенном расстоянии от центра масс первых двух, белым кружком отмечены местоположения первого и второго атомов в случайный момент на интервале времени сближения до прилета третьего атома

Пространство параметров двухатомных кластеров. Для демонстрации результата нами были выбраны несколько параметров, которые характеризуют двухатомные кластеры и позволяют наглядно представить их свойства.

1. Амплитуда разлета атомов внутри кластера за период движения T_{coll} от наименьшего удаления до наибольшего

$$W = \max\{r_{1-2}\} - \min\{r_{1-2}\}. \quad (1)$$

2. Среднее по времени расстояние между двумя атомами внутри устойчивого кластера

$$R = \frac{1}{T_{coll}} \int_0^{T_{coll}} r_{1-2}(t) dt. \quad (2)$$

3. Энергия кластера в системе его центра масс, в которой полный импульс равен нулю,

$$E = \frac{\mu v_{1-2}^2}{2} + U(r_{1-2}). \quad (3)$$

4. Момент импульса кластера

$$L = \mu r_{1-2} v_\tau. \quad (4)$$

Результатом исследования статистики являются гистограммы этих параметров, где в качестве исходных данных используется смоделированное множество устойчивых кластеров внутри газовой ячейки.

Пространство этих четырех параметров будем обозначать буквой Ω , набор параметров конкретного кластера — буквой $\omega = \{W, R, E, L\}$ а малую область этого пространства $\delta\Omega$.

3. БАЛАНСНОЕ УРАВНЕНИЕ

Для анализа статистики ван-дер-ваальсовых кластеров в объеме газа требуется записать балансное уравнение, в котором скорости синтеза и распада равны между собой. Причем эти скорости определены внутри малого объема $\delta\Omega$ пространства параметров Ω . Будем считать, что время жизни любой атомной пары, связанной ван-дер-ваальсовыми силами, совпадает со временем свободного пролета в газе, так как слабая связь разрывается при каждом жестком столкновении. Под жестким столкновением здесь имеется в виду сближение атомов на расстояние, равное суммарному радиусу электронных оболочек. Тогда скорость распада примерно равна произведению количества кластеров $n_{\delta\Omega}$ внутри объема $\delta\Omega$ и обратного времени свободного пролета τ . Скорость синтеза кластеров в объеме $\delta\Omega$ нельзя записать с помощью простого аналитического выражения, поскольку параметры кластера неявным образом связаны с начальными скоростями и координатами сталкивающихся атомов через их сложные траектории. Тем не менее будем считать, что скорость синтеза пропорциональна частоте двойных столкновений ν_2 , когда при каждом столкновении с некоторой вероятностью может произойти захват при участии третьего атома. Таким образом, балансное уравнение принимает вид

$$\frac{n_{\delta\Omega}}{\tau} = \nu_2 \int_{\delta\Omega} d\omega \int_{\Xi} d\xi [f_3(\xi) \chi(\xi, \omega)], \quad (5)$$

где Ξ — пространство всевозможных скоростей и координат, f_3 — плотность вероятности того, что столкновение первых двух атомов сопровождается прилетом третьего атома при их кинематических характеристиках ξ , функция χ принимает значение 1, если столкновение трех атомов с характеристиками ξ приводит к образованию двухатомного ван-дер-ваальсова кластера с параметрами ω , и принимает значение 0 в противном случае. С учетом того, что лишь малая часть двойных столкновений сопровождается взаимодействием с третьим атомом, функция плотности вероятности f_3 не является нормированной на единицу.

Интеграл в правой части балансного уравнения мы вычисляем по методу Монте-Карло, генерируя

выборку начальных кинематических характеристик тройного столкновения и отбирая из нее такие случаи, которые приводят к формированию связанной пары. Отбор осуществляется непосредственным моделированием динамики трех атомов с помощью численного метода, т. е. функция χ представляет собой сложный программный алгоритм.

4. КРИТЕРИЙ ТРОЙНОГО СТОЛКНОВЕНИЯ

Для решения балансного уравнения потребовалось разработать метод генерации выборки начальных кинематических характеристик трех атомов, отбросив при этом большое количество данных, при которых процесс захвата одного атома другим маловероятен. В качестве такого метода мы предлагаем использовать критерий тройного столкновения. Его суть заключается в искусственном ограничении объема взаимодействия двух атомов до прилета третьего атома и ограничении объема взаимодействия атомной пары с третьим атомом. Реализация тройного столкновения в газе обусловлена тем, что третий атом должен достаточно близко пролететь около первого и второго атомов, искажая тем самым их траектории. Итак, тройным столкновением мы будем называть такие акты попарного взаимодействия между тремя атомами в пределах ограниченного объема, для которых:

- 1) в качестве начального момента времени выбираем событие сближения двух атомов на расстоянии r_{c2} , на котором начинается их взаимодействие; тогда область взаимодействия представляет собой шар с объемом $V_2 = \frac{4}{3}\pi r_{c2}^3$;
- 2) расстояние r_{c2} выбирается таким образом, чтобы потенциал Леннарда-Джонса значительно влиял на дальнейшую траекторию движения внутри объема V_2 ; с другой стороны, потенциал не должен сильно искажать распределение скоростей двух сталкивающихся атомов в начальный момент времени, чтобы оценка частоты двойных столкновений оставалась правильной; кроме того, вероятность нахождения третьего атома в объеме взаимодействия V_2 между двумя атомами должна быть пренебрежимо мала;
- 3) если считать от начального момента, то в случайной точке на интервале времени нахождения двух атомов внутри объема их взаимодействия V_2 происходит событие, при котором третий атом приближается к центру масс первых

двух атомов на введенное расстояние $r_{c3} > r_{c2}$; тогда объем взаимодействия трех атомов представляет собой шар с объемом $V_3 = \frac{4}{3}\pi r_{c3}^3$;

- 4) расстояние r_{c3} выбирается таким образом, чтобы вероятность нахождения четвертого атома в объеме V_3 была пренебрежимо мала, а третий атом находился за пределами области взаимодействия с объемом V_2 с изолированным первым или вторым атомом.

Главное свойство введенного критерия состоит в том, что он сюръективно описывает все варианты взаимодействия трех сталкивающихся атомов, при которых гарантировано образуется связанный кластер. Если критерий не выполняется, то по закону сохранения энергии два атома в момент сближения не могут потерять энергию и оказаться запертыми в потенциальной яме. Еще важно подчеркнуть, что с увеличением объемов V_2 и V_3 вероятность пронаблюдать процесс захвата одного атома другим атомом в процессе одного столкновения уменьшается, так как возрастает объем возможных начальных состояний сталкивающихся атомов внутри конфигурационного пространства, а объем начальных состояний, которые приводят к образованию связанных пар, остается неизменным. Вместе с тем частота тройных столкновений возрастает с увеличением V_2 и V_3 , поэтому полученные в результате гистограммы для связанных пар не должны зависеть от параметров введенного критерия тройного столкновения.

5. ПЛОТНОСТЬ ВЕРОЯТНОСТИ И ГЕНЕРАТОР НАЧАЛЬНЫХ КИНЕМАТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТАЛКИВАЮЩИХСЯ АТОМОВ

Одной из наиболее сложных задач данного исследования являлась корректная запись формул для генератора начальных скоростей и координат сталкивающихся атомов. Так как в объеме V_1 силы Ван дер Ваальса оказывают влияние на траектории движения, то функция плотности вероятности для кинематических характеристик при двойном столкновении в модели отличается от хорошо известного распределения Максвелла. Кроме того, точка прилета второго атома на границу сферы радиуса r_{c2} с первым атомом в центре неявно зависит от вектора скорости относительного движения и прицельного параметра. Эта связь накладывает дополнительные условия на генератор. Подробное изложение формул, реализующих генератор, приведено ниже.

Поскольку согласно введенному критерию третий атом в момент прилета находится за пределами шара с объемом V_1 , в центре которого расположен первый или второй атом, то относительное движение первых двух атомов и приближение третьего атома происходят независимо. Значит, функция плотности вероятности f в балансном уравнении может быть разложена на произведение двух функций:

$$f(\xi) = f_2 f_3, \quad (6)$$

где f_2 — плотность вероятности кинематических характеристик первых двух атомов в системе их центра масс, а f_3 — плотность вероятности кинематических характеристик третьего атома и центра масс первых двух атомов в системе центра масс тройного столкновения. Важно, что f_3 также зависит от характеристик относительного движения первых двух атомов, но эта зависимость заключена только в ее нормирующем множителе. Координаты и скорости центра масс трех атомов при столкновении не влияют на вероятности относительного движения, полученные в системе этого же центра масс, поэтому в функцию f они не включены.

5.1. Столкновение двух атомов

Найдем сначала функцию плотности вероятности $\tilde{f}_2$ без учета взаимодействия между атомами. А потом модифицируем ее до функции f_2 , в которой взаимодействие учтено. Так как газ изотропен и система из двух сталкивающихся атомов аксиально симметрична, можно утверждать, что функция плотности вероятности не зависит от направления относительной скорости атомов и угла поворота вокруг оси, направленной вдоль вектора этой относительной скорости. Тогда вместо пяти кинематических характеристик в системе центра масс парное столкновение можно описывать только двумя: модулем относительной скорости и прицельным параметром.

Плотность вероятности $\tilde{f}_2$ в сферической системе координат, у которой ось z направлена вдоль вектора относительной скорости, а начальная точка совпадает с центром масс, имеет вид

$$\tilde{f}_2(v_{1-2}, b_{1-2}) dv_{1-2} db_{1-2} = dP_1 dP_2, \quad (7)$$

где dP_1 — вероятность того, что относительная скорость пары атомов лежит в малом интервале $(v_{1-2}, v_{1-2} + dv_{1-2})$, а dP_2 — вероятность того, что атомы приблизятся на условное расстояние столкновения за малое время δt с прицельным параметром в интервале $(b_{1-2}, b_{1-2} + db_{1-2})$. Вероятность

dP_1 определяется распределением Максвелла, а вероятность dP_2 равна среднему количеству атомов в объеме dV_{1-2} , который заполняет кольцо с радиусом b_{1-2} при сближении атомов за время δt :

$$dP_1 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\mu}{3kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{2\mu v_{1-2}^2}{3kT} \right\} v_{1-2}^2 dv_{1-2}, \quad (8)$$

$$dP_2 = n dV_{1-2} = n (2\pi b_{1-2} db_{1-2}) (v_{1-2} \delta t), \quad (9)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура, n — концентрация атомов. Варьируя время δt , нормируем вероятности в произведении (7) на единицу и получаем функцию плотности вероятности столкновения пока без учета взаимодействия между атомами:

$$\tilde{f}_2(v_{1-2}, b_{1-2}) = B(b_{1-2}, r_{c2}) F(v_{1-2}, \mu), \quad (10)$$

$$B(b, b_{max}) = 2b/b_{max}^2, \quad (11)$$

$$F(v, m) = 2 \left(\frac{2m}{3kT} \right)^2 \exp \left\{ -\frac{2mv^2}{3kT} \right\} v^3, \quad (12)$$

где максимальный прицельный параметр b_{max} совпадает с радиусом двойного столкновения r_{c2} .

Первая часть генератора реализована для функции f_2 , которая учитывает искажение скорости и координаты атома на поверхности сферы радиуса r_{c2} из-за взаимодействия между ними. Кроме того, максимально возможный прицельный параметр монотонно растет при уменьшении относительной скорости. Эти поправки являются актуальными для нашей задачи, так как траектория медленных атомов искажается особенно сильно и именно они чаще всего обуславливают формирование связанной пары.

Для учета искажения были предприняты следующие шаги:

- 1) на основе функции плотности вероятности $F(v_{1-2}, \mu)$ реализован генератор случайного значения относительной скорости при бесконечном удалении атомов в начальный момент времени;
- 2) для фиксированной скорости, которая является результатом первого шага, найдена аналитическая формула для максимального прицельного параметра β_{1-2} на бесконечности, при котором атомы еще могут приблизиться на расстояние r_{c2} , а площадь круга с радиусом β_{1-2} принята в качестве статистического веса каждого двойного столкновения:

$$p_2 \propto b_{1-2}^2, \quad (13)$$

нормировка весов на единицу происходит после генерации большой выборки;

- 3) на основе функции плотности вероятности $B(b_{1-2}, \beta_{1-2})$ реализован генератор случайного значения прицельного параметра при бесконечном удалении атомов друг от друга;
- 4) для фиксированных значений относительной скорости и прицельного параметра, которые являются результатами первого и третьего шагов, аналитически найдена точка на поверхности сферы радиуса r_{c2} с первым атомом в центре, в которую из бесконечности прилетает второй атом;
- 5) с помощью законов сохранения энергии и импульса найдена аналитическая формула для вектора относительной скорости атомов в момент столкновения, т. е. когда атомы находятся на расстоянии r_{c2} .

Максимальный прицельный параметр β_{1-2} на втором шаге может быть найден с помощью аналитического решения задачи двух тел в центральном потенциале Леннарда-Джонса с параметрами σ и ε для данной пары (его явный вид приведен ниже в формуле (26)):

$$\beta_{1-2} = \tilde{r} \sqrt{1 - \frac{U(\tilde{r})}{E}}, \quad (14)$$

$$\tilde{r} = \begin{cases} E \leq \mathcal{E} : & \sigma \left(\frac{4\varepsilon}{E} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{5E}{4\varepsilon}} \right) \right)^{\frac{1}{6}}, \\ E > \mathcal{E} : & r_{c2}, \end{cases} \quad (15)$$

$$E = \frac{\mu v_{1-2}^2}{2}, \quad \mathcal{E} = 8\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r_{c2}} \right)^6 - 20\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r_{c2}} \right)^{12}, \quad (16)$$

где E — полная энергия в системе центра масс, которая равна кинетической энергии при большом удалении атомов друг от друга.

Для вычисления относительных координат атомов в момент их сближения на расстояние r_{c2} была также решена задача двух тел при фиксированных относительной скорости v_{1-2} и прицельном параметре b_{1-2} на бесконечном удалении в начальный момент времени:

$$\theta = \int_0^{\sigma/r_{c2}} \frac{\beta_{1-2} d\rho}{\sqrt{\sigma^2 - \rho^2 \beta_{1-2}^2 - \sigma^2 4\varepsilon (\rho^{12} - \rho^6)/E}}, \quad (17)$$

угол θ показан на рис. 1.

На пятом шаге из-за влияния ван-дер-ваальсовых сил при приближении атомов на расстояние r_{c2} вектор относительной скорости изменит модуль и направление по сравнению с тем вектором, какой был сгенерирован на первом шаге. Новый вектор скорости проще всего найти с помощью законов сохранения энергии и момента импульса:

$$v_\tau = \frac{b_{1-2}}{r_{c2}} v_{1-2}, \quad (18)$$

$$v_\eta = \sqrt{\frac{E - U(r_{c2})}{\mu/2} - v_\tau^2}. \quad (19)$$

Генератор, построенный на основе приведенных выше формул, возвращает по запросу начальные параметры двухатомного столкновения: угол θ и компоненты вектора относительной скорости v_τ , v_η , причем они получены в системе центра масс с осью z , направленной вдоль относительной скорости за пределами ван-дер-ваальсовых сил. На выходе генератор осуществляет поворот вектора, проведенного из первого атома во второй, и вектора относительной скорости на углы Эйлера: поворот на произвольный угол α равномерно распределяет положение второго атома на окружности с радиусом $r_{c2} \cos \theta$ и центром на оси z , а углы β и γ задают случайное направление относительной скорости до столкновения. Это сделано для реализации изотропных свойств газа в объеме ячейки. Выборка сгенерированных кинематических характеристик вместе с весовым коэффициентом p_2 соответствует функции плотности вероятности f_2 . Потом они используются как фиксированные параметры при генерации кинематических характеристик трехатомного столкновения.

5.2. Вероятность тройного столкновения

Согласно критерию тройного столкновения третий атом может привести к формированию связанной пары, если приблизится на расстояние r_{c3} от центра масс первых двух атомов, которые после двойного столкновения еще не покинули область взаимодействия с объемом V_2 . Вероятность такого события можно найти по такому же правилу, как и для двухатомного столкновения (7), считая что происходит столкновение центра масс атомной пары с третьим атомом. Первые два атома внутри пары при этом имеют независимое относительное движение. Тогда для вывода функции f_3 следует снова воспользоваться формулами (8), (9), заменив в них относительную скорость v_{1-2} на v_{12-3} , прицельный

параметр b_{1-2} на b_{12-3} и приведенную массу μ на M . Также отметим, что расстояние r_{c3} выбрано достаточно большим для пренебрежения эффектом искажения относительной скорости и координаты на границе сферы с радиусом r_{c3} , который учитывался при двойном столкновении на границе сферы меньшего радиуса r_{c2} .

В отличие от функции f_2 , которая описывала двойное столкновение без дополнительных условий, функция f_3 имеет смысл условной плотности вероятности кинематических характеристик третьего атома относительно центра масс первых двух атомов, если при этом они находятся близко друг к другу. Поэтому в данном случае проще не нормировать f_3 на единицу, а присваивать всякому случаю тройного столкновения условный статистический вес p_3 . Напомним, что для нормировки f_2 использовалось малое время δt , которое было одинаковым при любых начальных кинематических характеристиках атомов. В случае столкновения центра масс первых двух атомов и третьего атома это время является хоть и малой, но конечной величиной, равной продолжительности двойного столкновения. Переобозначим его как t_{1-2} вместо δt . Важно, что величина t_{1-2} разная для каждого столкновения и определяется исключительно параметрами относительного движения первых двух атомов.

Теперь можем записать аналитический вид функции f_3 , не нормируя ее на единицу:

$$f_3(v_{12-3}, b_{12-3}) = p_3 B(b_{12-3}, r_{c3}) F(v_{12-3}, M), \quad (20)$$

$$p_3 = n r_{c3}^2 \sqrt{\frac{6\pi kT}{M}} t_{1-2}. \quad (21)$$

Заметим, что максимальный прицельный параметр в функции B совпадает с расстоянием r_{c3} и не меняется из-за слабого искажения траектории третьего атома за пределами действия ван-дер-ваальсовых сил.

Для вычисления длительности двойного столкновения t_{1-2} была аналитически решена задача движения первых двух атомов с фиксированными кинематическими характеристиками, случайное распределение которых определяется функцией плотности вероятности f_2 . Учитывая, что движение в поле центральных сил симметрично относительно момента максимального сближения, найдем время до максимального сближения атомов и затем удвоим его:

$$r_{min} = \min_r \left\{ \frac{2E}{\mu} - \frac{L^2}{\mu^2 r^2} - \frac{2U(r)}{\mu} \right\}, \quad (22)$$

$$t_{1-2} = 2 \int_{r_{min}}^{r_{c2}} \frac{\mu dr}{\sqrt{2E\mu - \frac{L^2}{r^2} - 2\mu U(r)}}, \quad (23)$$

где r_{min} — минимальное расстояние, на которое сближаются атомы в процессе взаимодействия. Напомним, что полная энергия в системе центра масс E и момент импульса L для атомной пары являются функциями относительной скорости v_{1-2} и прицельного параметра b_{1-2} на бесконечном удалении атомов и остаются постоянными.

5.3. Генератор выборки начальных кинематических характеристик

Функция плотности вероятности $f(\xi)$, которая определена в формуле (6), теперь может быть представлена в виде генератора — черного ящика, который по запросу возвращает все кинематические характеристики трех атомов при столкновении.

Генератор состоит из двух последовательных операций, связанных между собой. Во время первой операции формируются начальные кинематические характеристики первых двух атомов при их двойном столкновении, а во время второй операции формируются начальные кинематические характеристики центра масс первых двух атомов и третьего атома при тройном столкновении. Обе операции основаны на функциях F и B , генерирующих случайное значение относительной скорости и прицельного параметра. Они нормированы на единицу и определены в формулах (11), (12). При этом первая операция имеет модификатор относительной скорости и координаты, который описан ранее. Каждому набору значений кинематических характеристик ξ , который получается в результате однократного вызова генератора, присваивается статистический вес, равный произведению вероятностей $p_2 p_3$. Эти вероятности определены в формулах (13) и (21).

Кроме кинематических характеристик генератор возвращает момент времени прилета третьего атома на поверхность сферы, которая ограничивает объемом V_3 . Обозначим его символом $\tilde{t}$. Поскольку относительное движение первых двух атомов происходит независимо от движения их центра масс, значение $\tilde{t}$ выбирается согласно случайному распределению на интервале $[0, t_{1-2}]$ (см. пункт 3 в критерии тройного столкновения). Напомним, что время t_{1-2} является индивидуальным для каждого случая столкновения.

Генератор позволяет собрать выборку начальных кинематических характеристик трех сталкивающихся атомов, с помощью которой затем можно

численно смоделировать движение во время столкновения, сделать вывод о формировании (или не формировании) ван-дер-ваальсовой пары и использовать впоследствии полученные расчеты для вычисления интеграла в правой части балансного уравнения (5) методом Монте-Карло.

6. МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА ДОЛГОЖИВУЩИХ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ ПАР В ГОРЯЧЕМ ГАЗЕ

Следствием реализации двух этапов работы генератора и их корректного соединения между собой явилась возможность многократного генерирования начальных кинематических характеристик тройного столкновения. Как мы полагаем, репрезентативная выборка из генеральной совокупности актов тройного столкновения практически полностью покрывает множество случаев формирования устойчивой ван-дер-ваальсовой пары во время межатомного взаимодействия. Обозначим эту выборку символом $\mathcal{A}$. Условие сформировавшейся устойчивой ван-дер-ваальсовой пары на выходе выделяет специальное подмножество $\mathcal{B} \subset \mathcal{A}$. Оно позволяет определить функцию χ внутри балансного уравнения (5) и затем проанализировать статистику по кинематическим характеристикам ω этих пар. Отношение объема множества $\mathcal{B}$ к объему генеральной совокупности $\mathcal{A}$ в фазовом пространстве трех сталкивающихся частиц стремится к доле начальных условий, при которых сформировалась пара.

6.1. Моделирование тройного столкновения

Для каждого набора начальных кинематических характеристик ξ из множества $\mathcal{A}$ была численно решена задача движения трех тел на основе второго закона Ньютона, в котором потенциальная энергия $\mathcal{U}$ представляет собой сумму энергий взаимодействия между тремя парами частиц, 1–2, 1–3 и 2–3:

$$\dot{v}_{k,\chi} = -\frac{1}{m_k} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \chi_k}, \quad (24)$$

$$k \in \{1, 2, 3\}, \quad \chi \in \{x, y, z\}. \quad (25)$$

Энергия взаимодействия каждой пары обусловлена ван-дер-ваальсовыми силами и определяется потенциалом Леннарда-Джонса:

$$U(r) = 4\varepsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right) \quad (26)$$

$$\sigma = \sqrt{\sigma_k \sigma_{k'}}, \quad \varepsilon = \sqrt{\varepsilon_k \varepsilon_{k'}}, \quad k, k' \in \{1, 2, 3\}, \quad (27)$$

где σ_k и ε_k — параметры потенциала, известные для каждой частицы, а r — расстояние между частицами взаимодействующей пары.

На интервале времени от $t = 0$ до $t = \tilde{t}$ задача решалась аналитически для первых двух атомов, а после появления третьего атома в момент времени $t = \tilde{t}$ задача решалась численно. Построенные траектории для каждого случая столкновения трех атомов позволяли сделать вывод о том, образовалась ли устойчивая атомная пара или нет.

Необходимая длительность процесса моделирования была оценена как интервал времени, за который хотя бы один из атомов удалится от ближайшего к нему атома на расстояние $2r_{c3}$. Коэффициент 2 взят для того, чтобы улетевший атом гарантированно не влиял своим электрическим полем на притяжение внутри устойчивой ван-дер-ваальсовой пары, если она сформировалась.

Таким образом, в момент времени, который принят за верхнюю границу моделирования тройной столкновения, происходит проверка атомных пар 1–2, 2–3 и 1–3 на появление устойчивой ван-дер-ваальсовой связи между ними. Мы считаем, что ван-дер-ваальсова пара устойчива, если относительные координаты и скорости атомов в последний момент времени моделирования приводят к финитному движению в отсутствие внешних сил (в том числе третьего атома). Математически финитность движения двух тел в центральном потенциале проверяется с помощью критерия

$$\exists r_M, r_M > r_H : \frac{L^2}{\mu^2 r_M^2} + \frac{2U(r_M)}{\mu} - \frac{2E}{\mu} = 0, \quad (28)$$

где r_M — максимальное расстояние, на которое способны разлететься атомы, r_H — расстояние между атомами в последний момент времени. Критерий получен из аналитического решения задачи о движении двух атомов в центральном потенциале Леннарда-Джонса.

6.2. Численный метод

На вход программы подаются начальные кинематические характеристики трехатомной системы во время прилета третьего атома $\tilde{t}$. На выходе программа возвращает координаты трех атомов в каждый момент времени до момента, когда хотя бы один из трех атомов отдаляется от двух других на расстояние $2r_{c3}$, на котором взаимодействие будет почти отсутствовать между этим атомом и двумя другими.

В качестве численного метода решения уравнения движения (24) использовалась следующая схема: на каждом шаге по времени потенциальная энергия $\mathcal{U}$ раскладывалась до второго порядка по координатам, а зависимость этих координат от времени в правой части уравнения ограничивалась полиномом второго порядка. Начальные условия брались из конечной точки предыдущего шага. В таком приближении на каждом шаге по времени уравнения движения для скоростей и координат имеют аналитические решения. Длительность каждого шага по времени принималась одинаковой и достаточно малой для того, чтобы движение происходило внутри малого объема фазового пространства и потенциальная энергия была представима полиномом второй степени от 9-ти координат в системе центра масс. Данный метод продемонстрировал высокую устойчивость к накоплению ошибки и позволил промоделировать около десяти миллионов тройных столкновений, в которых начальные кинематические характеристики выбирались из множества $\mathcal{A}$.

7. СТАТИСТИКА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ ПАР

Для наблюдения статистики нами был рассмотрен случай однокомпонентного газа, в котором все три сталкивающиеся частицы являются атомами стабильного изотопа ^{131}Xe . Параметры расчета: масса атома $m = 2.17 \cdot 10^{-25}$ кг, параметры потенциала Леннарда-Джонса: $\sigma = 0.405$ нм и $\varepsilon/k = 231$ К, где характерные расстояния тройной столкновения $r_{c2} = 3\sigma$, $r_{c3} = 5\sigma$, температура $T = 304$ К.

Как было сказано в разд. 6, из множества $\mathcal{A}$ были отобраны только такие случаи, в которых моделирование динамики трех частиц привело к формированию устойчивой ван-дер-ваальсовой пары. Затем у нее были определены параметры $\omega \in \Omega$. Считая, что вероятность разрушения каждой сформировавшейся устойчивой пары определяется исключительно свойствами среды и является одинаковой, можно построить гистограммы концентрации ван-дер-ваальсовых пар внутри газовой ячейки с помощью формулы (5). Для вычисления интеграла в правой части по методу Монте-Карло достаточно посчитать сумму статистических весов таких тройных столкновений из подмножества $\mathcal{B}$, в результате которых образуются кластеры с параметрами внутри объема $\delta\Omega$, а затем разделить получившуюся сумму на количество элементов в полной выборке тройных столкновений $\mathcal{A}$.

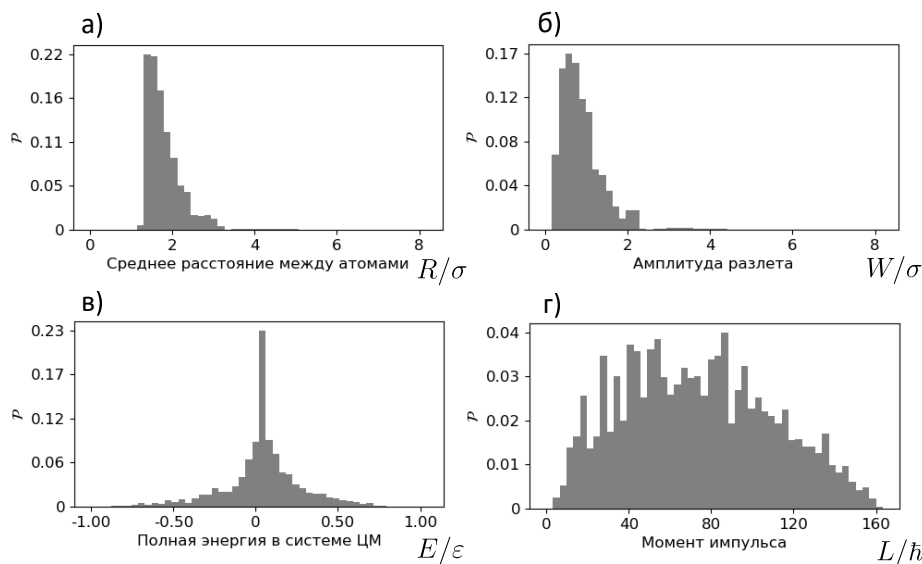


Рис. 3. Гистограммы безразмерных параметров движения устойчивых ван-дер-ваальсовых кластеров в газе, которые построены с помощью выборки $\mathcal{B}$. По вертикальной оси отложена плотность вероятности $\mathcal{P}$, нормированная на единицу

Гистограммы были построены сначала для каждого отдельного параметра из Ω (рис. 3), а затем некоторые гистограммы для двух параметров (рис. 4), чтобы пронаблюдать разницу между механизмом формирования кластеров.

Сравнивая гистограммы на рисунках 3 а и 3 б, можно заметить корреляцию между средним расстоянием в кластере и амплитудой разлета атомов. Это можно объяснить тем, что граница наибольшего сближения атомов $\min\{r_{1-2}\}$ внутри кластера примерно равна параметру потенциала Леннарда-Джонса σ и слабо зависит от полной энергии. Тогда амплитуда W может быть получена из среднего R аддитивной добавкой.

Гистограмма на рис. 3 в показывает, что чаще всего встречаются кластеры с энергией, близкой к нулю, т. е. в газе большая часть кластеров находится в пограничном состоянии между финитным и инфинитным движением и они должны легко разрушаться. Устойчивые кластеры с положительной энергией могут быть объяснены вращательным движением атомов в потенциальной яме ван-дер-ваальсовых сил.

Обнаруженной особенностью статистики является существование «острова» кластеров с отличными от большей части выборки параметрами. Он заметен на гистограммах на рис. 3 а, 3 б и 3 г, которые визуально состоят из двух областей, полученных тем не менее из одного и того же объема данных. На рис. 3 а и 3 б это «холм» в окрестности значения $R/\sigma = 4$, а на рис. 3 г — возмущение вблизи зна-

чения $L/\hbar = 15$. Чтобы объяснить этот феномен, мы построили двумерные гистограммы для кластеров, содержащих третий атом, и кластеров, состоящих только из первого и второго атомов. Физически эти кластеры должны отличаться механизмом формирования, в одном случае третий атом «замещает» один из столкнувшихся ранее атомов, а во втором случае он играет роль коллектора кинетической энергии, который запирает первые два атома в потенциальной яме.

На рис. 4 заметно существенное различие итоговой статистики кластеров, которые содержат и не содержат третий атом. Анализируя гистограммы на рис. 4 а и 4 б, можно сделать вывод, что при замещении одного из атомов внутри сблившейся пары третьим атомом часто происходит формирование кластера с низким моментом вращения, но интенсивным колебанием между связанными атомами. Этот же эффект подтверждает гистограмма на рис. 4 г, где часть кластеров с нулевой энергией и низким моментом формируется именно путем замещения первого или второго атома третьим. В то же время, если кластер состоит из первого и второго атомов, то энергия обусловлена именно вращением этой пары, что видно на гистограмме на рис. 4 в — большая часть кластеров сосредоточена на верхней границе яркой области.

Любопытно, что соотношение между количеством кластеров, которые содержат и не содержат третий атом, в нашем численном эксперименте примерно равно 4 к 5. Это близко к единице,

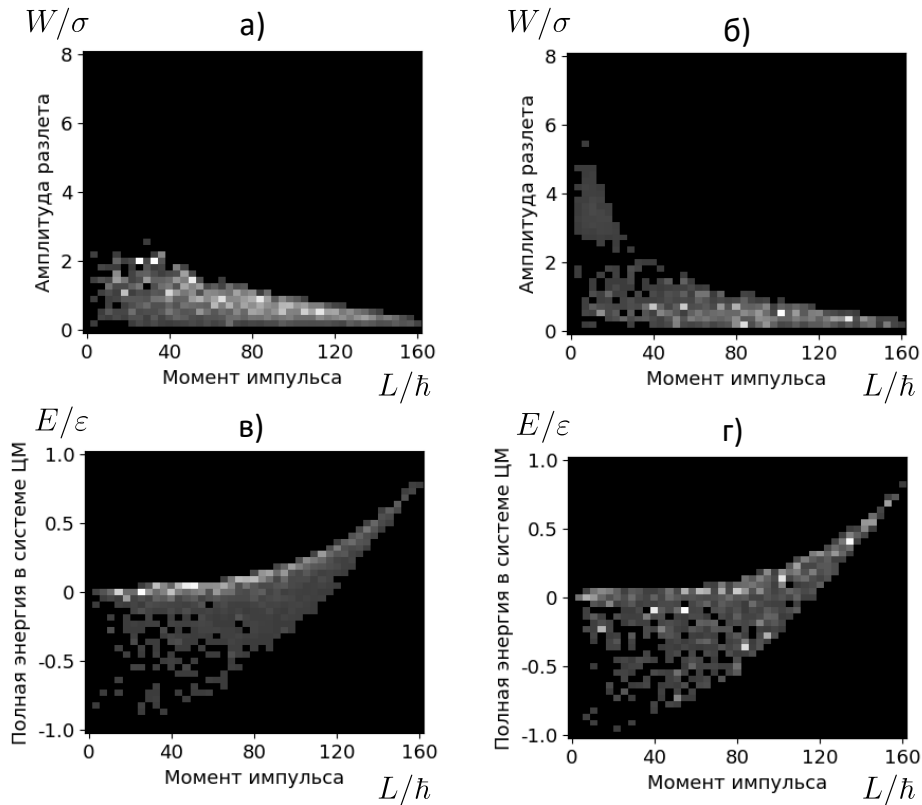


Рис. 4. Гистограммы двух параметров движения устойчивых ван-дер-ваальсовых кластеров в газе: *а* и *в* — гистограммы кластеров, состоящих из первых двух атомов; *б* и *г* — гистограммы кластеров, содержащих третий атом. Яркость пикселя определяет количество встретившихся кластеров с соответствующей парой параметров движения, для бесконечно большой выборки она пропорциональна плотности вероятности, нормированной на единицу

т.е. нет какого-либо правила формирования кластера по местоположению атома в тройке во время столкновения.

В результате мы явно видим два механизма формирования устойчивых кластеров в газе: в одном из них атомы передают кинетическую энергию пролетающему третьему атому, искажают траектории, оказываются в потенциальной яме и становятся вращающейся парой со слабо меняющимся расстоянием; в противном случае третий атом выбивает один из атомов в сблизившейся паре, причем во время столкновения третий и выбиваемый атом должны лететь навстречу друг другу, а оставшийся атом должен лететь вместе с третьим, т.е. при столкновении момент вращения теряется, а энергия кластера заключена в колебательном движении между третьим атомом и оставшимся. Этот образ взаимодействия объясняет разницу между левыми и правыми гистограммами на рис. 4.

Отметим, что скорость спин-обменного взаимодействия внутри кластера определяется расстоянием между атомами и квадратом времени жизни са-

мого кластера. Тогда наибольший вклад в спин-обменное взаимодействие вносят кластеры, состоящие из первого и второго атомов. Это важно для оценки зависимости скорости спин-обменного взаимодействия от концентрации атомов-участников спин-обмена и буферных атомов.

Плотности вероятности, приведенные на рис. 3 и 4, нормированы на единицу. Между тем для оценки параметров обменных процессов в ячейке интерес представляет не только относительное распределение кластеров по параметрам, но и их полная концентрация n_{cl} . Для ее оценки можно взять интеграл в правой части балансного уравнения (5) по методу Монте-Карло, в котором областью интегрирования является все пространство параметров Ω , а не малый объем $\delta\Omega$. Тогда интеграл равен отношению суммы произведений статистических весов $p_2 p_3$ тройного столкновения для каждого кластера из $\mathcal{B}$ к сумме статистических весов p_2 для каждого двойного столкновения из $\mathcal{A}$. Считая далее, что разрушение кластера из двух атомов происходит при каждом столкновении, можно оценить время жизни

τ как обратную удвоенную частоту упругих столкновений в газе со средней скоростью $\langle v \rangle$:

$$\tau \approx \frac{1}{2\pi\sigma^2\langle v \rangle n_{\text{Xe}}}, \quad (29)$$

где n_{Xe} — концентрация ксенона. Частота двойных столкновений ν_2 в единичном объеме в правой части балансного уравнения (5) может быть оценена по формуле

$$\nu_2 \approx \pi r_{c2}^2 \langle v \rangle n_{\text{Xe}}^2. \quad (30)$$

Подставляя p_2 и p_3 в интегральную сумму, получим в итоге

$$n_{cl} = \Upsilon n_{\text{Xe}}^2, \quad \Upsilon = 1.4 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3, \quad (31)$$

где Υ — константа, которая зависит от температуры и параметров потенциала Леннарда-Джонса.

Таким образом, при давлении внутри ячейки 1 торр и температуре 304 К концентрация ксенона примерно равна $3 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$, а концентрация ван-дер-ваальсовых кластеров — $1.3 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$. Это количество сопоставимо с концентрацией насыщенного пара щелочного металла при схожей температуре. Подобное сравнение наводит на мысль о возможности интенсивного механизма формирования новых сложных кластеров через замещение одного из атомов ксенона другим атомом при их столкновении.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе продемонстрирована статистка ван-дер-ваальсовых кластеров в объеме одноатомного газа, которая получена с помощью непосредственного моделирования столкновений. В отличие от химии и термодинамики подобный подход позволяет непосредственно пронаблюдать механизм образования кластера. Многократное моделирование процесса тройного столкновения потребовала привлечения значительных вычислительных ресурсов. Этим мы объясняем тот факт, что ранее данная задача не была решена именно с помощью классической механики.

В ходе исследования мы оценили относительную концентрацию сформировавшихся двухатомных кластеров в ксеноне при температуре 304 К и построили гистограммы кинематических параметров движения. Также был обнаружен эффект дуальности множества кластеров, т.е. явно выделяются два типа кластеров с разным характером движения: колебательные кластеры и вращательные кластеры. Судя по среднему расстоянию между

атомами в кластере, именно вращательные кластеры должны в большей степени обуславливать процесс спин-обменного взаимодействия между атомами, поскольку среднее расстояние между атомами в таком кластере меньше и они чаще образуются при столкновениях.

На основе полученной модели появилась возможность исследовать более сложные механизмы формирования ван-дер-ваальсовых кластеров: рассматривать, во-первых, смеси из разных одноатомных газов, в которых участники столкновения имеют существенно разные массы, а во-вторых, одноатомные газы с малыми примесями двухатомного азота, в котором дополнительная степень свободы может играть роль коллектора кинетической энергии для охлаждения атомных пар при столкновении. Также чрезвычайно важной задачей для практики является рассмотрение столкновений пар атомов благородного газа с одиночными атомами щелочного пара. В кластерах из атома благородного газа и щелочного атома происходит перенос спина внешнего электрона щелочного атома на ядро атома благородного газа. Однако для решения данной задачи необходимо заменить потенциал Леннарда-Джонса, который обуславливает ван-дер-ваальсовы силы между двумя химически неактивными атомами, на потенциал взаимодействия внешней электронной оболочки щелочного атома и атома благородного газа.

Благодарности. Авторы выражают благодарность А. А. Труфановой и С. С. Федорову за вычислительные ресурсы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Александров и А. К. Вершовский, УФН **179**, 605 (2009).
2. A. Fabricant, I. Novikova, and G. Bison, New J. Phys. **25**, 025001 (2023).
3. S. Kobtsev, D. Radnatarov, S. Khripunov, I. Popkov, V. Andryushkov, and T. Steshchenko, J. Opt. Soc. Am. B **36**, 2700 (2019).
4. Y.-Y. Jau, A. Post, N. Kuzma, A. Braun, M. Romalis, and W. Happer, Phys. Rev. Lett. **92**, 110801 (2004).
5. T. Walker and W. Happer, Rev. Mod. Phys. **69**, 629 (1997).
6. W. Happer, E. Miron, S. Schaefer, D. Schreiber, W. A. van Wijngaarden, and X. Zeng, Phys. Rev. A **29**, 3092 (1984).
7. T. Walker, Phys. Rev. A **40**, 4959 (1989).

8. Y. Jau, N. Kuzma, and W. Happer, Phys. Rev. A **69**, 061401 (2004).
9. C. H. Volk, T. M. Kwon, J. G. Mark, Y. B. Kim, and J. C. Woo, Phys. Rev. Lett. **44**, 136 (1980).
10. L. Chen and Y. Ren, Appl. Opt. **59**, 3967 (2020).
11. Е. В. Ахматская, Л. А. Пожар, Ж. вычисл. матем. и матем. физ. **26**, 620 (1986).
12. Дж. Ферцигер, Г. Капер, *Математическая теория процессов переноса в газах*, Мир, Москва (1976).
13. А. Я. Эндер, И. А. Эндер, *Интеграл столкновений уравнения Больцмана и моментный метод*, Изд-во СПбГУ, Санкт-Петербург (2003).
14. M. Green, Phys. Rev. **136**, A905 (1964).
15. W. Hoegy and J. Sengers, Phys. Rev. A **2**, 2461 (1970).
16. H. Janssens, M. Vanmarcke, E. Desoppere, R. Boucique, and W. Wieme, J. Chem. Phys. **86**, 4935 (1987).
17. A. Bonasera and F. Gulminelli, Phys. Lett. B **259**, 399 (1991).
18. A. Deshmukh, R. Stewart, P. Shen, J. Booth, and K. Madison, Phys. Rev. A **109**, 032818 (2024).
19. Yu. Khlopkov, Zay Yar Myo Myint, and A. Khlopkov, Indian J. Phys. Chem. **9**, 137 (2014).
20. B. M. Axilrod and E. Teller, J. Chem. Phys. **11**, 299 (1943).
21. И. Г. Каплан, *Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий*, Наука, Москва (1982).