

УДК 541.135

НЕАДИАБАТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПЕРЕДАЧЕ ЭНЕРГИИ В ГАЗАХ

Е. Е. Никитин

В обзоре рассмотрены общие методы построения адиабатических электронных функций молекулярных систем, возникающих при столкновении атомов и молекул в газах при двойных столкновениях. На основании правил отбора для неадиабатических взаимодействий и моделей неадиабатической связи обсуждаются механизмы передачи энергии при столкновении электронно-возбужденных атомов и молекул. Эти механизмы классифицируются по величинам электронной энергии, переданной при столкновении, и по расстояниям, на которых осуществляется переход между электронными состояниями партнеров.

Тушение электронно-возбужденных состояний атомов осуществляется при тесном сближении партнеров, и вероятность переходов, а также соответствующее сечение в решающей степени зависит от характеристик электронных функций системы двух взаимодействующих партнеров. Переходы между компонентами тонкой структуры атомных термов происходят при больших расстояниях, и сечение может быть интерпретировано в терминах характеристик невозмущенных функций партнеров. Переходы между колебательными уровнями молекул с незамкнутыми электронными оболочками определяются электронно-колебательным или спин-орбитальным взаимодействием в заданной электронной конфигурации. Библиография — 62 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	1669
1. Адиабатический базис	1670
2. Неадиабатическая связь и правила отбора	1672
3. Модели неадиабатической связи	1674
4. Передача электронной энергии большой величины	1675
5. Передача электронной энергии малой величины	1678
6. Передача колебательной энергии	1681

ВВЕДЕНИЕ

Прогресс теоретических и экспериментальных исследований элементарных процессов в газовой фазе, достигнутый за последнее время, позволяет провести детальную интерпретацию механизмов молекулярных столкновений, ведущих как к обмену энергией, так и к перераспределению частиц. Известно, что многие процессы идут через возбужденные электронные состояния и для их описания необходимо привлечение теории неадиабатических переходов. В этой статье рассматриваются некоторые процессы передачи энергии с участием атомов и двухатомных молекул в условиях, которые обычно имеют место при изучении кинетики реакций в газовой фазе. Эти процессы использованы также для иллюстрации достижений теории неадиабатических процессов.

Следует отметить две особенности молекулярных столкновений при упомянутых выше условиях. Эти особенности весьма важны, так как они позволяют ввести существенные упрощения в общую задачу. С од-

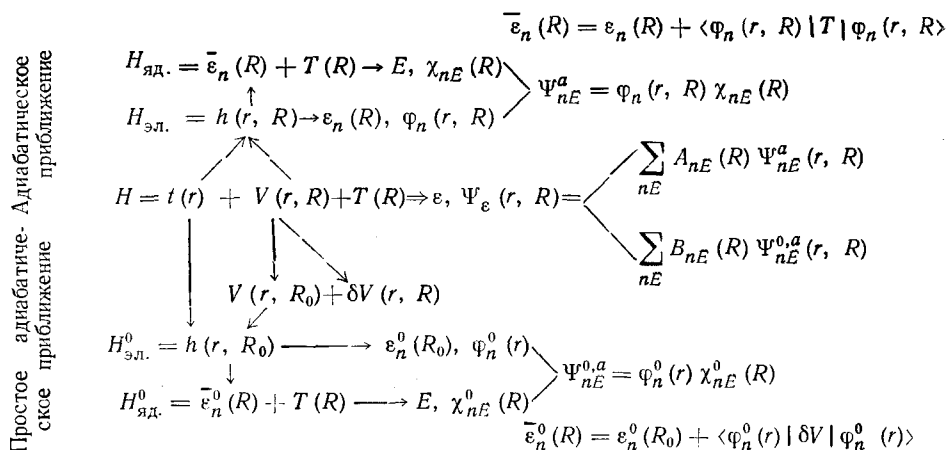
ной стороны, энергия сталкивающихся партнеров настолько мала, что при расчете сечения или константы скорости можно учитывать только небольшое число электронных состояний. С другой стороны, движение ядер еще может рассматриваться квазиклассически, и очень часто анализ классических траекторий достаточен для расчета перераспределения энергии и вероятности перехода между близко расположенными электронными термами.

1. Адиабатический базис

Исходным приближением для рассмотрения процесса передачи электронной энергии при медленных столкновениях является адиабатическое приближение. Существует два пути построения адиабатического электронного базиса: один заключается в решении электронного волнового уравнения при произвольной ядерной конфигурации R , другой — в решении уравнения при определенным образом фиксированной конфигурации R_0 (см., например, ¹). Следуя Лонге-Хиггинсу ², мы назовем эти две возможности адиабатическим приближением и простым адиабатическим приближением. Построение двух базисов показано в табл. 1. Здесь $t(r)$ и $T(R)$ обозначают операторы электронной и ядерной

ТАБЛИЦА 1

Построение адиабатического базиса



кинетической энергии, $V(r, R)$ — электронно-ядерное взаимодействие, H — полный гамильтониан, а $H_{\text{эл.}}$, $H_{\text{яд.}}$, $H_{\text{эл.}}^0$ и $H_{\text{яд.}}^0$ — парциальные гамильтонианы встречающиеся на промежуточных стадиях. Между этими двумя предельными случаями имеется целая последовательность других возможностей в соответствии с разделением потенциала $V(r, R)$. Например, обычное приближение, используемое при расчете электронной структуры молекул, заключается в учете только электростатического вклада $V_{\text{эл.}}(r, R)$ в $V(r, R)$ при полном пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием $V_{\text{с.о.}}$. Соответствующие электронные волновые функции $\varphi_n(r, R)$, которые могут быть названы адиабатическими функциями нулевого приближения, зависят параметрически от R , однако связь между ними обязана не только оператору $T(R)$ (как в случае адиабатического приближения), но также и взаимодействию $V_{\text{с.о.}}$ (аналогично случаю простого адиабатического приближения).

Точная электронно-ядерная функция $\Psi_\epsilon(r, R)$ может быть разложена в ряд по любому набору, а неизвестные амплитуды $A_{nE}(R)$ и $B_{nE}(R)$ должны быть

найлены из бесконечной системы связанных уравнений. Обрыв системы, приводящий к так называемому приближению N -состояний, даст, вообще говоря, различные приближения для полной функции Ψ_e в адиабатическом базисе и простом адиабатическом базисе. Однако, если основной вклад дают только несколько электронных состояний, то должным образом проведенное разделение V на V_0 и δR часто дает возможность получить практически одинаковые результаты для любого базисного набора. Это значит, что N функций $\varphi_n(r, R)$, и N функций $\varphi_n^0(r)$ в хорошем приближении могут рассматриваться как полные наборы функций, отвечающие рассматриваемой задаче (первое упрощение упомянутое во введении).

ТАБЛИЦА 2

Полуклассическое приближение и неадиабатическая связь

Полуклассическое приближение	$\Psi_{nE}^a(r, R) = \varphi_n(r, R) \chi_{nE}(R) \rightarrow$ $\rightarrow \Psi_n^a(r, R(t)) = \varphi_n(r, R(t)) \times$ $\times \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \bar{\varepsilon}_n(R) dt \right],$ $R = R(t)$	$\Psi_{nE}^{0,a}(r, R) = \varphi_n^0(r) \chi_{nE}^0(R) \rightarrow$ $\rightarrow \Psi_n^{0,a}(r, R(t)) = \varphi_n^0(r) \times$ $\times \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \bar{\varepsilon}_n^0(R) dt \right]$ $R = R(t)$
Неадиабатическая связь	$\hat{C}_a = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = i\hbar v(t) \frac{\partial}{\partial R}$	$\hat{C}_a^0 = \delta V [R(t)]$
Неадиабатическая волновая функция	$\Psi(r, t) = \sum_n A_n(t) \Psi_n^a(r, R(t)),$ $i\hbar \dot{A}_n = \sum_m \left\langle \varphi_n \left i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right \varphi_m \right\rangle \times$ $\times \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t [\bar{\varepsilon}_m - \bar{\varepsilon}_n] dt \right] A_m$	$\Psi(r, t) = \sum B_n(t) \Psi_n^{0,a}(r, R(t)),$ $i\hbar \dot{B}_n = \sum_m \left\langle \varphi_n^0 \left \delta V \right \varphi_m^0 \right\rangle \times$ $\times \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t [\bar{\varepsilon}_m^0 - \bar{\varepsilon}_n^0] dt \right] B_m$

Полуклассическое приближение к Ψ^a и $\Psi^{0,a}$ получается заменой ядерных функций зависящими от времени экспоненциальными множителями, куда введена классическая траектория ядер $R=R(t)$ (табл. 2). Выбор траектории является трудной задачей, поскольку она должна эффективно передать движение ядер сразу по нескольким потенциальным поверхностям (по крайней мере в области сильной связи). Однако, если в рассмотрении можно ограничиться несколькими близко расположенными электронными термами, то для $R(t)$ можно сформулировать разумное приближение (второе упрощение, упомянутое во введении).

Мы не будем здесь обсуждать проблемы, связанные с расчетом адиабатических электронных термов, а упомянем только некоторые полезные приближения. Если сравнительно большая величина электронной энергии превращается в энергию колебаний, вращений и поступательную энергию, то неадиабатическая связь обычно локализована на малых межмолекулярных расстояниях, и необходима некая информация из априорных расчетов состояний. Если энергия электронного перехода мала, то взаимодействие между электронными термами осуществляется, как правило, на больших расстояниях, и могут быть использованы различного рода асимптотические методы расчетов термов ³⁻⁶. Кроме

того, часто оказываются полезными ряд полуэмпирических методов оценки потенциалов, аналогичные методам, используемым при расчете вероятностей колебательных переходов⁷.

2. Неадиабатическая связь и правила отбора

Полуклассические адиабатические состояния, отвечающие функциям Ψ_{nE}^a и $\Psi_{nE}^{0,a}$ связаны взаимодействием, которое опущено при выводе $H_{\text{яд}}$ и $H_{\text{яд}}^0$. Операторы связи и полуклассические уравнения для амплитуд $A_n(t)$ и $B_n(t)$ приведены в табл. 2. Дифференциальные уравнения должны быть проинтегрированы вдоль выбранной траектории, так что $\Psi_e(r, t)$ дает временное развитие электронных функций вдоль этой траектории. Вдали от области неадиабатиче

ТАБЛИЦА 3

Адиабатические квантовые числа и неадиабатические правила отбора для системы двух атомов

Нулевое адиабатическое приближение		Адиабатическое приближение	
Возмущение:			
спин-орбитальное взаимодействие +		радиальное и вращательное движение ядер	
S	$\Delta S = \pm 1$	Ω	$\Delta \Omega = 0 (z)$
S_z	$\Delta S_z = \pm 1$		$\Delta \Omega = \pm 1 (R_x)$
Λ	$\Delta \Lambda = \pm 1$		
g, u	сохраняется	g, u	сохраняется
Σ^+, Σ^-	$\Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^-$	$0^+, 0^-$	$0^+ \longleftrightarrow 0^-$

кого взаимодействия $A_n(t)$ стремятся к постоянным величинам, а вдали от области взаимодействия, обусловленного потенциалом δV , и коэффициенты $B_n(t)$ стремятся к постоянным значениям. Эти постоянные значения величины амплитуд вероятностей позволяют найти систему в электронных состояниях n или \bar{n} .

В области неадиабатической связи выполняются определенные правила отбора относительно электронных квантовых чисел n и n' . Они могут быть легко получены при записи оператора \hat{C} через элементарные относительные смещения и вращения осей системы в целом. Сводка правил отбора для системы двух сталкивающихся атомов приведена в табл. 3 в обычных обозначениях⁸. Здесь Ω обозначает проекцию полного момента электронов на молекулярную ось $\Omega = \Lambda + S_z$, причем Λ и S_z — проекции углового момента и спина. Значки $+$ и $-$ для Σ термов отвечают знаку отражения пространственной части волновой функции в плоскости, содержащей молекулярную ось, а эти же значки при термах $\Omega = 0$ соответствуют характеру отражения полной функции (пространственная и спиновая части), при построении которой учтено спин-орбитальное взаимодействие. В этой классификации, например, основное состояние $^3\Sigma_g^-$ молекулы O_2 может быть записано также в виде дублета $1_g 0_g^+$.

Для произвольной трехатомной системы имеется только одно очевидное адиабатическое квантовое число — характер отражения электронной функции в плоскости симметрии. Любое движение в плоскости не изменит его; это аналогично сохранению знака $+$ или $-$ для состояния двухатомной системы, когда фиксированная плоскость совпадает с плоскостью, нормальной к вектору относительного углового момента ядер. Вращение плоскости трехатомной системы будет индуци-

ТАБЛИЦА 4

Адиабатические квантовые числа (неприводимые представления и их характеры) для системы трех атомов

Группа C_2					Группа C_s				
Однозначные представления	E	C_2	σ_v	σ'_v	Однозначные представления	E	σ_v		
$A_1(z)$	1	1	1	1	$A'(y, z, R_x)$	1	1		
$B_2(y, R_x)$	1	-1	1	-1					
$A_2(w = xy, R_z)$	1	1	-1	-1	$A''(x, R_y, R_z)$	1	-1		
$B_2(x, R_y)$	1	-1	-1	1					
Двузначные представления	E	Q	C_2, C_2Q	σ'_v, σ'_vQ	σ'_v, σ'_vQ	Двузначные представления	E	Q	σ_v, σ_v, Q
$E'' \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$	2	-2	-0	0	0	$E'' \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$	2	-2	0

ровать изменение знака + или —, смешивая таким образом все состояния.

Для специального случая столкновения атома с двухатомной молекулой с одинаковыми ядрами может быть введена более полезная классификация состояний, если главный вклад в неадиабатическую связь дает область, где конфигурация ядер соответствует симметрии C_{2v} . В этом случае адиабатическими квантовыми числами служат символы неприводимых представлений этой точечной группы. Неприводимые представления и соответствующие характеры приведены в табл. 4 для однозначных (системы с целым спином) и двухзначных (системы с полуцелым спином) представлений. Здесь E обозначает единичный оператор, C_2 — вращение вокруг оси симметрии, σ — отражение в плоскости атомов, σ' — отражение в другой плоскости симметрии, перпендикулярной первой. Q обозначает вращение на 2π , которое для двухзначных представлений считается отличным от E . Система координат x, y, z выбрана так, что ось z направлена по оси симметрии, а ось x перпендикулярна плоскости атомов. Из табл. 4 видно, что нет каких-либо специальных правил отбора для систем

ТАБЛИЦА 5

Неадиабатические правила отбора для системы трех атомов

C_s	A'			A''	
	C_{2v}	A_1	B_1	A_2	B_2
A'	A_1	z	z, y R_x	R_z	R_y
	B_1	z, y R_x	z	R_x	R_z
A''	A_2	R_z	R_x	z	z, y R_x
	B_2	R_y	R_z	z, y R_x	z

с полужелтым спином. Это связано с тем, что из двух компонент кramerсова дублета всегда одна обладает должной симметрией. Если спин-орбитальная связь слаба и может рассматриваться как возмущение в адиабатическом базисе нулевого приближения, то классификация состояний может быть выполнена в соответствии с однозначными представлениями точечных групп C_{2v} и C_s . Сводка правил отбора для групп C_{2v} и C_s представлена в табл. 5. Для симметрии C_{2v} операции z обозначает любое движение ядер в фиксированной плоскости, сохраняющее эту симметрию, Y — другое движение в фиксированной плоскости, R_z — вращение относительно оси симметрии, R_x — вращение в фиксированной плоскости и R_y — третье вращение, затрагивающее ориентацию плоскости атомов в пространстве. Для симметрии C_s операции z и y обозначают любое движение в плоскости (z и y можно представить как радиальное и тангенциальное относительно движение партнеров), R_x — вращение в фиксированной плоскости, R_z и R_y — два вращения плоскости атомов. Спин-орбитальное взаимодействие (если оно еще не учтено и рассматривается как возмущение) связывает все состояния.

Эти правила отбора будут использованы ниже для обсуждения простых элементарных процессов, в которых существенны неадиабатические эффекты.

3. Модели неадиабатической связи

После выяснения правил отбора и записи уравнений задача сводится к их решению. Быстрое развитие электронно-вычислительных машин все больше упрощает эту стадию. Однако простые модели, допускающие аналитическое решение, играют до сих пор основную роль, по крайней мере в физическом понимании неадиабатического взаимодействия электронов и ядер. Имеется ряд общих подходов к расчету вероятностей неадиабатических переходов. Все они основаны на использовании теории возмущений либо по отношению к C , либо к C^0 (табл. 3)⁸. Если возмущение не мало, то приближение сильной связи, т. е. точное решение обрезанной системы уравнений, дает наилучшие результаты.

Из приближений сильной связи наиболее широко используется так называемое приближение двух состояний. Соответствующие модели удобно классифицировать по функциональной зависимости выражений, принятых для аппроксимации ϵ_1^0 и ϵ_2^0 , а также недиагонального матричного элемента δV_{12} в базисе двух функций ϕ_1^0 и ϕ_2^0 простого адиабатического приближения.

При такой классификации можно говорить о трех основных типах моделей:

а. *Линейная модель*, в рамках которой матричные элементы в области неадиабатичности аппроксимируются линейными функциями ядерных координат. Первоначально эта модель была сформулирована Ландау⁹ и Зинером¹⁰. В ряде последующих работ, опубликованных главным образом за последние 5 лет, было дано расширение области применимости этой модели как для волнового описания движения ядер^{11–15}, так и для классического описания^{16–19}.

б. *Экспоненциальная модель*, для которой матричные элементы аппроксимируются экспоненциальными функциями ядерных координат. Наиболее общая формулировка в рамках полуклассического приближения была дана в работе²⁰, из которой, в частности, вытекали результаты работы Розена и Зинера²¹, впервые рассмотревших экспоненциальную модель. Дальнейшее развитие этой модели содержится в работах^{22–24}.

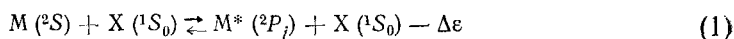
в. *Степенная модель*, аппроксимирующая матричные элементы степенными функциями межъядерного расстояния R^{-n} или R^n . Эта модель исследуется сравнительно недавно ²⁵⁻²⁷.

Наконец, следует отметить работы ²⁸⁻³⁴, в которых обсуждаются общие аспекты теории неадиабатической связи двух состояний.

Все элементарные процессы, обсуждаемые ниже, могут быть отнесены к тем или иным моделям, которые, в свою очередь, позволяют интерпретировать сечения или константы скоростей неадиабатических характеристик взаимодействующих партнеров.

4. Передача электронной энергии большой величины

Простым примером обмена энергией между электронными и поступательными степенями свободы служит термическое возбуждение и дезактивация атомов щелочных металлов М при столкновениях с атомами инертного газа Х:



Ранняя интерпретация тушения флуоресценции натрия аргонном ³⁵ была основана на упрощенном варианте теории и относилась к низкотемпературным экспериментальным данным ³⁶. Недавние эксперименты в ударных трубах ^{37, 38} ставят под сомнение низкотемпературные результаты, хотя сами по себе они еще недостаточны для определения величины константы вследствие больших ошибок эксперимента. До настоящего времени была предпринята только одна попытка ³⁹ рассчитать константы k_1 и k_{-1} с учетом всех возможных взаимодействий, ответственных за изменение электронного состояния М.

Что касается адиабатических термов, то неэмпирические расчеты были выполнены, по-видимому, только для системы Li — He^{40,41}, которая передает поведение термов для общего случая щелочной металл — инертный газ (рис. 1). Однако для тяжелых атомов Х поляризационное взаимодействие может быть так велико, что энергия активации E_a процесса (1) будет равна нулю. Тем не менее, для определенности мы будем рассматривать случай, для которого качественное расположение термов отвечает картине, приведенной на рис. 1 ($E_a > 0$) и отвечающей легкому инертному газу.

Изменение электронного состояния сталкивающейся пары М и Х происходит вблизи межъядерного расстояния R_0 . В соответствии с обычной классификацией, основное электронное состояние объединенной системы должно быть классифицировано как $X^2\Sigma$. При R_0 этот терм оказывается вблизи терма первого возбужденного состояния $A^2\Pi_\Omega$ ($\Omega = 1/2, 3/2$), имеющего тонкую структуру. При $R \rightarrow \infty$ этот терм коррелирует с атомными состояниями $^2P_{1/2} + ^2S$ и $^2P_{3/2} + ^2S$. Вращение сталкивающейся пары смешивает состояния $^2\Pi_{1/2}$ и $^2\Pi_{3/2}$, что обычно описывается как переход от типа связи *a*, по Гунду, к типу связи *b*. Каждое из двух новых состояний в свою очередь расщепляется на две компоненты вследствие неадиабатической связи с близким $X^2\Sigma$ состоянием (так называемое Λ -удвоение). Наконец, радиальное движение индуцирует неадиабатический переход, поскольку коэффициенты связи очень сильно зависят от R . Математически задача сводится к решению трех связанных уравнений для $A_n(t)$ в рамках линейной модели, рассмотренной впервые в работах Ландау ⁹ и Зинера ¹⁰. Более точный вариант теории ¹⁴ учитывает туннелирование, которое важно либо в случае высокой энергии активации, либо при большом спин-орбитальном взаимодействии. Было найдено, что в полуклассическом приближении вероятность перехода может быть получена простым

суммированием потоков на каждом электронном терме, рассчитанных таким образом, как если бы существовала связь между каждой парой термов независимо в точке их пересечения¹⁵. Это означает отсутствие интерференции между амплитудами вероятности на термах $^2\Pi_{1/2}$ и $^2\Pi_{3/2}$, хотя фаза между двумя точками пересечения, вообще говоря, невелика.

Таким образом, теория дает весьма общие выражения для k_1 и k_{-1} , оставляя теоретические параметры неопределенными. Константы скорости могут быть оценены по известным выражениям⁴², при условии, что имеются какие-либо указания относительно величины энергии активации. С другой стороны, если бы температурная зависимость k_{-1} была измерена достаточно точно, теория позволила бы интерпретировать

реакцию (1) в терминах адиабатических характеристик пары М и Х. К настоящему времени это еще не было выполнено. Единственный достоверный вывод состоит в том, что обмен электронной и поступательной энергии при атомных столкновениях происходит с малой вероятностью⁴³.

Перейдем теперь к рассмотрению дезактивации возбужденных атомов двухатомными молекулами. Ряд экспериментов

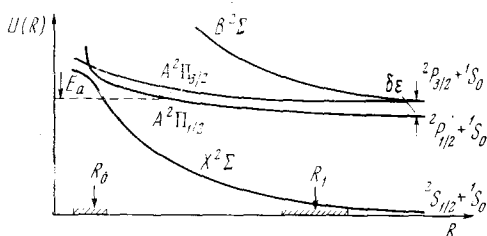
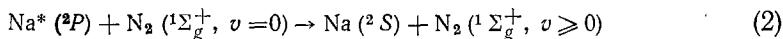


Рис. 1. Низшие адиабатические термы системы атом щелочного металла — атом инертного газа

показывает, что эта дезактивация происходит весьма эффективно⁴⁴⁻⁴⁸. Это позволяет предположить, что в этих процессах существует резонанс между электронным уровнем возбужденного атома и колебательными уровнями молекулы. Теоретически эта задача фактически не рассматривалась. Кроме очень трудной задачи решения связанных волновых уравнений (или соответствующих временных уравнений полуклассического приближения), возникает другая проблема, связанная с возможностью многократного прохождения изображающей точки области, где адиабатические потенциальные поверхности пересекаются или подходят близко одна к другой. Даже если всеми квантовомеханическими интерференционными эффектами пренебречь, очень трудно учесть все вклады в вероятность неадиабатического перехода от различных точек двумерной или многомерной траектории.

Один из простейших процессов подобного рода



рассматривался Бьерре и Никитиным⁴⁹, а также Бауером⁵⁰. Эти авторы вначале пытались интерпретировать его как неадиабатический переход между ковалентными адиабатическими поверхностями, возникающими из энергетических состояний $^2P + ^1\Sigma_g^+$ и $^2S + ^1\Sigma_g^+$ разъединенных партнеров. Эти поверхности для фиксированного расстояния качественно представлены на рис. 2 в относительных координатах R и Θ (межмолекулярное расстояние и угол ориентации). Здесь же показаны квантовые числа адиабатических состояний в нулевого приближения для симметрий $C_{\infty v}$, C_{2v} и C_s . Однако при разумных предположениях относительно взаимодействий эта попытка оказалась безуспешной. Следуя Лэйдлеру^{51,52} и Мори⁵³ авторы дополнили систему ковалентных термов ионным термом. Тогда в нулевом приближении возникают три потенциальные поверхности: чисто ковалентная I [$\text{Na} (^2P) + \text{N}_2 (^1\Sigma_g^+)$],

чисто ионная II $\{\text{Na}^+ + [\text{N}_2(^3\Sigma_u^+)]^-\}$ и чисто ковалентная III $\{\text{Na}(^2S) + \text{N}_2(^1\Sigma_g^+)\}$. Ионная поверхность и матричный элемент взаимодействия δV_{II} , ответственного за неадиабатическую связь между адиабатическими функциями нулевого приближения, были приближенно вычислены⁴⁹ по экспериментальным данным⁵⁴ относительно резонансного рассеяния медленных электронов на N_2 . Общее расположение поверхностей для линейного столкновения показано на рис. 3. Здесь R обозначает расстояние между атомом Na и центром молекулы N_2 , а r — межатомное расстояние в молекуле N_2 . Коор-

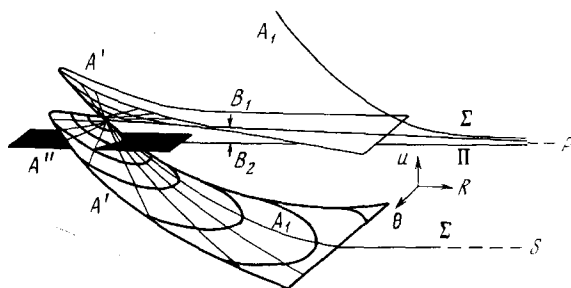


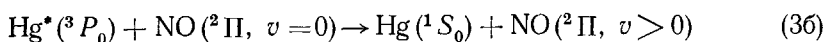
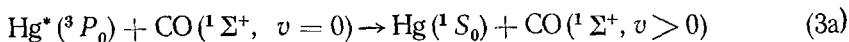
Рис. 2. Низшие адиабатические термы нулевого приближения (спин-орбитальная связь не учитывается) системы атом щелочного металла — молекула азота. Расстояние N—N фиксировано, взаимодействие с ионным термом не учитывается

динаты r_I , r_{II} и r_{III} отвечают равновесным межатомным расстояниям в молекуле N_2 в соответствующих электронных состояниях при бесконечно большом расстоянии между партнерами ($R \rightarrow \infty$). Поверхности I—II и II—III пересекаются вдоль линий K_1 и K_2 . Если недиагональные элементы взаимодействия учтены, то пересечения превращаются в псевдопересечения. Когда некоторая траектория L изображающей точки достигает линий K_1 или K_2 , то имеется некоторая вероятность разветвления, что приводит к появлению двух траекторий. Для расчета вероятности траектории была использована формула Ландау — Зинера, причем траектории находились в результате машинного расчета классической задачи. Из анализа траекторий были рассчитаны парциальные сечения и константы скорости реакции, приводящих к определенному колебательному состоянию v , а также были получены следующие общие выводы: 1) нет никаких указаний на то, что электронно-колебательный резонанс существен в процессе (2); 2) хотя ионная поверхность обладает довольно глубоким минимумом, распад $\text{Na}^+ - \text{N}_2^-$ на $\text{Na}(^2S) + \text{N}_2(^1\Sigma_g^+, v)$ происходит приблизительно за время одного столкновения. Это значит, что для эффективной передачи энергии не обязательно образование долгоживущего промежуточного комплекса, хотя возможно, что в других случаях образование комплекса облегчает перераспределение энергии⁵⁵; 3) распределение по колебательным уровням очень чувствительно к величине расщепления электронных термов нулевого приближения. Тем не менее, для процесса (2) была найдена «разумная» функция распределения, отвечающая максимуму при $v = 2$ и 3. Этот вывод находится в качественном согласии с экспериментом. Пример рассчитанной функции распределения молекулы N_2 по колебательным состояниям приведен на рис. 4.

Рассмотренные неадиабатические переходы осуществляются между электронными термами одинаковой симметрии. Электронный переход индуцирован

движением атомов в плоскости (координаты z и y из табл. 4) и — в гораздо меньшей степени — вращением в плоскости (R_x) и спин-орбитальным взаимодействием.

Другим интересным примером являются реакции:



из которых первая менее эффективна, чем вторая^{46,47}. В случае ртути спин-орбитальное взаимодействие настолько велико, что оно должно быть включено

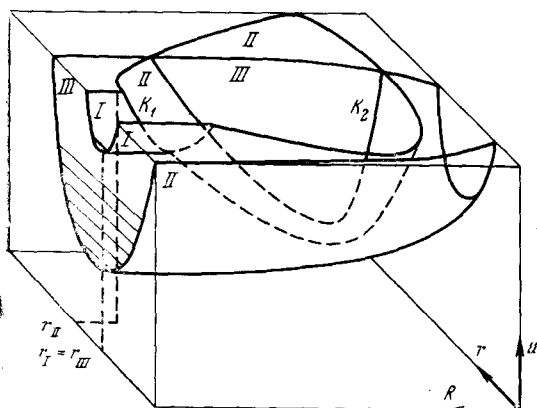


Рис. 3. Низшие адиабатические термы нулевого приближения (взаимодействие между ионным термом и ковалентными термами не учитывается) системы атом щелочного металла — молекула азота. Линейное расположение атомов. Терм I — возбужденное ковалентное состояние, терм II — ионное промежуточное состояние, терм III — ковалентное основное состояние

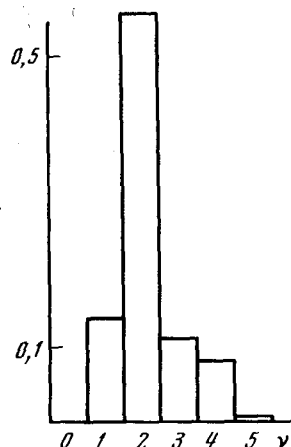


Рис. 4. Пример функции распределения по колебательным состояниям молекулы N_2 , возбужденной в неадиабатическом процессе (2)

в электронный гамильтониан. Тогда начальное состояние в процессе (3а), возникающее из $^3P_0 + ^1\Sigma^+$, должно быть классифицировано как однозначное представление A'' точечной группы C_s системы трех атомов. Конечное состояние ($^1S_0 + ^1\Sigma^+$) отвечает симметрии A' , так что переход (3а) индуцируется вращением всей системы R_z или R_y . Для процесса (3б) начальные и конечные состояния отвечают той же самой симметрии — оба принадлежат к двухзначному представлению E'' . Это разрешает движениям в плоскости (z и y) быть активными в индуцировании переходов. Эти два механизма качественно объясняют различную эффективность электронной дезактивации при столкновениях с молекулами с замкнутой и незамкнутой электронной оболочками. Ниже мы еще вернемся к этому вопросу в связи с передачей колебательной энергии.

5. Передача электронной энергии малых величин

Если в результате столкновения происходит электронный переход между близкими энергетическими состояниями, то это не означает, что сечение этого процесса будет большим. Вероятность перехода зависит от величины мини-

мального расщепления между адиабатическими термами $\Delta\epsilon^{\min}$, от эффективного размера a области перехода и от скорости ядер в этой области v . Параметром, определяющим в основном величину вероятности перехода, является отношение $\xi^{\min} = \Delta\epsilon^{\min} a / \hbar v$ (так называемый параметр Мессии) причем вероятность перехода экспоненциально мала при $\xi^{\min} \gg 1$. В рамках модели Ландау — Зинера, справедливой для электронной дезактивации, $a \sim \Delta\epsilon^{\min} / \Delta\epsilon \alpha$, где $\Delta\epsilon$ — энергия реакции и α — орбитальная экспонента внешнего электрона. Таким образом получаем:

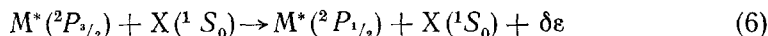
$$\xi^{\min} \approx \frac{(\Delta\epsilon^{\min})^2}{\hbar \alpha v \Delta\epsilon} = \left(\frac{\Delta\epsilon^{\min}}{\Delta\epsilon} \right)^2 \xi^{\infty}, \quad \xi^{\infty} = \frac{\Delta\epsilon}{\hbar \alpha v} \quad (4)$$

причем линейная модель применима только при следующих условиях ³⁵

$$\xi^{\infty} \sim \frac{\Delta\epsilon}{\hbar \alpha v} \gg 1, \quad \frac{\xi^{\min}}{\xi^{\infty}} \sim \frac{(\Delta\epsilon^{\min})^2}{\Delta\epsilon^2} \ll 1 \quad (5)$$

Если в неадиабатическом процессе одно из неравенств (5) не выполняется, то линейная модель должна быть заменена на более общую.

Иллюстративным примером могут служить реакции



в которых столкновения индуцируют смешивание компонент мультиплета тонкой структуры в возбужденных атомах щелочного металла. Такие процессы были довольно полно экспериментально изучены, причем было найдено чрезвычайно сильное изменение сечений в ряду $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ⁵⁶. Для всех процессов подобного рода имеем $\xi^{\infty} \sim \xi^{\min}$ и в условиях эксперимента выполняется соотношение $\xi^{\min} \gg 1$. Механизм изменения квантового числа поясняет рис. 1. Смешивание происходит на довольно больших расстояниях R_1 и, в соответствии с табл. 3, вызывается радиальным движением и вращением, первое из которых дает основной вклад. Теория, основанная на нелинейных моделях ^{57,58} предсказывает — в согласии с экспериментом — вариацию сечений от большой величины 10^{-14} см² для пары $\text{Na}^* - \text{He}$ до чрезвычайно малой величины 10^{-21} см² для пары $\text{Cs}^* - \text{He}$. Если сделать разумную оценку $\Delta\epsilon^{\min} \approx \delta\epsilon$, то видно, что

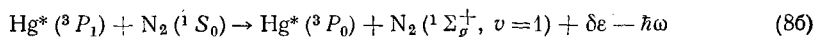
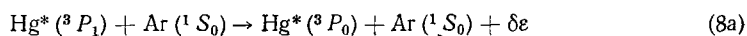
$$\xi_{\text{туш.}}^{\min} \sim \left(\frac{\delta\epsilon}{\Delta\epsilon} \right)^2 \xi_{\text{смеш.}}^{\min} \quad (7)$$

Таким образом, даже если внутримультиметные переходы маловероятны ($\xi_{\text{смеш.}}^{\min} \gg 1$), электронная дезактивация может быть эффективной, поскольку $\delta\epsilon / \Delta\epsilon \ll 1$. Истинная эффективность дезактивации возбужденного состояния зависит, конечно, от величины энергии активации (см. предыдущий раздел).

Если атом инертного газа заменен инертной двухатомной молекулой $\text{X}_2(^1\Sigma_g^+)$, то можно ожидать возрастания сечения смешивания компонент мультиплета вследствие вклада вращательных и колебательных степеней свободы в суммарный процесс. В этих условиях весьма возможно увеличение сечения в результате электронно-колебательного резонанса, поскольку резонанс приводит к заметному изменению правил отбора в электронно-колебательном спектре по сравнению с правилами

отбора в независимых электронном и колебательном спектрах. Реакция типа (6) с заменой X на X_2 не очень иллюстративна в этом отношении, поскольку все электронно-колебательные термы принадлежат к одному и тому же двузначному представлению E'' , в связи с чем нет никаких специальных правил отбора.

Следующие реакции являются более ярким примером:



Корреляционные диаграммы для адиабатических термов пары Hg^*-Ar представлены в правой части рис. 5. Из табл. 3 видно, что процесс (8a) обусловлен вращательным (R_x) смешиванием молекулярных состояний $\Omega = 0^- (^3P_0)$ и $\Omega = 1 (^3P_1)$. Вероятность процесса чрезвычайно мала, поскольку параметр Мессе велик (малый экспоненциальный множитель), а термы отличаются по симметрии (дополнительный малый предэкспоненциальный множитель). Экспериментально известно, что реакция (8a) идет очень медленно⁴³. С другой стороны, реакция (8b) идет очень быстро, почти при каждом столкновении. Этот факт нельзя приписать просто уменьшению параметра Мессе, заменяя $\delta\epsilon$ на $\delta\epsilon - \hbar\omega$. Истинная причина увеличения эффективности видна из корреляционной диаграммы.

Для системы (8b) с фиксированным колебательным квантовым числом имеются два относительных смещения в плоскости (z и y). Мы ограничимся обсуждением специально выбранного разреза системы двумерных адиабатических потенциалов, следуя все время по пути, на котором система сохраняет формальную симметрию $C_{\infty v}$ и C_{2v} . Вдоль этого пути мы будем варьировать три параметра взаимодействия: V_x , V_y и V_z , которые соответствуют трем электронным состояниям A_1 , B_1 и B_2 , возникающим из бесспинового P состояния. Этот разрез определяется следующим образом (справа налево, рис. 5).

1. Свободные партнеры:

$$V_x = 0, V_y = 0, V_z = 0.$$

2. Симметрия $C_{\infty v}$:

$$V_x = 0, V_y = 0, 0 < V_z < V_0.$$

3. Симметрия C_{2v} :

$$V_x = 0, 0 < V_y < V_0, V_z = V_0$$

4. Симметрия $C_{\infty v}$:

$$0 < V_x < V_0, V_y = V_0, V_z = V_0$$

5. Свободные партнеры, смещенные по шкале энергии:

$$V_x = V_0, V_y = V_0, V_z = V_0$$

Пунктиром показано расщепление уровней, вырожденных при симметрии $C_{\infty v}$, если несколько иначе определить разрез (стадия 3 заменяется на 3a). В этом случае имеем:

3a. Симметрия C_{2v} :

$$V_x = 0, 0 < V_y < V_0, 0 < V_z < V_0.$$

Уменьшение симметрии C_{2v} до C_s не приводит к дальнейшему расщеплению — единственное изменение будет заключаться в адиабатическом смешивании состояний одной и той же симметрии.

Расположение электронно-колебательных термов для состояний, различающихся квантовыми числами v , получается наложением подобного рода диаграмм со сдвигом на $\hbar\omega$. В результате этого возникают пересечения термов. Некоторые из них превращаются в псевдопересечения, после того как взаимодействие δV учтено. Подробное исследование⁵⁹ показывает, что реакция (86) индуцируется комбинированным движением по координатам z и y (радиальное и тангенциальное относительное движение партнеров), которое связывает два состояния симметрии A'' , коррелирующего с состояниями ${}^3P_1 + {}^1\Sigma_g^+$, $v=0$ и ${}^3P_0 + {}^1\Sigma_g^+$, $v=1$ партнеров. Главный вклад происходит от конфигурации, близкой к конфигурации равностороннего треугольника. Для симметрии C_{2v} эти два состояния классифицируются как ω (или A_2) и x (или B_2). Обладая различной симметрией, эти два терма пересекаются с симметричной конфигурацией; два упомянутых выше электронно-колебательных состояния A'' относятся к адиабатической поверхности в

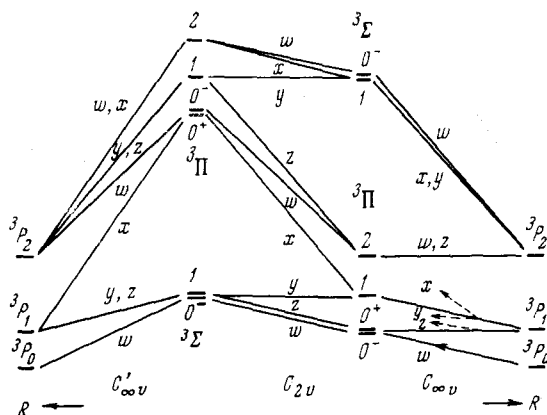


Рис. 5. Корреляционная диаграмма адиабатических термов системы ${}^2P_j + {}^1S_0$ (симметрия $C_{\infty v}$) и системы ${}^3P_j + {}^1\Sigma_g^+$ (симметрия C_{2v} и C_s) обозначения x , y , z , ω соответствуют табл. 4

виде двойного конуса. Именно это обстоятельство — пересечение двух термов одинаковой симметрии в одной точке — принципиально отличает атомно-молекулярный процесс (86) от атомно-атомного процесса (8а). Вращение R_x также вносит вклад в переход (86), но его эффект относительно мал, в то время как для (8а) вращение R_x является единственным возмущением.

6. Передача колебательной энергии

В предыдущих разделах было показано, что снятие вырождения электронного состояния одного из партнеров играет большую роль в механизме обмена электронной энергии. По аналогии с этим можно ожидать, что передача и обмен колебательной энергии различны для партнеров с замкнутой и незамкнутой электронной оболочкой. Это действительно так^{60, 61}. Физическая картина состоит в следующем. Межмолекулярное взаимодействие вызывает расщепление (за исключением крамерсова дублета) вырожденного электронного терма одного из партнеров, и на некотором расстоянии это расщепление становится равным колебательному кванту. В результате электронно-колебательного резонанса имеет место большая вероятность обмена энергией между колебательным и поступательным движением.

Рассмотрим сначала столкновение двухатомной молекулы с атомом инертного газа, результатом которого является колебательный переход $v=1 \rightarrow v=0$. Если молекула находится в невырожденном электронном состоянии, оба электронно-колебательных состояния отвечают симметрии A' (или A''). Тогда, в соответствии с табл. 5, переходы вызываются возмущениями z , y и R_x . Первые два представляют относительное движение и вращение, и их вклад зависит от соответствующих приведен-

ных масс. Общее вращение в плоскости не вносит существенного вклада в вероятность перехода. Если же молекула находится, например, в Π -состоянии, то состояния обоих типов симметрии A' и A'' возникнут при взаимодействии. При учете спин-орбитального взаимодействия терм ${}^2\Pi$ расщепляется на компоненты ${}^2\Pi_{1/2}$ и ${}^2\Pi_{3/2}$, а возможные пересечения термов ${}^2A'$ и ${}^2A''$ превращаются в псевдопересечения. Возникающая таким путем система электронно-колебательных термов показана на рис. 6. Если спин-орбитальное взаимодействие между электронно-колебательными состояниями мало, то оно может рассматриваться⁵⁹ как причина перехода совместно с вращениями R_y и R_z .

Два возможных пути колебательного перехода для упомянутой выше системы таковы:

адиабатический путь ${}^2\Pi_{1/2}, v=1 \rightarrow P \rightarrow {}^2A'', v=1 \rightarrow {}^2A', v=0 \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}, v=0$, (9)

неадиабатический путь ${}^2\Pi_{1/2}, v=1 \rightarrow P \rightarrow {}^2A'', v=1 \rightarrow P \rightarrow {}^2\Pi_{3/2}, v=0 \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}, v=0$.

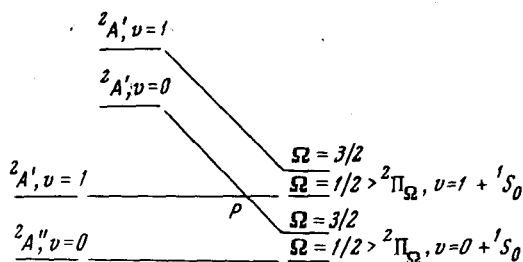


Рис. 6. Корреляционная диаграмма электронно-колебательных адиабатических термов системы ${}^2\Pi_{\Omega}; v + {}^1S_0$ (или ${}^1\Sigma_g^+$)

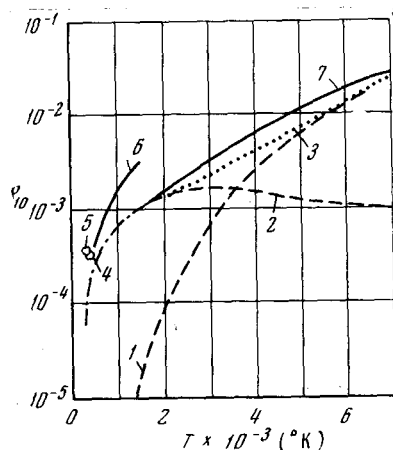
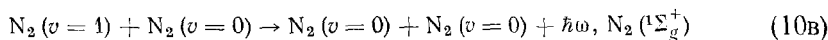
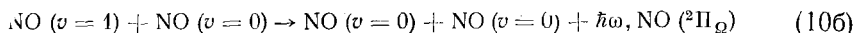
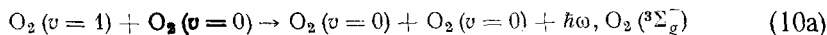


Рис. 7. Адиабатический (1) и неадиабатический (2) вклады в полную (3) вероятность P_{10} колебательного перехода $v=1 \rightarrow v=0$ молекулы NO. Точки и кривые 4, 5, 6, 7 отвечают различным экспериментальным данным (по Рею⁶²)

Для двух двухатомных молекул расположение электронно-колебательных состояний будет более сложно, однако общие черты сохранятся. В качестве иллюстрации мы приведем здесь три реакции, к настоящему времени изученные довольно хорошо:



Из этих процессов только реакция (10б) относится к партнерам с квазивырожденными в пространстве электронными термами. В результате взаимодействия возникает раздвижение состояний системы $NO({}^2\Pi) + NO({}^2\Pi)$ при сближении партнеров. В системе $N_2({}^1\Sigma_g^+) +$

$+N_2(^1\Sigma_g^+)$ вообще не происходит расщепление, а в системе $O_2(\Sigma_g^-) + O_2(^3\Sigma_g^+)$ электростатическое взаимодействие не может изменить тонкую структуру пространственно невырожденных термов. Подробное рассмотрение показывает, что главный вклад в процесс (10б) возникает вследствие спин-орбитального взаимодействия между низшими состояниями $^1A'$ и $^3A''$, коррелирующими с состояниями $^2\Pi + ^2\Pi$ свободных партнеров⁶⁰. Параметр Мессии для адиабатического пути, подобного процессу (9), больше, чем для неадиабатического, однако взаимодействие сильнее для адиабатического пути (поскольку участвуют состояния одинаковой симметрии). В связи с этим эти два пути конкурируют, и при низкой температуре подавляющим является неадиабатический процесс. Так, при комнатной температуре скорости процессов (10а) и (10в) на три-четыре порядка ниже скорости процесса (10б). Эта конкуренция двух механизмов показана на рис. 7, заимствованном из работы Рея⁶².

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford, Clarendon Press, 1954.
2. H. C. Longe-Higgins, в кн. *Advances in Spectroscopy 2*, Interscience Pub., N. Y., 1961, стр. 429.
3. Л. П. Горьков, Л. П. Питаевский, ДАН, **151**, 822 (1963).
4. C. Herring, M. Flicker, *Phys. Rev.*, **134**, 362 (1964).
5. М. Я. Овчинникова, ЖЭТФ, **49**, 275 (1965).
6. Б. М. Смирнов, ЖЭТФ, **51**, 446 (1966).
7. K. F. Herzfeld, T. A. Litovitz, *Absorption and dispersion of ultrasonic waves*, Acad. Press, N. Y., London, 1959.
8. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Физматгиз, 1959.
9. L. Landau, *Phys. Z. Sow.*, **1**, 88 (1932); **2**, 46 (1932).
10. C. Zener, *Proc. Roy. Soc.*, **A137**, 696 (1932).
11. E. C. G. Stueckelberg, *Helv. phys. Acta*, **5**, 369 (1932).
12. Ю. С. Саясов, ЖЭТФ, **46**, 560 (1964).
13. М. Я. Овчинникова, ДАН, **161**, 641 (1965).
14. В. К. Быховский, Е. Е. Никитин, М. Я. Овчинникова, ЖЭТФ, **47**, 750 (1964).
15. М. Я. Овчинникова, *Опт. и спектроск.*, **17**, 822 (1964).
16. E. Teller, *J. Phys. Chem.*, **41**, 109 (1937).
17. Ю. П. Мордвинов, О. Б. Фирсов, ЖЭТФ, **39**, 427 (1960).
18. Е. Е. Никитин, *Опт. и спектроск.*, **11**, 452 (1961).
19. А. М. Дыхне, А. В. Чаплик, ЖЭТФ, **43**, 889 (1962).
20. Е. Е. Никитин, *Опт. и спектроск.*, **13**, 761 (1962).
21. N. Rosen, C. Zener, *Phys. Rev.*, **40**, 502 (1932).
22. Ю. Н. Демков, ЖЭТФ, **45**, 195 (1963).
23. W. D. Ellison, S. Borovits, в кн. *Atomic Collision Processes*, ed. by McDonald, North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1964, стр. 790.
24. M. Kunicke, в кн. *Abstracts of Papers of V ICEAC*, Ленинград, «Наука», 1967, стр. 189.
25. J. Callaway, E. Bauer, *Phys.*, **140**, A1072 (1965).
26. Yu. N. Demkov, J. N. Rebane, T. K. Rebane, см.²⁴, стр. 228.
27. Yu. N. Demkov, G. V. Dubrovsky, A. M. Ermolaev, см.²⁴, стр. 186.
28. М. А. Кожушнер, Ю. С. Саясов, *Опт. и спектроск.*, **15**, 734 (1963).
29. Г. В. Дубровский, ЖЭТФ, **46**, 863 (1964).
30. В. К. Быховский, Е. Е. Никитин, ЖЭТФ, **48**, 1499 (1965).
31. E. F. Gurnee, S. L. Magee, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1237 (1957).
32. D. E. Bates, *Proc. Roy. Soc.*, **A257**, 22 (1960).
33. А. М. Дыхне, ЖЭТФ, **41**, 1324 (1961).
34. Л. Вайнштейн, Л. Пресняков, И. Собельман, ЖЭТФ, **43**, 518 (1962).
35. В. К. Быховский, Е. Е. Никитин, *Опт. и спектроск.*, **16**, 111 (1964).
36. В. Н. Кондратьев, ДАН, **158**, 1108 (1963).
37. A. Ce. Gaydon, I. F. Hurrell, *Proc. Roy. Soc.*, **A262**, 38 (1961).
38. S. Tsuchiya, K. Kuratani, *Combust. Flame*, **10**, 381 (1966).
39. Е. Е. Никитин, *Combust. Flame*, **10**, 381 (1966).
40. N. Scheel, V. Griffing, *J. Chem. Phys.*, **36**, 9531 (1962).

41. S. B. Scheiderman, H. H. Michels, Там же, **42**, 3706 (1965).
42. Е. Е. Никитин, Молекул. физика, **7**, 389 (1963—1964).
43. A. B. Callear, Appl. Optics Suppl., **1965**, 145.
44. R. G. Norrish, W. Smith, Proc. Roy. Soc., **A176**, 295 (1949).
45. G. Karl, J. C. Polanyi, J. Chem. Phys., **38**, 271 (1963).
46. G. Karl, P. Kruus, J. C. Polanyi, Там же, **46**, 224 (1967).
47. G. Karl, P. Kruus, J. C. Polanyi, I. W. M. Smith, Там же, **46**, 244 (1967).
48. J. E. Mentall, H. F. Krause, W. L. Fite, см. ²⁴, стр. 515.
49. A. Bjerre, E. E. Nikitin, Chem. Phys. Letters, **1**, 175 (1967).
50. E. Bauer, см. ²⁴, стр. 236.
51. K. S. Laidler, J. Chem. Phys., **10**, 34, 43 (1942).
52. K. S. Laidler, Chemical Kinetics and Excited States, Oxford, 1955.
53. Y. Mori, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1584 (1962).
54. J. Schulz, см. ²³, стр. 126.
55. Е. Е. Никитин, J. Quantum. Spectr. Rad. Trant., **5**, 436 (1965).
56. L. Krause, Appl. Optics, **5**, 1375 (1966).
57. Е. Е. Никитин, Опт. и спектроск., **22**, 689 (1967).
58. Е. М. Дашевская, Е. Е. Никитин, Там же, **22**, 866 (1967).
59. Е. Е. Никитин, В. К. Быховский, Там же, **17**, 815 (1964).
60. Е. Е. Никитин, Там же, **9**, 16 (1960).
61. Е. Е. Nikitin, Disc. Faraday Soc., **33**, 14 (1962).
62. K. L. Wray, J. Chem. Phys., **36**, 2597 (1962).

Институт химической физики
АН СССР, Москва