

Колебательная релаксация и колебательная преддиссоциация как процессы динамического туннелирования

Е.Е.Никитин

Институт химической физики им.Н.Н.Семенова Российской академии наук,
117977, Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095) 938-2156
Технион – Израильский технологический институт, Хайфа

Рассматривается динамика процессов колебательной релаксации и колебательной преддиссоциации, запрещенных классическим адиабатическим принципом Эренфеста. Формулируется общий подход к расчету констант скорости процессов, представляющих собой полное столкновение и полустолкновение. Описываются простые модели, позволяющие понять особенности обсуждаемых процессов, а также дается их обобщение на случай реального трехмерного движения. Приводятся примеры, достаточно полно иллюстрирующие современное понимание процессов динамического туннелирования.
Библиография – 45 ссылок.

Оглавление

I. Введение	3
II. Колебательная релаксация и колебательная преддиссоциация как классически-запрещенные процессы	4
III. Функции корреляции взаимодействия и константы скорости релаксации и преддиссоциации	5
IV. Модели пониженной размерности для VT- и VR-процессов	6
V. Обмен энергией при трехмерных столкновениях	9
VI. Примеры колебательной релаксации и колебательной преддиссоциации	10
VII. Заключение	12

I. Введение

Колебательная релаксация молекул в газах представляет собой процесс обмена энергией между колебательными степенями свободы молекулы и поступательными и вращательными степенями свободы в результате столкновений молекул с частицами теплового резервуара. Механизм этого процесса особенно прост в случае двухатомных молекул, когда имеется только одна колебательная степень свободы и когда отсутствует внутримолекулярный обмен энергией в промежутке между последовательными столкновениями.

Экспериментальные исследования процессов передачи энергии с участием двухатомных молекул явились одними из первых работ, заложивших основу для нового направления в химии – химической физики (см., например,¹). В настоящее время эти процессы продолжают интенсивно изучаться с применением методов, которые позволяют измерять не только термические константы скорости переходов между заданными колебательными состояниями молекулы $n \rightarrow n'$, но и детальные константы скорости (state-to-state rate constant) переходов между фиксированными колебательными и вращательными состояниями: $n, j \rightarrow n', j'$.

Мы ограничимся лишь обсуждением механизма чисто колебательных переходов и методов расчета констант скорости $k_{nn'}(T)$. Будем исходить из того, что распределение энергии по вращательным и поступательным степеням сво-

боды является каноническим, т.е. описывается распределением Больцмана с температурой T . Предположим также, что тепловой резервуар состоит из одноатомного инертного газа А. Таким образом, обсуждается элементарный акт столкновения



в результате которого колебательная энергия молекулы изменяется на величину $\Delta E_{nn'} = E_{n'} - E_n$. Энергия $\Delta E_{nn'}$ либо превращается в энергию поступательного движения А и ВС и во вращательную энергию ВС в случае дезактивирующего столкновения ($\Delta E_{nn'} < 0$), либо заимствуется из этих степеней свободы в случае активирующего столкновения ($E_{nn'} > 0$). Обозначим константу скорости процесса (1) через $k_{nn'}^{\text{rel}}(T)$.

Наряду с процессами колебательной релаксации в настоящее время широко исследуются процессы так называемой колебательной преддиссоциации слабосвязанных (обычно ван-дер-ваальсовых) комплексов



В процессе (2) происходит разрыв слабой связи между атомом А и молекулой ВС в результате превращения части колебательной энергии молекулы ВС в энергию относительного движения А и ВС. Обозначим константу скорости процесса (2) через $k_{nn'}^{\text{diss}}(T)$.

Ясно, что механизмы процессов (1) и (2) имеют много общего. Как признание этого обстоятельства в современной литературе установилась терминология, в соответствии с которой процесс (1) называется полным столкновением, а процесс (2) – полустолкновением.

Ниже мы рассмотрим механизмы полного столкновения (1) и полустолкновения (2) с единой точки зрения в рамках так называемого метода оптимальных траекторий. В рамках этого метода динамика столкновения характеризуется одной

Е. Е. Никитин. Доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией элементарных процессов ИХФ РАН, в настоящее время – профессор Израильского технологического института

траекторией, которая описывает относительное движение А и ВС и вращение ВС. Возможность оперирования одной траекторией, а не большим набором траекторий, используемым обычно при теоретическом рассмотрении динамики молекулярных процессов,²⁻⁴ связана со спецификой колебательной релаксации и преддиссоциации: оба типа процессов являются классически-запрещенными. Вместе с тем, оптимальная траектория не является полностью классическим объектом, поскольку она требует введения понятия эволюции классической системы за мнимый промежуток времени.

В дальнейшем для простоты будут рассматриваться два предельных случая, когда молекула ВС является гомонуклеарной (или "почти" гомонуклеарной) или когда она сильно асимметрична (например, молекула галогеноводорода). Таким путем из общего механизма так называемого *VRT*-процесса (колебательно-вращательно-поступательный обмен энергией) удастся выделить предпочтительный *VT*-механизм (колебательно-поступательный) или *RT*-механизм (колебательно-вращательный). Оказывается, что подавляющее число молекул может быть отнесено, с точки зрения механизма обмена энергией, к одной из этих групп. Настоящая статья не претендует на полный обзор теоретических вопросов, связанных с процессами релаксации и преддиссоциации, которым в настоящее время посвящена весьма обширная литература. Так, интерпретация существующих экспериментальных результатов в рамках описываемых ниже моделей содержится в недавних обзорах.^{5, 6}

Предлагаемый вниманию читателей обзор построен следующим образом. Вначале обсуждаются особенности динамики процессов, которые запрещены классическим адиабатическим принципом Эренфеста. Затем формулируется общий подход к расчету констант скорости процессов, представляющих полное столкновение и полустолкновение, описываются простые модели, которые позволяют понять особенности обсуждаемых процессов, а также их обобщение на реальные трехмерные столкновения. Статья заканчивается примерами, которые достаточно полно иллюстрируют современное понимание процессов динамического туннелирования.

II. Колебательная релаксация и колебательная преддиссоциация как классически-запрещенные процессы

Переходы между колебательными уровнями n и n' молекулы ВС в области термических энергий, как правило, классически запрещены. Это означает, что решение классической задачи о колебательной активации или дезактивации в процессе (1) приведет к следующему результату: ни одна многомерная траектория, которая начинается в произвольной точке фазового пространства, соответствующей классическому колебательному действию $N = \hbar(n + 1/2)$, никогда не достигнет точки фазового пространства, которая соответствовала бы конечному колебательному действию $N' = \hbar(n' + 1/2)$. Для процесса (2) это обстоятельство означает, что любая траектория, которая в начальном состоянии описывает комплекс с колебательной энергией, отвечающей классическому действию $N = \hbar(n + 1/2)$, в конечном состоянии будет описывать продукты диссоциации, в которых изменение колебательной энергии ВС меньше одного колебательного кванта.

Классическая недостижимость конечного состояния n' указывает на то, что процессы (1) и (2) являются в некотором смысле туннельными. Однако этот тип туннелирования, называемый в литературе динамическим, существенно отличается от известного туннелирования сквозь потенциальный барьер.⁷⁻⁹ Туннелирование сквозь потенциальный

барьер не имеет классического аналога, тогда как обмен энергией в процессе (1) и диссоциация в процессе (2) имеют классические аналоги. Эти аналоги, однако, не позволяют обычным квазиклассическим методом получить вероятности перехода из решения классической задачи, как это делается, например, в рамках метода классической *S*-матрицы, основанного на принципе соответствия.^{10, 11}

Вместе с тем, классический запрет на переходы $n \rightarrow n'$ означает, что квантовая вероятность процессов (1) и (2) мала, и, следовательно, возможно использование того или иного варианта теории возмущений для ее расчета. В принципе это действительно так. Однако реализация такого подхода на практике весьма сложна, так как волновые функции начального и конечного состояний, учитывающие сильное взаимодействие между относительным поступательным движением А-ВС и вращением ВС, известны с недостаточной точностью. Другими словами, прежде чем решать задачу о колебательном переходе, следует полностью решить задачу об обмене энергией между поступательными и вращательными степенями свободы на уровне определения волновых функций вращательно-неупругого рассеяния (а не только на уровне расчета вероятностей поступательно-вращательных переходов, которые определяются лишь асимптотикой волновых функций рассеяния).

Поскольку относительное движение А и ВС и вращение ВС в типичных условиях удовлетворяют условиям квазиклассичности, желательно сформулировать метод, который оперировал бы классическими траекториями, описывающими движение по этим степеням свободы. Однако на этом пути возникает следующая трудность. Если принимается классическое описание, то при очень малом изменении δN классического начального колебательного действия N проекция полной точной многомерной траектории (для колебательно-неупругого процесса) на поступательно-вращательное подпространство лежит очень близко к колебательно-упругой траектории. При квантовом описании минимальное изменение квантового числа $\delta n = n' - n$ не может быть меньше единицы, и, следовательно, соответствующее изменение классического действия $\delta n \cdot \hbar$ может превышать δN . При таких условиях смысл невозмущенной траектории становится неясным даже в том случае, когда вероятность перехода очень мала. Одну из возможностей сохранить классическое описание движения по поступательным и вращательным степеням свободы дает метод оптимальных траекторий (ОТ), который кратко рассматривается ниже. Применение этого метода к описанию динамики колебательной релаксации молекул в твердой матрице, безызлучательных переходов в молекулах и фотодиссоциации молекул дано в работах.¹²⁻¹⁴

Для заданного колебательного перехода $n \rightarrow n'$ метод ОТ определяет "классическую" траекторию поступательно-вращательного движения (т.е. путь, который удовлетворяет классическим уравнениям движения), по которой эволюция системы происходит в течение комплексного интервала времени; эта траектория не обязана быть ни непрерывной, ни действительной. Когда эта траектория найдена, вероятность перехода определяется в рамках теории возмущений. Важным свойством метода ОТ является возможность сравнительно простого усреднения по начальному каноническому распределению, так как квантовый оператор эволюции и оператор больцмановского распределения имеют одинаковую (экспоненциальную) форму. При расчете динамики системы каноническое усреднение осуществляется при смещении оси времени на мнимый инкремент $i\hbar/kT$.

Метод ОТ является одним из вариантов так называемых полуклассических методов, основанных на разделении всех степеней свободы рассматриваемой системы на две подсистемы – квантовую и классическую. Взаимодействие между этими подсистемами описывается в рамках нестационарной

квантовой теории возмущений. Упрощения, возникающие на этом пути, очевидны. Вместо общего рассмотрения квантовой задачи для всей системы предлагается поэтапный подход: вначале решается динамическая задача только для классической подсистемы, а затем упрощенная динамическая задача для квантовой подсистемы. При этом, однако, возникает нетривиальный вопрос о самосогласовании движения этих двух подсистем. Метод ОТ, рассмотренный ниже, дает возможность такого согласования.

Конкретизируем теперь идеи метода ОТ в применении к расчету констант скорости процессов (1) и (2). Другие методы описания процессов передачи колебательной энергии изложены в книгах и обзорах.¹⁵⁻¹⁷

III. Функции корреляции взаимодействия и константы скорости релаксации и преддиссоциации

Начнем рассмотрение методов расчета с первого порядка временной теории возмущений, предположив, что относительное движение А-ВС и вращение ВС описываются классически, а колебания ВС – в рамках квантовой механики. Назовем это приближение полуклассическим (SC). Поверхность потенциальной энергии рассматриваемой системы зависит от трех координат – расстояния R между атомом А и центром тяжести молекулы ВС, расстояния r между атомами В и С и угла γ между векторами $\mathbf{R}$ и $\mathbf{r}$. Вместо переменной r часто удобно пользоваться другой переменной $x = r - r_e$, т.е. отклонением расстояния r от его равновесного значения r_e в свободной молекуле ВС.

В нулевом приближении мы имеем пятимерную траекторию $\mathbf{Q}(t)$, которая описывает вращательно-неупругое столкновение А с ВС при фиксированном колебательном квантовом числе ВС ($\mathbf{Q}$ обозначает набор координат, которые задают относительное положение А и ВС в пространстве – три координаты для поступательного движения и две координаты для вращательного). Если $V_{nn'}(\mathbf{Q})$ – матричный элемент взаимодействия, который связывает колебательные состояния n и n' , то вероятность перехода первого порядка имеет вид

$$P_{nn'}^{\text{SC}} = \left| \int V_{nn'}(\mathbf{Q}(t); \mathbf{Q}_i, \mathbf{P}_i) \exp(i\omega_{nn'} t) \frac{dt}{h} \right|^2, \quad (3)$$

где временной интеграл берется по классической пятимерной траектории. Здесь в явном виде учтено, что вероятность $P_{nn'}^{\text{SC}}$ зависит от координат $\mathbf{Q}_i$ и импульсов $\mathbf{P}_i$ системы до столкновения. Формула (3) показывает, что вероятность перехода пропорциональна квадрату компоненты Фурье матричного элемента энергии взаимодействия на частоте колебательного перехода. Константа скорости определяется из вероятности перехода посредством ее интегрирования по начальным параметрам столкновения.

Более удобное представление получается после ряда преобразований, которые выражают константу скорости перехода просто как Фурье-компоненту билинейной комбинации матричных элементов взаимодействия на частоте колебательного перехода, т.е. справедливы следующие соотношения:

$$k_{nn'}^{\text{SC}}(T) = [F(\beta)]^{-1} W_{nn'}^{\text{SC}}(T), \quad (4)$$

где F – статистическая сумма системы в начальном состоянии, $\beta = 1/kT$;

$$W_{nn'}^{\text{SC}}(T) = \int_{-\infty}^{\infty} G_{nn'}^{\text{SC}}(T, t) \exp(i\omega_{nn'} t) dt. \quad (5)$$

Здесь $G_{nn'}^{\text{SC}}(T, t)$ – классическая автокорреляционная функция матричного элемента взаимодействия

$$G_{nn'}^{\text{SC}}(T, t) = \int d\Gamma_0 (2\pi\hbar)^{-s} \exp[-\beta H(\mathbf{P}_0, \mathbf{Q}_0)] \times \\ \times V_{nn'} \left[\mathbf{Q} \left(\frac{t}{2} \right); \mathbf{Q}_0, \mathbf{P}_0 \right] V_{n'n} \left[\mathbf{Q} \left(-\frac{t}{2} \right); \mathbf{Q}_0, \mathbf{P}_0 \right], \quad (6)$$

где $H(\mathbf{P}_0, \mathbf{Q}_0)$ – гамильтониан системы А-ВС (без учета колебаний ВС), который содержит потенциальную энергию $U(R, \gamma)$, описывающую взаимодействие А с молекулой ВС при равновесном межъядерном расстоянии. В выражении (6) интегрирование по фазовому пространству $d\Gamma_0 = d^s \mathbf{Q}_0 d^s \mathbf{P}_0$ распространено на весь фазовый объем реагентов (s – число степеней свободы, в нашем случае $s = 5$).

Видно, что поступательные и вращательные степени свободы входят в выражение (6) симметрично, так что оно применимо как для расчета $k_{nn'}^{\text{rel}}(T)$, так и $k_{nn'}^{\text{diss}}(T)$. В первом случае H представляет собой гамильтониан поступательно-вращательного движения партнеров по столкновению, а F обозначает произведение поступательных и вращательных статистических сумм; соответственно размерность $k_{nn'}^{\text{rel}}(T) - \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^3$. Во втором случае H является гамильтонианом ван-дер-ваальсова комплекса, а F – статистическая сумма комплекса, учитывающая вращение комплекса как целого и заторможенное вращение ВС в комплексе; размерность $k_{nn'}^{\text{diss}}(T) - \text{с}^{-1}$.

Если переход $n \rightarrow n'$ классически запрещен, то константа скорости экспоненциально мала. Это означает, что общее выражение для $k_{nn'}^{\text{SC}}$ (здесь $k_{nn'}^{\text{SC}}$ обозначает как $k_{nn'}^{\text{rel}}$, так и $k_{nn'}^{\text{diss}}$, рассчитанные в полуклассическом приближении) имеет вид

$$k_{nn'}^{\text{SC}} = \Phi_{nn'}^{\text{SC}} \exp(-\Psi_{nn'}^{\text{SC}}). \quad (7)$$

Здесь $\Phi_{nn'}^{\text{SC}}$ – предэкспоненциальный множитель, $\Psi_{nn'}^{\text{SC}}$ – функция, которая по абсолютной величине намного превышает единицу и увеличивается с ростом переданной энергии; она зависит от параметров потенциала взаимодействия и температуры. Предэкспоненциальный множитель $\Phi_{nn'}^{\text{SC}}$ также зависит от этих параметров, но гораздо слабее, чем экспоненциальная часть выражения (7). Из симметрии вероятности перехода следует, что $\Phi_{nn'}^{\text{SC}} = \Phi_{n'n}^{\text{SC}}$ и $\Psi_{nn'}^{\text{SC}} = \Psi_{n'n}^{\text{SC}}$.

Из (7) видно, что константы скорости для прямого ($n \rightarrow n'$) и обратного ($n' \rightarrow n$) процессов одинаковы, т.е.

$$\frac{k_{nn'}^{\text{SC}}(T)}{k_{n'n}^{\text{SC}}(T)} = 1, \quad (8)$$

что противоречит принципу детального равновесия

$$\frac{k_{nn'}(T)}{k_{n'n}(T)} = \exp(-\beta E_{n'} + \beta E_n). \quad (9)$$

Таким образом, полуклассическое приближение справедливо при условии, когда переданная энергия $E_{n'} - E_n$ мала по сравнению с kT , т.е. когда правая часть в выражении (9) близка к единице. Это условие обычно не выполняется для колебательной релаксации при не очень высоких температурах; оно тем более не выполняется для колебательной преддиссоциации, когда температура ван-дер-ваальсова комплекса очень низка.

Полуклассическое приближение (SC) может быть уточнено, если перейти к квазиклассическому (QC) приближению. Последнее также может быть использовано в нашем подходе, так как квазиклассические волновые функции могут быть построены на базе ансамбля классических траекторий.¹⁹ Желаемое уточнение получается при замене классической автокорреляционной функции ее квазиклассическим аналогом. Соответствующее выражение для G^{QC} имеет вид

$$G_{nn'}^{\text{QC}}(T, t) = \int d^s \mathbf{Q}' \int d^s \mathbf{Q}'' \{ V_{nn'}(\mathbf{Q}') V_{n'n}(\mathbf{Q}'') B(\mathbf{Q}', \mathbf{Q}'') \times \\ \times \exp[iA_t(\mathbf{Q}', \mathbf{Q}'') - iA_{t+\beta}(\mathbf{Q}', \mathbf{Q}'')]\}. \quad (10)$$

Здесь A_t представляет собой классическое действие вдоль вращательно-поступательной траектории из пространственно-временной точки $-t/2, Q'$ до пространственно-временной точки $t/2, Q''$, а $A_{t+i\beta}$ – действие вдоль другой траектории, которая начинается в точке $(t+i\beta)/2, Q'$ и заканчивается в точке $(t+i\beta)/2, Q''$. Комплексная добавка ко времени обеспечивает каноническое усреднение вероятности перехода. Множитель B выражается через детерминанты матриц вторых производных

$$B(Q', Q'') = (2\pi\hbar)^{-s} \text{Det} \left[\frac{\partial^2 A_t}{\partial Q_m \partial Q_k} \right] \text{Det} \left[\frac{\partial^2 A_{t+i\beta}}{\partial Q_m \partial Q_k} \right]. \quad (11)$$

Таким образом, выражения (4) и (5) заменяются на

$$k_{nn'}^{QC}(T) = F(\beta)^{-1} W_{nn'}^{QC}(T), \quad (12)$$

$$W_{nn'}^{QC}(T) = \int_{-\infty}^{\infty} G_{nn'}^{QC}(T, t) \exp(i\omega_{nn'} t) dt. \quad (13)$$

Из (12) и (13) следует, что

$$k_{nn'}^{QC} = \Phi_{nn'}^{QC} \exp(-\Psi_{nn'}^{QC}), \quad (14)$$

где $\Phi_{nn'}^{QC} \gg 1$, но теперь $\Phi_{nn'}^{QC} \neq \Phi_{n'n}^{QC}$, $\Psi_{nn'}^{QC} \neq \Psi_{n'n}^{QC}$. Можно также показать, что константы скорости прямого и обратного процессов удовлетворяют принципу детального равновесия

$$\frac{k_{nn'}^{QC}(T)}{k_{n'n}^{QC}(T)} = \exp(-\beta E_{n'} + \beta E_n). \quad (15)$$

Вычисление интеграла (10) требует предварительного нахождения большого числа траекторий, описывающих вращательно-неупругие процессы, с последующим интегрированием по начальным и конечным состояниям, т.е. задача о расчете константы скорости остается по-прежнему весьма сложной. Однако при определенных условиях она может быть упрощена: вместо большого числа траекторий отыскивается одна (она называется далее оптимальной траекторией ОТ) и определяется поток вероятности в сравнительно узкой трубке тока вдоль ОТ. Все свойства этого потока определяются свойствами ОТ, а также дополнительными характеристиками движения по оптимальной траектории, которые содержатся в так называемой матрице монодромии.

С математической точки зрения метод ОТ фактически является обобщением метода стационарной фазы при вычислении квазиклассических матричных элементов. В рамках этого приближения ищется оптимальная траектория $\mathcal{L}^*$, состоящая из двух ветвей $-\mathcal{L}_t^*$ и $\mathcal{L}_{t+i\beta}^*$, каждая из которых соответствует граничным условиям $(-t^*/2, Q^*; t^*/2, Q^{**})$ и $(-t^*/2 - i\beta/2, Q^{**}; t^*/2 + i\beta/2, Q^{**})$ соответственно. Эти условия обеспечивают стационарное значение показателя степени в экспоненте. Далее, разность действий $A_t - A_{t+i\beta}$ совместно с произведением $V_{nn'}(Q') V_{n'n}(Q'')$ раскладывается в ряд вблизи этой траектории вплоть до членов второго порядка по отклонениям $\delta t = t - t^*$, $\delta Q' = Q' - Q^{**}$ и $\delta Q'' = Q'' - Q^{**}$, и затем вычисляется интеграл по $\delta t, \delta Q'$ и $\delta Q''$.

В результате получаем для k выражение

$$k_{nn'}^{OT} = \Phi_{nn'}^{OT} \exp(-\Psi_{nn'}^{OT}), \quad (16)$$

которое, как можно показать, удовлетворяет соотношению детального равновесия. Именно это выражение будет использовано в дальнейшем для выяснения зависимости константы скорости от основных параметров взаимодействия партнеров и температуры.

IV. Модели пониженной размерности для VT- и VR-процессов

В современных динамических молекулярных расчетах большую роль играют так называемые модели пониженной

размерности, в которых число степеней свободы уменьшено до минимального набора, при котором удается передать основные особенности рассматриваемого процесса. Успех таких моделей зависит от того, насколько просто они могут быть обобщены на реальные случаи. Ниже мы опишем две такие модели: коллинеарное столкновение частицы А с гармоническим осциллятором ВС (модель VT-процесса) и взаимодействие гармонического осциллятора ВС с частицей А, возмущающей вращение плоского ротатора ВС (модель VR-процесса)

1. Модель VT-процесса

Модель линейного столкновения гармонического осциллятора с бесструктурной частицей для описания обмена колебательной и поступательной энергии была рассмотрена Ландау и Теллером²⁰ в 1936 г. Несмотря на огромный прогресс в описании динамики молекулярных столкновений, произошедший в последние десятилетия благодаря применению вычислительной техники, эта модель продолжает представлять интерес, поскольку ее основные предсказания относительно зависимости вероятности перехода от температуры и параметров взаимодействия остаются в силе для широкого класса взаимодействий.

Так как модель Ландау–Теллера очень проста, мы воспользуемся ею для объяснения основных идей метода ОТ и вывода двух основных зависимостей, называемых в литературе законом энергетической и импульсной щелей. Затем дополним модель Ландау–Теллера главной поправкой на ангармоничность, существенной для рассмотрения переходов между не слишком низкими колебательными состояниями.

Рассмотрим коллинеарное столкновение двухатомной молекулы ВС, моделируемой гармоническим осциллятором с частотой ω , с бесструктурной частицей А (конфигурация А–ВС), которая взаимодействует с частицей В посредством экспоненциального потенциала отталкивания $\exp(-\alpha R_{AB})$. Предполагается, что колебательная амплитуда x мала по сравнению с $1/\alpha$, так что произведение αx может рассматриваться как малый параметр теории возмущений.

В рамках полуклассического приближения вначале рассматривается движение классической подсистемы (относительное движение), которое описывается простым гамильтонианом

$$H_{cl} = \frac{p^2}{2\mu} + A \exp(-\alpha R), \quad (17)$$

где P – импульс, сопряженный R , μ – приведенная масса партнеров А и ВС. Переходы в квантовой подсистеме (колебания) индуцируются зависящим от времени возмущением вида

$$V(x, t) = \lambda \alpha x A \exp[-\alpha R(t)], \quad (18)$$

где $\lambda = M_C/(M_C + M_B)$, M_C и M_B – массы атомов С и В соответственно. Траектория $R(t)$ найдена из классических уравнений движения с гамильтонианом (17).

Рассмотрим вначале вероятность перехода $n = 1 \rightarrow n' = 0$, усредненную по термическому распределению энергий столкновения. Зная аналитическое выражение для $\langle P_{10}^{SC} \rangle$ (см., например,¹⁵), мы получим главные поправки к полуклассическому приближению в рамках метода ОТ. Приближение стационарной фазы в применении к интегралу (10) позволяет определить точки R^*, R^{**} , оптимальную кинетическую энергию в начальном колебательном состоянии E_{n1}^* и разность энергий $E_{n1}^* - E_{n0}^* = \hbar\omega$. Вместо интегрирования по координатам и времени можно проинтегрировать по координатам и энергии. Последнее эквивалентно расчету матричного элемента по методу Ландау²⁰ с последующим каноническим усреднением квадрата матричного элемента. Опуская промежуточные рассуждения, отметим лишь, что

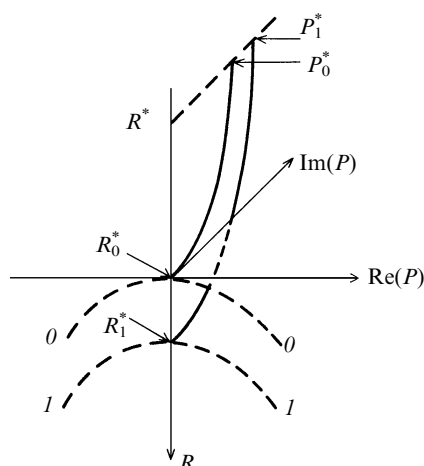


Рис.1. Оптимальная траектория для колебательной релаксации в линейном столкновении $A + BC(n'=0)$ в фазовом пространстве "действительная координата–комплексный импульс". R_1^* и R_0^* – точки поворота для траекторий упругого рассеяния в колебательных состояниях $n = 1$ и $n' = 0$, R^* – точка неупругого перехода

речь идет об отыскании стационарного значения функции

$$\begin{aligned} \Psi_{10}(R', R'', E_{t1}) = & \alpha R' - \frac{i}{\hbar} \int_{R_1}^{R'} P(R, E_{t1}) dR + \\ & + \frac{i}{\hbar} \int_{R_0}^{R'} P(R, E_{t0}) dR + \alpha R'' - \frac{i}{\hbar} \int_{R_1}^{R''} P(R, E_{t1}) dR + \\ & + \frac{i}{\hbar} \int_{R_0}^{R''} P(R, E_{t0}) dR + \beta E_{t1}, \end{aligned} \quad (19)$$

где R_1 и R_0 – точки поворота классического движения для поступательных энергий E_{t1} и $E_{t0} = E_{t1} + \hbar\omega$, а импульс относительного движения дается выражением

$$P(R, E_t) = \{2\mu[E_t - A \exp(-\alpha R)]\}^{1/2}. \quad (20)$$

Первые три члена в выражении (19) возникают из показателя экспоненты первого квазиклассического матричного элемента, следующие три члена из показателя экспоненты второго элемента (что дает квадрат матричного элемента) и последний член возникает из бoльцмановской экспоненты. Условия стационарности принимают вид

$$\begin{aligned} R^* &= R''^* = R^*, \\ P(R^*, E_{t1}^*) - P(R^*, E_{t0}^*) &= i\alpha\hbar, \\ t(R^*, E_{t1}^*) - t(R^*, E_{t0}^*) &= i\beta\hbar, \end{aligned} \quad (21)$$

здесь $E_{t0}^* = E_{t1}^* + \hbar\omega$, $t(R, E_{tk})$ – классическое время движения от точки R_k до точки R ,

$$t(R, E_{tk}) = \int_{R_k}^R \frac{dR}{v(R, E_{tk})}$$

Первое соотношение в (21) означает, что координатные стационарные точки совпадают, и они определяют "хфццн-яние перехода" R^* . Второе – определяет изменение импульса для двух частей траектории в точке перехода. Третье – определяет разность времен, которые требуются для достижения точки перехода от точек поворота. Отсюда определяются оптимальные энергии E_{t0}^* и E_{t1}^* и оптимальные точки поворота R_1^* и R_2^* . Для рассматриваемого случая R^* – действительная величина, а импульсы и время – мнимые величины. На рис.1 показано положение этих точек в фазо-

вом пространстве, образованном действительной переменной R и комплексной переменной P , а также две части оптимальной траектории (неупругий переход) и траектории упругого рассеяния 00 и 11 .

На языке классических траекторий колебательная дезактивация в процессе (1) описывается следующим образом. Вначале частицы сближаются по траектории 1 слева и доходят до точки поворота R_1^* ; затем они "проникают" в классически-запрещенную область, двигаясь по комплексной траектории $R_1^* - P_1^*$. В точке P_1^* происходит внезапное изменение импульса (от P_1^* до P_0^*), и система возвращается к точке поворота R_0^* , в которой она "выходит" из классически-запрещенной области. От этой точки частицы расходятся вправо по классически-разрешенной траектории 0 .

Функция Ψ_{10}^{OT} , определяющая поверхность перехода, вычисляется через R^* и E_{t1}^* , которые находятся из второго и третьего соотношений в (21) и из условия сохранения энергий $E_{t0} = E_{t1} + \hbar\omega$:

$$\Psi_{10}^{\text{OT}} = \Psi_{10}(R^*, E_{t1}^*). \quad (22)$$

В явном виде

$$\Psi_{10}^{\text{OT}} = \frac{2\pi}{\hbar\alpha} \{ [2\mu(E_{t1}^* + \hbar\omega)]^{1/2} - [2\mu E_{t1}^*]^{1/2} \} + \beta E_{t1}^*, \quad (23)$$

где E_{t1}^* находится из уравнения

$$\frac{d\Psi_{10}^{\text{OT}}(E_{t1}^*)}{dE_{t1}^*} = 0. \quad (24)$$

В дальнейшем для нас будут интересны два предела, отвечающие высоким и низким температурам.

В пределе высоких температур, при $\hbar\omega/E_{t1}^* < 1$, выражение для Ψ_{10}^{OT} может быть записано в виде

$$\Psi_{10}^{\text{OT}} \cong \Psi_{10}^{\text{SC}} + \Delta\Psi_{10}^{\text{OT}}. \quad (25)$$

Здесь $\Delta\Psi_{10}^{\text{OT}} = -\hbar\omega/2kT$ представляет собой относительно малую поправку к Ψ_{10}^{SC} .

$$\Psi_{10}^{\text{SC}} = 2 \frac{\pi\omega}{\alpha v^*} + \beta E^* = 3 \left(\frac{\theta^*}{T} \right)^{1/3}, \quad (26)$$

где v^* – оптимальная относительная скорость столкновения, $v^* = (E^*/2\mu)^{1/2}$; $\theta^* = \pi^2\mu\omega^2/2\alpha^2k$ – характерная температура модели.

В пределе низких температур, при $\hbar\omega/E_{t1}^* \gg 1$, выражение (23) приобретает вид

$$\Psi_{10}^{\text{OT}} \cong \Psi_{10}^{(0)} = \frac{2\pi}{\hbar\alpha} [2\mu\hbar\omega]^{1/2}, \quad (27)$$

где $\Psi_{10}^{(0)}$ обозначает Ψ_{10}^{OT} при $T = 0$.

В высокотемпературном пределе показатель экспоненты для вероятности перехода, как следует из (25), пропорционален переданной энергии $\hbar\omega$. Эту зависимость называют законом энергетической щели (energy gap law). Высокотемпературный предел интересен в связи с процессами колебательной релаксации. Заметим, что постоянная Планка не входит в выражение для Ψ_{10}^{SC} , что позволяет приписать этой величине классический смысл. Поправка $\Delta\Psi_{10}^{\text{OT}}$ характеризует отличие квазиклассического описания от полуклассического.

В низкотемпературном пределе показатель экспоненты пропорционален переданному импульсу $[2\mu\hbar\omega]^{1/2}$. Эта зависимость называется законом импульсной щели (momentum gap law). Низкотемпературный предел интересен в связи с процессами колебательной преддиссоциации.

Применение модели Ландау–Теллера к процессам преддиссоциации требует дополнительных комментариев. Отталкивательный потенциал в модели Ландау–Теллера не может быть, конечно, использован в буквальном виде для описания перехода из связанного состояния в диссоциированное. Однако из выражения (23) видно, что вероятность перехода между состояниями непрерывного спектра определяется в

основном импульсом конечного состояния при условии, что он заметно больше импульса начального состояния. Это обстоятельство позволяет применять формулу (27) и для переходов между связанным состоянием и состоянием непрерывного спектра потенциала с минимумом (при условии, что конечная энергия заметно превосходит глубину потенциальной ямы, $\hbar\omega \gg \epsilon$). Видно также, что параметр α в выражении (27) следует толковать как логарифмическую производную потенциала в точке поворота относительного движения в конечном состоянии.

Рассмотрим теперь общий случай перехода $n \rightarrow n-1$ ($n \geq 1$) и одновременно введем важнейшие поправки на ангармоничность колебаний. Ясно, что последние возникнут только из-за сильной зависимости показателя экспоненты от частоты колебаний (которая для ангармонического осциллятора зависит от его энергии, т.е. от номера уровня). Обычно используется линейная зависимость частоты перехода ω_n от n

$$\omega_n = \omega(1 - 2x_en), \quad (28)$$

где x_e – параметр ангармоничности, $x_e \ll 1$. Если вычислить фактор $\Phi_{nn'}^{\text{SC}}$ в гармоническом приближении и учесть линейную (по n) поправку на ангармоничность в показателе $\Psi_{nn'}^{\text{SC}}$, то общее выражение для вероятности колебательного перехода или колебательной предиссоциации можно записать в виде

$$P_{n,n-1}^{r,d} = n \exp(\gamma^{r,d} n) P_{10}^{r,d}, \quad (29)$$

где $P_{10}^{r,d}$ – вероятности релаксации и предиссоциации для перехода $1 \rightarrow 0$, а параметры $\gamma^{r,d}$ имеют различный смысл для колебательной релаксации и колебательной предиссоциации

$$\gamma^r = \Psi_{10}^{\text{SC}} x_e; \quad \gamma^d = \Psi_{10}^{(0)} x_e.$$

В свою очередь, вероятности перехода $1 \rightarrow 0$ записываются в виде

$$P_{10} = A_{10}^{\text{OT}} \exp(-\Psi_{10}^{\text{OT}}). \quad (30)$$

Формулы (29) и (30) позволяют вычислять вероятности переходов при коллинеарном столкновении А + ВС. Задачей теории является теперь использование полученных результатов для расчета констант скорости трехмерных столкновений и интерпретации динамики этих процессов.

2. Модель VR-процесса

Перейдем теперь к рассмотрению модели для VR-процессов.

Недавние работы по исследованию механизма колебательной релаксации при столкновении атома А с сильно асимметричной молекулой ВС (например, молекула гидрида) позволили сформулировать сравнительно простую модель,²² до некоторой степени аналогичную модели Ландау–Теллера. На том же самом уровне моделирования рассчитывается вероятность потери колебательного кванта молекулы ВС не в результате одного коллинеарного столкновения с атомом А, а за один период вращения ВС, возмущенного взаимодействием с атомом А. Найденная таким путем вероятность перехода используется затем для расчета константы скорости трехмерного столкновения, при котором колебательная энергия молекулы ВС превращается в основном во вращательную энергию этой молекулы.

Полуклассическую модель плоского ротатора можно ввести следующим образом. Вначале рассматривается движение классической подсистемы (вращение ВС), которое описывается гамильтонианом

$$H_{cl} = \frac{j^2}{2I} + A \text{ch}^{-2} \left(\frac{\delta\gamma}{2} \right), \quad (31)$$

где j – угловой момент молекулы (для плоского ротатора

переменная j сопряжена углу γ), I – момент инерции молекулы ВС; $I = Mr_e^2$ (M – приведенная масса молекулы ВС, r_e – равновесное межъядерное расстояние ВС). Переходы в квантовой подсистеме (колебания) индуцируются зависящим от времени возмущением вида

$$V(x, t) = \Lambda \delta x A \text{ch}^{-2} \left[\frac{\delta\gamma(t)}{2} \right], \quad (32)$$

где траектория $\gamma(t)$ найдена из классических уравнений движения с гамильтонианом (31).

В отличие от гамильтониана (17), который описывает сравнительно простой вид движения при любом соотношении между полной энергией E и коэффициентом A (сближение А и ВС и затем их разлет – упругое одномерное рассеяние частицы А на жестком "стержне" ВС), гамильтониан (31) соответствует более сложному характеру движения. Именно при $E > A$ ротатор ВС совершает заторможенное вращение, а при $E < A$ – либрации. В соответствии с этим при $\gamma = 0$ направление движения ротатора либо не меняется, либо меняется на противоположное при достижении достаточно малых величин γ .

Полуклассическая вероятность перехода (опять для простоты рассматривается переход $n = 1 \rightarrow n' = 0$) описывается общей формулой (30), в которой показатель экспоненты и предэкспоненциальный множитель выражаются через параметры модели и температуру. Главные поправки к полуклассической вероятности перехода получаются при использовании метода оптимальной траектории.

Несколько более сложные выкладки, но в принципе аналогичные приведенным выше, приводят к следующему выражению для Ψ_{10}^{OT} :

$$\Psi_{10}^{\text{OT}} = \frac{2\pi r_e}{\hbar \delta} \{ [2M(E_{r1}^* + \hbar\omega)]^{1/2} - [2ME_{r1}^*]^{1/2} \} + \beta E_{r1}^*, \quad (33)$$

где оптимальная вращательная энергия E_{r1}^* находится из уравнения

$$\frac{d\Psi_{10}^{\text{OT}}(E_{r1}^*)}{dE_{r1}^*} = 0. \quad (34)$$

В случае VR-процессов так же, как и в случае VT-процессов, существуют два простых предела выражения (33) – для высоких и низких температур. Мы не будем их приводить, так как они полностью аналогичны выражениям (26) и (27).

Отметим две особенности рассмотренной модели VR-процессов.

Одна состоит в том, что выражение (33) сохраняет один и тот же вид вне зависимости от того, описывает ли оптимальная траектория либрации или заторможенное вращение. Это весьма важно, поскольку при трехмерном обобщении модели резкое различие между двумя типами траекторий исчезает в результате влияния центробежного потенциала.

Другая особенность модели VR-процессов заключается в том, что предэкспоненциальный фактор в выражении для вероятности перехода осциллирует как функция вращательной энергии. Это обстоятельство, существующее и для более сложных моделей, затрудняет усреднение вероятности, найденной при численных расчетах.¹³ Осцилляционный характер вероятности перехода связан с интерференцией двух туннельных амплитуд: одной, ассоциированной с начальной ветвью оптимальной траектории (от точки поворота до точки перехода), и другой, ассоциированной с конечной ветвью ОТ (от точки перехода до другой точки поворота). Подобного рода осцилляции отсутствуют в модели Ландау–Теллера, так как для этой модели разность фаз между двумя амплитудами перехода всегда мала. Осцилляции вероятности перехода исчезают после проведения усреднения по энергии, такое усреднение проще всего осуществляется в рамках метода ОТ.

V. Обмен энергией при трехмерных столкновениях

Несмотря на широкое использование практически точных компьютерных вычислений в динамике молекулярных столкновений, в том числе и в динамике межмолекулярного обмена энергией, полученные до сих пор результаты представляют ограниченный интерес, так как каждый из них относится к определенной поверхности потенциальной энергии, выбранной на основании тех или иных соображений. Поэтому использование приближенных методов, которые позволяют сравнительно просто проследить связь конечного результата (константа скорости) с исходными параметрами задачи (поверхность потенциальной энергии) представляет несомненный интерес. В этом разделе мы рассмотрим различные приближенные методы, используемые в теории колебательной релаксации и колебательной преддиссоциации. Главной задачей является определение относительных вкладов поступательного движения А–ВС (с учетом радиального и относительного вращательного движения) и вращения ВС во взаимодействие, индуцирующее колебательный переход. Существенный прогресс в этом отношении был достигнут при использовании метода ОТ.

Как было упомянуто выше, оптимальная траектория (ОТ) представляет собой многомерную классическую траекторию, которая начинается от точки поворота относительного движения в начальном колебательном состоянии молекулы, затем распространяется за мнимое время в классически-запрещенную область потенциала, достигает точки перехода и, испытывая в ней разрыв, возвращается к точке поворота в конечном колебательном состоянии молекулы. При этом поверхность потенциальной энергии в классически-запрещенной области строится как аналитическое продолжение поверхности из классически-разрешенной области. В рассматриваемом случае эта поверхность зависит только от двух координат – расстояния R между атомом А и центром тяжести ВС и угла γ между осью молекулы ВС и вектором $\mathbf{R}$.

Рассмотрим вначале VT -процессы. Основная идея метода ОТ в применении к VT -процессам передачи энергии восходит к "методу измененного квантового числа" Такаэнаги,²⁴ сформулированного для изотропного потенциала. Если длина $\mathcal{L}^*$ оптимальной траектории (т.е. расстояние между точками поворота и точкой перехода) мала по сравнению с радиусом кривизны $\mathcal{R}$ эквипотенциальной линии на поверхности потенциальной энергии в точке поворота, то можно локально разделить переменные движения с целью упрощения описания динамики столкновения. В этом приближении возникает одномерная "координата реакции", направленная перпендикулярно поверхности постоянной энергии; остальные координаты выступают лишь в качестве "наблюдателей".

Таким образом реализуется возможность использования одномерных моделей для описания динамики трехмерных столкновений. В частности, модель Ландау–Теллера является одной из них; ее трехмерное обобщение в рамках указанного метода может быть названо моделью дышащих оболочек (модель BSH¹⁵). В свою очередь, эта модель является обобщением более грубых моделей: модели, основанной на так называемом приближении внезапных возмущений относительно вращательных переходов (модель IOSA¹⁷), и модели дышащих сфер (модель BSP или SSH, по имени авторов – Шварца, Славского и Герцфельда, впервые сформулировавших ее). Две последние модели считают угол γ "наблюдателем" и отождествляют координату реакции с некоторой линейной комбинацией R и γ . Для применения одномерной модели Ландау–Теллера к расчету константы скорости трехмерного столкновения зададим

точку с координатами R^*, γ^* , которая лежит на поверхности потенциальной энергии

$$U(R^*, \gamma^*) = E^*, \quad (35)$$

где E^* – оптимальная энергия. Вероятность перехода Ландау–Теллера для ОТ, которая начинается в точке поворота R^*, γ^* , имеет вид

$$\langle P^* \rangle = A(R^*, \gamma^*) \exp(-\Psi^*), \quad (36)$$

где множитель A и показатель экспоненты зависят от R^* и γ^* . В частности,

$$\Psi^* = 3 \left(\frac{\theta^*}{T} \right)^{1/3}, \quad (37)$$

где $\theta^* = \omega^2 \mu^* / 2 (\alpha^*)^2 k$ – характерная температура модели. В соответствии с моделью BSH

$$\alpha^{\text{BSH}} = \frac{|\text{grad} U(R^*, \gamma^*)|}{U(R^*, \gamma^*)}, \quad (38)$$

$$\mu^{\text{BSH}} = \mu \left\{ 1 + \frac{(\mu/M)(R^*)^2 (dR^*/d\gamma^*)^2}{[(R^*)^2 + (dR^*/d\gamma^*)^2] r_e^2} \right\}^{-1},$$

где r_e – равновесное межъядерное расстояние в двухатомной молекуле ВС. Энергия E^* связана с Ψ^* соотношением

$$E^* = \frac{\Psi^*}{3} kT, \quad (39)$$

откуда следует условие, определяющее неявным образом оптимальную поверхность точек поворота $R^* = R^*(\gamma^*)$.

Перепишем выражение (36) следующим образом:

$$P^{\text{BSH}}(\gamma^*) = A^{\text{BSH}}(\gamma^*) \exp[-\Psi^{\text{BSH}}(\gamma^*)]. \quad (40)$$

Константа скорости k^{BSH} выражается через $\langle P(\gamma^*) \rangle$, как поток вероятности через оптимальную поверхность точек поворота

$$k^{\text{BSH}} = 2\pi \int_0^\pi \left(\frac{kT}{2\pi\mu^*} \right)^{1/2} (R^*)^2 A^{\text{BSH}}(\gamma^*) \times \exp[-\Psi^{\text{BSH}}(\gamma^*)] \sin \gamma^* d\gamma^*. \quad (41)$$

Из анализа²⁵ упомянутых выше моделей (BSH, IOSA, BSP) следует, что только первая из них учитывает динамический вклад вращения модели ВС в процесс колебательной релаксации или преддиссоциации, поскольку в приближениях IOSA и BSP угол γ считается неизменным во время столкновения. Именно изменение угла γ за время движения системы по оптимальной траектории означает, что вращение динамически участвует в процессе обмена энергией между колебаниями и другими степенями свободы. Интуитивно может показаться, что для взаимодействия с малой анизотропией (например, столкновение гомонуклеарной молекулы с атомом) динамический вклад вращения мал. Это действительно так в том смысле, что учет вращения сравнительно не на много (в относительной мере) изменяет показатель экспоненты в выражении (16). Однако и небольшое относительное изменение Ψ может привести к заметному изменению константы скорости. В этом смысле небольшая анизотропия может сильно изменить величину константы скорости, при этом ее зависимость от основных параметров задачи будет такой же, какой она была для модели дышащих сфер или для коллинеарной модели. Оказывается, что вклад вращения определяется величиной параметра Q , равного

$$Q = \frac{\mu(\Delta R)^2}{Mr_e^2}, \quad (42)$$

где ΔR – разность расстояний между точками поворота для коллинеарной и T -образной конфигураций, M – приведенная масса молекулы ВС. Этот параметр входит в показатель экспоненты как относительная поправка, и, следовательно,

поправка на вращение для константы скорости может быть существенной даже при очень малой величине параметра Q . Отметим, что параметр Q был введен ранее для характеристики эффективности чисто вращательного возбуждения молекул при столкновении с атомами.²⁶

Таким образом, для колебательной релаксации гомонуклеарных молекул при достаточно высоких температурах можно ожидать следующего вида температурной зависимости

$$k_{10} = B \exp \left[-3 \left(\frac{\theta^+}{T} \right)^{1/3} \right]. \quad (43)$$

Здесь θ^+ обозначает минимальное из всех возможных значений θ^* (соответствующая ОТ и ее окрестность дают основной вклад в k_{10}). Температурная зависимость типа (43) известна в литературе как закон Ландау–Теллера.

Для дальнейших оценок мы приведем простую формулу для $(\theta^+/T)^{1/3}$:

$$\left(\frac{\theta^+}{T} \right)^{1/3} = 8.1 \left[\frac{\omega, \text{см}^{-1}}{2000} \right]^{2/3} \left[\frac{\alpha, \text{\AA}^{-1}}{4} \right]^{-2/3} \times \left[\frac{\mu, \text{a.e.}}{10} \right]^{1/3} \left[\frac{T, \text{K}}{1000} \right]^{-1/3}. \quad (44)$$

Для "типичных" значений ω , μ и T ($\omega = 2000 \text{ см}^{-1}$, $\mu = 20 \text{ а.е.}$, $T = 1000 \text{ K}$) и величин α в "ожидаемом" интервале $3.5 < \alpha < 4.1 \text{ \AA}^{-1}$, величина параметра $(\theta^+/T)^{1/3}$ будет порядка 10. В результате Ψ_{10}^{SC} лежит в окрестности 30, что и объясняет очень малую вероятность колебательной релаксации при одном столкновении.

Перейдем теперь к рассмотрению VR -процессов. При обобщении модели плоского заторможенного ротатора (HR) на трехмерный случай будем считать угол γ координатой реакции, а R – "наблюдателем". Параметры A и δ в гамильтониане (31) являются некоторыми функциями R , а вероятность перехода для модельного случая подлежит усреднению по R . При таком усреднении должен быть учтен, разумеется, вклад изотропного взаимодействия $U_0(R)$.

Общее выражение для константы скорости колебательной релаксации имеет вид

$$k_{10} = \left(\frac{8kT}{\pi I} \right)^{1/2} \pi s \int R^2 dR P_{01}^{\text{HR}}(T, R) \exp[-\beta U_0(R)], \quad (45)$$

где s – стерический фактор, возникающий при переходе от модели плоского вращения к реальному случаю пространственного вращения ($s < 1$).²⁷ Температурная зависимость константы скорости (45) описывается выражением (43), в котором значение θ^+ может быть вычислено по формуле (44) с заменой приведенной массы сталкивающейся пары на приведенную массу молекулы и радиальной крутизны потенциала на угловую крутизну

$$\alpha \rightarrow \frac{\delta}{r_e}, \quad \mu \rightarrow M. \quad (46)$$

Параметр δ , характеризующий степень анизотропии потенциала, варьирует для молекул галогеноводородов в интервале от 3 до 4 (см.⁶).

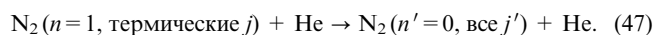
Отметим в заключение, что принадлежность какого-либо процесса колебательной релаксации к VT - или VR -типу определяется величиной параметра Q : в первом случае $Q \ll 1$, во втором $Q > 1$. В принципе возможна ситуация, когда $Q \cong 1$, т.е. когда относительное движение А–ВС и вращение ВС одинаково важны в индуцировании колебательного перехода, однако в практически интересных системах это обычно не встречается.

VI. Примеры колебательной релаксации и колебательной преддиссоциации

Экспериментальное исследование колебательной релаксации в термических условиях позволяет обычно получить информацию о кинетике заселенности нижних колебательных уровней, из которой сравнительно трудно извлечь зависимость константы скорости релаксации от номера колебательного уровня. Поэтому соответствующие данные могут быть использованы в основном для выяснения зависимости константы k_{10} от динамических и кинематических параметров партнеров, а также от температуры. Ниже мы приведем три примера, иллюстрирующих пренебрежимо малый, заметный и превалирующий вклады вращения двухатомной молекулы в динамику колебательной релаксации.

1. Малый вклад вращения (VT - процесс)

Модель дышащих оболочек, и даже ее простейший предельный случай – модель дышащих сфер, сравнительно хорошо описывает экспериментальные результаты по измерениям скоростей колебательной релаксации гомонуклеарных двухатомных молекул в тепловом резервуаре атомов инертного газа (см., например, недавний обзор⁵). Как пример, рассмотрим колебательную релаксацию азота на гелии



По комбинации масс эта система принадлежит к типу систем легкий атом–тяжелая молекула. Для такой системы среднее время столкновения мало по сравнению со средним периодом вращения молекулы ($\mu/M \approx 1/2$, и параметр Q очень мал). На рис. 2 показаны существующие экспериментальные данные по высокотемпературной и низкотемпературной колебательной релаксации N_2 на He ,²⁸⁻³⁰ а также теоретическая зависимость константы скорости от температуры. Величина параметра α выбрана равной $3.8 \text{ \AA}^{-1}$ в соответствии с эмпирической оценкой.³¹ На этом рисунке теоретическая кривая отвечает выражению

$$k_{10}(T) = 1.6 \cdot 10^{-7} \left[\frac{T, \text{K}}{1000} \right]^{1/3} \times \exp \left\{ -19.6 \left[\frac{1000}{T, \text{K}} \right]^{1/3} + \frac{1680}{T, \text{K}} \right\} \quad (48)$$

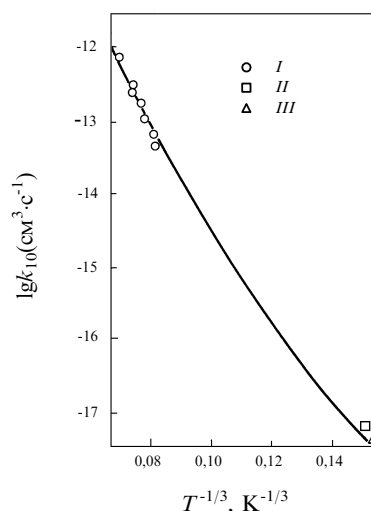


Рис.2. Зависимость константы скорости колебательной дезактивации азота на гелии от температуры. Точки I – III – экспериментальные данные, полученные в работах.²⁸⁻³⁰ Сплошная линия – результат расчета по формуле (48)

Отметим следующие интересные особенности температурной зависимости:

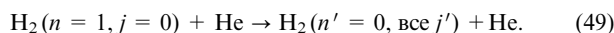
а) линейная высокотемпературная часть кривой иллюстрирует температурную зависимость Ландау–Теллера (43), которая, как следует из приведенных выше рассуждений, допускает полуклассическую интерпретацию.

б) низкотемпературная часть кривой напоминает искривленный из-за туннельных эффектов аррениусовский график для константы скорости химической реакции. В данном случае эта аналогия между двумя процессами уместна, так как кривизна графика обязана квантовым поправкам к полуклассической зависимости.

в) полуклассическое приближение с первой квазиклассической поправкой способно описать изменение константы скорости релаксации при ее изменении в интервале, составляющем более шести порядков, причем нижний предел интервала соответствует температурам, которые намного меньше характеристической колебательной температуры N_2 ($\hbar\omega/k = 3360\text{K}$). Ниже комнатных температур следует пользоваться полным квантовым описанием процесса передачи энергии.

2. Заметный вклад вращения (VT -процесс)

Обратимся теперь к другому примеру – колебательной дезактивации N_2 при столкновениях с He . Эта система принадлежит к классу систем легкая молекула–тяжелый атом, поэтому можно ожидать заметного вклада вращения молекулы в скорость колебательной релаксации (отношение $\mu/M \approx 3$, и в этом случае величина параметра Q значительно больше, чем для процесса (41), но все еще меньше единицы). Однако экспериментальные данные по колебательной релаксации N_2 на He могут быть разумно описаны в рамках модели IOSA и даже в более грубом приближении – в рамках модели дышащих сфер.⁵ Причина этого кажущегося противоречия проста. Для несильно анизотропных потенциалов небольшая вариация параметра α в пределах "разрешенного" интервала его изменения позволяет согласовать простую модель с экспериментальными данными, не обнаруживая при этом никаких дефектов модели. Для того чтобы обнаружить вклад вращения, следует провести более детальный анализ динамики. Такая задача была решена, причем было показано,³²⁻³⁴ что заметная часть энергии, выделяющейся при колебательной дезактивации, превращается во вращательную энергию молекулы водорода. Для иллюстрации важности вращательных переходов, которые сопровождают выделение колебательной энергии, рассмотрим процесс дезактивации не в термических условиях (равновесное распределение по поступательным и вращательным энергиям), а в условиях, когда начальные энергии всех степеней свободы заданы:



Сечение этого процесса как функции энергии столкновения показано³⁵ на рис. 3. Из рисунка видно, что если динамический вклад вращения игнорируется (приближение IOSA или модель дышащих сфер), то величина сечения оказывается на порядок меньше по сравнению с величинами, полученными при точном расчете. Анализ волновой функции относительного движения показывает,²⁹ что это различие в величинах сечений вызвано очень небольшими различиями в потенциалах взаимодействия, которые соответствуют разным вращательным состояниям N_2 . Столь сильная чувствительность сечения (или константы скорости) к небольшим вариациям потенциала типична для туннельных процессов вообще, и для процессов динамического моделирования, в частности.

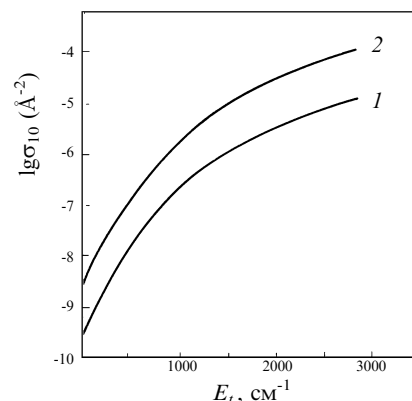
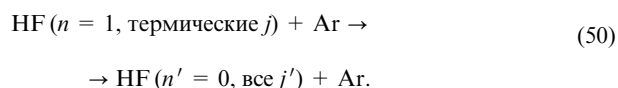


Рис.3. Зависимость сечения колебательной релаксации водорода на гелии от энергии столкновения.³⁵ 1 – теоретический расчет без учета динамического вклада вращения N_2 в вероятность перехода, 2 – теоретический расчет с учетом динамического вклада вращения N_2

3. Превалирующий вклад вращения (VR -процесс)

Примером колебательной дезактивации, индуцированной вращением релаксирующей молекулы, может служить процесс



Экспериментальные данные³⁶⁻³⁸ совместно с теоретической зависимостью,⁶ полученной при аппроксимации различных поверхностей потенциальной энергии моделью заторможенного ротатора,³⁹⁻⁴⁰ показаны на рис. 4. В связи с этим рисунком отметим два обстоятельства. Во-первых, любые попытки интерпретировать экспериментальные данные в рамках моделей BSP, IOSA или BSH дали бы расхождение между теорией и экспериментом на несколько порядков. Во-вторых, использование различных потенциальных поверхностей для этой системы, которые описаны к настоящему времени в литературе, приводят к большому разбросу предсказанных величин констант скорости по сравнению с ошибкой, которая вводится при аппроксимации какой-либо поверхности потенциалом модели плоского ротатора. Это еще раз иллюстрирует то обстоятельство, что

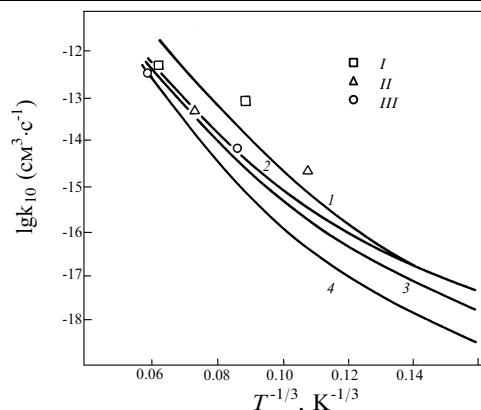


Рис.4. Зависимость константы скорости колебательной релаксации HF при столкновении с Ar от температуры. Точки I – III – экспериментальные данные, полученные в работах³⁶⁻³⁸ соответственно. 1 – 4 – теоретические расчеты с параметрами модельного потенциала плоского ротатора, определенными для поверхностей потенциальной энергии, рассчитанных в работах³⁹⁻⁴¹

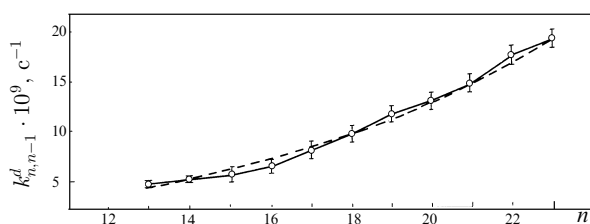


Рис.5. Зависимость константы скорости колебательной преддиссоциации комплекса иода с неоном от колебательного квантового числа молекулы иода. Сплошная кривая соединяет экспериментальные точки,⁴² пунктирная кривая – теоретическая зависимость, описываемая формулой (29)

точные динамические расчеты при существующей неопределенности в расчетах межмолекулярных взаимодействий несут сравнительно небольшую информацию.

Перейдем теперь к процессам колебательной преддиссоциации. В отличие от термической колебательной релаксации исследование колебательной преддиссоциации позволяет проверить предсказываемую теорией зависимость скорости преддиссоциации от номера колебательного уровня n , так как лазерные методы возбуждения позволяют готовить ван-дер-ваальсовы комплексы $BC(n) \dots A$ в широком интервале изменения n . В этом отношении преддиссоциация комплексов иода с инертными газами, в частности с неоном, исследована наиболее подробно⁴²



На рис. 5 показаны экспериментальные результаты по измерению скорости колебательной преддиссоциации, которые демонстрируют явно нелинейную зависимость скорости от n . Эта зависимость очень хорошо аппроксимируется функцией вида (29), и из величины параметра γ^d может быть извлечена крутизна потенциала отталкивания $\alpha = 4.90 \text{ \AA}^{-1}$ (заметим, что эта величина вдвое превышает значение α , приведенное в работе,⁴² поскольку отталкивательная ветвь использованного в этой работе потенциала Морзе описывается функцией $\exp(-2\alpha R)$). Полученная таким путем величина параметра α лишь немного выходит за пределы "ожидаемого" интервала (см. выше), что связано просто с погрешностями модели, оперирующей чисто отталкивательным потенциалом для описания перехода из связанного состояния в диссоциированное.

VII. Заключение

Динамическое туннелирование представляет собой процесс, который классически запрещен не потому, что начальное и конечное состояния разделены высоким потенциальным барьером, а потому, что переход между этими состояниями не возможен на основании адиабатического принципа Эренфеста. Этот принцип в квантовой формулировке выражается в виде утверждения об экспоненциально малой вероятности перехода между соответствующими состояниями. В ряде случаев, и это относится, в частности, к процессам колебательной релаксации и преддиссоциации, малая вероятность может быть ассоциирована с неадиабатическим переходом между двумя пересекающимися поверхностями потенциальной энергии. В рамках метода ОТ такой переход описывается как движение системы по двум траекториям, причем переход с одной на другую происходит в классически-запрещенной области потенциала. Эти траектории являются "классическими" в том смысле, что они описываются классическими уравнениями движения; вместе с тем, они не являются классическими в буквальном смысле слова, поскольку они характеризуют движение системы за мнимое время. Последняя особенность не является специфической чертой динамического туннелирования, так

как туннелирование сквозь потенциальный барьер также может быть описано как "классическое" движение во мнимом времени.

Рассмотренный выше метод оптимальных траекторий для вычисления константы скорости колебательной релаксации можно представить как аналог метода переходного состояния в применении к расчету констант скорости химических реакций. В основе обоих методов лежит одна и та же идея: вместо традиционного подхода, базирующегося на последовательном расчете вероятности процесса, его сечения и, наконец, константы скорости, здесь вычисляется средний поток вероятности через оптимальную критическую поверхность. На этом пути удается избежать поиска той части информации о динамике процесса, которая всегда содержится в вероятности и сечении, но которая теряется при усреднении по каноническому ансамблю на стадии вычисления константы скорости. С этой точки зрения метод ОТ может рассматриваться как "нереакционный" аналог так называемой теории уменьшенной размерности для вычисления скоростей "реакционных" событий. Последний подход оказался весьма плодотворным в теории химических реакций.^{43–45}

Подобно тому как метод переходного состояния позволяет вычислить предэкспоненциальный фактор константы скорости реакции в форме, предложенной Аррениусом, метод оптимальных траекторий позволяет вычислить предэкспоненциальный фактор константы скорости релаксации в форме, предложенной Ландау и Теллером. Вместе с тем ясно, что метод оптимальных траекторий подвержен критике в той же мере, как и метод переходного состояния: фундаментальный вопрос о том, при каких условиях каноническое распределение по степеням свободы частиц до столкновения можно "переносить" на критическую поверхность, отвечающую области их взаимодействия, в настоящее время нельзя считать полностью решенным.

Литература

1. В.Н.Кондратьев. *Кинетика химических газовых реакций*. Изд-во АН СССР, Москва, 1958
2. Е.Е.Никитин. *Кинетика и катализ. Т.11 (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1983
3. Е.Е.Никитин. *Фотохимия. Т.4 (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1985
4. А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **56**, 1593 (1987).
5. Е.Е.Никитин, А.И.Осипов, С.Я.Уманский. В кн. *Химия плазмы* (Под ред. Б.М.Смирнова). Атомиздат, Москва, 1989. Т.15. С. 3
6. Е.Е.Никитин, Д.В.Шалашин, С.Я.Уманский. *Хим. физика*, **8**, 1011 (1989)
7. В.И.Гольдманский, Л.И.Трахтенберг, В.Н.Флеров. *Туннельные явления в химической физике*. Наука, Москва, 1986
8. V.I.Goldanskii, V.N.Fleurov, L.I.Trakhtenberg. *Sov. Sci. Rev. B.: Chem.*, **9**, 59 (1987)
9. А.И.Воронин, В.И.Ошеров. *Динамика молекулярных реакций*. Наука, Москва, 1990
10. W.H.Miller. *Adv. Chem. Phys.*, **30**, 77 (1976)
11. M.S.Child. In *Semiclassical Methods in Molecular Scattering and Spectroscopy*. Reidel, Dordrecht, 1979. P. 127
12. Е.Е.Никитин, М.Я.Овчинникова. *Журн. эксперим. и теор. физики*, **78**, 1551 (1980)
13. А.А.Ovchinnikov, M.Ya.Ovchinnikova. *Adv. Quant. Chem.*, **16**, 161 (1982)
14. Е.Е.Nikitin, M.Ya.Ovchinnikova. *Chem. Phys.*, **138**, 45 (1989)
15. Е.Е.Никитин. *Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах*. Химия, Москва, 1974
16. R.C.Amme. *Adv. Chem. Phys.*, **28**, 171 (1975)
17. F.Gianturco. *The Transfer of Molecular Energies by Collisions*. Springer, Berlin, 1979
18. J.A.Beswick, J.Jortner. *Adv. Chem. Phys.*, **47**, 363 (1981)
19. В.П.Маслов, М.В.Федорюк. *Квазиклассическое приближение для уравнений квантовой механики*. Наука, Москва, 1976

20. L.Landau, E.Teller. *Phys. Z. Sow.* **10** 34 (1936)
21. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Квантовая механика*. Наука, Москва, 1989
22. Е.Е.Никитин, М.Я.Овчинникова. *Хим. физика*, **5**, 291 (1986)
23. М.Я.Овчинникова. *Хим. физика*, **4**, 867 (1985)
24. K.Takayanagi. *Adv. Atom. Mol. Phys.*, **1**, 149 (1965)
25. Е.Е.Никитин. *Хим. физика*, **7**, 867 (1988)
26. F.A.Guianurco, J.P.Toennis, M.Bernardi. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 31 (1991)
27. Е.Е.Никитин. *Хим. физика*, **5**, 1155 (1986)
28. D.R.White. *J. Chem. Phys.*, **48**, 525 (1968)
29. R.Frey, J.Lukasik, J.Ducuing. *Chem. Phys. Lett.*, **14**, 514 (1972)
30. M.M.Maricq, E.A.Gregory, C.T. Wickham-Jones et al. *Chem. Phys.*, **75**, 347 (1983)
31. A.J.Banks, D.C.Clary, H.J.Werner. *J. Chem. Phys.*, **84**, 3788 (1986)
32. H.Rabitz, G.Zarur. *J. Chem. Phys.*, **61**, 5076 (1974)
33. M.H.Alexander, P.McGuire. *J. Chem. Phys.*, **64**, 452 (1975)
34. A.W.Raczkowski, W.A.Lester, W.H.Miller. *J. Chem. Phys.*, **69**, 2692 (1978)
35. J.J.Tanner, M.M.Maricq. *Chem. Phys.*, **119**, 307 (1988)
36. J.F.Bott, N.Cohen. *J. Chem. Phys.*, **55**, 3698 (1971)
37. L.S.Blair, W.D.Breashears, G.L.Scott. *J. Chem. Phys.*, **59**, 1582 (1973)
38. Г.К.Васильев, Е.Ф.Макаров, В.Г.Папин, В.Л.Тальрозе. *Журн. эксперим. и теор. физики*, **64**, 2046 (1973)
39. G.L.Berend, R.L.Thommarson. *J. Chem. Phys.*, **58**, 3454 (1973)
40. J.M.Douretis, J.M.Hudson, B.J.Orr, G.Scoles. *Mol. Phys.*, **52**, 763 (1984)
41. T.F.Eving, J.Detrich, R.W.Conne. *J. Chem. Phys.*, **69**, 4662 (1978)
42. D.M.Willberg, M.Gutman, J.J.Breen, A.H.Zeweil. *J. Chem. Phys.*, **96**, 198 (1992)
43. J.M.Bowman. *J. Chem. Phys.*, **95**, 4960 (1991)
44. М.В.Базилевский, Д.М.Ковтун, В.М.Рябой. *Хим. физика*, **6**, 871 (1987)
45. M.V.Basilevsky, V.M.Ryaboy. *J. Comp. Chem.*, **8**, 683 (1987)

VIBRATIONAL RELAXATION AND VIBRATIONAL PREDISSOCIATION AS DINAMICAL TUNNELING PROCESSES

E.E.Nikitin

Erenferst's adiabatical principle violating dynamics of vibrational relaxation and predissociation processes is considered. General method of rate constant calculation is formulated both in case of collision and in case of half-collision. Considered simple models are serve to illustrate peculiarities of such type of processes and to show some possibilities of realistic three-dimensional motion simulation. Modern understanding of dinamical tunneling processes is extensively demonstrated by some examples.

The bibliography – 45 references