

УДК 534.194.01

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ НЕАДИАБАТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ. МОДЕЛИ ДЕМКОВА И НИКИТИНА

А. К. Беляев, А. З. Девдариани и А. Л. Загребин

Исследуется температурная зависимость константы скорости неадиабатических реакций в тех случаях, когда вероятность перехода может быть описана в рамках моделей Демкова и Никитина. Константа выражается через пороговую величину сечения и усредненную вероятность перехода. Для этих величин получены асимптотические выражения и численные результаты для промежуточных областей изменений параметров.

1. При экспериментальном исследовании элементарных процессов столкновений атомов в условиях газовой ячейки непосредственно измеряется константа скорости реакции $K(T)$, которая при максвелловском распределении реагирующих атомов связана с микроскопической характеристикой изучаемого перехода $i \rightarrow f$ — сечением $\sigma_{fi}(E)$ — уравнением

$$K_{fi}(T) = \langle \sigma v \rangle = \frac{\bar{v}}{(kT)^2} \int_0^{\infty} E \sigma_{fi}(E) e^{-\frac{E}{kT}} dE, \quad (1)$$

$\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi\mu}$, μ — приведенная масса сталкивающихся атомов.

Конечной целью исследования элементарного процесса часто служит не только получение зависимости $\sigma_{fi}(E)$, что может быть сделано на основе уравнения (1), как решение соответствующей некорректной задачи, но и определение универсальных параметров взаимодействия, например, координаты центра области неадиабатичности, параметра неадиабатичности и т. д. При известной зависимости $\sigma_{fi}(E)$ такие параметры обычно определяются на основе допущения какой-либо модели неадиабатического перехода. Можно, однако, определить эти параметры непосредственно из экспериментальной зависимости $K_{fi}(T)$, разумеется, также в рамках определенных моделей взаимодействия.

В работе [1] было получено выражение $K_{fi}(T)$ в эндотермическом случае, когда вероятность неадиабатического перехода зависит явно только от величины радиальной скорости на критической поверхности при $R=R_0$

$$K_{fi}(T) = \bar{v} \pi R_0^2 \left[\frac{\Delta E}{kT} \frac{\sigma_{fi}(\Delta E)}{\pi R_0^2} + \langle P \rangle e^{-\frac{\Delta E - U_0}{kT}} \right] e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (2)$$

где

$$\sigma_{fi}(\Delta E) = \frac{\pi R_0^2}{\Delta E} \int_0^{\Delta E - U_0} P \left(\frac{\xi}{\sqrt{E}} \right) dE \quad (3)$$

— величина сечения в пороге реакции, а

$$\langle P \rangle = \frac{1}{kT} \int_{\Delta E}^{\infty} P \left(\frac{\xi}{\sqrt{E - U_0}} \right) \exp \left(-\frac{E - U_0}{kT} \right) dE \quad (4)$$

— усредненная по максвелловскому распределению вероятность перехода, ξ — параметр задачи, ΔE — дефект реакции, U_0 — величина потенциальной

энергии взаимодействия при $R=R_0$, энергия в формулах (3), (4) отсчитывается от квазимолекулярного терма исходного состояния U_i ($R \rightarrow \infty$).

Для широко используемой модели неадиабатических переходов Ландау-Зинера в работе [1] были вычислены значения $\langle P \rangle$ при различных значениях параметров и получен ряд асимптотических выражений для этой величины. В работе [2] полученные результаты были использованы для определения параметров взаимодействия и восстановления энергетической зависимости сечения из данных по экспериментальной зависимости $K(T)$ реакции $\text{He}(2^1S) + \text{Ne} \rightarrow \text{He}(1^1S) + \text{Ne}(5s^1P_1)$ с учетом особенности, которая возникает, если один из участвующих в процессе термов таков, что при движении в нем возникает закручивание. Влияние указанной особенности на $K(T)$ рассмотрено в [3]. Отметим, что вычисление сечения перехода в рамках модели Ландау-Зинера с учетом закручивания для ряда модельных потенциалов выполнено в [4].

2. В настоящей работе вычислены значения $K_{fi}(T)$ в широкой области изменения параметров для модели неадиабатических переходов с параллельными адиабатическими термами (модель Демкова [5]) и наиболее общей двухпараметрической модели неадиабатических переходов (модель Никитина [6]). В модели Демкова вероятность перехода при двукратном прохождении области неадиабатичности и усреднении по быстроменяющейся фазе равна

$$P(\eta) = \frac{1}{2 \operatorname{ch}^2 \eta}, \quad (5)$$

где параметр

$$\eta = \frac{\xi}{v_R} \sqrt{\frac{2}{\mu}}, \quad \xi = \sqrt{\frac{\mu}{2}} \frac{\pi \Delta E}{2\alpha}, \quad (6)$$

v_R — радиальная скорость в области пересечения, о смысле параметра α см. [7]. В модели Никитина

$$P(\eta, \theta) = 2 \exp(2\eta \cos \theta) \frac{\operatorname{sh}(\eta - \eta \cos \theta) \operatorname{sh}(\eta + \eta \cos \theta)}{\operatorname{sh}^2(2\eta)}, \quad (7)$$

а $0 \leq \theta \leq \pi$. При $\theta = \pi/2$ формула (7) переходит в (5).

Сопоставление (7) с формулой для вероятности перехода, которая получается в приближении адиабатической теории возмущений [2], позволяет считать v_R в (6) равной радиальной скорости атомов в центре области неадиабатичности при $R \approx R_0$

$$v_R = \sqrt{\frac{2}{\mu} (E - U(R_0) - E \frac{R^2}{R_0^2})}, \quad (8)$$

причем член $U(R_0) = U_0 = \frac{1}{2}(U_i + U_f)$ при $R = R_0$ имеет смысл удерживать при $U(R_0) \gg \Delta E$.

3. Для сечения неадиабатического перехода $i \rightarrow f$ в приближении эффективного квантового числа получаем

$$\sigma_{fi}(E) = 4\pi R_0^2 \left(1 - \frac{U_0}{E}\right) B(\xi_0, \theta), \quad (9)$$

где

$$B(\xi_0, \theta) = \frac{1}{2} \int_1^\infty P(\xi_0 x, \theta) \frac{dx}{x^3} \quad (10)$$

при

$$\xi_0 = \frac{\pi \Delta E}{2\alpha} \sqrt{\frac{\mu}{2}} \frac{1}{\sqrt{E - U_0}} = \frac{\xi}{\sqrt{E - U_0}}. \quad (11)$$

График $B(\xi_0, \theta)$ как функция $t = \lg \xi_0^{-2}$ при различных значениях θ приведен на рис. 1. Отметим, что $B(\xi_0, \theta) \leq 1/8$. При $\xi_0 < 0.3$ сечение хорошо описывается формулами приближения внезапного включения

$$B(\xi_0, \theta) = \frac{\sin^2 \theta}{2} \left(\frac{1}{4} + \xi_0 \cos \theta \right). \quad (12)$$

При медленном прохождении области неадиабатичности $\xi_0 > 0.5$ и $\xi_0(1 - \cos \theta) > 1$,

$$B(\xi_0, \theta) = \frac{\exp(-2\xi_0(1 - \cos \theta))}{2\xi_0(1 - \cos \theta)} (1 - \delta e^{-2\xi_0}), \quad (13)$$

где

$$\delta = \begin{cases} \frac{1}{2} e^{2\xi_0 \cos \theta}, & 0 < \theta < \frac{\pi}{2}, \\ 1, & \theta = \frac{\pi}{2}, \\ \frac{1 - \cos \theta}{2} e^{-2\xi_0 \cos \theta}, & \frac{\pi}{2} < \theta < \pi. \end{cases}$$

Для модели Демкова сечение вычислено в работе [8] (кривая 4 на рис. 1).

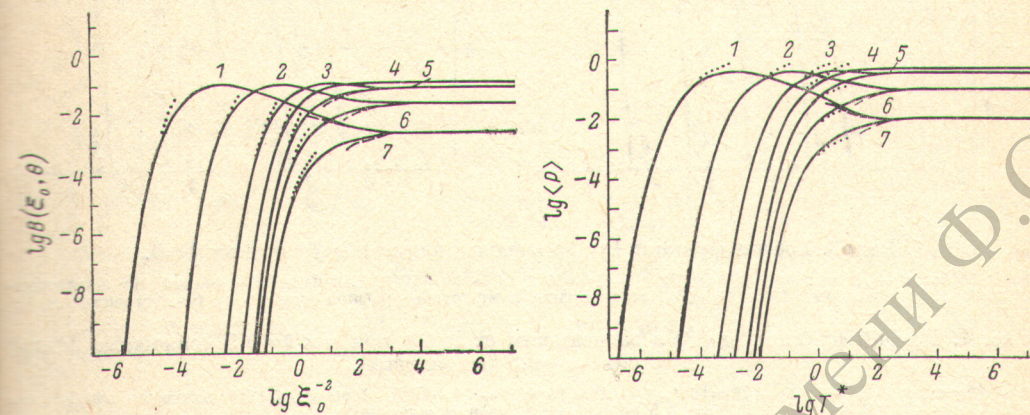


Рис. 1. График функции $\lg B(\xi_0, \theta)$ в зависимости от $\lg \xi_0^{-2}$ для различных значений $\cos \theta$.
1 — $\cos \theta = 0.99$; 2 — $\cos \theta = 0.90$; 3 — $\cos \theta = 0.50$; 4 — $\cos \theta = 0$; 5 — $\cos \theta = -0.50$; 6 — $\cos \theta = -0.90$;
7 — $\cos \theta = -0.99$. Штриховые линии — расчет по асимптотической формуле (12), пунктирные — расчет по асимптотическим формулам (13).

Рис. 2. График функции $\lg \langle P \rangle$ в зависимости от $\lg T^*$ при $\Delta E \leq U_0$, $\xi^* = \infty$ (переход вызван взаимодействием отталкивательных термов).

1 — $\cos \theta = 0.99$; 2 — $\cos \theta = 0.90$; 3 — $\cos \theta = 0.50$; 4 — $\cos \theta = 0$; 5 — $\cos \theta = -0.50$; 6 — $\cos \theta = -0.90$;
7 — $\cos \theta = -0.99$. Штриховые линии — расчет по асимптотической формуле (19), пунктирные линии — расчет по асимптотическим формулам (18).

4. После перехода к безразмерным параметрам $T^* = kT/\xi^2$, $\xi^* = \xi_0(E = \Delta E)$ константа скорости для модели Демкова и Никитина примет форму

$$K_{fi}(T^*, \xi^*, \theta) = \bar{v} \pi R_0^2 \Phi(T^*, \xi^*, \theta) e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (14)$$

где

$$\Phi(T^*, \xi^*, \theta) = \frac{4}{T^* \xi^{*2}} B(\xi^*, \theta) + \langle P \rangle e^{\frac{1}{T^* \xi^{*2}}}, \quad (15)$$

а усредненная вероятность равна

$$\langle P \rangle = \frac{2}{T^*} \int_0^{\xi^*} P(x, \theta) e^{-\frac{1}{T^* x^2}} \frac{dx}{x^3}. \quad (16)$$

Если переход происходит в области, где оба термина соответствуют отталкиванию атомов $\Delta E \leq U_0$, то первый член в (15) равен нулю, а в формуле (16) следует считать $\xi^* = \infty$, при этом $(1/T^* \xi^{*2}) - (\Delta E/kT) = -U_0/kT$. В том случае, когда на терме конечного состояния при $R > R_0$ имеется барьер высотой E_m , то в формулах (14)–(16) следует заменить ΔE на E_m , в частности, $\xi^* = \xi_0(E = E_m)$.

Для $\langle P \rangle$ можно получить ряд асимптотических выражений. Для реакций с большими дефектами или при низких температурах, когда $\xi^* T^{*1/2} (1 - \cos \theta) < 1$ и $\xi^* (1 - \cos \theta) > 1$ или $\xi^* T^{*1/2} < 1$ и $\xi^* (1 - \cos \theta) < 1$,

$$\langle P \rangle = P(\xi^*, \theta) e^{-\frac{1}{T^* \xi^{*2}}} \quad (17)$$

Если $\xi^* > 0.3$, то для $P(\xi^*, \theta)$ следует использовать формулы (5), (7), если же $\xi^* < 0.3$, то формула (17) справедлива при всех T^* , а $P(\xi^*, \theta)$ определяется формулой внезапного включения $P(\xi^*, \theta) = \sin^2 \theta / 2$.

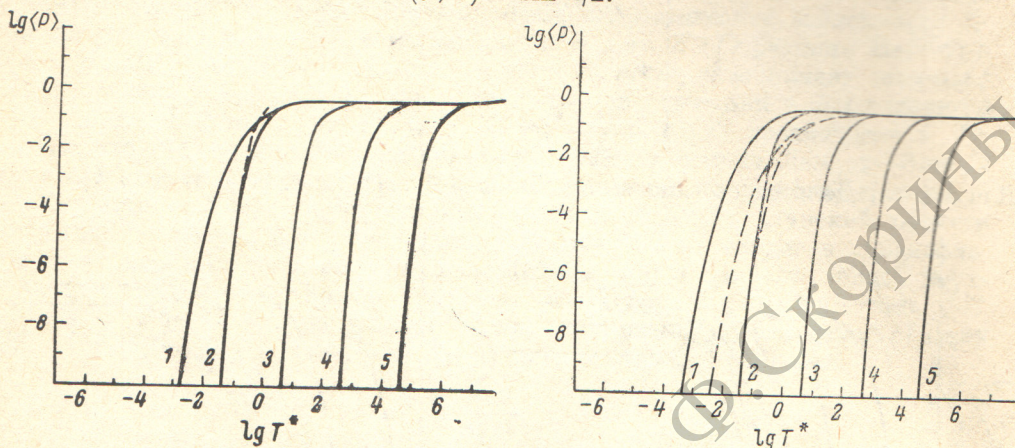


Рис. 3. График функции $\lg \langle P \rangle$ в зависимости от $\lg T^*$ при $\cos \theta = 0$.

1 — $\xi^* = \infty$; 2 — $\xi^* = 1$; 3 — $\xi^* = 10^{-1}$; 4 — $\xi^* = 10^{-2}$; 5 — $\xi^* = 10^{-3}$. Штриховые — расчет по асимптотической формуле (17). При $\xi^* < 0.3$ асимптотика в масштабе графика совпадает с точным расчетом.

Рис. 4. График функции $\lg \langle P \rangle$ в зависимости от $\lg T^*$ при $\cos \theta = 0.5$ (сплошные линии) и $\cos \theta = -0.5$ (штриховые).

1 — $\xi^* = \infty$; 2 — $\xi^* = 1$; 3 — $\xi^* = 10^{-1}$; 4 — $\xi^* = 10^{-2}$; 5 — $\xi^* = 10^{-3}$. При $\xi^* \leq 10^{-3}$ значения для $\cos \theta = \pm 0.5$ совпадают в масштабе графика.

При низких температурах и значительном расщеплении термов в области взаимодействия $\xi^* T^{*1/3} (1 - \cos \theta) > 1$ и $3.4 T^* < (1 - \cos \theta)^2$

$$\langle P \rangle = \begin{cases} C(T^*, \gamma) - C(T^*, 2\gamma), & \theta < \theta < \frac{\pi}{2}, \\ C(T^*, 1) - 2C(T^*, 2), & \theta = \frac{\pi}{2}, \\ C(T^*, \gamma) - C(T^*, 2), & \frac{\pi}{2} < \theta < \pi, \end{cases} \quad (18)$$

где $\gamma = (1 - \cos \theta)$,

$$C(T^*, \gamma) = 4 \sqrt{\frac{\pi}{3}} \frac{\gamma^{1/3}}{T^{*1/3}} \exp\left(-3 \frac{\gamma^{2/3}}{T^{*1/3}}\right).$$

В пределе высоких температур $\xi^* T^{*1/2} > 1$ и $T^* > 10$

$$\langle P \rangle = \frac{\sin^2 \theta}{2} \left(1 + 2 \cos \theta \sqrt{\frac{\pi}{T^*}}\right). \quad (19)$$

В высокотемпературном пределе формула (19) переходит в формулу (17) для $\xi^* < 0.3$. Если $\theta \ll 1$ и $T^* < 1$, то формулы (17), (18) переходят соответственно в формулы (17), (18) работы [1] для модели Ландау—Зинера.

На рис. 2—4 приведены графики $\langle P \rangle$ как функции от T^* , ξ^* , θ и результаты вычислений по асимптотическим формулам (17), (18), (19).¹ Рис. 5, 6 представляют графики величины

$$f(T^*, \xi^*, \theta) = \frac{4B(\xi^*, \theta) \exp\left(-\frac{1}{T^* \xi^{*2}}\right)}{T^* \xi^{*2} \langle P \rangle} \quad (20)$$

¹ Первый член в формуле (18) получен в работе [9], в монографии [2] приводится график $\langle P \rangle$ при $\xi^* = \infty$ и $\cos \theta = \pm 1/3$.

и позволяют судить об относительном вкладе пороговой величины сечения в константу скорости в моделях Демкова и Никитина. Графики для функции $\Phi(T^*, \xi^*, \theta)$, которая определяет в основном температурную зависимость константы скорости, могут быть построены с помощью рис. 1—6 и формулы (15).

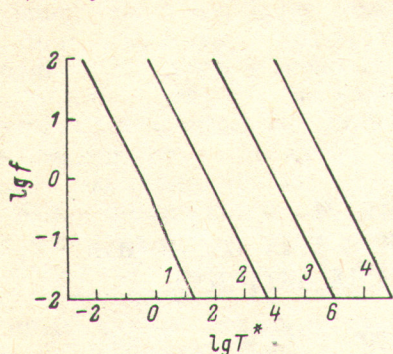


Рис. 5. График функции $\lg f$ в зависимости от $\lg T^*$ при $\cos \theta = 0$.

1 — $\xi^* = 1$; 2 — $\xi^* = 10^{-1}$; 3 — $\xi^* = 10^{-2}$; 4 — $\xi^* = 10^{-3}$.

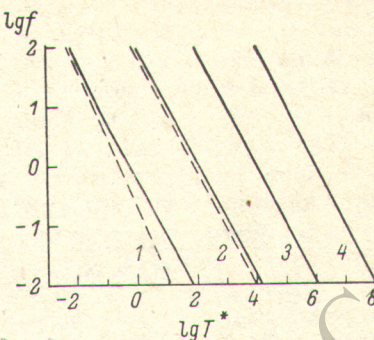


Рис. 6. График функции $\lg f$ в зависимости от $\lg T^*$ при $\cos \theta = 0.5$ (сплошные линии) и $\cos \theta = -0.5$ (штриховые).

1 — $\xi^* = 1$; 2 — $\xi^* = 10^{-1}$; 3 — $\xi^* = 10^{-2}$; 4 — $\xi^* = 10^{-3}$. При $\xi^* \leq 10^{-2}$ значения $\lg f$ для $\cos \theta = \pm 0.5$ совпадают в масштабе графика.

Авторы благодарны Н. П. Пенкину за внимание к работе и полезное обсуждение.

Литература

- [1] А. К. Беляев, А. З. Девдариани. Опт. и спектр., 45, 448, 1978.
- [2] А. К. Беляев, А. З. Девдариани, В. А. Костенко, Ю. А. Толмачев. Опт. и спектр., 49, 633, 1980.
- [3] А. З. Девдариани. Опт. и спектр., 47, 106, 1979.
- [4] A. M. Chang, E. D. Priestchar. J. Chem. Phys., 70, 4524, 1979.
- [5] Ю. Н. Демков. ЖЭТФ, 45, 195, 1963.
- [6] Е. Е. Никитин. Опт. и спектр., 13, 761, 1962.
- [7] Е. Е. Никитин. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. Химия, 127, М., 1970.
- [8] R. E. Olson. Phys. Rev., A., 6, 1822, 1972.
- [9] Е. Е. Никитин. Опт. и спектр., 22, 689, 1967.

Поступило в Редакцию 20 ноября 1980 г.