

01

©1994

СВЕДЕНИЕ КОЛЛИНЕАРНОЙ МОДЕЛИ ТРЕХЧАСТИЧНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ С ПЕРЕСТРОЙКОЙ К ЗАДАЧЕ ОБ ОСЦИЛЛЯТОРЕ В ПОЛЕ ВНЕШНЕЙ СИЛЫ

*А.В.Богданов, А.С.Геворкян,
Г.В.Дубровский*

Квантовомеханическая эволюция коллинеарной системы трех тел в канале с перестройкой сводится к квантовой динамике изображающей точки в искривленном пространстве.

Далее показана сводимость в рамках метода параболического уравнения этой задачи к квантовой динамике гармонического осциллятора с переменной частотой в поле внешней силы. Используя известные решения осцилляторной задачи, получены аналитические представления амплитуд реакций перестройки через характерные параметры потенциальной поверхности вблизи пути реакции.

Коллинеарная модель процессов с перестройкой привлекает пристальное внимание исследователей как эталонная задача, на которой могут изучаться принципиальные вопросы многоканальной теории рассеяния, а также как важный подход, допускающий проведение аналитических расчетов констант скоростей химических реакций при промежуточных и низких энергиях [1,2]. Модель применяется для изучения химических реакций при столкновении газовых молекул с поверхностью [3-5], где существуют дополнительные факторы, стимулирующие применение модели. Основным недостатком развитой до сих пор теории для коллинеарной модели связан с отсутствием приближенных подходов, позволяющих получать аналитические представления для амплитуд перехода, сечений и констант скоростей, аналогичных найденным для процессов возбуждения [6]. Такие представления особенно полезны тогда, когда получены аналитические параметризации потенциальных поверхностей в коллинеарной модели, сравнимые по простоте с потенциальными поверхностями, используемыми в квазиклассической теории колебательно-вращательного возбуждения.

Ранее авторами развивался подход к аналитическому описанию процессов с перестройкой на основе функциональных представлений, позволяющий строить полуаналитические аппроксимации T -оператора для прямых реакций

[7]. Коллинеарная модель в рамках квазиклассической аппроксимации T -оператора рассмотрена в [8], однако в практической реализации метода [9] при этом делался целый ряд упрощающих предположений, вводящих по-существу приближение типа эйконального. Общая схема преобразования функционального представления к интегральному в терминах генераторов канонических преобразований рассмотрена в [10]. В настоящем сообщении задача об S -матрице процесса перестройки коллинеарной модели при локализации пути реакции решается аналитически методом параболического уравнения.

1. Сведение уравнения Шредингера к задаче об осцилляторе.

Получение представления для S -матрицы реакции перестройки

$$A + (B, C)_n \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} C + (A, B)_m \quad (1)$$

осуществляется в несколько шагов. На первом шаге с использованием координат Делвиса-Смита [1] получается единообразная запись уравнения Шредингера системы в координатах начального ($x = R_i, y = r_i$), или конечного ($x = R_f, y = r_f$) каналов реакции (декартова система координат)

$$\hbar^2 \Delta \Psi + p^2(x, y) \Psi = 0; \quad \Delta = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2, \quad (2)$$

где функция $p(x, y)$ является полным импульсом движения изображающей точки с массой μ_0 по потенциальной поверхности $V(x, y)$.

$$p^2(x, y) = 2\mu_0 (E - V(x, y));$$

$$\mu_0 = (m_A m_B m_C / m_A + m_B + m_C)^{\frac{1}{2}}. \quad (3)$$

Второй шаг направлен на устранение известной трудности коллинеарной модели, связанной с отсутствием единой ортогональной системы координат, пригодной одновременно для начального и конечного каналов, в которой асимптотически разделялись бы движения по разным переменным. Дальнейшее предложение основано на известном факте локализации потока вероятности около некоторых кривых в координатном пространстве задачи, которые близки к проекции геодезических на потенциальной поверхности системы на координатную плоскость (x, y) . В связи с этим, вместо рассмотрения в плоскости (x, y) , мы вводим криволинейные координаты на этой поверхности (u, v) , таким образом:

координата u отсчитывается вдоль некоторой кривой, близкой к геодезической, а координата v ей перпендикулярна. Уравнение Шредингера переписывается в виде

$$\hbar^2 \Delta_{u,v} \Psi(u, v) + p^2(u, v) \Psi(u, v) = 0, \quad (4)$$

где лапласиан $\Delta_{u,v}$ записывается в криволинейных координатах u, v с помощью коэффициентов Ляме, а “потенциальная поверхность” в p^2 выражается через координаты u, v .

Решение задачи (4) в произвольной метрике для общей потенциальной поверхности столь же трудно. Следующий шаг состоит в упрощении метрики, связанном с введением эффективного малого параметра задачи, возникающего, как достаточное условие отсутствия самопересечения введенных криволинейных координат, который вводится как отношение “перпендикулярной” длины волны де Бройля $\lambda_0(u)$ к соответствующей кривизне пути реакции $\rho(u)$. Анализ показывает, что это условие менее ограничительно, чем условие малости параметра канонической теории возмущений и выполняется при средних энергиях.

Имея в виду локализацию волновой функции в уравнении (4) в окрестности геодезической и используя идею метода параболического уравнения для подобных задач [11], представим решение Ψ^+ , эволюционирующее из начального состояния, в виде

$$\Psi^{(+)}(u, v) = A(u, v) \exp \left[i \hbar^{-1} \int_0^u p(u') du' \right],$$

$$p(u) = p(u, v) \quad |v = 0. \quad (5)$$

Для амплитуды $A(u, v)$ с учетом сделанных предположений (плавности функции $A(u, v)$ по u и ее локализация в полосе $|v| = 0(\hbar^{\frac{1}{2}})$) имеем

$$2ip\hbar A_u + \hbar^2 A_{vv} + i\hbar p_u A + 2p^2 R^{-1}(u)vA - K(u)v^2 A = 0;$$

$$R(u) = (\rho^{-1}(u) + \frac{p_v}{p})^{-1};$$

$$K(u) = -p^2 \left(\frac{p_{vv}}{p} + \frac{p_v^2}{p} + \frac{2p_u}{p\rho} \right); \quad p_v = \frac{\partial p(u, v)}{\partial v} \quad |_{v=0};$$

$$p_{vv} = \frac{\partial^2 p(u, v)}{\partial v^2} \quad |_{v=0} \quad (6)$$

Введем новую амплитуду B , новые переменные τ (типа времени) и z с помощью соотношений

$$A(u, v) = B \exp(il(u)z^2), \quad \tau = c \int_0^u p(u') du', \quad z = c\hbar^{-\frac{1}{2}} p(u')v, \quad (7)$$

где константа c и функция $l(u)$ определяются следующим образом

$$c = \hbar \sqrt{\frac{\mu_0}{\mu_-}} \frac{1}{p_-}; \quad l(u) = -p_u/2c^2 p^2; \quad p_- = \lim_{u \rightarrow -\infty} p(u);$$

$$\mu_- = m_A m_B / (m_A + m_B). \quad (8)$$

С учетом введенных обозначений уравнение для B приводится к виду

$$iB_\tau = -B_{zz}/2 + (\Omega^2(\tau)/2 - F(\tau)z)B, \quad (9)$$

где

$$\Omega^2(\tau) = c^{-4} p^{-4} [p_u^2 - pp_{uu} + K(u)] \quad F(\tau) = (c^3 \rho \hbar^{\frac{1}{2}} R)^{-1} \quad (10)$$

Нетрудно убедиться, что в асимптотической области $F(\tau)$ стремится к нулю, а $\Omega(\tau)$ — к постоянным пределам. Таким образом, мы показали, что при некоторых естественных для квазиклассических предположениях задача трехчастичной динамики в рамках коллинеарной модели сводится к изучению эволюции осциллятора с переменной частотой $\Delta(\tau)$ в поле внешней силы $F(\tau)$.

2. Выражение волновой функции коллинеарной модели.

Решение уравнения (9) получается известным способом [12]. Его необходимо согласовать теперь с асимптотическим значением полной волновой функции Ψ^+ во входном канале реакции (1). Опуская выкладки, связанные с этой процедурой и собирая все преобразования, приходим к следующему представлению волновой функции $\Psi^+(n, z, t)$, которая в начальном состоянии соответствует осциллятору в n -м колебательном состоянии

$$\Psi_n^+(z, \tau) = \sigma^{-\frac{1}{2}}(\tau) \left[\frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \sqrt{\frac{\Omega_-}{\pi}} \right]^{\frac{1}{2}} \times$$

$$\times \exp \left[\frac{i}{\hbar} S_{\text{эфф}}(z, \tau) \right] H_n \left[\frac{\sqrt{\Omega_-}}{\sigma(\tau)} (z - \eta(\tau)) \right], \quad (11)$$

где $\Omega_- = \Omega(-\infty)$, H_n — полином Эрмита, $S_{\rightarrow\phi\phi}$ — некоторое эффективное классическое действие, $\sigma(\tau)$ — функция, описывающая пучок траекторий. Для $S_{\rightarrow\phi\phi}$, σ имеем выражения

$$S_{\rightarrow\phi\phi} = \int_{-\infty}^{\tau} d\tau \left(\frac{\eta^2}{2} - \frac{1}{2} \Omega^2 \eta^2 + F\eta \right) + \\ + c^2 \tau - \hbar \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) \int_{-\infty}^{\tau} \frac{d\tau}{\sigma^2(\tau)} + \left(\dot{\eta} - \frac{\dot{p}}{p} \right) (z - \eta) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left(\frac{\dot{\sigma}}{\sigma} - \frac{\dot{p}}{p} \right) (z - \eta)^2 - \frac{\dot{p}}{2p} \eta^2 + i\hbar \frac{\Omega_-}{2} \left(\frac{z - \eta}{\sigma} \right)^2 \right], \quad (12)$$

$$\sigma(\tau) = \left[\sum_{j,k=1}^2 a_{jk} \xi_j(\tau) \xi_k(\tau) \right]^{\frac{1}{2}};$$

$$W^2 = \| a_{jk} \|^2 = 1; \quad a_{jk} = a_{kj}; \quad W = \xi_1 \dot{\xi}_2 - \dot{\xi}_1 \xi_2 \\ \xi_1 = \xi(\tau); \quad \xi_2 = \xi^*(\tau). \quad (13)$$

Величины a_{jk} — постоянные, а $\xi(\tau)$, $\eta(\tau)$ находятся из решения задачи о гармоническом осцилляторе

$$\dot{\xi}(\tau) + \Omega^2(\tau) \xi(\tau) = 0; \quad \xi(\tau) \sim \exp(i\Omega_- \tau); \\ \xi(\tau) \sim c_1 \exp(i\Omega_+ \tau) - c_2 \exp(-i\Omega_+ \tau) \\ \Omega_+ = \Omega(+\infty), \quad \tau \rightarrow -\infty, \quad \tau \rightarrow +\infty \quad (14)$$

$$\eta(\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\Omega_-}} (\xi(\tau) d^*(\tau) + \xi^*(\tau) d(\tau)); \\ d(\tau) = \frac{i}{\sqrt{2\Omega_-}} \int_{-\infty}^{\tau} d\tau \xi(\tau) F(\tau). \quad (15)$$

Выражение для вероятности перестройки.

Вероятность реактивного перехода $n \rightarrow m$ в реакции (1) определяется выражением

$$W_{nm} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{0m}^*(z, \tau) \Psi_n^+(z, \tau) dz \right|^2, \quad (16)$$

где $\Psi_{0m}(z, \tau)$ – нестационарная волновая функция конечного канала в реакции (1), выраженная в переменных z, τ и $\Psi_n^+(z, \tau)$ – выражение (11). Вычисление матричного элемента в (16) проводится с помощью метода производящих функций, изложенного в [12]. Поэтому, не останавливаясь на деталях вычислений, приведем окончательный результат

$$W_{nm} = \left(\frac{1-\theta}{n!m!} \right)^{\frac{1}{2}} |H_{nm}(y_1, y_2)|^2 \exp \left[-\nu(1 - \sqrt{\theta} \cos 2\phi) \right] \quad (17)$$

В выражении (17) $H_{nm}(y_1, y_2)$ есть полином Эрмита от двух переменных y_1, y_2 [12], где

$$y_1 = \sqrt{\nu(1-\theta)} e^{i\phi} \quad y_2 = -\sqrt{\nu}(e^{-i\phi} - \sqrt{\theta} e^{i\phi}); \quad \phi = \frac{1}{2}(\delta_1 + \delta_2) - \beta \quad (18)$$

Параметры $\nu, \theta, \delta_1, \delta_2, \beta$ определяются из решения классической задачи о гармоническом осцилляторе (14), (15), согласно соотношениям

$$\begin{aligned} c_1 &= e^{i\delta_1} \frac{\sqrt{\Omega_-}}{\Omega_+} (1-\theta)^{-\frac{1}{2}}; \\ c_2 &= e^{i\delta_2} \frac{\sqrt{\Omega_-}}{\Omega_+} [\theta/(1-\theta)]^{\frac{1}{2}}; \quad \theta = \left| \frac{c_2}{c_1} \right|^2 \\ d &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} d(\tau) = \sqrt{\nu} e^{i\beta} \end{aligned} \quad (19)$$

В случае отсутствия внешней силы $\nu = 0$ имеем вместо (17) более простое выражение

$$W_{nm} = \frac{n_{<}!}{n_{>}!} \sqrt{1-\theta} \left| P_{\frac{m+n}{2}}^{\frac{m-n}{2}}(\sqrt{1-\theta}) \right|^2, \quad (20)$$

где $n_{<} = \min(n, m)$, $P_s^v(x)$ – присоединенная функция Лежандра [12]. Видно, что в данном приближении вероятность W_{nm} зависит только от одного параметра V , который можно связать с коэффициентом одномерного надбарьерного отражения R для уравнения Шредингера с потенциалом, определяемым функцией $\Omega^2(r)$ [12].

$$\theta = |R|^2. \quad (21)$$

В квазиклассических условиях для R имеются достаточно точные аналитические выражения через фазовые интегралы.

Таким образом, основной результат работы заключается в доказательстве справедливости аналитических представлений (11), (19) и (20) для волновой функции и вероятностей перехода в коллинеарной задаче перестройки через параметры известной классической задачи (14), (15) об осцилляторе в поле внешней силы при наличии малого параметра $\lambda(W)/\rho(u)$. Этот результат имеет, на наш взгляд, принципиальное значение для теории элементарных химических реакций, поскольку позволяет обойти трудности описания процессов с перестройкой, связанные с наличием различных базисов, путем введения соответствующего риманова пространства, основанного на "путях" реакций. Введение приближенного "пути" реакции порождает внешнюю силу. За счет введения соответствующих "путей" можно рассматривать каналы возбуждения, диссоциации. Возможны учет ангармонических поправок и, по-видимому, обобщение на многомерный случай. Эти вопросы, а также результаты расчетов вероятностей для конкретных параметризованных потенциальных поверхностей в сравнении с имеющимися численными и экспериментальными данными мы предлагаем рассмотреть в наших следующих сообщениях.

Список литературы

- [1] *Ashton C.J., Muckerman J.T., Ochubert F.E.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 5786–5798.
- [2] *Dunning T.H., Khaka Jr. Elfi and Eades R.A.* // Far. Dis. Chem. Soc. 1987. V. 84. P. 427–440.
- [3] *Norskov J.K., Houmoller H., Johansson P.K., Lundqvist B.I.* // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 46. P. 257.
- [4] *Ertl G., Ber.* // Bunsengesellschaft Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 425.
- [5] *Tully C.C.* // Adv. Chem. Phys. 1980. V. 42. P. 63.
- [6] *Никитин Е.Е., Осипов А.Е.* // Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ. 1977. В. 4. С. 170.
- [7] *Богданов А.В., Дубровский Г.В.* // Теор. Мат. Физ. 1983. Т. 54, В. 3. С. 426–434.
- [8] *Богданов А.В., Геворкян А.С. и др.* Препринт ФТИ. 1985. № 988. С. 54.
- [9] *Богданов А.В., Горбачев Ю.Е. и др.* Квазиклассическая теория столкновений в газах. Новосибирск, 1989. С. 288.
- [10] *Богданов А.В.* // ЖТФ. 1986. Т. 56. В. 7. С. 1409–1411.
- [11] *Бабич В.М., Булдырев В.С.* Асимптотические методы в задачах дифракции коротких волн. М., 1972. С. 453.
- [12] *Базь А.И., Зельдович Я.Б., Переломов А.М.* Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике. М., 1971. С. 542.

Институт межфазных
взаимодействий
при СПГТУ

Поступило в Редакцию
16 мая 1994 г.