ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК АРМЕНИИ

Том 95 1995 № 3

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 535. 375

А. С. Геворкян

Теория бимолекулярных химических реакций в рамках представления квантового S-оператора

(Представлено чл.-корр. НАН Армении И. А. Варданян 8/X 1993)

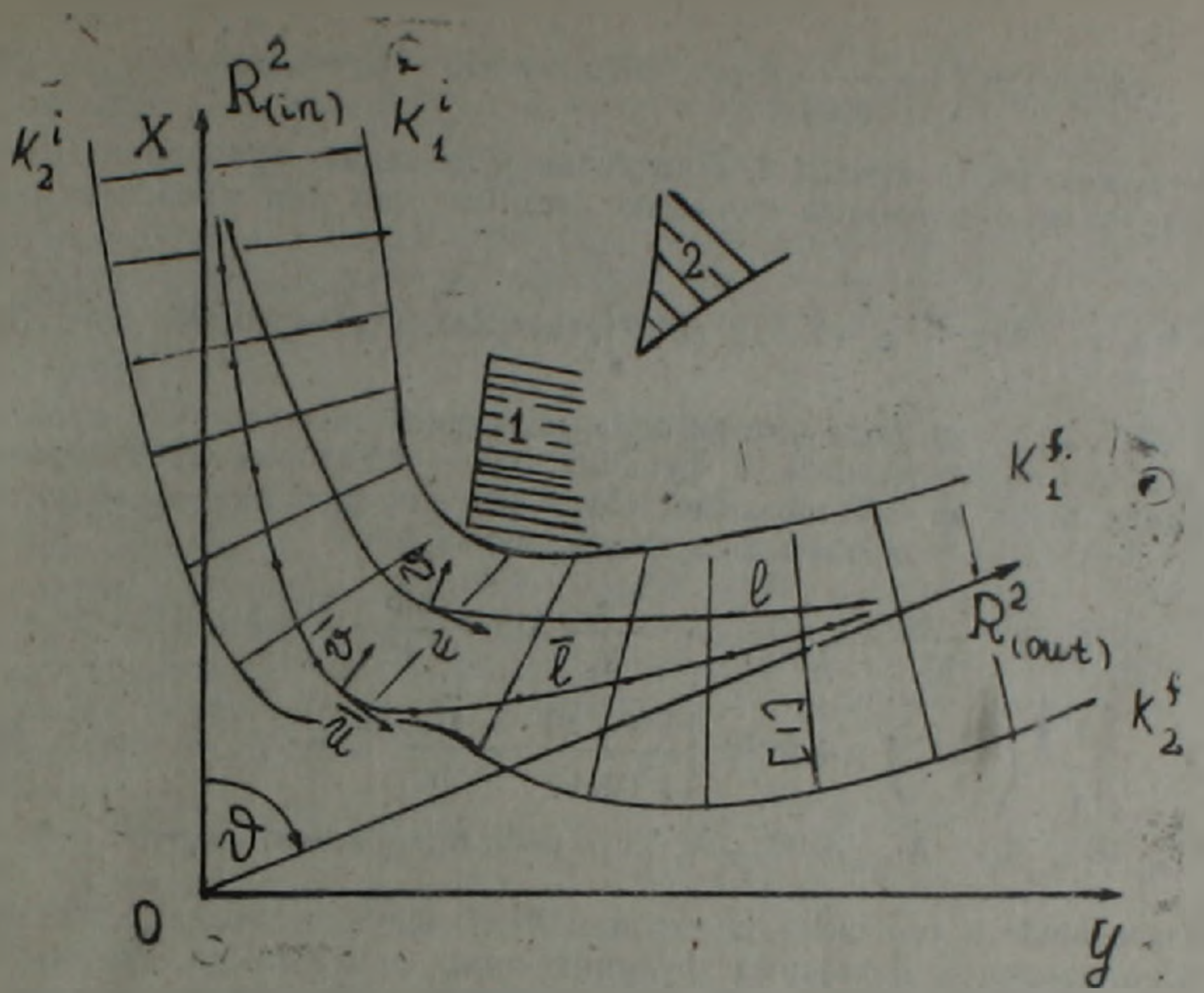
Ранее для амплитуды вероятности прямой реакции перегруппировки в коллинеарной системе трех тел $A+(BC)_n \to (AB)_m + C$ автором получен ряд результатов в рамках представления квазиклассического Т-оператора ([1-3]). Однако найденные выражения оказались довольно громоздкими и ограниченными в случае сильного искривления экстремального луча $\bar{l}$ (пути реакции) двумерного конфигурационного пространства. В настоящей работе показано, что двумерная задача столкновения трех тел с перегруппировкой в пределе $\hbar \to 0$ сводится к одномерной нестационарной задаче ангармонического осциллятора с переменной частотой $\Omega(\tau)$ в поле внешней силы $F(\tau)$. В том случае, когда вероятностный ток считается гармонически сжатым вдоль экстремального луча $\bar{l}$, получены явные выражения для амплитуд вероятности переходов надбарьерной реакции перегруппировки. Полный гамильтониан системы трех тел в якобиевых координатах после масштабных преобразований Делвиза-Смита принимает следующий вид (см., например, ([4])):

$$H(x, y; P_x, P_y) = \frac{1}{2\mu_0}(P_x^2 + P_y^2) + V(x, y), \quad \mu_0 = \left[\frac{m_A m_B m_C}{m_A + m_B + m_C}\right]^{1/2}, \qquad (1)$$

где m_A, m_B, m_C—соответственно, массы тел A, B, C. Функция $V(x, y)$ в (1) характеризует полный потенциал системы, состоящей из парных взаимодействий между частицами. Уравнение Шредингера соответственно будет

$$\hbar^2 \Delta \Psi + P^2(x, y)\Psi = 0, \quad P(x, y) = \sqrt{2\mu_0(E - V(x, y))}, \qquad (2)$$

где E—полная энергия системы. Перегруппировке в системе тел соответствует переход «изображающей точки» из (in) асимптотического состояния ($x \to \infty$, $y \to 0$), (долина реагентов) в (out) асимптотическое состояние ($x \to \infty$, $y \to \infty$) (долина продуктов реакции, рисунок). Как показано в предыдущих работах автора ([1,3]), в задаче отсутствует глобальная система координат (x, y), такая, в которой можно было бы построить полную волновую функцию системы тел, непрерывно эволюционирующей из (in) состояния в (out) состояние. Тем не менее, как видно из численных расчетов, все классические траектории «изо-



Область локализации вероятностного тока процесса обмена $\equiv$ ограничена двумя каустиками $K^i_1K_1^f$ и $K^i_2K^f_2$. Заштрихованные области 1-я и 2-я, соответственно., области самопересечения координатных линий $(\bar{u}\ \bar{v})$ в «пути реакции» и «координаты реакции» (u, v). Угол v показывает расположение долины продуктов реакции (подпространство $R^2_{(out)}$) по отношению к долине реагентов реакции (подпространство $R^2_{(in)}$), и $v = \operatorname{arctg}\left(\frac{Mm_B}{m_A m_C}\right)^{1/2}$.

бражающей точки» в процессе перегруппировки сосредоточиваются вблизи кривой l, которая соединяет асимптотические подпространства $R^2_{(in)} \subset R^2$ и $R^2_{(out)} \subset R^2$ (рисунок). Причем характер движения «изображающей точки» вдоль l—поступательный, а в перпендикулярном к ней направлению — колебательный. Это обстоятельство наводит на мысль, что, если на произвольной кривой l(«координата реакции») закрепить локальные ортогональные координаты (u, v), то в принципе можно добиться разделения движения системы по независимым степеням свободы. Исходя из сказанногоо, уравнение Шредингера (2) следует записать в криволинейных координатах (u, v)

$$\hbar^2 \Delta_{u,v} \Psi(u, v) + P^2(u, v) \Psi(u, v) = 0, \tag{3}$$

где $\Delta_{u,v}$—оператор Лапласа

$$\Delta_{u,v} = \frac{1}{h_1 h_2}\left[\partial_u\left(\frac{h_2}{h_1}\partial_u\right) + \partial_v\left(\frac{h_1}{h_2}\partial_v\right)\right]. \tag{3'}$$

Функции h_1 (u, v) и h_2 (u, v) принято называть коэффициентами Ламе. Если считать, что вдоль кривой l отсчитывается координата u, а v—координата, перпендикулярная к этой кривой в точке $u \in l$, то коэффициенты Ламе, в частности, будут ([5])

$$h_1(u, v) = \left(1+\frac{v}{\rho(u)}\right)s_u, \quad h_2(u, v)=1, \quad s_u=\partial_u s(u), \tag{4}$$

где s—длина вдоль кривой l. Приступая к решению уравнения Шредингера, полную волновую функцию системы трех тел представим в виде

$$\Psi^{(+)}(u, v)=A(\hbar^{-1}; u, v) \exp \left(i\hbar^{-1}\int_0^u p(u)s_u du\right), \; p(u)=p(u, 0), \tag{5}$$

где A ($\hbar^{-1}$; u, v) на фоне быстро осциллирующей экспоненты — плавно меняющаяся по координате u функция, «0»— некоторая произвольно выбранная точка на l. Подставляя (5) в (3) для функции ослабления Фока A($\hbar^{-1}$; u, v), получаем следующее уравнение:

$$\frac{1}{h_1^2}A_{(uu)}+\frac{h_{1(u)}}{h_1^3}A_{(u)}+A_{(vv)}+\frac{h_{1(v)}}{h_1}A_{(v)}+\frac{2ip}{\hbar}\cdot\frac{s_{(u)}}{h_1^3}A_{(u)}+$$

$$\frac{1}{h_1}\partial_u\left(\frac{ps_{(u)}}{h_1}\right)A+\hbar^{-2}p^2\left[\frac{P^2(u, v)}{p^2(u, 0)}-\frac{s^2_{(u)}}{h_1^2}\right]A=0, \tag{6}$$

где $A_{(x)_i}=\partial_{x_i}A$, $A_{(x_ix_j)}=\partial^2_{x_ix_j}A$, $h_{1(x_i)}=\partial_{x_i}h_1$, $(x_1=u, \; x_2=v)$.

Воспользовавшись тем фактом, что при $\hbar\to0$ вдоль кривой l происходит локализация собственных функций типа прыгающего мячика в полоске 0 ($\hbar^{1/2}$) [6], можно упростить уравнение (6), которое с точностью членов 0($\hbar^{-1}$) принимает вид

$$A_{(vv)}+\frac{2ip}{\hbar}S^{-1}_{(u)}A_{(u)}+\frac{ip_{(u)}}{\hbar}A+\frac{P^2}{\hbar}\left[\frac{P^2(u, v)}{P^2(u, 0)}-\left(1+\frac{v}{\rho(u)}\right)^{-2}\right]A=0 \tag{7}$$

Для продолжения анализа уравнения (7) сделаем замену координат:

$$x=\hbar^{-1/2}\cdot cp(u)v=0(1),$$

где постоянная c подлежит определению.

С учетом выражений (7) уравнение (6) принимает вид

$$\frac{2i}{c^2ps_{(u)}}B_{(u)}+B_{(xx)}+\frac{2}{c^2p\overline{R}}xB-N^2xB+qB=0, \tag{9}$$

$$N(u)=c^{-4}p^{-4}(p^2_{(u)}-pp_{(uu)}+K(u))>0, \tag{9'}$$

$$q(u, v)=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}\partial^k_v P(u, v)v^k\Big|_{v=0}, \quad \overline{R}\hbar^{-1/2}p^2(u, 0)\left(\frac{1}{\rho(u)}+\frac{p_{(v)}}{p}\right)^{-1}. \tag{9''}$$

Сделаем еще одно преобразование в уравнении (9), теперь уже по координате u:

$$\tau=c^2\int_0^u p(u')s_{(u')}du' \tag{10}$$

В новых координатах (x, τ) уравнение (9) окончательно принимает вид

$$iB_{(\tau)}=-\frac{1}{2}B_{(xx)}+\left[\frac{1}{2}\Omega^2(\tau)x^2-F(\tau)x\right]B+q(x, \tau)B, \tag{11}$$

где сделаны обозначения: $\Omega(\tau)=N^{1/2}(\tau)$, $F(\tau)=[c^2p(\tau)\overline{R}(\tau)]^{-1}$. Как следует из формулы (10), когда u определен на числовой оси $-\infty<u<+\infty$, $\tau(u)$ в зависимости от u монотонно меняющаяся функция

$$\tau(u\to(\pm\infty))=(\mp\infty). \tag{12}$$

Другими словами τ ведет себя как некий времяподобный параметр. Что касается выражения для частоты $\Omega(\tau)$ и силы $F(\tau)$, то, исходя из условия задачи, они должны удовлетворять естественным граничным условиям

$$\lim_{\tau\to\mp\infty}\Omega(\tau)=\Omega_{\mp},\quad \lim_{\tau\to\mp}F(\tau)=0. \tag{13}$$

Таким образом, нам удалось доказать, что в пределе $\hbar\to0$ коллинеарная задача трех тел с перегруппировкой сводится к задаче одномерного ангармонического квантового осциллятора с переменной частотой $\Omega(\tau)$ в поле внешней силы $F(\tau)$. В том случае, когда вероятностный ток вдоль кривой l («координата реакции») сжат гармонически, или, что то же самое, $q(x,\tau)=0$, уравнение (11) решается точно (см. например ([7])).

$$B(x,\tau)=|\xi|^{-1/2}\exp\left(i[\dot\eta(x-\eta)+\frac{1}{2}\left|\dot\xi\right|\left|\xi\right|^{-1}(x-\eta)^2+S_{cl}(\tau)]\right)\cdot$$
$$D_n^{(-)}[(\Omega_-)^{1/2}|\xi|^{-1}(x-\eta),\ T)] \tag{14}$$

$$D_n^{(-)}[\Omega_-)^{1/2}|\xi|^{-1}(x-\eta(\tau));T]=\left(\frac{1}{2^n n!}\ (\Omega_-/\pi)^{1/2}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{1}{2}\Omega_-\cdot\right.$$
$$\left.[x-\eta(\tau))/|\xi(\tau)|]^2-iE_1T(\tau)\right)H_n[(\Omega_-)^{1/2}|\xi(\tau)|^{-1}(x-\eta(\tau))] \tag{15}$$

$$T(\tau)=\int_{-\infty}^{\tau}|\xi_1(\tau')|^{-2}d\tau',\quad E_1=\left[n+\frac{1}{2}\right]\Omega_-,\quad n=0,\ 1,\ 2,\ldots \tag{15'}$$

В выражении (14) $S_{cl}(\tau)$ классическое действие осциллятора

$$S_{cl}(\tau)=\int_{-\infty}^{\tau}L_{cl}(\tau')d\tau',\quad L_{cl}(\tau')=\frac{1}{2}\dot\eta^2-\frac{1}{2}\Omega^2(\tau)\eta^2+F(\tau)\eta, \tag{16}$$

где функция $\eta(\tau)$ удовлетворяет уравнению осциллятора с естественными граничными условиями

$$\ddot\eta+\Omega^2(\tau)\eta=F(\tau),\quad \eta(-\infty)=\dot\eta(-\infty)=0. \tag{17}$$

Что касается функции $\xi(\tau)$, то она — решение уравнения (17) с $F=0$ и с асимптотикой

$$\xi_-(\tau)=\lim_{\tau\to-\infty}\xi(\tau)=c_1^-\exp(i\Omega_-\tau),\qquad |\xi_-(\tau)|=|c_1^-|=1. \tag{18}$$

Полную же волновую функцию коллинеарной системы трех тел легко получить, комбинируя соотношения (5), (15) и (15′)

$$\Psi^+(n;x,\tau)=\exp\left(i\hbar^{-1}c^{-2}\tau-\frac{\dot p}{2p}x^2\right)B(x,\tau),\qquad \dot p=dp/d\tau. \tag{19}$$

Ввиду того, что асимптотическое состояние $\Psi_{as}^{(i)}(n;x,\tau)$ очевидно имеет вид

$$\Psi_{as}^{(i)}(n;x,\tau)=\exp(i\hbar^{-1}c^{-2}\tau-i(n+1/2)\Omega_-\tau)\varphi_n(x,\Omega_-), \tag{20}$$

$$\varphi_n(x,\Omega_-)=\left(\frac{1}{2^n n!}\,(\Omega_-/\pi)^{1/2}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{1}{2}\Omega_- x^2\right)H_n((\Omega_-)^{1/2}x) \tag{21}$$

то из предельного перехода: $\lim\limits_{\tau\to-\infty}\Psi^{(+)}(n;x,\tau)=\Psi^{(in)}_{as}(n;x,\tau)$

находим константу c:

$$c^2=\frac{\hbar}{p_-}(\mu_-/\mu_0)^{1/2},\quad P_-=\lim_{\tau\to-\infty}p(u(\tau),0)\qquad \mu_-=\frac{m_c m_b}{m_c+m_b} \tag{22}$$

Сделав замены $n\to m$ и $\Omega_-\to\Omega_+$, из формулы (30) можно получить выражение для асимптотического состояния в далеком будущем, когда $\tau\to+\infty$. Для вычисления амплитуды вероятности перехода можно использовать стандартное представление для S-оператора рассеяния (см. например [8]).

$$S_{nm}=\lim_{\tau\to+\infty}\langle\Psi^{(f)}_{as}(m;x,\tau)\;\Psi^{+}(n;x,\tau)\rangle,\quad \langle\ldots\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}dx. \tag{23}$$

Подставляя в (23) выражения для $\Psi^{(+)}(n;x,\tau)$ и $\Psi^{(f)}_{as}(m;x,\tau)$ и проводя несложные вычисления, находим, что

$$W(n\to m)=|S_{nm}|^2=\frac{(1-\mu)^{1/2}}{n!m!}|H_{nm}(x_1x_2)|^2\exp(-\nu(1-\mu^{1/2}\cos 2\delta)), \tag{24}$$

где $H_{nm}(x_1\,x_2)$ — полиномы Эрмита от двух аргументов. Кроме того, в (24) сделаны обозначения:

$$x_1=(\nu(1-\mu))^{1/2}\exp(i\delta),\quad x_2=-\nu^{1/2}(\exp(-i\delta)-\mu^{1/2}\exp(i\delta)). \tag{24'}$$

В формулах (24), (24′) μ, ν и δ — некоторые параметры, которые выражаются с помощью решений классического уравнения (17). В частности, если известно решение однородного уравнения (17) на всем «временном» интервале $-\infty<\tau<+\infty$, то, как показано в [7],

$$\xi_+(\tau)=\lim_{\tau\to+\infty}\xi(\tau)=c_1^+\exp(i\Omega_+\tau)+c_2^+\exp(-i\Omega_+\tau),$$

$$c_1^+=|c_1^+|\exp(i\beta_1^+),\quad c_2^+=|c_2^+|\exp(-i\beta_2^+), \tag{25}$$

и тогда μ определяется формулой $\mu=|c^+_2/c^+_1|$. Что касается параметров ν и δ, то они задаются следующими выражениями:

$$\nu^{1/2}=|\lim_{\tau\to+\infty}d(\tau)|,\quad \delta=(\beta_1^+-\beta_2^+)/2-\arg(\lim_{\tau\to+\infty}d(\tau)). \tag{26}$$

$$d(\tau)=i(2\Omega_-)^{-1/2}\int_{-\infty}^{\tau}F(\tau')\xi(\tau')d\tau'. \tag{26'}$$

В заключение хочу поблагодарить французскую благотворительную организацию «7 декабря 1988 г.» за финансовую поддержку данной работы.

Институт химической физики НАН Армении
Институт прикладных проблем физики НАН Армении

Ա. Ս. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Երկմոլեկուլային քիմիական փոխարկումների տեսությունը քվանտային S̃ օպերատորի ներկայացման շրջանակներում

Հետազոտված է վերախմբավորումով երեք մարմնի բախման խնդիրը համագծային նմանակի շրջանակներում։ Ցույց է տրված, որ $\hbar \to 0$ սահմանում այն հաջորդական ձևափոխությունների շնորհիվ բերվում է միաչափ ժամանակի ընթացքում փոփոխվող աններդաշնակ ճոճանակի խնդրին։ Ուսումնասիրելով փոխարկման հավանականության հոսանքի ներդաշնակ խըտացման դեպքը «փոխարկման կոորդինատի» շուրջը բացահայտ ձևով կառուցված է ցրման S̃ օպերատորի մատրիցական էլեմենտները։ Օգտվելով դրանցից, անցման հավանականությունների ամպլիտուդների համար, կախված բախման էներգիայից, սկզբնական և վերջնական վիճակների քվանտային թվերից, ստացված են ամփոփ արտահայտություններ Էրմիտի երկարգումենտ բազմանդամների տեսքով։

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] А. С. Геворкян. ДАН АрмССР, т. 77, № 5 (1983). [2] А. В. Богданов, А. С. Геворкян и др. Л., 1985.—46 с.—(Препринт АН СССР. Физ.-техн. ин-т; № 998). [3] А. С. Геворкян. Тр. XI ВКЭАС. Чебоксары, 1991, с. 77. [4] M. Baer, Adv. Chem. Phys., v. 49, № 191 (1982). [5] W. H. Miller, T. F. Georg, Chem. Phys., v. 56, № 11 (1972). [6] В. М. Бабич, Б. С. Булдырев, Асимптотические методы в задачах дифракции коротких волн. Наука, М., 1972. [7] А. И. Базь, Я. Б. Зельдович, А. М. Переломов. Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике. Наука, М. 1971.