Вестник
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
№ 2 — 1970

УДК 537.311

М. А. ВОРОТЫНЦЕВ, А. М. КУЗНЕЦОВ

РАСЧЕТ НЕКОТОРЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ В ГАРМОНИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

В работе произведен расчет вероятности перехода из начального состояния в конечное в случае, когда термы системы являются многомерными параболоидами.

В работе [1] и других была разработана теория безызлучательных переходов в твердых телах в рамках гармонического приближения. В частности, в работе Кубо и Тоедзава была вычислена вероятность перехода в двух предельных случаях, когда все частоты колебаний велики ($\hbar\omega \gg kT$) или все малы ($\hbar\omega \ll kT$), причем предполагалось, что частоты и главные оси нормальных колебаний в начальном и конечном состояниях одинаковы. Нами проведены расчеты для более общего случая, когда термы начального и конечного состояний различаются как частотами колебаний, так и направлением главных осей. Полученные данные могут быть использованы при рассмотрении безызлучательных переходов в твердых телах и химических реакций в полярной жидкости, которая в длинноволновом приближении может быть описана набором гармонических осцилляторов [2].

Вероятность перехода в единицу времени можно записать в виде

$$W = \frac{1}{2\pi i}\int\limits_{\frac{1}{2}-i\infty}^{\frac{1}{2}+i\infty} d\theta\varphi(\theta)\int\limits_{-\infty}^{\infty}\prod_k dq_k\,ds_k \exp\Big\{\beta\theta\,\Delta J -$$

$$-\frac{1}{4}\sum_k\Big[(q_k+s_k)^2\,\mathrm{th}\,\frac{\beta\hbar\omega_k(1-\theta)}{2} + (q_k'+s_k'-2q_{k0}')^2\times$$

$$\times\,\mathrm{th}\,\frac{\beta\hbar\omega_k'\theta}{2} + (q_k-s_k)^2\,\mathrm{cth}\,\frac{\beta\hbar\omega_k(1-\theta)}{2} +$$

$$+(q_k'-s_k')^2\,\mathrm{cth}\,\frac{\beta\hbar\omega_k'\theta}{2}\Big]\Big\}, \tag{1}$$

где q_k и s_k — переменные, соответствующие нормальным координатам начального терма; q_k' и s_k' — нормальные координаты конечного терма, связанные с q_k и s_k линейным преобразованием с заданной матрицей α_{ik}, определяемой свойствами рассматриваемой системы; ω_k и ω_k' — частоты нормальных колебаний для начального и конечного термов; q_{k0}' — координаты минимума конечного терма (координаты минимума начального терма равны нулю) $\beta = 1/kT$. Тепловой эффект ΔJ связан с минимальными потенциальными энергиями начального (U_{0i}) и конечного (U_{0f}) состояний соотношением $\Delta J = U_{0i} - U_{0f} + \sum_k \left(\frac{1}{2} \hbar\omega - \frac{1}{2} \hbar\omega_k' \right)$, т. е. включает энергии нулевых колебаний; функция $\varphi(\theta)$ определяется равенством

$$\varphi(\theta) = \frac{2\pi\beta}{\hbar} |\tau_{if}|^2 \prod_k \left\{ \sqrt{\frac{\omega_k'}{\omega_k}} \frac{1}{\pi} (1 - e^{-\beta\hbar\omega_k}) \times \right.$$

$$\left. \times [(1 - e^{-2\beta\hbar\omega_k(1-\theta)}) (1 - e^{-2\beta\hbar\omega_k'\theta})]^{-1/2} \right\}, \tag{2}$$

где τ_{if} матричный элемент τ-матрицы, вычисленный с помощью электронных волновых функций начального и конечного состояний.

Формула (1) получена из общей теории столкновений [3] в приближении Борна—Оппенгеймера. В первом борновском приближении она переходит в формулу, использованную в работе Кубо и Тоедзава [1] при исследовании электронных процессов в полярных кристаллах. После введения новых переменных $\xi_k = \frac{q_k + s_k}{2}$ и $\eta_k = \frac{q_k - s_k}{2}$ и интегрирования по всем η_k формула (1) принимает вид

$$W = \frac{1}{2\pi i} \int_{\frac{1}{2} - i\infty}^{\frac{1}{2} + i\infty} d\theta\, g(\theta) \int_{-\infty}^{\infty} \prod_k d\xi_k \exp\{H(\Delta J, \theta, \xi_k)\}, \tag{3}$$

где

$$g(\theta) = \varphi(\theta) \left\{ \det \left\| \frac{1}{4\pi} \left(\delta_{ij} \operatorname{cth} \frac{\beta\hbar\omega_i(1-\theta)}{2} + \right. \right. \right.$$

$$\left. \left. \left. + \sum_k \alpha_{ki} a_{kj} \operatorname{cth} \frac{\beta\hbar\omega_k'\theta}{2} \right) \right\| \right\}^{-1/2}, \tag{4}$$

$$H(\Delta J, \theta, \xi_k) = \beta\theta\,\Delta J - \sum_k \left\{ \xi_k^2 \operatorname{th} \frac{\beta\hbar\omega_k(1-\theta)}{2} + \right.$$

$$\left. + (\xi_k' - q_{k0}')^2 \operatorname{th} \frac{\beta\hbar\omega_k'\theta}{2} \right\}. \tag{5}$$

Проведем общее исследование интеграла (3), основанное на использовании метода перевала. Как показывает анализ, функция $g(\theta)$ является медленно изменяющейся по сравнению со вторым сомножителем и ее можно вынести из-под знака интеграла в точке перевала. Тогда (3) примет вид

$$W = A \exp\{H[\Delta J;\ \theta^*(\Delta J),\ \xi_k^*(\Delta J)]\}, \tag{6}$$

где A слабо зависит от ΔJ а, θ^* и ξ_k^* определяются уравнениями

$$\xi_k^* \operatorname{th} \frac{\beta \hbar \omega_k (1-\theta^*)}{2} + \sum_i \alpha_{ik} (\xi_i'^* - q_{i0}') \operatorname{th} \frac{\beta \hbar \omega_i' \theta^*}{2} = 0,$$

$$\Delta J = \sum_k \left\{ \frac{\frac{1}{2} \hbar \omega_k' (\xi_k'^* - q_{k0}')^2}{\operatorname{ch}^2 \frac{\beta \hbar \omega_k' \theta^*}{2}} - \frac{\frac{1}{2} \hbar \omega_k \xi_k^{*2}}{\operatorname{ch}^2 \frac{\beta \hbar \omega_k (1-\theta^*)}{2}} \right\}. \tag{7}$$

Введем величину α, определяемую соотношением $\alpha(\Delta J) = d \ln W / \beta d \Delta J$, которую (в соответствии с принятой в электрохимической кинетике терминологией) будем называть коэффициентом переноса. Из (5), (6) и (7) следует, что в общем случае коэффициент переноса равен $\theta^*(\Delta J)$.

Покажем, что $H(\Delta J, \theta^*, \xi_k^*)$ обычно линейно зависит от обратной температуры β, т. е. $H(\Delta J, \theta^*, \xi_k^*) = -\beta E_a - \sigma$. Величина E_a играет роль энергии активации процесса, а σ имеет смысл фактора «туннелирования».

Для системы уравнений (7) можно написать точное решение в двух случаях, когда $\Delta J = \sum_k \frac{1}{2} \hbar \omega_k' q_{k0}'^2$ и когда $\Delta J = -\sum_k \frac{1}{2} \hbar \omega_k q_{k0}^2$. В первом случае имеем $\theta^* = 0$, $\xi_k^* = 0$, $E_a = \sigma = 0$. Таким образом, $\theta^*(\Delta J)$ (а следовательно, и $\alpha(\Delta J)$ строго равно нулю, когда тепловой эффект ΔJ равен полной энергии реорганизации системы в конечном состоянии

$$\sum_k \frac{1}{2} \hbar \omega_k' q_{k0}'^2.$$

Во втором случае $\theta^* = 1$, $\xi_k'^* = q_{k0}'$, $\sigma = 0$, т. е. энергия активации равна (со знаком минус) тепловому эффекту и полной энергии реорганизации в начальном состоянии $\sum_k \frac{1}{2} \hbar \omega_k q_{k0}^2$.

Таким образом, рассмотренные выше предельные случаи соответствуют таким значениям теплового эффекта ΔJ, при которых минимум одного из электронных термов всей системы лежит на поверхности второго терма. Как показывают оценки, полные энергии реорганизации обычно значительно превосходят (по модулю) тепловые эффекты ΔJ, которые встречаются в реальных системах. Это соответствует тому, что $0<\theta^*<1$. Поэтому всюду (за исключением одного предельного случая) будем считать, что это условие выполняется.

Характер поведения той или иной степени свободы в ходе процесса является существенно разным в зависимости от соотношения между величиной энергии колебательного кванта для данной степени свободы $\hbar\omega$ и средней энергией теплового движения $kT = 1/\beta$. Те степени свободы, для которых $\beta\hbar\omega \ll 1$, будем называть классическими, а те, для которых $\beta\hbar\omega \gg 1$, — квантовыми [4]. В соответствии с этим систему можно разбить на квантовую и классическую подсистемы. Разумеется, такое разбиение необязательно будет одинаковым для начального и конечного состояний системы, в принципе возможны различные случаи.

1. Колебания для всех степеней свободы являются классическими как в начальном, так и в конечном состояниях, т. е. $\beta\hbar\omega_i' \ll 1$, $\beta\hbar\omega_j \ll 1$

для всех i и j. При этом единственной квантовой подсистемой являются электроны. При выполнении указанных условий система уравнений (7) принимает вид

$$(1-\theta^*)\,\hbar\omega_i\,\xi_i^* + \theta^* \sum_j \alpha_{ji}\,\hbar\omega_j'\,(\xi_j'^* - q_{j0}') = 0,$$

$$\Delta J = \sum_i \left\{ \frac{1}{2}\,\hbar\,\omega_i'\,(\xi_i'^* - q_{i0}')^2 - \frac{1}{2}\,\hbar\omega_i\,\xi_i^{*2} \right\}. \tag{8}$$

При этом для энергии активации E_a и фактора туннелирования σ имеем

$$\sigma = 0, \; E_a = \sum_i \frac{1}{2}\,\hbar\omega_i\,\xi_i^{*2}. \tag{9}$$

Соотношения (8)—(9) определяют седловую точку на поверхности пересечения начального и конечного термов $U_i = \sum_i \frac{1}{2}\,\hbar\omega_i\,q_i^2$, $U_f = \sum_i \frac{1}{2}\,\hbar\,\omega_i'\,(q_i' - q_{i0}')^2 - \Delta J$. Таким образом, в данном случае процесс перехода из начального состояния в конечное можно интерпретировать как классическое движение по электронному терму через седловую точку.

2. Разбиение системы на классическую и квантовую подсистемы является одинаковым для начального и конечного состояния, хотя наборы нормальных координат, описывающих колебания в квантовой и классической подсистемах, в начальном и конечном состояниях могут быть разными, т. е.

$$q_j' = \sum_i \alpha_{ji}\,q_i, \quad q_t' = \sum_s \beta_{ts}\,q_s, \tag{10}$$

где индексы i и j нумеруют нормальные координаты классической подсистемы ($\beta\hbar\omega_i$, $\beta\hbar\omega_j' \ll 1$), а s и t — квантовой ($\beta\hbar\omega_s$, $\beta\hbar\omega_t' \gg 1$).

Рассмотрим сначала нормальную область, т. е. такие тепловые эффекты ΔJ, при которых θ^* не слишком близок к нулю и единице ($\theta^* \gg 1/\beta\hbar\omega_t'$; $1-\theta^* \gg 1/\beta\hbar\omega_s$). При этом система уравнений (7) упрощается

$$(1-\theta^*)\,h\omega_i\xi_i^* + \theta^* \sum_j \alpha_{ji}\hbar\omega_j'\,(\xi_j'^* - q_{j0}') = 0,$$

$$\xi_s^* + \sum_t \beta_{ts}\,(\xi_t'^* - q_{t0}') = 0,$$

$$\Delta J = \sum_i \left\{ \frac{1}{2}\,\hbar\omega_i'\,(\xi_i'^* - q_{i0}')^2 - \frac{1}{2}\,\hbar\omega_i\xi_i^{*2} \right\}. \tag{11}$$

Для энергии активации E_a и фактора туннелирования σ в данном случае имеем

$$E_a = \sum_i \frac{1}{2}\,\hbar\omega_i\xi_i^{*2}, \quad \sigma = \sum_s \left\{ \xi_s^{*2} + (\xi_s'^* - q_{s0}')^2 \right\}. \tag{12}$$

Так же как и в случае 1, энергия активации E_a, определяемая формулой (12), также отвечает седловой точке, но не на полных поверхностях электронных термов, а на поверхностях потенциальной энергии только классической подсистемы при условии, что координаты квантовой подсистемы равны соответственно своим начальным и конечным равновесным значениям (т. е. $q_s = 0$; $q'_t = q'_{t0}$). Существенным отличием от рассмотренного первого случая является наличие ненулевого фактора туннелирования σ. Из (11) и (12) следует, что последний определяется минимумом квадратичной формы $\sum_s \left\{ \xi_s^2 + (\xi'_s - q'_{s0})^2 \right\}$, возникающей в показателе экспоненты при перекрывании волновых функций основного начального и конечного состояний квантовой подсистемы.

Рассмотрим область $\theta^* \approx 0$. Как показывает расчет, в данной области основной вклад в вероятность дают переходы из невозбужденного начального состояния квантовой подсистемы в возбужденные конечные ($E_a \simeq 0$). При увеличении теплового эффекта ΔJ от $\sum_i \frac{1}{2} \hbar\omega'_i q'^2_{i0}$ до $\sum_i \frac{1}{2} \hbar\omega'_i q'^2_{i0} + \sum_s \frac{1}{2} \hbar\omega'_s q'^2_{s0}$ фактор туннелирования σ постепенно убывает от своего значения в нормальной области $\sum_s \left\{ \xi_s^{*2} + (\xi'^*_s - q'_{s0})^2 \right\}$ до нуля. Аналогично в области $\theta^* \simeq 1$ энергии активации E_a практически совпадает с тепловым эффектом ΔJ, а σ медленно убывает до нуля.

В результате кривая зависимости коэффициента переноса $\alpha(\Delta J)$ (равного $\theta^*(\Delta J)$) имеет две широкие области, где α постоянна: $\alpha \cong 0$ при

$$\sum_i \frac{1}{2} \hbar\omega'_i q'^2_{i0} < \Delta J < \sum_i \frac{1}{2} \hbar\omega'_i q'^2_{i0} + \sum_s \frac{1}{2} \hbar\omega'_s q'^2_{s0}$$

и

$$\alpha \simeq 1 \text{ при} - \sum_i \frac{1}{2} \hbar\omega_i q^2_{i0} - \sum_s \frac{1}{2} \hbar\omega_s q^2_{s0} < \Delta J < - \sum_i \frac{1}{2} \hbar\omega_i q^2_{i0}.$$

В промежуточной области (нормальная область) $\alpha(\Delta J)$ медленно изменяется от единицы до нуля. Так, если в классической подсистеме не происходит поворота осей нормальных колебаний и изменения частот колебаний, то в этой области

$$\alpha(\Delta J) = \frac{1}{2} - \frac{\Delta J}{2 \sum \frac{1}{2} \hbar\omega_i q^2_{i0}}.$$

3. Разбиение системы на квантовую и классическую подсистемы в начальном и конечном состоянии является неодинаковым. Мы рассмотрим две возможности.

Пусть система состоит из трех частей: чисто классической, чисто квантовой (так будем называть подсистемы, которые остаются соответственно классическими и квантовыми как в начальном, так и в конечном состоянии) и квантово-классической (или смешанной) подсистемы. Под последней мы понимаем подсистему, включающую в себя классические и квантовые степени свободы, причем такую, что нормальные координаты, описывающие эту подсистему в конечном состоянии, связаны линейным преобразованием $q'_l = \sum_k \gamma_{lk} q_k$ с нормальными координатами этой же подсистемы в начальном состоянии и наоборот, но не связаны с нормальными координатами чисто квантовой и чисто классической подсистем. Аналогичные линейные соотношения существуют и между координатами остальных подсистем (см. 10)). В дальнейшем индексы i, j будут соответствовать чисто классической подсистеме, s, t — чисто квантовой, а k, l — смешанной подсистеме. Далее будем для простоты считать, что матрица γ_{kl} не является диагонально-клеточной. Тогда удобно ввести следующую нумерацию степеней свободы в смешанной подсистеме: сначала нумеруются все классические степени свободы, а затем квантовые, т. е. при $1 \leqslant k \leqslant M$ и $1 \leqslant l \leqslant L$ имеем

$$\beta\hbar\omega_k,\ \beta\hbar\omega'_l \ll 1, \text{ а при } M+1 \ll k \ll P \text{ и } L+1 \leqslant l \leqslant P \text{ имеем } \beta\hbar\omega_k,$$

$$\beta\hbar\omega'_l \gg 1.$$

Рассмотрим сначала нормальную область, т. е. область таких тепловых эффектов ΔJ, при которых θ^* не слишком близок к нулю и единице ($0^* \gg 1/\beta\hbar\omega'_{квант}$, $1-\theta^* \gg 1/\beta\hbar\omega_{квант}$). В этом случае согласно формулам (5) и (7) имеем

$$H(\Delta J, \theta, \xi_k) = \beta\theta\Delta J - \beta(1-\theta)\sum_i \frac{1}{2}\hbar\omega_i\xi_i^2 - \beta\theta\sum_j \frac{1}{2}\hbar\omega'_j(\xi'_j - q'_{j0})^2 -$$
$$-\beta(1-\theta)\sum_{k=1}^{M}\frac{1}{2}\hbar\omega_k\xi_k^2 - \beta\theta\sum_{l=1}^{L}\frac{1}{2}\hbar\omega'_l(\xi'_l - q'_{l0})^2 - \sum_{k=M+1}^{P}\xi_k^2 -$$
$$-\sum_{l=L+1}^{P}(\xi'_l - q'_{l0})^2 - \sum_s \xi_s^2 - \sum_t (\xi'_t - q'_{t0})^2, \tag{13}$$

а система уравнений для точки перевала имеет вид для всех i (классическая часть):

$$(1-\theta^*)\hbar\omega_i\xi_i^* + \theta^*\sum_j \alpha_{ji}\hbar\omega'_j(\xi_j'^* - q'_{j0}) = 0; \tag{14}$$

для всех s (квантовая часть):

$$\xi_s^* + \sum_t \beta_{ts}(\xi_t'^* - q'_{t0}) = 0; \tag{15}$$

квантово-классическая подсистема:

$$\frac{1}{2}\beta(1-\theta^*)\hbar\omega_k\xi_k^* + \frac{1}{2}\beta\theta^*\sum_{l=1}^{L}\gamma_{lk}\hbar\omega'_l(\xi_l'^* - q'_{l0}) +$$
$$+\sum_{l=L+1}^{P}\gamma_{lk}(\xi_l'^* - q'_{l0}) = 0 \quad \text{для} \quad 1 \leqslant k \leqslant M;$$

и

$$\xi_k^* + \frac{1}{2}\beta\theta^*\sum_{l=1}^{L}\gamma_{lk}\hbar\omega'_l(\xi_l'^* - q'_{l0}) + \sum_{l=L+1}^{P}\gamma_{lk}(\xi_l'^* - q'_{t0}) = 0 \text{ для } M+1 \leqslant k \leqslant P; \tag{16}$$

$$\Delta J = \sum_i \left\{ \frac{1}{2} \hbar\omega_i' (\xi_i'^* - q_{i0}')^2 - \frac{1}{2} \hbar\omega_i \xi_i^{*2} \right\} +$$

$$+ \sum_{l=1}^{L} \frac{1}{2} \hbar\omega_l' (\xi_l'^* - q_{l0}')^2 - \sum_{k=1}^{M} \frac{1}{2} \hbar\omega_k \xi_k^{*2}. \qquad (17)$$

Используя формулы (13) и (17), находим для E_a и σ:

$$E_a \equiv E_a^{\text{кл}} + E_a^{\text{смеш}} = \sum_i \frac{1}{2} \hbar\omega_i \xi_i^{*2} + \sum_{k=1}^{M} \frac{1}{2} \hbar\omega_k \xi_k^{*2}, \qquad (18)$$

$$\sigma \equiv \sigma^{\text{кв}} + \sigma^{\text{смеш}} = \sum_s \{\xi_s^{*2} + (\xi_s'^* - q_{s_0}')^2\} + \sum_{k=M+1}^{P} \xi_k^{*2} + \sum_{l=L+1}^{P} (\xi_l'^* - q_{l0}')^2. \qquad (19)$$

Выражения для вклада в E_a и σ от квантово-классической подсистемы $E_a^{\text{смеш}}$ и $\sigma^{\text{смеш}}$ имеют различный вид в зависимости от соотношения в данной подсистеме между числом классических $(M+L)$ и числом квантовых $(2P-M-L)$ степеней свободы. При этом возможны три различных случая.

M + L < P. В этом случае $\sigma^{\text{смеш}}$ отлично от нуля, энергии активации $E_a^{\text{смеш}} \equiv \sum_{k=1}^{M} \frac{1}{2} \hbar\omega_k \xi_k^{*2}$ не зависят от теплового эффекта, а ξ_k^* определяются системой уравнений

$$\sum_{l=L+1}^{P} \gamma_{lk} (\xi_l'^* - q_{l0}') = 0 \quad \text{при} \quad 1 \leqslant k \leqslant M$$

и

$$\xi_k^* + \sum_{l=L+1}^{P} \gamma_{lk} (\xi_l'^* - q_{l0}') = 0 \quad \text{при} \quad M+1 \leqslant k \leqslant P. \qquad (20)$$

M + L = P. В этом случае фактор туннелирования $\sigma^{\text{смеш}}$ равен нулю, энергия активации $E_a^{\text{смеш}}$ не зависит от ΔJ, причем $\xi_k^* = 0$ $(M+1 \leqslant k \leqslant P)$, $\xi_l'^* = q_{l0}'$ $(L+1 \leqslant l \leqslant P)$.

M + L = P. В этом случае $\sigma^{\text{смеш}} = 0$, а переменные ξ_k^* определяются из системы следующих уравнений:

$$(1-\theta^*) \hbar\omega_k \xi_k^* + \theta^* \sum_{l=1}^{L} \gamma_{lk} \hbar\omega_l' (\xi_l'^* - q_{l0}') + \sum_{l=L+1}^{P} \gamma_{lk} \nu_l = 0 \quad \text{при} \quad 1 \leqslant k \leqslant M;$$

$$\xi_k^* = 0 \ \text{при} \ M+1 \leqslant k \leqslant P \ \text{и} \ \xi_l'^* = q_{l0}' \ \text{при} \ L+1 \leqslant l \leqslant P, \qquad (21)$$

где $\{\nu_l\}$ — набор $P+L$ множителей Лагранжа; таким образом $E_a^{\text{смеш}}$ зависит от теплового эффекта ΔJ (через θ^*).

Полученные соотношения позволяют высказать общий принцип для нахождения E_a и σ (везде рассматривается пока только нормальная область). Энергия активации связана с движением только по классическим степеням свободы, а фактор туннелирования σ обусловлен подбарьерным переходом только по квантовым степеням свободы. Для нахождения фактора туннелирования σ нужно взять произведение квадратов волновых функций основных начального и конечного состояний только квантовых степеней свободы и найти минимум (по модулю) показателя экспоненты, возникающей в этом произведении:

$$\sigma = \min\left\{\sum_s\left[q_s^2+(q_s'-q_{s0})^2\right]+\sum_{k=M+1}^{P} q_k^2+\sum_{l=L+1}^{P}(q_l'-q_{l0}')^2\right\}. \qquad (22)$$

Таким образом определяются все q_s^*, а также $q_k^*(M+1\leqslant k\leqslant P$ и $q_l'^*(L\leqslant l\leqslant P)$.

Надо найти пересечение поверхностей потенциальной энергии $U_i(q)$ и $U_f(q)$ в начальном и конечном состояниях при «замороженных» квантовых степенях свободы (в начальном состоянии все $q_s=0$ и $q_k=0$ при $M+1\leqslant k\leqslant P$; в конечном — все $q_t'=q_{t0}'$ и $q_l'=q_{l0}'$ при $L+1\leqslant l\leqslant P$), т. е

$$U_i(q)=\sum_i\frac{1}{2}\hbar\omega_i q_i^2+\sum_{k=1}^{M}\frac{1}{2}\hbar\omega_k q_k^2$$

и

$$U_f(q)=\sum_j\frac{1}{2}\hbar\omega_j'(q_j'-q_{j0}')^2+\sum_{l=1}^{L}\frac{1}{2}\hbar\omega_l'(q_l'-q_{l0}')^2-\Delta J.$$

Энергия активации равна минимальной энергии на пересечении поверхностей при учете связей $q_k=q_k^*(M+1\leqslant k\leqslant P)$ и $q_l'=q_l'^*(L+1\leqslant l\leqslant P)$, где значения «квантовых» переменных q^* определены вторым правилом.

Рассмотрим некоторые общие следствия. Наличие чисто квантовой подсистемы всегда приводит (в нормальной области) к ненулевому фактору туннелирования σ. Вклад в σ от квантово-классической подсистемы зависит от соотношения числа классических $(M+L)$ и квантовых $(2P-M-L)$ степеней свободы в этой подсистеме; ненулевой вклад будет только при $M+L<P$. Если $M+L\leqslant P$, то добавление квантово-классической подсистемы приводит к смещению энергии активации и «эффективного» теплового эффекта на постоянные величины. Так, если в чисто классической подсистеме не происходит поворота главных осей и изменения частот колебаний, то

$$E_a=\frac{\left(\sum\limits_i\frac{1}{2}\hbar\omega_i q_{i0}^2-\Delta J-\vec{E}_m+\overleftarrow{E}_m\right)^2}{4\sum\limits_i\frac{1}{2}\hbar\omega_i q_{i0}^2}+\vec{E}_m, \qquad (23)$$

где

$$\vec{E}_m=\sum_{k=1}^{M}\frac{1}{2}\hbar\omega_k\xi_k^{*2},\quad \overleftarrow{E}_m=\sum_{l=1}^{L}\frac{1}{2}\hbar\omega_l'(\xi_l'^*-q_{l0}')^2,$$

а величины ξ^* определяются уравнениями (20). В случае $M+L>P$ выражение для E_a имеет более сложный вид, но если в квантово-классической подсистеме в конечном состоянии есть квантовые степени свободы, то $E_a(\Delta J)$ имеет минимальное значение, отличное от нуля.

Рассмотрим безактивационную область, т. е. $0<\theta^*<1/\beta\hbar\omega'_{\text{квант}}$ (область $\theta^*\simeq 1$ рассматривается аналогично). Как уже отмечалось, ширина этой области порядка суммарной энергии реорганизации по всем квантовым степеням свободы в конечном состоянии $\sum_{l=L+1}^{P} \frac{1}{2}\hbar\omega_l' q_{l0}'^2 + \sum_t \frac{1}{2}\hbar\omega_t' q_{t0}'^2$. В данной области с ростом теплового эффекта ΔJ энергия активации E_a и фактор туннелирования σ очень медленно уменьшаются, так что коэффициент переноса $\alpha(\Delta J)$ практически равен нулю. Переходы в этой области происходят из невозбужденного начального состояния квантовой подсистемы в возбужденные конечные состояния. Чисто классическая подсистема совершает переход из невозбужденного начального в возбужденные конечные состояния, энергия которых равна энергии реорганизации классической подсистемы $\sum_i \frac{1}{2}\hbar\omega_i q_{i0}^2$.

Пусть система состоит из чисто квантовой и квантово-классической подсистем (обозначения те же, что и раньше). Хотя для процессов в конденсированных системах такой случай, по-видимому, маловероятен, он может представлять интерес для некоторых процессов в химической кинетике. В частности важную роль играет соотношение числа квантовых $(2P-M-L)$ и классических $(M+L)$ степеней свободы в квантово-классической подсистеме. Если $M+L>P$, то справедливы установленные ранее результаты. Если же $M+L \leqslant P$, то ширина нормальной области оказывается очень узкой (из-за условий, налагаемых законом сохранения энергии). Поэтому кривая зависимости коэффициента переноса α от теплового эффекта ΔJ имеет две широкие области постоянства ($\alpha \approx 0$ и $\alpha \approx 1$) с очень узкой переходной областью. В крайних областях ($\alpha \approx 0$ и $\alpha \approx 1$) вид $E_a(\Delta J)$ и $\sigma(\Delta J)$ оказывается довольно сложным и зависит от соотношения между частотами различных квантовых степеней свободы.

Авторы выражают благодарность Р. Р. Догонадзе и В. Г. Левичу за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кривоглаз М. А. ЖЭТФ, **25**, 191, 1953; Kubo R., Toyozawa Y. Progr. Theor. Phys., **13**, 160, 1955; Lax M., J. Chem. Phys., **20**, 1752, 1952.
2. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М., Левич В. Г. ДАН СССР, **188**, 383, 1969.
3. Гольдбергер М., Ватсон К. Теория столкновений. М., «Мир», 1967.
4. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М. Сб. «Итоги науки», электрохимия, 1967, изд. ВИНИТИ, 1969.

Поступила в редакцию
20.6 1969 г.

Кафедра
химической механики мехмата