Вестник
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
№ 3 — 1973

УДК 537.311

М. А. ВОРОТЫНЦЕВ, Р. Р. ДОГОНАДЗЕ, А. М. КУЗНЕЦОВ

К ТЕОРИИ АДИАБАТИЧЕСКИХ И НЕАДИАБАТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ. ВЫЧИСЛЕНИЕ СРЕДНЕЙ ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРЕХОДА (II)

В работе рассматриваются выражения для средней вероятности перехода между двумя одномерными линейными термами, вычисленной с использованием равновесной функции распределения по энергиям. Для различных значений возмущения, приводящего к переходам, получены выражения для средней вероятности перехода как для высоких, так и для низких температур.

При рассмотрении неадиабатических переходов для реальных процессов обычно представляет основной интерес расчет усредненной вероятности перехода W, вычисленной с использованием равновесной функции распределения по энергиям системы E:

$$W = \frac{1}{Q'} \int dEP(E)\, e^{-\frac{E}{kT}}, \tag{1}$$

где Q' — статистическая сумма (за начало отсчета энергий принимается энергия в точке пересечения термов). Вычисление вероятности перехода при движении с данной энергией $P(E)$ рассмотрено в предыдущей статье [1]. Интегрирование по E в формуле (1) следует проводить от $-E^*$ до $+\infty$, где E^* — разность между энергией в точке пересечения термов и минимальной энергией на начальной терме. Переходя в статистической сумме Q' к отсчету энергий от минимальной на начальной терме, имеем

$$W = \langle p\rangle\, e^{-\frac{E^*}{kT}};\ \langle p\rangle = \frac{1}{\lambda} \int d\nu e^{-\nu/\lambda}\, p(\nu, s), \tag{2}$$

где параметр $\lambda = kT/\Delta E$ характеризует взаимоотношение между температурой kT и характерной энергией для данной системы термов [1] $\Delta E = (\hbar^2/2m)^{1/3}\cdot[F^2F'^2/(F+F')^2]^{1/3}$. Дальнейшее вычисление $\langle p\rangle$ проведем в предположении, что область значений параметра ν, дающая основной вклад в интеграл для $<p>$, лежит достаточно далеко от нижней границы области интегрирования, так что в качестве нижнего предела можно подставить $-\infty$. В этом случае средняя вероятность $<p>$ зависит лишь от двух безразмерных параметров s, λ.

1. Область применимости теории возмущений. Усредняя выражение для вероятности p, заданное формулой (5) работы [1], находим

$$\langle p\rangle = \langle p_0\rangle + \langle p_1\rangle + \ldots; \ \langle p_0\rangle = 4\pi^{3/2}\Gamma e^{1/12\lambda^3}, \tag{3}$$

$$\langle p_1\rangle = 32\pi^{3/2}\Gamma^2 \sqrt{\lambda} \int\limits_0^\infty dx K_0(2x^{3/2}) e^{-\lambda x^2 - \frac{x}{\lambda}} - 8\pi^2\Gamma^2 e^{5/96\lambda^3} K_0\left(\frac{1}{32\lambda^3}\right),$$

где параметр $\Gamma = \frac{s^2}{8\sqrt{\lambda}}$ соответствует ландау — зинеровскому параметру [1] γ, в который в качестве энергии E подставлено kT. Из формулы (3) следует, что формула $<p> \simeq <p_0>$, предложенная в [2], справедлива в области $s \ll 1$ (при $\lambda \sim 1$); $s \leqslant 1$ при $\lambda \gg 1$ или $\lambda \ll 1$. Как будет видно из дальнейшего, область применимости этой формулы оказывается несколько более широкой:

$$\begin{aligned} &s \ll 1 && \text{при } \lambda \sim 1,\\ &\Gamma\,|\ln\Gamma| \ll 1 && \text{при } \lambda \gg 1,\\ &s^2\lambda\,|\ln\lambda| \ll 1 && \text{при } \lambda \ll 1. \end{aligned} \tag{4}$$

При достаточно высоких температурах ($kT \gg \Delta E$) средняя вероятность $<p>$ определяется формулой $4\pi^{3/2}\Gamma$, отвечающей классическому надбарьерному переходу с канального терма [1] U на терм U'. При этом энергия активации процесса совпадает с E^*. Если температура недостаточно велика ($kT \leqslant \Delta E$), то основной вклад в вероятность w начинают давать подбарьерные переходы. Энергия, при которой функция $p(E)\,e^{-E/kT}$ проходит через максимум, в этом случае зависит от температуры, так что энергия активации процесса, равная $E^* - \frac{(\Delta E)^3}{4\,(kT)^2}$, начинает зависеть от температуры. Отметим, что при достаточно низких температурах, когда этот энергетический уровень становится близким к минимальной энергии для начального (или конечного) терма, формулы (3) перестают быть справедливыми. В этом случае необходимо рассматривать переходы для искривленных термов (см., например, [3]).

2. Область надбарьерных адиабатических переходов. Неравенства (4) определяют область «неадиабатических» процессов, для которой мала вероятность даже однократного перехода между канальными термами U, U'. При выполнении противоположных условий

$$\begin{aligned} &s \gg 1 && \text{при } \lambda \sim 1,\\ &\Gamma \gg 1 && \text{при } \lambda \gg 1,\\ &s^2\lambda \gg 1 && \text{при } \lambda \ll 1 \end{aligned} \tag{5}$$

переход удобнее интерпретировать на языке «адиабатических» термов [1] $U_{\text{ад}}$: как показывает расчет, в этом случае можно пренебречь (с экспоненциальной точностью) переходами с нижнего на верхний адиабатический терм, так что задача оказывается аналогичной расчету коэффициента прохождения для одномерного движения с заданным потенциалом $U_{\text{ад}}(q) = \frac{U(q) + U'(q)}{2} - \sqrt{\left[\frac{U(q) - U'(q)}{2}\right]^2 + V^2}$. Так же, как в «неадиабатической» области (4), существуют две подобласти, отвечающие надбарьерным и подбарьерным прохождениям (в данном случае для потенциала $U_{\text{ад}}(q)$). Рассмотрим сначала первый случай, который реализуется при достаточно высоких температурах, так что

$$\lambda \gg \frac{1}{\sqrt{s}}. \tag{6}$$

Следует отметить, что условие (6) классичности движения вдоль координаты $q\left(kT \gg \frac{\Delta E}{\sqrt{s}}\right)$ является в данном случае несколько более слабым, чем аналогичное условие $kT \gg \Delta E$, справедливое при достаточно малых значениях возмущения V. В области значений параметров s, λ, ограниченной неравенствами (5), (6), формула для усредненной вероятности перехода W принимает следующий вид:

$$W = \exp\left\{-\frac{1}{kT}\left(E^* - V\,\frac{2\sqrt{FF'}}{F+F'}\right)\right\}. \tag{7}$$

Отличие энергии активации от величины E^*, отвечающей пересечению канальных термов U, U', является существенным лишь при достаточно больших возмущениях и не очень высоких температурах, когда выполняется условие

$$s \gtrsim \lambda. \tag{8}$$

3. Область подбарьерных адиабатических переходов. Исследуем теперь вторую половину «адиабатической» области, отвечающей неравенствам:

$$\frac{1}{\sqrt{s}} \gg \lambda \gg \frac{1}{s^2} \quad (s \gg 1;\ \lambda \gg 1). \tag{9}$$

В этом случае основной вклад в вероятность перехода дают уровни энергии E, лежащие ниже вершины адиабатического терма

$$U_{\text{ад}} = \frac{U+U'}{2} - \sqrt{\left[\frac{U-U'}{2}\right]^2 + V^2}.$$

Для нахождения уровня энергии E_m, дающего наибольший вклад в вероятность перехода, следует решить уравнение

$$\frac{d\sigma_{\text{ад}}}{dE} = -\frac{1}{kT};\ \sigma_{\text{ад}}(E) = \int\left[\frac{2m}{\hbar^2}(U_{\text{ад}} - E)\right]^{1/2} dq. \tag{10}$$

Для вероятности W справедливо выражение:

$$W \simeq \frac{\sqrt{\pi}}{\lambda^{3/2}}\, e^{-\sigma_{\text{ад}}(E_m) - \frac{E^*+E_m}{kT}} \quad (E_m < 0) \tag{11}$$

(отметим, что при нахождении предэкспоненциального множителя в области (9) можно заменить $\sigma_{\text{ад}}$ на

$$\sigma_{\text{неад}} = \int\left\{\frac{2m}{\hbar^2}[\min(U, U') - E]\right\}^{1/2} dq = \frac{4}{3}\left|\frac{E}{\Delta E}\right|^{3/2}\Bigg).$$

При достаточно низких температурах

$$\frac{1}{s^{4/5}} \gg \lambda \gg \frac{1}{s^2} \tag{12}$$

в уравнении (10) для нахождения E_m можно заменить $\sigma_{\text{ад}}$ на $\sigma_{\text{неад}}$; в то же время во всей области (9) такая замена недопустима в выражении (11) для вероятности перехода W.

В промежуточной области, когда $\lambda \sim \frac{1}{\sqrt{s}}$, основной вклад в вероятность перехода дают уровни E вблизи вершины терма $U_{\text{ад}}$. При

$$\frac{\sqrt{2}}{\pi\sqrt{s}} < \lambda \sim \frac{1}{\sqrt{s}} \tag{13}$$

при вычислении $\langle p \rangle$ можно использовать для вероятности p формулу (19) статьи [1], так что

$$\langle p \rangle = \frac{1}{\lambda}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} d\nu \frac{e^{-\nu/\lambda}}{1+e^{-\pi(\nu+s)\sqrt{s/2}}} = \frac{e^{s/\lambda}}{\lambda\sqrt{\frac{s}{2}}\sin\frac{1}{\lambda}\sqrt{\frac{s}{2}}}. \tag{14}$$

При $\lambda \gg \frac{1}{\sqrt{s}}$ формула (14) переходит в выражение (7) для $\langle p \rangle$, отвечающее надбарьерному прохождению. При приближении λ к $\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{2}{s}}$ множитель при $e^{s/\lambda}$ в формуле (14) начинает быстро возрастать, и при $\pi\lambda\sqrt{\frac{s}{2}} - 1 \ll 1$ формула (14) «сшивается» с формулой (11) для подбарьерного прохождения.

4. В области, лежащей между «неадиабатической» и «адиабатической» областями, где не выполняются ни условия (4), ни условия (5), не является малым взаимодействие как между канальными (U, U'), так и между адиабатическими ($U_{\text{ад}}$) термами. При достаточно высоких температурах, когда выполняются условия

$$\lambda \gg 1; \ \lambda \gg s, \tag{15}$$

переход происходит надбарьерным образом, так что $<p>$ зависит от температуры неэкспоненциально:

$$\langle p \rangle = \int\limits_0^{\infty} dx e^{-x} \cdot \frac{1-\exp\left(-\frac{2\pi\Gamma}{\sqrt{x}}\right)}{1-\frac{1}{2}\exp\left(-\frac{2\pi\Gamma}{\sqrt{x}}\right)}. \tag{16}$$

Формула (16) переходит при $\Gamma|\ln\Gamma| \ll 1$ в соотношение $\langle p \rangle = 4\pi^{3/2}\Gamma$ (сравни (3)), а при $\Gamma \gg 1$ — в формулу $\langle p \rangle = 1$, что согласуется с (7).

В области малых значений параметра λ

$$\lambda \ll \frac{1}{s^{4/5}} \ (\ll 1) \tag{17}$$

основной вклад в вероятность перехода дают уровни энергии E, отвечающие подбарьерному прохождению:

$$\langle p \rangle = \frac{\sqrt{\pi}}{\lambda^{3/2}} B\left(\frac{s^2\lambda}{4}\right)\exp\left\{\frac{1}{4\lambda^3} - \sigma_{\text{ад}}\left(-\frac{\Delta E}{4\lambda^2}\right)\right\}, \tag{18}$$

где функция $B(\gamma)$ определяется формулой (10) статьи [1]. При $\lambda \gg \frac{1}{s^2}$ формула (18) согласуется с формулой (11) для адиабатических переходов. В обратном предельном случае $\left(\text{при } \lambda \ll \frac{1}{s^2}\right) B\left(\frac{s^2\lambda}{4}\right) = \frac{1}{2}\pi\lambda s^2$, а в показателе экспоненты можно заменить $\sigma_{\text{ад}}$ величиной $\sigma_{\text{неад}}$, равной согласно (18), а также формуле (12) статьи [1] $\frac{1}{6\lambda^3}$, так что

$$\langle p \rangle = 4\pi^{3/2}\Gamma e^{1/12\lambda^3}, \tag{19}$$

что тождественно формуле (3) для неадиабатической области.

В заключение обсудим вопрос о пределах применимости приведенных выше формул для описания переходов для канальных термов $U(q)$, $U'(q)$, отличных от линейных. В большинстве случаев справедливо предположение о том, что наклоны канальных термов F, F' вдали от минимумов этих термов изменяются весьма медленно (на интервалах, значительно превышающих среднюю энергию теплового движения kT, а также взаимодействие между канальными термами V). Очевидно, что во всем интервале энергий E вблизи точки пересечения термов, где их наклоны F, F' изменяются мало, можно использовать формулы для вероятности перехода [1] $p(E)$. В частности, если область энергий, в которой ландау-зинеровский параметр $2\pi\gamma$ порядка единицы лежит внутри этого интервала, то справедливы как все формулы для «адиабатических» переходов, так и соотношения (8), (10) статьи [1] для промежуточной области. В «неадиабатической» области формула (5) статьи [1] нарушается при весьма больших (по модулю) энергиях; при этом для больших положительных значений энергии E следует вычислять вероятность перехода $P(E)$ в рамках теории возмущений и полуклассического описания системы, но с учетом отклонения формы термов от линейной. В аналогичном случае при $E<0$ вероятность $p(E)$ отвечает подбарьерному прохождению вдоль координат как быстрой, так и медленной подсистем, так что отклонение формы термов от линейной приводит фактически лишь к соответствующему изменению в формулах для $p(E)$ функционального вида параметров $\gamma(E)$ и $\sigma(E)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воротынцев М. А., Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М. «Вестн. Моск. ун-та», физ., астрон., **14**, № 2, 1973.
2. Nikitin E. E. «Mol. Phys.», **7**, 389, 1964.
3. Воротынцев М. А., Кац В. М., Кузнецов А. М. «Вестн. Моск. ун-та», физ., астрон., **12**, № 4, **51**, 1971.

Поступила в редакцию
24.11 1971 г.

Кафедра
химической механики