

т. е. диаметр поперечного сечения пучка резко уменьшается (диаметр пучка и лармовских «кружков» отдельных частиц убывает как $1/\sqrt{B}$). Последнее обстоятельство может оказаться весьма полезным с точки зрения применения пучка, поскольку пучок оказывается хорошо сфокусированным в поперечной плоскости.

Большие практические затруднения может вызвать в экспериментах с некомпенсированным пучком проблема поперечной стабилизации и продольного торможения частиц собственным потенциалом пучка. Последнее обстоятельство в любой схеме накладывает серьезные ограничения на интенсивность пучка в экспериментах с изолированной мишенью. Возможным решением этой проблемы может быть схема с разноразмерными заряженными пучками.

Автор выражает благодарность А. А. Коломенскому за обсуждение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богданкевич Л. С., Рухадзе А. А. «Успехи физических наук», **103**, 609, 1971.
2. Коломенский А. А. «Успехи физических наук», **93**, 593, 1969; Файнберг Я. Б. **93**, 603, 1969.
3. Sloan M. L., Drummond W. E. «Phys. Rev. Lett.», **31**, 1973.
4. Михайловский А. В. Теория плазменных неустойчивостей, т. 1. М., 1970.
5. Гришин В. Г. К вопросу о применении пучковой системы для коллективного ускорения. ЖТФ, **45**, 672, 1975.
6. Рабинович М. С., Цытович В. Н. «Успехи физических наук», **113**, 353, 1974.

Поступила в редакцию
11.12 1974 г.

НИИЯФ

УДК 541.138

М. А. ВОРОТЫНЦЕВ, Г. М. ЧОНИШВИЛИ

РАСЧЕТ ФАКТОРА ТУННЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА ПРОТОНА

Общая квантовая теория процессов переноса протона в полярных средах была развита в работах [1—3]. В этих работах было показано, что перенос протона осуществляется подбарьерным (туннельным) образом. В соответствии с этим изотопический эффект практически полностью определяется трансмиссионным коэффициентом. В работах [4—5] был проведен расчет изотопического эффекта в упрощенной модели, когда движение протона является одномерным. В настоящей работе будет рассмотрена более реалистическая модель, согласно которой протон совершает трехмерное колебательное движение в поле неподвижного остова молекулы. Иными словами, мы будем рассматривать такие процессы:



в ходе которых не происходит перестройка ядерной конфигурации (и изменение частот колебаний) фрагментов A и M . Для простоты в дальнейшем принимаем, что две деформационные частоты протона в молекуле имеют равные значения, отличные от валентной частоты. В этом случае поверхности потенциальной энергии начального и конечного состояний можно записать в виде

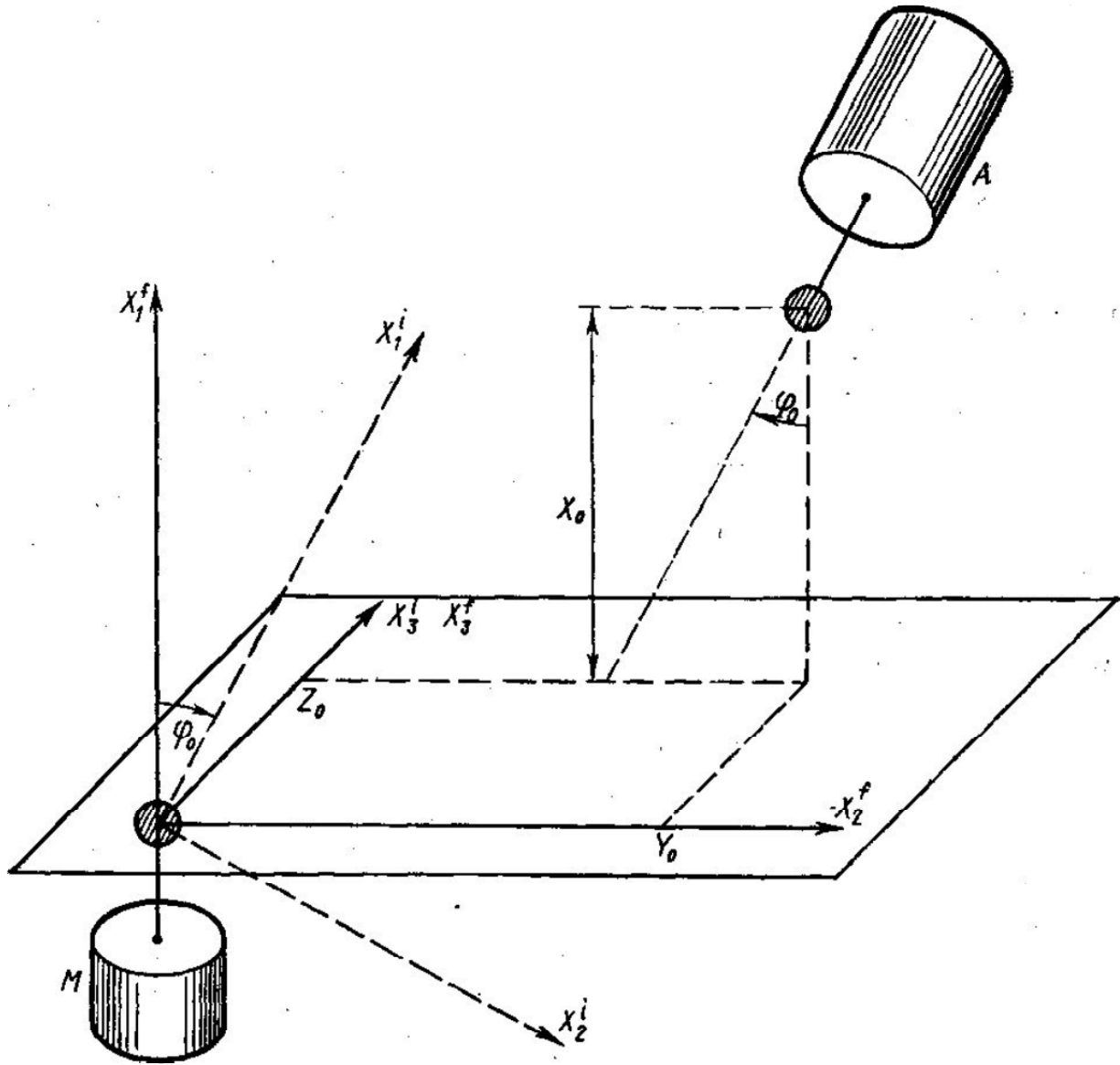
$$U_i = \frac{m(\omega_v^i)^2}{2} (x_1^i - x_{10}^i)^2 + \frac{m(\omega_d^i)^2}{2} [(x_2^i - x_{20}^i)^2 + (x_3^i - x_{30}^i)^2] + U_s^i(Q),$$

$$U_f = \frac{m(\omega_v^f)^2}{2} (x_1^f)^2 + \frac{m(\omega_d^f)^2}{2} [(x_2^f)^2 + (x_3^f)^2] + U_s^f(Q) + \Delta I, \quad (2)$$

где m — масса протона, ω_v^i и ω_v^f — частоты валентных колебаний частиц AH^+ и MH ; ω_d^i и ω_d^f — частоты деформационных колебаний частиц AH^+ и MH , координаты x_α^i и x_β^f связаны преобразованием поворота (см. рис.)

$$x^f = \tau x^i, \quad \tau = \begin{pmatrix} \cos \varphi_0 & -\sin \varphi_0 & 0 \\ \sin \varphi_0 & \cos \varphi_0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3)$$

$U_s^i(Q)$ и $U_s^f(Q)$ — потенциальные энергии полярной среды в начальном и конечном состояниях; ΔI — разность минимальных потенциальных энергий конечного и началь-



ного состояний. Равновесные координаты протона в начальном состоянии $x_{\alpha 0}^i$ связаны с величинами x_0, y_0, z_0 , приведенными на рисунке, соотношением (см. (3)).

$$X_0 = X_{10}^i \cos \varphi_0 - X_{20}^i \sin \varphi_0; \quad y_0 = X_{10}^i \sin \varphi_0 + X_{20}^i \cos \varphi_0; \quad z_0 = X_{30}^i. \quad (4)$$

Для расчета вероятности перехода W_{if} с термина U_i на терм U_f воспользуемся методикой, развитой в работах [6] (см. также [3]), согласно которой

$$W_{if} = \text{const } e^{-H(q^*)}, \quad (5)$$

где

$$H(q^*) = \beta \theta^* \Delta I + \sum_{\sigma} \left\{ (q_{\sigma}^{i*} - q_{\sigma 0}^i) \operatorname{th} \frac{\beta \hbar \omega_{\sigma}^i (1 - \theta^*)}{2} + (q_{\sigma}^{f*})^2 \operatorname{th} \frac{\beta \hbar \omega_{\sigma}^f \theta^*}{2} \right\}, \quad \beta = \frac{1}{kT}. \quad (6)$$

а значения нормальных координат q^{i*} и q^{f*} (связанных линейным соотношением

$$q_{\sigma}^f = \sum_{\rho} V \sqrt{\frac{\omega_{\sigma}^f}{\omega_{\rho}^f}} \tau_{\sigma\rho} q_{\rho}^i, \text{ где } \tau \text{ — ортогональная матрица поворота) определяются из}$$

системы уравнений

$$(q_{\sigma}^{i*} - q_{\sigma 0}^i) \text{th} \frac{\beta \hbar \omega_{\sigma}^i (1 - \theta^*)}{2} + \sum_{\rho} V \sqrt{\frac{\omega_{\rho}^f}{\omega_{\sigma}^f}} \tau_{\rho\sigma} q_{\rho}^{f*} \text{th} \frac{\beta \hbar \omega_{\sigma}^f \theta^*}{2} = 0, \quad (7)$$

Здесь ω_{σ}^i и ω_{σ}^f — частоты нормальных колебаний в начальном и конечном состояниях, а θ^* совпадает с фактором симметрии, т. е.

$$\theta^* = -kT \frac{d \ln W_{if}}{d\Delta}. \quad (8)$$

В [3] и [6] приведены выражения для const в формуле (5), а также уравнение для определения θ^* . В настоящей работе мы ограничимся вычислением лишь фактора тунелирования протона, т. е. вкладом H_p в $H(q^*)$ от координат протона, рассматривая θ^* как феноменологический параметр¹. Переходя от нормальных координат

$q_{\sigma}^{i,f}$ к декартовым $x_{\sigma}^{i,f} \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_{\sigma}^{i,f}}} q_{\sigma}^{i,f}$, уравнение (7) можно записать в виде

$$(x_{\sigma}^{i*} - x_{\sigma 0}^i) \Omega_{\sigma}^i + \sum_{\rho} \tau_{\rho\sigma} \Omega_{\rho}^f x_{\rho}^{f*} = 0, \quad (9)$$

где

$$\Omega_{\sigma}^i = \omega_{\sigma}^i \text{th} \frac{\beta \hbar \omega_{\sigma}^i (1 - \theta^*)}{2}; \quad \Omega_{\rho}^f = \omega_{\rho}^f \text{th} \frac{\beta \hbar \omega_{\rho}^f \theta^*}{2}, \quad (10)$$

а $\tau_{\rho\sigma}$ и $x_{\sigma 0}^i$ определяются формулами (3) и (4). Разрешив уравнение (9) относительно x_{σ}^{i*} и подставив в формулу (6), получим

$$\begin{aligned} H_p(x^*) &= \frac{m}{\hbar} \sum_{\sigma=1}^3 \{ \Omega_{\sigma}^i (x_{\sigma}^{i*} - x_{\sigma 0}^i)^2 + \Omega_{\sigma}^f (x_{\sigma}^{f*})^2 \} = \\ &= \frac{mA_{33}}{\hbar\Delta} (A_{22}\Omega_1^f x_0^2 + 2A_{12}\Omega_1^f x_0 y_0 + A_{11}\Omega_2^f y_0^2) + \frac{m\Omega_3^f z_0^2}{\hbar A_{33}}, \end{aligned} \quad (11)$$

где

$$A_{\sigma\rho} = \delta_{\sigma\rho} + \sum_{\nu} \tau_{\sigma\nu} \tau_{\rho\nu} \frac{\Omega_{\nu}^f}{\Omega_{\nu}^i}; \quad \Delta = \det \| A_{\sigma\rho} \|. \quad (12)$$

Для вычисления удельной константы скорости вероятности перехода W_{if} следует усреднить по всем возможным относительным конфигурациям реагентов

$$k = \int W_{if}(x_0, y_0, z_0, \varphi_0) \Phi(x_0, y_0, z_0, \varphi_0) dx_0 dy_0 dz_0 d\varphi_0, \quad (13)$$

¹ Напомним, что фактор симметрии (или коэффициент переноса) θ^* удовлетворяет условию $0 < \theta^* < 1$, причем область $\theta^* \approx 0$ принято называть безактивационной, область $\theta^* \approx 1$ — безбарьерной, а область $\theta^* \approx 1/2$ — нормальной.

где Φ — бинарная функция распределения частиц AH^+ и M^- , имеющих относительно ную конфигурацию, характеризуемую параметрами x_0, y_0, z_0 и φ_0 (см. рис.). В дальнейшем будем считать, что Φ не зависит от y_0 и z_0 . Это предположение обычно хорошо выполняется как для гомогенных, так и для электрохимических реакций, если сближение реагентов до $x_0 \approx 0$ затруднено из-за сильного отталкивания. В этом случае Φ можно проинтегрировать по y_0 и z_0 :

$$k = \text{const} \int e^{-\frac{m\Omega_v^f x_0^2}{\hbar A_{11}(\varphi_0)}} e^{-\beta U(x_0, \varphi_0)} dx_0 d\varphi_0, \quad (14)$$

где в const включены все вклады в W_{if} от других степеней свободы.

Согласно (12) величину $A_{11}(\varphi_0)$ можно записать в виде

$$A_{11}(\varphi_0) = \frac{\Omega_v^f \Omega_d^f + \Omega_v^f \Omega_v^f \sin^2 \varphi_0 + \Omega_d^f \Omega_v^f \cos^2 \varphi_0}{\Omega_v^f \Omega_d^f} \quad (15)$$

Вычисление интегралов по x_0 и φ_0 в (14) существенно зависит от вида $U(x_0, \varphi_0)$.

Рассмотрим два предельных случая. Если U определяется главным образом взаимодействием протона с частицей M^- , в то время как частица A может свободно менять свою ориентацию относительно протона и частицы M^- , то в (14) можно функцию U считать независимой от φ_0 и при фиксированном x_0 произвести интегрирование по φ_0 . Величина A_{11} достигает максимума при $\varphi_0 = \pi/2$, если $\Omega_v^f > \Omega_d^f$ и при $\varphi_0 = 0$, если $\Omega_v^f < \Omega_d^f$. Поскольку обычно деформационные частоты меньше, чем валентные, то формулу (14) можно переписать в виде

$$k = \text{const} \int e^{-\frac{m\Omega_v^f \Omega_d^f x_0^2}{\hbar(\Omega_v^f + \Omega_d^f)}} e^{-\beta U(x_0)} dx_0. \quad (16)$$

Можно, однако, представить и другой предельный случай, когда U зависит от координаты частицы A , равной $x_{0A} = x_0 + l \cos \varphi_0$, где l длина связи $A-H^+$; в то время как зависимость U от φ_0 можно пренебречь. В этом случае из формулы (14) получим

$$k = \text{const} \int \exp \left\{ -\beta U(x_{0A}) - \frac{m\Omega_v^f \Omega_v^f \Omega_d^f (x_{0A} - l \cos \varphi_0)^2}{\hbar \Omega_v^f (\Omega_d^f + \Omega_v^f) - \hbar \Omega_v^f (\Omega_v^f - \Omega_d^f) \cos^2 \varphi_0} \right\} d\varphi_0 dx_{0A}. \quad (17)$$

Нетрудно видеть, что подинтегральное выражение имеет максимум по φ_0 в точке $\varphi_0 = 0$, если

$$x_{0A} < l \frac{\Omega_v^f (\Omega_v^f + \Omega_d^f)}{\Omega_v^f (\Omega_v^f - \Omega_d^f)} = x_{0A}^* \quad (18)$$

Если же выполняется условие, обратное (18), максимум по φ_0 достигается в точке

$$\cos \varphi_0^* = \frac{l}{x_{0A}} \frac{\Omega_v^f (\Omega_v^f + \Omega_d^f)}{\Omega_v^f (\Omega_v^f - \Omega_d^f)} = \frac{x_{0A}^*}{x_{0A}} < 1. \quad (19)$$

В результате формулу (17) можно переписать в виде

$$k = \text{const} \left\{ \int_l^{x_{0A}^*} \exp \left[-\beta U(x_{0A}) - \frac{m\Omega_v^f \Omega_v^f (x_{0A} - l)^2}{\hbar (\Omega_v^f + \Omega_v^f)} \right] dx_{0A} + \int_{x_{0A}^*}^{\infty} \exp \left[-\beta U(x_{0A}) - \frac{m\Omega_d^f \Omega_v^f (x_{0A}^* - lx_0^*)}{\hbar (\Omega_v^f + \Omega_d^f)} \right] dx_{0A} \right\}. \quad (20)$$

Все полученные результаты не основывались на априорных предположениях о квантовом или классическом поведении протонов. Однако, как видно из (10), по крайней мере в нормальной области ($\theta^* \approx 0,5$) поведение протона можно считать квантовым, поскольку для всех частот протона выполняются условия $\hbar\omega_{\text{прот}} \gg kT$ и все гиперболические тангенсы можно заменить на единицу. Зависимость фактора туннелирования $H_p(x^*)$ от температуры может сохраниться лишь в случае, если рассматриваются безбарьерные ($\theta^* \approx 1$) или безактивационные ($\theta^* \approx 0$) процессы. Представляет интерес с помощью формул (16) и (20) оценить фактор туннелирования и изотопический эффект для разряда ионов H_3O^+ и H_2DO^+ на ртутном электроде. В этом случае из-за отталкивания электронных облаков иона и электрода потенциал $U(x_0)$ (или $U(x_{0A})$) начинает резко возрастать при $x_0 < \bar{x}_0$ (или $x_{0A} < \bar{x}_{0A}$). Величина x_0 , согласно работе [5], составляет 0,4—0,6 Å. Фактор туннелирования $m\Omega_o^f \Omega_d^f \bar{x}_0^2 / \hbar (\Omega_o^f + \Omega_d^f)$ в формуле (16) лежит в пределах 4÷8, а изотопический эффект меняется от 5 до 31, что согласуется с экспериментальными данными [5]. Аналогичные оценки по формуле (20) приводят к значениям фактора туннелирования в интервале 5÷11 и изотопического эффекта — в интервале 7÷75.

Авторы глубоко благодарны Р. Р. Догонадзе и А. М. Кузнецову за обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герман Е. Д., Догонадзе Р. Р. et. al. «Inst. Catalysis» (Hokkaido Univ.), 19, 115, 1971.
2. Воротынец М. А., Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М. ДАН СССР, 209, 1135, 1973.
3. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М. Итоги науки и техники. Физическая химия, кинетика, т. 2. М., 1973.
4. Герман Э. Д., Догонадзе Р. Р. и др. «Электрохимия», 6, 350, 1970.
5. Герман Э. Д., Харкац Ю. И. «Изв. АН СССР», сер. хим., № 5, 1031, 1972.
6. Воротынец М. А., Кузнецов А. М. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астроф., 11, 146, 1970.
7. Dogonadze R. R., Kuznetsov A. M., Vorotynisev M. A. «Phys. Stat. Sol.» (b), 54, 125, 1972.

Поступила в редакцию
31.1 1975 г.

Кафедра
теоретической физики

УДК 535.14

А. Б. КУКАНОВ, Н. Д. НАУМОВ

ОБ ОДНОМ ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА ТЕТРАД В КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ИЗЛУЧЕНИЯ

Тетрадный метод, получивший широкое распространение в теории гравитации (см., например, [1—3]), может быть весьма плодотворно применен в классической теории движения и излучения заряженных частиц. В качестве примера рассмотрим на основе указанного метода обобщение основных формул классической теории синхротронного излучения [4].

Пусть дано постоянное и однородное электромагнитное поле следующего вида: $(\mathbf{E}\mathbf{H})=0$, $H^2 - E^2 > 0$. Нетрудно видеть, что тензор такого поля можно представить в виде

$$F^{ns} = ih (a^{*n}a^s - a^n a^{*s}), \quad h = \left(\frac{1}{2} F^{ns} F_{ns} \right)^{1/2} = \sqrt{H^2 - E^2}, \quad (1)$$

где

$$a^n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{E}{h}, \frac{i\mathbf{E}}{E} + \left[\frac{\mathbf{E}}{E} \frac{\mathbf{H}}{h} \right] \right), \quad a^{*n} = (a^n)^*.$$