

РАСЧЕТ СЕЧЕНИЯ РЕАКЦИИ ПЕРЕЗАРЯДКИ ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ ФУЛЛЕРЕНОВ $C_{70}^+ + C_{60}$

Г. С. Ирошников*

Московский физико-технический институт (Государственный университет)
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 16 апреля 2007 г.

На основе инстантонного приближения к туннельному расщеплению уровней энергии выводятся формулы для сечения перезарядки при столкновении фуллеренов $C_{60/70}$. Полученные формулы, справедливые в адиабатическом приближении, хорошо описывают известные экспериментальные данные.

PACS: 71.20.Tx

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы интенсивно изучаются различные свойства фуллеренов, в том числе реакции перезарядки $C_{60}^+ + C_{60} \rightarrow C_{60} + C_{60}^+$ и $C_{70}^+ + C_{60} \rightarrow C_{70} + C_{60}^+$ [1–4]. Для первой из этих реакций в интервале энергий от 0.2 до 2.1 кэВ в системе центра масс (что соответствует относительным скоростям столкновения, лежащим в интервале $(1–3.5) \cdot 10^6$ см \cdot с $^{-1}$) наблюдался рост сечения перезарядки при уменьшении скорости v . Простые модели [3–5], применявшиеся ранее при расчетах этого сечения, не привели к хорошему описанию экспериментально измеренной зависимости этого сечения от скорости столкновения. В нашей предыдущей работе [6] было дано достаточно хорошее теоретическое описание этой реакции в рамках стандартной адиабатической теории перезарядки [7,8] с использованием инстантонного приближения для туннельного расщепления энергетических уровней [9–11] (см. рис. 1).

Целью данной работы является теоретический расчет сечения $\sigma(v)$ для второй из этих реакций (с участием C_{70}), достаточно хорошо согласующегося с экспериментальными данными, представленными на рис. 2. Как видно, это сечение имеет более сложную (нерегулярную) зависимость от скорости столкновения.

Наиболее важным для нас будет то, что эффективный потенциал для электрона, переходящего в

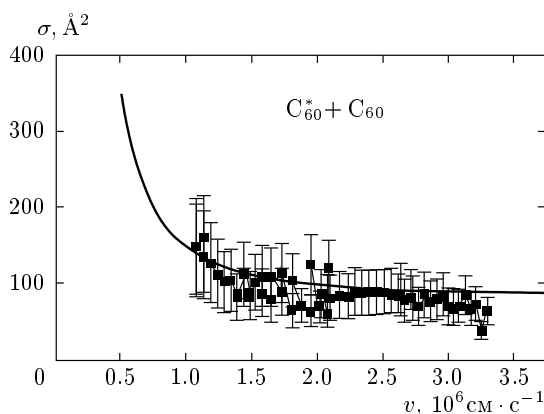


Рис. 1. Сечение реакции перезарядки $C_{60}^+ + C_{60} \rightarrow C_{60} + C_{60}^+$ как функция относительной скорости столкновения [6] и экспериментальные данные из работы [1]

процессе столкновения с поверхности одной сферы C_{60} на поверхность второго сфероида C_{70} , может рассматриваться как почти симметричный двухъямный потенциал с барьером конечной высоты, зависящим от расстояния $R(t)$ между центрами обоих тел. В этом месте в отличие от работы [1] будем пренебрегать небольшой разностью ионизационных потенциалов (порядка 0.11 эВ) обеих молекул. Вместо этого будем считать, что различие в поведении сечений этих двух реакций связано с некоторой несферичностью молекулы C_{70} .

Второе обстоятельство (общее для обеих реак-

*E-mail: irosh@orc.ru

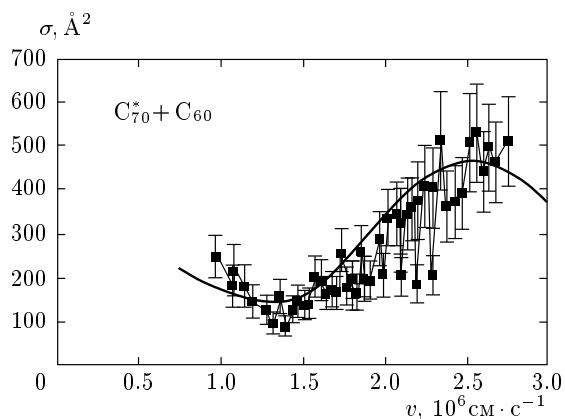


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, для реакции $C_{70}^+ + C_{60} \rightarrow C_{70} + C_{60}^+$

ций) связано с тем, что характерные относительные орбитальные моменты $l = Mvb/\hbar$ для указанного интервала скоростей оказываются велики $l \gg 1$ [2] в силу большой приведенной массы M , что позволяет заменить сумму по $l = kb$ на интеграл по прицельному параметру b .

Поскольку в условиях эксперимента скорость столкновения мала по сравнению с атомной, эффективный потенциал можно рассматривать как медленно меняющийся со временем, т.е. использовать адиабатическое приближение.

Как видно на рис. 2, при малых скоростях сечение второго процесса ведет себя подобно первой реакции, т.е. убывает с увеличением скорости, однако, начиная со значения $v_0 \approx 1.3 \cdot 10^6$ см/с, возникает быстрый рост, который мы связываем с резонансным переходом электрона между молекулами из первого возбужденного состояния. По нашему предположению данное возбуждение есть следствие удара сфероида C_{70}^+ по сфере C_{60} . При внезапном небольшом ударе все слабо связанные электроны (π -электроны?), первоначально находившиеся на нижнем колебательном уровне эффективной потенциальной ямы, переходят в когерентное состояние, которое, как известно, характеризуется пуассоновским распределением по энергетическим уровням

$$W_n = \frac{e^{-|z|^2} |z|^{2n}}{n!},$$

где в нашем случае $z = ip/\sqrt{2}$, p — средний безразмерный импульс частицы.

Для замкнутой системы, состоящей из двух сталкивающихся фуллеренов, полная энергия сохраняется, поэтому возбуждение молекулы C_{60} возможно,

начиная с определенной скорости v_0 . Этой скорости (около $1.3 \cdot 10^6$ см/с) соответствует энергия, приходящаяся на один атом углерода в молекуле C_{60} , порядка 3 эВ, что вполне достаточно для указанного возбуждения. (Ионизационный потенциал для C_{60} равен 7.59 эВ, для C_{70} — 7.48 эВ [1].) Исходя из этого, положим

$$|z| = \frac{v-v_0}{v_0} \quad \text{при } v \geq v_0 \quad \text{и} \quad |z| = 0 \quad \text{при } v < v_0.$$

Итак, для $v \geq v_0$, будем брать сечение перезарядки приближенно равным

$$\sigma(v) \approx W_0 \sigma(v)_{n=0} + W_1 \sigma(v)_{n=1},$$

т.е.

$$\sigma(v) \approx \exp \left[- \left(\frac{v-v_0}{v_0} \right)^2 \right] \times \left[\sigma_{n=0}(v) + \left(\frac{v-v_0}{v_0} \right)^2 \sigma_{n=1}(v) \right], \quad (1)$$

где $\sigma_n(v)$ — сечение перехода частицы из одной ямы в другую для n -го состояния, причем, при $v < v_0$ полагаем $\sigma(v) = \sigma(v)_{n=0}$.

2. СЕЧЕНИЕ ПЕРЕЗАРЯДКИ

Расчет сечения σ_n покажем на примере $n = 0$. Для рассматриваемого процесса существенны периферические взаимодействия без фрагментации фуллеренов, что соответствует прицельным параметрам $b \geq 2\rho$, где ρ — радиус сферы C_{60} .

Будем исходить из общей формулы для сечения неупругого канала:

$$\sigma = \frac{\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) |S_{if}(l)|^2 \approx \frac{\pi}{k^2} \int_{l_{min}}^{\infty} 2l dl |S_{if}(l)|^2 = 2\pi \int_{b_{min}=2\rho}^{\infty} b db W(b), \quad (2)$$

где $W(b) = |S_{if}(l = kb)|^2$ — вероятность процесса перезарядки.

Для медленно меняющегося потенциала применима известная формула для вероятности перезарядки [7, 8]:

$$W(b) = \left| \sin \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{\Delta E(b,t)}{2\hbar} \right\} \right|^2. \quad (3)$$

Здесь $\Delta E = E_- - E_+ = \Delta E(R(t), b)$ — разность энергий четной и нечетной волновых функций частицы в двухъямном потенциале $V(R(t))$, где $R(t)$ — расстояние между центрами сфер, причем

$$R(t)^2 = b^2 + (vt)^2. \quad (4)$$

Для малых b , когда эффективное расстояние между ямами мало и барьер невелик, имеем, в основном, большое расщепление уровней ΔE .

Если $\Delta ET/2\hbar \gg 1$, где $T(E) = 2\pi/\omega(E)$ — период движения частицы в изолированной яме, то интеграл $\int_{-\infty}^t dt (\Delta E/2\hbar)$ сильно меняется при изменении t , поэтому при b , меньших некоторого b_0 ,

$$\left| \sin \left(\int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{\Delta E}{2\hbar} \right) \right|^2 \approx \frac{1}{2}, \quad (5)$$

$$W(b) = 1/2 \quad \text{при} \quad 2\rho \leq b \leq b_0. \quad (6)$$

В результате искомое сечение можно представить в виде

$$\sigma = \pi \int_{2\rho}^{b_0} b db + 2\pi \int_{b_0}^{\infty} b db W(b) \equiv \sigma_1 + \sigma_2, \quad (7)$$

где

$$\sigma_1 = \frac{\pi}{2} [b_0^2 - (2\rho)^2]. \quad (8)$$

Заметим, что константа σ_1 имеет такую же структуру, как и результаты оценок сечения, проведенные в работах [3, 4] на основе простых моделей.

Теперь займемся вычислением величины σ_2 . Будем считать, что для $b > b_0$ эффективный барьер между ямами малопроницаем, что позволяет применить квазиклассическое приближение для расчета расщепления уровней $\Delta E(R(t), b)$.

Для наших целей наиболее удобно воспользоваться инстантонным приближением для определения величины ΔE , которое имеет ряд преимуществ по сравнению со стандартным ВКБ-приближением (по этому поводу см. [9, 10], а также приведенные там ссылки на более ранние работы). В этом приближении величина туннельного расщепления уровней энергии дается в замкнутом виде для произвольного двухъямного потенциала. Особенно простое выражение возникает для модельного потенциала вида

$$V(x) = \frac{m\omega^2(x^2 - a^2)^2}{8a^2}. \quad (9)$$

Тогда, согласно работам [10, 11], расщепление n -го уровня имеет вид

$$\Delta E_n = \frac{\hbar\omega 2^{n+1}}{\sqrt{\pi} n!} \left(\frac{2a}{\lambda} \right)^{2n+1} e^{-2/3(a/\lambda)^2}, \quad (10)$$

где $\lambda = \sqrt{\hbar/m\omega}$ — масштаб квантовых флуктуаций частицы массы m в одной изолированной яме. (В работе [10] были вычислены также ангармонические поправки порядка \hbar^2 . Здесь мы не будем их учитывать.) Высота барьера между ямами

$$h = V(x = 0) = m\omega^2 a^2/8 \quad (11)$$

убывает с уменьшением расстояния между ямами (равного $2a$), как и должно быть для реального потенциала. Конечно, реальный потенциал должен выходить на константу при $|x| \gg a$, что не выполняется для потенциала (9). Однако для процесса перехода частицы из одной ямы в другую важен барьер, разделяющий эти ямы, т. е. область $-a \leq x \leq a$, а не $|x| \gg a$. Поэтому мы считаем разумным использование в дальнейшем потенциала (9).

Для основного уровня ($n = 0$) имеем из формулы (10)

$$\Delta E = 2 \frac{\hbar\omega}{\sqrt{\pi}} \frac{2a}{\lambda} \exp \left\{ -\frac{1}{6} \left(\frac{2a}{\lambda} \right)^2 \right\}. \quad (12)$$

Применительно к нашей задаче, где расстояние между ямами равно

$$2a(t) = R(t) - 2\rho, \quad R(t) = (b^2 + (vt)^2)^{1/2}, \quad (13)$$

$$\Delta E(b, t) = \frac{2\hbar\omega}{\sqrt{\pi}\lambda} \left[\sqrt{b^2 + (vt)^2} - 2\rho \right] \times \exp \left\{ -\frac{1}{6\lambda^2} \left[\sqrt{b^2 + (vt)^2} - 2\rho \right]^2 \right\}. \quad (14)$$

В области $b \gg 2\rho$ выражение (14) можно упростить, написав

$$\Delta E(b, t) = \frac{2\hbar\omega}{\sqrt{\pi}\lambda} R(t) \exp \left\{ -\frac{R(t)^2}{6\lambda^2} \right\} \equiv \Delta E(R(t)). \quad (15)$$

Используя формулу (3) для вероятности перехода $W(b)$, получаем

$$\frac{1}{2\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \Delta E(R(t)) = \frac{\omega}{\sqrt{\pi}\lambda} \exp \left\{ -\frac{b^2}{6\lambda^2} \right\} \times \int_{-\infty}^{\infty} dt \sqrt{b^2 + (vt)^2} \exp \left\{ -\frac{(vt)^2}{6\lambda^2} \right\}. \quad (16)$$

Применяя метод перевала, получаем

$$\frac{1}{2\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \Delta E(R(t)) \approx \sqrt{6} \left(\frac{\omega}{v} \right) \left(b + \frac{3\lambda^2}{2b} \right) \exp \left\{ -\frac{b^2}{6\lambda^2} \right\} \equiv F(b), \quad (17)$$

причем для применимости инстантонного приближения необходимо, чтобы выполнялось условие $b^2 \gg \lambda^2$.

Для достаточно больших b^2 можно положить

$$W(b) = |\sin F(b)|^2 \approx |F(b)|^2$$

в формуле (3), что дает в главном порядке по b^2/λ^2

$$W(b) = \frac{6\omega^2}{v^2} (b^2 + 3\lambda^2) \exp \left\{ -\frac{b^2}{3\lambda^2} \right\}. \quad (18)$$

Отсюда получаем

$$\sigma_2 = 2\pi \int_{b_0}^{\infty} b db W(b) = 18\pi \left(\frac{\omega\lambda}{v} \right)^2 \times \\ \times (b_0^2 + 6\lambda^2) \exp \left\{ -\frac{b_0^2}{3\lambda^2} \right\}, \quad (19)$$

где также должно выполняться условие $b_0^2 \gg \lambda^2$.

Для последующей численной оценки величины (19) удобно переписать множитель $\omega\lambda/v$ в форме

$$\frac{\omega\lambda}{v} = \left(\frac{\Lambda}{\lambda} \right) \left(\frac{c}{v} \right),$$

где $\Lambda = \hbar/mc \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ — комптоновская длина волны электрона и c — скорость света.

Окончательно сечение перезарядки выглядит как

$$\sigma_{n=0}(v) = \frac{\pi}{2} [b_0^2 - (2\rho)^2] + 18\pi\Lambda^2 \left(\frac{c}{v} \right)^2 \times \\ \times \left(\frac{b_0^2}{\lambda^2} + 6 \right) \exp \left\{ -\frac{b_0^2}{3\lambda^2} \right\} \equiv \sigma_1 + \sigma_2, \quad (20)$$

где экспериментальное значение радиуса сферы C_{60} равно $\rho = 4.3 \text{ \AA}$.

В процессе нашего расчета использовался модельный потенциал, который содержал два свободных параметра: ω, a . В формуле (20) им соответствуют параметры b_0 и λ , которые могут быть определены из экспериментальных данных работы [1], приведенных на рис. 1.

Ниже будем использовать следующие величины:

$$b_0 = 12 \text{ \AA}, \quad \lambda = 1.9 \text{ \AA}, \quad (21)$$

откуда в частности $\varepsilon = \hbar\omega/2 = \hbar^2/2m\lambda^2 \approx 1.2 \text{ эВ}$.

Отметим, что значения параметров (21) выглядят вполне естественно для молекулярной системы $C_{60/70}$. Отсюда в частности следует, что в условиях нашей задачи параметр адиабатичности

$$\zeta = \frac{\tilde{v}}{v} \approx \frac{\omega\lambda}{v} = \left(\frac{\Lambda}{\lambda} \right) \left(\frac{c}{v} \right) \gg 1.$$

Здесь $\tilde{v} \approx \omega\lambda$ — характерная скорость колебаний частицы в изолированной яме. Это означает, что так как $v \ll \tilde{v}$, эффективный потенциал медленно меняется за период колебания T , что дополнительно подтверждает справедливость использованного выше адиабатического приближения.

Как видно на рис. 1, полученная в работе [6] теоретическая кривая для $\sigma_{n=0}(v)$ (20) хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Для первого возбужденного уровня формула (10) дает величину расщепления равную

$$\Delta E_{n=1} = \frac{4\hbar\omega}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2a}{\lambda} \right)^3 \exp \left(-\frac{1}{6} \left(\frac{2a}{\lambda} \right)^2 \right). \quad (22)$$

Повторяя вычисления, аналогичные приведенным выше, получаем следующее выражение для $\sigma(v)_{n=1}$:

$$\sigma(v)_{n=1} = \pi \int_{2\rho}^{b_1} b db + 2\pi \int_{b_1}^{\infty} b db W(b) = \\ = \frac{\pi}{2} [b_1^2 - 2\rho] + \frac{24\pi\omega^2}{v^2} (3\lambda)^4 J \left(\frac{b_1^2}{3\lambda^2} \right), \quad (23)$$

где

$$J(x) = e^{-x} \left[x^3 + 6x^2 + \frac{57}{4}x + \frac{57}{4} \right].$$

Формулы (20), (23) должны быть подставлены в выражение (1) для сечения процесса перезарядки $C_{70}^+ + C_{60} \rightarrow C_{70} + C_{60}^+$ (см. Введение).

Используя значения параметров (21) и $b_1 = 28.3 \text{ \AA}$, получаем, согласно рис. 2, удовлетворительное описание зависимости сечения от относительной скорости столкновения, которое выглядит значительно лучше, чем полученное раньше в работах [1–5].

Следует, однако, отметить, что взятое выше (из эксперимента) численное значение параметра b_1 , разделяющего области быстрых и медленных переходов частицы между ямами, выглядит слишком большим, по сравнению с $b_0 = 12 \text{ \AA}$ (чем больше барьер, тем меньше должно быть значение b_1). Это по-видимому означает, что наш модельный потенциал (9) создает для уровня с $n = 1$ относительно слабый барьер между ямами.

3. ВЫВОД

Реакции $C_{60/70}^+ + C_{60} \rightarrow C_{60/70} + C_{60}^+$ достаточно хорошо описываются в рамках стандартной теории перезарядки [7, 8] с подходяще подобранным двухъямным симметричным потенциалом, причем если в первом случае достаточно учитывать переходы только из основного состояния, то для второй реакции (с участием C_{70}) надо учитывать также вклад следующего возбужденного уровня.

В заключение автор благодарит В. П. Крайнова и С. П. Аллилуева за полезные обсуждения и М. Г. Иванова за помощь в графическом оформлении. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № 120.06).

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Rohmund and E. Campbell, J. Phys B: At. Mol. Opt. Phys. **30**, 5293 (1997).
2. H. Brauning, R. Travel, A. Diehl et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 168301 (2003).
3. H. Zettergren, H. T. Schmidt, H. Cederquist et al., Phys. Rev. A **66**, 032710 (2002).
4. H. Shen, P. Hvelplund, D. Mathur et al., Phys. Rev. A **52**, 3847 (1995).
5. D. Rapp and W. E. Francis, J. Chem. Phys. **37**, 2631 (1962).
6. Г. С. Ирошников, ЖЭТФ **130**, 816 (2006).
7. О. Б. Фирсов, ЖЭТФ **21**, 1001 (1951).
8. А. Б. Мигдал, В. П. Крайнов, *Приближенные методы квантовой механики*, Наука, Москва (1966), с. 89.
9. Г. С. Ирошников, Л. П. Суханов, Опт. и спектр. **93**, 555 (2002).
10. Г. С. Ирошников, Л. П. Суханов, Опт. и спектр. **97**, 760 (2004).
11. U. Weiss and W. Haeffner, Phys. Rev. D **27**, 2916 (1983).