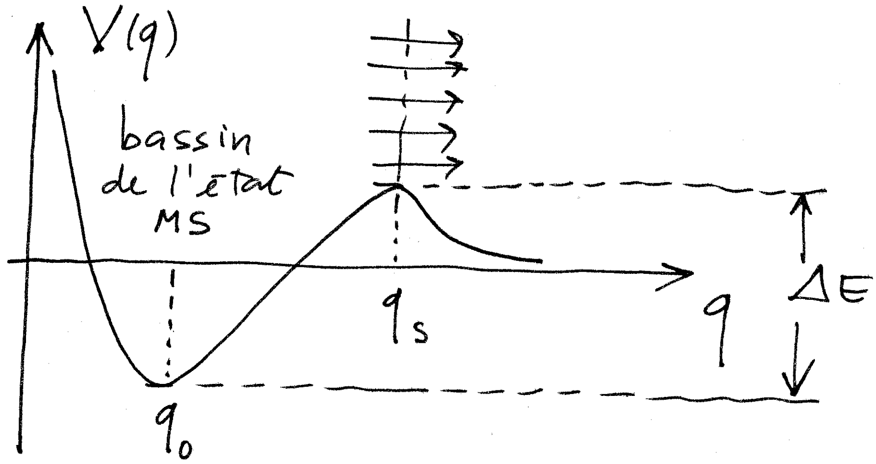
Série 8



On peut écrire le courant sous la forme

$$j(\dot q) = \dot q \, \Theta(\dot q)$$

$$\simeq \left(\text{vitesse}\right) \times \left(\begin{array}{l}\text{facteur qui sélectionne} \\ \text{les vitesses positives} \\ \text{(on veut échapper du} \\ \text{puits)}\end{array}\right)$$

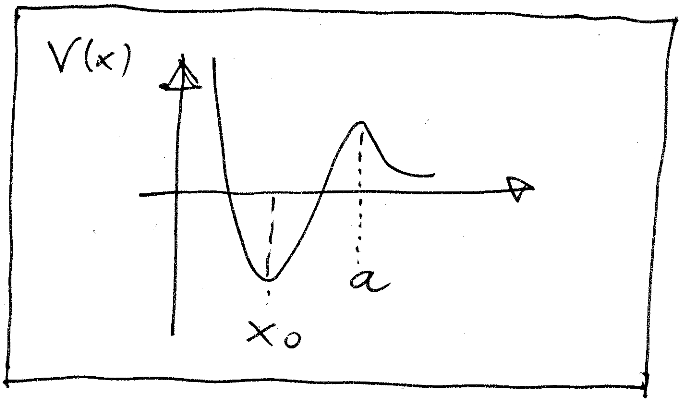
Nous voulons considérer toutes les contributions du bassin d'attraction de l'état métastable ($q \in [0, q_s]$) et calculer le courant qui en sort ($q = q_s$). Donc le "rate" serait

$$k = \frac{\langle \dot q \, \Theta(\dot q) \, \delta(q - q_s) \rangle_T}{\langle \Theta(q_s - q) \rangle_T}$$

où $\langle \theta(q_s - q) \rangle_T$ est le facteur de normalization approprié.

① $\boxed{\text{Cas 1D.}}$ $q = x$, coordonné de la particule.

$$k = \frac{\int dp \int dx \; \dot{x}\, \theta(\dot{x})\, \delta(x-a) \exp\left[-\beta\left(\frac{p^2}{2m} + V(x)\right)\right]}{\int dp \int dx \; \theta(a-x) \exp\left[-\beta\left(\frac{p^2}{2m} + V(x)\right)\right]}$$



$$K = \left(\frac{\int dp \,(p/m)\, e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}}{\int dp \, e^{-\beta p^2/2m}} \right) \left(\frac{\int dx \, \delta(x-a)\, e^{-\beta V(x)}}{\int dx \, \theta(a-x)\, e^{-\beta V(x)}} \right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi m \beta}} \left(\frac{e^{-\beta V(a)}}{\int_0^a e^{-\beta V(x)}} \right) \simeq$$

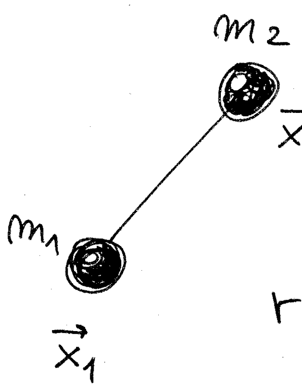
$$= \frac{1}{\sqrt{\pi m \beta}}\, e^{-\beta V(a)} \left[e^{-\beta V(0)} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta m \omega^2}{2}(x-x_0)^2} \right]^{-1}$$

dont on obtient

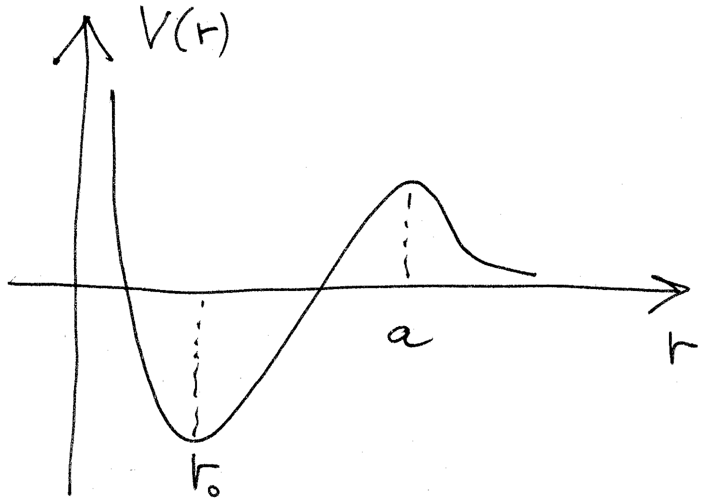
$$k \simeq \left(\frac{\omega}{2\pi}\right) e^{-\beta[V(a)-V(0)]} = \frac{\omega}{2\pi} e^{-\beta \Delta E}$$

où $$\omega = \sqrt{\frac{1}{m}\left(\left.\frac{d^2V(x)}{dx^2}\right|_{x=x_0}\right)}$$

② Molecule biatomique



$r = |\vec{x}_1 - \vec{x}_2|$



La cordonné de reaction est le module du vecteur $\vec{r}$. $q = r = |\vec{x}_1 - \vec{x}_2|$

Donc, on a

$$k = \frac{\int d^3\vec{x}_1 \, d^3\vec{x}_2 \int d^3\vec{p}_1 \, d^3\vec{p}_2 \left(\dot{r}\,\delta(r-a)\right) e^{-\beta H(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\vec{p}_1,\vec{p}_2)}}{\int d^3\vec{x}_1 \, d^3\vec{x}_2 \int d^3\vec{p}_1 \, d^3\vec{p}_2 \, \Theta(a-r)\, e^{-\beta H(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\vec{p}_1,\vec{p}_2)}} \tag{1}$$

On procède comme d'habitude en traitant les systèmes à deux corps.
On fait le changement de variable suivante :

$$\begin{cases} \vec{x}_G = \dfrac{m_1\vec{x}_1 + m_2\vec{x}_2}{M} \\ \vec{v}_G = \dfrac{m_1\vec{v}_1 + m_2\vec{v}_2}{M} \end{cases} \qquad \begin{cases} \vec{r} = \vec{x}_1 - \vec{x}_2 \\ \vec{v}_r = \vec{v}_1 - \vec{v}_2 \end{cases} \tag{2}$$

où $M = m_1 + m_2$ et on a

$$\det(J) = \det\left[\frac{\partial(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{v}_1, \vec{v}_2)}{\partial(\vec{x}_G, \vec{v}_G, \vec{r}, \vec{v}_r)}\right] = -\left(\frac{M}{\mu}\right)^2$$

où μ est la masse réduite, $\mu = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

En faisant la transformation (2), l'Hamiltonienne du système devient :

$$H = \frac{1}{2} M v_G^2 + \frac{1}{2} \mu v_r^2$$

Donc,

$$K = \left(\frac{\int d^3\vec{x}_G \int d^3\vec{v}_G e^{-\frac{\beta v_G^2 M}{2}}}{\int d^3\vec{x}_G \int d^3\vec{v}_G e^{-\frac{\beta v_G^2 M}{2}}} \right) \left(\frac{\int d^3\vec{v}_r \left[v_r \theta(v_r) \right] e^{-\frac{\beta \mu v_r^2}{2}}}{\int d^3\vec{v}_r e^{-\beta \mu v_r^2/2}} \right) \times$$

$$\times \left(\frac{\int \delta(r-a) e^{-\beta V(r)} d^3\vec{r}}{\int \theta(a-r) e^{-\beta V(r)} d^3\vec{r}} \right) =$$

$$= \left(\frac{\int_0^{+\infty} v_r^3 e^{-\frac{\beta \mu v_r^2}{2}}}{\int_{-\infty}^{+\infty} v_r^2 e^{-\frac{\beta \mu v_r^2}{2}}} \right) \left(\frac{a^2 e^{-\beta V(a)}}{\int_0^a e^{-\beta V(r)} r^2 dr} \right) \qquad (3)$$

En tenant compte que

$$\int_{\mathbb{R}^+} x^3 e^{-x^2} dx = \frac{1}{2}$$

$$\int_{\mathbb{R}} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$k = \sqrt{\frac{2}{\beta\mu\pi}} \left[\frac{a^2 e^{-\beta V(a)}}{e^{-\beta V(r_0)} \int_{-\infty}^{+\infty} r^2 e^{-\frac{\beta\mu\omega^2}{2}(r-r_0)^2}} \right] \qquad (4)$$

où $\quad \omega = \sqrt{\frac{1}{m}\left(\left.\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right|_{r=r_0}\right)}$

On doit calculer l'integral suivant

$$\int_{\mathbb{R}} r^2 e^{-\frac{\beta\mu\omega^2}{2}(r-r_0)^2} dr = \left\{ (r-r_0)\sqrt{\frac{\beta\mu\omega^2}{2}} = \xi \right\}$$

$$= \sqrt{\frac{2}{\beta\mu\omega^2}} \int_{\mathbb{R}} \left[\left(\frac{2}{\beta\mu\omega^2}\right)\xi^2 + r_0^2\right] e^{-\xi^2} d\xi =$$

$$= \left(\frac{2}{\beta\mu\omega^2}\right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} + \left(\frac{2}{\beta\mu\omega^2}\right)^{1/2} r_0^2 \sqrt{\pi}$$

$$= \sqrt{\frac{2\pi}{\beta\mu}} \left[\frac{1}{\beta\mu\omega^2} + r_0^2\right] \frac{1}{\omega}$$

L'expression (4) devient :

$$k = \sqrt{\frac{2}{\beta\mu\pi}} \cdot \frac{\omega a^2 e^{-\beta\Delta E}}{\sqrt{\frac{2\pi}{\beta\mu}} \left[\frac{1}{\beta\mu\omega^2} + r_0^2\right]}$$

$$\begin{cases} k = \dfrac{\omega}{\pi} \left(\dfrac{a}{r_0}\right)^2 e^{-\beta\Delta E} \left(\dfrac{1}{1 + (\ell/r_0)^2}\right) \\ \text{où} \quad \ell = \dfrac{1}{\beta\mu\omega^2} \end{cases}$$

La longeur ℓ est normalement de l'ordre de $r_0/10$ ou plus petite. Par exemple on peut la calculer pour des molécules communes :

Molecule	μ (10^{-27} kg)	r_0 (Å)	ω (10^{13} sec^{-1})
HCl	1.6	1,27	8,9
HI	1.65	1.6	6,9
CO	11.1	1,1	6,6

on obtient à $T = 300$ K

$$HCl \rightarrow l \approx 0.2\ \text{Å} \approx 0.15\ r_0$$
$$HI \rightarrow l \approx 0.22\ \text{Å} \approx 0.14\ r_0$$
$$CO \rightarrow l \approx 0.09\ \text{Å} \approx 0.08\ r_0$$

Observez que en 3D on a un facteur $(a/r_0)^2$ en face du rate 1D. Donc, pour la même hauteur de barrière ΔE, la transition de dissociation devient plus facile si la barrière est plus distante du minimum r_0.