

Ю. П. МОРДВИНОВ

ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТЯМИ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Изучаются электронные переходы между поверхностями энергии систем из многих атомов при малых энергиях. Рассмотрено несколько случаев пересечения и сближения поверхностей. В случае пересечений найдены вероятности перехода на основе формулы Ландау — Зинера, в случае сближения поверхностей вероятности получены на основе адиабатической теории возмущений. Введено понятие сечения процесса. Показано влияние изучаемых переходов на кинетику химических реакций (зависимость энергии активации от температуры).

Химические реакции обычно происходят при температурах меньше 1 эв. При таких малых энергиях ядер атомов, участвующих в реакции, волновую функцию атомных электронов можно представлять в виде разложения по молекулярным волновым функциям при неподвижных ядрах. Собственные значения энергии электронов ω есть функции нескольких параметров — независимых расстояний между ядрами реагирующих атомов молекул $R_1, R_2, \dots, R_3$ — и изображаются поверхностями в пространстве $S+1$ измерений [1]. Реакции с участием молекул или молекулярных ионов часто могут быть связаны с переходами системы с одной поверхности энергии на другую. Эти переходы возможны только в случае существования пересечения или сближения этих потенциальных поверхностей.

Необходимость электронных переходов в этом случае уменьшает вероятность химической реакции при столкновении. Как известно, к процессам такого рода относятся реакции с возбуждением ее продуктов, перезарядка реагентов и т. д., где требуются неадиабатические переходы.

Для того чтобы две поверхности пересекались, необходимо, чтобы на пересечении кроме равенства $\omega_{11} = \omega_{22}$ соблюдалось равенство $\omega_{12} = 0$, где $\omega_{11}, \omega_{22}, \omega_{12}$ — матричные элементы (индексы 1, 2 относятся к 1-й и 2-й поверхностям). Если термы 1 и 2 имеют разную симметрию, то $\omega_{12} = 0$ и в этом случае поверхности пересекаются по многообразию $S-1$ измерений (точка — пересечение нулевого измерения). В случае же термов одинаковой симметрии пересечение имеет $S-2$ измерений.

Расчет вероятности перехода при псевдопересечении уровней энергии для случая одного независимого параметра (два атома) был проведен Ландау и Зинером [2]. В случае химических реакций с участием многих атомов, когда имеется много таких параметров, необходимо най-

ти вероятность перехода при пересечении или псевдопересечении S -мерных поверхностей энергии.

Рассмотрим следующую схему процесса. В начальной стадии реакции образуется комплекс реагирующих частиц, подобный компаунд-ядру, в котором предполагается, что частицы движутся хаотическим образом. При этом за время существования комплекса будут много раз пройдены все значения параметров $R_1, R_2, \dots, R_S$, заполнено пространство в окрестности пересечения (или псевдопересечения). В случае двух параметров для пересечения в точке это обстоятельство поясняется на рис. 1. В области пересечения пренебрегаем действующими силами, поэтому траектории движения прямолинейны.

Если пересечение происходит по линии или $S-1$ -мерной поверхности, то очевидно, что область пересечения будет пройдена при каждом определенном нормальном колебании комплекса. В этом случае вероятность перехода определяется формулой Ландау—Зинера (псевдопересечение при изменении одного параметра), а время ожидания электронного перехода зависит от этой вероятности и частоты нормальных колебаний комплекса.

Рассмотрим случай большого числа атомов. Если имеются S независимых параметров, то поверхности энергии S -мерные. Пусть происходит псевдопересечение по области $S-1$ измерения.

Вероятность перехода при псевдопересечении определяется формулой Ландау—Зинера *

$$\omega = e^{-\frac{2\pi\delta^2}{v\omega'}}, \quad (1)$$

где δ — минимальное расстояние между поверхностями энергии в области перехода, v — скорость, с которой изменяется расстояние между ядрами, ω' — наклон поверхностей в сторону изменения параметра. Как известно, между термами различной симметрии существует спин-орбитальное взаимодействие. Рассмотрим его, включив в δ . В области псевдопересечения $\delta = \delta_0 \left(1 + \sum_{i=1}^{S-1} \frac{x_i^2}{a_i^2}\right)$, где a_i — размеры области перехо-

да вдоль i -той координаты, величина порядка атомных размеров. Область псевдопересечения проходит при изменении параметра под различными углами Θ к оси S , поэтому $v = v_{\perp} \cos \Theta$, $\omega' = \omega'_{\perp} \cos \Theta$, где $v_{\perp}$ и $\omega'_{\perp}$ — скорость и наклон поверхностей в направлении оси S . Тогда

$$\omega = e^{-\frac{2\pi\delta^2}{v_{\perp}\omega'_{\perp}\cos^2\Theta}} \approx e^{-\frac{2\pi\delta_0^2}{v_{\perp}\omega'_{\perp}} \left(1 + \sum_{i=1}^{S-1} \frac{x_i^2}{a_i^2} + \frac{\Theta^2}{2}\right)},$$

при этом учтено, что наибольший вклад дадут малые углы Θ . Полная вероятность перехода получается после интегрирования по $s-1$ параметру и усреднения по углу Θ . Так как усреднение по углу производится в $s-1$ -мерном пространстве, то необходимо записать полную вероятность в виде

$$p_{s-1} = A \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \omega dx_1 dx_2 \dots dx_{s-1} \sin^{s-2} \theta d\theta,$$

* Пользуемся везде атомными единицами, если они не оговорены особо.

где

$$A = \frac{2(S-1)}{\sqrt{\pi S}} \frac{\Gamma\left(1 + \frac{S}{2}\right)}{\Gamma\left(1 + \frac{S-1}{2}\right)}.$$

Интегрируя по всем переменным ($\sin \Theta \approx \Theta^2$), получаем

$$p_{S-1} \approx \frac{2}{\pi^{S/2}} \frac{\Gamma\left(1 + \frac{S}{2}\right)}{S} \left(\frac{v\omega'}{2\pi\delta_0^2}\right)^{S-1} \prod_i^{S-1} a_i e^{-\frac{2\pi\delta_0^2}{v\omega'}} \quad (2)$$

(индексы 1 опущены). Величина p_{S-1} имеет размерность $см^{S-1}$ и есть средняя ширина потока изображающих точек, переходящих на другую поверхность. При $S=2$ эта формула дает вероятность перехода при пересечении по линии. Заметим, что с увеличением числа параметров величина уменьшается.

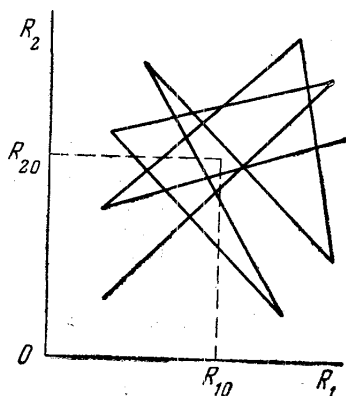


Рис. 1

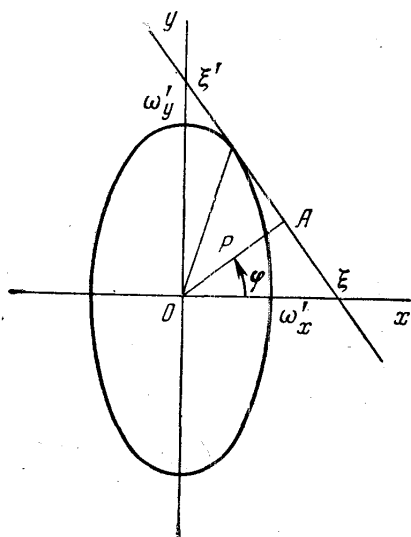


Рис. 2

Рассмотрим случай псевдопересечения двухмерных поверхностей в точке. Поверхности имеют вид двух гиперboloидов, разделенных у вершин расстоянием δ_0 . Большое значение имеет вопрос о постоянстве скорости в области псевдопересечения. Для простоты сначала рассмотрим круговой конус, чтобы применить одномерное рассмотрение. Область перехода, определяемая при выводе формулы Ландау—Зинера, есть в обычных единицах:

$$\Delta R = \left(\frac{4\pi\hbar v}{\omega'} \right)^{1/2}. \quad (2a)$$

Если α — радиус действия обменных сил, а ΔE — энергия реакции, то $\omega' = \alpha \Delta E$. Необходимо выполнение условия

$$\omega' \Delta R \ll \frac{1}{2} \mu v^2 = \epsilon, \quad (2б)$$

где μ — приведенная масса частиц. Условием постоянства скорости в рассматриваемом случае является, таким образом,

$$\left[4\pi \left(\frac{\Delta E}{\varepsilon} \right) \alpha \lambda \right]^{1/2} \ll 1, \quad \lambda = \frac{\hbar}{\mu v}. \quad (2b)$$

Это неравенство получается из (2a) и (2б) [3]. Так как при предполагаемом нами механизме реакции через промежуточный комплекс частицы движутся в потенциальной яме, образованной обменными и прочими взаимодействиями, то ε — порядка вольт и неравенство можно считать выполнимым.

В области вершины гиперboloида изображающая точка движется в плоскости, проходящей на расстоянии p от начала координат, расположенного на общей оси гиперboloидов. Плоскость перпендикулярна плоскости xu . Точка, двигающаяся в плоскости по гиперboloиду, описывает гиперболу, через вершину которой проведена плоскость, параллельная плоскости xu , что образует в сечении эллипс с полуосями ω_x и ω_y (наклоны гиперboloида по осям x и y). Перпендикуляр OA , опущенный на прямую $\xi\xi'$, находится под углом φ к оси x (рис. 2). Можно показать, что в формулу (1) необходимо подставить

$$\delta^2 = \delta_0^2 + \frac{\omega_x'^2 \omega_y'^2}{\omega'^2} p^2,$$

$$\bar{\omega}' = \sqrt{\omega_x'^2 \sin^2 \varphi + \omega_y'^2 \cos^2 \varphi} = \bar{\omega}.$$

Тогда с помощью (1) полная вероятность перехода:

$$p_1(\varphi) = \int_0^\infty e^{-\frac{2\pi}{v\bar{\omega}'} \left(\delta_0^2 + \frac{\omega_x'^2 \omega_y'^2}{\omega'^2} p^2 \right)} dp = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{v\bar{\omega}'^3}{2\omega_x'^2 \omega_y'^2}} e^{-\frac{2\pi\delta_0^2}{v\bar{\omega}'}}. \quad (3)$$

Усредняя по φ , имеем

$$p_1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} e^{-\frac{2\pi\delta_0^2}{v\bar{\omega}'}} \cdot \sqrt{\frac{v\bar{\omega}'^3}{2\omega_x'^2 \omega_y'^2}} d\varphi. \quad (4)$$

Поскольку при $S=2$ пересечение не запрещено, положим $\delta_0=0$. Тогда происходит пересечение в точке соприкосновения двух конусов, и

$$p_1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \sqrt{\frac{v\bar{\omega}'^3}{2\omega_x'^2 \omega_y'^2}} \approx \frac{v^{1/2}}{2^{1/2} \omega_x' \omega_y'} \left(\frac{\omega_x'^2 + \omega_y'^2}{2} \right)^{3/4}. \quad (5)$$

Такой случай рассмотрен в работе Теллера [4]. Однако усреднение по φ в [4] не проводилось, так как автор рассматривал однократное прохождение точки пересечения в определенном направлении. При $\omega_x = \omega_y = \omega'$ $p = \frac{v^{1/2}}{2^{1/2} \omega'^{1/2}}$, что совпадает с результатом Теллера с точностью до коэффициента, который появляется при усреднении по φ .

Заметим, что в работе [5] рассмотрена более полная формула Ландау—Зинера, где матричный элемент возмущения включает в себя кроме δ_0 также другой член $\sim v^2$, учитывающий зависимость электронных волновых функций от времени через параметр. Однако при рас-

смаатриваемых v этот второй член пренебрежимо мал по сравнению с первым.

Возможны также электронные переходы при сближении поверхностей или их касании. Для получения вероятности перехода пользуемся адиабатической теорией возмущений. Вероятность перехода

$$\omega = |c_2(-\infty)|^2,$$

где

$$c_2(-\infty) = \int_{-\infty}^{\infty} \nabla_{12} e^{i \int_0^t \omega_{12} dt} v dt, \quad (6)$$

$$\nabla_{12} = \left(\frac{\partial}{\partial R} \right)_{12} \sim 1.$$

Если окрестности сближения поверхности можно представить в виде двух эллиптических параболоидов, разделенных расстоянием δ_0 , то

$$\omega_{12} = \delta_0 + \frac{\omega_x''}{2} x^2 + \frac{\omega_y''}{2} y^2,$$

ω_x'' и ω_y'' — вторые производные от энергии по x и y . Выражаем x и y через p и t (§ заменяется на vt) (см. рис. 2):

$$x = p \cos \varphi + vt \sin \varphi,$$

$$y = -p \sin \varphi + vt \cos \varphi.$$

Затем производим интегрирование по t в экспоненте в (6). Далее, для вычисления методом перевала нужного интеграла разлагаем вокруг максимума экспоненциальную функцию по $\tau = t - t_1$ (t_1 — один из корней трехчлена по $t - \omega_{12}$). Интеграл имеет вид

$$c_2(-\infty) = \nabla_{12} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{2\sqrt{2}}{3} \frac{(\delta_0^2 + \frac{\omega_x'' \omega_y''}{2\omega''} p^2)}{v\omega''^{1/2}}} - \frac{v}{\sqrt{2}} \sqrt{\bar{\omega}'' \left(\delta_0 + \frac{\omega_x'' \omega_y''}{2\omega''} p^2 \right) \tau^2 + v dt + i \frac{v^2 \bar{\omega}''}{6} \tau^3}$$

(разложение до членов третьего порядка по τ). Ограничимся членом второго порядка. Тогда, если $\delta = \delta_0 + \frac{\omega_x'' \omega_y''}{2\omega''} p^2$:

$$c_2(-\infty) = \nabla_{12} \left(\frac{\sqrt{2} \pi v}{\sqrt{\bar{\omega}'' \delta}} \right)^{1/2} e^{-\frac{2\sqrt{2}}{3} \delta^{3/2} \frac{1}{v\omega''^{1/2}}}$$

и

$$\omega(p) = |c_2(-\infty)|^2 = \frac{\nabla_{12}^2 2^{1/2} \pi v}{(\bar{\omega}'' \delta)^{1/2}} e^{-\frac{4\sqrt{2}}{3} \frac{\delta^{3/2}}{v\omega''^{1/2}}}. \quad (7)$$

Условием малости ω по сравнению с единицей (применимость теории возмущений) является неравенство $v < 2 \sqrt{\frac{\delta}{\bar{\omega}''}} \cdot \delta$. Это неравенство мож-

но записать $v/\bar{\omega}'' < 2 \left(\frac{\delta}{\bar{\omega}''} \right)^{3/2}$. Оно устанавливает соотношение между минимальным сближением траекторий на поверхностях и параметром адиабатичности*. Пусть разность энергий вдали от области сближения $\omega = 10^{-1}$ (2,7 эв). Тогда, если граничное значение скорости в интервале скоростей реакции $v = 2,3 \cdot 10^{-3}$ (10^5 см/сек), то $\delta \geq 5 \cdot 10^{-3}$ (0,135 эв).

Для получения полной вероятности процесса интегрируем по p (параметр) и получаем

$$p_1(\varphi) = \frac{\nabla_{12}^2 \pi^{3/2} v^3 \bar{\omega}''^{1/4}}{3^{1/2} 2^{2/3} \omega_x''^{1/2} \omega_y''^{1/4} \delta_0^{3/4}} e^{-\frac{4\sqrt{2}}{3} \frac{\delta_0^{3/2}}{v \bar{\omega}''^{1/2}}}. \quad (8)$$

При $\omega_x'' = \omega_y'' = 10^{-1}$, $\delta_0 = 10^{-2}$, $v = 3 \cdot 10^{-3}$ $p \approx 8 \cdot 10^{-3}$. Смысл p_1 такой же, как и в случае пересечения поверхностей.

Выражение (8) необходимо также усреднить по углу φ . Проведем усреднение для случая $\omega_y'' > \omega_x''$. Имеем

$$p_1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} p_1(\varphi) d\varphi \approx \frac{\nabla_{12}^2 \cdot 2^{1/4} \cdot \pi^{3/2} v^{3/2}}{3^{1/2} \cdot \omega_x''^{1/2} \omega_y''^{1/4} \delta_0^{3/4}} \frac{e^{-\frac{4\sqrt{2}}{3} \frac{\delta_0^{3/2}}{v \omega_y''^{1/2}}}}{\sqrt{1 + \frac{V^2 \pi^2}{9} \frac{\delta_0^{3/2} (\omega_y'' - \omega_x'')}{v \cdot \omega_y''^{3/2}}}}. \quad (8a)$$

Приведенная формула приближенно описывает интеграл во всей области значений

$$\frac{2\sqrt{2}}{3} \frac{\delta_0^{3/2} (\omega_y'' - \omega_x'')}{v \cdot \omega_y''^{3/2}}. \quad (9)$$

Если δ_0 становится малой величиной, то пренебрегать кубичным по τ членом в выражении для $c_2(-\infty)$ нельзя.

Вычисляя интеграл с этим членом, получаем

$$\omega(p) \approx \frac{\nabla_{12}^2 \Gamma^{3/2} \left(\frac{1}{3} \right) \cdot v}{2^{3/2} \Gamma^{1/2} \left(\frac{5}{3} \right) \bar{\omega}''^{1/2}} \cdot \frac{e^{-\frac{4\sqrt{2}}{3} \frac{\left(\delta_0 + \frac{\omega_x'' \omega_y''}{2\omega''} p^2 \right)}{v \cdot \bar{\omega}''^{1/2}}}}{\sqrt{\frac{\Gamma \left(\frac{1}{3} \right) v^{2/3} \bar{\omega}''^{1/3}}{2^{7/3} \cdot 3^{4/3} \cdot \Gamma \left(\frac{5}{3} \right)} + \delta_0 + \frac{\omega_x'' \omega_y''}{2\omega''} p^2}}}. \quad (10)$$

Из этой формулы при $\delta_0 = 0$ получаем вероятность перехода в случае касания поверхностей. После интегрирования по p имеем ($\delta_0 = 0$)

* Вероятность перехода в квазиклассическом приближении при рассмотрении особенностей в комплексной плоскости выражается для $\delta \gg v^{2/3} \bar{\omega}''^{1/2}$:

$$\omega = \frac{2}{\pi} e^{-\frac{7\pi}{8} (\delta^2 + 4\nabla_{12}^2 v^2)^{3/4} \frac{1}{v \omega_y''^{1/2}}}.$$

Очевидно, в рассматриваемом случае характер зависимости члена в экспоненте от скорости сохраняется.

$$p_1 \approx \frac{V_{12}^2 \cdot \Gamma^{5/2} \left(\frac{1}{3} \right) \cdot \pi^{1/2}}{2^{3/2} \Gamma^{1/2} \left(\frac{5}{3} \right)} \cdot \frac{v}{\sqrt{\omega_x'' \omega_y''}}. \quad (11)$$

Это выражение симметрично относительно ω_x'' и ω_y'' и не зависит от угла φ . Однако случай, когда $\delta_0 = 0$, маловероятен.

Величина p_1 по существу определяет сечение σ данного процесса. Это сечение выражается через p_1 , относительную скорость частиц v и время существования комплекса t_0 :

$$\sigma \approx \frac{p_1 \cdot v}{a^2} \cdot t_0.$$

Величина $\frac{1}{a^2}$ (a — величина порядка атомных размеров) дает плотность частиц на 1 см^2 сечения комплекса.

При наличии в системе реагирующих частиц S независимых расстояний между ядрами полная вероятность процесса

$$p_{S-1} = \int \omega dx_1 dx_2 \dots dx_{S-1}$$

и есть величина размерности см^{S-1} . Сечение процесса определяется аналогично.

Время ожидания электронного перехода

$$\tau \sim \frac{a^{S-1}}{p_{S-1} \omega_n},$$

где ω_n — частота нормальных колебаний. При $p_1 = 10^{-3}$, $\omega_n = 10^{13}$ $\tau = 10^{-10} \text{ сек}$.

При рассмотрении кинетики химических реакций пользуются понятием константы скорости реакции k , которая обычно представляется в виде $k = k_0 e^{-\frac{\epsilon_a}{KT}}$, где k_0 — предэкспоненциальный множитель, K — константа Больцмана, а ϵ_a — энергия активации. В предэкспоненциальный множитель входит стерический фактор, слабо зависящий от температуры, и вероятность перехода молекулы из одного состояния в другое. В нашем случае, следовательно, в него входит изучаемая полная вероятность перехода электрона с одной поверхности на другую, т. е., например, $p_1 \sim T^{3/2} e^{-\frac{\lambda_2}{T}}$, как в случае параболического сближения (T — температура реакции, λ_2 — константа).

Известно, что эмпирическая энергия активации ϵ может быть записана в виде $\epsilon = RT \frac{d \ln k}{dT}$ (R — газовая постоянная) [5]. Если стерический фактор есть степенная функция температуры, то истинная энергия активации отличается от эмпирической на член, линейный по T . Если учесть зависимость p_1 от T , т. е. если учесть возможность неадиабатических переходов между поверхностями во время реакции, то это добавит еще два члена в выражение для ϵ

$$\epsilon = \epsilon_a + \lambda_1 RT + \frac{5}{4} RT + \lambda_2 \frac{RT^{1/2}}{2}.$$

Третий член — порядка второго, так как константа λ_1 обычно величина порядка нескольких единиц или единицы. Четвертый член обусловлен экспонентой в p_1 . Этот член при $\omega=10^{-1}$, $\delta_0=10^{-2}$, $\lambda_2 \approx 530^\circ \text{K}$ и температуре 500°K равен $\approx 0,52 \text{ эв}$. Измерения энергии активации проводятся в небольшом диапазоне температур. При изменении T на 100° эмпирическая энергия активации изменится за счет последнего члена на $0,04 \text{ эв}$. Такое изменение незначительно, и экспериментальные точки в пределах погрешности измерений укладываются на графике $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ на прямую линию. Значительное изменение энергии активации (на $0,4 \text{ эв}$) можно получить лишь при изменении температуры на 1200° .

Таким образом, изменение наклона кривой $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ может быть обусловлено только электронными переходами при пересечении и сближении поверхностей энергии электронов, а потенциальный барьер может вообще отсутствовать.

В заключение выражаю глубокую благодарность О. Б. Фирсову за постоянную помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Гостехиздат, 1948.
2. Landau L. Phys. Zs. Sowjetunion, **2**, 41, 1932; Zener C. Proc. Roy. Soc., **A137**, 696, 1932.
3. Быховский В. И., Никитин Е. Е. «Оптика и спектроскопия», **27**, 815, 1964.
4. Teller E. J. Phys. Chem., **41**, 109, 1937.
5. Мордвинов Ю. П., Фирсов О. Б. ЖЭТФ, **39**, 427, 1960.
6. Кондратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций. М., АН СССР, 1958.

Поступила в редакцию
22. 4 1964 г.

Кафедра
теоретической физики