

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 4 — 1971

УДК 537.311

М. А. ВОРОТЫНЦЕВ, В. М. КАЦ, А. М. КУЗНЕЦОВ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КВАЗИКЛАССИЧЕСКОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА НЕКОТОРЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ В ПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ

В системе, состоящей из одной внутримолекулярной степени свободы и полярной среды, вычисляется вероятность неадиабатического перехода в единицу времени. Расчет производится по общей формуле теории столкновений в первом борновском приближении. Для описания состояния внутримолекулярных степеней свободы используются квазиклассические волновые функции. Полученные результаты сравниваются с результатами модельных расчетов, выполненных для линейных и параболических внутримолекулярных потенциалов.

В работе [1] были рассчитаны вероятности процессов с переносом заряда в полярной среде в предположении, что электронные термы начального и конечного состояний имеют форму произвольных многомерных параболоидов; при этом внутримолекулярные колебания реагентов также описывались в гармоническом приближении. Однако в некоторых задачах требуется более точное описание внутримолекулярных колебаний, и в связи с этим представляет интерес выяснить, в какой мере полученные в [1, 2] результаты изменяются при переходе к термам другой формы.

Для исследования этого вопроса найдем вероятность перехода в системе, состоящей из одной внутримолекулярной степени свободы, описываемой потенциальными кривыми $\bar{U}(R)$ и $U'(R)$ в начальном и конечном состояниях, и полярной среды. Для описания среды будет использоваться гармоническое приближение [1, 4], причем для простоты будем считать, что взаимодействие реагента со средой приводит лишь к смещению равновесных координат и не изменяет направления осей и частот нормальных колебаний. Предположим также, что все степени свободы среды можно разбить на две группы: классические, т. е. $\hbar\omega_k \ll kT$ ($1 \leq k \leq M$) и квантовые, т. е. $\hbar\omega_k \gg kT$ ($M+1 \leq k \leq N$). При описании состояния внутримолекулярной степени свободы будут использоваться квазиклассические волновые функции.

Вероятность перехода в единицу времени вычислим по формуле

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{L^2}{\sum_i \exp[-\beta E_i]} \sum_{if} \exp[-\beta E_i] |\langle \psi_f' | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f' + \Delta J), \quad (1)$$

где L — матричный элемент возмущения по электронным волновым функциям, $\psi_i(\psi_f)$ — волновая функция медленной подсистемы (ядер) в начальном (конечном) состоянии, $E_i(E_f)$ — уровни энергии начального (конечного) состояния, отсчитанные от нулевого уровня, $\beta \equiv \frac{1}{kT}$, ΔJ — тепловой эффект процесса с учетом энергий нулевых колебаний для всех степеней свободы.

Если из волновых функций ψ в формуле (1) выделить волновые функции внутримолекулярной степени свободы φ_n , то нетрудно получить

$$W = \frac{1}{Q} \sum_{n,n'} \exp[-\beta E_n] |\langle \varphi_{n'} | \varphi_n \rangle|^2 W_s [(E_n - E_0) - (E_{n'} - E'_0) + \Delta J], \quad (2)$$

где $E_n(E_{n'})$, $\varphi_n(\varphi_{n'})$ — уровни энергии и волновые функции внутримолекулярной степени свободы в начальном (конечном) состоянии (E_0 , E'_0 — энергии нулевых колебаний), $Q \equiv \sum_n \exp[-\beta E_n]$ — статистическая сумма для этой степени свободы, W_s — вероятность перехода среды из начального состояния в конечное при фиксированных квантовых числах n и n' . Величина W_s формально совпадает с вероятностью электронного перехода в отсутствие внутримолекулярной степени свободы, если ввести эффективную парциальную теплоту процесса $\Delta_j = \Delta J + (E_n - E_0) - (E_{n'} - E'_0)$. Согласно работам [1, 2] вероятность $W_s(\Delta j)$ при $|\Delta j| < E_s$ равна

$$W_s(\Delta j) = A \exp[-\beta(E_s - \Delta j)^2/4E_s], \quad (3)$$

где E_s — энергия реорганизации только классических степеней свободы среды [2], а постоянная A равна

$$A = \frac{L^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{E_s kT}} \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{k=M+1}^N q_{k0}^2\right], \quad (4)$$

где q_{k0} — изменение равновесных координат квантовых степеней свободы среды в ходе процесса.

Ограничиваясь для краткости рассмотрением не слишком больших тепловых эффектов ($|\Delta J| \ll E_s$) и подставляя (3) в (2), получаем

$$W = \frac{A}{Q} \sum_{n,n'} |\langle \varphi_{n'} | \varphi_n \rangle|^2 \exp\{-\beta E_n - \beta[E_s - \Delta J - (E_n - E_0) + (E_{n'} - E'_0)]^2/4E_s\}. \quad (5)$$

Последний множитель в (5) убывает при увеличении квантовых чисел начального (n) и конечного (n') состояний. Исследуем характер зависимости $|\langle \varphi_{n'} | \varphi_n \rangle|^2$ от n и n' . В случае малых n , n' волновые функции φ_n , $\varphi_{n'}$ перекрываются в классически недоступной области, вследствие чего интеграл перекрытия оказывается экспоненциально малым:

$$|\langle \varphi_{n'} | \varphi_n \rangle|^2 \sim \exp[-2S_{nn'}], \quad (6)$$

$$S_{nn'} = \int_{R_n}^{R_{nn'}} dR \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} [U(R) - E_n]} + \int_{R_{nn'}}^{R_{n'}} dR \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} [U'(R) - E_{n'}]}, \quad (7)$$

где $R_n, R_{n'}$ — точки поворота $U(R_n) = E_n', U'(R_{n'}) = E_{n'}$, а величина $R_{nn'}$ возникает при минимизировании по R суммарного действия в n -м начальном и n' -м конечном состояниях и определяется из соотношения

$$U(R_{nn'}) - E_n = U'(R_{nn'}) - E_{n'} \equiv \varepsilon_a(E_{n'} - E_n) - (E_n - E_0). \quad (8)$$

С увеличением n и n' величина $|\langle \varphi_{n'} | \varphi_n \rangle|$ сначала быстро возрастает за счет уменьшения показателя экспоненты. При достаточно больших n и n' , когда волновые функции начинают перекрываться в классически доступной области, $|\langle \varphi_{n'} | \varphi_n \rangle|$ становится быстро осциллирующей функцией n и n' . Таким образом, как и в случае гармонического приближения [1, 2], в выражении (5) имеется конкуренция между убывающей температурной экспонентой и возрастающим множителем $|\langle \varphi_{n'} | \varphi_n \rangle|^2$. Физически ясно, что при очень низких температурах ($\beta \rightarrow \infty$) основной вклад в W должен давать член с $n=n'=0$, т. е. в этом случае система ведет себя как квантовая; а при очень высоких температурах ($\beta \rightarrow 0$) основной вклад в W должна давать большая группа уровней, т. е. поведение системы в известном смысле является классическим. При промежуточных значениях β (например, при комнатной температуре) квантовый или классический характер поведения зависит от формы терма. Для получения соответствующих критериев рассмотрим обычные молекулярные термы (типа потенциала Морзе), причем будем считать, что пересечение термов происходит в области, где ангармоничность еще не слишком велика.

1. Сравнивая между собой члены с $n=n'=0$ и с $n=1; n'=0$ и $n=0; n'=1$ и используя выражения для интегралов перекрывания волновых функций (6), заметим, что если выполняются условия

$$\beta(E_1' - E_0') \gg 4(S_{00} - S_{01}), \quad \beta(E_1 - E_0) \gg 4(S_{00} - S_{10}), \quad (9)$$

то основной вклад в вероятность (2) дает член с $n=n'=0$. Таким образом, для неслишком большой теплоты процесса данная степень свободы при выполнении неравенств (9) влияет лишь на предэкспоненциальный множитель в формуле Аррениуса:

$$W = |\langle \varphi_0' | \varphi_0 \rangle|^2 A \exp[-\beta(E_s - \Delta J)^2 / 4E_s]. \quad (10)$$

В том случае, когда термы $U(R)$ и $U'(R)$ являются чисто параболическими, условие (9) принимает вид $\hbar\omega, \hbar\omega' \gg kT$, что совпадает с критерием квантовости степеней свободы, полученным в [1, 2]. Вычисление вероятности W можно провести, не используя квазиклассического приближения, также в случае «линейных» термов:

$$U(R) = F_1 |R|; \quad U'(R) = F_2 |R - R_0| - \Delta J. \quad (11)$$

Используя точные волновые функции для этих термов (они выражаются через функцию Эйри), получим, что нижние уровни ($n=n'=0$) дают основной вклад в вероятность W при условии, что

$$\beta \Delta E > 2 \sqrt{\frac{\varepsilon_a^{00}}{\Delta E}}, \quad (12)$$

где ε_a^{00} определяется формулой (8) при $n=n'=0$, а величина

$$\Delta E \equiv \left[\frac{\hbar^2}{2m} \frac{F_1^2 F_2^2}{(F_1 + F_2)^2} \right]^{1/2} \quad (13)$$

является характерным масштабом энергии (порядка расстояний между нижними уровнями энергии). Для линейных термов (11) условие квантовости (9) совпадает с (12). Таким образом, использование квазиклассического приближения в классически недоступной области приводит к результатам, которые согласуются с точными.

2. Рассмотрим случай, когда выполняется неравенство, обратное (9), т. е.

$$\beta(E'_1 - E'_0) \ll 4(S_{00} - S_{01}), \quad \beta(E_1 - E_0) \ll 4(S_{00} - S_{10}). \quad (14)$$

Тогда из формул (5), (6) следует, что в вероятность перехода дает вклад большая группа уровней в начальном и конечном состояниях, и поэтому в формуле (5) можно перейти к интегрированию по энергиям:

$$W = \frac{A}{Q} \int dE dE' e^{-\beta E} \rho(E) \rho'(E') |\langle \varphi'(E') | \varphi(E) \rangle|^2 e^{-\beta \frac{(E_s - \Delta J - E + E')^2}{4E_s}}, \quad (15)$$

где $\rho(\rho')$ — плотность энергетических уровней для потенциальной кривой $U(U')$. При этом мы пренебрегли энергиями нулевых уровней, поскольку в данном случае $\beta E_0, \beta E'_0 \ll 1$. Термы, соответствующие внутримолекулярным степеням свободы, вдали от минимума можно считать линейными в широком интервале. Следует отметить, что наклоны термов в точке их пересечения зависят от парциальной теплоты процесса для данной степени свободы, т. е. от энергий E и E' . Однако обычно эта зависимость является очень слабой и можно ввести некоторые средние эффективные наклоны термов F_1 и F_2 . Волновые функции для линейных термов можно выразить через функцию Эйри [5]. Используя известное выражение для интеграла от произведения функций Эйри [5], получим для W :

$$W \simeq \frac{A}{Q} \frac{4}{\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} [F_1 F_2 (F_1 + F_2)]^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta j e^{-\beta \frac{(E_s - \Delta j)^2}{4E_s}} \times \\ \times \int dE e^{-\beta E} \Phi^2 \left[\frac{\varepsilon_a (\Delta J - \Delta j) - E}{\Delta E} \right],$$

где ΔE определяется формулой (13) и введена новая переменная. $\Delta j = -E' + E + \Delta J$. Интеграл по E был вычислен в работе [6]. В том случае, когда

$$\beta \Delta E \ll 1, \quad (16)$$

основной вклад в вероятность дают переходы между уровнями, волновые функции которых перекрываются в классически доступной области, и вероятность W равна

$$W = B \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta j \exp \left[-\beta \frac{(E_s - \Delta j)^2}{4E_s} - \beta \varepsilon_a (\Delta J - \Delta j) \right]. \quad (17)$$

Формула (17) допускает наглядную интерпретацию: если происходит классический переход вдоль внутримолекулярной степени свободы при парциальной теплоте процесса $\Delta J - \Delta j$, то растворитель совершает переход с теплотой процесса Δj , вследствие чего теплота процесса в целом равна ΔJ . Полная вероятность W равна сумме вероятностей переходов со всеми возможными парциальными теплотами Δj . Вычисляя интеграл в формуле (17) по методу Лапласа, получим для W формулу

Аррениуса, в которой энергия активации E_a определяется из уравнений:

$$E_a = \frac{(E_s - \Delta J^*)^2}{4E_s} + \varepsilon_a (\Delta J - \Delta J^*); \quad \frac{1}{2} - \frac{\Delta J^*}{2E_s} = \frac{d\varepsilon_a (\Delta J - \Delta J^*)}{d\Delta J}, \quad (18)$$

т. е. равна расстоянию от минимума начального терма до седловой точки на пересечении начальной и конечной поверхностей потенциальной энергии при фиксированных значениях координат квантовых степеней свободы растворителя (в начальном состоянии $q_k=0$ при $M+1 \leq k \leq N$, а в конечном $q_k=q_{k0}$ при $M+1 \leq k \leq N$). Таким образом, если выполняются условия (14) и (16), то, в отличие от случая 1, движение вдоль координаты, соответствующей внутримолекулярной степени свободы, можно рассматривать как классическое движение по потенциальной поверхности.

В том случае, когда молекулярные кривые $U(R)$ и $U'(R)$ имеют параболическую форму, критерии классичности данной степени свободы (14) и (16) принимают вид

$$\hbar\omega, \hbar\omega' \ll kT; \quad \hbar\omega \sqrt{\frac{\varepsilon_a}{\hbar\omega}}, \quad \hbar\omega' \sqrt{\frac{\varepsilon_a}{\hbar\omega'}} \ll kT. \quad (19)$$

Поскольку для процессов в полярной среде, как правило, $\varepsilon_a \gg \hbar\omega, \hbar\omega'$, то основным является второе из неравенств (19). Однако из-за слабой зависимости от $\frac{\varepsilon_a}{\hbar\omega}$ для обычных значений входящих в (19) параметров оба неравенства (19) выполняются или не выполняются одновременно.

Таким образом, для термов довольно общего вида показано, что данная степень свободы может вести себя в ходе процесса существенно по-разному: в том случае, когда выполняются неравенства (14) и (16), движение вдоль этой степени свободы можно рассматривать как классическое; в обратном случае, когда выполняются неравенства (9), движение вдоль этой степени свободы является существенно квантовым и не допускает классической интерпретации. Полученные результаты непосредственно обобщаются на случай нескольких невзаимодействующих внутримолекулярных степеней свободы.

Авторы благодарят Р. Р. Догонадзе и В. Г. Левича за обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воротынцева М. А., Кузнецов А. М. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., № 2, 1970.
2. Левич В. Г., Кузнецов А. М. «Теоретическая и экспериментальная химия», № 3, 1970.
3. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М. В сб.: «Итоги науки», Электрохимия, изд. ВИНТИ, 1969.
4. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М., Левич В. Г. ДАН СССР, 188, 383, 1969.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квадратная механика. М., Физматгиз, 1963.
6. Nikitin E. E. J. Phys., 7, 389, 1964.

Поступила в редакцию
16.6 1970 г.

Кафедра
химической механики мехмата