

光异构化反应速率的量子理论

许宗荣 田之悦

(成都科技大学原子分子科学研究所, 成都 610065)

关键词: 光异构化, 反应速率, 量子理论

光异构化反应是在光场存在下, 分子吸收光子引起的单分子化学反应, 包括通常的异构化与环合、开环反应. 一些作者用量子化学方法及分子轨道相关图和态相关图等方法对这类反应进行过研究^[1].

本文用多声子光跃迁理论^[2]研究光异构化反应, 导出反应速率及其在低温条件下的解析表达式, 对所得结果进行了讨论.

1 理论与结果

在光异构化反应中, 分子的电子状态与构型都发生变化, 而且电子态的变化是与构型的改变紧密耦合的. 分子的构型用分子的振动波函数来描写. 由于电子与原子质量相差悬殊, 可以采用绝热近似处理这一电子-振动相互作用体系, 将体系的波函数表示为电子波函数与振动波函数之积, 即

$$\Psi_{im}(r, Q) = \psi_i(r, Q)\chi_{im}(Q) \quad (1)$$

式中 r, Q 分别为电子坐标的集合与描写核振动的简正坐标的集合. 下标 i 与 m 分别标记电子态与振动量子数. 设电子-振动相互作用体系的 Hamilton 为

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_e + \mathbf{H}_v + \mathbf{H}_{ev} \quad (2)$$

则电子波函数 ψ 与振动波函数满足以下方程:

$$[\mathbf{H}_e(r) + \mathbf{H}_{ev}(r, Q)]\psi_i(r, Q) = W_i(Q)\psi_i(r, Q) \quad (3)$$

$$[\mathbf{H}_v(Q) + W_i(Q)]\chi_{im}(Q) = E_{im}\chi_{im}(Q) \quad (4)$$

分子的振动可视为简谐振动, 振动 Hamilton 为

$$\mathbf{H}_v(Q) = \frac{1}{2} \sum_s (-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_s^2} + \omega_s^2 Q_s^2) \quad (5)$$

式中 Q_s 为第 s 振动模的简正坐标, ω_s 为相应的声子频率. 在异构化反应中, 电子-振动耦合采取线性形式

$$\mathbf{H}_{ev} = \sum_s u_s(r)Q_s \quad (6)$$

式中 $u_s(r)$ 与电子坐标有关。

由一级微扰法, 电子波函数的本征值的一级近似为

$$W_i(Q) = W_i^0 + \sum_s \omega_0^2 \Delta_{is} Q_s \quad (7)$$

定义

$$\omega_0^2 \Delta_{is} = \langle \psi_i | u_s | \psi_i \rangle \quad (8)$$

并已假定所有的声子具有单一的频率 ω_0 。这一近似在多声子跃迁理论中被广泛应用^[2]。将 (7) 式代入振动方程 (4), 令

$$Q_{is} = Q_s + \Delta_{is} \quad (9)$$

则得到的振动方程仍保持为谐振子形式

$$[W_i + \frac{1}{2} \sum_s (-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_{is}^2} + \omega_0^2 Q_{is}^2)] \chi_{im}(Q) = E_{im} \chi_{im}(Q) \quad (10)$$

现在

$$W_i = W_i^0 + \frac{1}{2} \omega_0^2 \sum_s \Delta_{is}^2 \quad (11)$$

(10) 式的振动波函数为谐振子波函数之积

$$\chi_{im}(Q) = \prod_s \chi_{m_s}(Q_{is}) \quad (12)$$

相应的本征值

$$E_{im} = W_i + \hbar\omega_0 \sum_s (m_s + \frac{1}{2}) \quad (13)$$

式中 m_s 为 s 模的声子数。

在光场作用下, 处于电子态 i 振动态 m 的反应物初态, 吸收 N 个能量为 $\hbar\omega$ 的光子, 异构化 (含环化等) 为电子态 j 振动态 n 的生成物末态的反应速率可表示为

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} A_v \sum_n | \langle jn | \mathbf{E} \cdot \mathbf{P} | im \rangle |^2 \delta(N\hbar\omega + E_{im} - E_{jn}) \quad (14)$$

式中 \mathbf{E} 为光场的场强, \mathbf{P} 为分子偶极矩, A_v 表示对初态的振动态求正则系综的热力学平均, δ 函数保证始、末态总能量守恒, 对 n 的求和按 δ 函数的要求进行。

采取 Condon 近似^[2], 近似认为 $\langle \psi_j | \mathbf{E} \cdot \mathbf{P} | \psi_i \rangle$ 与 Q 无关, 为一常数 M_{ji} , 称为电子态 $i \rightarrow j$ 跃迁偶极矩, 则 (14) 式简化为

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{ji}|^2 A_v \sum_n \prod_s [\chi_{n_s}(Q_s + \Delta_{js}) \chi_{m_s}(Q_s + \Delta_{is}) dQ_s]^2 \times \delta(N\hbar\omega - W_{ji} + p\hbar\omega_0) \quad (15)$$

式中

$$W_{ji} = W_j - W_i \quad p = \sum_s (n_s - m_s) \quad (16)$$

式中 p 为反应过程中净吸收的声子数。

(15) 式中的振动重迭积分, 代入 (9) 式, 可写为

$$V_{ij,s} = \int \chi_{n_s}(Q_s + \Delta_{js}) \chi_{m_s}(Q_s + \Delta_{is}) dQ_s = \int \chi_n(Q_j) \chi_m(Q_j + \Delta_{ij}) dQ_j \quad (17)$$

式中 $\Delta_{ij} = \Delta_i - \Delta_j$. 将上式展开为 Δ_{ij} 的幂级数, 保留至一阶小量得

$$V_{ij,s} = \int \chi_n \chi_m dQ + \Delta_{ij} \int \chi_n \frac{\partial}{\partial Q} \chi_m dQ \quad (18)$$

由于

$$\frac{\partial}{\partial Q} \chi_n = \sqrt{\frac{\omega_0}{\hbar}} \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \chi_{n-1} - \sqrt{\frac{n+1}{2}} \chi_{n+1} \right) \quad (19)$$

因而声子数最多仅改变 ± 1 .

在吸收光子数一定时, 若有 $v+p$ 个模的声子数增加 1, 有 v 个模的声子数减 1, 其余模声子数不变, 对这种情况, 可求出

$$|\prod_s V_{ij,s}|^2 = \prod_{l=1}^{v+p} \left[\frac{(n+1)\omega_0}{2\hbar} \Delta_{ij,s_l}^2 \right] \prod_{k=1}^v \left[\frac{n\omega_0}{2\hbar} \Delta_{ij,s_k}^2 \right] \left[\prod_s \left(1 - \frac{\omega_0}{4\hbar} \Delta_{ij,s}^2 \right) \right]^2 \quad (20)$$

式中等号右边第 1 个求积号是来自 $v+p$ 个模声子数增加 1 的贡献, 第 2 个求积号为声子数减 1 的 v 个模的贡献, 第 3 个求积号为其余不变声子数的模的贡献. 由于在求算 (20) 式时, 已考虑了满足 δ 函数要求的对 n 的求和, 因而将 (20) 式代入 (15) 后, 只需按对 m 的统计几率, $\exp(-\frac{m\hbar\omega_0}{k_B T}) / [\sum_m \exp(-\frac{m\hbar\omega_0}{k_B T})]^{-1}$ 进行平均. 定义

$$S = \frac{\omega_0}{2\hbar} \sum_s \Delta_{ij,s}^2 \quad (21)$$

当 Δ_{ij}^2 足够小时,

$$\prod_s \left(1 - \frac{\omega_0}{4\hbar} \Delta_{ij,s}^2 \right) \simeq \exp\left(-\frac{S}{2}\right) \quad (22)$$

最后由上述诸式可得反应速率为

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{ji}|^2 \left(\frac{\bar{n}+1}{\bar{n}}\right)^{\frac{p}{2}} \exp[-S(2\bar{n}+1)] I_p[2S\sqrt{\bar{n}(\bar{n}+1)}] \quad (23)$$

式中 I_p 为变型 Bessel 函数, \bar{n} 为平均声子数,

$$\bar{n} = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (24)$$

2 讨论

式 (23) 适用于单色光场中分子吸收 N 个光子, p 个声子的光异构化反应. 当 $T \rightarrow \infty$ 时, $W \rightarrow 0$, 即在极高温下, 反应几率趋于零.

对光异构化反应, 有意义的为低温极限, 在低温极限,

$$I_p[2S\sqrt{\bar{n}(\bar{n}+1)}] \simeq [S\sqrt{\bar{n}(\bar{n}+1)}]^p/p! \quad (25)$$

因而,

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{ji}|^2 \frac{[S(\bar{n}+1)]^p}{p!} \exp[-S(2\bar{n}+1)] \quad (26)$$

若光为复合光, 光能可视为连续的, 此时分子吸收的声子数可从零取至足够大的正整数. 在此条件下, 光异构化的总反应速率 W_T 可由 (26) 式对 p 求和得到, 即

$$W_T = \sum_p W(p) = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{ji}|^2 \exp(-S\bar{n}) \quad (27)$$

此式可给出总反应速率的上限, W_T 满足

$$0 \leq W_T \leq \frac{2\pi}{\hbar} |M_{ji}|^2 \quad (28)$$

即总反应速率上限由分子电子态间的跃迁偶极矩决定. 当 $T=0\text{K}$ 时, W_T 达到它的上限. 若 $T \neq 0\text{K}$, 则 $W_T \neq 0$, 它总有一定的大小. 这些特点与热异构化反应是不同的.

参 考 文 献

- 1 封继康, 李志儒, 田水魁等. 高等学校化学学报, 1984, 5(6):863
- 2 Huang K, Rhys A. *Proc. Roy. Soc.*, 1950, A204:406

The Quantum Theory of Reactive Rate for Isomerization Photochemical Reaction

Xu Zongrong Tian Zhiyue

(Institute of Atomic and Molecular Science, Chengdu University of Science and Technology, Chengdu 610065)

Abstract Using the multiphonon radiative transition theory to investigate the isomerization photochemical reaction, the expressions of the reactive rate and its low-temperature limitation have been derived.

Keywords: Isomerization photochemical reaction, Reaction rate, Quantum theory