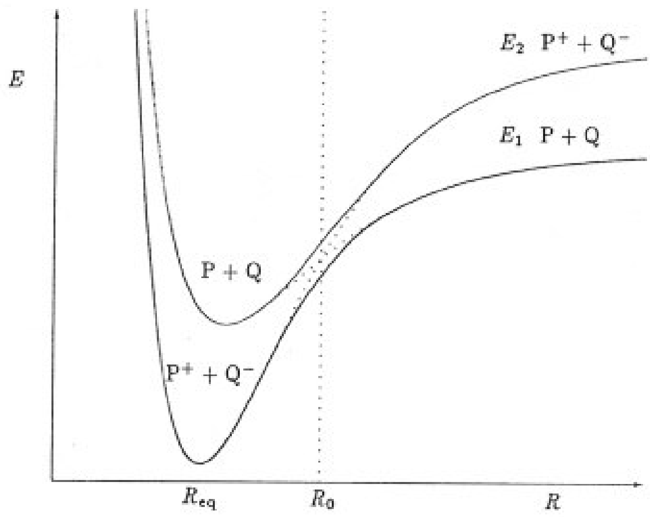
Bevezetés a nem-adiabatikus reakciókba

Born-Oppenheimer közelítés és korlátai

Modell és motiváció



a) nagy R-nél: $E_{P+Q} < E_{P^+ + Q^-}$ E_{P+Q}: atomi kovalens áll.

b) R_{eq} környékén $E_{P^+Q^-} < E_{PQ}$ $E_{P^+Q^-}$: ionos molekula; E_{PQ}: kovalens

Born-Oppenheimer közelítésben: $\psi_n(r; R)$-rel dolgozunk, amely a $\hat{H}_{el}\psi_n(r;R) = E_n(R)\psi_n(r;R)$ megoldása.

Modell legyen 2 vegyértékelektron, s közelítsük a megfelelő állapotokat az antiszimmetrizált szorzatokkal:

$1s_P(1)\ 1s_Q(2)$ és $1s_Q(1)\ 1s_Q(2)$

kovalens és ionos állapotok

⇒ adiabatikus állapotok (Born-Oppenheimer potenciál felületek, ábrán: vastag vonal) ⇒ R változásával megváltozik a karakter. ψ_1 és ψ_2 (vastag görbéhez tartozó függvények jól definiáltak) ⇒ ugyanis ezek az elektronikus H sajátfüggvényei

$\Rightarrow$ diabatikus állapotok: ϕ_i és ϕ_c keresztezik egymást.

ϕ_i és ϕ_c fizikailag nem jól definiált, de kényelmes! (diabatikus bázis: egy adott R^0 értéknél definiált függvényrendszeren fejtjük ki a hfv.-t bármely R-nél)

$\Rightarrow$ Mi történik R csökkentésére?

Ha az lassú (???…)$\Rightarrow$ elektron állapot marad alapállapotban (elektron eloszlás mindig „ekvilibrál")

Ha gyors… nincs idő az ekvilibrálásra, az aszimptotikus állapot jellegének megváltoztatására $\Rightarrow$ ψ_1-ből $\rightarrow$ átugrunk ψ_2-be, R csökkenésével! Felületugrás következik be…

Ami egy nem adiabatikus reakciónál érdekes az a megfelelő adiabatikus (vagy diabatikus) állapotok koefficiensének (lineáris koefficiens) változási sebessége.

Kétállapotú rendszer adiabatikus állapotai közötti átmenet valószínűsége

Fenti példánkat vegyük a diabatikus bázisban (Dirac jelölésben $|\phi_1\rangle$ és $|\phi_2\rangle$-ben)!

Teljes bázis, de nem sajátfüggvényei a $\hat{H}$-nak!

Ezért:

$$\hat{H}|\phi_1\rangle = \varepsilon_{11}|\phi_1\rangle + \varepsilon_{12}|\phi_2\rangle$$
$$\hat{H}|\phi_2\rangle = \varepsilon_{21}|\phi_1\rangle + \varepsilon_{22}|\phi_2\rangle$$

$\Downarrow$

mátrix alakban

$$\hat{H}\Phi = \begin{pmatrix} E_{11} & E_{12} \\ E_{21} & E_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\phi_1\rangle \\ |\phi_2\rangle \end{pmatrix}$$

Ha a $\underline{\underline{H}}^{d}$ -t diagonalizáljuk (hasonlósági transzformáció):

$$\underline{\underline{H}}^{a} = \underline{\underline{P}}^{T}\underline{\underline{H}}^{d}\underline{\underline{P}}$$

$\underline{\underline{H}}^{a}$: főátló elemei adiabatikus sajátértékek

$\underline{\underline{P}}$ -ben a sajátvektorok koefficiensei vannak

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}\left[(\varepsilon_{11}+\varepsilon_{22}) \pm \sqrt{(\varepsilon_{11}-\varepsilon_{22})^2 + \varepsilon_{12}^2}\right]$$

R_0-nál $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$ és $E_2 - E_1 = \varepsilon_{12}$ ld. a fenti egyenletek

Tételezzük fel, hogy $R = R(t)$

$$\Downarrow$$

$$\hat{H}^{el} = \hat{H}(R(t))$$

$$\Downarrow$$

időfüggő Schrödinger egyenletet kell megoldani

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$$

$\psi = \psi(\mathrm{r}, \mathrm{t}) \rightarrow$ kifejtjük a diabatikus függvények segítségével

$$\psi(r,t) = c_1(t)\cdot\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int\varepsilon_{11}dt\right]\phi_1(r) + c_2(t)\cdot\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int\varepsilon_{22}dt\right]\phi_2(r)$$

$c_2(t)\cdot\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int\varepsilon_{22}dt\right]\phi_2(r)$: időfüggés, exponenciális rész kiemelése kényelmi szempontból.

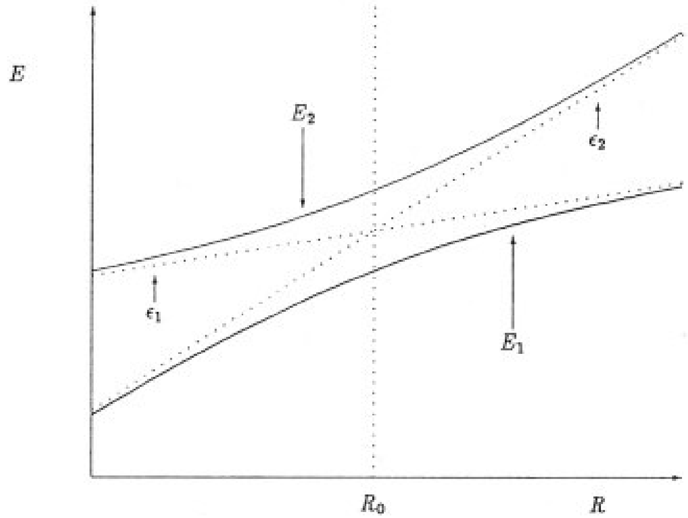
$\psi(\mathrm{r}, \mathrm{t})$-t behelyettesítjük az időfüggő Schrödinger-egyenletbe.

Normalizáció: $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$

Feltételezés (egyszerű modell):

diabatikus görbék lineárisan változnak az idővel a csatolási régióban:

$(\varepsilon_{22} - \varepsilon_{11})/\hbar = \alpha t$ és $\dot{\varepsilon}_{12} = 0$ és $\dot{\phi}_i = 0$



Kezdeti feltételek:

Ha $R >> R_0$ (keresztezési pont) t = -∞-nél
$\psi_1 = \phi_1$, vagyis $|c_1(-\infty)| = 1$ $|c_2(-\infty)| = 0$.

Aszimptotikus eredmény t = ∞-re, azaz olyan nagy időre, ahol rendszer már elhagyta a csatolás régióját:

$|c_2(\infty)| = 1 - \exp(-2\pi\gamma)$ ahol $\gamma = \dfrac{\varepsilon_{12}^2}{\hbar \cdot \left|\dfrac{d(\varepsilon_{22} - \varepsilon_{11})}{dt}\right|}$

Átmenet valószínűsége ψ_1-ből és ψ_2-be, azaz $|A_2(\infty)|^2$
(ugyanis $\psi(r,R) = A_1(R)\psi_1(r;R) + A_2(R)\psi_2(r;R)$.

$$P = |A_2(\infty)|^2 = |c_1(\infty)|^2 = 1 - |c_2(\infty)|^2 = \exp(-2\pi\gamma)$$

Mivel

$$\frac{d(\varepsilon_{22}-\varepsilon_{11})}{dt}=\left(\frac{d\varepsilon_{22}}{dR}-\frac{d\varepsilon_{12}}{dR}\right)\cdot\frac{dR}{dt}$$ (láncszabály)

$$P=\exp\left[-\frac{2\pi\varepsilon_{12}^{2}}{\hbar v\cdot\left|F_1-F_2\right|}\right],$$

ahol $F_1=-\frac{d\varepsilon_{11}}{dR}$, a diabatikus potenciál felülettől származó erő.

$\Downarrow$

Landau – Zener formula (nem-adiabatikus reakciókra vonatkozó)

Konklúzió:

ha $v \to \infty$ és/vagy $\varepsilon_{12} \to 0$, akkor $P \to 1$

ha $v \to 0$ és/vagy ε_{12} nagy, akkor $P = 0$