

А. И. ВОРОНИН, Е. Е. НИКИТИН, А. А. ШТЕЙНМАН

О МЕХАНИЗМЕ СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНОГО ПЕРЕХОДА В МЕТИЛЕНЕ

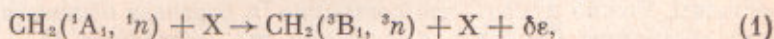
(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 11 V 1970)

1. В последнее время подробно исследуются реакции колебательно- и электронно-возбужденного метилена в газовой фазе, причем большое внимание уделяется одной из начальных стадий — превращению синглетного метилена ${}^1\text{CH}_2$ (электронно-возбужденная молекула CH_2) в триплетный ${}^3\text{CH}_2$ (молекула CH_2 в основном состоянии). Установлено, что кинетически процесс ${}^1\text{CH}_2 \rightarrow {}^3\text{CH}_2$ описывается законом второго порядка (¹, ²), что указывает на существенную роль столкновений в изменении электронного состояния CH_2 . Столкновения могут играть двоякую роль: во-первых, они вызывают колебательную релаксацию ${}^1\text{CH}_2$, ускоряя возникновение молекул ${}^1\text{CH}_2$ на низших колебательных уровнях, откуда, по предположению (³), происходит спонтанный безызлучательный переход на один из возбужденных уровней основного состояния; во-вторых, само столкновение может способствовать изменению электронного состояния, вызывая вынужденный безызлучательный переход. Кинетические исследования не могут однозначно определить истинный механизм, поскольку для обоих случаев скорость дезактивации пропорциональна давлению тушащего газа. Однако зависимость эффективности тушения от природы инертного (в химическом отношении) газа позволяет предпочесть один из механизмов. Если колебательная релаксация является определяющей ступенью, то в соответствии с общей теорией (⁴) следует ожидать, что уменьшение массы тушащего партнера должно ускорить тушение. В действительности, однако, в ряду инертных газов от He до Xe относительная скорость релаксации возрастает в несколько раз. Это обстоятельство свидетельствует против первого механизма, но не позволяет однозначно предложить конкретный тип второго механизма и, в частности, выделить те характеристики тушащих партнеров, которые существенны в указанном процессе. В этой статье предлагается возможный механизм синглет-триплетного перехода, индуцированного столкновениями.

2. Электронной структуре метилена посвящено много работ (⁵⁻⁸), но до сих пор нет надежных сведений относительно колебательных потенциалов в основном и возбужденном состояниях. Установлено, однако, что равновесная конфигурация ${}^3\text{CH}_2$ — линейная, а ${}^1\text{CH}_2$ — изогнутая с углом HCH около $102,4^\circ$, причем при изгибании ${}^3\text{CH}_2$ терм основного состояния (симметрия ${}^3\text{B}_1$) пересекает терм возбужденного (симметрия ${}^1\text{A}_1$) в области энергий первого деформационного колебания ${}^1\text{CH}_2$. Состояния ${}^3\text{B}_1$ и ${}^1\text{A}_1$ связаны оператором спин-орбитального взаимодействия, поэтому можно ожидать, что в области пересечения термов происходят спонтанные переходы между двумя состояниями при условии осуществления энергетического резонанса. На основании этих представлений Бейдер и Дженоерос (⁹) вычислили скорость спонтанного перехода ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^3\text{B}_1$ по формуле Ландау — Зинера. Для константы скорости k_1 внутримолекулярного перехода они получили величину 10^{11} сек⁻¹, что соответствует ширине колебательно-вращательных уровней ${}^1\text{CH}_2$ около 3 см⁻¹. Теперь следует учесть, что представление о спонтанном внутримолекулярном переходе справедливо в том случае, если ширина уровня исходного состояния превышает энерги-

ческое расстояние между уровнями конечного состояния. Минимальное расстояние ΔE_{\min} отвечает разности энергий соседних состояний во вращательном спектре CH_2 , и простая оценка дает для $\Delta E_{\text{вр}}$ величину 10—30 см^{-1} . Таким образом, условие $\Delta E_{\min} \gg \Gamma$ (Γ — ширина) не выполняется, так что предположение о спонтанном переходе в CH_2 должно быть отвергнуто. Нельзя также принять представление о том, что неадиабатический переход приводит к динамическому равновесию между синглетными и триплетными состояниями в CH_2 (замечание Кистяковского к статье Кокса и Престона⁽²⁾): такой процесс запрещен вследствие отсутствия условий энергетического резонанса между начальным и конечным состоянием такой простой системы, как CH_2 .

В противоположность спонтанному внутримолекулярному переходу вынужденный переход, индуцированный столкновением, не требует выполнения условия энергетического резонанса, поскольку часть энергии может быть передана на внутренние степени свободы партнера по столкновению или превратиться в относительную кинетическую энергию. Ввиду известных трудностей общей задачи о передаче энергии при молекулярных столкновениях мы ограничимся обсуждением столкновений метилена с атомами и молекулами, которые являются химически инертными по отношению к CH_2 . Предположим также, что внутреннее состояние партнера не меняется, так что процесс синглет-триплетного перехода описывается реакцией:



где 1n и 3n — совокупность квантовых чисел молекулы CH_2 , определяющих ее колебательно-вращательное состояние в синглетном и триплетном состоянии и δe — разность энергий состояний $(^1A_1, ^1n)$ и $(^3B_1, ^3n)$. Согласно теории неадиабатических переходов, изменение состояния системы сталкивающихся партнеров происходит в области максимального сближения или пересечения термов. Поэтому интересующее нас возмущение $V(R)$, зависящее от межмолекулярного расстояния $\text{CH}_2 - X$, должно обладать тем свойством, что при некоторых расстояниях R_k энергии возмущенных состояний $(^1A_1, ^1n)$ и $(^3B_1, ^3n)$ совпадают или, по крайней мере, оказываются близкими. Можно считать, что основной вклад в $V(R)$ дает взаимодействие дипольного момента CH_2 с наведенным дипольным моментом партнера X . Оператор этого взаимодействия имеет вид:

$$V(R) = -\frac{d^2\alpha}{2R^6} [1 + P_2(\cos \theta)], \quad (2)$$

где d — оператор дипольного момента молекулы CH_2 и θ — угол между R и d , α — поляризуемость партнера X . Искомый сдвиг уровней получается усреднением взаимодействия (2) по состояниям $(^1A_1, ^1n)$ и $(^3B_1, ^3n)$. Строго говоря, при этом следует корректным образом учесть снятие вырождения вращательных состояний. Однако для наших целей достаточно приближения, полностью игнорирующего зависимость смещения от колебательно-вращательных квантовых чисел 1n и 3n . В этом приближении найдем:

$$\begin{aligned} {}^1U(R) &= \langle ^1A_1, ^1n | V | ^1A_1, ^1n \rangle \simeq -^1(d^2)\alpha / 2R^6, \\ {}^3U(R) &= \langle ^3B_1, ^3n | V | ^3B_1, ^3n \rangle \simeq -^3(d^2)\alpha / 2R^6, \end{aligned} \quad (3)$$

где $^1(d^2)$ и $^3(d^2)$ — среднее значение квадрата дипольного момента CH_2 в синглетном и триплетном состояниях. Поскольку равновесная конфигурация CH_2 в триплетном состоянии линейна, а в синглетном — изогнута, должно выполняться соотношение $^1(d^2) > ^3(d^2)$. Таким образом, мы приходим к следующей картине изменения энергетических состояний CH_2 под влиянием взаимодействия с партнером X . По мере уменьшения R уровни триплетных и синглетных состояний понижаются на величины ${}^3U(R)$ и ${}^1U(R)$, причем возможно их пересечение, если $E(^1A_1, ^1n) > E(^3B_1, ^3n)$. При дальнейшем уменьшении R , кроме поляризационного взаимодействия

(притяжение), следует учитывать также и обменное (отталкивание). В области отталкивания могут быть дополнительные пересечения, однако достижение точек этих пересечений сопряжено с преодолением активационных барьеров. Точки пересечения R_b триплетных и синглетных термов определяются из условия:

$$E({}^1A_1, {}^1n) + {}^1U(R) = E({}^3B_1, {}^3n) + {}^3U(R), \quad (4)$$

причем переход $({}^1A_1, {}^1n) \rightarrow ({}^3B_1, {}^3n)$ вызывается спин-орбитальным взаимодействием, эффективно смешивающим только вырожденные или почти вырожденные состояния системы $\text{CH}_2 - \text{X}$. Из всех возможных областей перехода наибольший вклад в константу скорости будут давать те, которые отвечают наибольшему расстоянию R_b , т. е. наименьшему значению разности $\delta\varepsilon = E({}^1A_1, {}^1n) - E({}^3B_1, {}^3n)$. Полагая $\min(\delta\varepsilon) = \delta\varepsilon_m$, находим:

$${}^1U(R_m) - {}^3U(R_m) = D^2/2R_m^6 = \delta\varepsilon_m, \quad (5)$$

где $D^2 = {}^1(d^2) - {}^3(d^2)$ и R_m — наибольшее межмолекулярное расстояние, при котором происходит пересечение двух ближайших энергетических уровней, один из которых отвечает синглетной, а другой — триплетной системе. Точная идентификация этих состояний невозможна, поскольку спектр CH_2 не известен с достаточной точностью. Согласно существующим расчетам, можно думать, что состояние 1n отвечает основному колебательному состоянию $\text{CH}_2({}^1A_1)$, а состояние 3n — состоянию $\text{O} \dots \text{O}$ молекулы CH_2 в 3B_1 . Без учета вращения молекулы и поправок на ангармоничность разность энергий в этих состояниях составляет около 100 см^{-1} . Учет вращения может уменьшить эту величину до $20-30 \text{ см}^{-1}$, причем анизотропия взаимодействия, которая содержится в (2), обеспечит переходы с изменением вращательного состояния CH_2 .

Вероятность перехода P_m в точке R_m может быть рассчитана по формуле Ландау — Зинера (*):

$$P_m = 4\pi w^2 / \hbar \Delta F_m v_m, \quad (6)$$

где w — матричный элемент взаимодействия между рассматриваемыми состояниями, v_m — относительная скорость партнеров в точке R_m и ΔF_m разность наклонов термов $\frac{\partial}{\partial R}({}^1U - {}^3U)$ в точке $R = R_m$. При этом необходимо выполнение условий

$$\delta\varepsilon_m R_m / \hbar v_m > 1; \quad R_m > R_0, \quad (7)$$

гарантирующих, что переходы действительно происходят только в области пересечения термов, и это пересечение отвечает расстояниям, большим газокинетического поперечника R_0 (только в последнем случае можно ограничиваться поляризационным взаимодействием). Принимая $\delta\varepsilon_m = 30 \text{ см}^{-1}$ и оценивая d^2 по простой векторной модели, получаем, что условия (7) для партнеров с достаточно большой поляризуемостью можно считать выполненными. На основании (5) $\Delta F_m = 6\delta\varepsilon_m / R_m$, поэтому для константы скорости получаем следующее выражение:

$$k_m = \langle \pi R_m^2 v P_m \rangle \approx \langle \pi R_m^2 v w^2 R_m / \delta\varepsilon_m \hbar v_m \rangle, \quad (8)$$

где πR_m^2 — сечение для столкновения, приводящего к переходу с вероятностью $P_m \sim w^2 R_m / \delta\varepsilon_m \hbar v_m$, и v — относительная скорость партнеров, $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по скоростям. Поскольку $v \approx v_m$ из (8) следует, что k_m не зависит от температуры и приведенной массы партнеров и пропорционально R_m^3 . Согласно (5), R_m зависит от свойств партнера X только через его поляризуемость, так что окончательно получаем:

$$k \approx \alpha^{1/2}. \quad (9)$$

Это соотношение, справедливое при выполнении условия (7), уже доступно экспериментальной проверке.

Имеются две экспериментальные работы (¹, ²), в которых можно усмотреть определенную зависимость константы скорости от поляризуемости партнеров X. К сожалению, данные этих работ несколько противоречивы. Теоретическая зависимость (9) согласуется с данными работы (²) для систем $\text{CH}_2 - \text{N}_2$, $\text{CH}_2 - \text{Xe}$ и с данными работы (¹) для системы $\text{CH}_2 - \text{Ar}$ (см. рис. 1). Дальнейшие эксперименты в этом направлении были бы весьма желательными.

Авторы выражают искреннюю признательность А. Е. Шилову за обсуждения.

Примечание при корректуре. После того как рукопись была послана в печать, нам стали известны результаты двух работ по синглет-триплетным переходам в молекуле метилена. В первой из них (¹⁰) повторяются ошибки статьи Бейдера и Дженероса. Во второй (¹¹) дается правильная качественная трактовка механизма синглет-триплетного перехода в молекуле CH_2 . Экспериментальные данные этой работы для систем $\text{CH}_2 - \text{N}_2$ и $\text{CH}_2 - \text{Ar}$ неплохо согласуются с нашей формулой (9).

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
23 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. W. Eder, R. W. Carr jr., J. W. Koenst, Chem. Phys. Lett., 3, № 7, 520 (1969). ² R. A. Cox, K. F. Preston, Canad. J. Chem., 47, 3345 (1969). ³ R. F. W. Bader, J. I. Generosa, Canad. J. Chem., 43, 1631 (1965). ⁴ Е. Е. Никитин, Современные теории термического распада и изомеризации молекул в газовой фазе, «Наука», 1964. ⁵ G. Herzberg, Proc. Roy. Soc. A, 262, 291 (1961). ⁶ G. Herzberg, J. W. C. Johns, Proc. Roy. Soc., A, 295, 107 (1966). ⁷ P. C. H. Jordan, H. C. Longuet-Higgins, Mol. Phys., 5, 121 (1962). ⁸ L. C. Allen. In: Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State, N. Y., 1966, p. 65. ⁹ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., 1963. ¹⁰ T. Chang, H. Basch, Chem. Phys. Lett., 5, 147 (1970). ¹¹ W. Brown, A. Bass, M. Pilling, J. Chem. Phys., 52, 5131 (1970).

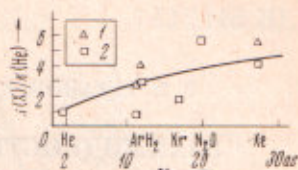


Рис. 1. Зависимость относительной константы скорости синглет-триплетного перехода в CH_2 от поляризуемости партнера столкновения. 1, 2 — данные (¹, ²) соответственно, сплошная линия — теоретическая