

РОЛЬ РЕАКЦИИ СРЕДЫ В КИНЕТИКЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

А.И. Иванов, С.В. Феськов

Рассмотрена реакция среды на электронный переход и исследовано ее влияние на кинетику электронного перехода. Показано, что условия микроскопической обратимости будут выполняться только при последовательном учете реакции среды.

В реакциях переноса электрона основополагающее значение имеет взаимодействие переносимого заряда со средой [1–3]. При этом важными оказываются не только статические взаимодействия, проявляющиеся в равновесной сольватации заряда на доноре и акцепторе, но и динамические свойства среды, от которых зависят временные характеристики флуктуаций [3–7].

В кинетике электронных переходов часто реализуется ситуация, когда прямые и обратные переходы протекают независимо. В этом случае можно рассчитывать скорость прямой реакции, отвлекаясь от обратной. В такой постановке оказывается, что с хорошей точностью для неадиабатических реакций можно пренебречь воздействием электронного перехода на динамику среды. Однако если мы попытаемся рассмотреть химическую реакцию как релаксацию начального неравновесного состояния (относительно электронных степеней свободы) к равновесному, то увидим, что пренебрежение реакцией среды на электронный переход приводит к нарушению условий детального баланса, то есть в этом приближении система не релаксирует в состояние термодинамического равновесия. В данной работе показана важная роль реакции среды в кинетике электронных переходов и предложен простейший вариант ее учета, в котором система релаксирует в термодинамически равновесное состояние.

В рамках основной модели переноса электрона гамильтониан системы можно представить в виде [6,8]

$$H = \frac{\Delta}{2} \sigma_x + \frac{1 - \sigma_z}{2} \sum c_\alpha x_\alpha + \frac{\sigma_z}{2} \Delta E + \frac{1}{2} \sum (p_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 x_\alpha^2), \quad (1)$$

где σ_x, σ_z — матрицы Паули, являющиеся динамическими переменными электрона в двухуровневом приближении, Δ — электронный матричный элемент перехода, c_α — параметры взаимодействия электрона со средой, x_α, p_α — координаты и импульсы осцилляторов, моделирующих среду, $\Delta E = E_D - E_A - E_r$, $E_D - E_A$ — энергия, выделяющаяся при электронном переходе, E_r — энергия реорганизации осцилляторов $E_r = \sum c_\alpha^2 / 2\omega_\alpha^2$. Два собственных вектора матрицы σ_z ($\sigma_z |\pm\rangle = \pm |\pm\rangle$) соответствуют состояниям электрона, локализованным на доноре и акцепторе. Вся информация о динамических свойствах среды и ее взаимодействии с электронным переходом, необходимая для расчета кинетики электронного перехода, содержится в спектральной плотности осцилляторов термостата [9]

$$J(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum \frac{c_\alpha^2}{\omega_\alpha} \delta(\omega - \omega_\alpha).$$

Например, для процессов переноса электрона в средах с дебаевским спектром флуктуаций поляризации среды спектральная плотность

$$J(\omega) = \frac{2E_r \tau_L \omega}{1 + \omega^2 \tau_L^2},$$

где τ_L — время продольной диэлектрической релаксации. Для неполярных сред функция $J(\omega)$ также известна и имеет сравнительно простой вид [10].

Динамика рассматриваемой системы определяется операторными уравнениями движения:

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_\pm &= \mp i \Delta \sigma_z \pm (\Delta E - f) \sigma_y, \\ \dot{\sigma}_z &= \frac{\Delta}{2i} (\sigma_+ - \sigma_-), \end{aligned} \quad (2)$$

$$\ddot{x}_\alpha = -\omega_\alpha^2 x_\alpha + \frac{c_\alpha}{2}(\sigma_z - 1).$$

Здесь введены обозначения: $\sigma_\pm = \sigma_x \pm i\sigma_y$, $f = \sum c_\alpha x_\alpha$ — координата реакции, выраженная в энергетических единицах. Из двух последних уравнений находим

$$f(t) = f_0(t) + f_r(t), \quad (3)$$

где

$$f_0(t) = \sum_\alpha c_\alpha \left\{ x_\alpha \cos(\omega_\alpha t) + \frac{p_\alpha}{\omega_\alpha} \sin(\omega_\alpha t) \right\},$$

$$f_r(t) = - \int_0^t \Phi(t-t')(1 - \sigma_z(t')) dt', \quad \Phi(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty J(\omega) \sin(\omega t) d\omega. \quad (4)$$

Предполагая, что в начальный момент времени среда находится в состоянии термодинамического равновесия и электрон локализован на доноре, зададим начальную матрицу плотности системы в виде:

$$\rho = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \exp\{-\beta H_\sigma\} / \text{Sp} \exp\{-\beta H_\sigma\}, \quad H_\sigma = \frac{1}{2} \sum (p_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 x_\alpha^2),$$

$\beta = 1/k_B T$ — обратная температура. Как видно из (3), выражение для координаты реакции распадается на два слагаемых, имеющих ясный физический смысл. Первое слагаемое описывает свободную динамику среды, а второе — влияние на нее электронных переходов. Если в (3) формально положить $\sigma_z = 1$, то движение осцилляторов среды будет соответствовать терму начального адиабатического электронного состояния, а $\sigma_z = -1$ — терму конечного состояния. Можно показать, что в адиабатическом пределе, когда $\sigma_z(t)$ является функцией $x_\alpha(t)$, осцилляторы среды движутся по адиабатическим термам. Из сказанного ясно, что, в случае сильного взаимодействия электронов со средой, реакция среды (член $f_r(t)$) не содержит малых параметров, поэтому учет реакции среды является необходимым для правильного описания обратных электронных переходов.

Рассмотрим, как может быть учтено влияние обратной реакции среды на кинетику электронных переходов. Для этого запишем формальное решение первого уравнения системы (2) в операторной форме:

$$\sigma_\pm(t) = -i\Delta \int_0^t dt' T \exp \left\{ \pm i \int_{t'}^t [\Delta E_0 - f(t_1)] dt_1 \right\} \sigma_z(t'), \quad (5)$$

после подстановки которого во второе уравнение системы (2) можно найти замкнутое операторное уравнение для σ_z . Чтобы представить, хотя бы качественно, временную зависимость подынтегрального выражения в (5), для предварительного анализа пренебрежем реакцией среды. Кроме того, в низшем приближении по параметру Δ пренебрежем корреляциями между f_0 и σ_z , что позволит провести усреднение электронных и ядерных переменных независимо. Проводя усреднение (5) по начальным состояниям стандартными методами, получим

$$\langle \sigma_+(t) \rangle = -i\Delta \int_0^t dt' \exp\{i\Delta E_0(t-t') - G_2(t-t') - iG_1(t-t')\} \langle \sigma_z(t') \rangle, \quad (6)$$

где

$$G_1(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\omega \frac{J(\omega)}{\omega^2} \sin \omega t,$$

$$G_2(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\omega \frac{J(\omega)}{\omega^2} \coth(\omega/2k_B T) (1 - \cos \omega t).$$

Переход от (5) к (6) приводит к описанию эволюции электронной подсистемы в терминах населенностей, которое возможно лишь в кинетическом режиме реакции. Действительно, можно показать, что (6) справедливо лишь на временах $t > \tau_R$, где τ_R — время автокорреляции величины

$f_0(t)$, имеющее смысл времени релаксации среды. Например, для дебаевской модели $\tau_R = \tau_L$. Отсюда следует, что время выхода системы на кинетический режим равно времени релаксации среды. Условие применимости (6) для описания процесса электронных переходов имеет вид: $k \cdot \tau_R \ll 1$, где k — константа скорости электронных переходов. Это условие, конечно, выполняется для достаточно малых значений величины Δ . В случае сильного взаимодействия электрона со средой экспонента в (6) с ростом $t - t'$ быстро затухает. На малых временах затухание имеет вид:

$$\langle \sigma_+(t) \rangle = -i\Delta \int_0^t dt' \exp\{i\Delta E_0(t-t') - (t-t')^2/\tau_b^2\} \langle \sigma_z(t') \rangle. \quad (7)$$

В области высоких температур $\tau_b = (E_r k_B T)^{-1/2}$. В рамках сделанных предположений время τ_b очень мало и изменением $\langle \sigma_z(t') \rangle$ на этом интервале можно пренебречь, поэтому $\langle \sigma_z(t') \rangle$ можно вынести из-под интеграла в точке $t' = t$. В результате после подстановки (7) в (2), получим

$$\langle \dot{\sigma}_z(t) \rangle = -\Delta^2 \int_0^t dt' \exp\{i\Delta E_0(t-t') - (t-t')^2/\tau_b^2\} \langle \sigma_z(t) \rangle. \quad (8)$$

При $t > \tau_R \gg \tau_b$ входящий в это выражение интеграл не зависит от времени t , и мы получаем экспоненциальную кинетику распада. Из (7) следует, что τ_b определяет время памяти системы о своей предыстории.

Полученный результат (8) обладает одним недостатком, а именно: на больших временах $\langle \sigma_z(t) \rangle$ стремится к нулю, что соответствует выравниванию населенностей начального и конечного состояний, независимо от величины свободной энергии реакции. Нетрудно видеть, что это обусловлено равенством констант скоростей прямого и обратного переходов. Чтобы исправить этот недостаток, необходимо учесть реакцию среды. В неадиабатическом пределе, когда можно пренебречь корреляциями между $f_0(t)$ и $f_r(t)$, пропорциональными величине Δ , этот учет производится сравнительно просто. Для дальнейшего изложения удобно ввести два новых оператора $n_1 = (1 + \sigma_z)/2$, $n_2 = (1 - \sigma_z)/2$, среднее значение которых определяют населенности начального и конечного состояний соответственно. Эти операторы, относящиеся к одному и тому же моменту времени, удовлетворяют равенству:

$$n_i(t)n_j(t) = n_i(t)\delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2. \quad (9)$$

В результате (5) примет вид:

$$\sigma_+(t) = -i\Delta \int_0^t dt' T \exp \left\{ i \int_{t'}^t [\Delta E_0 - f_0(t_1)] dt_1 \right\} K(t, t') [n_1(t') - n_2(t')], \quad (10)$$

где введен оператор

$$K(t, t') = T \exp \left\{ 2i \int_{t'}^t dt_1 \int_0^{t_1} \Phi(t_1 - t_2) n_2(t_2) dt_2 \right\},$$

описывающий влияние среды на кинетику электронных переходов.

В общем случае выполнить усреднение в явном виде в (5) или (10) не удастся, поэтому имеется необходимость в приближенных вычислениях. Для построения приближенного подхода рассмотрим возможную интерпретацию (5). Предварительно заметим, что среднее значение $\sigma_+(t)$ с точностью до множителя, равного двум, совпадает с недиагональным элементом приведенной матрицы плотности электрона $\rho_{21}(t)$. В начальный момент времени все электроны находились в состоянии, задаваемом собственным вектором оператора $\sigma_z - |+\rangle$. В последующие моменты времени электрон переходит в суперпозиционное состояние, описываемое вектором $a |+\rangle + b |-\rangle$, что приводит к $\rho_{12} = ab^*$. В случае неадиабатических переходов a близко к единице, а b — мало, поэтому $\rho_{12} \simeq |b| e^{i\varphi}$. За малый промежуток времени dt' изменение амплитуды перехода равно $d|b| \simeq \Delta dt'/2$. В результате усреднения по ансамблю для приращения недиагонального элемента

приведенной матрицы плотности электрона в момент времени t за счет переходов в момент времени t' получим

$$d\rho_{12}(t) = (\Delta dt'/2)(e^{i\varphi(t,t')})\langle n_1(t') \rangle. \quad (11)$$

Суммирование этих величин по всем промежуткам времени, с учетом существования прямых и обратных переходов, приводит к (5). Из этой интерпретации следует: во-первых, среднее значение T -экспоненты в (5) описывает фазовую релаксацию в ансамбле, и время этой релаксации в общем случае не связано со временем существования суперпозиционного состояния для отдельных электронов ансамбля; во-вторых, в неадиабатическом пределе влияние электронных переходов на процесс релаксации суперпозиционного состояния полностью отсутствует; в-третьих, до момента времени перехода t' состояние системы представляет собой смесь состояний $|+\rangle$ и $|-\rangle$, веса которых равны средним значениям n_1 и n_2 , поэтому

$$n_2(t_2)n_1(t') \simeq 0, \quad n_2(t_2)n_2(t') \simeq n_2(t'), \quad \text{при } t_2 < t'; \quad (12)$$

в-четвертых, учитывая, что суперпозиционному состоянию системы $a|+\rangle + b|-\rangle$ в представлении Гайзенберга соответствует оператор

$$n_2 = \begin{pmatrix} |b|^2 & -ab^* \\ -a^*b & |a|^2 \end{pmatrix},$$

где для прямых переходов мало b , а для обратных — a , имеют место приближенные равенства $n_2(t_2)n_1(t') \simeq 0$, $n_2(t_2)n_2(t') \simeq 0$ при $t_2 > t'$.

Приближенные равенства (12), предполагающие, что в моменты времени $t_2 < t'$ электронные переходы отсутствуют, должны выполняться на интервале $t' - t_2 \sim \tau_R$, где τ_R — характерное время релаксации среды. Действительно, функция $\Phi(t)$, входящая в $K(t, t')$, описывает релаксационные свойства среды и с ростом t быстро убывает с характерным временем τ_R . Вследствие этого $K(t, t')$ определяется лишь значениями $n_2(t_2)$, принадлежащими интервалу $t' - t_2 < \tau_R$. Если теперь учесть, что реально переходы происходят лишь в окрестности точки пересечения термов, и каждая система попадает в эту окрестность в среднем через промежутки времени $\Delta t \simeq \tau_R \exp\{E_a/k_B T\}$, где E_a — энергия активации прямой или обратной реакции, то при $E_a \gg k_B T$ приближение (12) представляется вполне обоснованным.

Используя отмеченные выше свойства операторов n_1 и n_2 , находим

$$K(t, t')[n_1(t') - n_2(t')] = n_1(t') - K_0(t, t')n_2(t'), \quad (13)$$

где

$$K_0(t, t') = \exp\{2i[G_1(t - t') - G_1(t) + G_1(t')]\}.$$

Подставляя (13) в (10) и проводя усреднение по ансамблю, получим уравнения для населенностей электронных состояний:

$$\langle \dot{n}_1 \rangle = -k_f \langle n_1 \rangle + k_b \langle n_2 \rangle, \quad \langle \dot{n}_1 \rangle = -\langle \dot{n}_2 \rangle, \quad (14)$$

где

$$k_f = \frac{\Delta^2}{2} \operatorname{Re} \int_0^t dt' \exp\{i\Delta E(t - t') - G_2(t - t') - iG_1(t - t')\}, \quad (15)$$

$$k_b = \frac{\Delta^2}{2} \operatorname{Re} \int_0^t dt' \exp\{i\Delta E(t - t') - G_2(t - t') + iG_1(t - t') - 2i[G_1(t) - G_1(t')]\}. \quad (16)$$

На временах $t, t' > \tau_R$ разность $G_1(t) - G_1(t')$ экспоненциально мала, и с учетом неравенства $\tau_R \gg \tau_b$ выражения для констант скорости принимают вид:

$$k_{f,b} = \frac{\Delta^2}{4} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\{i\Delta Et - G_2(t) \mp iG_1(t)\}, \quad (17)$$

где знак “минус” соответствует прямой реакции, а “плюс” — обратной. Из этих выражений видно, что в рамках данного подхода учет реакции среды изменяет лишь величину константы скорости обратной реакции.

Если заметить, что функции G_1 и G_2 обладают свойством:

$$G_2(t) - iG_1(t) = G_2(t - i\beta) + iG_1(t - i\beta),$$

то с помощью простой замены переменной интегрирования в (17) легко получить условие детального баланса $k_f/k_b = \exp\{\Delta E/k_B T\}$. Из этого условия непосредственно следует, что электронная подсистема релаксирует в состояние термодинамического равновесия. Таким образом, учет реакции среды необходим для правильного описания обратных переходов в обратимых химических процессах. Учет реакции среды не влияет на время формирования кинетического режима электронного перехода, но изменяет время памяти системы. Это следует из выражения (14), в которое входит оператор $K(t, t')$. Этот оператор определяется эволюцией электронной подсистемы на предшествующих временах порядка времени релаксации среды τ_R , следовательно, время памяти становится равным τ_R , которое может на несколько порядков отличаться от времени τ_b .

Summary

THE ROLE OF THE MEDIUM RESPONSE IN ELECTRON TRANSITIONS KINETICS

A.I. Ivanov and S.V. Fes'kov

The medium response to electron transition has been considered and its influence on the electron transitions kinetics has been investigated. It is shown that the conditions of microscopic reversibility can be fulfilled only if the medium response is properly accounted for.

Литература

1. Marcus R.A. // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 966.
2. Левич В.Г., Догонадзе Р.Р. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 124. С. 123.
3. Овчинников А.А., Овчинникова М.Я. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1969. Т. 56. С. 1278.
4. Догонадзе Р.Р., Кузнецов А.М. // Итоги науки и техники. Физическая химия. Кинетика. М.: ВИНТИ. 1973. Т. 2.
5. Zusman L.D. // Chem. Phys. 1980. V. 50. P. 295.
6. Alexandrov I.V. // Chem. Phys. 1980 V. 51. P. 449.
7. Calef D.F., Wolynes P.G. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 3387.
8. Garg A., Onuchic J.N., Ambegaokar V. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 4491.
9. Caldeira A.O., Leggett A.J. // Annals of Physics. [NY]. 1983. V. 149. P. 374.
10. Иванов А.И. // Хим. физика. 1990. Т. 9. С. 1276.