

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541

ПРИМЕНЕНИЕ МАТРИЦЫ ПЛОТНОСТИ В ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

М. В. Базилевский, А. В. Одинок

Рассматриваются реакции переноса заряда (ПЗ) в конденсированной фазе со специальным акцентом на применение аппарата матрицы плотности в качестве рабочего инструмента. Стандартная теория ПЗ в полярных жидкостях (Маркус, Левич, Догондзе, Джортнер и др.) описана в виде краткого обзора. Модель твердофазных реакций ПЗ в приближении локальной моды, взаимодействующей с фононным спектром среды, излагается на основе современного исследования, выполняемого в нашей группе.

Ключевые слова: перенос заряда, фононный спектр, локальная мода, релаксация в конденсированной фазе.

Метод квантово-механической матрицы плотности успешно применяется в теоретических исследованиях химических объектов и процессов. Сюда, прежде всего, относятся приложения в теории строения молекул [1,2], магнитно-резонансной радиоспектроскопии [3-5], а также в теории химических реакций. Данный обзор посвящен именно последней теме.

Динамика химической подсистемы в среде

Рассматривается молекулярная подсистема (координаты x), погруженная в непрерывную среду (координаты Q). Гамильтониан имеет вид

$$H(x, Q) = h_1(x) + h_2(Q) + W(x, Q) \quad (1)$$

где первые два слагаемых обозначают гамильтонианы изолированных подсистем (x) и (Q), а последний член представляет их взаимодействие. Матрица плотности (МП) $\sigma[xQ; x'Q']$ может быть представлена в виде сложной комбинации функциональных интегралов [6-8]. После интегрирования по координатам среды возникает редуцированная МП $\sigma[x, x']$. Она выражена через так называемый функционал влияния [6,9], который содержит всю информацию о влиянии среды на эволюцию координат x . Для анализа запутанной структуры этого выражения используется специальная диаграммная техника. Она позволяет сформулировать приближенные вычислительные алгоритмы при тех или иных значениях параметров всей системы. Альтернативный подход основан на квантовом релаксационном уравнении для редуцированной МП $\sigma[x, x']$ [10-13]:

$$\dot{\sigma}(t) = \frac{1}{\hbar} [\hat{h}_1, \sigma] - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^{\infty} R(t-\tau) \sigma(\tau) d\tau \quad (2)$$

Символ $[\dots, \dots]$ означает коммутацию матриц. Четырехиндексный тензор $R(t)$ (релаксационный тензор) описывает влияние среды на эволюцию координат x . Для осцилляторной модели координат Q известно явное выражение его элементов $R_{n_1 n_2, n_3 n_4}$ в рамках теории возмущений второго порядка.

Сложная система интегро-дифференциальных уравнений (2) упрощается в рамках приближения Редфильда, которое заменяет в нем второй нелокальный релаксационный член на локальное (Марковское) выражение [14,15]:

$$-\frac{1}{\hbar^2} R' \sigma(t); \quad R' = \int_0^{\infty} R(t) dt \quad (3)$$

Тензор R' , называемый тензором Редфильда, не зависит от времени. Это приближение основано на гипотезе, что временной интервал изменения координат x (матрицы σ) много меньше характерного временного масштаба тензора $R(t)$. Полное уравнение (2) обычно применяется в

спектроскопических приложениях к модельным двухуровневым системам x . Расчет многоуровневых молекулярных систем в приближении Редфильда требует решения больших систем обычных алгебраических уравнений и вполне доступен.

Химическая реакция в среде

Модель реакции иллюстрируется Рисунком 1. Химическое преобразование системы заключается в изменении структуры, которое можно описать через изменение равновесных положений ее пространственных координат Q_v . Весь ансамбль координат Q_v обозначается как Q . В рамках простейшей гармонической модели многомерный потенциал системы $U(Q)$ (точнее, ее свободная энергия) смещается вдоль некоторого одномерного направления, называемого «координатой реакции». В гармоническом приближении эта координата является линейной комбинацией координат Q_v . Сдвиг положения равновесия считается единственным изменением, происходящим в системе, т.е. изменение формы потенциала U (нормальных мод и их частот) не учитывается.

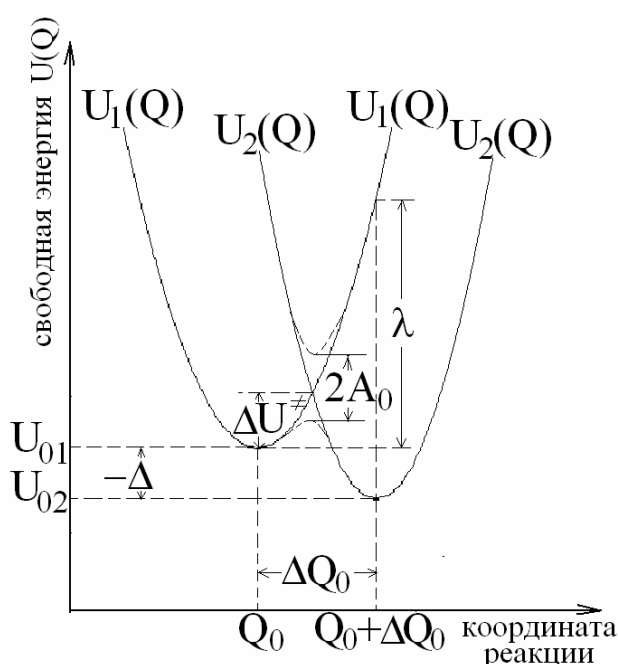


Рис. 1. Многомерные потенциальные поверхности для реакции переноса электрона; Q – поляризационные координаты среды. Квантовые уровни энергии в потенциальных ямах не показаны

Квантовая подсистема (электрон) описывается всего двумя состояниями, которым соответствуют два смещенные параболоида с двумя минимумами в точках Q_0 и $Q_0 + \Delta Q_0$. После учета этого сдвига координата электрона x уже больше нигде не появляется. Параболоиды $U_1(Q)$ и $U_2(Q)$ представляют координаты среды Q . На полном уровне описания учитывается наличие в них дискретных квантовых состояний с индексами n и n' . При классическом описании уровни энергии размазаны в сплошной спектр для каждой моды Q_v . Однако, поскольку спектр частот непрерывен, полный энергетический спектр остается непрерывным даже при квантовом рассмотрении.

В квантовой теории константа скорости реакции описывается в виде ($k_B T$ – Больцмановский фактор):

$$K(T) = C(T) / Z(T)$$

$$C(T) = \sum_{n,n'} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right) P_{nn'} \quad (4)$$

$$Z(T) = \sum_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)$$

Здесь $C(T)$ – ненормированный поток вероятности (размерность обратное время, t^{-1}), а Z – нормировочный множитель, называемый далее статсуммой; ε_n – энергии осцилляторных уровней с квантовым числом n , которое в рассматриваемом случае представляет собой многомерный вектор. Вероятность в единицу времени $P_{nn'}$ описывает переходы между состояниями n (левая потенциальная яма на Рис. 1) и n' (правая потенциальная яма). Они вычисляются в приближении Ферми

$$P_{nn'} = \frac{2\pi}{\hbar} A_{nn'}^2 \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_{n'} + \Delta) \quad (5)$$

Здесь $A_{nn'}$ – матричный элемент взаимодействия между состояниями n и n' (амплитуда перехода), ε_n и $\varepsilon_{n'}$ – энергии этих состояний (энергетические уровни), а Δ – так называемый тепловой эффект реакции, т.е. изменение свободной энергии для равновесных положений многомерных параболоидов, показанных на Рис. 1. В выражениях (4) подразумевается также суммирование по модам, причём переходы $P_{nn'}$ разрешены только внутри каждой отдельной моды. Наконец, величина $2A_0$ на Рис. 1 обозначает адиабатическое расщепление общего двухямого потенциала в точке пересечения, которое возникает в результате взаимодействия, ответственного за переходы $n \rightarrow n'$, и предполагается малой величиной. Точка пересечения отвечает минимуму свободной энергии на (многомерной) плоскости пересечения параболоидов: это аналог седловой точки. Появление δ -функций в формуле (5) выражает закон сохранения энергии при переходе $n \rightarrow n'$. Такая запись имеет смысл только для макроскопических систем с непрерывным энергетическим спектром, который наличествует даже при учете квантования уровней. Тогда суммы по уровням заменяются многомерными интегралами, и выражение (5) обретает математический смысл. Отсюда вытекает необходимость участия макроскопической среды в реакции. Матричные элементы в (5) имеют вид:

$$A_{in,fn'} = \langle in | \hat{A} | fn' \rangle \quad (6)$$

$(n \rightarrow in, n' \rightarrow fn')$

где \hat{A} – оператор, вызывающий переход, а in и fn' – комбинированные волновые функции координаты x (квантовая молекулярная подсистема; $i = i(x)$ и $f = f(x)$) и координат среды Q ($n = n(Q)$, $n' = n'(Q)$). Соответствующие квантовые числа (номера состояний) обозначены теми же буквами i, f, n, n' . Поскольку в реакции участвуют всего два (начальное i и конечное f) состояния микроскопической подсистемы x , то, полагая $i = 1$ и $f = 2$, можно ввести адиабатическое приближение

$$A_{1n,2n'} = A_0 \langle n | \hat{A}_Q | n' \rangle \equiv A_{nn'} \quad (7)$$

где $\hat{A} = \hat{A}_x \hat{A}_Q$ и $A_0 = \langle 1 | \hat{A}_x | 2 \rangle$. Здесь дополнительно учтено адиабатическое разделение быстрой (x) и медленной (Q) переменных. Оно позволяет выполнить интегрирование по x . В формуле (7) индексы 1 и 2 учтены при вычислении A_0 и в суммах (4) могут быть опущены. Величина A_0 , называемая интегралом перехода (или переноса), может быть отождествлена с половиной адиабатического расщепления двух параболоидных потенциалов (Рис. 1).

Описанный алгоритм расчета константы скорости реакции является примером так называемой «спин-бозонной теории» [7,8], которая предполагает, что молекулярная квантовая подсистема x (т.е. «спин») представлена всего двумя состояниями ($i = 1, f = 2$), и они взаимодействуют с континуумом фононных мод среды Q (т.е. с «бозонами»). Это частный случай общей теории квантовых диссипативных систем [7].

Перенос электрона

Термин «перенос электрона (ПЭ)» следует понимать в расширительном смысле как перенос заряда. Рассматривается пространственное перераспределение зарядовых плотностей в молекулярной системе; при этом полный заряд может быть как отрицательным («электрон»), так и положительным («дырка»), и необязательно единичным. Реакция ПЭ в полярной жидкости

является наиболее известным примером приложения описанной выше теории. В адиабатическом приближении (7) координата реакции на Рис. 1 фактически является коллективной координатой среды (Q_{KP}) а ее сдвиг есть $\Delta Q_{KP} = \Delta Q_0$. Символ \hat{A}_Q означает оператор сдвига ($Q_0 \rightarrow Q_0 + \Delta Q_0$) положения равновесия Q_0 . Следовательно, $A_{nn'} = \langle n(Q) | \hat{A}_Q | n(Q + \Delta Q_0) \rangle$ есть интеграл перекрывания сдвинутых вдоль координаты реакции осцилляторных функций. Операция $\sum_{nn'}$ в (4) сводится к интегрированию по непрерывному частотному спектру мод среды Q_v и суммированию по осцилляторным состояниям каждой моды. Эта операция выполняется аналитически с использованием техники осцилляторной матрицы плотности, хорошо известной для одномерного случая [16] и обобщенной для произвольного ансамбля гармонических осцилляторов [17,18]. В итоге вычисление (4) сводится к интегралу по времени t

$$K(T) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(i \frac{\Delta}{\hbar} t\right) \exp(-\Phi(t)) dt \quad (8)$$

Функция $\Phi(t)$ – это сложное комплексно-значное выражение. Вся подинтегральная функция должна быть организована таким образом, чтобы результирующий интеграл сошелся к действительной неотрицательной величине. Это возможно при подходящем удачном выборе частотного спектра среды. В рамках спин-бозонной модели вычисление (8) успешно сходится для многих практически употребляемых спектральных функций [7,19-22]. Феноменологическое выражение для константы скорости ПЭ было впервые получено Маркусом [23-25]:

$$K(T) = \frac{A_0^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} \exp\left[-\frac{(\Delta + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right] \quad (9)$$

Параметры теории A_0 (интеграл переноса), Δ (энергетическая расстройка) и λ показаны на Рис. 1. Величина λ называется энергией реорганизации среды. Это изменение свободной энергии для исходной структуры Q_0 , когда она искажается до конечной структуры $Q_0 + \Delta Q_0$ без изменения своего электронного состояния.

Описанный выше микроскопический вывод выполнен в работах Левича и Догондзе [26,27]. Оказалось, что результат (9) соответствует высокотемпературному классическому пределу этой полной теории, когда

$$\xi = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1 \quad (10)$$

для всех мод среды с частотами ω . Экспонента с выражением в квадратных скобках (в показателе) это стандартный Аррениусовский фактор; показатель экспоненты это отношение высоты потенциального барьера $\left(\Delta U^\ddagger = \frac{(\Delta + \lambda)^2}{4\lambda}\right)$ к Больцмановскому фактору.

Теория развивалась и совершенствовалась во многих последующих работах [28-35]. Анализ различных кинетических режимов был независимо выполнен в рамках техники функционального интегрирования [7,8,19,36-39]. Приводимый нами список публикаций далеко не полон, но он может быть расширен на основе этой выборки.

Выражение (8) описывает процесс диссипации энергетического эффекта реакции ПЭ Δ в полярной среде, когда энергия передается из квантовой молекулярной подсистемы x в среду ($\Delta < 0$) или наоборот, заимствуется из среды ($\Delta > 0$). Взаимодействие $W(x, Q)$ (формула (1)) считается чисто электростатическим. Оно сводится к поляризации среды зарядовым распределением молекулярной подсистемы. Соответственно моды $Q = \{Q_v\}$ являются поляризационными модами среды. В этих условиях спин-бозонная модель является удачным приближением и, как указано выше, обычно не возникает проблем со сходимостью интеграла (8). Укажем, однако, что при некотором неудачном выборе спектральной функции среды нельзя исключить, что условие его сходимости и положительности может быть нарушено. Это всего лишь означало бы, что приближение Ферми (5) (его часто называют «золотым правилом») неприемлемо для таких систем.

Формула (5) постулирует, что переход $n \rightarrow n'$ полностью необратим, т.е. происходит в некогерентном динамическом режиме. Она исключает когерентный (резонансный) обмен энергией между молекулярной подсистемой и средой. В рамках спин-бозонной модели такое приближение оказывается достаточным для описания кинетики ПЭ в реально интересных практических приложениях.

Чтобы обеспечить очевидные и необходимые свойства выражения (8) (и применимость приближения Ферми), комплексная функция $\Phi(t)$ должна быть аналитической [7,8,19]. Это следует из того, что подинтегральное выражение в (8) всегда приходится вычислять при комплексном значении $t = t_1 + it_2$ ($t_2 < 0$), т.е. в нижней комплексной полуплоскости $\{t\}_-$ переменной t . Следовательно, необходимо продолжение функции $\Phi(t)$ с действительной оси t_1 в $\{t\}_-$, и оно возможно только если она аналитическая.

Реакции с участием молекулярной локальной моды

а) Локальная мода X : постановка задачи.

Представляют интерес химические системы, в которых, наряду с модами среды $Q = \{Q_v\}$ (непрерывный спектр частот ω), вовлечены в реакцию локальные молекулярные моды X_k с дискретными частотами ω_k . Ниже мы рассматриваем единственную такую моду X , погруженную в ансамбль Q мод среды. Ее частота обозначена как ω_0 .

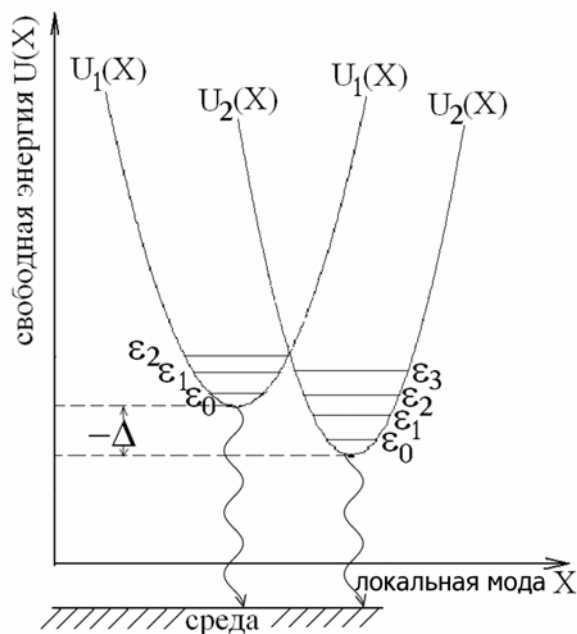


Рис. 2. Перенос электрона посредством локальной моды X . Квантовые уровни энергии ε_n ($n = 1,2,3$) уширяются за счёт взаимодействия со средой

Рис. 2 иллюстрирует возникающую ситуацию. В отличие от Рис. 1, параболические потенциалы одномерны. Предполагается, что они связаны со средой билинейным взаимодействием

$$W(X, Q) = X \sum_v c_v Q_v \quad (11)$$

которое аналогично (1). Коэффициенты c_v обозначают веса, с которыми моды Q_v входят в коллективную координату среды (она обозначена как Q_{KR} в предыдущем разделе и названа там «координатой реакции»). Среда, как и прежде, многомерна, непрерывна и, при полном её описании, энергии всех мод квантованы. В отличие от прежней спин-бозонной модели (двухуровневая молекулярная подсистема), в каждой из потенциальных ям координаты X теперь существует набор состояний (уровней) с индексами n, n' . Теоретическое описание и изучение таких систем более сложно. Известны подходы, развивающие стандартную технику многофононной теории [28-35,40], которая уже описана выше применительно к ПЭ и, в конечном счете, сводится к технике функционального интегрирования [7,8].

Здесь рассмотрен альтернативный подход [41-43], который использует релаксационное уравнение (2).

Оставаясь в рамках приближения Ферми, мы запишем его альтернативное выражение для константы скорости реакции:

$$\begin{aligned} K(T) &= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{C(T)}{Z(T)} \\ C(T) &= \sum_{n,n'} \int_0^\infty dE \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) |A_{nn'}|^2 \rho_n(E) \rho_{n'}(E) \\ Z(T) &= \sum_n \int_0^\infty dE \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \rho_n(E) \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь ρ_n и $\rho_{n'}$ – непрерывные плотности энергии E в начальном (левая потенциальная яма на Рис. 2) и в конечном (правая потенциальная яма) состояниях реагирующей системы. В дальнейшем используется частотная переменная ω , связанная с энергией E соотношением

$$E = \hbar\omega - \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0 \quad (13)$$

Она идентична частотам фононных мод. Распределения $\rho_n(E)$ и $\rho_{n'}(E)$ возникают как результат уширения дискретных уровней энергии $\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0$ вследствие взаимодействия (11). Величины $A_{nn'}$ – амплитуды переходов, аналогичные матричным элементам взаимодействия в теории ПЭ. Началом отсчета энергии служит энергия минимума той из двух потенциальных кривых, которая расположена ниже, т.е. либо энергия $E_1=0$, если $\Delta = E_2 - E_1 > 0$ (первая яма), либо энергия $E_2=0$, если $\Delta < 0$ (вторая яма).

Запишем плотность $\rho_n(\omega')$ в виде преобразования Фурье (ПФ):

$$\rho_n(\omega') = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_n(t) \exp(i\omega't) dt \quad (14)$$

Здесь введено обозначение $\omega' = \omega - \omega_0$ для флуктуаций частоты относительно эталонной частоты ω_0 локальной моды. Величина $\rho_n(t)$ – спектральная функция

$$\rho_n(t) = \frac{1}{2\pi} \exp\left[-\frac{\Gamma_n}{2} f(t)\right] \quad (15)$$

Обозначение $\Gamma_n = \left[(2n+1) \coth \frac{\hbar\omega_0}{2k_B T} - 1 \right] \frac{\gamma}{\hbar}$ использовано для лоренцевой ширины спектральной полосы уровня n , а $f(t)$ – функция абсолютной величины $|t|$, асимптотически равная $f(t) = |t|$ при $|t| \rightarrow \infty$. Величина γ (размерность – энергия) – мера интенсивности взаимодействия (11).

Поясним, как возникает это соотношение для ширины Γ_n (см. Рис. 3). Функция (14) представляет собой пик, полуширина которого равна $\Gamma_n/2$. Флуктуация $\omega' = \omega - \omega_0$ обозначает отклонение частоты от центра спектральной полосы при $\omega = \omega_0$ и при $E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0$. Функция $f(t)$ определяет форму спектральной полосы для данного уровня n ; предполагается, что она одинакова для всех n . В асимптотическом пределе $|t| \rightarrow \infty$ интеграл (14) представляет собой лоренцево распределение с шириной Γ_n :

$$\rho_n(\omega') = \frac{\frac{1}{2}\Gamma_n}{\omega'^2 + \left(\frac{1}{2}\Gamma_n\right)^2} \quad (16)$$

Это объясняет введенный выше термин «лоренцевы ширины».

В общем случае $f(t) \neq |t|$. Структура распределения (14) сохраняется, однако постоянная Γ_n заменяется на функцию $\Gamma_n(\omega')$, которая равна Γ_n в центре полосы ($\omega = \omega_0$; $\omega' = 0$) и затухает на хвостах распределения. В спектроскопии принято считать, что затухание на хвостах либо экспоненциальное, либо гауссово; оба случая можно воспроизвести при надлежащем выборе $f(t)$.

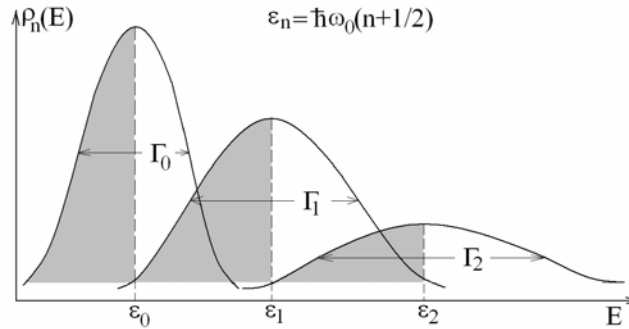


Рис. 3. Форма спектральной полосы для локальной моды X в среде. В приближении Ферми активны только частоты, расположенные в заштрихованных областях спектральных пиков (см. ур (20))

б) Локальная мода: теоретическая модель.

Основываясь на релаксационной теории (2), рассмотрим простейшее уравнение для уровня n в предположении об отсутствии межуровневых взаимодействий и переходов:

$$\dot{\sigma}_{nn}(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty R_{nn}(t-\tau) \sigma_{nn}(\tau) d\tau \quad (17)$$

Введено сокращенное обозначение $R_{nn,nn} \rightarrow R_{nn}$. Для этих диагональных элементов МП $\sigma(t)$ коммутатор, который присутствует в (2), исчезает. Точное решение уравнения (17) выражается через ПФ величины $\sigma_{nn}(t)$, т.е.

$$\sigma_{nn}(\omega') = \int_{-\infty}^\infty \sigma_{nn}(t) \exp(i\omega't) dt = \text{Re } \sigma_{nn}(\omega') + i \text{Im } \sigma_{nn}(\omega') \quad (18)$$

Эта комплексная величина интерпретируется как флуктуация заселенности уровня n при флуктуации частоты $\omega' = \omega - \omega_0$. Распределение (14) отождествляется с ее действительной частью, равной

$$\rho_n(\omega') = \text{Re } \sigma_{nn}(\omega') = \frac{\frac{1}{2} R_{nn}(\omega')}{\omega'^2 + \left(\frac{1}{2} R_{nn}(\omega')\right)^2} \quad (19)$$

где $R_{nn}(\omega')$ – ПФ величины $R_{nn}(t)$. Эти функции затухают при росте $|\omega'|$. Мнимая примесь в величине $\sigma_{nn}(\omega')$ возникает из-за того, что в релаксационном ядре $R_{nn}(t)$ учтены межуровневые переходы, которые, однако, исключены в одноуровневом уравнении (17). Выбор (19) соответствует отключению таких виртуальных переходов. Эта действительная величина описывает только форму полосы в предположении о постоянной заселенности уровня.

Асимптотический предел функции $f(t)$ в (15), который сводится к лоренцеву распределению (16), соответствует приближению Редфильда (3), примененному к уравнению (17). Для лоренцевых ширин получаем соотношение $\Gamma_n = R'_{nn} = R_{nn}(\omega' = 0)$, которое и приводит к указанному выше выражению для Γ_n (явные выражения для тензора Редфильда R' известны [44,45]). Полное решение (19) согласуется с описанным выше спектроскопическим описанием формы полосы.

в) Константа скорости реакции и условие аналитичности.

После того, как определены плотности $\rho_n(E)$, остается подставить их в выражение (12) для $K(T)$ и выполнить необходимые вычисления. Представление (14), (15) для плотностей оказывается чрезвычайно удобным. Оно позволяет вычислить суммы и интегралы в (12) на аналитиче-

ском уровне с использованием аналитического представления МП гармонического осциллятора [16]. Такое преобразование приводит к заключительной формуле (8) [41,43], и только интеграл (8) требует завершающей компьютерной обработки. Именно на этом вычислительном этапе возникает проблема сходимости, уже упомянутая при обсуждении алгоритма (8). Для практически интересных спектральных функций и соответствующих им распределений $\rho(\omega)$ функция $\Phi(t)$ в (8) оказывается аналитической в рамках спин-бозонной модели [7,8,19]. Следовательно проблема сходимости здесь не возникает. Это, однако, не так, когда применяется более сложная многоуровневая модель локальной моды. В сочетании с ней приближение Ферми (5) оказывается на грани своей применимости, и тогда проблема сходимости становится актуальной.

Как уже указано, задача заключается в том, чтобы обеспечить аналитичность подинтегральной функции в интеграле (8) для нижней полуплоскости $\{t\}_-$. Она действительно обладает этим свойством, если им же обладают спектральные функции $\rho_n(t)$, которые входят в (14) и на основе которых выполняется аналитическое вычисление подинтегрального выражения в алгоритме (8). Таким образом, требуется обеспечить аналитичность в $\{t\}_-$ для этих функций.

С такой целью рассмотрим ОПФ выражения (14) при ограничении

$$\begin{aligned} \omega \leq \omega_0; \quad \omega' \leq 0 \\ \rho_n(\omega') = \rho_n(\omega')\theta(-\omega') \end{aligned} \quad (20)$$

где $\theta(\omega)$ – ступенчатая функция Хевисайда. В результате получим

$$\rho_n(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^0 \rho_n(\omega') \exp(i\omega't) dt \quad (21)$$

Функция (21) с положительным показателем мнимой экспоненты аналитична в $\{t\}_-$. Это устанавливается на основании теоремы Титчмарша [44-46]. Теорема утверждает, что функция

$$\rho(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^0 \rho(\omega') \exp(i\omega't) dt = \rho_1(t) + i\rho_2(t) \quad (22)$$

комплексная, и что она аналитична в $\{t\}_-$, где ее действительная и мнимая части обладают свойством симметрии

$$\rho(-t^*) = [\rho(t)]^* \quad (23)$$

Индекс «*» означает комплексное сопряжение.

В действительности, нет необходимости накладывать ограничение (21) на все функции $\rho_n(t)$. Достаточно применить его к единственной спектральной функции

$$\rho(t) = \frac{1}{2\pi} \exp\left(-\frac{\gamma}{2\hbar} f(t)\right) \quad (24)$$

В подинтегральном выражении, которое входит в (8), все суммы по уровням уже вычислены аналитически, и оно явно зависит только от одной функции (24). Ее аналитичность может быть обеспечена соотношением (22).

Функция (24) формально соответствует виртуальному уровню с $\Gamma_n = \frac{\gamma}{\hbar}$. Для него релаксационное уравнение (17) принимает вид

$$\dot{\sigma}(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty R(t-\tau) \sigma(\tau) d\tau \quad (25)$$

Согласно (19), где надо принять $R_{nn}(\omega') = R(\omega')$,

$$\rho(\omega') = \frac{\frac{1}{2}R(\omega')}{\omega'^2 + \left(\frac{1}{2}R(\omega')\right)^2} \quad (26)$$

Функцию $R(\omega')$ можно задать по известным в литературе эмпирическим рецептам [7]. Теперь видно, что полагая $R(\omega') = R(\omega')\theta(-\omega')$ (по аналогии с (20)), мы получим по теореме Титчмарша соответствующую аналитическую функцию $R(t)$. Этим же свойством будет обладать

плотность $\rho(t)$ (24), потому что ее ПФ $\rho(\omega')$ (26) автоматически оказывается ступенчатой функцией. Таким образом, можно получить самосогласованную схему вычисления аналитической в $\{t\}$ функции (24). Свойства симметрии (23) гарантируют, что результирующий интеграл (8) является действительной и неотрицательной величиной.

Численные примеры

Одним из приложений приближения локальной моды является теория ПЭ в твердых средах: органических молекулярных кристаллах или аморфных твердых матрицах. Диэлектрическая проницаемость (статическая) таких систем мала вследствие заторможенности ориентационных молекулярных движений, поэтому эффекты поляризации среды в них незначительны. Практически интересны светочувствительные материалы, в которых при электронном возбуждении отдельных молекул появляются ионные пары (экситоны). Если включено электрическое поле, то в матрице возникает ток, и это лежит в основе действия солнечных батарей (фотовольтаика). При иных условиях в этих же системах происходит рекомбинация ионных пар, сопровождаемая излучением света (organic light emitting diodes, OLED [47-49]). Постулируется прыжковый механизм переноса заряда (т.е. ПЭ). Он реализуется в молекулярных димерах, состоящих из иона (M^- или M^+) и нейтральной молекулы: например, $MM \rightarrow MM$. Молекула M обычно малополярна, а концентрация ионов мала – это еще один довод в поддержку утверждения о малости поляризационных эффектов среды.

Можно рассмотреть идеализированный механизм ПЭ в таких системах. В отличие от ПЭ в полярных жидкостях, который описан выше, и в котором поляризация среды играла решающую роль, теперь этот эффект будет полностью исключен. Механизм заключается в следующем: заряд поляризует локальные молекулярные моды, обеспечивая ПЭ внутри димерной пары. Однако, непрерывный спектр, необходимый для размена свободной энергии реакции Δ , не связан с электрическим взаимодействием и обусловлен акустическими фононами. Рассмотренная выше теория может быть использована для моделирования таких систем.

На Рис. 4,5 приведены результаты расчета константы скорости $K(T)$ при типичных для этих систем значениях параметров [50-53] (интеграл переноса A_0 , энергия реорганизации λ , энергетическая расстройка Δ и т.д.). При конструировании спектральной функции $\rho(t)$ (формула (24)) использовалась функция Кубо $f(t)$ [13]:

$$\rho_1(t) = \frac{1}{2\pi} \exp\left[-\frac{\gamma}{2\hbar} f(t)\right] \quad (27)$$

$$f(t) = |t| + \frac{1}{b} [\exp(-b|t|) - 1]$$

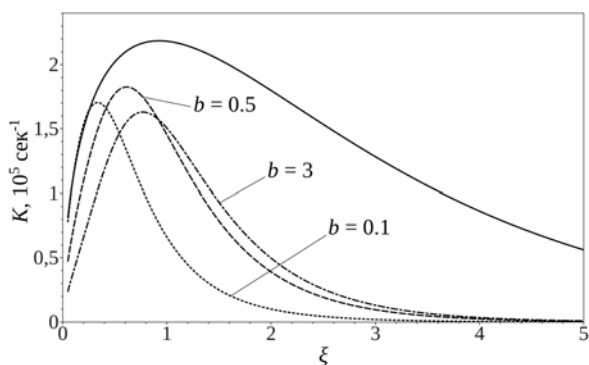


Рис. 4. Перенос электрона в неупорядоченной твердой матрице. Температурная зависимость константы скорости при различных значениях параметра формы линии b (см. формулу 27). Верхняя кривая – уравнение Маркуса

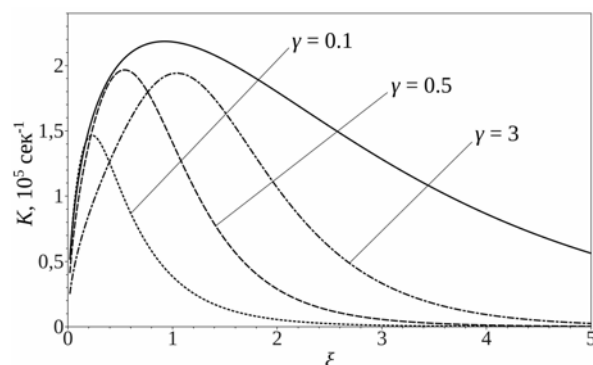


Рис. 5. Перенос электрона в неупорядоченной твердой матрице. Температурная зависимость константы скорости при изменении интенсивности взаимодействия γ (см. формулу 27). Верхняя кривая – уравнение Маркуса

Мнимая компонента $\rho_2(t)$ достраивалась с помощью аналитического продолжения [43]. Присутствует два параметра спектра частот [43]: интенсивность взаимодействия γ (она входит в

ширины (15)) и b – параметр функции (27), контролирующей форму спектральной полосы $\rho_n(\omega')$. При изменении b от бесконечного значения до 0 форма полосы изменяется от лоренцевой до гауссовой. Параметры γ и b варьировались. По оси абсцисс графиков на Рис. 4, 5 отложен безразмерный параметр $\xi = \frac{\hbar\omega_0}{k_B T}$. Частота локальной моды везде равна $\omega_0 = 120 \text{ см}^{-1}$. Гра-

фики описывают температурную зависимость $K(T)$ в широком диапазоне. Рассматривались два типа локальных мод X : внутри- и межмолекулярная. Для них операторы взаимодействия \hat{A}_Q в (7) различны и, следовательно, различны выражения для амплитуд перехода A_{nm} . На рис. 4,5 показаны расчёты для внутримолекулярной моды. Для межмолекулярной моды температурная зависимость $K(T)$ примерно такая же.

В температурных зависимостях ясно различимы классический ($\xi \ll 1$) и квантовый ($\xi \gg 1$) кинетические режимы. Уравнение Маркуса (9) применимо только для внутримолекулярных мод в классическом режиме. Однако даже здесь оно удовлетворительно только при малых значениях параметра b (только в гауссовой области формы полосы). При низкой температуре в квантовой области скорость реакции становится чрезвычайно малой вследствие замедления обмена энергией между локальной модой и фононами среды. В этой области для абсолютной величины $K(T)$ становятся особенно существенными значения параметров фононного спектра.

Заключительные замечания

Начнем с обсуждения введенного при описании локальной моды ограничения (20). В сочетании с упрощенным динамическим уравнением (17) оно позволило формализовать ступенчатую модель спектральных энергетических распределений $\rho_n(\omega')$ и аналитичность их ОПФ, т.е. спектральных функций $\rho_n(t)$. Этот анализ стал возможен благодаря использованию аппарата МП. Модификация алгоритма обеспечила успех вычисления кинетики ПЭ, которое в стандартном варианте золотого правила Ферми сталкивалось с вычислительными проблемами в виде расходимости интегралов, которые появляются при расчете $K(T)$.

Возникающую ситуацию можно истолковать следующим образом. Расходимость интегралов это сигнал о том, что область применимости приближения Ферми ограничена, и необходим учет эффектов когерентности, сопровождающих межамные переходы. По нашему мнению, приближение (20) искусственным образом подавляет когерентные эффекты, возникающие на стадии передачи энергии (т.е. при резонансе $\omega = \omega_0$) между локальной модой и средой. За счет этого восстанавливается дееспособность золотого правила. Следует добавить, что в работе [23] использованы некоторые другие упрощения, облегчающие расчет. Это пример типичной полуэмпирической теории, когда промежуточный успех достигается за счет упрощения физической модели.

Первые приложения теории МП в квантовой химии (т.е. в теории электронного строения молекул) появились много лет тому назад, в докомпьютерную эру. В 80-х годах прошлого века стал известен афоризм М.М. Местечкина о том, что квантовая химия неуклонно перемещается в разряд компьютерных технологий. Такое суждение тем более справедливо сейчас, через два с лишним десятка лет. Неудивительно, что сегодня мы редко вспоминаем о полуэмпирических докомпьютерных теориях квантовой химии.

При моделировании химических реакций в конденсированных средах, проблеме более сложной и физически содержательной, ситуация повторяется со значительным сдвигом во времени. Предлагаемое в настоящей работе описание таких процессов сопоставимо с полуэмпирическими квантово-химическими теориями. Мы надеемся, что сейчас оно представляет определенный интерес, хотя вектор компьютерного развития действует, скорее всего, в прежнем не-обратимом направлении.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госконтракт № 16.523.11.3004-ЦФ/11 и соглашение № 8031). Авторы выражают благодарность

А.А. Багатурьянцу за интерес к данной работе и полезные обсуждения, а также С.В. Титову и В.А. Тихомирову, которые принимали участие в исследованиях по локальной моде.

Литература

1. R. McWeeny, D.T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics* (Academic Press, London and New York, 1969).
2. М.М. Местечкин, *Метод матрицы плотности в теории молекул* (Наукова Думка, Киев, 1977).
3. И.В. Александров, *Теория магнитной релаксации* (Наука, Москва, 1975).
4. К.М. Salikhov, Y.N. Molin, R.Z. Sagdeev, A.L. Buchachenko, *Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions* (Elsevier, New York, 1984).
5. А.И. Бурштейн, *Лекции по курсу «Квантовая кинетика», части 1 и 2* (Новосибирский университет, Новосибирск, 1968).
6. R.P. Feynman, F.L. Vernon, *Ann. Phys. (N.Y.)*, 24, 118 (1963).
7. U. Weiss, *Quantum Dissipative Systems. Second Edition* (World Scientific, Singapore, 1999).
8. A.J. Leggett, S. Chakravarty, A.T. Dorsey, M.P.A. Fisher, A. Gard, W. Zwerger, *Rev. Mod. Phys.* 59, 1 (1987).
9. R.P. Feynman, A.R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals* (McGraw-Hill, New York, 1965).
10. R. Zwanzig, *Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Oxford University Press, Oxford, 2001).
11. F. Bloch, *Phys. Rev.* 105, 1206 (1957).
12. P.S. Hubbard, *Rev. Mod. Phys.* 33, 249 (1961).
13. R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume, *Statistical Physics II. Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Springer Verlag, Berlin, 1985).
14. A.G. Redfield, *IBM J. Research Develop.* 1, 19 (1957).
15. W. Pollard, A.K. Felts, R.A. Friesner, *Adv. Chem. Phys.* 93, 77 (1996).
16. R. Feynmann, *Statistical Mechanics* (Benjamin, Massachusetts, 1972).
17. R. Kubo, Y. Toyozawa, *Prog. Theor. Phys.* 13, 160 (1955).
18. Ю.Е. Перлин, *Успехи физ. Наук* 80, 553 (1963).
19. G. Lang, E. Palladino, U. Weiss, *Chem. Phys.* 244, 111 (1999).
20. H. Grabert, P. Schramm, G.L. Ingold, *Phys. Rep.* 168, 115 (1988).
21. G. Lang, E. Palladino, U. Weiss, *Chem. Phys.* 244, 111 (1999).
22. S. Jang, M.D. Newton, *J. Phys. Chem. B* 110, 18996 (2006).
23. R.A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* 811, 265 (1985).
24. R.A. Marcus, *J.Chem.Phys.* 24, 966 (1956).
25. R.A. Marcus, *J.Chem.Phys.* 43, 679 (1965).
26. V.G. Levich, R.R. Dogonadze, *Doklady Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.Chim.* 124, 123 (1959).
27. V.G. Levich, R.R. Dogonadze, *Coll. Chem. Commun.* 26, 193 (1961).
28. M. Bixon, J. Jortner, *Adv. Chem. Phys.* 105, 35 (1999).
29. R.R. Dogonadze, A.M. Kuznetsov, M.A. Vorotyntsev, *Phys. Stat. Solidi B* 54, 125 (1972).
30. R.R. Dogonadze, A.M. Kuznetsov, M.A. Vorotyntsev, *Phys. Stat. Solidi B* 54, 425 (1972).
31. R.R. Dogonadze, E.M. Itskovich, A.M. Kuznetsov, M.A. Vorotyntsev, *J. Phys. Chem.* 79, 2827 (1975).
32. R.R. Dogonadze, A.M. Kuznetsov, M.A. Vorotyntsev, M.G. Zaqaraia, *J. Electroanal. Chem.* 75, 315 (1977).
33. N.R. Kestner, J. Logan, J. Jortner, *J. Phys. Chem.* 78, 2148 (1974).
34. J. Ulstrup, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 63, 4358 (1975).
35. J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 64, 4860 (1976).
36. U. Weiss, M. Sassetti, in *Activated Barrier Crossing* (G. Fleming and P. Hanggi Eds., 1993).
37. P.S. Riseborough, P. Hanggi, E. Freidkin, *Phys. Rev. A* 32, 489 (1985).
38. D. Waxmann, *J. Phys. C: Solid State Physics* 18, L421 (1985).
39. U. Weiss, H. Grabert, P. Hanggi, P. Risenborough, *Phys. Rev. B* 35, 9535 (1987).
40. V.I. Goldanski, L.I. Trakhtenberg, V.N. Flerov, *Tunneling Phenomena in Chemical Physics* (Gordon and Breach, New York, 1989).
41. M.V. Basilevsky, G.V. Davidovich, S.V. Titov, A.I. Voronin, *J. Chem. Phys.* 125, 194513 (2006).
42. M.V. Basilevsky, G.V. Davidovich, A.I. Voronin, *J. Chem. Phys.* 125, 194514 (2006).

43. M.V. Basilevsky, A.V. Odinokov, S.V. Titov, *J. Chem. Phys.*, в печати.
44. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика, часть 1* (Наука, Москва, 1976).
45. H.M. Nussenzweig, *Causality and Dispersion Relations* (Academic Press, New York, 1972).
46. E.C. Titchmarsh, *Introduction to the Theory of Fourier Integrals, 2-nd Ed.* (Oxford University Press, London, 1948).
47. *Organic Electronics* (Ed. H. Klauk, Wiley-VCH, Berlin, 2006).
48. *Organic Photovoltaics* (Ed. C. Brabec, U. Scherf, V. Dyakonov, Wiley-VCH, Berlin, 2008).
49. *Organic Semiconductors in Sensor Applications* (Ed. D.A. Bernards, R.M. Owens, G.G. Malliaras, Springer, Berlin, 2008).
50. H. Bässler, E.V. Emelianova, *Adv. Polym. Sci.* 223, 1 (2010).
51. V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. da Silva Filho, Y. Oliver, R. Silbey, J.-L. Brédas, *Chem. Rev.* 107, 926 (2007).
52. A. Troisi, *Adv. Polym. Sci.* 223, 259 (2010).
53. V. Rühle, A. Lukyanov, F. May, M. Schrader, T. Verhoff, J. Kirkpatrick, B. Baumeier, D. Andrienko, *J. Chem. Theor. Comput.* 7, 3335 (2011).

References

1. R. McWeeny, D.T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics* (Academic Press, London and New York, 1969).
2. M.M. Mestechkin, *Metod matricy' plotnosti v teorii molekul* (Naukova Dumka, Kiev, 1977).
3. I. V. Aleksandrov, *Teoriya magnitnoy relaksacii* (Nauka, Moskva, 1975).
4. K.M. Salikhov, Y.N. Molin, R.Z. Sagdeev, A.L. Buchachenko, *Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions* (Elsevier, New York, 1984).
5. A.I. Burshteyn, *Lekcii po kursu «Kvantovaya kinetika», chasti 1 i 2* (Novosibirskiy universitet, Novosibirsk, 1968).
6. R.P. Feynman, F.L. Vernon, *Ann. Phys. (N.Y.)*, 24, 118 (1963).
7. U. Weiss, *Quantum Dissipative Systems. Second Edition* (World Scientific, Singapore, 1999).
8. A.J. Leggett, S. Chakravarty, A.T. Dorsey, M.P.A. Fisher, A. Gard, W. Zwerger, *Rev. Mod. Phys.* 59, 1 (1987).
9. R.P. Feynman, A.R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals* (McGraw-Hill, New York, 1965).
10. R. Zwanzig, *Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Oxford University Press, Oxford, 2001).
11. F. Bloch, *Phys. Rev.* 105, 1206 (1957).
12. P.S. Hubbard, *Rev. Mod. Phys.* 33, 249 (1961).
13. R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume, *Statistical Physics II. Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Springer Verlag, Berlin, 1985).
14. A.G. Redfield, *IBM J. Research Develop.* 1, 19 (1957).
15. W. Pollard, A.K. Felts, R.A. Friesner, *Adv. Chem. Phys.* 93, 77 (1996).
16. R. Feynmann, *Statistical Mechanics* (Benjamin, Massachusetts, 1972).
17. R. Kubo, Y. Toyozawa, *Prog. Theor. Phys.* 13, 160 (1955).
18. Yu.E. Perlin, *Uspehi fiz. nauk* 80, 553 (1963).
19. G. Lang, E. Palladino, U. Weiss, *Chem. Phys.* 244, 111 (1999).
20. H. Grabert, P. Schramm, G.L. Ingold, *Phys. Rep.* 168, 115 (1988).
21. G. Lang, E. Palladino, U. Weiss, *Chem. Phys.* 244, 111 (1999).
22. S. Jang, M.D. Newton, *J. Phys. Chem. B* 110, 18996 (2006).
23. R.A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* 811, 265 (1985).
24. R.A. Marcus, *J.Chem.Phys.* 24, 966 (1956).
25. R.A. Marcus, *J.Chem.Phys.* 43, 679 (1965).
26. V.G. Levich, R.R. Dogonadze, *Doklady Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.Chim.* 124, 123 (1959).
27. V.G. Levich, R.R. Dogonadze, *Coll. Chem. Commun.* 26, 193 (1961).
28. M. Bixon, J. Jortner, *Adv. Chem. Phys.* 105, 35 (1999).
29. R.R. Dogonadze, A.M. Kuznetsov, M.A. Vorotyntsev, *Phys. Stat. Solidi B* 54, 125 (1972).
30. R.R. Dogonadze, A.M. Kuznetsov, M.A. Vorotyntsev, *Phys. Stat. Solidi B* 54, 425 (1972).
31. R.R. Dogonadze, E.M. Itskovich, A.M. Kuznetsov, M.A. Vorotyntsev, *J. Phys. Chem.* 79, 2827 (1975).
32. R.R. Dogonadze, A.M. Kuznetsov, M.A. Vorotyntsev, M.G. Zaqraraia, *J. Electroanal. Chem.* 75, 315 (1977).
33. N.R. Kestner, J. Logan, J. Jortner, *J. Phys. Chem.* 78, 2148 (1974).

34. J. Ulstrup, J. Jortner, J. Chem. Phys. 63, 4358 (1975).
35. J. Jortner, J. Chem. Phys. 64, 4860 (1976).
36. U. Weiss, M. Sassetti, in Activated Barrier Crossing (G. Fleming and P. Hanggi Eds., 1993).
37. P.S. Riseborough, P. Hanggi, E. Freidkin, Phys. Rev. A 32, 489 (1985).
38. D. Waxmann, J. Phys. C: Solid State Physics 18, L421 (1985).
39. U. Weiss, H. Grabert, P. Hanggi, P. Risenborough, Phys. Rev. B 35, 9535 (1987).
40. V.I. Goldanski, L.I. Trakhtenberg, V.N. Flerov, Tunneling Phenomena in Chemical Physics (Gordon and Breach, New York, 1989).
41. M.V. Basilevsky, G.V. Davidovich, S.V. Titov, A.I. Voronin, J. Chem. Phys. 125, 194513 (2006).
42. M.V. Basilevsky, G.V. Davidovich, A.I. Voronin, J. Chem. Phys. 125, 194514 (2006).
43. M.V. Basilevsky, A.V. Odionokov, S.V. Titov, J. Chem. Phys., в печати.
44. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Statisticheskaya fizika, chast' 1 (Nauka, Moskva, 1976).
45. H.M. Nussenzweig, Causality and Dispersion Relations (Academic Press, New York, 1972).
46. E.C. Titchmarsh, Introduction to the Theory of Fourier Integrals, 2-nd Ed. (Oxford University Press, London, 1948).
47. Organic Electronics (Ed. H. Klauk, Wiley-VCH, Berlin, 2006).
48. Organic Photovoltaics (Ed. C. Brabec, U. Scherf, V. Dyakonov, Wiley-VCH, Berlin, 2008).
49. Organic Semiconductors in Sensor Applications (Ed. D.A. Bernards, R.M. Owens, G.G. Malliaras, Springer, Berlin, 2008).
50. H. Bäessler, E.V. Emelianova, Adv. Polym. Sci. 223, 1 (2010).
51. V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. da Silva Filho, Y. Oliver, R. Silbey, J.-L. Brédas, Chem. Rev. 107, 926 (2007).
52. A. Troisi, Adv. Polym. Sci. 223, 259 (2010).
53. V. Rühle, A. Lukyanov, F. May, M. Schrader, T. Verhoff, J. Kirkpatrick, B. Baumeier, D. Andrienko, J. Chem. Theor. Comput. 7, 3335 (2011).

Поступила в редакцию 25 июня 2012 г.

М. В. Базилевский, А. В. Одиноков. Застосування матриці густини в теорії хімічних реакцій.

Розглядаються реакції переносу заряду (ПЗ) в конденсованій фазі із спеціальним акцентом на застосування апарату матриці густини як робочого інструменту. Стандартна теорія ПЗ в полярних рідинах (Маркус, Левич, Догонадзе, Джортнер та ін.) описана у вигляді короткого огляду. Модель твердофазних реакцій ПЗ в наближенні локальної моди, взаємодіючої з фононним спектром середовища, викладено на основі сучасного дослідження, виконаного в нашій групі.

Ключові слова: перенос заряду, фононний спектр, локальна мода, релаксація в конденсованій фазі.

M. V. Basilevsky, A. V. Odionokov. Density matrices in the theory of chemical reactions.

Charge transfer reactions in condensed phase are considered with a special emphasis on the density matrix technique invoked as a working tool. The standard theory of a CT in polar liquids (Marcus, Levich, Dogonadze, Jortner et al) is briefly sketched. The original model of a solid-phase CT reaction which applies the approximation of a single local mode interacting with the phonon spectrum of its environment is discussed based on the recent work developed in our group. We demonstrate that the convergence problems arising when the Fermi golden rule approximation is applied to treat kinetics of reacting CT systems involving local modes are safely avoided when the rate computation is systematically shifted down to the lower complex-time half-plane. Starting from this idea, the efficient algorithm of the rate calculation is elaborated.

Key words: charge transfer, phonon spectrum, local mode, relaxation in the condensed phase.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).