



论文

反转区电子转移速率的理论研究

朱莉莉^①, 南广军^{①②}, 史强^{①*}^① 北京分子科学国家实验室; 分子动态与稳态结构国家重点实验室; 中国科学院化学研究所, 北京 100190^② 哈尔滨工业大学基础与交叉科学研究院理论与模拟化学研究所, 哈尔滨 150080

*通讯作者, E-mail: qshi@iccas.ac.cn

收稿日期: 2011-04-18; 接受日期: 2011-05-05

doi: 10.1360/032011-255

摘要 利用级联方程方法研究了反转区的电子转移速率与电子态耦合常数以及溶剂弛豫时间的关系. 结果表随着电子态间耦合强度的增加, 反应速率先增加然后减小, 而随着溶剂弛豫时间的减小反应速率增加. 我们将这些结果与近似理论费米黄金规则、Landau-Zener 公式进行了比较, 由于费米金规则基于一阶微扰论, 所以只适用于耦合常数较小的情况. 而 Landau-Zener 公式假设电子在跃迁区域弹道运动, 在电子态耦合大的情况下也存在问题.

关键词电子转移速率
级联运动方程
溶剂弛豫

1 引言

电子转移过程是化学材料与生命科学等领域中广泛存在的一种重要的化学反应^[1, 2]. 电子转移的理论研究自 20 世纪 50 年代以来取得了很大进展, 不同的电子转移反应在电子耦合强度、重整能大小以及溶剂弛豫时间等重要参数上存在较大的差异, 因而适合采用不同的理论近似进行处理. 例如, 基于一阶微扰论的费米黄金规则(Fermi's Golden Rule, FGR)^[3]可以很好地处理电子态耦合强度较小的情况; 在高温和静态近似下还可以从 FGR 得到著名的 Marcus 公式^[4, 5]. 在正常反应区(normal region)如果电子耦合非常大, 反应将只涉及一个绝热电子态, 这时反应过程可采用一般的单个势能面上的化学反应理论进行描述^[6].

本文中我们研究电子转移反应仍然处于非绝热区, 即电子运动仍需考虑两个势能面上的运动的情况. 这时随着电子态耦合强度的增加费米黄金规则不再适用, 溶剂动力学效应变得重要^[7]. Zusman^[8, 9]最早提出可以引入一个反应坐标来描述溶剂自由度的动力学, 提出了一个混合的量子经典运动方程, 他

还在此基础上发展了点跃迁(point transition, 或点汇, point-sink)模型. 此后人们根据这一思路发展了诸如 Sumi-Marcus 理论^[10]等处理费米黄金规则不适用情况下的一些近似理论. 这些理论中的跃迁函数一般采用微扰论得到, 只适用于弱耦合或中等强度耦合的情况. 研究溶剂化动力学对电子转移影响的另外一条思路即采用 Landau-Zener(LZ)公式^[11, 12]来描述电子跃迁动力学. LZ 公式是处理电子跃迁的一个非微扰的公式, 但它的一个重要缺点是其中的核运动采用经典处理, 近年来赵仪等人^[13-15]采用精确的 Zhu-Nakamura 公式或者散射矩阵方法代替 LZ 公式, 取得了很好的结果.

LZ 形式的跃迁速率的另一个重要缺陷是: 它是一个一维等效的动力学, 不能很好地考虑在电子态耦合大时的溶剂对电子跃迁动力学的影响^[16]. 在文献[7]中很清楚地指出了这个问题: LZ 公式假设在势能面交叉点沿着反应坐标的运动为有固定的速度的弹道运动, 这要求反应坐标的平均自由程远大于势能面交叉的区域, 这一区域的大小通常可以由电子态耦合的大小 V 来判定. 在 V 较大的情况下溶剂化弛豫引入的涨落使弹道运动的假设不再成立, 对隧穿

速率会产生重要影响.

许多学者重新考察了 Zusman 最早提出的混合量子经典运动方程, 我们这里称为 Zusman 方程^[8, 9]. Garg 等人^[17]从路径积分方法推导了这个方程, Cukier 等人^[18]用基组展开的方法对其进行求解. Frantsuzov^[19]研究了在非绝热极限下的 Zusman 方程, 并指出关于核运动的经典近似在一些条件下会导致非物理的结果, 如违反正定性和负的速率等. 曹建树等人^[20]利用谱分析的方法, 在一般的条件下得到了类似的结果. Thoss 和王浩斌等人^[21]比较了 Zusman 方程和多组态含时 Hatree(MCTDH)数值精确结果. 针对 Zusman 方程的上述问题, 一些研究组还提出了很多改进方法^[22-25]. 最近, 我们根据混合量子-经典刘维尔方程 (MQCL) 方法指出 Zusman 方程在特定参数条件下失效的原因在于由于量子力学效应关于反应坐标的高斯-马尔科夫近似假设在一些条件下不成立, 并指出 Zusman 方程是否有效的一个判断标准是 $\hbar\beta$ ($\beta = 1/k_B T$, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是温度) 与系统特征时间的比值是否远小于 1^[26]. 之后, 我们还证明了 Zusman 方程等价于高温近似下的级联方程(hierarchical equations of motion, HEOM), 并通过自旋-玻色模型下的量子级联方程将 Zusman 方程推广到全量子的情况, 解决了 Zusman 方程的各种问题, 并与一些近似理论进行了比较, 研究了它们的适用范围^[27].

在本文中, 我们利用数值精确的量子级联方程方法计算反转区的电子转移速率. 反转区电子转移的一个重要特点是反应始终涉及两个势能面, 即不论电子态的耦合有多大, 都是一个非绝热反应. 这一特点使得很多现有的理论都不适用, 例如以前的研究发现, LZ 公式对于反转区电子转移在电子态耦合较大的情况下给出的速率随 V 的增加指数减小, 这是一个不正确的结果^[7, 16]. 在本文中我们先介绍级联方程方法和我们所采用数值算法, 然后考察一些重要参数如耦合常数的大小和溶剂弛豫时间的影响, 并与一些近似理论包括费米黄金规则和 LZ 公式进行了比较.

2 理论方法

2.1 模型哈密顿量

我们采用常用的自旋-玻色模型^[28, 29]来描述电子

转移反应, 系统总的哈密顿量可以写为

$$H_T = h_a |a\rangle\langle a| + (h_b + \Delta G^0) |b\rangle\langle b| + V(|a\rangle\langle b| + |b\rangle\langle a|) \quad (1)$$

上式中, ΔG^0 是给体和受体自由能差, V 两个电子态之间的耦合常数. h_a 和 h_b 是体系分别处在给体 $|a\rangle$ 和受体 $|b\rangle$ 时, 溶剂自由度的哈密顿量,

$$h_a = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j (p_j^2 + x_j^2) \quad (2a)$$

$$h_b = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j [p_j^2 + (x_j - c_j)^2] \quad (2b)$$

我们还假设系统在 $t = 0$ 时刻处于给体态,

$$\rho_T(0) = |a\rangle\langle a| \rho_a^{\text{eq}} \equiv |a\rangle\langle a| \rho_B^{\text{eq}} \quad (3)$$

其中 ρ_B^{eq} 定义为 $\rho_B^{\text{eq}} = \rho_a^{\text{eq}} = e^{-\beta h_a} / \text{tr}_B(e^{-\beta h_a})$. 利用泡利矩阵的定义, $\sigma_x = |a\rangle\langle b| + |b\rangle\langle a|$, $\sigma_z = -|a\rangle\langle a| + |b\rangle\langle b|$. 总的哈密顿量可以写为

$$H = V \sigma_x + \frac{1}{2} [\Delta G^0 + \lambda - F_B] (1 - \sigma_z) \quad (4)$$

其中, $F_B = \sum_j \omega_j c_j x_j$ 是环境谐振子的一个集体坐标, 它也是电子转移反应的反应坐标. 环境谐振子的效应可以通过其谱密度 $J(\omega)$ 来描述:

$$J(\omega > 0) = \frac{\pi}{2} \sum_j \omega_j^2 c_j^2 \delta(\omega - \omega_j) \quad (5)$$

λ 是溶剂的重整能:

$$\lambda = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j c_j^2 = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\omega \frac{J(\omega)}{\omega} \quad (6)$$

F_B 的关联函数可以由涨落-耗散定理求得(这里已假设 $J(-\omega) = -J(\omega)$):

$$C(t) \equiv \langle F_B(t) F_B(0) \rangle_B = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^\infty d\omega \frac{e^{-i\omega t} J(\omega)}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (7)$$

在本工作中我们考 Debye 型的谱密度

$$J(\omega) = \frac{2\lambda\gamma\omega}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (8)$$

此时关联函数 $C(t)$ 可以写为一系列指数函数求和的形式:

$$C(t > 0) = c_0 e^{-\gamma t} + \sum_{k=1}^\infty c_k e^{-\gamma_k t} \quad (9)$$

其中

$$c_0 = \lambda\gamma[\cot(\beta\gamma/2) - i] \quad (10)$$

$\gamma_{k>1} = 2k\pi/\beta$ 是 Matsubara 频率,

$$c_k = \frac{8k\pi\lambda\gamma}{(2k\pi)^2 - (\beta\gamma)^2}, \quad k \geq 1 \quad (11)$$

上面的展开式采用的是所谓的 Matsubara 展开. 我们以前的研究表明, 在温度比较高的时候, 级联方程方法采用 Matsubara 展开收敛较快, 是一个较为有效的算法. Matsubara 展开的缺点是在温度较低的情况收敛很慢, 徐瑞雪和严以京等人^[30, 31]发展了新的玻尔兹曼因子的展开方法来提高计算效率.

2.2 级联方程方法

级联方程方法(hierarchical equations of motion, HEOM)^[32-37]是近年来发展起来的计算量子体系约化动力学的方法, 它突破了以往约化量子动力学的微扰论近似和马尔科夫近似. 最近这一方法在振动二维光谱^[38, 39]、电子转移^[27, 40, 41]、质子转移^[42]、聚集体光谱^[43-45]领域得到了广泛的应用. 级联方程方法可以由路径积分方法^[32-36], 或者量子随机刘维尔方程(stochastic Liouville equation)方法^[46-48]推导得到. 在级联方程方法中为了求得系统的约化密度算符 $\rho \equiv \rho_0$ 引入了一系列的辅助密度算符 $\rho_{n \neq 0}$ (auxiliary density operators, ADOs). 当环境的关联函数写为指数函数求和的形式(9)时, 准确的级联方程形式为^[34-37, 49],

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_n = & -(i\mathbf{L} + \sum_k n_k \gamma_k) \rho_n - i[Q, \sum_k \rho_{n_k}] \\ & - i \sum_{k=0}^{\infty} n_k (c_k Q \rho_{n_k} - c_k^* \rho_{n_k} Q) \end{aligned} \quad (12)$$

在以上方程中, $\mathbf{L}\hat{O} = [H, \hat{O}]$,

$$Q = |b\rangle\langle b| = \frac{1}{2}(1 - \sigma_z) \quad (13)$$

辅助密度算符的脚标为 $\mathbf{n} = \{n_k \geq 0; k = 0, \dots, K\}$. 标号 $\mathbf{n}_k^\pm$ 与 $\mathbf{n}$ 的差别仅在于对应式 k 的阶数从 n_k 变为 $n_k \pm 1$.

以上形式的级联方程是一组无限多个密度算符相互耦合的微分方程, 为了进行数值计算, 需要在两个维度上进行截断: 一是所选取的 Matsubara 频率的数目, 我们用 K 来标记; 另外一个即级联方程的层数 $L = \sum_{k=0}^K n_k$. 对于 K 空间的截断我们采用的 Ishizaki 和 Tanimura^[34, 35]提出的近似截断方法, 其基本假设

对于 $k > K$ 的 Matsubara 频率可以做马尔科夫近似

$$\gamma_k e^{-\gamma_k t} \cong \delta(t), \quad (k > K) \quad (14)$$

这时得到的级联方程的形式为

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_n = & -(i\mathbf{L} + \delta\mathbf{R} + \sum_k n_k \gamma_k) \rho_n - i[Q, \sum_k \rho_{n_k}] \\ & - i \sum_{k=0}^K n_k (c_k Q \rho_{n_k} - c_k^* \rho_{n_k} Q) \end{aligned} \quad (15)$$

其中, $\delta\mathbf{R}\hat{O} = \Delta_K[Q, [Q, \hat{O}]]$, $\Delta_K = 2\lambda k_B T / \gamma - \sum_{k=0}^K c_k / \gamma_k$.

我们以前的研究表明, 式(15)给出的级联方程相当于在一个非归一化的基组上做展开. 在此我们重新定义了归一化基组上展开的级联方程,

$$\hat{\rho}_J^n = \left(n! \prod_k j_k! \right)^{-\frac{1}{2}} |c_0|^{-\frac{n}{2}} \prod_k |c_k|^{-\frac{j_k}{2}} \hat{\rho}_J^n \quad (16)$$

归一化后的级联方程结合动态的过滤算法可以极大的提高计算效率, 因而可以应用到复杂问题的计算中^[37].

2.3 费米黄金规则

在两个电子态间耦合较小的情况下, 可以用透热态表象下的费米黄金规则来计算电子转移速率, 此时跃迁的速率要远小于溶剂的弛豫时间^[7].

$$k^{\text{FGR}} = \frac{2V^2}{\hbar^2} \int_0^\infty dt \left\langle \exp\left(\frac{ih_a t}{\hbar}\right) V^* \exp\left(-\frac{ih_b t}{\hbar}\right) V \right\rangle_{h_a} \quad (17)$$

h_a 和 h_b 为透热电子态的哈密顿量, V 为电子耦合常数, 求平均在初始态上进行. 将关联函数的具体形式带入式(17)得到反应速率的形式如下:

$$\begin{aligned} k^{\text{FGR}} = & 2V^2 \text{Re} \int_0^\infty dt e^{-i\Delta G^0 t} \exp\left[-\int_0^\infty d\omega \frac{J(\omega)}{\pi \omega^2} \right. \\ & \left. \times \{\coth(\beta\omega/2)[1 - \cos(\omega t)] - i \sin(\omega t)\} \right] \end{aligned} \quad (18)$$

其中 ΔG^0 为两个态间的自由能差, $J(\omega)$ 为 Debye 谱密度.

2.4 Landau-Zener 公式

Landau-Zener(LZ)公式用于计算两个一维势能面间的非绝热跃迁几率^[11, 12]. 在电子转移反应的研究中应用 LZ 公式时^[7, 50], 一般取两个一维等效势能面描述给体和受体态, 它们的形式取为:

$$W_a(X) = \frac{1}{2\lambda} X^2 - X \quad (19a)$$

$$W_b(X) = \frac{1}{2\lambda} X^2 + X + \Delta G^0 \quad (19b)$$

上式中, X 是反应坐标, λ 为重整能, ΔG^0 为两个态间的自由能差. 假定反应坐标以速度 v 运动, 那么 LZ 公式给出的跃迁几率为

$$P_{LZ} = 1 - \exp\left\{-\frac{2\pi V_{12}^2}{\hbar|v\Delta F|}\right\} \quad (20)$$

v 为反应坐标的运动速率, $\Delta F = (\partial/\partial X) W_b(X) - (\partial/\partial X) W_a(X)$ 是交叉点处两个势能面的斜率之差, V 为两个电子态之间的耦合.

在非绝热过渡态理论(NTST)^[50]的假定下, LZ 公式(20)可以用来计算电子转移过程的反应速率常数.

$$k_{LZ} = \int_0^\infty dv v P_{LZ}(v) P(X_{tr}, v) \quad (21)$$

X_{tr} 为交叉点处的反应坐标, v 为反应坐标在交叉点处速度 $v = \dot{X}_{tr}(t)|_{X_{tr}}$, $P(X_{tr}, v)$ 是以速率 v 到达构象 X_{tr} 时的 Boltzmann 概率密度分布函数, 假设速率符合高斯分布, 那么

$$P(X_{tr}, v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle v^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{v^2}{2\langle v^2 \rangle}\right) \frac{\exp(-\beta E_a)}{Z_d} \quad (22)$$

E_a 为活化能垒 $E_a = (\Delta G^0 + \lambda)^2 / 4\lambda$. $\langle v^2 \rangle$ 为速率方差, Z_d 为体态的配分函数,

$$Z_d = \int_{X_{tr}}^\infty dX \exp\{-\beta[W_a(X) - W_b(X)]\} \quad (23)$$

上式基于这样三个基本假设: (1)核运动遵循经典力学, 即忽略核的隧穿, 跃迁只发生在交叉点处; (2)溶剂的热力学弛豫速率远大于反应速率; (3)在单个跃迁过程发生的时间尺度内, 体系与溶剂间的动力学相互作用可被忽略, 各个跃迁过程之间也相互独立^[50]. 在非绝热极限下, 即 V 较小时, 可以通过对式(21)中 P_{LZ} 的泰勒展开, 得到 Marcus 公式. 在考虑到电子多次穿越交叉点的情况下, 对于反转区的反应需要用 $P_{LZ}(v)[1 - P_{LZ}(v)]$ 代替式(21)中的 $P_{LZ}(v)$; 对于正常区则要用 $P_{LZ}(v)[1 + P_{LZ}(v)]$ 代替 $P_{LZ}(v)$ ^[7].

3 计算结果

我们将级联方程方法应用于反转区电子转移的

速率计算中. 图 1 给出了从级联方程得到的电子在给体态上的布居 $P_d(t)$ 随时间变化的曲线, 计算所取的参数为 $\beta = 1$, 其他参数如图注所示. 由简单两态反应速率的描述,

$$\dot{P}_d(t) = -k_f P_d(t) + k_b P_a(t) \quad (24a)$$

$$\dot{P}_a(t) = k_f P_d(t) - k_b P_a(t) \quad (24b)$$

$P_a(t)$ 为受体态的布居, k_f 和 k_b 分别为正向和反向电子转移速率, 我们可以拟合出电子转移速率 k , k 为正向和反向电子转移速率之和.

我们首先计算了在不同的溶剂化弛豫时间下电子转移速率随耦合常数的变化关系, 结果如图 2 所示: 随着电子耦合强度 V 的增加, 电子转移速率先增大后减小. 从费米黄金规则可以得知, 电子态耦合小的时候电子转移速率应该和耦合常数 V 的平方成正比. 而

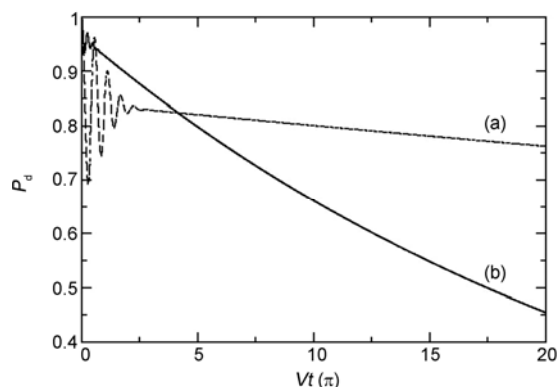


图 1 级联方程计算得到的给体态布居随时间的变化. 各曲线的参数: (a) $\gamma = 0.2$, $V = 10.0$, $\lambda = 10.0$, $\Delta G^0 = -40.0$; (b) $\gamma = 2.0$, $V = 4.0$, $\lambda = 10.0$, $\Delta G^0 = -40.0$

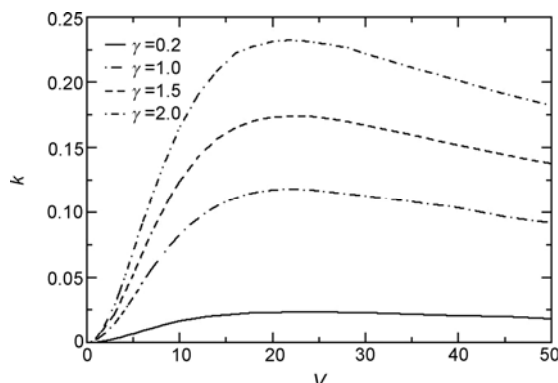


图 2 不同的溶剂化弛豫时间下电子转移速率随耦合常数的变化. 重整能和自由能差分别为 $\lambda = 10.0$, $\Delta G^0 = -40.0$

当电子耦合常数很大的时候, 我们可以将反应视为两个绝热势能面之间的非绝热跃迁, 这时反应速率随着两个势能面距离的增加会变慢. 图 3 给出了在不同电子态耦合大小时两个绝热势能面的形式, 对应于上面所说的两种情况.

计算结果还表明随着溶剂弛豫时间的减小, 电子转移速率变大. 这是因为所考虑的参数中, 由于自由能差较大, 存在比较明显的量子力学隧穿效应. 随着电子弛豫时间 $1/\gamma$ 的减小, 量子效应更加明显.

我们进一步将级联方程的计算结果和两种近似理论进行了比较, 和费米黄金规则比较的结果在图 4 中给出. 费米黄金规则在耦合大的情况下不成立是大家所熟知的. 从图中可以看出在 $V=2 \sim 5$ 的时候开始偏离正确结果. 我们还研究了温度对于电子转移速率的影响, 所选取的电子耦合强度 V 为 1.5 和 10.0, 从图 5(a) 中可以看到, 在 $V=1.5$ 时, 转移速度

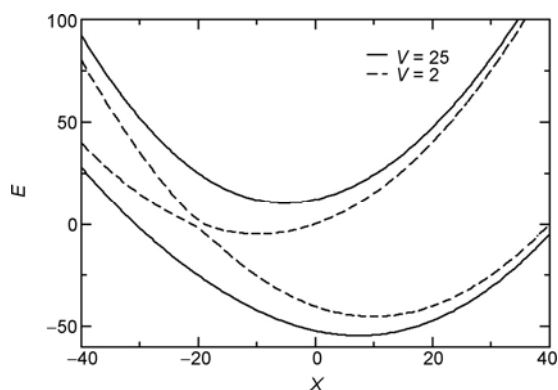


图 3 在弱耦合($V=2$)和强耦合($V=25$)条件下的绝热势能面. 重整能和自由能差分别为 $\lambda=10.0$, $\Delta G^0=-40.0$

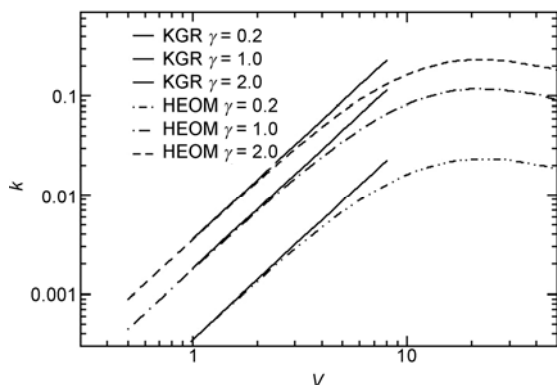


图 4 级联方程方法和费米金规则计算所得速率常数的比较. 重整能和自由能差分别为 $\lambda=10.0$, $\Delta G^0=-40.0$

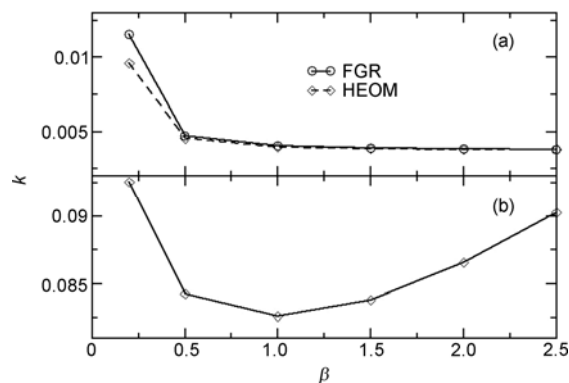


图 5 温度对电子转移速率的影响. 其中(a) $\gamma=1.0$, $\lambda=10.0$, $\Delta G^0=-40.0$, $V=1.5$; (b) $\gamma=1.0$, $\lambda=10.0$, $\Delta G^0=-40.0$, $V=10.0$

随温度减小, 呈下降的趋势, 这与大部分理论计算结果是一致的. 随着温度逐渐减小时, 体系的遂穿效应会不断加强, 所以 $\beta(1/k_B T)$ 在从 1 到 2.5 时, 速率基本维持不变. 这与 FGR 的结果也是一致的. 而在 $V=10.0$ 时, 转移速率首先随温度降低而下降, 然后随温度的进一步降低反而升高, 导致速率有一个极小值. 这与 $V=1.5$ 有明显的不同, 我们初步认为是温度的降低导致退相干现象减弱从而使速率增加, 但是其具体的机理还有待进一步的研究.

Landau-Zener 公式的计算结果在图 6 中给出. 由于我们所采用的谱密度为 Debye 谱密度, 这对于直接应用式(21)有一个重要的限制, 即计算速度平方平均值不收敛. 为此, 我们采用将 Debye 谱密度离散化的方法^[51], 直接用分立的模式代替连续的谱密度. 图

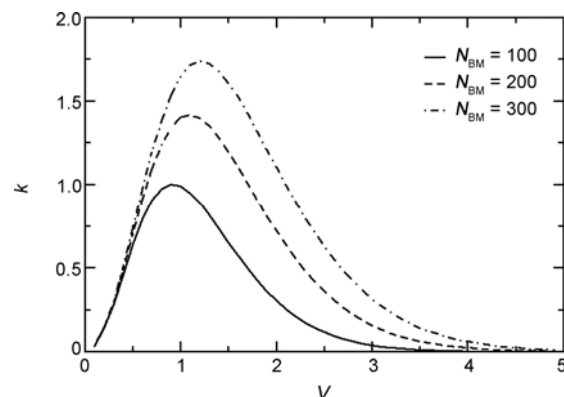


图 6 用 Landau-Zener 公式得到的相对反应速率常数(所有速率按照 $N_{BM}=100$ 时速率的最大值归一化). 计算参数为 $\gamma=0.2$, $\lambda=10.0$, $\Delta G^0=-40.0$

中 N_{BM} 表示离散 Debye 谱密度所需的环境模式的个数. 但是这种处理方法仍然没有从根本上解决问题: 从 LZ 公式计算得到的速率随着所选取的分立模式的个数不同而不同, 所幸的是, 对于不同的环境模式数目, 电子转移速率与 V 的关系是定性一致的, 可以与级联方程得到的准确结果中的速率-耦合关系进行比较. 同时, 由于这个体系中量子隧穿效应比较明显, 而 LZ 公式采用经典方式处理反应坐标的运动, 所以给出的跃迁速率偏小, 因此我们采用了相对速率进行比较. 由于以上两方面的限制, LZ 公式与精确结果的对比就限制在定性分析上, 可以看出, 随着 V 的增大, LZ 公式给出的速率随 V 的衰减远远快于准确结果. 原因在于, LZ 公式给出的跃迁速率在耦合大的时候随 V 增加而指数减小, 而在实际情况中由于存在溶剂的耗散和涨落, 这些因素会极大地影响速率, 使得速率随 V 增加急速变小的趋势变得稍加缓慢. 这与文献中的分析也是吻合的^[7, 16]. 此外 LZ 公式由于采用一维等效运动描述电子跃迁动力学, 也不能很好地描述电子转移速率随溶剂弛豫时间的变化.

还有一些其他的近似理论可以用来处理反转区大耦合条件下存在溶剂弛豫效应的电子转移过程, 例如 Frantsuzov 等人^[7, 16]在耦合大的时候将电子转移速率处理为绝热本征态之间由非绝热耦合造成的的

跃迁, 对非绝热耦合做微扰处理, 在一定条件下得到对 LZ 公式的修正. 由于在 Debye 谱密度下, 存在与 LZ 公式同样的问题, 因此本文中并没有与这些方法做进一步的比较.

4 结论

我们利用数值精确的量子级联方程方法计算反转区的电子转移速率. 考察了一些重要参数如耦合常数的大小和溶剂弛豫时间的影响. 反转区电子转移的特点是反应总是非绝热的, 即总需要涉及两个势能面. 目前尚没有很好的理论来处理反转区大耦合条件下的电子转移反应: 此时费米黄金规则不再适用已经为大家广泛认同了; 常用的 LZ 公式则由于假设反应坐标在反应区域做弹道运动, 此时也不能给出准确的结果(速率随 V 的增加下降太快). 实际上 LZ 公式还有一个问题就是不能很好地考虑核隧穿的现象. 所以进一步的理论和计算研究还是很有必要的. 由于 Debye 谱密度的限制, 本文与 LZ 公式的比较还是定性的, 我们进一步的工作是选用合适的谱密度进行精确求解, 并将计算结果与上述近似方法以及最近发展的一些近似计算方法进行比较, 以探讨这些方法的适用性.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(20873157)和中国科学院的支持, 特此致谢.

参考文献

- Marcus RA. Electron-transfer reactions in chemistry-theory and experiment. *Rev Mod Phys*, 1993, 65: 599–610
- Jortner J, Bixon M. *Electron Transfer from Isolated Molecules to Biomolecules*. New York: Wiley, 1999. 36–50
- Mayand V, Kühn O. *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. 321–324
- Marcus RA. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. *J Chem Phys*, 1956, 24: 966–978
- Marcus RA, Sutin N. Electron transfer in chemistry and biology. *Biochim Biophys Acta*, 1985, 811: 265–322
- Hänggi P, Talkner P, Borkovec M. Reaction-rate theory—50 Years after Karmers. *Rev Mod Phys*, 1990, 62: 251–341
- Barzykin AV, Frantsuzov PA, Seki K, Tachiya M. Solvent effects in nonadiabatic electron-transfer reactions: Theoretical aspects. *Adv Chem Phys*, 2002, 123: 511–616
- Zusman LD. Outer-sphere electron-transfer in polar-solvents. *Chem Phys*, 1980, 49: 295–304
- Zusman LD. The theory of transitions between electronic states: Application to radiationless transitions in polar solvents. *Chem Phys*, 1983, 80: 29–43
- Sumi H, Marcus RA. Dynamic effects in electron-transfer reactions. *J Chem Phys*, 1986, 84: 4894–4814
- Landau L. Zur Theorie der Energieübertragung. II. *Physik Z Sow*, 1932, 2: 46–51
- Zener C. Non-adiabatic crossing of energy levels. *Proc R Soc London Ser A*, 1932, 137: 696–702
- Zhao Y, Milnikov G, Nakamura H. Evaluation of canonical and microcanonical nonadiabatic reaction rate constants by using Zhu-Nakamura formulas. *J Chem Phys*, 2004, 121: 8854–8860

- 14 Zhao Y, Li X, Zheng ZL, Liang WZ. Semiclassical calculation of nonadiabatic thermal rate constants: Application to condensed phase reactions. *J Chem Phys*, 2006, 124: 114508
- 15 Zhu WJ, Zhao Y. Quantum effects of intramolecular high-frequency vibrational modes on diffusion-controlled electron transfer rate: From the weak to strong electronic coupling regions. *J Chem Phys*, 2007, 126: 184105
- 16 Frantsuzov P, Fischer SF, Zharikov A. Stochastic effects on nonadiabatic transitions. *Chem Phys*, 1999, 241: 95–107
- 17 Garg A, Onuchic JN, Ambegaokar V. Effects of friction on electron transfer in biomolecules. *J Chem Phys*, 1985, 83: 4491–4503
- 18 Yang DY, Cukier RI. The transition from nonadiabatic to solvent controlled adiabatic electron transfer: Solvent dynamical effects in the inverted regime. *J Chem Phys*, 1989, 91: 281–292
- 19 Frantsuzov PA. Quantum consideration of electron transfer solvent control. *J Chem Phys*, 1999, 111: 2075–2085
- 20 Jung Y, Cao J. Spectral analysis of electron transfer kinetics. II. *J Chem Phys*, 117: 3822–3836
- 21 Thoss M, Wang H, Miller WH. Generalized forward-backward initial value representation for the calculation of correlation functions in complex systems. *J Chem Phys*, 2001, 114: 9220–9235
- 22 Zhang ML, Zhang SS, Pollak E. Theory of electron transfer in the presence of dissipation. *J Chem Phys*, 2003, 119: 11864–11877
- 23 Zhang ML, Zhang SS, Pollak E. Low temperature extension of the generalized Zusman phase space equations for electron transfer. *J Chem Phys*, 2004, 120: 9630–9637
- 24 Ankerhold J, Lehle H. Low temperature electron transfer in strongly condensed phase. *J Chem Phys*, 2004, 120: 1436–1449
- 25 Dodin DV. Problems of coherent description of electron transfer reactions. *Chem Phys*, 2006, 325: 257–264
- 26 Shi Q, Geva E. A self-consistent treatment of electron transfer in the limit of strong friction via the mixed quantum classical Liouville method. *J Chem Phys*, 2008, 131: 034511
- 27 Shi Q, Chen LP, Nan GJ, Xu RX, Yan YJ. Electron transfer dynamics: Zusman equation versus exact theory. *J Chem Phys*, 2009, 130: 164518
- 28 Leggett AJ, Chakravarty S, Dorsey AT, Fisher M, Garg A, Zwerger W. Dynamics of the dissipative 2-state system. *Rev Mod Phys*, 1987, 59: 1–85
- 29 Weiss U. *Quantum Dissipative Systems*. 2nd ed. London: World Scientific, 1999. 61–62
- 30 Xu J, Xu RX, Luo M, Yan YJ. Hierarchical theory of quantum dissipation: Partial fraction decomposition scheme. *Chem Phys*, 2010, 370: 109–114
- 31 Hu J, Xu RX, Yan YJ. Communication: Padé spectrum decomposition of Fermi function and Bose function. *J Chem Phys*, 2010, 133: 101106
- 32 Tanimura Y, Kubo RK. Time evolution of a quantum system in contact with a nearly Gaussian-Markovian noise bath. *J Phys Soc Jpn*, 1989, 58: 101–114
- 33 Tanimura Y, Mukamel S. Optical Stark spectroscopy of a Brownian oscillator in intense fields. *J Phys Soc Jpn*, 1994, 63: 66–77
- 34 Ishizaki A, Tanimura Y. Quantum dynamics of system strongly coupled to low-temperature colored noise bath: Reduced hierarchy equations approach. *J Phys Soc Jpn*, 2005, 74: 3131–3134
- 35 Tanimura Y. Stochastic Liouville, Langevin, Fokker-Planck, and master equation approaches to quantum dissipative systems. *J Phys Soc Jpn*, 2006, 75: 082001
- 36 Xu RX, Chen Y, Cui P, Ke HW, Yan YJ. The quantum salvation, adiabatic versus nonadiabatic, and Markovian versus non-markovian nature of electron-transfer rate processes. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 9618–9626
- 37 Shi Q, Chen LP, Nan GJ, Xu RX, Yan YJ. Efficient hierarchical Liouville space propagator to quantum dissipative dynamics. *J Chem Phys*, 2009, 130: 084105
- 38 Kato T, Tanimura Y. Two-dimensional Raman and infrared vibrational spectroscopy for a harmonic oscillator system nonlinearly coupled with a colored noise bath. *J Chem Phys*, 2004, 120: 260–271
- 39 Ishizaki A, Tanimura Y. Dynamics of a multimode system coupled to multiple heat baths probed by two-dimensional infrared spectroscopy. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 9269–9276
- 40 Tanaka M, Tanimura Y. Multistate electron transfer dynamics in the condensed phase: Exact calculations from the reduced hierarchy equations of motion approach. *J Chem Phys*, 2010, 132: 214502
- 41 Wang D, Chen LP, Zheng RH, Wang LJ, Shi Q. Communications: A nonperturbative quantum master equation approach to charge carrier transport in organic molecular crystals. *J Chem Phys*, 2010, 132: 081101
- 42 Chen LP, Shi Q. Quantum rate dynamics for proton transfer reactions in condensed phase: The exact hierarchical equations of motion approach. *J Chem Phys*, 2009, 130: 134505

- 43 Chen LP, Zheng RH, Shi Q, Yan YJ. Optical line shape of molecular aggregates: Hierarchical equations of motion method. *J Chem Phys*, 2009, 131: 094502
- 44 Chen LP, Zheng RH, Shi Q, Yan YJ. Two-dimensional electronic spectra from the hierarchical equations of motion method: Application to model dimers. *J Chem Phys*, 2010, 132: 024505
- 45 Dijkstra AG, Tanimura Y. Non-Markovian entanglement dynamics in the presence of system-bath coherence. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 250401
- 46 Yan Y, Yang F, Liu Y, Shao J. Hierarchical approach based on stochastic decoupling to dissipative systems. *Chem Phys Lett*, 2004, 395: 216–221
- 47 Zhou Y, Shao J. Solving the spin-boson model of strong dissipation with flexible random-deterministic scheme. *J Chem Phys*, 2008, 128: 034106
- 48 Schröder M, Kleinekathöfer U, Schreiber M. Calculation of absorption spectra for light-harvesting systems using non-Markovian approaches as well as modified Redfield theory. *J Chem Phys*, 2006, 124: 084903
- 49 Ishizaki A, Tanimura Y. Nonperturbative non-Markovian quantum master equation: Validity and limitation to calculate nonlinear response functions. *Chem Phys*, 2008, 347: 185–193
- 50 Nitzan A. *Chemical Dynamics in Condensed Phases*. New York: Oxford University Press, 2006. 555–558
- 51 Craig IR, Thoss M, Wang HB. Proton transfer reactions in model condensed-phase environments: Accurate quantum dynamics using the multilayer multiconfiguration time-dependent Hartree approach. *J Chem Phys*, 2007, 127: 144503

Theoretical study of electron transfer rates in the inverted region

ZHU LiLi¹, NAN GuangJun^{1,2} & SHI Qiang¹

1 Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS); State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species; Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

2 Institute of Theoretical and Simulation Chemistry, Academy of Fundamental and Interdisciplinary Sciences, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China

Abstract: We apply the hierarchical equations of motion (HEOM) approach to study the electron transfer (ET) rates in the inverted region. The relation of ET rates with electron coupling strength and the solvent relaxation time is investigated. It is found that with the increase of the electronic coupling, the ET rate first increases then decreases. The ET rate also increases with the decrease of the solvent relaxation time. Comparison to the approximate theories based on Fermi's golden rule and Landau-Zener theory shows that: the FGR based on first order perturbation is only valid at small couplings, and the Landau-Zener theory is also not valid at large electronic coupling due to the assumption of ballistic motion of the reaction coordinate.

Keywords: electron transfer rate, hierarchical equations of motion, solvent relaxation