

УДК 519.63

doi 10.26089/NumMet.v18r325

## К ОБОСНОВАНИЮ РЕКРОССИНГ-АЛГОРИТМОВ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МНОГОКАНАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ВЫРОЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ АКЦЕПТОРА

С. В. Феськов<sup>1</sup>

Рассмотрена задача о многоканальном переносе электрона с донорного фрагмента молекулярной системы в набор вырожденных состояний акцептора в модели Зусмана–Биксона–Йортнера. Получено выражение для вероятности перехода в каждое из акцепторных состояний из дельта-локализованного состояния на доноре с использованием метода функций Грина. Проанализирована корректность двух алгоритмов рекроссинг-моделирования путем сравнения ожидаемых частот перехода броуновской частицы в различные состояния продукта с рассчитанными значениями вероятностей. Проведено тестирование расчетных схем с использованием программного пакета QM2L.

**Ключевые слова:** броуновское моделирование, рекроссинг-алгоритм, перенос электрона, донорно-акцепторные системы, неравновесные фотореакции.

**1. Введение.** Перенос электрона (ПЭ) от донорного к акцепторному фрагменту в молекулярной системе традиционно описывается как квантовый переход между электронно-колебательными состояниями реагентов и продуктов [1, 2]. В системах со слабой донорно-акцепторной связью переходы со смещением электронной плотности носят резонансный характер, т.е. возможны только в конфигурациях, когда энергия системы “реагенты+растворитель” в донорном и акцепторном состояниях равны. Компактное описание химических реакций такого рода дает модель Зусмана–Биксона–Йортнера [3, 4], которая учитывает реорганизацию низкочастотных ядерных степеней свободы реагентов и растворителя, а также резонансные электронные переходы и внутримолекулярное колебательное возбуждение системы. Модель использует приближение линейного взаимодействия переносимого электрона со средой, а сам растворитель при этом характеризуется лишь функцией диэлектрической релаксации, в общем случае многомодовой. Такой подход позволяет упростить описание, уйдя от затратного (с вычислительной точки зрения) моделирования взаимодействий между донорно-акцепторной системой и растворителем.

В модели Зусмана–Биксона–Йортнера химическая реакция описывается системой уравнений диффузионного типа, определяющих динамику распределения частиц в состояниях с различной локализацией электрона. Размерность конфигурационного пространства здесь связана с количеством релаксационных мод среды, а число уравнений может достигать десятков и сотен тысяч [5–8]. Особенностью модели является наличие в уравнениях большого числа дельта-локализованных слагаемых, описывающих резонансные электронные переходы. Это затрудняет использование сеточных подходов и методов, основанных на случайных блужданиях по фиксированным пространственным решеткам. В случаях, когда весомый вклад в энергию реорганизации вносят высокочастотные внутримолекулярные колебания, реакционные области оказываются рассредоточенными по значительной части конфигурационного пространства.

Наиболее эффективными для численных расчетов в рамках модели Зусмана–Биксона–Йортнера оказываются схемы, основанные на семействе рекроссинг-алгоритмов метода броуновского моделирования (РАМБМ) [9–13]. Эти алгоритмы обладают низким (линейным) порядком сложности относительно числа релаксационных мод среды, что позволяет применять их в конфигурационных пространствах большой размерности.

Стандартные расчетные схемы РАМБМ сформулированы в терминах вероятностей перехода броуновской частицы с одной поверхности свободной энергии (ПСЭ) на другую в моменты рекроссинга линии пересечения двух ПСЭ [12]. Однако в моделях с несколькими квантовыми внутримолекулярными модами возможна ситуация, когда два и более колебательных состояния акцептора имеют одинаковые значения свободной энергии, т.е. вырождены. В такой ситуации, независимо от шага по времени, расчет рано или поздно столкнется с  $N$ -кратным рекроссингом, т.е. с прохождением траектории одновременно над  $N$  линиями пересечения ПСЭ ( $N = 2, 3, \dots$ ). В настоящей статье рассматриваются обобщения вычислительных схем РАМБМ, позволяющие учесть перенос электрона в вырожденные состояния продуктов.

<sup>1</sup> Волгоградский государственный университет, Институт математики и информационных технологий, Университетский проспект, 100, 400062, Волгоград; профессор, e-mail: serguei.feskov@volsu.ru

**2. Вероятности электронных переходов в вырожденные состояния акцептора.** Многоканальный ПЭ в модели Зусмана–Биксона–Йортнера описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial t} = \hat{L}_D \rho_0 - \sum_{n=1}^N \frac{2\pi V_n^2}{\hbar} \delta(q - q_n^\dagger) (\rho_0 - \rho_n), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho_n}{\partial t} = \hat{L}_A \rho_n + \frac{2\pi V_n^2}{\hbar} \delta(q - q_n^\dagger) (\rho_0 - \rho_n), \quad (n = \overline{1, N}). \quad (2)$$

Здесь  $q$  — поляризационная координата растворителя (координата Маркуса [1]);  $\rho_0 = \rho_0(q, t)$  — плотность частиц в донорном состоянии  $|D, 0\rangle$  молекулярной системы;  $\rho_n = \rho_n(q, t)$  — плотность частиц на  $n$ -м колебательном подуровне акцепторного состояния  $|A, n\rangle$  ( $n = 1, \dots, N$ );  $V_n$  и  $q_n^\dagger$  — энергия связи и координата точки пересечения адиабатических термов квантовых состояний  $|D, 0\rangle$  и  $|A, n\rangle$ . Операторы  $\hat{L}_D$  и  $\hat{L}_A$  в уравнениях (1) и (2) описывают релаксацию молекулярной системы к термодинамическому равновесию на донорной и акцепторной ПСЭ  $U_D(q)$  и  $U_A(q)$  соответственно. В общем случае эти операторы имеют вид

$$\hat{L}_k = D_q \frac{\partial}{\partial q} \exp\left(-\frac{U_k(q)}{k_B T}\right) \frac{\partial}{\partial q} \exp\left(\frac{U_k(q)}{k_B T}\right), \quad k = D, A,$$

где  $D_q$  — коэффициент диффузии вдоль маркусовой координаты  $q$  и  $T$  — температура среды.

Используем далее стандартное представление поверхностной свободной энергии донорного и акцепторного состояний  $U_D$  и  $U_A$  в форме парабол, смещенных на  $2\lambda_s$  по горизонтали ( $\lambda_s$  — энергия реорганизации растворителя) и на величину свободной энергии электронного переноса по вертикали [1]:

$$U_D(q) = \frac{q^2}{4\lambda_s}, \quad U_A^{(n)}(q) = \frac{(q - 2\lambda_s)^2}{4\lambda_s} + \Delta G_{el} + \Delta \tilde{G}_n. \quad (3)$$

Здесь  $\Delta \tilde{G}_n = \sum n_i \hbar \Omega_i$  — энергия внутримолекулярных колебаний,  $\Omega_i$  — частоты внутримолекулярных мод. Для параболических ПСЭ (3) координаты точек пересечения  $q_n^\dagger$  вычисляются из соотношения  $q_n^\dagger = \lambda_s + \Delta G_{el} + \Delta \tilde{G}_n$ , а операторы  $\hat{L}_D$  и  $\hat{L}_A$  принимают вид

$$\hat{L}_D = \frac{1}{\tau_L} \left( 1 + q \frac{\partial}{\partial q} + 2\lambda_s k_B T \frac{\partial^2}{\partial q^2} \right),$$

$$\hat{L}_A = \frac{1}{\tau_L} \left( 1 + (q - 2\lambda_s) \frac{\partial}{\partial q} + 2\lambda_s k_B T \frac{\partial^2}{\partial q^2} \right).$$

Смоделируем в дальнейшем параллельный перенос электрона из состояния  $|D, 0\rangle$  в вырожденные состояния  $|A, n\rangle$ , положив величину  $\Delta \tilde{G}_n$  одинаковой для всех  $n$ . Такое вырождение возможно в ситуации, когда частоты внутримолекулярных колебаний  $\Omega_i$  имеют кратные значения. Точки пересечения  $q_n^\dagger$  донорной и части акцепторных ПСЭ в этом случае сходятся в одну с координатой  $q^\dagger = \lambda_s + \Delta G$ , где  $\Delta G = \Delta G_{el} + \Delta \tilde{G}_n$ . Рассчитаем динамику электронных переходов в этой модели, принимая во внимание их локальную необратимость в течение одного шага по времени, заложенную в схеме РАМБМ [12]. Получаем систему уравнений

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial t} = \hat{L}_D \rho_0 - \sum_{n=1}^N K_n(q, t) \delta(q - q_n^\dagger), \quad \frac{\partial \rho_n}{\partial t} = \hat{L}_A \rho_n + K_n(q, t) \delta(q - q_n^\dagger), \quad (4)$$

где мы ввели обозначение  $K_n(q, t) = (2\pi V_n^2 / \hbar) \rho_0(q, t) = C_n \rho_0(q, t)$ .

Найдем решение уравнений (4), когда в начальный момент времени изображающая частица расположена на донорном терме в точке  $q_0$  (рис. 1). Это соответствует начальному условию  $\rho_0(q, 0) = \delta(q - q_0)$ ,

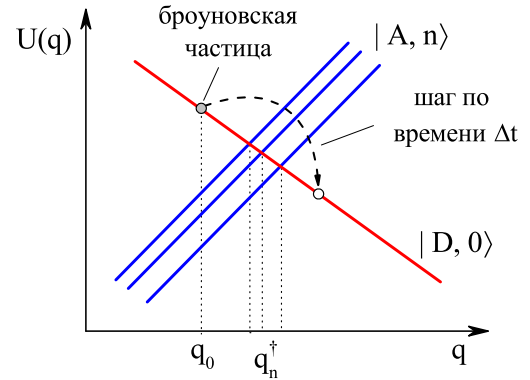


Рис. 1. Диабатические поверхности свободной энергии донорного (красный) и акцепторных (синий) состояний молекулярной системы в окрестности точек пересечения  $q_n^\dagger$ . Стрелкой показано перемещение броуновской частицы на шаге  $\Delta t$ , ведущее к множественному рекурсингу

$\rho_n(q, 0) = 0$ . Представим искомое решение в виде

$$\rho_0(q, t) = G_D(q, t|q_0) - \int_0^t K_\Sigma(q^\dagger, t') G_D(q, t - t'|q^\dagger) dt', \quad (5)$$

$$\rho_n(q, t) = \int_0^t K_n(q^\dagger, t') G_A(q, t - t'|q^\dagger) dt', \quad (6)$$

где  $K_\Sigma = \sum_{n=1}^N K_n = \sum_{n=1}^N C_n \rho_0(q, t)$ ,  $G_D(q, t|q_0)$  и  $G_A(q, t|q_0)$  — функции Грина для диффузионных операторов  $\hat{L}_D$  и  $\hat{L}_A$  соответственно. Выполняя преобразование Лапласа для уравнений (5) и (6), получим

$$\tilde{\rho}_0(q, p) = \tilde{G}_D(q, p|q_0) - \tilde{K}_\Sigma(q^\dagger, p) \tilde{G}_D(q, p|q^\dagger), \quad (7)$$

$$\tilde{\rho}_n(q, p) = \tilde{K}_n(q^\dagger, p) \tilde{G}_A(q, p|q^\dagger). \quad (8)$$

Из соотношения (7) находим

$$\tilde{K}_\Sigma(q^\dagger, p) = \frac{C_\Sigma \tilde{G}_D(q^\dagger, p|q_0)}{1 + C_\Sigma \tilde{G}_D(q^\dagger, p|q^\dagger)}, \quad \text{где } C_\Sigma = \sum_{n=1}^N C_n = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{n=1}^N V_n^2. \quad (9)$$

Величина  $K_\Sigma(q^\dagger, t)$  имеет смысл суммарной скорости обеднения донорного состояния  $|D, 0\rangle$  в результате квантовых переходов в множество состояний  $|A, n\rangle$ . Результат (9) показывает, что действие  $n$  совмещенных в точке  $q^\dagger$  дельта-локализованных стоков с энергиями связи  $V_1, V_2, \dots, V_N$  эквивалентно действию одного стока с энергией связи  $V_\Sigma = \sqrt{V_1^2 + V_2^2 + \dots + V_N^2}$ .

Найдем выражения для скоростей заселения отдельных акцепторных состояний системы  $K_n(q^\dagger, t)$ . Из (7) получаем систему  $N$  линейных алгебраических уравнений относительно лаплас-образов  $\tilde{K}_n(q^\dagger, p)$ :

$$\begin{bmatrix} 1 + C_1 \tilde{G}^\dagger & C_1 \tilde{G}^\dagger & \dots & C_1 \tilde{G}^\dagger \\ C_2 \tilde{G}^\dagger & 1 + C_2 \tilde{G}^\dagger & \dots & C_2 \tilde{G}^\dagger \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_N \tilde{G}^\dagger & C_N \tilde{G}^\dagger & \dots & 1 + C_N \tilde{G}^\dagger \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{K}_1(q^\dagger, p) \\ \tilde{K}_2(q^\dagger, p) \\ \vdots \\ \tilde{K}_N(q^\dagger, p) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_1 \tilde{G}_0 \\ C_2 \tilde{G}_0 \\ \vdots \\ C_N \tilde{G}_0 \end{bmatrix}, \quad (10)$$

где для сокращения записи использованы обозначения  $\tilde{G}^\dagger = \tilde{G}_D(q^\dagger, p|q^\dagger)$  и  $\tilde{G}_0 = \tilde{G}_D(q^\dagger, p|q_0)$ . Решение системы (10) имеет вид  $\tilde{K}_n(q^\dagger, p) = \frac{C_n \tilde{G}_D(q^\dagger, p|q_0)}{1 + C_\Sigma \tilde{G}_D(q^\dagger, p|q^\dagger)}$ .

Сравнивая этот результат с (9), заметим, что скорость заселения состояния  $|A, n\rangle$  пропорциональна величине  $C_n = 2\pi V_n^2/\hbar$  и связана со скоростью распада населенности состояния  $|D, 0\rangle$  простым соотношением

$$\frac{K_n(q^\dagger, t)}{K_\Sigma(q^\dagger, t)} = \frac{C_n}{C_\Sigma} = \frac{V_n^2}{V_1^2 + V_2^2 + \dots + V_N^2} = \text{const}. \quad (11)$$

Несмотря на нестационарность электронного переноса, связанную с конкуренцией между процессами диффузионной доставки частиц в зону реакции и неадиабатическим туннелированием в точке пересечения термов, выражение (11) указывает на синхронный характер электронных переходов в множество акцепторных состояний. Эта синхронность обусловлена вырождением колебательных подуровней продукта. Отметим также, что отношения между скоростями переходов в отдельные состояния акцептора, согласно (11), определяются отношениями между соответствующими факторами Франка–Кондона  $F_{0,n}$ .

Для использования полученных результатов в расчетных схемах броуновского моделирования найдем вероятность  $p_n(t)$  обнаружения частицы в состоянии  $|A, n\rangle$  в момент времени  $t$  при условии того, что при  $t = 0$  она находилась в точке  $q = q_0$  донорного терма. Проинтегрируем уравнение (6) по координате  $q$  и получим

$$p_n(t) = \int_0^t K_n(q^\dagger, t') dt', \quad \text{где } p_n(t) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_n(q, t) dq. \quad (12)$$

Аналогичным образом из уравнения (5) найдем вероятность  $p_0(t)$  обнаружить частицу в состоянии  $|D, 0\rangle$  (вероятность “выживания” частицы на доноре):

$$p_0(t) = 1 - \int_0^t K_{\Sigma}(q^\dagger, t') dt', \quad \text{где} \quad p_0(t) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_0(q, t) dq. \quad (13)$$

Формулы (12) и (13) дают точное решение задачи о многоканальном переносе электрона из  $q$ -локализованного донорного состояния в набор вырожденных состояний акцептора, справедливое для поверхностей свободной энергии произвольной формы.

**3. Методы численного моделирования электронных переходов в вырожденные состояния.** Выражение для  $p_n(t)$  может быть применено напрямую для численного решения уравнений стохастической модели (1), (2) при использовании синк-алгоритмов метода броуновского моделирования [14]. Однако синк-алгоритмы, хотя и обладают более широкой областью применимости по отношению к рекроссинг-алгоритмам, оказываются неэффективными для реакций с участием нескольких квантовых колебательных мод. Далее мы ограничимся анализом и разработкой вычислительных схем РАМБМ.

В отличие от рассмотренной ранее в [12] ситуации с рекроссингом одиночной точки  $q^\dagger$ , в данном случае мы имеем дело с прохождением броуновской траекторией целой группы точек пересечения термов в течение временного шага  $\Delta t_k$  (рис. 1). Рассмотрим численные процедуры, позволяющие моделировать параллельные электронные переходы в этом случае. Используем оценку вероятности  $P_0^*$  выживания изображающей частицы на исходном донорном терме в ходе одиночного рекроссинга, полученную в работе [12]:

$$P_0^* \equiv P_0(t^*, V) = \exp\left(-\frac{2\pi V^2}{\hbar|v^*|}\right). \quad (14)$$

Здесь  $v^* \equiv v(t^*)$  — скорость частицы в момент прохождения реакционного стока, рассчитываемая в схеме РАМБМ как среднее перемещение броуновской частицы на  $k$ -м шаге по времени:

$$v^* = \frac{q(t_k^*) - q(t_k^* + \Delta t_k)}{\Delta t_k}. \quad (15)$$

С учетом соотношения (11), оценка (14) справедлива не только для одиночного реакционного стока, но и для  $N$ -кратно вырожденного стока в случае, если под  $V$  мы понимаем суммарную энергию связи двух состояний  $V_{\Sigma}$ . Вследствие этого вероятность выживания частицы в состоянии реагентов  $P_D$  может быть рассчитана как  $P_D = P_0(t^*, V_{\Sigma})$ , а вероятности перехода в отдельные состояния продукта — из соотношений  $P_{An} = C_n/C_{\Sigma}$ . Программный розыгрыш электронных переходов в этом случае сводится к генерации псевдослучайных чисел с равномерным распределением на интервале (0,1) и их сравнении с соответствующими вероятностями. Получаем следующий алгоритм.

**Алгоритм 1.**

1. В ходе расчета броуновской траектории определяем моменты  $t^*$  рекроссинга точки пересечения вырожденных ПСЭ  $q^\dagger$ .
2. Рассчитываем скорость перемещения частицы в момент рекроссинга  $v^*$  на основе (15) и вероятность перехода частицы в состояние продуктов  $P_{DA} = 1 - P_0(t^*, V_{\Sigma})$  по формуле (14).
3. Розыгрываем событие электронного перехода путем сравнения величины  $P_{DA}$  с псевдослучайным числом, равномерно распределенным на интервале (0,1).
  - (a) В случае если частица осталась в состоянии реагентов, переходим к следующему шагу по времени (к пункту 1).
  - (b) При переходе в состояние продуктов вычисляем вероятности  $P_{An}$  дальнейшего перехода в одно из состояний  $|A, n\rangle$  по формуле  $P_{An} = C_n/C_{\Sigma}$ . Программно разыгрываем соответствующее событие и переходим к следующему шагу по времени (к пункту 1).

Отметим, что такой подход аналогичен подходу, применяемому в кинетическом методе Монте-Карло [15], однако в данном случае он используется для моделирования переходов с нестационарными скоростями. Покажем корректность алгоритма на основе результатов предыдущего раздела. Согласно урав-

нению (13), точное значение вероятности перехода частицы с донора на акцептор при  $N$ -кратном рекроссинге  $p_{DA}$  (аналог  $P_{DA}$  из пункта 2 алгоритма 1) имеет вид

$$p_{DA} = 1 - p_0(\Delta t_k) = \int_0^{\Delta t_k} K_{\Sigma}(q^{\dagger}, t) dt.$$

Для перешедшей на акцептор частицы, в свою очередь, вероятность оказаться на  $n$ -м колебательном подуровне продукта равна  $p_{An} = C_n/C_{\Sigma}$  (пункт 3b алгоритма 1). Общую вероятность перехода из состояния  $|D, 0\rangle$  в состояние  $|A, n\rangle$  при  $N$ -кратном рекроссинге найдем как произведение вероятностей  $p_{DA}$  и  $p_{An}$ :

$$p_n^{(1)} = p_{DA} \cdot p_{An} = \frac{C_n}{C_{\Sigma}} \int_0^{\Delta t_k} K_{\Sigma}(q^{\dagger}, t) dt = \int_0^{\Delta t_k} K_n(q^{\dagger}, t) dt.$$

Мы видим, что полученное выражение воспроизводит точное решение (12) исходной системы уравнений на элементарном шаге по времени.

Рассмотрим теперь альтернативный подход [16], предложенный недавно для моделирования многоканальных электронных переходов в рамках вычислительного пакета BSM Kinetic, однако до сих пор формально не обоснованный. Метод использует случайную выборку номера  $n'$  одного из вырожденных акцепторных состояний молекулярной системы с дальнейшим программным розыгрышем электронного перехода в это состояние. Выборка конечного состояния и розыгрыш выполняются столько раз, какова кратность вырождения состояний акцептора. Сформулируем этот алгоритм подробнее и проанализируем его по схеме, аналогичной представленной выше.

#### Алгоритм 2.

1. Производим расчет броуновской траектории, фиксируя моменты рекроссинга точки пересечения вырожденных ПСЭ.
2. В момент рекроссинга определяем кратность вырождения состояний продукта  $N$ .
3. Производим случайную равномерную выборку номера  $n'$  вырожденного состояния ( $n' = \overline{1, N}$ ).
4. Вычисляем по формуле (14) вероятность выживания относительно перехода в выбранное состояние продукта  $P_{n'} = P_0(t^*, V_{n'})$ .
5. Программно разыгрываем событие электронного перехода в состояние  $|A, n'\rangle$  на основе значения  $P_{n'}$ .
  - (a) В случае если переход состоялся, переходим к следующему шагу по времени (пункт 1).
  - (b) В случае если частица осталась в состоянии реагентов, переходим к выборке следующего значения  $n'$  (пункт 3). Возврат к пункту 3 выполняется до тех пор, пока количество разыгранных событий не достигнет  $N$ .

Рассчитаем точное значение вероятности  $p_n^{(2)}$  перехода из состояния  $|D, 0\rangle$  в состояние  $|A, n\rangle$  на шаге  $\Delta t_k$  при использовании алгоритма 2. Учтем, что номер  $n'$  извлекается из множества  $\overline{1, N}$  равномерно (пункт 3 алгоритма 2), поэтому вероятность извлечения значения  $n$  равна  $1/N$ . В свою очередь, для перехода из  $|D, 0\rangle$  в  $|A, n\rangle$  точное значение вероятности равно  $p_n(\Delta t_k)$ . В итоге получаем

$$p_n^{(2)} = N \cdot \frac{1}{N} \cdot p_n(\Delta t_k) = \int_0^{\Delta t_k} K_n(q^{\dagger}, t) dt,$$

где множитель  $N$  учитывает  $N$ -кратный розыгрыш с различными значениями  $n'$  (пункт 5b алгоритма 2). Полученный результат вновь в точности совпадает с решением (12), что говорит о корректности алгоритма 2.

**4. Квантовый выход двухканальной рекомбинации зарядов.** Рассмотрим далее реакцию сверхбыстрой рекомбинации зарядов (СРЗ) в фотовозбужденных донорно-акцепторных комплексах (ДАК), представляющую значительный интерес для фотохимии и многократно исследованную как экспериментально, так и в рамках различных моделей. Известно, что при оптическом воздействии на ДАК коротким

лазерным импульсом образуется контактная ионная пара, которая затем рекомбинирует с образованием нейтрального продукта на субпикосекундных временах. Обратный перенос электрона в ДАК протекает с участием нескольких внутримолекулярных мод [6, 17], поэтому наличие вырожденных состояний продукта здесь практически неизбежно.

В данном разделе мы ограничимся рассмотрением простейшей модельной ситуации, когда в системе имеется одно донорное и два акцепторных состояния, вырожденных по энергии. Целью исследования является тестирование описанных выше алгоритмов путем сравнения результатов компьютерного моделирования с точными решениями уравнений математической модели.

Количественными характеристиками эффективности обратных электронных переходов в двуканальной модели являются квантовые выходы рекомбинации  $W_n$  по каждому из каналов ( $n = 1, 2$ ). Величину  $W_n$  определим как населенность  $n$ -го акцепторного состояния в момент завершения релаксации растворителя  $\tilde{t}$ . Хорошей оценкой для  $\tilde{t}$  является значение  $5\tau_L$  (см., например, [17]), тогда  $W_n \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_n(q, 5\tau_L) dq$ .

$$W_n \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_n(q, 5\tau_L) dq.$$

Задача о неравновесной рекомбинации в ДАК допускает простое аналитическое решение на линейных электронных термах  $U_D(q)$  и  $U_A^{(n)}(q)$ . Воспользуемся методикой [18] линейаризации параболических ПСЭ (3) в точке их пересечения  $q^\dagger$  и получим следующее выражение для квантового выхода необратимой СРЗ по  $n$ -му каналу:

$$W_n = \frac{g_n}{1 + g_\Sigma}, \quad \text{где} \quad g_n = \frac{2\pi V_n^2 \tau_L}{\hbar |\lambda_s + \Delta G_{CR}|}, \quad g_\Sigma = \frac{2\pi V_\Sigma^2 \tau_L}{\hbar |\lambda_s + \Delta G_{CR}|}. \quad (16)$$

Здесь  $\Delta G_{CR}$  — свободная энергия рекомбинации зарядов,  $g$  — безразмерный параметр электронной связи (параметр Зусмана).

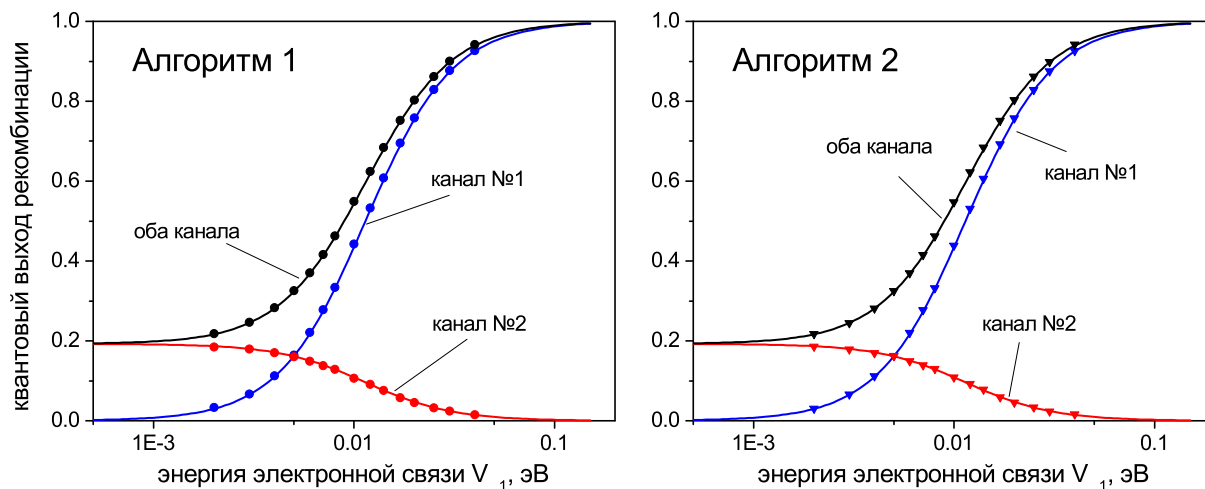


Рис. 2. Квантовый выход двуканальной рекомбинации зарядов в ДАК. Сплошные линии — точное решение (16) уравнений модели, точки — результаты численного расчета с использованием программного пакета QM2L.

На левой панели показаны результаты тестирования алгоритма 1, на правой панели — алгоритма 2.

Параметры модели указаны в тексте

На рис. 2 изображены кривые квантового выхода рекомбинации зарядов по каналам 1 и 2 (синяя и красная линии соответственно), а также суммарной рекомбинации (черная линия), рассчитанные по формуле (16). Параметры модели:  $\lambda_s = 1$  эВ,  $\Delta G_{CR} = \Delta \tilde{G}_n = 0$ ,  $T = 300$  К,  $\tau_L = 1$  пс. Энергия связи для 2-го канала СРЗ (параметр  $V_2$ ) в расчетах была зафиксирована на значении 0.005 эВ, в то время как энергия связи для 1-го канала (параметр  $V_1$ ) варьировалась в пределах от 0.0005 до 0.2 эВ. Результаты на рис. 2 показывают, что при малых  $V_1$  донорно-акцепторные комплексы вполне ожидаемо рекомбинируют преимущественно по 1-му каналу, однако с ростом  $V_1$  преобладающим становится 2-й канал. Пересечение синей и красной кривых наблюдается в точке  $V_1 = 0.005$  эВ, т.е. в момент, когда энергии связи обоих каналов становятся равными.

Для сравнения точками на графиках показаны результаты численного моделирования СРЗ в двуканальной модели, выполненные с использованием алгоритма 1 (левая панель на рис. 2) и алгоритма 2 (правая панель на рис. 2). Численное моделирование проводилось с использованием программного пакета

QM2L, расчеты велись на  $5 \times 10^5$  броуновских траекториях. На графиках наблюдается хорошее количественное согласие численных и аналитических результатов во всей области изменения  $V_1$ . Это согласие также может считаться аргументом в пользу рассмотренных вычислительных алгоритмов.

**5. Заключение.** Основным результатом данной работы является обоснование корректности двух различных подходов, применяемых для численного моделирования многоканального переноса электрона в вырожденные состояния акцептора с использованием расчетной схемы РАМБМ. Важной составляющей этого обоснования является расчет вероятностей электронных переходов в вырожденные состояния, выполненный с использованием техники функций Грина. Пошаговый анализ обеих вычислительных схем показывает совпадение ожидаемых частот перехода броуновской частицы в различные состояния продукта с рассчитанными значениями вероятностей. Корректность алгоритмов подтверждается также результатами тестовых вычислительных экспериментов, выполненных с использованием программного пакета QM2L.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и администрации Волгоградской области (16-07-01265 А, 16-47-340366 р\_а, 15-43-02027 р\_а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marcus R.A., Sutin N.* Electron transfers in chemistry and biology // *Biochim. Biophys. Acta.* 1985. **811**, N 3. 265–322.
2. *Blumberger J.* Recent advances in the theory and molecular simulation of biological electron transfer reactions // *Chem. Rev.* 2015. **115**, N 20. 11191–11238.
3. *Zusman L.D.* The theory of electron transfer reactions in solvents with two characteristic relaxation times // *Chem. Phys.* 1988. **119**, N 1. 51–61.
4. *Bixon M., Jortner J.* Electron transfer — from isolated molecules to biomolecules // *Advances in Chemical Physics.* Part 1, Vol. 106. Wiley: New York, 1999. 35–202.
5. *Feskov S.V., Ionkin V., Ivanov A.I., et al.* Solvent and spectral effects in the ultrafast charge recombination dynamics of excited donor–acceptor complexes // *J. Phys. Chem. A.* 2008. **112**, N 4. 594–601.
6. *Ionkin V.N., Ivanov A.I.* Independence of the rate of the hot charge recombination in excited donor–acceptor complexes from the spectral density of high-frequency vibrations // *Chem. Phys.* 2009. **360**, N 1–3. 137–140.
7. *Feskov S.V., Kichigina A.O., Ivanov A.I.* Kinetics of nonequilibrium electron transfer in photoexcited Ruthenium(II)-Cobalt(III) complexes // *J. Phys. Chem. A.* 2011. **115**, N 9. 1462–1471.
8. *Nazarov A.E., Barykov V.Y., Ivanov A.I.* Effect of intramolecular high-frequency vibrational mode excitation on ultrafast photoinduced charge transfer and charge recombination kinetics // *J. Phys. Chem. B.* 2016. **120**, N 12. 3196–3205.
9. *Fedunov R.G., Feskov S.V., Ivanov A.I., et al.* Effect of the excitation pulse carrier frequency on the ultrafast charge recombination dynamics of donor–acceptor complexes: stochastic simulations and experiments // *J. Chem. Phys.* 2004. **121**, N 8. 3643–3656.
10. *Gladkikh V., Burshtein A.I., Feskov S.V., et al.* Hot recombination of photogenerated ion pairs // *J. Chem. Phys.* 2005. **123**. doi 10.1063/1.2140279.
11. *Feskov S.V., Ivanov A.I., Burshtein A.I.* Integral encounter theory of strong electron transfer // *J. Chem. Phys.* 2005. **122**. doi: 10.1063/1.1871935
12. *Феськов С.В.* Метод броуновского моделирования в задачах расчета динамики электронного переноса // *Вычислительные методы и программирование.* 2009. **10**. 202–210.
13. *Базлов С.В., Феськов С.В., Иванов А.И.* Эффективность разделения зарядов из долгоживущего второго возбужденного состояния донора // *Химическая физика.* 2017. **36**, № 3. 39–46.
14. *Феськов С.В.* Синк-алгоритмы численного моделирования кинетики реакций электронного переноса // *Вычислительные методы и программирование.* 2012. **13**. 471–478.
15. *Voter A.F.* Introduction to the kinetic Monte Carlo method // *Radiation Effects in Solids.* Vol. 235. Dordrecht: Springer, 2007. 1–23.
16. *Nazarov A.E., Fedunov R.G., Ivanov A.I.* Principals of simulation of ultrafast charge transfer in solution within the multichannel stochastic point-transition model // *Comput. Phys. Commun.* 2017. **210**. 172–180.
17. *Nicolet O., Vauthey E.* Ultrafast nonequilibrium charge recombination dynamics of excited donor–acceptor complexes // *J. Phys. Chem. A.* 2002. **106**, N 23. 5553–5562.
18. *Ivanov A.I., Potovoi V.V.* Theory of non-thermal electron transfer // *Chem. Phys.* 1999. **247**, N 2. 245–259.

Поступила в редакцию  
08.07.2017

## Validation of the Recrossing-Algorithms for the Numerical Simulations of Multichannel Electronic Transitions to the Degenerate States of an Acceptor

S. V. Feskov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Volgograd State University, Institute of Mathematics and Information Technologies; Universitetskii prospekt, 100, Volgograd, 400062, Russia; Dr. Sci., Professor, e-mail: sergei.feskov@volsu.ru*

Received July 8, 2017

**Abstract:** The multichannel electron transfer from the donor compound of a molecular system to a set of the degenerate states of an acceptor is considered within the Zusman–Bixon–Jortner model. An expression for the probability of transition to each of the acceptor states from the delta-localized state on the donor is obtained using the Green’s function technique. Correctness of two recrossing-type numerical algorithms is analyzed by comparing the expected frequencies of transitions to different product states with the calculated probabilities. The numerical schemes are tested using the QM2L software package.

**Keywords:** Brownian simulation, recrossing-algorithm, electron transfer, donor-acceptor systems, nonequilibrium photoreactions.

### References

1. R. A. Marcus and N. Sutin, “Electron Transfers in Chemistry and Biology,” *Biochim. Biophys. Acta* **811** (3), 265–322 (1985).
2. J. Blumberger, “Recent Advances in the Theory and Molecular Simulation of Biological Electron Transfer Reactions,” *Chem. Rev.* **115** (20), 11191–11238 (2015).
3. L. D. Zusman, “The Theory of Electron Transfer Reactions in Solvents with Two Characteristic Relaxation Times,” *Chem. Phys.* **119** (1), 51–61 (1988).
4. M. Bixon and J. Jortner, “Electron Transfer — from Isolated Molecules to Biomolecules,” in *Advances in Chemical Physics* (Wiley, New York, 1999), Part 1, Vol. 106, pp. 35–202.
5. S. V. Feskov, V. N. Ionkin, A. I. Ivanov, et al., “Solvent and Spectral Effects in the Ultrafast Charge Recombination Dynamics of Excited Donor–Acceptor Complexes,” *J. Phys. Chem. A* **112** (4), 594–601 (2008).
6. V. N. Ionkin and A. I. Ivanov, “Independence of the Rate of the Hot Charge Recombination in Excited Donor–Acceptor Complexes from the Spectral Density of High-Frequency Vibrations,” *Chem. Phys.* **360** (1–3), 137–140 (2009).
7. S. V. Feskov, A. O. Kichigina, and A. I. Ivanov, “Kinetics of Nonequilibrium Electron Transfer in Photoexcited Ruthenium(II)–Cobalt(III) Complexes,” *J. Phys. Chem. A* **115** (9), 1462–1471 (2011).
8. A. E. Nazarov, V. Yu. Barykov, and A. I. Ivanov, “Effect of Intramolecular High-Frequency Vibrational Mode Excitation on Ultrafast Photoinduced Charge Transfer and Charge Recombination Kinetics,” *J. Phys. Chem. B* **120** (12), 3196–3205 (2016).
9. R. G. Fedunov, S. V. Feskov, A. I. Ivanov, et al., “Effect of the Excitation Pulse Carrier Frequency on the Ultrafast Charge Recombination Dynamics of Donor–Acceptor Complexes: Stochastic Simulations and Experiments,” *J. Chem. Phys.* **121** (8), 3643–3656 (2004).
10. V. Gladkikh, A. I. Burshtein, S. V. Feskov, et al., “Hot Recombination of Photogenerated Ion Pairs,” *J. Chem. Phys.* **123** (2005). doi 10.1063/1.2140279
11. S. V. Feskov, A. I. Ivanov, and A. I. Burshtein, “Integral Encounter Theory of Strong Electron Transfer,” *J. Chem. Phys.* **122** (2005). doi: 10.1063/1.1871935
12. S. V. Feskov, “Brownian Simulation of Electron Transfer Dynamics,” *Vychisl. Metody Programm.* **10**, 202–210 (2009).
13. S. V. Bazlov, S. V. Feskov, and A. I. Ivanov, “Effectiveness of Charge Separation from the Long-Lived Second Excited State of Donors,” *Khim. Fiz.* **36** (3), 39–46 (2017) [*Russ. J. Phys. Chem. B* **11** (2), 242–248 (2017)].
14. S. V. Feskov, “Sink-Algorithms for the Simulation of Electron Transfer Kinetics,” *Vychisl. Metody Programm.* **13**, 471–478 (2012).
15. A. F. Voter, “Introduction to the Kinetic Monte Carlo Method,” in *Radiation Effects in Solids* (Springer, Dordrecht, 2007), Vol. 235, pp. 1–23.



16. A. E. Nazarov, R. G. Fedunov, A. I. Ivanov, "Principals of Simulation of Ultrafast Charge Transfer in Solution within the Multichannel Stochastic Point-Transition Model," *Comput. Phys. Commun.* **210**, 172–180 (2017).
17. O. Nicolet and E. Vauthey, "Ultrafast Nonequilibrium Charge Recombination Dynamics of Excited Donor–Acceptor Complexes," *J. Phys. Chem. A* **106** (23), 5553–5562 (2002).
18. A. I. Ivanov and V. V. Potovoi, "Theory of Non-Thermal Electron Transfer," *Chem. Phys.* **247** (2), 245–259 (1999).