

УДК 538.9

МЕТОД БРОУНОВСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В ЗАДАЧАХ РАСЧЕТА ДИНАМИКИ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА

С. В. Феськов¹

Рассмотрены алгоритмы компьютерного моделирования реакций переноса электрона в конденсированных средах, основанные на использовании обобщенной модели Зусмана. Модель учитывает заселение в ходе реакции ряда электронных и колебательных состояний донорно-акцепторной пары, а также сложную динамику релаксации растворителя. В основе предложенных алгоритмов лежит расчет функции “выживания” вдоль траекторий броуновского движения частиц в конфигурационном пространстве. Показано, что данный метод имеет ряд преимуществ по сравнению с сеточными методами и особенно эффективен в многомодовых/многоуровневых моделях. Исследованы условия применимости метода и проведены тестовые расчеты реакционной динамики в некоторых частных режимах. Полученные результаты сопоставлены с соответствующими аналитическими оценками. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 08-03-00534).

Ключевые слова: броуновское моделирование, диффузионная траектория, динамика химических реакций, электронный перенос.

1. Введение. Методы современной спектроскопии дают возможность исследовать динамику сверхбыстрых химических реакций на временах, сравнимых с периодом внутримолекулярных колебаний. В частности, результаты экспериментов указывают на сложный многостадийный характер реакций переноса электрона в вязких растворителях — процессов, играющих принципиальную роль в химии и биологии. Собственно электронные переходы в донорно-акцепторных парах опосредованы рядом процессов нехимической природы, среди которых можно выделить внутримолекулярную реорганизацию реагентов и реорганизацию молекул растворителя, возбуждение в ходе реакции колебательных мод и колебательную релаксацию системы, спиновую динамику реагентов, динамику образования фотовозбужденного состояния, процессы безызлучательной релаксации, флуоресценцию, интерконверсию и др.

Математические модели электронного переноса [1–5], рассматривающие химическую реакцию на стадии элементарного акта, опираются на ряд ключевых концепций, среди которых:

- 1) диффузионный характер пространственного движения реагентов в растворителе;
- 2) учет “трения” при движении системы вдоль координаты реакции;
- 3) использование нескольких реакционных координат для описания сложной динамики релаксации недебаевских растворителей;
- 4) использование набора электронных термов и их колебательных подуровней для описания различных состояний системы, а также процессов релаксации, когерентных и некогерентных спиновых переходов.

Обобщенная модель реакции переноса электрона (в дальнейшем будем называть ее обобщенной моделью Зусмана) весьма сложна для аналитического исследования, так как в общем случае описывается системой связанных дифференциальных уравнений диффузионного типа в нескольких координатах. Общее число уравнений модели может достигать нескольких сотен и тысяч [6].

Основной задачей моделирования в рамках обобщенной модели можно считать расчет динамических характеристик химической реакции, таких, к примеру, как эволюция населенностей электронных состояний и их колебательных подуровней, скорости реакции и т.д. Искомые характеристики могут быть получены через интегралы от функции распределения плотности частиц на поверхностях потенциальной энергии в том или ином электронно-колебательном состоянии. Однако численное интегрирование уравнений эволюции сталкивается с трудностями уже в случае двух-трех диффузионных мод растворителя. Экспоненциальный рост общего объема вычислений и требуемой машинной памяти от числа ядерных

¹ Волгоградский государственный университет, факультет физики и телекоммуникаций, Университетский проспект, 100, 400062, Волгоград; доцент кафедры теоретической физики и волновых процессов, e-mail: serguei.feskov@volsu.ru

мод и электронных состояний делает прямое интегрирование в рамках многомодовой/многоуровневой модели малоэффективным.

Альтернативный подход основан на моделировании случайных траекторий движения системы в конфигурационном пространстве задачи и на последовательном учете электронных, колебательных и спиновых переходов. При этом динамические характеристики реакции (эволюция населенностей, скорость и т.д.) могут быть рассчитаны как средние по некоторой выборке. Основным преимуществом этого подхода можно считать существенное снижение требований к производительности компьютера и объему машинной памяти. Прежде всего это достигается за счет незначительного, линейного роста общего числа вычислительных операций с ростом числа степеней свободы N растворителя, что позволяет применять данный метод для многомодовых ($N \geq 3$) моделей.

2. Обобщенная модель Зусмана. Расчет динамики переноса электрона в стандартной постановке опирается на построение поверхностей потенциальной энергии, описывающих состояние ядерной подсистемы реагентов, продуктов и внешнего растворителя. Ограничимся вначале двумя электронными состояниями, которые обозначим как донорное $|D\rangle$ и акцепторное $|A\rangle$. В приближении малых энергий ядерных колебаний соответствующие термы аппроксимируются параболоидами

$$U_D(\bar{q}) = \sum_{i=1}^N \frac{q_i^2}{4\lambda_i}, \quad U_A(\bar{q}) = \sum_{i=1}^N \frac{(q_i - 2\lambda_i)^2}{4\lambda_i} + \Delta G, \quad (1)$$

где q_i — i -я координата реакции с энергией реорганизации λ_i , N — общее число мод и ΔG — свободная энергия реакции.

Собственно электронный перенос возможен при конфигурациях, в которых энергии состояний $|D\rangle$ и $|A\rangle$ равны. Такие конфигурации реализуются на поверхности пересечения термов $\sum_{i=1}^N q_i = \lambda + \Delta G$, где $\lambda = \sum_{i=1}^N \lambda_i$ — суммарная энергия реорганизации реакции. При этом перевальная точка (точка минимума энергии на поверхности пересечения термов, через которую проходит основной реакционный поток) определена координатами $q_i^\ddagger = \lambda_i \left(1 + \frac{\Delta G}{\lambda}\right)$.

Для описания состояния системы будем использовать плотность вероятности $\rho_n(\bar{q}, t)$ обнаружения частицы в точке \bar{q} на n -м терме ($n = D, A$) в момент времени t . Будем считать, что релаксация системы вдоль всех координат реакции носит диффузионный характер, причем i -я релаксационная мода характеризуется временем τ_i . Тогда эволюция системы задана уравнениями Смолуховского в N -мерном пространстве:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_D(\bar{q}, t) &= \sum_{i=1}^N \hat{L}_D^{(i)} \rho_D(\bar{q}, t) - k_{DA}(\bar{q}) \rho_D(\bar{q}, t) + k_{AD}(\bar{q}) \rho_A(\bar{q}, t), \\ \dot{\rho}_A(\bar{q}, t) &= \sum_{i=1}^N \hat{L}_A^{(i)} \rho_A(\bar{q}, t) - k_{AD}(\bar{q}) \rho_A(\bar{q}, t) + k_{DA}(\bar{q}) \rho_D(\bar{q}, t), \\ \hat{L}_D^{(i)} &= \frac{1}{\tau_i} \left(1 + q_i \frac{\partial}{\partial q_i} + \langle q_i^2 \rangle \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right), \\ \hat{L}_A^{(i)} &= \frac{1}{\tau_i} \left(1 + (q_i - q_i^\ddagger) \frac{\partial}{\partial q_i} + \langle q_i^2 \rangle \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $\hat{L}_D^{(i)}$ и $\hat{L}_A^{(i)}$ — операторы диффузии в потенциалах (1), $k_{DA}(\bar{q})$ и $k_{AD}(\bar{q})$ имеют смысл локальных скоростей прямого и обратного электронного перехода в точке \bar{q} и в общем случае учитывают характер и силу электронной связи состояний $|D\rangle$ и $|A\rangle$. Величины $q_i^\ddagger = 2\lambda_i$ определяют положение минимума акцепторного терма (1), дисперсия частиц вдоль i -й координаты в состоянии термодинамического равновесия рассчитывается как $\langle q_i^2 \rangle = 2\lambda_i k_B T$.

3. Метод моделирования.

Броуновская динамика. Для выработки алгоритмов программной генерации случайных траекторий движения в конфигурационном пространстве на время исключим из системы электронные переходы, положив $k_{DA} = k_{AD} = 0$ в уравнениях (2). Тогда функции Грина $G_D(\bar{q}, t | \bar{q}_0)$ и $G_A(\bar{q}, t | \bar{q}_0)$ для операторов \hat{L}_D и \hat{L}_A можно представить в виде произведения соответствующих одномерных функций $G_i(q_i, t | q_{i0})$, явный

вид которых для параболических потенциалов хорошо известен: $G_D(\bar{q}, t | \bar{q}_0) = G(\bar{q}, t | \bar{q}_0) = \prod_{i=1}^N G_i(q_i, t | q_{i0})$,
 $G_A(\bar{q}, t | \bar{q}_0) = G(\bar{q} - \bar{q}^\sharp, t | \bar{q}_0 - \bar{q}^\sharp) = \prod_{i=1}^N G_i(q_i - q_i^\sharp, t | q_{i0} - q_i^\sharp)$, где

$$G_i(q_i, t | q_{i0}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle q_i^2 \rangle (1 - e^{-2t/\tau_i})}} \exp\left(-\frac{(q_i - q_{i0}e^{-t/\tau_i})^2}{2\langle q_i^2 \rangle (1 - e^{-2t/\tau_i})}\right). \quad (3)$$

По определению, функция Грина есть распределение вероятности обнаружить частицу в некоторой точке пространства \bar{q} в момент времени t , если при $t = 0$ частица находилась в точке \bar{q}_0 . Таким образом, положение частицы на $(k + 1)$ -м временном шаге $\bar{q}(t_k + \Delta t_k)$ может быть получено путем генерации псевдослучайного числа с плотностью вероятности $G_n(\bar{q}, \Delta t_k | \bar{q}(t_k))$, где $\bar{q}(t_k)$ — положение частицы на k -м шаге, а индекс $n=D, A$ определяет номер терма, на котором находится частица.

Заметим, что при движении по параболическим поверхностям функция Грина (3) сохраняет гауссову форму, при этом центр пакета и его дисперсия зависят от времени следующим образом: $M_i(t) = q_{i0}e^{-t/\tau_i}$, $\sigma_i^2(t) = \langle q_i^2 \rangle (1 - e^{-2t/\tau_i})$, $i = 1, \dots, N$. С учетом этого, схему расчета броуновской траектории представим в виде (см. [7])

$$q_i^{(k+1)} = q_i^{(k)}e^{-\Delta t_k/\tau_i} + \sqrt{\langle q_i^2 \rangle (1 - e^{-2\Delta t_k/\tau_i})} R_i^{(k)}, \quad k = 1, 2, 3, \dots, \quad (4)$$

где $R_i^{(k)}$ — гауссово случайное число с нулевым средним и единичной дисперсией:

$$\langle R_i^{(k)} \rangle = 0, \quad \langle R_i^{(k)} R_i^{(k)} \rangle = 1, \quad \langle R_i^{(k)} R_j^{(k)} \rangle = 0, \quad i \neq j.$$

Полученный результат имеет весьма прозрачную интерпретацию: первое слагаемое в (4) описывает дрейф частицы вдоль i -й координаты под действием регулярной силы $\frac{\partial U_n}{\partial q_i}$, тогда как второе слагаемое ответственно за диффузионное растекание пакета при взаимодействии системы с термостатом. Отметим, что схема (4) точна при любых Δt_k , так как получена без привлечения конечно-разностных аппроксимаций. Вместе с тем, ее использование не означает расчет фактической траектории движения, но лишь расчет вероятностей обнаружить частицу в определенных областях конфигурационного пространства в определенные моменты времени. В настоящей статье мы используем термин “броуновская траектория” для обозначения программно генерируемого набора случайных положений частицы $\{q_i^{(k)}\}$ в моменты t_k . Отметим также, что схема (4) корректно описывает термализацию пакета на больших временах, так как при $t \rightarrow \infty$ пакет принимает форму равновесного больцмановского распределения.

Начальные распределения. Алгоритм (4) необходимо дополнить информацией о начальном распределении частиц, которая следует напрямую из физической постановки задачи. К примеру, в задаче о термическом переносе электрона в двухуровневой модели распределение частиц на донорном терме при $t=0$ предполагается термодинамически равновесным: $\rho_D(\bar{q}, t = 0) = A \exp\left(-\frac{U_D(\bar{q})}{kT}\right)$, где A — нормировочная константа. Учитывая форму потенциала U_D , получим следующую схему расчета начальных координат:

$$q_i^{(0)} = \sqrt{\langle q_i^2 \rangle} R_i^{(0)}. \quad (5)$$

В другой постановке — в задаче о сверхбыстрой рекомбинации заряда в фотовозбужденных донорно-акцепторных комплексах — начальное состояние формируется в результате вертикального перехода частиц с одного терма на другой при поглощении системой короткого лазерного импульса. При этом в общем случае распределение частиц на верхнем терме принимает довольно сложную форму, зависящую от энергетике системы и от спектральных характеристик возбуждающего импульса [8]. Однако при длительности импульса в несколько десятков фемтосекунд его спектральная ширина оказывается достаточной, чтобы форму начального волнового пакета считать неизменной (гауссовой), с центром пакета в точке минимума терма U_A :

$$q_i^{(0)} = q_i^\sharp + \sqrt{\langle q_i^2 \rangle} R_i^{(0)} = 2\lambda_i + \sqrt{\langle q_i^2 \rangle} R_i^{(0)}. \quad (6)$$

Электронные переходы. Необратимая реакция. Для учета электронных переходов между термами U_D и U_A вернемся к общему случаю $k_{DA}, k_{AD} \neq 0$ в эволюционных уравнениях (2). Далее мы ограничимся резонансным зусмановским приближением [3], в котором

$$k_{DA}(\bar{q}) \equiv \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar} \delta(U_D(\bar{q}) - U_A(\bar{q})) = \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar} \delta(z - z^\dagger), \quad (7)$$

где $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака, V_{el} — параметр электронной связи донорного и акцепторного состояний, $z \equiv \sum q_i$ — координата, перпендикулярная к поверхности пересечения термов, и $z^\dagger = \lambda + \Delta G$. Величину k_{AD} будем считать равной k_{DA} в случае обратимой реакции и равной нулю в случае необратимого переноса.

Введем функцию $s(t)$ — вероятность выживания частицы на электронном терме при ее движении вдоль траектории $\bar{q}(t)$. Для необратимой реакции имеем

$$s(t) = \exp \left(- \int_0^t k_{DA}[\bar{q}(t')] dt' \right). \quad (8)$$

В рамках приближения Зусмана (7) подынтегральное выражение в (8) отлично от нуля лишь в моменты t_k^* прохождения траектории над линией пересечения термов $z = z^\dagger$. Используя известные свойства дельта-функции, из (8) и (7) легко получить выражение для вероятности выживания при однократном прохождении над этой линией:

$$s_k^* = \exp \left(- \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar |\dot{z}^{(k)}|} \right). \quad (9)$$

Здесь $\dot{z}^{(k)}$ — значение z -компоненты скорости частицы на отрезке времени $[t_k, t_{k+1}]$, которому принадлежит t_k^* . В рамках расчетной схемы (4) она может быть вычислена по формуле

$$\dot{z}^{(k)} = \frac{z^{(k+1)} - z^{(k)}}{\Delta t_k}. \quad (10)$$

Используя результат (9) и учитывая возможность возврата броуновской траектории в область реакции, для $s(t)$ получаем

$$s(t) = \exp \left(- \sum_{t_k^*} \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar |\dot{z}^{(k)}|} \Theta(t - t_k^*) \right), \quad (11)$$

где $\Theta(t)$ — функция Хевисайда, а суммирование ведется по всем моментам t_k^* .

Последнее выражение может быть использовано для расчета динамики химической реакции. При этом населенность начального (донорного) состояния $P_D(t)$ вычисляется как среднее от $s(t)$ по выборке из M случайных траекторий: $P_D(t) = \langle s(t) \rangle \simeq \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M s_m(t)$. В типичных расчетах одномодовых задач требуется $M = 10^4 - 10^5$ траекторий.

В результате для необратимой реакции получаем следующий алгоритм.

Алгоритм 1:

- 1) на основе (4) производится расчет броуновской траектории частицы $\bar{q}(t_k)$;
- 2) фиксируются моменты t_k^* прохождения частицы над границей пересечения термов;
- 3) для каждого t_k^* рассчитывается z -компонента скорости $\dot{z}^{(k)}$ и вероятность выживания s_k^* ;
- 4) строится функция $s(t)$ вдоль данной траектории;
- 5) результаты усредняются по выборке из M траекторий.

Использование этого алгоритма для расчета динамики необратимого термического переноса электрона иллюстрируется рис. 1. На верхнем графике (рис. 1а) показана броуновская траектория движения частицы на донорном терме $z_m(t)$ и отмечены моменты ее вхождения в область пересечения термов $z = z^\dagger$ (вертикальные пунктирные линии). Тонкой сплошной линией на нижнем графике (рис. 1б) показана рассчитанная по формуле (11) функция выживания $s_m(t)$. Из рисунка видно, что моменты пересечения

траекторией реакционной области (рекресинги) группируются в серии, что является характерным для броуновского движения. Ступенчатая форма функции $s_m(t)$ отражает изменения вероятности выживания в ходе этих серий. Жирной сплошной линией на нижнем графике изображен конечный результат расчетов, полученный путем статистического усреднения — динамика населенности донорного состояния $P_D(t)$.

Отметим важную особенность рассмотренного алгоритма. Легко показать, что среднее число рекресингов, приходящееся на траекторию к моменту времени t , зависит от величины шага Δt_k и, вообще говоря, стремится к бесконечности при $\Delta t_k \rightarrow 0$. Вместе с тем, уменьшение расчетного шага ведет к росту средней скорости движения $\langle \dot{z}^{(k)} \rangle$ (см. соотношение (13) ниже) и, как следствие, к росту вероятности выживания $\langle s_k^* \rangle$ в ходе отдельных рекресингов. Совместное действие двух противоположенных факторов — увеличения числа потенциальных реакционных событий и одновременного падения вероятности электронных переходов в ходе каждого из них — приводит к тому, что усредненная динамика населенности $P_D(t)$ перестает зависеть от выбора Δt_k . В качестве ограничения на временной шаг в рамках описанной расчетной схемы можно указать лишь требование $\Delta t_k \ll \min(\tau_i)$, так как величины τ_i определяют характерный временной масштаб движений вдоль соответствующих координат реакции q_i .

Обратимые электронные переходы.

Локальная обратимость электронного переноса предполагает возможность возврата системы в состояние реагентов при попадании акцепторной траектории в область химической активности. Так же как и для прямой реакции, зона обратных переходов в рамках приближения (7) располагается вдоль линии пересечения термов $z = z^\ddagger$. Очевидно, что учет обратимости возможен лишь в случае, если известна полная статистика пребывания системы в зоне реакции — как для донорных, так и для акцепторных траекторий. Простейшая модификация численного метода, реализующая эту цель, состоит во введении в расчетный алгоритм “электронных прыжков” — случайных событий, связанных с переходами траектории с одного электронного терма на другой.

Рассмотрим соответствующую модификацию алгоритма. Предположим, что при определенных условиях средняя вероятность выживания частицы $\langle s_k^* \rangle$ на временном шаге Δt_k близка к единице. Тогда вероятности двойных переходов $|D\rangle \rightarrow |A\rangle \rightarrow |D\rangle$ и $|A\rangle \rightarrow |D\rangle \rightarrow |A\rangle$ пренебрежимо малы, а в рамках расчетной схемы (4) прямая и обратная реакции могут считаться необратимыми (подчеркнем, что речь идет о необратимости на временах элементарного шага Δt_k). Далее мы можем воспользоваться полученными выше результатами. Введем величину $p_k^* = 1 - s_k^*$, имеющую смысл вероятности “электронного прыжка”. Тогда решение о переходе частицы из одного состояния в другое может быть принято программно путем генерации псевдослучайного числа ξ с равномерным распределением на отрезке $[0, 1]$. Если $\xi < p_k^*$, то траектория переходит на другой терм, в противном случае она остается на исходном терме.

В результате для обратимой реакции получаем следующий алгоритм.

Алгоритм 2:

- 1) на основе начальных условий к уравнениям (2) генерируются исходные координаты броуновской частицы \bar{q}_0 и по схеме (4) производится расчет ее траектории;
- 2) в моменты t_k^* прохождения частицей линии пересечения термов рассчитывается вероятность вы-

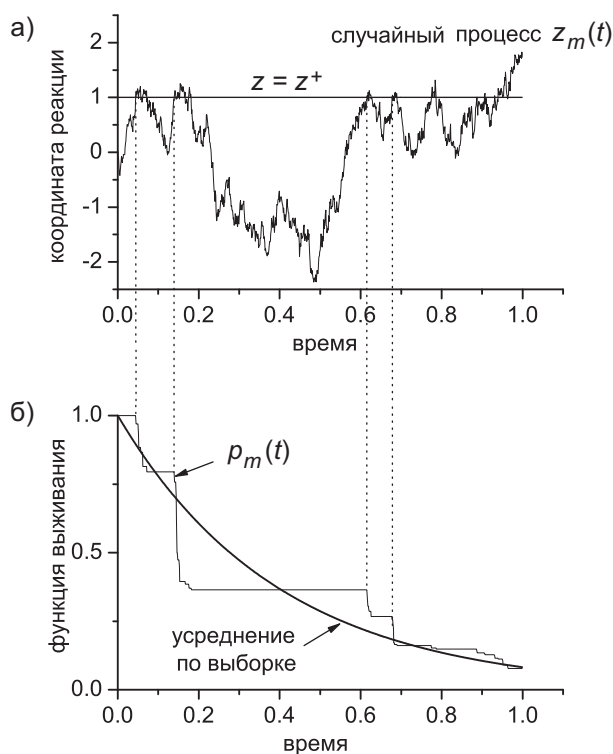


Рис. 1. Пример моделирования необратимой реакции (алгоритм 1): а) броуновская траектория частицы $z_m(t)$, б) соответствующая ей функция выживания $s_m(t)$ и полученная путем усреднения динамика населенности донорного состояния $P_D(t)$

живания s_k^* и программно разыгрывается событие электронного перехода;

3) расчет броуновской траектории частицы продолжается с учетом ее электронного состояния;

4) населенность $P_D(t)$ рассчитывается как доля частиц, находящихся на донорном терме в момент времени t .

Условие применимости этого алгоритма

$$\langle p_k^* \rangle \ll 1 \tag{12}$$

может быть удовлетворено выбором величины расчетного шага. Действительно, средняя скорость броуновских перемещений частицы $\langle |\dot{z}^{(k)}| \rangle$, рассчитанная по (10) с учетом (4), быстро растет с уменьшением Δt_k . Ограничиваясь анализом одномодовой модели, т.е. $\tau_1 = \tau_L$ и $\langle q_1^2 \rangle = \langle q^2 \rangle$, и учитывая, что $\Delta t_k \ll \tau_L$, получаем оценку

$$z^{(k)} \simeq -\frac{q^{(k)}}{\tau_L} + \sqrt{\frac{\langle q^2 \rangle}{\tau_L}} \frac{R^{(k)}}{\sqrt{\Delta t_k}} \approx \sqrt{\frac{\langle q^2 \rangle}{\tau_L}} \frac{R^{(k)}}{\sqrt{\Delta t_k}}. \tag{13}$$

Отсюда

$$\langle |\dot{z}^{(k)}| \rangle \simeq \sqrt{\frac{4}{\pi} \frac{\langle q^2 \rangle}{\tau_L \Delta t_k}}, \tag{14}$$

где мы использовали соотношение $\langle |R^{(k)}| \rangle = \sqrt{\frac{2}{\pi}}$.

Этот результат может быть использован для оценки величины шага Δt_k , при котором удовлетворяется условие (12). Для этого подставим (14) в (9), предварительно усреднив последнее по ансамблю.

Находим $\Delta t_k \simeq \frac{\hbar^2 \langle q^2 \rangle \ln^2 \langle s_k^* \rangle}{\pi^3 V_{el}^4 \tau_L}$. Далее используем связь $\langle p_k^* \rangle = 1 - \langle s_k^* \rangle$ и перепишем это соотношение в форме

$$\Delta t_k \simeq \frac{2\lambda k_B T \hbar^2 \langle p_k^* \rangle^2}{\pi^3 V_{el}^4 \tau_L} = \frac{4}{\pi} \frac{\langle p_k^* \rangle^2}{\zeta^2} \tau_L, \tag{15}$$

где $\zeta = \frac{2\pi V_{el}^2 \tau_L}{\hbar \sqrt{2\lambda k_B T}}$ — безразмерный параметр электронной связи между адиабатическими термами системы.

Последний результат иллюстрируется рис. 2, на котором показаны графики зависимости рекомендуемого расчетного шага Δt_k от параметра V_{el} при выбранном значении $\langle s_k^* \rangle$. При построении использовано значение $\lambda = 1$ эВ, характерное для полярных растворителей, и $k_B T = 0.025$ эВ. Представленные результаты, в частности, показывают необходимость выбора малых Δt_k ($< 10^{-6} \tau_L$) в диффузионно-контролируемом пределе реакции ($\zeta \gg 1$), что делает предложенный алгоритм малоэффективным при моделировании систем с сильной электронной связью. Вместе с тем, отметим, что условие применимости (12) является локальным, так как оно должно выполняться лишь для траекторий, находящихся в окрестности точки пересечения термов $z = z^\dagger$ (в многомерном случае — линии пересечения термов). Это дает широкие возможности для оптимизации расчетов путем введения неравномерного шага по времени Δt_k , зависящего от текущего положения броуновской частицы.

Химические реакции с участием нескольких электронно-колебательных состояний. Предложенные алгоритмы могут быть легко обобщены на системы, включающие несколько (> 2) электронно-колебательных состояний донорно-акцепторной пары и ее окружения. Соответствующие модели предполагают расширение набора электронных термов U_n , включение в них колебательных подуровней и учет всех переходов между различными состояниями системы [6]. При этом динамика многостадийных реакций описывается системой диффузионных уравнений, аналогичной системе (2). Соответствующие численные алгоритмы потребуют минимальной модификации, направленной на учет дополнительных электронных и колебательных состояний системы.

4. Тестирование. Для тестирования расчетных методов воспользуемся известными аналитическими выражениями для динамики и скорости электронного переноса, полученными в некоторых частных случаях. Здесь мы используем только результаты, относящиеся к одномодовой ($N = 1$) двухуровневой модели (1), которая традиционно применяется к реакциям в дебаевских полярных растворителях. В этой

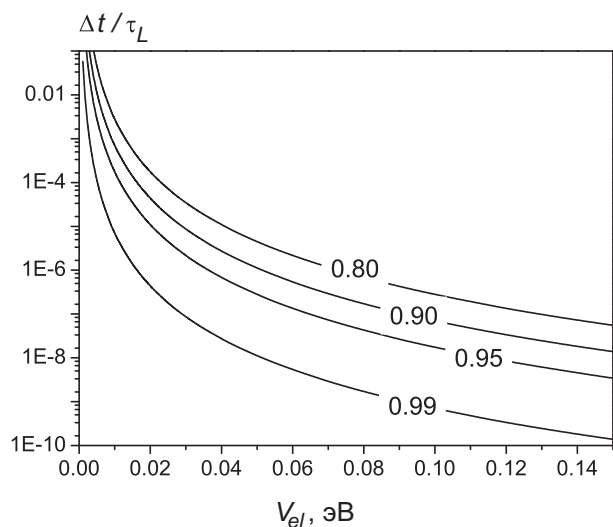


Рис. 2. Оценка величины расчетного шага Δt_k (формула (15)) при моделировании локально обратимой реакции (алгоритм 2). Цифры на графиках указывают среднюю вероятность выживания $\langle s_k^* \rangle$ при одиночном рекроссинге

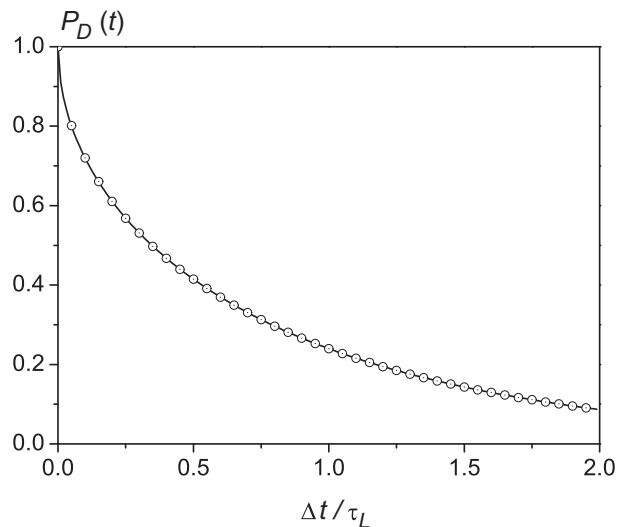


Рис. 3. Динамика безактивационной необратимой реакции в пределе сильной электронной связи. Сплошная линия — результаты численного расчета (алгоритм 1), символы — точное решение Бурштейна–Кофмана (16)

модели релаксации неравновесной диэлектрической проницаемости растворителя характеризуется единственным временем τ_L , также называемым временем продольной релаксации среды.

Безактивационный необратимый перенос. Одним из немногих точных решений системы (2) с равновесными начальными условиями (5) является результат Бурштейна–Кофмана для динамики необратимого безактивационного ($-\Delta G = \lambda$) переноса электрона в пределе сильной связи ($V_{el} \rightarrow \infty$). В работе [9] показано, что распад населенности донорного состояния в этой системе происходит по закону

$$P_D(t) = \frac{2}{\pi} \arcsin(e^{-t/\tau_L}). \quad (16)$$

На рис. 3 показаны результаты соответствующего численного расчета и их сравнение с аналитическим решением (16). Расчет проводился с $M = 10^5$ броуновских траекторий при $\lambda = -\Delta G = 1$ эВ, $V_{el} = 0.5$ эВ, $\tau_L = 1$ пс, $\Delta t = 0.01\tau_L$. При заданных значениях параметров отклонение численного результата от точного решения не превышает 0.5%.

Нетермические электронные переходы. Сверхбыстрые реакции рекомбинации заряда в донорно-акцепторных комплексах, инициированные поглощением системой фотона, представляют собой особый класс реакций, которые протекают в условиях неравновесности подсистемы растворителя (а зачастую и колебательной подсистемы самих реагирующих частиц). Собственно электронные переходы в таких реакциях происходят в ходе релаксации волнового пакета к минимуму терма и потому называются нетермическими, или “горячими”. Эти переходы могут быть характеризованы вероятностью W_{NT} , которая рассчитывается как отношение числа частиц, перешедших на акцепторный терм в неравновесной фазе реакции, к числу частиц, образовавшихся на донорном терме.

Общая теория нетермических реакций была развита в работе Иванова и Потогова [10], где, в частности, было получено аналитическое выражение для W_{NT} в рамках многомодовой модели. В случае дебаевского растворителя это выражение преобразуется к виду

$$W_{NT}^{(r)} = \frac{g/a_1}{1 + g(1/a_1 + 1/a_2)}, \quad W_{NT}^{(i)} = \frac{g/a_1}{1 + g/a_1} \quad (17)$$

для обратимой и необратимой реакций соответственно. Здесь g — параметр Зусмана, а величины a_1 и a_2 пропорциональны наклону термов U_D и U_A в точке их пересечения:

$$g = \frac{2\pi V_{el}^2 \tau_L}{\hbar \lambda}, \quad a_1 = \left| \frac{\Delta G}{\lambda} + 1 \right|, \quad a_2 = \left| \frac{\Delta G}{\lambda} - 1 \right|.$$

Для тестирования работы алгоритмов на “горячей” стадии реакции нами были проведены серии расчетов динамики $P_D(t)$ при неравновесных начальных условиях (6). На основе этих расчетов оценивалось

численное значение вероятности нетермического перехода \widetilde{W}_{NT} :

$$\widetilde{W}_{NT} = 1 - P_D(\tilde{t}). \quad (18)$$

Здесь \tilde{t} — некоторое характерное время релаксации неравновесного пакета. В расчетах мы использовали значение $\tilde{t} = 3\tau_L$.

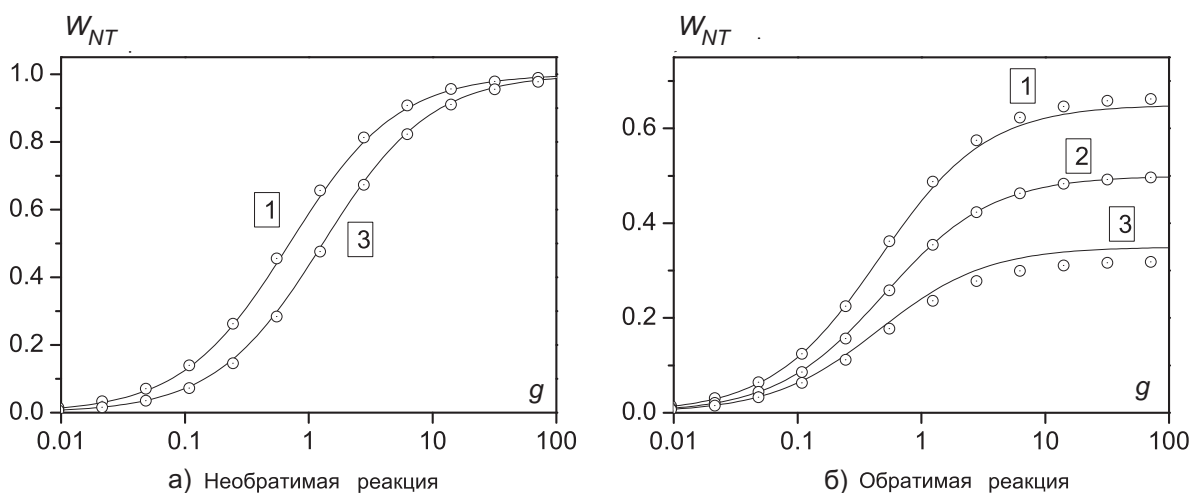


Рис. 4. Вероятность нетермического электронного перехода как функция параметра g . Символы — оценка величины W_{NT} по результатам численного моделирования (18), сплошные линии — аналитические результаты (17). Различные кривые на графиках соответствуют разным значениям ΔG

Результаты тестирования показаны на рис. 4, где изображены зависимости $W_{NT}(g)$ при различных значениях свободной энергии реакции: $\Delta G = -0.3$ эВ (кривая 1), 0.0 (кривая 2) и $+0.3$ эВ (кривая 3). Тестирование проводилось для необратимых (рис. 4а) и обратимых (рис. 4б) переходов. Как видно из представленных графиков, численные эксперименты полностью воспроизводят результаты (17) в неадиабатической области ($g \ll 1$), а также в случае резонансного переноса ($\Delta G = 0$). При заданных параметрах отклонение кривых здесь не превышает 1%.

Вместе с тем, существенное различие результатов можно наблюдать в режимах, близких к диффузионному контролю ($g \geq 1$), при $\Delta G = \pm 0.3$ эВ. Особенно отчетливо различия видны в случае локально обратимой реакции, где они достигают 10%. Причиной этих отклонений является снижение активационного барьера для прямой и обратной реакций при $\Delta G = -0.3$ эВ и $\Delta G = +0.3$ эВ соответственно по сравнению с резонансным переносом $\Delta G = 0$. В этих режимах скорости термических и нетермических переходов становятся сравнимыми между собой, а само разделение процесса на горячую и равновесную стадии — условным. О вмешательстве термических переходов в результат косвенно свидетельствует и тот факт, что при $\Delta G = -0.3$ эВ и $\Delta G = +0.3$ эВ отклонения численных результатов от аналитики имеют разные знаки. Отметим, тем не менее, что этот эффект может быть устранен, например путем понижения температуры термостата.

5. Заключение. В настоящей статье рассмотрены алгоритмы моделирования реакций электронного переноса в рамках обобщенной модели Зусмана. Метод основан на программной генерации траекторий движения частиц вдоль координат реакции и на последовательном учете электронных переходов между различными состояниями системы. Предложенные алгоритмы представляются наиболее перспективными в применении к многомодовым моделям, включающим набор координат реакции, и к системам с большим числом электронных и колебательных состояний. Отметим, что особенности численного метода позволяют также эффективно использовать его в среде параллельных вычислений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marcus R. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer // J. Chem. Phys. 1956. **24**. 996–1004.
2. Garg A., Onuchic J.N., Ambegaokar V. Effect of friction on electron transfer in biomolecules // J. Chem. Phys. 1985. **83**, N 9. 4491–4503.

3. *Зусман Л.Д.* К теории реакций электронного переноса в полярном растворителе // Теор. и экспер. химия. 1979. **15**, № 3. 227–233.
4. *Jortner J., Bixon M.* Intramolecular vibrational excitations accompanying solvent-controlled electron transfer reactions // J. Chem. Phys. 1988. **88**, N 1. 4491–4503.
5. *Barbara P.F., Meyer T.J., Ratner M.A.* Contemporary issues in electron transfer research // J. Phys. Chem. 1996. **100**, N 31. 13148–13168.
6. *Feskov S.V., Ionkin V.N., Ivanov A.I., Hagemann H., Vauthey E.* 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.
7. *Vicout D.J., Szabo A.* Electron transfer reactions dynamics in non-Debye solvents // J. Chem. Phys. 1998. **109**, N 6. 2325–2338.
8. *Иванов А.И., Федунюв Р.Г., Феськов С.В.* Влияние частоты возбуждающего лазерного импульса на динамику обратного переноса электрона: стохастическая модель // Журн. физ. химии. 2004. **78**, № 8. 1448–1455.
9. *Burshtein A.I., Kofman A.G.* The model of cage reactions proceeding through the metastable term // Chem. Phys. 1979. **40**, N 3. 289–300.
10. *Ivanov A.I., Potovoi V.V.* Theory of non-thermal electron transfer // Chem. Phys. 1999. **247**, N 2. 245–259.

Поступила в редакцию
25.02.2009
