

УДК 519.63

doi 10.26089/NumMet.v21r103

**АЛГОРИТМЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
СВЕРХБЫСТРОГО ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО
ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ЖИДКОСТЯХ**

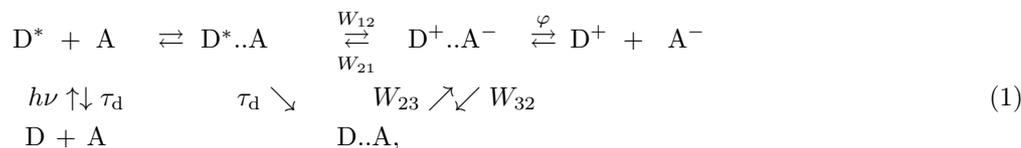
С. В. Феськов¹, С. С. Хохлова²

Предложены подходы к численному решению систем уравнений, описывающих кинетику двухстадийной фотохимической реакции в вязком полярном растворителе. Математическая модель построена на основе расширенной интегральной теории встреч и учитывает диффузионную подвижность молекул-реагентов в жидкости, неравновесность среды и внутримолекулярных степеней свободы, удаленный перенос электрона в донорно-акцепторных парах, разделенных растворителем. В рамках метода броуновского моделирования разработаны алгоритмы расчета безреакционных стохастических траекторий частиц на поверхностях свободной энергии, соответствующих различным состояниям реагентов и продуктов, схемы детектирования реакционных событий и генерации электронных “прыжков”, а также алгоритмы расчета нестационарных потоков частиц между электронными состояниями и вычисления интегральных ядер кинетических уравнений. Представлены результаты тестовых расчетов, демонстрирующие корректность численного решения и воспроизводящие известные особенности реакций электронного переноса в полярных жидкостях.

Ключевые слова: броуновское моделирование, рекроссинг-алгоритмы, теория встреч, межмолекулярный перенос заряда, сверхбыстрые фотореакции.

1. Введение. Вычислительные подходы, применяемые для описания коллективных явлений в конденсированной среде, часто используют принцип разделения элементарных процессов по временным масштабам и рассматривают процессы на сверхкоротких временах в рамках некоторых приближений, например с учетом только их усредненного воздействия на систему. Крупномасштабные явления, связанные с наблюдаемыми в эксперименте величинами, напротив, описываются наиболее полно (см., например, [1–3]). Реакции фотоиндуцированного переноса заряда в жидкой среде, протекающие в несколько последовательных этапов, являются примером многочастичных задач, в которых важную роль играют мобильность молекул-реагентов в жидкости и релаксационная динамика самого растворителя в окрестности донорно-акцепторной пары [4–7]. Характерные временные масштабы этих процессов различаются на несколько порядков, поэтому для описания часто используется диффузионное приближение, а взаимодействие реагентов с флуктуациями среды сводится к внешним стохастическим силам [2, 8, 9].

Однако даже в рамках диффузионного описания математические модели многостадийных фотореакций в общем случае остаются достаточно сложными, так как учитывают множество факторов, среди которых нестационарность распределения реагентов в растворе, влияние активных внутренних степеней свободы реагентов и окружения, спиновая конверсия [10–15] и др. В настоящей статье исследуется бимолекулярная фотоиндуцированная реакция вида



включающая в себя фазы фотовозбуждения и люминесценции, диффузионного блуждания реагентов с образованием столкновительных пар, прямого и обратного переноса электрона между молекулой-донором D и молекулой-акцептором A, а также распада ионных пар. Скорости электронных переходов обозначены W_{nm} и в общем случае зависят от расстояния между реагентами и внутренних степеней свободы, через

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

² Волгоградский государственный университет, Институт математики и информационных технологий, Университетский проспект, 100, 400062, Волгоград; доцент, e-mail: svetlana.khokhlova@volsu.ru

φ обозначен квантовый выход свободных ионов в объеме растворителя по завершению их взаимодействия. Процесс на схеме (1) инициируется резонансным поглощением фотона молекулой D, после чего она переходит в возбужденное состояние D^* с временем жизни τ_d . Флуоресценция D^* может быть потушена в ходе их диффузионных встреч с молекулами A. Прямой перенос электрона с донора на акцептор (стадия разделения зарядов) ведет к образованию ионных пар вида D^+A^- , которые в дальнейшем распадаются в ходе обратного переноса электрона в основное состояние DA (стадия рекомбинации зарядов) или при распаде пары с выходом свободных ионов D^+ и A^- в раствор.

Фотореакции типа (1) представляют интерес с фундаментальной и прикладной точек зрения, в настоящее время они активно изучаются экспериментально с использованием методов фемто- и пикосекундной спектроскопии [6, 7]. Интерпретация получаемых в экспериментах данных часто бывает возможна только в рамках подходов, основанных на сопоставлении (фитировании) результатов натурального и численного эксперимента [14, 15]. Целью данного исследования является разработка алгоритмов численного расчета фотореакций вида (1) в рамках модели, предложенной ранее в работе [5]. Математически задача определена следующим набором эволюционных уравнений:

- 1) системой двумерных уравнений диффузионного типа (уравнений Смолуховского), описывающих динамику распределений молекул-реактивов в электронных состояниях D^*A , D^+A^- и DA;
- 2) уравнениями для вычисления нестационарных потоков частиц между электронными состояниями D^*A , D^+A^- и DA, которые, в свою очередь, рассчитываются через интегралы от плотностей распределения (см. предыдущий пункт) по всему конфигурационному пространству;
- 3) системой интегро-дифференциальных уравнений (типа уравнений Вольтерра) для населенностей состояний реактивов и продуктов, интегральные ядра которых вычисляются через потоки, указанные в пункте 2.

С вычислительной точки зрения, наиболее трудоемкими этапами моделирования являются этапы, связанные с решением системы двумерных диффузионных уравнений (п. 1) и вычислением нестационарных потоков (п. 2). Особенностью системы в п. 1 является наличие дельта-локализованных компонентов связи, которые описывают переходы между состояниями со смещенной электронной плотностью [8, 16, 17]. Эти компоненты затрудняют моделирование, так как стандартные сеточные подходы здесь сталкиваются с проблемой численной аппроксимации δ -функций. Кроме того, дельта-локализованные источники и стоки располагаются вдоль определенных кривых в двумерном пространстве, что делает невозможным их совмещение с узлами координатной сетки. По этой причине сеточные методы для данного класса задач малоэффективны, а более последовательный подход предполагает использование специализированных алгоритмов.

Ранее в работах [17–19] нами были предложены вычислительные схемы, ориентированные на решение систем связанных уравнений диффузионного типа с δ -локализованными компонентами. Схемы не требуют численной аппроксимации δ -функций и показывают высокую эффективность при моделировании реакций с участием высокочастотных колебательных мод и в растворителях со сложной функцией диэлектрической релаксации (см., например, [9, 20]). В данной статье эти схемы адаптируются к моделированию процессов, в которых важную роль наряду с неравновесностью среды играет диффузионная подвижность реактивов в жидкости. Предлагаемый численный метод можно отнести к классу surface-hopping алгоритмов [21], он предполагает расчет стохастических траекторий частиц в конфигурационном пространстве, координатами в котором выступают расстояние между реагентами r и поляризационная координата q . Химическая динамика моделируется как переходы частиц между диабатическими термами в моменты прохождения траекторий через области их пересечения. Нами также предложена численная методика, ориентированная на вычисление нестационарных потоков частиц (j -потоков) в рамках рекроссинг-алгоритма броуновского моделирования [17, 18].

Дальнейший текст организован следующим образом. В разделе 2 мы приводим полную математическую формулировку задачи, включающую указанные выше уравнения (пп. 1–3) расширенной интегральной теории встреч (РИТВ) с описанием входящих в них параметров. В разделе 3 формулируется общий подход к численному решению модельных уравнений, подробно описываются и обосновываются вычислительные схемы, применяемые на различных этапах. Раздел 4 посвящен тестированию описанного алгоритма: приводятся результаты ряда расчетов, демонстрирующих его работоспособность.

2. Математическая формулировка задачи. Для описания фотореакции (1) используем уравнения РИТВ [5], таким образом предполагая, что важным фактором является неравновесность реактивов и растворителя. В качестве неравновесного этапа здесь выступает стадия рекомбинации зарядов, протекающая на субпикосекундных временах. Предположим далее, что концентрация молекул тушителя в

растворе $[A] \equiv c = \text{const}$ превышает концентрацию фотовозбужденных доноров $[D^*]$. Тогда кинетические уравнения РИТВ могут быть линеаризованы по концентрациям реагентов и записаны в форме [13]

$$\frac{dN(t)}{dt} = -c \int_0^t R_1(\tau)N(t-\tau) d\tau - \frac{N(t)}{\tau_d}, \quad (2)$$

$$\frac{dP(t)}{dt} = c \int_0^t R_2(\tau)N(t-\tau) d\tau, \quad (3)$$

где $N(t)$ и $P(t)$ — интересующие нас населенности состояний D^*A и D^+A^- . В стандартной формулировке [13] ядра $R_1(t)$ и $R_2(t)$ интегро-дифференциальных уравнений (2)–(3) определены через их лаплас-образы $\tilde{R}_1(s)$ и $\tilde{R}_2(s)$. В РИТВ они записываются в виде [5, 22]

$$\tilde{R}_1(s) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(s + \frac{1}{\tau_d} \right) \int d^3r \int dq [V_{cs}^2(\tilde{\nu} - \tilde{\mu})\delta(G_\nu - G_\mu)], \quad (4)$$

$$\tilde{R}_2(s) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(s + \frac{1}{\tau_d} \right) \int d^3r \int dq [V_{cs}^2(\tilde{\nu} - \tilde{\mu})\delta(G_\nu - G_\mu) - V_{cr}^2(\tilde{\mu} - \tilde{\pi})\delta(G_\mu - G_\pi)]. \quad (5)$$

Здесь интегрирование ведется по расширенному конфигурационному пространству, включающему расстояние между донорной и акцепторной молекулами в растворе r и энергоразностную координату электронного переноса q [23]. Функции $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}(r, q, s)$, $\tilde{\mu} = \tilde{\mu}(r, q, s)$, $\tilde{\pi} = \tilde{\pi}(r, q, s)$ в уравнениях (4)–(5) представляют собой лаплас-образы плотностей распределения $\nu(r, q, t)$, $\mu(r, q, t)$, $\pi(r, q, t)$ пар реагентов в состояниях D^*A , D^+A^- , DA соответственно. Величины V_{cs} и V_{cr} задают энергии электронной связи, соответствующие этапам разделения зарядов и их рекомбинации.

Символами $G_k = G_k(r, q)$ ($k = \nu, \mu, \pi$) обозначены адиабатические поверхности свободной энергии (ПСЭ) возбужденного, ионного и основного состояний. В приближении линейного отклика среды эти поверхности аппроксимируются q -параболами [9]

$$G_\nu = G_\nu^{(0)} + \frac{q^2}{4\lambda}, \quad G_\mu = G_\mu^{(0)} + \frac{(q-2\lambda)^2}{4\lambda}, \quad G_\pi = G_\pi^{(0)} + \frac{q^2}{4\lambda}, \quad (6)$$

где $G_k^{(0)}$ — равновесное значение энергии в k -м состоянии (значение в точке минимума), а λ — энергия реорганизации среды. Полярность растворителя и экранирование кулоновского притяжения между ион-радикалами D^+ и A^- учтем через зависимость величин λ и $G_\mu^{(0)}$ от расстояния r между реагентами [24]

$$\lambda(r) = \lambda_0 \left(2 - \frac{\sigma}{r} \right), \quad G_\mu^{(0)}(r) = G_\mu^{(0)} - kT \left(\frac{r_c}{\sigma} - \frac{r_c}{r} \right), \quad (7)$$

где kT — термическая температура среды, σ — контактный радиус реагентов, а r_c — онзагеровский радиус взаимодействия ионов. Величины V_k будем моделировать экспоненциальными функциями параметра r [24]

$$V_{cs}(r) = V_{cs}^{(0)} \exp\left(-\frac{r-\sigma}{L}\right), \quad V_{cr}(r) = V_{cr}^{(0)} \exp\left(-\frac{r-\sigma}{L}\right), \quad (8)$$

где индексом 0 обозначены контактные значения, а параметр L называется длиной туннелирования электрона [24].

Эволюция функций $\nu(r, q, t)$, $\mu(r, q, t)$ и $\pi(r, q, t)$ в РИТВ определена системой уравнений в частных производных диффузионного типа [5]

$$\frac{\partial \nu}{\partial t} = -H_1(r, q, t) - \frac{\nu}{\tau_d} + \hat{T}_\nu \nu + \hat{L}_\nu \nu, \quad (9)$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} = H_1(r, q, t) - H_2(r, q, t) + \hat{T}_\mu \mu + \hat{L}_\mu \mu, \quad (10)$$

$$\frac{\partial \pi}{\partial t} = H_2(r, q, t) + \frac{\nu}{\tau_d} + \hat{T}_\pi \pi + \hat{L}_\pi \pi, \quad (11)$$

в которых H_1 и H_2 имеют смысл функций связи

$$H_1(r, q, t) \equiv (2\pi V_{cs}^2/\hbar)(\nu - \mu) \delta(G_\nu - G_\mu), \quad (12)$$

$$H_2(r, q, t) \equiv (2\pi V_{cr}^2/\hbar)(\mu - \pi) \delta(G_\mu - G_\pi). \quad (13)$$

Слагаемые вида $\hat{L}_k k$ в уравнениях (9)–(11) описывают отклик среды на электронные переходы между молекулами реагентов в k -м состоянии. Используя стандартный подход [8], мы моделируем этот отклик как диффузию частиц на поверхности свободной энергии к равновесному положению q_k^\ddagger (точке минимума) с характерным временем τ_L :

$$\hat{L}_k = \frac{1}{\tau_L} \left(1 + (q - q_k^\ddagger) \frac{\partial}{\partial q} + 2\lambda kT \frac{\partial^2}{\partial q^2} \right), \quad q_\nu^\ddagger = q_\pi^\ddagger = 0, \quad q_\mu^\ddagger = 2\lambda. \quad (14)$$

В качестве τ_L в этих задачах может использоваться время продольной диэлектрической релаксации среды — известная характеристика большинства полярных растворителей, измеряемая непосредственно в экспериментах.

В свою очередь, операторы \hat{T}_k в уравнениях (9)–(11) описывают пространственную диффузию реагентов в жидкости. С учетом кулоновского взаимодействия между ион-радикалами в состоянии с разделенными зарядами их можно записать в виде (здесь $U_c(r)$ — кулоновский потенциал)

$$\hat{T}_\nu = \hat{T}_\pi = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r}, \quad \hat{T}_\mu = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 e^{-U_c/(kT)} \frac{\partial}{\partial r} e^{+U_c/(kT)}. \quad (15)$$

Компоненты H_1 и H_2 в уравнениях (12) и (13) содержат дельта-функции вида $\delta(G_k - G_{k'})$, что предполагает уже упомянутую выше локализацию переходов $k \leftrightarrow k'$ в точках пересечения ПСЭ G_k и $G_{k'}$. Координаты этих точек могут быть вычислены с учетом формы поверхностей $G_k(r, q)$ в уравнениях (6):

$$q_{cs}^\ddagger(r) = \lambda + G_\mu^{(0)} - G_\nu^{(0)} = \lambda(r) + \Delta G_{cs}(r), \quad (16)$$

$$q_{cr}^\ddagger(r) = \lambda + G_\mu^{(0)} - G_\pi^{(0)} = \lambda(r) - \Delta G_{cr}(r). \quad (17)$$

Индексы $k = cs, cr$ здесь использованы для обозначения процессов разделения зарядов и рекомбинации соответственно. Форма и расположение диабатических ПСЭ в координатах (r, q) наглядно демонстрируется на рис. 1. Значения энергетических параметров системы указаны в подписи к рисунку.

В качестве начального условия для уравнений (9)–(11) примем равновесное распределение частиц в возбужденном состоянии

$$\nu(r, q, t = 0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda kT}} \exp\left(-\frac{q^2}{4\lambda kT}\right), \quad (18)$$

$$\mu(r, q, t = 0) = \pi(r, q, t = 0) = 0,$$

что соответствует “вертикальному” заселению ПСЭ $G_\nu(r, q)$ при воздействии короткого лазерного импульса в момент $t = 0$. Кроме того, на распределения ν , μ и π мы также налагаем отражающее граничное условие на контактном радиусе $r = \sigma$

$$\left. \frac{\partial \nu}{\partial r} \right|_{r=\sigma} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial r} \right|_{r=\sigma} = \left. \frac{\partial \pi}{\partial r} \right|_{r=\sigma} = 0. \quad (19)$$

Система уравнений (2)–(19) полностью определяет кинетику двухстадийной фотореакции в рамках РИТВ. Известными параметрами модели в данном случае считаются энергетические и геометрические характеристики молекул-реагентов, а также параметры растворителя: λ_0 , $G_k^{(0)}$, $V_{kk'}$, σ , τ_L , kT , r_c , D .

3. Численный метод. Приведенная выше математическая формулировка предполагает расчет интегральных ядер $\tilde{R}_1(s)$ и $\tilde{R}_2(s)$ через лаплас-образы функций распределения ν , μ , π , которые, в свою очередь, должны быть получены из решений диффузионных уравнений (9)–(11). Вычислительная схема может быть упрощена, если переформулировать базовые уравнения РИТВ в терминах нестационарных потоков частиц между электронными состояниями D^*A , D^+A^- , DA . Общая методика расчетов в этом случае будет включать в себя следующие этапы.

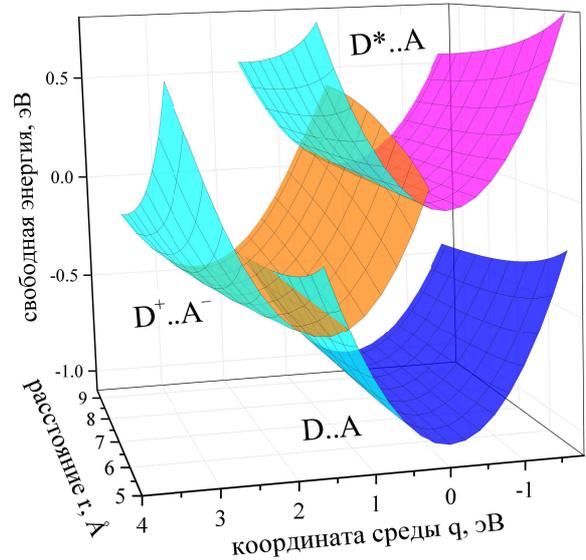


Рис. 1. Поверхности свободной энергии возбужденного D^*A , ионного D^+A^- и основного DA состояний системы в координатах (r, q) . В расчетах использованы следующие значения параметров:

$$\lambda = 0.6 \text{ эВ}, \quad G_\nu^{(0)} = 0, \quad G_\mu^{(0)} = -0.6 \text{ эВ},$$

$$G_\pi^{(0)} = -1 \text{ эВ}, \quad \sigma = 5 \text{ \AA}, \quad r_c = 14 \text{ \AA}$$

1. Численное моделирование эволюции профилей распределения ν , μ , π (система уравнений (9)–(11) с начальными и граничными условиями (18) и (19)) на основе рекроссинг-алгоритмов [18, 20].
2. Расчет нестационарных потоков $j_1(t)$ и $j_2(t)$ (определены ниже), соответствующих процессам разделения и рекомбинации зарядов.
3. Расчет интегральных ядер $R_1(t)$ и $R_2(t)$ на основе вычисленных $j_1(t)$ и $j_2(t)$.
4. Расчет кинетики населенностей $N(t)$ и $P(t)$ как решение интегро-дифференциальных уравнений Вольтерра (2) и (3) с интегральными ядрами $R_1(t)$ и $R_2(t)$.

Рассмотрим эту методику более подробно. Применим обратное преобразование Лапласа к уравнениям (4) и (5) и получим выражения для ядер во временной области

$$R_1(t) = \int dq \int d^3r H_1 \left(\delta(t) + \frac{d\nu}{dt} + \frac{\nu}{\tau_d} - \frac{d\mu}{dt} - \frac{\mu}{\tau_d} \right), \quad (20)$$

$$R_2(t) = \int dq \int d^3r \left[H_1 \left(\frac{d\nu}{dt} + \frac{\nu}{\tau_d} - \frac{d\mu}{dt} - \frac{\mu}{\tau_d} \right) - H_2 \left(\frac{d\mu}{dt} + \frac{\mu}{\tau_d} - \frac{d\pi}{dt} - \frac{\pi}{\tau_d} \right) \right]. \quad (21)$$

Введем величины $j_1(t)$ и $j_2(t)$ как интегралы следующего вида:

$$j_1(t) \equiv \int dq \int d^3r H_1(\nu - \mu), \quad j_2(t) \equiv \int dq \int d^3r H_2(\mu - \pi), \quad (22)$$

где интегрирование ведется по всему конфигурационному пространству. С учетом уравнений (9)–(11) эти величины могут интерпретироваться как потоки изображающих частиц $D^*A \rightleftharpoons D^+A^-$ и $D^+A^- \rightleftharpoons DA$, соответственно. Из уравнений видно, что потоки сосредоточены вдоль кривых $q_{cs}^\dagger(r)$ и $q_{cr}^\dagger(r)$ (это обеспечивается множителями $\delta(G_\nu - G_\mu)$ и $\delta(G_\mu - G_\pi)$ в выражениях для H_1 и H_2) и пропорциональны квадратам электронных матричных элементов V_{cs} и V_{cr} . В дальнейшем мы будем использовать термин “ j -потоки” для обозначения введенных в (22) величин. Перепишем теперь уравнения (20) и (21) в терминах j -потоков:

$$R_1(t) = W_{cs}\delta(t) + \frac{dj_1(t)}{dt} + \frac{j_1(t)}{\tau_d}, \quad R_2(t) = \frac{dj_1(t)}{dt} + \frac{j_1(t)}{\tau_d} - \frac{dj_2(t)}{dt} - \frac{j_2(t)}{\tau_d}. \quad (23)$$

Здесь нами также введено обозначение

$$W_{cs} \equiv \frac{2\pi}{\hbar} \int d^3r V_{cs}^2(r) \int dq (\nu(r, q, 0) - \mu(r, q, 0)),$$

которое известно в теории диффузионно-опосредованных бимолекулярных реакций и имеет смысл кинетической скорости разделения зарядов [24].

Уравнения (23) позволяют рассчитать интегральные ядра РИТВ непосредственно через $j_1(t)$ и $j_2(t)$. В нашей работе для численного решения системы (9)–(11) и расчета j -потоков мы применим алгоритм броуновского моделирования с рекроссинг-детектированием [17, 18, 20]. Введем ансамбль частиц, описывающих плотности распределения ν , μ , π в двумерном пространстве (r, q) . Для каждой частицы ансамбля определим набор величин $\vec{p}_n \equiv (r_n, q_n, k_n)$, где n — номер частицы ($n = \overline{1, N}$), r_n и q_n задают ее текущее положение в конфигурационном пространстве, а k_n — электронное состояние реагентов. Динамику распределений будем моделировать как броуновское блуждание частиц с учетом профиля ПСЭ $G_k(r, q)$ и переходов частиц с одной потенциальной поверхности на другую. Принимая во внимание δ -локализацию функций H_1 и H_2 в уравнениях (9)–(11), такие переходы возможны только в моменты прохождения броуновской траектории над линией пересечения двух ПСЭ. В соответствии с принятой ранее терминологией [17, 18], будем называть эти события рекроссингами линии пересечения термов.

Ограничим область моделирования в координатах (r, q) прямоугольником, границы которого вдоль координаты q могут быть оценены с учетом энергетики реакции, а вдоль координаты r — характерными временными масштабами задачи и значениями коэффициента взаимной диффузии D . Для достижения приемлемого уровня точности в типичных расчетах требуется выборка из $N = 10^5 - 10^6$ частиц. Начальное положение каждой частицы выбирается случайно в пределах области моделирования с использованием программного генератора псевдослучайных чисел и начальной плотности (18). По определению каждая частица ансамбля \vec{p}_n при моделировании описывает состояние всей системы, включая пару реагентов и

растворитель. Изменения координаты r частицы в данном случае моделирует движение реагентов в жидкости, а изменения q связаны с флуктуациями и релаксацией среды. Ввиду независимости диффузионных операторов \hat{L}_k и \hat{T}_k в уравнениях (9)–(11), численная схема подразумевает последовательный (независимый) расчет стохастических перемещений частицы вдоль каждой из координат r и q на каждом шаге по времени Δt .

В оставшейся части данного раздела мы рассмотрим алгоритмы расчета безреакционной броуновской траектории частицы, методы рекроссинг-детектирования и генерации электронных переходов, а также схемы вычисления нестационарных j -потоков в рамках общего алгоритма.

3.1. Функции Грина операторов \hat{T}_k и \hat{L}_k . Безреакционную траекторию n -й частицы ансамбля в двумерном пространстве будем рассчитывать как набор ее случайных координат $\{r_n^{(i)}, q_n^{(i)}\}$ в последовательные моменты времени t_i ($i = 0, 1, 2, \dots$), разделенные интервалами $\Delta t_i = t_i - t_{i-1}$. Для расчетов используем функции Грина $F_k(r, t|r_0)$ и $F_k(q, t|q_0)$ диффузионных операторов \hat{T}_k и \hat{L}_k из уравнений (9)–(11). Определим $F_k(r, t|r_0)$ и $F_k(q, t|q_0)$ как решения уравнений

$$\frac{\partial}{\partial t} F_k(r, t|r_0) - \hat{T}_k F_k(r, t|r_0) = \delta(r - r_0)\delta(t), \quad \frac{\partial}{\partial t} F_k(q, t|q_0) - \hat{L}_k F_k(q, t|q_0) = \delta(q - q_0)\delta(t). \quad (24)$$

В частном случае потенциальных поверхностей вида (6) решения уравнений (24) известны. Функция Грина $F_k(q, t|q_0)$ оператора \hat{L}_k для ПСЭ параболической формы имеет вид [2]

$$F_k(q, t|q_0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\langle q^2 \rangle (1 - e^{-2t/\tau_L})}} \exp\left(-\frac{\left((q - q_k^\ddagger) - (q_0 - q_k^\ddagger)e^{-t/\tau_L}\right)^2}{2\langle q^2 \rangle (1 - e^{-2t/\tau_L})}\right), \quad \langle q^2 \rangle \equiv 2\lambda kT. \quad (25)$$

Таким образом, $F_k(q, t|q_0)$ представляет собой гауссиану с центром в точке $q_c = q_k^\ddagger + (q_0 - q_k^\ddagger)e^{-t/\tau_L}$ и дисперсией $\sigma^2 = \langle q^2 \rangle (1 - e^{-2t/\tau_L})$, причем обе величины q_c и σ^2 явным образом зависят от времени. Легко видеть, что формула (25) описывает движение гауссова пакета от начального положения (точки q_0) к минимуму ПСЭ (точке q_k^\ddagger) с характерным временем τ_L . Дисперсия σ^2 при $t \gg \tau_L$ тоже достигает своего равновесного значения $2\lambda kT$, что означает термализацию системы.

Для функции Грина $F_k(r, t|r_0)$ диффузионного оператора \hat{T}_k так же имеем общее аналитическое выражение в отсутствие кулоновского притяжения $U_c = 0$ (см., например, [25]):

$$4\pi r_0^2 F_k(r, t|r_0) = \frac{r_0}{r\sqrt{4\pi Dt}} \left(e^{-(\zeta_1 - \zeta_0)^2} + e^{-(\zeta_1 + \zeta_0)^2} \left[1 - \sqrt{4\pi} \xi \operatorname{erf}(\zeta_0 + \zeta_1 + \xi) \right] \right), \quad (26)$$

где использованы обозначения

$$\zeta_0 \equiv \frac{r_0 - \sigma}{\sqrt{4Dt}}, \quad \zeta_1 \equiv \frac{r - \sigma}{\sqrt{4Dt}}, \quad \xi \equiv \frac{\sqrt{Dt}}{\sigma - \sigma_e},$$

$$\sigma_e \equiv \frac{\sigma k_a}{4\pi D\sigma + k_a}, \quad \operatorname{erf}(\xi) = \exp(\xi^2) \operatorname{erfc}(\xi)$$

и введена величина k_a — константа скорости контактной реакции. С учетом граничных условий при $r = \sigma$ динамика $F_k(r, t|r_0)$ оказывается более сложной, чем динамика $F_k(q, t|q_0)$. На рис. 2 изображены профили $F_k(r, t|r_0)$ в различные моменты времени, рассчитанные с использованием выражения (26). На левой панели рисунка показана эволюция $F_k(r, t|r_0)$ при $r_0 = 6 \text{ \AA}$ и в отсутствие контактного поглощения ($k_a = 0$). На графиках, в частности, заметно влияние отражающей границы на профили распределения на больших временах.

Роль контактной реакции демонстрируют результаты расчетов на правой панели рис. 2, где показаны графики $F_k(r, t|r_0)$ для различных значений k_a , но в фиксированный момент времени $t = 1$ пс. Эти результаты демонстрируют ожидаемое уменьшение плотности вблизи контакта с увеличением значения k_a вследствие химических превращений при $r = \sigma$. Отметим также, что в дальнейшем рост k_a ведет к насыщению и формирует равновесный профиль $F_k(r, t|r_0)$, означающий переход реакции в диффузионно-контролируемый режим [24].

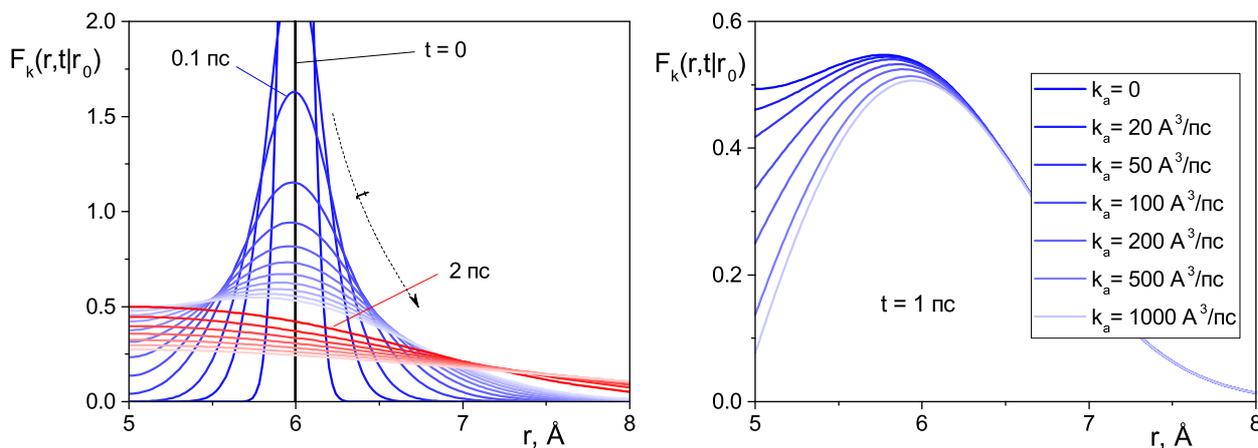


Рис. 2. Функция Грина $F_k(r, t|r_0)$ диффузионного оператора \hat{T}_k в отсутствие контактной реакции $k_a = 0$ (панель слева) и при ненулевых значениях k_a (панель справа). Параметры расчета: $\sigma = 5 \text{ \AA}$, $r_0 = 6 \text{ \AA}$, $D = 0.3 \text{ \AA}^2/\text{пс}$. На левой панели показаны профили $F_k(r, t|r_0)$ в различные моменты времени, на начальном этапе они обозначены синим цветом с шагом 0.1 пс, далее — красным цветом с шагом 1 пс. На правой панели изображены профили, соответствующие различным значениям k_a (указаны на рисунке) в фиксированный момент $t = 1 \text{ пс}$

Насыщение также наблюдается в динамике вероятности $S(t)$ выживания молекулы в возбужденном состоянии D^* относительно контактного тушения со скоростью k_a . Величина $S(t)$ в этой задаче может быть определена как интеграл от функции $F_k(r, t|r_0)$ по пространству. Для функции Грина, заданной выражением (26), такой интеграл вычисляется аналитически [26]:

$$S(t) = 1 - \frac{\sigma_e}{r_0} \left[\operatorname{erfc}(\zeta_0) - \exp(-\zeta_0^2) \operatorname{er}(\zeta_0 + \xi) \right]. \quad (27)$$

На рис. 3 показаны графики $S(t)$ для нескольких значений константы скорости k_a . Здесь также можно отметить, что увеличение k_a до значений свыше $1000 \text{ \AA}^3/\text{пс}$ практически не оказывает влияния на вероятность тушения.

Вернемся к случаю $k_a = 0$ и учтем особенности движения реагентов на больших расстояниях друг от друга. Вдали от контакта ($r, r_0 \gg \sigma$) выражение (26) может быть преобразовано к более простому виду

$$4\pi r_0^2 F_k^{(0)}(r, t|r_0) = \frac{r_0}{r\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(r-r_0)^2}{4Dt}\right), \quad (28)$$

в котором влияние границы отсутствует, а диффузия становится свободной. Выражение (28) справедливо на коротких временах, поэтому может использоваться в алгоритмах броуновского моделирования при соответствующем выборе шага по времени.

3.2. Схема расчета броуновских траекторий. Используем аналитические выражения для $F_k(q, t|q_0)$ и $F_k(r, t|r_0)$ для программной генерации безреакционных броуновских траекторий в пространстве (r, q) . В случае нейтральной пары реагентов (в состоянии D^*A или DA) вычислительную схему запишем в виде

$$q_n^{(i)} = q_n^{(i-1)} e^{-\Delta t_i/\tau_L} + X_i \sqrt{2\lambda \left(r_n^{(i-1)}\right) kT (1 - e^{-2\Delta t_i/\tau_L})}, \quad (29)$$

$$r_n^{(i)} = r_n^{(i-1)} + Y_i \sqrt{2D \left(r_n^{(i-1)}\right) \Delta t_i + \frac{2}{r_n^{(i-1)}} D \left(r_n^{(i-1)}\right) \Delta t_i}, \quad (30)$$

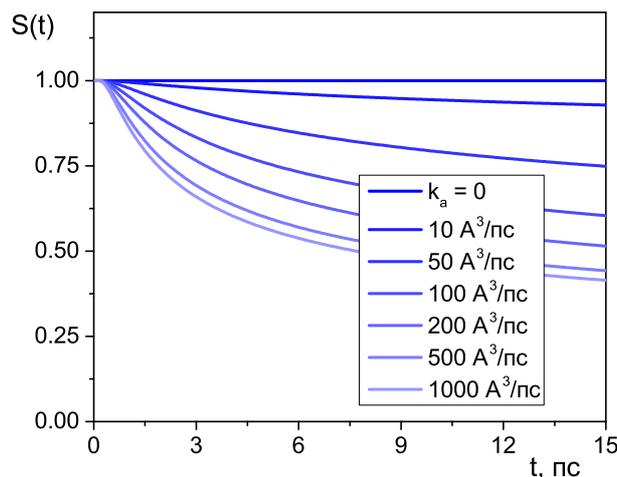


Рис. 3. Вероятность $S(t)$ избежать контактного тушения для возбужденной молекулы флуорофора, образованной на расстоянии r_0 от молекулы тушителя. Величина $S(t)$ вычислена по формуле (27), параметры расчетов: $\sigma = 5 \text{ \AA}$, $r_0 = 6 \text{ \AA}$, $D = 0.3 \text{ \AA}^2/\text{пс}$, значения k_a указаны на рисунке

где X_i и Y_i — некоррелированные случайные числа, распределенные по закону Гаусса с нулевым математическим ожиданием и единичной дисперсией. Отметим, что схема (29) точна при любых значениях шага Δt_i , в то время как формула (30) справедлива только для малых шагов $\Delta t_i \ll \sigma^2/D$.

Аналогичным образом для частицы в состоянии с разделенными зарядами D^+A^- схему вычисления траектории запишем в виде

$$q_n^{(i)} = 2\lambda \left(r_n^{(i-1)} \right) + \left(q_n^{(i-1)} - 2\lambda \left(r_n^{(i-1)} \right) \right) e^{-\Delta t_i/\tau_L} + X_i \sqrt{2\lambda \left(r_n^{(i-1)} \right) kT \left(1 - e^{-2\Delta t_i/\tau_L} \right)}, \quad (31)$$

$$r_n^{(i)} = r_n^{(i-1)} + Y_i \sqrt{2D \left(r_n^{(i-1)} \right) \Delta t_i} + \left(2 - \frac{r_c}{r_n^{(i-1)}} \right) \frac{1}{r_n^{(i-1)}} D \left(r_n^{(i-1)} \right) \Delta t_i, \quad (32)$$

где мы дополнительно учли смещение минимума ПСЭ G_μ в точку $q_\mu^\# = 2\lambda(r)$ в формуле (31), а также кулоновское притяжение ионов в формуле (32).

Учтем далее, что каждая частица ансамбля занимает некоторый объем $\Delta\Gamma_n$ конфигурационного пространства $\{r, q\}$. Этот объем является естественным результатом представления нормированного начального распределения (18) набором N броуновских частиц. Учтем далее, что в силу криволинейности пространства перемещение частицы вдоль r ведет к изменению значения $\Delta\Gamma_n$. Для этого введем для каждой частицы весовой коэффициент $v_n^{(i)}$, отражающий изменения связанного с частицей объема. Значение коэффициента пересчитывается на каждом шаге по формуле

$$v_n^{(i)} = v_n^{(i-1)} \left(\frac{r_n^{(i-1)}}{r_n^{(i)}} \right)^2, \quad v_n^{(0)} = 1. \quad (33)$$

Множители $v_n^{(i)}$ используются также в расчетах любых усредненных по ансамблю величин. Метод гарантирует сохранение суммарного связанного объема конфигурационного пространства

$$\sum_n \left(r_n^{(i)} \right)^2 \Delta\Gamma_n^{(i)} = \Delta\Gamma \sum_n \left(r_n^{(i)} \right)^2 v_n^{(i)} = \Delta\Gamma \sum_n \left(r_n^{(0)} \right)^2 v_n^{(0)} = \text{const}. \quad (34)$$

3.3. Электронные переходы и j -потоки. Как уже отмечалось ранее, переходы броуновской частицы с одной ПСЭ на другую в рамках принятой нами модели возможны только при прохождении траектории частицы над линией пересечения двух ПСЭ. Детектирование событий рекроссинга в этой схеме может быть реализовано путем вычисления энергетического зазора между двумя поверхностями $\Delta G_{k,k'}(r, q) = G_k(r, q) - G_{k'}(r, q)$ в точке текущего расположения частицы $(r_n^{(i)}, q_n^{(i)})$. Изменение знака величины $\Delta G_{k,k'}$ на очередном шаге будет означать рекроссинг линии пересечения G_k и $G_{k'}$. В соответствии с общей схемой [17, 18, 20] алгоритм на данном этапе должен произвести случайный розыгрыш электронного скачка $k \rightarrow k'$ на основе вычисленной вероятности этого события.

Применяя подход, подробно описанный в работе [18], найдем вероятность выживания частицы в текущем электронном состоянии после одиночного рекроссинга на i -м шаге

$$P_{\text{surv}} = \exp \left(-\frac{2\pi V_{k,k'}^2 \Delta t_i}{\hbar \Delta G_{k,k'}} \right). \quad (35)$$

При известном, вычисленном на текущем шаге значении P_{surv} , скачок траектории может быть разыгран стандартным способом. Для этого сравним величину P_{surv} со случайным числом ζ , распределенным равномерно на интервале $(0,1)$. Для программной генерации величины ζ могут использоваться известные алгоритмы [27]. В случае $\zeta > P_{\text{surv}}$ электронный переход считается состоявшимся, что приводит к изменению индекса k_n частицы. В противном случае ($\zeta < P_{\text{surv}}$) частица остается в текущем состоянии и ее электронный индекс остается без изменений.

Последующий этап алгоритма относится к вычислению потоков $j_1(t)$ и $j_2(t)$, которые по определению связаны с суммарным конфигурационным объемом, перенесенным изображающими частицами из возбужденного состояния в ионное и из ионного состояния в основное. Принимая во внимание, что каждый скачок траектории генерирует элементарный поток $\Delta j_n^{(i)} = 4\pi \left(r_n^{(i)} \right)^2 \Delta\Gamma_n^{(i)} / \Delta t_i$, для величины $j(t_i)$ получим

$$j(t_i) = \sum_{n^*} \Delta j_{n^*}^{(i)} = \frac{\Delta\Gamma}{\Delta t_i} \sum_{n^*} 4\pi \left(r_{n^*}^{(i)} \right)^2 v_{n^*}^{(i)}. \quad (36)$$

Суммирование в этом уравнении производится только по частицам, осуществившим электронный переход между заданной парой состояний в течение i -го шага по времени. Отметим также, что элементарный поток $\Delta J_{n*}^{(i)}$ предполагается положительным для частиц, совершивших прямой переход $k \rightarrow k'$, и отрицательным для частиц, перешедших в обратном направлении $k' \rightarrow k$.

Заключительный этап алгоритма связан с расчетом кинетики флуоресцентного и ионного состояний $N(t)$ и $P(t)$, что предполагает вычисление интегральных ядер $R_1(t)$, $R_2(t)$ по формулам (20), (21) и численное решение интегро-дифференциальных уравнений (2), (3). Эффективным здесь оказывается использование стандартных квадратурных методов, подробно описанных в литературе (см., например, [27]).

4. Тестовые расчеты. Описанный выше вычислительный алгоритм был реализован программно в составе пакета `eiet_run`. В этом разделе мы представим результаты нескольких тестовых расчетов, демонстрирующих работоспособность и корректность алгоритма.

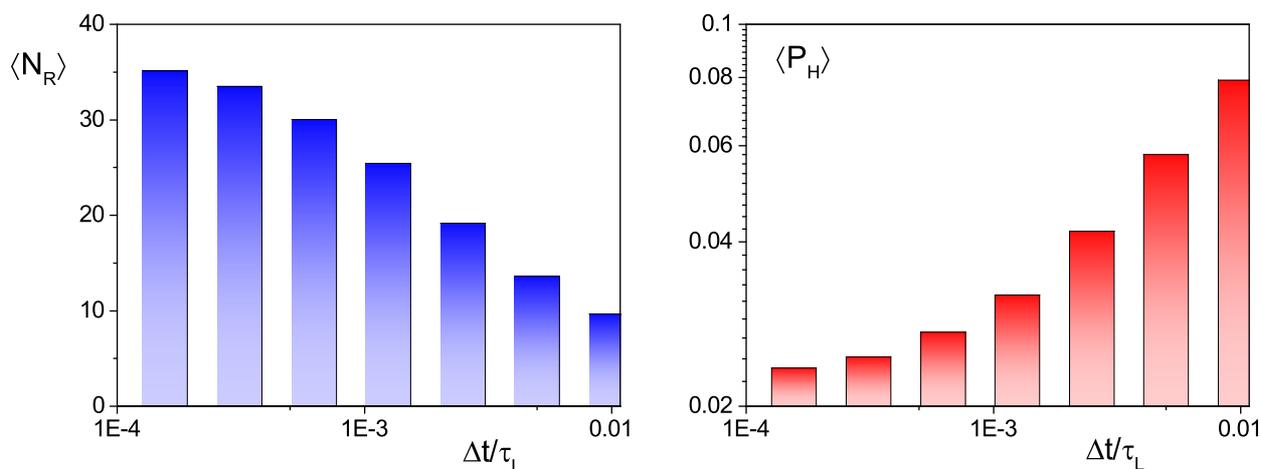


Рис. 4. Левая панель: среднее число рекроссингов $\langle N_R \rangle$ линии $q_{cr}^\dagger(r)$ броуновской траекторией на временном интервале $(0, T)$ как функция величины расчетного шага Δt . Правая панель: средняя вероятность скачка траектории (электронного перехода) при одиночном рекроссинге $\langle P_H \rangle$ в зависимости от Δt . Параметры расчетов: $N = 10^6$, $T = 2.5$ пс, $\lambda = 0.6$ эВ, $\Delta G_{cs} = \Delta G_{cr} = -0.6$ эВ, $kT = 0.025$ эВ, $V_{cs} = V_{cr} = 0.01$ эВ, $c = 0.16$ моль/л, $\sigma = 5 \text{ \AA}$

Особенностью применяемой вычислительной схемы является заметная зависимость среднего числа рекроссингов линии пересечения ПСЭ от шага моделирования Δt . Действительно, уменьшение величины Δt в формулах (29)–(32) для расчета броуновской траектории ведет к росту числа проходов траектории над реакционными зонами, расположенными вдоль кривых $q_{cs}^\dagger(r)$ и $q_{cr}^\dagger(r)$ на плоскости (r, q) . Этот результат иллюстрируется численными данными рис. 4, где изображены графики зависимости среднего числа рекроссингов $\langle N_R \rangle$ на интервале $(0, T)$ от величины шага (панель слева). Здесь в расчетах учитывались только проходы над линией $q_{cr}^\dagger(r)$, параметры моделирования указаны в подписи к рисунку. Результаты демонстрируют рост $\langle N_R \rangle$ примерно в 3.5 раза при уменьшении шага с 0.01 до 0.0001 (в единицах τ_L).

Сильная зависимость $\langle N_R \rangle(\Delta t)$ здесь отражает известное свойство диффузионной траектории, степень “изрезанности” которой растет с уменьшением временного масштаба. Сходимость алгоритма по шагу Δt в этой ситуации может быть достигнута только в случае, если средняя вероятность скачка $\langle P_H \rangle$ тоже падает с уменьшением Δt . Результаты расчетов значения $\langle P_H \rangle$ на правой панели рис. 4 подтверждают это предположение. Расчеты показывают, что наблюдаемое на графиках падение вероятности $\langle P_H \rangle$ при малых Δt компенсирует рост $\langle N_R \rangle$ и обеспечивает общую сходимость алгоритма, т.е. независимость потоков частиц между состояниями от величины шага.

Далее мы протестируем результаты численного моделирования кинетики фотореакции на соответствие некоторым закономерностям, в частности описывающим влияние энергетических и динамических характеристик на скорость и квантовый выход свободных ионов в объеме растворителя. В качестве объекта рассмотрим процесс тушения флуоресценции фотовозбужденного перилена (Pe) по механизму переноса электрона на тетрацианоэтилен (TCNE) в легком полярном растворителе — ацетонитриле (ACN). Фотореакция с участием этих молекул соответствует схеме (1) и ранее исследовалась экспериментально [28] и теоретически [14, 29]. Эффективный радиус контакта в данной паре реагентов можно оценить значением $\sigma = 5 \text{ \AA}$, время жизни флуоресцентного состояния перилена $\tau_d = 4.3$ нс, эффективное время

продольной релаксации ацетонитрила $\tau_L = 0.5$ пс. Для энергии реорганизации среды используем значение $\lambda_0 = 0.6$ эВ, характерное для полярных растворителей типа АСН. Значение коэффициента взаимной диффузии $D = 300 \text{ \AA}^2/\text{нс}$ для молекул Ре и ТСНЕ в растворе ацетонитрила при комнатной температуре было оценено ранее на основе фитирования экспериментальных данных [14].

Как известно, одним из ключевых параметров любой химической реакции является высота активационного барьера, который отделяет состояние реагентов от переходного состояния. В данном случае квазиравновесной является стадия разделения зарядов, поэтому далее мы рассмотрим результаты моделирования этого этапа. Для электронного переноса высота барьера $H^{(a)}$ определяется энергией реорганизации среды и энергетическим зазором между равновесными состояниями продукта и реагента. В случае фотоиндуцированного разделения зарядов она вычисляется по формуле

$$H_{cs}^{(a)} = \frac{(\lambda + \Delta G_{cs})^2}{4\lambda}. \quad (37)$$

Отметим здесь, что в силу зависимости λ и ΔG_{cs} от r в выражении (7), величина $H_{cs}^{(a)}$ варьируется при изменении расстояния между реагентами.

Соотношение между λ и ΔG_{cs} позволяет выделить три режима электронного переноса, которые часто обозначаются как нормальный ($\lambda > -\Delta G_{cs}$), безактивационный ($\lambda \approx -\Delta G_{cs}$) и инвертированный ($\lambda < -\Delta G_{cs}$). В соответствии с (37) наиболее высокая скорость разделения зарядов ожидается в случае, когда энергетический зазор между ионным и возбужденным состояниями близок по величине к энергии реорганизации среды и отрицателен. Эта общий вывод иллюстрируется результатами моделирования на рис. 5, где показана динамика накопления ионных пар в растворителе $m_0(r, t)$ при различных значениях параметра ΔG_{cs} (задан на контактном радиусе). Нестационарное распределение $m_0(r, t)$ в фиксированный момент времени t здесь определено как интеграл от $\mu(r, q, t)$ по координате q . В рамках применяемого алгоритма плотность $m_0(r, t)$ вычислялась как гистограмма распределения частиц вдоль координаты r при заданном t , в которой учитывались только частицы в ионном состоянии.

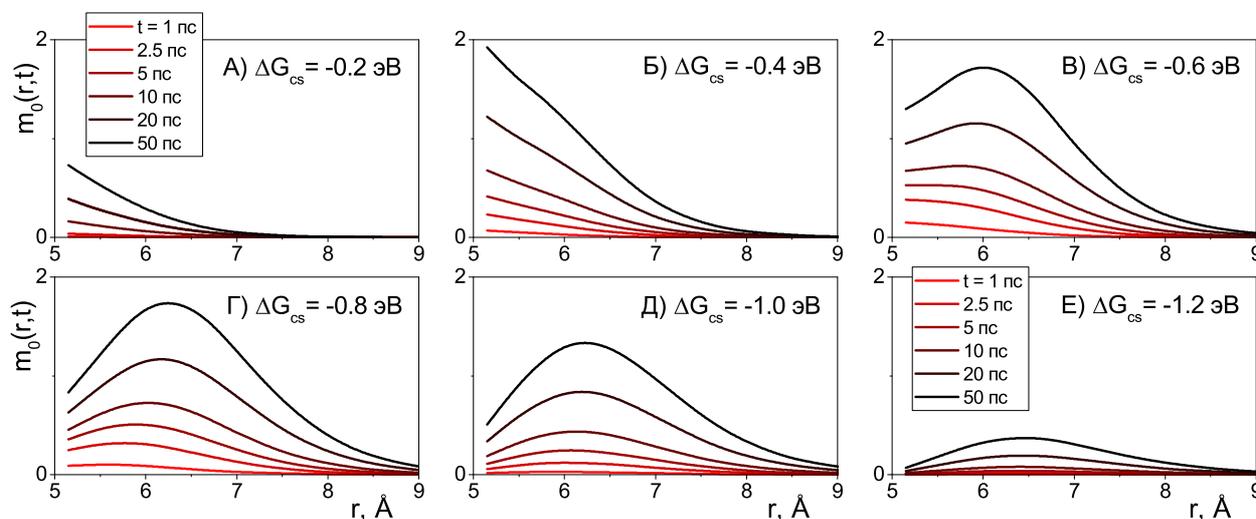


Рис. 5. Плотность пространственного распределения $m_0(r, t)$ ионных пар, образующихся при фотоиндуцированном разделении зарядов. Изображена для нескольких значений времени t (указаны на рисунке). Панели А–Е показывают результаты для разных величин энергетического зазора ΔG_{cs} , панель В соответствует безактивационному режиму на контактном расстоянии. Другие параметры расчетов: $N = 10^6$, $\lambda = 0.6$ эВ, $kT = 0.025$ эВ, $V_{cs} = 0.02$ эВ, $c = 0.64$ моль/л, $D = 300 \text{ \AA}^2/\text{нс}$, $\sigma = 5 \text{ \AA}$

Результаты расчетов показывают, что высокая скорость образования ионных пар достигается при $\Delta G_{cs} = -0.6$ эВ и $\Delta G_{cs} = -0.8$ эВ (панели В и Г на рис. 5), что соответствует режимам, близким к безактивационному. С другой стороны, переход в нормальную или инвертированную области (панели А и Е) ведет к падению скорости реакции и общему снижению эффективности производства радикал-ионов. Другой известный эффект, который также можно наблюдать на рис. 5, — это сдвиг максимума распределения $m_0(r, t)$ от контактного радиуса $r = \sigma$ при переходе в инвертированную область. Этот эффект ранее обсуждался в литературе [13, 24] и связан с сильными зависимостями $\lambda(r)$ и $\Delta G_{cs}(r)$ в полярной

среде. Наиболее выгодные условия для разделения зарядов в этой ситуации складываются в раствороразделенных парах, где расстояние между реагентами может достигать нескольких ангстрем.

5. Заключение. Бимолекулярные реакции разделения и рекомбинации зарядов в вязких полярных растворителях являются примером многостадийных фотопроцессов, в которых важную роль играет не только диффузионная подвижность реагентов в жидкости, но и сверхбыстрая релаксация среды в окрестности электрон-донорно-акцепторных пар. Динамика этих фотореакций может быть рассчитана в рамках РИТВ, которая последовательно учитывает оба указанных фактора. Математически, кинетика разделения и рекомбинации зарядов в этой теории задана системой интегро-дифференциальных уравнений (2)–(3), в которых интегральные ядра $R_1(t)$ и $R_2(t)$ моделируют квантовые переходы с переносом заряда между донорной и акцепторной молекулами (как прямой перенос на первой стадии, так и обратный перенос на последующем этапе). Ядра $R_1(t)$ и $R_2(t)$, в свою очередь, в РИТВ определены через функции распределения пар в возбужденном, ионном и основном состояниях ν , μ и π . Эти функции описывают динамику реагентов в расширенном конфигурационном пространстве, образованном ортогональными координатами r и q — межчастичным расстоянием и координатой растворителя. Основная сложность применения аппарата РИТВ для численного моделирования связана с решением системы связанных уравнений диффузионного типа, содержащих δ -локализованные компоненты.

В настоящей статье предложены эффективные методы численного решения уравнений РИТВ, основанные на расчете потоков броуновских частиц между электронными состояниями (j -потоков). Сформулированы общие подходы к численному моделированию многостадийной фотореакции, разработаны схемы расчета безреакционных броуновских траекторий в пространстве (r, q) , алгоритмы рекроссинг-детектирования и розыгрыша электронных скачков, методы вычисления j -потоков и расчета ядер кинетических уравнений. Тестовые расчеты показали корректность получаемых численных результатов и их соответствие известным закономерностям реакций электронного переноса. В частности, расчеты плотности пространственного распределения ионных пар в задаче тушения флуоресценции фотовозбужденного перилена по механизму переноса электрона на тетрацианоэтилен в ацетонитриле показали сдвиг максимума распределения от контактного радиуса при переходе из нормальной в инвертированную область Маркуса. Продемонстрирован рост скорости производства ионов при переходе в безактивационный режим. Результаты тестовых вычислений показали также сходимость численного метода по величине шага Δt , несмотря на заметные изменения среднего количества рекроссингов линии пересечения ПСЭ при вариациях Δt в пределах области применимости метода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и администрации Волгоградской области (проекты 19-47-340020 и 19-03-00175). Программный пакет `eiet_run` разработан в рамках государственного задания № 2.852.2017/4.6 Минобрнауки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer simulation of liquids. New York: Oxford University Press, 1991.
2. Van Kampen N.G. Stochastic processes in physics and chemistry. Amsterdam: Elsevier Science, 2007.
3. Landau D.P., Binder K. A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
4. Zharikov A.A., Burshtein A.I. Nonlocal ionization in encounter theory // J. Chem. Phys. 1990. **93**, N 8. 5573–5579.
5. 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.
6. Rosspeintner A., Lang B., Vauthey E. Ultrafast photochemistry in liquids // Annu. Rev. Phys. Chem. 2013. **64**. 247–271.
7. Kumpulainen T., Lang B., Rosspeintner A., Vauthey E. Ultrafast elementary photochemical processes of organic molecules in liquid solution // Chem. Rev. 2017. **117**, N 16. 10826–10939.
8. Zusman L.D. Outer-sphere electron transfer in polar solvents // Chem. Phys. 1980. **49**, N 2. 295–304.
9. Feskov S.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. Non-equilibrium effects in ultrafast photoinduced charge transfer kinetics // J. Photochem. Photobiol. C. 2016. **29**. 48–72.
10. Sung J., Lee S. Relations among the modern theories of diffusion-influenced reactions. II. Reduced distribution function theory versus modified integral encounter theory // J. Chem. Phys. 2000. **112**, N 5. 2128–2138.
11. Ivanov K.L., Lukzen N.N., Doktorov A.B., Burshtein A.I. Integral encounter theories of multistage reactions. I. Kinetic equations // J. Chem. Phys. 2001. **114**, N 4. 1754–1762.
12. Ivanov K.L., Lukzen N.N., Morozov V.A., Doktorov A.B. Integral encounter theories of multistage reactions. IV. Account of internal quantum states of reactants // J. Chem. Phys. 2002. **117**, N 20. 9413–9422.
13. Burshtein A.I. Non-Markovian theories of transfer reactions in luminescence and chemiluminescence and photo- and electrochemistry // Adv. Chem. Phys. 2004. **129**. 105–418.

14. 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.
15. Feskov S.V., Rogozina M.V., Ivanov A.I., et al. Magnetic field effect on ion pair dynamics upon bimolecular photoinduced electron transfer in solution // *J. Chem. Phys.* 2019. **150**, N 2. doi 10.1063/1.5064802.
16. Jortner J., Bixon M. Intramolecular vibrational excitations accompanying solvent-controlled electron transfer reactions // *J. Chem. Phys.* 1988. **88**, N 1. 167–170.
17. Feskov S.V., Ivanov A.I. Solvent-assisted multistage nonequilibrium electron transfer in rigid supramolecular systems: diabatic free energy surfaces and algorithms for numerical simulations // *J. Chem. Phys.* 2018. **148**, N 10. doi 10.1063/1.5016438.
18. Феськов С.В. Метод броуновского моделирования в задачах расчета динамики электронного переноса // *Вычислительные методы и программирование.* 2009. **10**. 202–210.
19. Феськов С.В. К обоснованию рекроссинг-алгоритмов численного моделирования многоканальных электронных переходов в вырожденные состояния акцептора // *Вычислительные методы и программирование.* 2017. **18**. 284–292.
20. 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 // *Comp. Phys. Comm.* 2017. **210**. 172–180.
21. Stock G., Thoss M. Classical description of nonadiabatic quantum dynamics // *Adv. Chem. Phys.* 2005. **131**. 243–375.
22. Feskov S.V. The time-dependent j-flux method for stochastic simulations of multistage bimolecular photoinduced electron transfer within the extended integral encounter theory // *AIP Conf. Proc.* 2018. **2040**. doi 10.1063/1.5079051.
23. Marcus R.A., Sutin N. Electron transfers in chemistry and biology // *Biochim. Biophys. Acta.* 1985. **811**, N 3. 265–322.
24. Burshtein A.I. Unified theory of photochemical charge separation // *Adv. Chem. Phys.* 2000. **114**. 419–587.
25. Carslaw H.S., Jaeger J.C. Conduction of heat in solids. Oxford: Oxford University Press, 1986.
26. Krissinel' E.B., Agmon N. Spherical symmetric diffusion problem // *J. Comput. Chem.* 1996. **17**, N 9. 1085–1098.
27. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P. Numerical recipes: the art of scientific computing. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
28. Gladkikh V., Burshtein A.I., Angulo G., et al. Kinetics and yields of electron transfer in the inverted region // *J. Phys. Chem. A.* 2004. **108**, N 32. 6667–6678.
29. Feskov S.V., Burshtein A.I. Double-channel photoionization followed by geminate charge recombination/separation // *J. Phys. Chem. A.* 2009. **113**, N 48. 13528–13540.

Поступила в редакцию
02.12.2019

Algorithms for the Computer Simulation of Ultrafast Photoinduced Intermolecular Charge Transfer in Liquids

S. V. Feskov¹ and S. S. Khokhlova²

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

² *Volgograd State University, Institute of Mathematics and Information Technologies; Universitetskii prospekt, 100, Volgograd, 400062, Russia; Ph.D., Associate Professor, e-mail: svetlana.khokhlova@volsu.ru*

Received December 2, 2019

Abstract: Efficient approaches to the numerical solution of equations describing the kinetics of two-stage photochemical reactions in a viscous polar solvent are proposed. The mathematical model is based on the extended integral encounter theory and takes into account diffusive mobility of reactants in solution, nonequilibrium of solvent and intramolecular degrees of freedom, and remote electron transfer in solvent-separated donor-acceptor pairs. In the framework of the Brownian simulation technique, a number of numerical algorithms for calculating unreactive stochastic trajectories of particles on free energy surfaces corresponding to different electronic states of reactants and products are suggested, some computational schemes for the detection of reaction events and the generation of electronic hops are developed, and algorithms for calculating the time-dependent reaction fluxes between the electronic states and integral kernels of the kinetic equations are implemented. The results of test simulations demonstrating the validity of the numerical solutions and reproducing well-known features of electron transfer reactions in polar solvents are discussed.

Keywords: Brownian simulation, recrossing algorithms, encounter theory, intermolecular charge transfer, photochemical reactions.

References

1. M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford Univ. Press, New York, 1991).
2. N. G. Van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (Elsevier, Amsterdam, 2007).
3. D. P. Landau and K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2009).
4. A. A. Zharikov and A. I. Burshtein, "Nonlocal Ionization in Encounter Theory," *J. Chem. Phys.* **93** (8), 5573–5579 (1990).
5. 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
6. A. Rosspeintner, B. Lang, and E. Vauthey, "Ultrafast Photochemistry in Liquids," *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 247–271 (2013).
7. T. Kumpulainen, B. Lang, A. Rosspeintner, and E. Vauthey, "Ultrafast Elementary Photochemical Processes of Organic Molecules in Liquid Solution," *Chem. Rev.* **117** (16), 10826–10939 (2017).
8. L. D. Zusman, "Outer-Sphere Electron Transfer in Polar Solvents," *Chem. Phys.* **49** (2), 295–304 (1980).
9. S. V. Feskov, V. A. Mikhailova, and A. I. Ivanov, "Non-Equilibrium Effects in Ultrafast Photoinduced Charge Transfer Kinetics," *J. Photochem. Photobiol. C* **29**, 48–72 (2016).
10. J. Sung and S. Lee, "Relations among the Modern Theories of Diffusion-Influenced Reactions. II. Reduced Distribution Function Theory Versus Modified Integral Encounter Theory," *J. Chem. Phys.* **112** (5), 2128–2138 (2000).
11. K. L. Ivanov, N. N. Lukzen, A. B. Doktorov, and A. I. Burshtein, "Integral Encounter Theories of Multistage Reactions. I. Kinetic Equations," *J. Chem. Phys.* **114** (4), 1754–1762 (2001).
12. K. L. Ivanov, N. N. Lukzen, V. A. Morozov, and A. B. Doktorov, "Integral Encounter Theories of Multistage Reactions. IV. Account of Internal Quantum States of Reactants," *J. Chem. Phys.* **117** (20), 9413–9422 (2002).
13. A. I. Burshtein, "Non-Markovian Theories of Transfer Reactions in Luminescence and Chemiluminescence and Photo- and Electrochemistry," *Adv. Chem. Phys.* **129**, 105–418 (2004).
14. 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
15. S. V. Feskov, M. V. Rogozina, A. I. Ivanov, et al., "Magnetic Field Effect on Ion Pair Dynamics upon Bimolecular Photoinduced Electron Transfer in Solution," *J. Chem. Phys.* **150** (2019) doi 10.1063/1.5064802
16. J. Jortner and M. Bixon, "Intramolecular Vibrational Excitations Accompanying Solvent-Controlled Electron Transfer Reactions," *J. Chem. Phys.* **88** (1), 167–170 (1988).
17. S. V. Feskov and A. I. Ivanov, "Solvent-Assisted Multistage Nonequilibrium Electron Transfer in Rigid Supramolecular Systems: Diabatic Free Energy Surfaces and Algorithms for Numerical Simulations," *J. Chem. Phys.* **148** (2018). doi 10.1063/1.5016438
18. S. V. Feskov, "Brownian Simulation of Electron Transfer Dynamics," *Vychisl. Metody Programm.* **10**, 202–210 (2009).
19. S. V. Feskov, "Validation of the Recrossing-Algorithms for the Numerical Simulations of Multichannel Electronic Transitions to the Degenerate States of an Acceptor," *Vychisl. Metody Programm.* **18**, 284–292 (2017).
20. A. E. Nazarov, R. G. Fedunov, and 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).
21. G. Stock and M. Thoss, "Classical Description of Nonadiabatic Quantum Dynamics," *Adv. Chem. Phys.* **131**, 243–375 (2005).
22. S. Feskov, "The Time-Dependent j-Flux Method for Stochastic Simulations of Multistage Bimolecular Photoinduced Electron Transfer within the Extended Integral Encounter Theory," *AIP Conf. Proc.* **2040** (2018). doi 10.1063/1.5079051
23. R. A. Marcus and N. Sutin, "Electron Transfers in Chemistry and Biology," *Biochim. Biophys. Acta* **811** (3), 265–322 (1985).
24. A. I. Burshtein, "Unified Theory of Photochemical Charge Separation," *Adv. Chem. Phys.* **114**, 419–587 (2000).
25. H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids* (Oxford Univ. Press, New York, 1986).
26. E. V. Krissinel' and N. Agmon, "Spherical Symmetric Diffusion Problem," *J. Comput. Chem.* **17** (9), 1085–1098 (1996).
27. W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes: The Art of*

Scientific Computing (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2007).

28. V. Gladkikh, A. I. Burshtein, G. Angulo, et al., "Kinetics and Yields of Electron Transfer in the Inverted Region," *J. Phys. Chem. A* **108** (32), 6667–6678 (2004).

29. S. V. Feskov and A. I. Burshtein, "Double-Channel Photoionization Followed by Geminate Charge Recombination/Separation," *J. Phys. Chem. A* **113** (48), 13528–13540 (2009).