

УДК 538.9

## МЕТОД БРОУНОВСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В ЗАДАЧАХ РАСЧЕТА ДИНАМИКИ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА

С. В. Феськов<sup>1</sup>

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 многомерных/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

<sup>1</sup> 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