

УДК 538.93

СИНК-АЛГОРИТМЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА

С. В. Феськов¹

Предложены методы расчета функции Грина для систем уравнений двухуровневой модели Зусмана и многоканальной стохастической модели Йортнера–Биксона. На их основе разработаны алгоритмы численного моделирования кинетики реакций электронного переноса в донорно-акцепторных комплексах, помещенных в полярный растворитель. Проанализирована эффективность этих алгоритмов, сформулированы условия, при которых их использование дает преимущества перед разработанным ранее рекроссинг-алгоритмом. Проведено тестирование предложенных расчетных схем, показано соответствие получаемых численных результатов известным аналитическим решениям задач Зусмана и Йортнера–Биксона в частных случаях. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 14.740.11.0374) и РФФИ (проект 11–03–00736-а).

Ключевые слова: перенос электрона, донорно-акцепторный комплекс, модель Зусмана, модель Йортнера–Биксона, динамический эффект растворителя.

1. Введение. Стохастическая теория безызлучательных электронных переходов в полярных растворителях, известная как теория Зусмана [1, 2], в настоящее время служит основой для множества математических моделей, используемых для описания термических и сверхбыстрых нетермических реакций переноса электрона в донорно-акцепторных системах. Появление этой теории позволило дать физическое объяснение ряду важных явлений в кинетике переноса, среди которых: динамический эффект растворителя (влияние релаксационных характеристик среды на скорость реакции), нестационарность реакционной кинетики, спектральный эффект (влияние несущей частоты короткого лазерного импульса на кинетику и скорость фотоиндуцированной реакции) и др. Базовая модель Зусмана была впоследствии обобщена на многомодовые растворители, характеризующиеся несколькими временами релаксации [3], на реакции, сопровождающиеся реорганизацией внутримолекулярных степеней свободы [4], и на реакции, протекающие в условиях неравновесности ядерных степеней свободы растворителя [5].

Модель Зусмана опирается на представление об энергетической координате q , описывающей взаимодействие заряда электрона с поляризацией растворителя, как о единственной координате реакции внешнесферного межмолекулярного переноса электрона в дебаевском растворителе [6]. Эта модель также предполагает, что в условиях сильной связи со средой движение изображающих точек вдоль поляризационной координаты q носит характер диффузии, а электронные переходы сосредоточены в точке пересечения адиабатических термов донорного и акцепторного состояний [1, 2]. Уравнения эволюции химической системы в рамках этой модели имеют вид

$$\begin{cases} \partial_t \rho_1 = \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar} \delta(q - q^\dagger) [\rho_2 - \rho_1] + \hat{L}_1 \rho_1, \\ \partial_t \rho_2 = \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar} \delta(q - q^\dagger) [\rho_1 - \rho_2] + \hat{L}_2 \rho_2. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь $\rho_1 = \rho_1(q, t)$ и $\rho_2 = \rho_2(q, t)$ — функции распределения изображающих точек (в дальнейшем будем называть их “частицами”) на донорном и акцепторном электронных термах $G_1(q)$ и $G_2(q)$ соответственно и V_{el} — энергия электронной связи.

Операторы Смолуховского \hat{L}_k ($k = 1, 2$) в уравнениях (1) описывают диффузию на поверхностях свободной энергии $G_k(q)$. Эти поверхности обычно представлены в виде двух смещенных парабол

$$G_1(q) = \frac{q^2}{4\lambda}, \quad G_2(q) = \frac{(q - 2\lambda)^2}{4\lambda} + \Delta G, \quad (2)$$

¹ Волгоградский государственный университет, физико-технический институт, Университетский просп., 100, 400062, Волгоград; доцент, e-mail: sergei.feskov@volsu.ru

пересекающихся в точке $q^\dagger = \lambda + \Delta G$. Параметр λ в соотношениях (2) определяет энергию реорганизации растворителя, ΔG — свободную энергию электронного переноса. С учетом формы поверхностей $G_k(q)$ операторы \widehat{L}_k имеют вид $\widehat{L}_1 = \frac{1}{\tau_L} \left[1 + q \frac{\partial}{\partial q} + \Delta^2 \frac{\partial^2}{\partial q^2} \right]$, $\widehat{L}_2 = \frac{1}{\tau_L} \left[1 + (q - 2\lambda) \frac{\partial}{\partial q} + \Delta^2 \frac{\partial^2}{\partial q^2} \right]$, где $\Delta^2 = 2\lambda k_B T$ имеет смысл дисперсии равновесного распределения, τ_L — время продольной релаксации дебаевского растворителя.

Наличие в уравнениях модели (1) дельта-локализованных слагаемых, описывающих резонансные электронные переходы, затрудняет использование стандартных сеточных методов в задачах численного моделирования кинетики этих реакций. Ситуация осложняется в случаях, когда весомый вклад в реорганизацию ядерных степеней свободы (наряду с растворителем) вносят высокочастотные внутримолекулярные моды реагентов. Число уравнений, описывающих реакционную кинетику, в этих случаях может достигать нескольких сотен, а активные зоны электронных переходов оказываются “разбросанными” на большом интервале вдоль координаты q [7]. Полезной в этой ситуации представляется разработка специализированных расчетных алгоритмов, не требующих численной аппроксимации дельта-функций в уравнениях (1). Далее мы предлагаем один из подходов к решению этой задачи, связанный с использованием методов операционного анализа.

2. Численный метод. Базовая модель. Введем функцию Грина $F_k(q, t|q_0)$ ($k = 1, 2$) дифференциального оператора $\partial_t - \widehat{L}_k$ как решение задачи

$$\begin{cases} (\partial_t - \widehat{L}_k) F_k(q, t|q_0) = 0, \\ F_k(q, t = 0|q_0) = \delta(q - q_0). \end{cases}$$

Для параболических потенциалов вида (2) явный вид $F_k(q, t|q_0)$ известен:

$$F_1(q, t|q_0) = F_2(q + 2\lambda, t|q_0 + 2\lambda) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2(t)}} \exp\left(-\frac{(q - q_0 e^{-t/\tau_L})^2}{2\sigma^2(t)}\right). \quad (3)$$

Здесь $\sigma^2(t) = \Delta^2 (1 - e^{-2t/\tau_L})$ — дисперсия распределения частиц в момент времени t .

Используем этот результат для нахождения функции Грина системы уравнений (1). По смыслу, она представляет собой реакцию системы на возмущение вида $\delta(q - q_0)\delta(t)$, действующее на одно из электронных состояний (донорное или акцепторное). Обозначим k_0 индекс этого состояния ($k_0 = 1, 2$) и запишем искомую функцию Грина в форме двухкомпонентного вектора $\bar{f}_{k_0} = \begin{pmatrix} f_{1k_0} \\ f_{2k_0} \end{pmatrix}$.

По определению, функция $\bar{f}_{k_0} = \bar{f}_{k_0}(q, t|q_0)$ является решением системы (1) с начальным условием $\bar{f}_{k_0}(q, t = 0|q_0) = \delta(q - q_0) \begin{pmatrix} \delta_{1k_0} \\ \delta_{2k_0} \end{pmatrix}$, где δ_{ij} — символ Кронекера. Из (1) также следует, что $f_{1k_0}(q, t|q_0)$ и $f_{2k_0}(q, t|q_0)$ удовлетворяют уравнениям

$$\begin{cases} f_{1k_0}(q, t|q_0) = \delta_{1k_0} F_1(q, t|q_0) - \int dt' \int dq' T_{k_0}(q', t') \delta(q' - q^\dagger) F_1(q, t - t'|q'), \\ f_{2k_0}(q, t|q_0) = \delta_{2k_0} F_2(q, t|q_0) + \int dt' \int dq' T_{k_0}(q', t') \delta(q' - q^\dagger) F_2(q, t - t'|q'), \end{cases} \quad (4)$$

с интегральным ядром

$$T_{k_0}(q, t) = \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar} (f_{1k_0} - f_{2k_0}). \quad (5)$$

Выполняя интегрирование по q' в (4) и преобразуя далее эти уравнения по Лапласу, получим

$$\begin{cases} \tilde{f}_{1k_0}(q, s|q_0) = \delta_{1k_0} \tilde{F}_1(q, s|q_0) - \tilde{T}_{k_0}(q^\dagger, s) \tilde{F}_1(q, s|q^\dagger), \\ \tilde{f}_{2k_0}(q, s|q_0) = \delta_{2k_0} \tilde{F}_2(q, s|q_0) + \tilde{T}_{k_0}(q^\dagger, s) \tilde{F}_2(q, s|q^\dagger). \end{cases} \quad (6)$$

Подстановка этого результата в (5) дает

$$\tilde{T}_{k_0}(q^\dagger, s) = \frac{(2\pi V_{el}^2/\hbar) [\delta_{1k_0} \tilde{F}_1(q^\dagger, s|q_0) - \delta_{2k_0} \tilde{F}_2(q^\dagger, s|q_0)]}{1 + (2\pi V_{el}^2/\hbar) [\tilde{F}_1(q^\dagger, s|q^\dagger) + \tilde{F}_2(q^\dagger, s|q^\dagger)]}. \quad (7)$$

Соотношения (6) и (7) дают выражения для лаплас-образов компонент функции Грина \tilde{f}_{kk_0} в общем случае. Перейти во временную область и рассчитать $f_{kk_0}(q, t|q_0)$ возможно численно с использованием одной из известных методик обратного преобразования Лапласа. В настоящей статье для этой цели нами использовался алгоритм Эйбота–Витта [8] как наиболее устойчивый из известных.

Вычислительной проблемой, тем не менее, на текущем этапе остается численный расчет \tilde{F}_k . Незначительная модификация расчетной схемы, связанная с выделением линейных компонент в безреакционной функции Грина, позволяет эту проблему обойти. Введем шаг по времени δt , удовлетворяющий условию $\delta t \ll \tau_L$, и используем в (3) для экспонент вида $\exp(-\delta t/\tau_L)$ разложение в ряд Тейлора с сохранением линейного члена. Получаем

$$F_k(q, \delta t|q_0) \approx F_k^{\text{lin}}(q, \delta t|q_0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\Delta^2\delta t}} \exp\left(-\frac{(q - q_k^{\text{min}} - (q_0 - q_k^{\text{min}})(1 - \delta t/\tau_L))^2}{4\Delta^2\delta t}\right). \quad (8)$$

Легко показать, что такая замена соответствует линейризации параболического терма $G_k(q)$ в окрестности точки q_0 . В результате этой операции лаплас-образ функции $F_k^{\text{lin}}(q, t|q_0)$ может быть рассчитан аналитически:

$$\tilde{F}_k^{\text{lin}}(q, s|q_0) = \frac{\tau_L}{\sqrt{a_k^2 + 4bs}} \exp\left(-\frac{a_k}{2b}(q - q_0) - \frac{\sqrt{a_k^2 + 4bs}}{2b}|q - q_0|\right),$$

где $a_k = \frac{2\lambda}{\tau_L} A_k$, $b = \Delta^2/\tau_L$, а величины $A_1 = q_0/2\lambda$ и $A_2 = q_0/2\lambda - 1$ представляют собой тангенсы углов наклона донорного и акцепторного термов в точке q_0 .

Используя $\tilde{F}_k^{\text{lin}}(q, s|q_0)$ вместо $\tilde{F}_k(q, s|q_0)$ в соотношениях (6) и (7) и применяя методы численного обращения лаплас-образа, мы имеем возможность рассчитать $\tilde{f}_{k_0}(q, \delta t|q_0)$ для $\delta t \ll \tau_L$. На основе этого результата может быть реализовано несколько вариантов численных схем. Рассмотрим далее две из них.

Стохастический алгоритм. Используем представление о величине $\tilde{f}_{k_0}(q, \delta t|q_0)dq$ как о вероятности обнаружить частицу на интервале $(q, q + dq)$ заданного терма в момент $t = \delta t$ при условии, что при $t = 0$ она находилась в точке q_0 терма с индексом k_0 . Тогда расчет случайных траекторий движения частиц на поверхностях свободной энергии $G_k(q)$ с учетом электронных переходов может быть реализован по следующей схеме. Выбор положения частицы q_{n+1} на $(n + 1)$ -м шаге по времени производится путем генерации псевдослучайного числа с распределением $\tilde{f}_{k_n}(q, \delta t|q_n)$, где k_n и q_n — индекс электронного терма и позиция частицы на предыдущем шаге. Для расчета профилей распределений $\rho_k(q, t)$ и кинетики населенностей $P_k(t)$ используется усреднение по выборке. Модификацией этого алгоритма является организация блужданий частиц по фиксированным узлам q_i пространственной решетки.

Сеточный алгоритм, не связанный с конечно-разностной аппроксимацией производных по q . Основан на другом известном свойстве фундаментального решения системы: плотность частиц в заданной точке конфигурационного пространства и в определенный момент времени может быть вычислена через интеграл по начальному распределению $\rho_k(q, t = 0)$:

$$\rho_k(q, t) = \int dq' [\rho_1(q', 0) f_{k1}(q, t|q') + \rho_2(q', 0) f_{k2}(q, t|q')].$$

Применим это выражение к описанию эволюции химической системы на временном интервале $(t, t + \delta t)$ и заменим в нем интегрирование суммированием по узлам q_i ($i = 1, \dots, N$). Получим расчетную схему

$$\begin{cases} \rho_1(q_i, t + \delta t) = \sum_{j=1}^N \Delta q_j [\Omega_{11}(q_i|q_j)\rho_1(q_j, t) + \Omega_{12}(q_i|q_j)\rho_2(q_j, t)], \\ \rho_2(q_i, t + \delta t) = \sum_{j=1}^N \Delta q_j [\Omega_{21}(q_i|q_j)\rho_1(q_j, t) + \Omega_{22}(q_i|q_j)\rho_2(q_j, t)], \end{cases} \quad (9)$$

где $\Omega_{lk}(q_j|q_i) = f_{lk}(q_j, \delta t|q_i)$, $\Delta q_j = q_{j+1} - q_j$. Использование этой схемы особенно эффективно в случае фиксированного шага по времени, так как элементы матрицы Ω_{lk} в этом случае могут быть вычислены один раз и сохранены в оперативной памяти для дальнейших расчетов.

Важным свойством схемы (9) является ее консервативность. Она отражает консервативность самой динамической системы (1) как в задаче с параболическими термами, так и с линейризованными согласно (8). Сохранение суммарной населенности двух электронных состояний здесь обеспечивается тем, что выражения (6) и (7) получены без привлечения конечно-разностных аппроксимаций по Δq_j .

3. Численный метод. Многоканальная модель Йортнера–Биксона. Рассмотрим обобщение базовой модели Зусмана на процессы, существенную роль в которых играют высокочастотные внутримолекулярные степени свободы реагирующих частиц.

Эта ситуация является типичной, к примеру, для фотоиндуцированного обратного переноса электрона (сверхбыстрой рекомбинации зарядов, СРЗ) в связанных молекулярных системах — донорно-акцепторных комплексах (ДАК).

Пусть Ω_v — частота колебаний. При выполнении соотношения $\hbar\Omega_v \geq k_B T$ внутримолекулярные моды должны рассматриваться как квантовые степени свободы с дискретным спектром. Используем для описания колебательно-опосредованных реакций многоканальную модель Йортнера–Биксона [4] и примем схему энергетических состояний ДАК, показанную на рис. 1. Она включает в себя основное и возбужденное электронные состояния комплекса, а также набор колебательных подуровней основного состояния. Эволюцию системы после возбуждения полосы с переносом заряда будем описывать уравнениями

$$\begin{cases} \partial_t \rho_1 = \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar} C_0 \delta(q - q_0^\dagger) [\rho_2 - \rho_1] - \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar} \sum_{n>0} C_n \delta(q - q_n^\dagger) \rho_1 + \hat{L}_1 \rho_1 \\ \partial_t \rho_2 = \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar} C_0 \delta(q - q_0^\dagger) [\rho_1 - \rho_2] + \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar} \sum_{n>0} C_n \delta(q - q_n^\dagger) \rho_1 + \hat{L}_2 \rho_2, \end{cases} \quad (10)$$

где $q_n^\dagger = \lambda + \Delta G - n\hbar\Omega_v$ — абсцисса точки пересечения n -го колебательного подуровня основного состояния ($n = 0, \dots, n_m$) с термом возбужденного состояния, $C_n = S^n \exp(-S)/(n!)$ — множитель Франка–Кондона, $S = \lambda_v/\hbar\Omega_v$ — параметр электронно-колебательной связи (параметр Хуанга–Рис), λ_v — энергия реорганизации внутримолекулярной моды. При записи уравнений (10) нами использовано предположение о быстрой релаксации продуктов рекомбинации зарядов в основное колебательное состояние, что позволяет считать рекомбинационные переходы в точках q_n^\dagger локально необратимыми. Последнее не относится к нижнему подуровню с индексом $n = 0$, переходы на который локально обратимы всегда.

Применим далее методику, описанную в разделе 2, и найдем функцию Грина $\bar{f}_{k_0}(q, t|q_0)$ системы уравнений (10). Для лаплас-образов двух ее компонент получаем

$$\begin{cases} \tilde{f}_{1k_0}(q, s|q_0) = \delta_{1k_0} \tilde{F}_1(q, s|q_0) - \sum_n \tilde{T}_{nk_0}(s) \tilde{F}_1(q, s|q_n^\dagger), \\ \tilde{f}_{2k_0}(q, s|q_0) = \delta_{2k_0} \tilde{F}_2(q, s|q_0) + \sum_n \tilde{T}_{nk_0}(s) \tilde{F}_2(q, s|q_n^\dagger), \end{cases} \quad (11)$$

где символом $T_{nk_0} = T_{nk_0}(t)$ обозначен нестационарный поток частиц из состояния с разделенными зарядами в основное состояние системы через n -ю точку пересечения q_n^\dagger :

$$\begin{aligned} T_{0k_0}(t) &= \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar} C_0 [f_{1k_0}(q_0^\dagger, t|q_0) - f_{2k_0}(q_0^\dagger, t|q_0)], \\ T_{nk_0}(t) &= \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar} C_n f_{1k_0}(q_n^\dagger, t|q_0), \quad n = 1, \dots, n_m. \end{aligned}$$

Используя это определение и соотношения (11), получаем систему линейных алгебраических уравнений относительно лаплас-образов $\tilde{T}_{nk_0} = \tilde{T}_{nk_0}(s)$:

$$\begin{aligned} \tilde{T}_{0k_0} + \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar} \sum_{m=0}^{n_m} C_m \tilde{T}_{mk_0} [\tilde{F}_1(q_0^\dagger, s|q_m^\dagger) + \tilde{F}_2(q_0^\dagger, s|q_m^\dagger)] &= \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar} C_0 [\delta_{1k_0} \tilde{F}_1(q_0^\dagger, s|q_0) - \delta_{2k_0} \tilde{F}_2(q_0^\dagger, s|q_0)], \\ \tilde{T}_{nk_0} + \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar} \sum_{m=0}^{n_m} C_m \tilde{T}_{mk_0} \tilde{F}_1(q_n^\dagger, s|q_m^\dagger) &= \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar} C_n \delta_{1k_0} \tilde{F}_1(q_n^\dagger, s|q_0), \quad n = 1, \dots, n_m. \end{aligned}$$

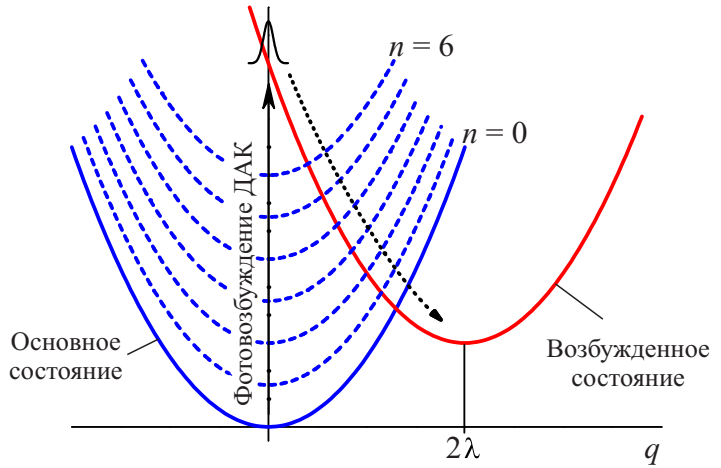


Рис. 1. Энергетическая схема ДАК

В общем случае эта система размерностью $n_m + 1$ (где n_m — индекс верхнего из всех учтенных колебательных подуровней) может быть разрешена численно с использованием стандартных процедур (см., например, обзор методов и их программную реализацию на языке Си в книге [9]). Полученные в результате значения \tilde{T}_{nk_0} дают возможность рассчитать функцию Грина системы (10) и реализовать на ее основе одну из описанных выше расчетных схем. Далее мы будем называть эти схемы синк-алгоритмами численного моделирования кинетики электронного переноса в полярных растворителях, так как решение уравнений Зусмана (1) и Йортнера–Биксона (10) основано на расчете нестационарных потоков частиц $T_{nk_0}(t)$ через дельта-локализованные стоки (sinks), расположенные в точках пересечения электронно-колебательных термов.

Сделаем несколько замечаний относительно эффективности синк-алгоритмов по отношению к разработанному ранее рекроссинг-алгоритму [10], также применяемому для моделирования рекомбинации зарядов в ДАК в полярных растворителях (см., например, [7, 11]). Отметим, что производительность численного метода здесь во многом определяет перспективы его использования, особенно при решении обратных задач химической кинетики и спектроскопии, связанных с воспроизведением и анализом результатов натуральных экспериментов. Исследования подобного рода зачастую требуют большого объема численных расчетов [12, 13].

Прежде всего заметим, что количество операций, необходимых для реализации расчетной схемы (9), не зависит от значений параметров λ , λ_v , ΔG и V_{el} физической модели. При определенных условиях это дает преимущество по сравнению с рекроссинг-алгоритмом, эффективность которого быстро падает с ростом параметра Зусмана $g = 2\pi V_{el}^2 \tau_L / \hbar \lambda$ [10]. Одним из основных назначений предложенного метода в связи с этим можно считать моделирование реакций переноса электрона в режимах сильной электронной связи (или растворо-контролируемых режимах, $g \gg 1$).

Сеточный вариант синк-алгоритма (схема (9)), в отличие от своего стохастического аналога и рекроссинг-алгоритма [10], по определению не подвержен статистическим погрешностям. Это делает его удобным для моделирования медленных химических процессов, сопровождающихся редкими реакционными событиями. К таким процессам следует отнести, прежде всего, реакции с высоким активационным барьером и глубоко неадиабатические реакции ($g \leq 0.0001$). Стохастические алгоритмы в этих условиях существенно проигрывают сеточному в скорости, так как для достижения необходимой точности требуют длительных интервалов моделирования и больших выборок случайных траекторий. Другим перспективным направлением использования схемы (9) может стать вычисление нестационарных спектров поглощения ДАК, которое требует подробного расчета профилей распределения $\rho_1(q, t)$ и $\rho_2(q, t)$.

Вместе с тем, укажем и на существенный недостаток предложенного подхода, связанный с невозможностью его обобщения на многомодовые модели в недебаевских полярных растворителях. Известно, что отклик растворителя на локальные возмущения поляризации в общем случае характеризуется не одним, а несколькими временными масштабами, значения которых могут различаться на порядки. В реальных растворителях выделяют от двух до четырех релаксационных компонент [14]. Последовательная теория элементарного акта переноса электрона в недебаевском окружении [3] использует представление о нескольких поляризационных координатах реакции и рассматривает эволюцию системы на многомерных поверхностях свободной энергии. Реализовать предложенную методику расчета функции Грина в этом случае не удастся, так как электронные переходы в многомодовых моделях оказываются делокализованными вдоль поверхностей пересечения термов. Предпочтительным в этой ситуации является использование рекроссинг-алгоритмов.

4. Численные эксперименты. В настоящей работе расчетная схема (9) для многоканальной модели Йортнера–Биксона была реализована программно в рамках пакета QM2L. Рассмотрим далее результаты тестирования предлагаемого алгоритма и проанализируем некоторые особенности кинетики многоканального электронного переноса по результатам численных экспериментов.

4.1. Динамический эффект растворителя в термических реакциях. Начнем с рассмотрения термической реакции в нормальной области Маркуса $\lambda > -\Delta G$, которая может быть представлена как активационный переход из равновесного донорного состояния в акцепторное состояние через потенциальный барьер высотой $\Delta G^\ddagger = (\lambda + \Delta G)^2 / 4\lambda$. Это относительно простая модельная система, исследования которой ведутся уже на протяжении нескольких десятилетий. Для нее получен ряд аналитических результатов в частных случаях, что дает возможность использовать ее для тестирования алгоритмов и разработанного программного обеспечения.

Хорошо известно, что реакции с высоким барьером ($\Delta G^\ddagger \gg k_B T$) протекают в квазистационарном режиме, а их кинетика характеризуется единственным параметром — константой скорости K . В зависимости от значения V_{el} среди реакций выделяют неадиабатические (слабая электронная связь реагентов,

$g \ll 1$) и растворо-контролируемые (сильная электронная связь, $g \gg 1$). Несмотря на то что химические превращения в этих предельных режимах контролируются различными процессами, оба они характеризуются экспоненциальной кинетикой.

Аналитическое выражение для константы скорости неадиабатической реакции было получено Кузнецовым в рамках теории возмущений по величине V_{el} — так называемого “золотого правила” Ферми [15]:

$$K_{pt} = \frac{V_{el}^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}\right). \quad (12)$$

Оценка скорости растворо-контролируемых реакций, в свою очередь, была впервые предложена Зусманом в рамках стохастической модели [2]

$$K_{dse} = \frac{1}{\tau_L \sqrt{4\pi \lambda k_B T}} \left(\frac{|\lambda + \Delta G| |\lambda - \Delta G|}{|\lambda + \Delta G| + |\lambda - \Delta G|} \right) \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}\right). \quad (13)$$

Более общий подход к расчету скорости реакции в пределе сильной электронной связи был разработан позднее Калефом и Волинесом [16]. Для случая диффузионного прохождения острого потенциального барьера, образованного пересечением двух параболических термов $G_1(q)$ и $G_2(q)$ при $\Delta G = 0$, ими получено выражение

$$K_{cusp} = \frac{K_{dse}}{J_0(\lambda)}, \quad \text{где } J_0(\lambda) = -\pi i \sqrt{\lambda/4k_B T} e^{-\lambda/4k_B T} \operatorname{erf}\left(i\sqrt{\lambda/4k_B T}\right). \quad (14)$$

Определяемая этой теорией “поправка” к константе скорости растворо-контролируемой реакции $J_0(\lambda)$ зависит от соотношения между λ и $k_B T$ и стремится к 1 лишь при $\lambda/k_B T \rightarrow \infty$. Для типичных растворителей с $\lambda = 1$ эВ и при комнатных температурах величина J_0 принимает значение 1.07.

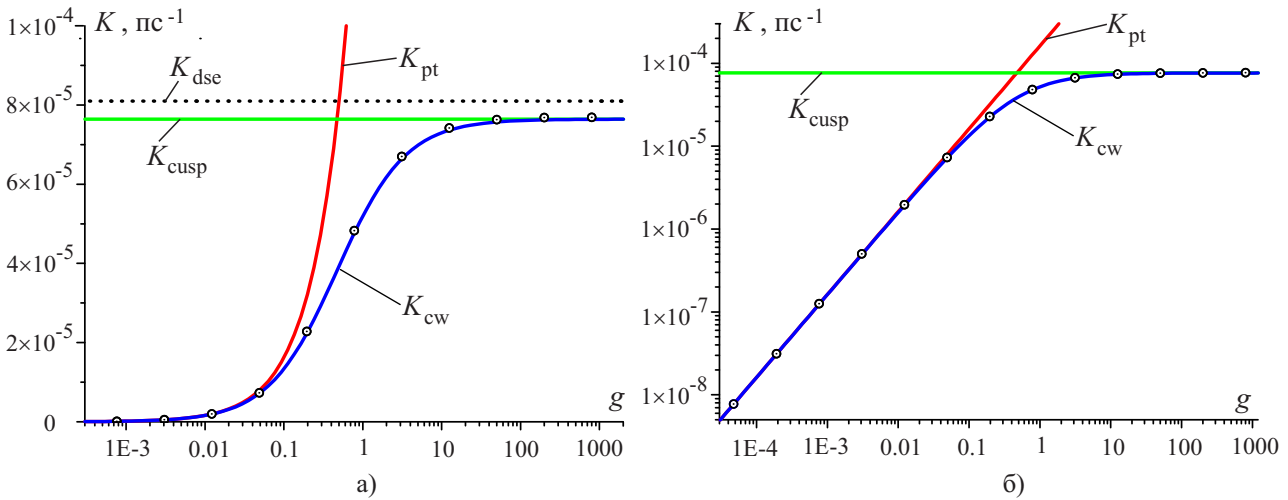


Рис. 2. Константа скорости термического переноса электрона как функция параметра Зусмана g . Точками обозначены данные численного моделирования (схема (9)), линиями — аналитические оценки на основе соотношений (12)–(14) и (16): а) данные представлены в линейном масштабе по оси ординат, б) данные представлены в логарифмическом масштабе. Значения модельных параметров: $\lambda = 1$ эВ, $\lambda_v = 0$, $\Delta G = 0$, $T = 300$ К, $\tau_L = 0.5$ пс. Величина V_{el} изменялась в пределах от 5×10^{-5} эВ до 0.4 эВ

Для описания кинетики электронного переноса на всем интервале значений V_{el} вплоть до границ адиабатической области, $0 < V_{el} \leq k_B T$, Зусманом было предложено интерполяционное соотношение [17]

$$K_{zus} = \frac{K_{pt} K_{dse}}{K_{pt} + K_{dse}} = \begin{cases} K_{pt} & \text{при } V_{el} \rightarrow 0, \\ K_{dse} & \text{при } V_{el} \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (15)$$

Аналогичное соотношение, связывающее неадиабатический и растворо-контролируемый режимы, может быть предложено и для результата Калефа–Волинеса (14) — достаточно заменить K_{dse} на K_{cusp} в (15):

$$K_{cw} = \frac{K_{pt} K_{cusp}}{K_{pt} + K_{cusp}}. \quad (16)$$

Нашей задачей на первом этапе стало численное исследование зависимости константы скорости K термической реакции от значения параметра электронной связи V_{el} в диапазоне, охватывающем оба рассматриваемых предела. Результаты расчетов представлены на рис. 2, для сравнения там же приведены зависимости (12)–(14) и (16). Графики иллюстрируют переход от неадиабатического режима к растворо-контролируемому при увеличении параметра V_{el} и связанного с ним g . Совпадение результатов численных экспериментов и теории Калефа–Волинса в области $g \gg 1$ (рис. 2а) показывает необходимость учета поправки $J_0(\lambda)$ в оценках скорости растворо-контролируемых реакций. Кроме того, при малых g численные расчеты полностью воспроизводят результаты теории возмущений (12) вплоть до глубоко неадиабатической области ($g \sim 10^{-3}$ – 10^{-5} , см. рис. 2б). Важным в полученных результатах является также то, что простое интерполяционное соотношение (16) дает хорошую оценку для скорости резонансного термического переноса электрона на всем интервале значений V_{el} в пределах от 5×10^{-5} эВ до 0.4 эВ.

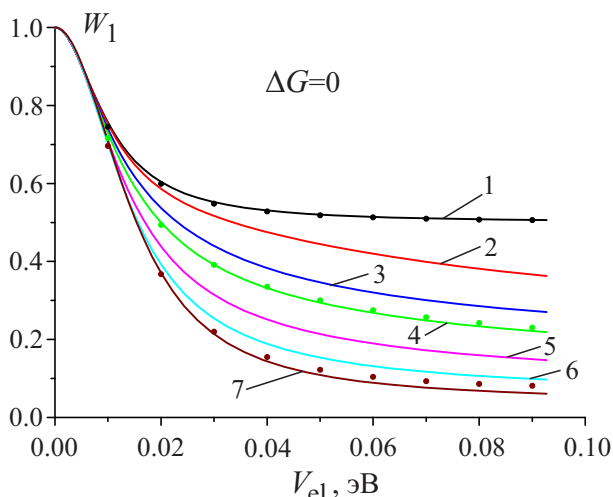


Рис. 3. Эффективность разделения зарядов в фото-возбужденных ДАК. Точки — численные результаты, сплошные линии — оценки на основе (17); $\lambda_v = 0$ (1), 0.002 (2), 0.01 (3), 0.02 (4), 0.05 (5), 0.1 (6), 0.2 (7) эВ

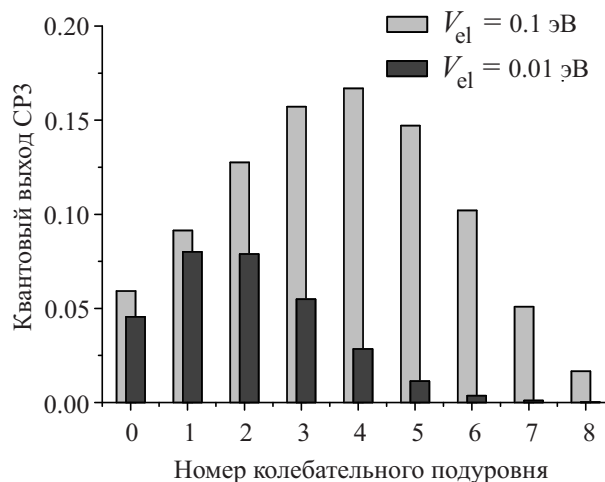


Рис. 4. Квантовый выход колебательно-возбужденных продуктов рекомбинации зарядов в ДАК при различных V_{el}

4.2. Динамический эффект растворителя в нетермических реакциях. Рассмотрим далее сверхбыструю многоканальную рекомбинацию зарядов в ДАК, связанную с электронными переходами из возбужденного состояния системы в основное состояние в ходе релаксации начального волнового пакета (рис. 1). В отличие от термических химических процессов, рекомбинация зарядов в ДАК протекает в условиях неравновесности ядерных степеней растворителя. Такие реакции обычно характеризуются не скоростью, а вероятностью электронного перехода в течение “горячей” фазы рекомбинации. Оценка вероятности многоканальной рекомбинации в ДАК была предложена в работе Иванова и Потового [5]:

$$W_2^{(ip)} = \sum_{n=0}^{n_m} \frac{2\pi V_n^2}{\hbar |A_1^{(n)}|} \left(1 + \frac{2\pi V_n^2}{\hbar} \left(\frac{1}{|A_1^{(n)}|} + \frac{1}{|A_2^{(n)}|} \right) \right)^{-1}, \tag{17}$$

где $V_n^2 = C_n V_{el}^2$, $A_1^{(n)} = (-\lambda + \Delta G - n\hbar\Omega_v)/\tau_L$, $A_2^{(n)} = (\lambda + \Delta G - n\hbar\Omega_v)/\tau_L$.

Результаты численного исследования эффективности разделения зарядов в ДАК $W_1 = 1 - W_2$ в рамках модели Йортнера–Биксона представлены на рис. 3. Для сравнения на графиках также приведены аналитические оценки величины $W_1^{(ip)}$ на основе (17). Расчеты выполнены с использованием сеточного алгоритма (9). Значения модельных параметров указаны в подписях к рис. 2 и рис. 3. Динамический эффект растворителя в сверхбыстрых реакциях проявляет себя в результатах расчетов как насыщение вероятности нетермического перехода W_1 при увеличении параметра электронной связи V_{el} . Это насыщение хорошо прослеживается в бесфононном случае ($\lambda_v = 0$, кривая (1) на рис. 3). С другой стороны, с ростом λ_v картина существенно изменяется и W_1 продолжает снижаться даже в области больших V_{el} (см. кривые (2)–(7) на рис. 3). В этом случае мы можем говорить о подавлении динамического эффекта растворителя внутримолекулярной колебательной модой.

Физический механизм этого подавления связан с делокализацией нетермических электронных переходов вдоль координаты q за счет появления дополнительных стоков в точках q_n^\dagger ($n = 1, 2, \dots, n_m$). Для

части новых стоков значение параметра Зусмана $g_n = C_n g$ при этом может оказаться близким к единице. Эти ненасыщенные стоки и обеспечивают высокую эффективность рекомбинации зарядов в ДАК при больших значениях V_{el} . На рис. 4 показано распределение продуктов СРЗ по колебательным подуровням основного состояния ДАК при $V_{el} = 0.01$ эВ (темные столбцы) и $V_{el} = 0.1$ эВ (светлые столбцы). В расчетах использованы следующие значения модельных параметров: $\lambda = 1$ эВ, $\Delta G = 0$, $k_B T = 0.025$ эВ, $\tau_L = 0.5$ пс, $\lambda_v = 0.2$ эВ, $\hbar\Omega_v = 0.1$ эВ. Из графиков на рис. 4 видно, что при больших значениях V_{el} распределение продуктов рекомбинации смещается в сторону больших значений n . Суммарный квантовый выход рекомбинации при этом растет, приближаясь к единице.

5. Заключение. Описанная в работе методика расчета функции Грина для систем уравнений диффузионного типа с дельта-локализованными стоками может использоваться для создания эффективных алгоритмов численного моделирования кинетики электронного переноса в донорно-акцепторных комплексах. Основной областью применения этих алгоритмов представляется численное исследование многоканального переноса электрона в дебаевских растворителях, в том числе в режимах предельно сильной и слабой электронной связи, в которых рекроссинг-алгоритмы оказываются неэффективными.

Метод может быть достаточно просто обобщен на реакции, протекающие с участием большего числа электронных состояний ($N > 2$), каждое из которых, в свою очередь, может содержать набор колебательных подуровней. Предложенная схема позволяет также включить в модель эффекты внутримолекулярной колебательной релаксации ДАК, локальную обратимость/необратимость электронных переходов в точках пересечения адиабатических термов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зусман Л.Д. К теории реакций электронного переноса в полярных растворителях // Теор. и экспер. химия. 1979. **15**, № 3. 227–233.
2. Zusman L.D. Outer-sphere electron transfer in polar solvents // Chem. Phys. 1980. **49**, N 2. 295–304.
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. Jortner J., Bixon M. Intramolecular vibrational excitations accompanying solvent-controlled electron transfer reactions // J. Chem. Phys. 1988. **88**, N 1. 167–170.
5. Ivanov A.I., Potovoi V.V. Theory of non-thermal electron transfer // Chem. Phys. 1999. **247**, N 2. 245–259.
6. Marcus R.A. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer // J. Chem. Phys. 1956. **24**, N 5. 966–978.
7. Feskov S.V., Ionkin V.N., Ivanov A.I. Effect of high frequency modes and hot transitions on free energy gap dependence of charge recombination rate // J. Phys. Chem. A. 2006. **110**, N 43. 11919–11925.
8. Abate J., Whitt W. Numerical inversion of Laplace transforms of probability distributions // ORSA J. Comp. 1995. **7**, N 1. 38–43.
9. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P. Numerical recipes: the art of scientific computing. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
10. Феськов С.В. Метод броуновского моделирования в задачах расчета динамики электронного переноса // Вычислительные методы и программирование. 2009. **10**, № 2. 41–49.
11. 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.
12. Feskov S.V., Gladkikh V., Burshtein A.I. Kinetics of non-thermal electron transfer controlled by the dynamic solvent effect // Chem. Phys. Lett. 2008. **458**, N 1–3. 71–75.
13. 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.
14. Maroncelli M., Kumar V.P., Papazyan A. A simple interpretation of polar solvation dynamics // J. Phys. Chem. 1993. **97**, N 1. 13–17.
15. Kuznetsov A.M. Charge transfer in physics, chemistry and biology. Amsterdam: Gordon & Breach, 1995.
16. Calef D.F., Wolynes P.G. Classical solvent dynamics and electron transfer. 1. Continuum theory // J. Phys. Chem. 1983. **87**, N 18. 3387–3400.
17. Zusman L.D. Dynamical solvent effects in electron transfer reactions // Zeit. Phys. Chem. 1994. **186**, N 1. 1–29.

Поступила в редакцию
18.08.2012