



# КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 543.420  
ББК 24.5

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ<sup>1</sup>

**Феськов Сергей Владимирович**

Доктор физико-математических наук, профессор кафедры информационных систем и компьютерного моделирования, Волгоградский государственный университет  
serguei.feskov@volsu.ru, infomod@volsu.ru  
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

**Осипова Софья Николаевна**

Магистрант кафедры теоретической физики и волновых процессов,  
Волгоградский государственный университет  
sofja.o@mail.ru, tf@volsu.ru  
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

**Аннотация.** В рамках метода случайных траекторий предложены алгоритмы численного моделирования процессов электронного оптического возбуждения молекулярных комплексов с переносом заряда. Рассмотрен случай спектрально широкого импульса возбуждения, пренебрегающий различиями в скорости накачки для комплексов, распределенных по конфигурационному пространству. Сформулированы условия применимости модели, оценены границы области допустимых значений параметров. Проведено тестирование разработанных численных алгоритмов, их точность оценена на основе сравнения с известным решением модельных уравнений в частном случае (в отсутствие рекомбинации).

**Ключевые слова:** компьютерное моделирование в химии, броуновское моделирование, метод случайных траекторий, фемтохимия, неравновесные фотохимические системы.

## Введение

Сверхкороткие лазерные импульсы длительностью  $10^{-13} \div 10^{-14}$  с используются для исследования кинетики фотохимических реакций в донорно-акцепторных комплексах (ДАК), выступая при этом и как инструмент оптической накачки реагентов, и как средство детектирования текущего состояния молекулярной системы. Методы фемтосекундной спектроскопии позволяют фиксировать структуру коротко-живущих реакционных интермедиатов, то есть фактически исследовать микроскопические механизмы химических превращений [1; 8]. Вместе с тем интерпретация экспериментальных данных предполагает, как минимум, наличие достаточно точной и подробной математической модели исследуемых процессов, а также методов исследования модельных уравнений (аналитических или численных) и извлечения из них количественной информации для анализа экспериментальных данных. Основой для описания сверхбыстрого переноса электрона между донорным и акцепторным компонентами молекулярной системы в многомодовом полярном растворителе может служить стохастическая модель фотохимической реакции (см., например, [4]). Модель использует разработанные ранее в [7; 9] понятия дебаевской поляризационной моды растворителя, параболического адиабатического терма, резонансного электронного перехода в точке пересечения термов, соответствующих состояниям системы с различной локализацией электрона в пространстве, а также учитывает диффузионный характер движения частиц вдоль координат растворителя. С математической точки зрения модель представляет собой систему дифференциальных уравнений в частных производных, описывающих эволюцию плотностей распределения частиц в пространстве, заданном отдельными модами растворителя. В большинстве приложений конфигурационное пространство задачи ограничено 1–3 поляризационными модами, в то время как число уравнений модели может достигать нескольких тысяч.

Большинство исследований, использующих стохастическую модель для описания сверхбыстрых фотоиндуцированных реакций в ДАК, рассматривают заселение возбужденного состояния молекулярной системы как мгновенный процесс. Это предположение нельзя считать корректным в ситуациях, когда длительность импульса сравнима или превышает характерные времена релаксационных процессов в растворителе. Фотохимическая система в этих условиях успевает эволюционировать в ходе возбуждения, а сформированный в результате волновой пакет существенно отличается по форме от пакета, полученного при мгновенной накачке. Граница применимости этого приближения может быть оценена из экспериментальных данных о характерных временах инерционной релаксации среды, являющейся наиболее быстрой среди всех релаксационных компонент полярного растворителя. К примеру, для ацетонитрила (химическая формула  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) время инерционной релаксации составляет  $\sim 0.19$  пс, что делает проблематичным использование приближения мгновенной накачки в ситуациях, когда донорно-акцепторный комплекс возбуждается импульсами длительностью более 100 фс.

Целью настоящей работы является разработка модели фотохимической реакции, в которой динамика оптической накачки системы учитывается явным образом. Основное внимание при этом уделяется адаптации модели к численному моделированию кинетики фотохимического разделения зарядов и рекомбинации ДАК в рамках метода случайных траекторий [2].

## 1. Модель и численный метод

Реакцию переноса электрона в полярном растворителе опишем в терминах квантовых переходов между состояниями с различной локализацией электрона. В ДАК такими состояниями являются основное состояние с нейтральными реагентами  $|DA\rangle$  и возбужденное состояние с разделенными зарядами  $|D^+A^-\rangle$  (здесь символами  $D$  и  $A$  обозначены донорный и акцепторный компоненты молекулярной системы). Отметим, что двухуровневое приближение в данном случае используется для упрощения изложения сути метода, и не является принципиальным. Предложенные ниже алгоритмы могут быть напрямую обобщены на системы, содержащие большее количество электронных (и колебательных) состояний, участвующих в фотохимической реакции. Пусть  $\lambda_s$  и  $\Delta G_{cr}$  — энергия реорганизации растворителя и свободная энергия электронного перехода  $|DA\rangle \rightarrow |D^+A^-\rangle$ . В качестве координат реакции используем маркусовы поляризационные моды  $Q_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ). В полярном растворителе электронные термы основного и возбужденного ДАК можно записать в виде

$$U_{gr}(\bar{Q}) = \sum_{i=1}^n \frac{Q_i^2}{4\lambda_i} + \Delta G_{cr}, \quad U_{ex}(\bar{Q}) = \sum_{i=1}^n \frac{(Q_i - 2\lambda_i)^2}{4\lambda_i}, \quad (1)$$

где  $\lambda_i$  — энергия реорганизации  $i$ -й поляризационной моды,  $\sum \lambda_i = \lambda_s$ .

В приближении сильной связи со средой движение изображающих точек вдоль координат  $Q_i$  носит характер диффузии. Эволюция функций распределения частиц на термах основного и возбужденного состояний  $\rho_{gr} = \rho_{gr}(\bar{Q}, t)$  и  $\rho_{ex} = \rho_{ex}(\bar{Q}, t)$  в этом случае описывается уравнениями

$$\frac{\partial \rho_{ex}}{\partial t} = \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar} \delta(U_{gr} - U_{ex}) (\rho_{gr} - \rho_{ex}) + \hat{L}_{ex} \rho_{ex}, \quad (2a)$$

$$\frac{\partial \rho_{gr}}{\partial t} = \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar} \delta(U_{gr} - U_{ex}) (\rho_{ex} - \rho_{gr}) + \hat{L}_{gr} \rho_{gr}, \quad (2b)$$

где  $V_{el}$  — энергия электронной связи донорного и акцепторного состояний,  $\delta(x)$  — функция Дирака,  $\hat{L}_k$  — оператор Смолуховского

$$\hat{L}_k = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\tau_i} \left( 1 + (Q_i - \tilde{Q}_i^{(k)}) \frac{\partial}{\partial Q_i} + \langle Q_i^2 \rangle \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} \right), \quad (3)$$

$\tau_i$  — время релаксации  $i$ -й моды растворителя,  $\langle Q_i^2 \rangle = 2\lambda_i k_B T$ ,  $\tilde{Q}_i^{(gr)} = 0$ ,  $\tilde{Q}_i^{(ex)} = 2\lambda_i$ . Кинетика населенностей электронных состояний ДАК в модели (2) может быть рассчитана через интегралы по конфигурационному пространству от соответствующих плотностей распределения

$$N_k(t) = \int \rho_k(\bar{Q}, t) d\bar{Q}, \quad (k = \text{ex, gr}). \quad (4)$$

Будем считать, что в начальный момент времени система находится в основном электронном состоянии и термодинамически равновесна по ядерным степеням свободы:

$$\rho_{\text{ex}}(\bar{Q}, 0) = 0, \quad \rho_{\text{gr}}(\bar{Q}, 0) = \rho_{\text{gr}}^{(0)} = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{U_{\text{gr}}(\bar{Q})}{k_B T}\right). \quad (5)$$

Учтем далее динамику оптического возбуждения ДАК в приближении спектрально широкого импульса, то есть в условиях, когда ширина его спектра существенно превышает величину  $\sqrt{2\lambda_s k_B T}$ . В этом пределе мы можем пренебречь различиями в скоростях оптических электронных переходов для частиц, распределенных по конфигурационному пространству и обладающих различными энергиями перехода  $\Delta U(\bar{Q}) = U_{\text{ex}} - U_{\text{gr}}$ . Это позволяет описать фотовозбуждение системы дополнительными слагаемыми в уравнениях (2):

$$\frac{\partial \rho_{\text{ex}}}{\partial t} = I(t) \rho_{\text{gr}}^{(0)} + \frac{2\pi V_{\text{el}}^2}{\hbar} \delta(U_{\text{gr}} - U_{\text{ex}}) (\rho_{\text{gr}} - \rho_{\text{ex}}) + \hat{L}_{\text{ex}} \rho_{\text{ex}}, \quad (6a)$$

$$\frac{\partial \rho_{\text{gr}}}{\partial t} = -I(t) \rho_{\text{gr}}^{(0)} + \frac{2\pi V_{\text{el}}^2}{\hbar} \delta(U_{\text{gr}} - U_{\text{ex}}) (\rho_{\text{ex}} - \rho_{\text{gr}}) + \hat{L}_{\text{gr}} \rho_{\text{gr}}. \quad (6b)$$

Данные уравнения справедливы в слабых электромагнитных полях, когда вероятность фотовозбуждения системы мала и возможно кинетическое описание процесса. В большинстве реальных экспериментов такое приближение оправдано. Величина  $I(t)$  в уравнениях (6) имеет смысл скорости оптического перехода  $|DA\rangle \rightarrow |D^+A^- \rangle$ . Для гауссова импульса с несущей частотой  $\omega_e$  и длительностью  $\tau_e$ ,  $f(t) \sim \exp(-i\omega_e t - t^2/2\tau_e^2)$ , функция  $I(t)$  имеет вид

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t^2}{\tau_e^2}\right), \quad (7)$$

где  $I_0$  — константа, зависящая от дипольного момента оптического перехода, поляризации электромагнитной волны и т. д. Далее мы положим  $I_0 = (\sqrt{\pi}\tau_e)^{-1}$ , что позволяет нормировать пиковую населенность возбужденного состояния ДАК на единицу.

Известно, что наиболее эффективным способом численного решения уравнений стохастической модели в пространстве нескольких координат реакции может считаться метод броуновского моделирования. Метод основан на программной генерации траекторий движения системы на поверхностях свободной энергии химической системы при последовательном учете электронных переходов в моменты рекроссинга гиперповерхностей пересечения термов [2; 3]. В рамках этого подхода оптическое возбуждение ДАК может моделироваться переходами частиц с терма основного состояния на терм состояния с разделенными зарядами в течение действия импульса накачки. Учитывая смысл введенных ранее обозначений, вероятность такого перехо-

да на временном интервале  $(t, t + dt)$  для отдельной частицы равна  $dP = I(t)dt$ , а фотоиндуцированный «прыжок»  $U_{\text{gr}}(\bar{Q}) \rightarrow U_{\text{ex}}(\bar{Q})$ , таким образом, может считаться случайным событием с плотностью распределения вероятности  $I(t)$ .

Наиболее простым способом генерации оптических переходов в указанной схеме является введение для каждой частицы величины  $t_{\alpha}^*$ , обозначающей момент оптического «прыжка» и выбираемое из ансамбля с плотностью  $I(t)$  (здесь  $\alpha$  — номер частицы). В рассматриваемом примере такая выборка может быть реализована с помощью любого известного программного генератора псевдослучайных чисел с гауссовым распределением. При этом момент электронного оптического перехода для каждой изображающей точки определяется заранее, на этапе инициализации ансамбля и до начала моделирования диффузионного движения.

Альтернативой может выступить модификация данного алгоритма, в рамках которой решение об электронном «прыжке» с терма основного состояния на терм возбужденного состояния ДАК принимается независимо на каждом шаге по времени. Вероятность  $P(t_1, t_2)$  такого перехода на временном интервале  $(t_1, t_2)$  рассчитывается как

$$P(t_1, t_2) = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt = \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{t_2}{\tau_e} \right) - \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{t_1}{\tau_e} \right), \quad (8)$$

где  $\operatorname{erf}(x)$  — функция ошибок (интеграл вероятности). Прыжковые события в этом случае могут моделироваться стандартным для метода Монте-Карло способом: путем сравнения  $P(t_1, t_2)$  с псевдослучайной величиной  $\chi$ , полученной от программного генератора с равномерной плотностью распределения на отрезке  $[0, 1]$ . В случае, если расчетная схема предполагает использование фиксированного шага по времени  $\Delta t$ , значения  $P(t_1, t_2)$  на всех временных интервалах могут быть вычислены на начальном этапе работы программы и сохранены в оперативной памяти.

## 2. Тестирование алгоритма. Кинетика фотовозбуждения ДАК в отсутствие рекомбинации зарядов

Последний из описанных алгоритмов был реализован программно в рамках пакета QM2L. Для тестирования работы алгоритма сравним результаты численного моделирования с точным аналитическим решением уравнения (6) в отсутствие рекомбинации. Найдём это решение.

При  $V_{\text{el}} = 0$  система (6) распадается на два независимых уравнения для  $\rho_{\text{gr}}$  и  $\rho_{\text{ex}}$ . Интегрируем второе уравнение (6) по координатам  $Q_i$  и используем введенные ранее определения для населенностей электронных состояний  $|DA\rangle$  и  $|D^+A^-\rangle$

$$\dot{N}_{\text{ex}}(t) = \int I(t) \rho_{\text{gr}}^{(0)} d\bar{Q} + \int \hat{L}_{\text{ex}} \rho_{\text{ex}} d\bar{Q} = I(t). \quad (9)$$

С учетом (7) получим

$$N_{\text{ex}}(t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{t}{\tau_e} \right). \quad (10)$$

Результаты тестирования работы алгоритма представлены на рисунке 1, где показана кинетика населенности возбужденного состояния донорно-акцепторного комплекса, рассчитанная численно для нескольких значений  $\tau_e$  (указаны на рисунке). Усреднение выполнено по  $N = 5 \cdot 10^5$  броуновским траекториям, параметр  $V_{el}$  в расчетах положен равным нулю, шаг по времени – 5 фс. Сравнение с аналитическим решением (10) (точки на рис. 1) позволяет говорить о работоспособности алгоритма. Расхождение между численными результатами и решением (10) при указанных параметрах расчета не превышает 1.5% и обусловлено статистической погрешностью на этапе усреднения по выборке.

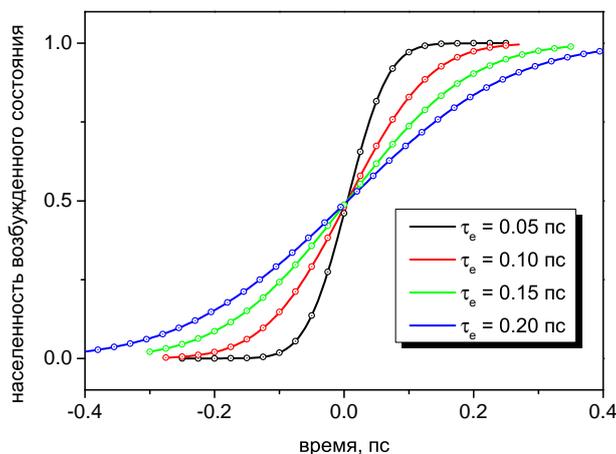


Рис. 1. Тестирование расчетного алгоритма. Сплошные линии — данные численного моделирования кинетики заселения возбужденного состояния ДАК в отсутствие рекомбинации, точки — точный результат (10)

### 3. Кинетика фотовозбуждения/рекомбинации ДАК

Рассмотрим далее результаты ряда численных экспериментов, в которых оптическая накачка ДАК моделируется наряду с рекомбинацией зарядов донорного и акцепторного компонентов в ходе релаксации растворителя. В расчетах используем модель Йортнера-Биксона [6], принимая во внимание участие высокочастотных ( $\hbar\Omega_v \geq k_B T$ ) внутримолекулярных колебаний в процессах перераспределения энергии поглощенного фотона. Модель описывается системой нескольких уравнений диффузионного типа, аналогичных уравнениям (2) (см., например, [3]). Предложенные выше алгоритмы численного моделирования электронного оптического возбуждения ДАК при этом могут использоваться без существенных изменений.

На рисунке 2 показана эволюция населенностей (панель А) и профилей распределения частиц на термах возбужденного (панель Б) и основного (панель В) электронных состояний ДАК, обусловленная действием лазерного импульса, процессами релаксации в растворителе и ДАК, а также обратными электронными переходами. В расчетах использованы следующие значения параметров: энергия реорганизации растворителя  $\lambda_s = 1$  эВ, энергия реорганизации высокочастотной внутримолекулярной моды  $\lambda_v = 0$  эВ, свободная энергия рекомбинации ДАК  $\Delta G_{cr} = 0$ , энергия электронной связи  $V_{el} = 0.01$  эВ. Время продольной релаксации растворителя  $\tau_L$  принято равным 1 пс, время внутримолекулярной колебательной релаксации —  $\tau_v = 0.03$  пс. В качестве абсциссы на панелях Б и В использована коллективная энергетическая координата  $Z = \sum Q_i$ , выраженная в эВ. Выборка включает  $N = 5 \cdot 10^5$  траекторий.

Результаты на рисунке 2Б демонстрируют динамику образования волнового пакета в возбужденном состоянии ДАК на начальной стадии реакции, далее релаксацию неравновесного пакета к положению равновесия (точка  $Z = 2$  эВ) и его частичный распад в результате горячей рекомбинации зарядов. Эволюция профилей распределения частиц в основном состоянии  $\rho_{gr}(Z, t)$  на рисунке 2В показывает образование волнового пакета в окрестности точки пересечения термов  $Z = 1$  эВ и его движение к минимуму поверхности  $U_{gr}(Z)$ .

В ситуации, когда оптические переходы  $|DA\rangle \rightarrow |D^+A^- \rangle$  конкурируют с обратными электронными переходами  $|D^+A^- \rangle \rightarrow |DA\rangle$ , длительность импульса накачки может оказывать существенное влияние на кинетику населенностей основного и возбужденного состояний системы. Это предположение иллюстрируется результатами численного моделирования, показанными на рисунке 3. На левой панели изображены зависимости  $N_{ex}(t)$ , вычисленные при  $\tau_e = 0$  (в приближении мгновенной накачки), на правой панели — при  $\tau_e = 0.2$  пс. Цветом выделены кривые, соответствующие различным  $V_{el}$  (указаны на рисунке). Значения других параметров:  $\lambda_s = 1$  эВ,  $\lambda_v = 0.3$  эВ,  $\hbar\Omega_v = 0.1$  эВ,  $\Delta G_{cr} = -0.4$  эВ,  $\tau_L = 1$  пс,  $\tau_v = 0.03$  пс. Графики на правой панели рисунка 3 демонстрируют снижение пикового значения населенности возбужденного состояния, обусловленное перекрытием во времени прямых и обратных переходов. Этот эффект становится более выраженным при увеличении  $V_{el}$  и  $\lambda_v$ , когда обратные электронные переходы смещаются в область малых  $Z$ , где формируется начальный волновой пакет.

Стоит отметить, что влияние параметра  $\tau_e$  на квантовый выход горячей рекомбинации зарядов оказывается слабым. Графики на рисунке 3 показывают, что по завершении процессов релаксации (в момент времени  $t = 2\tau_L = 2$  пс) заселение состояния с разделенными зарядами в обоих случаях оказывается одинаковым. Этот результат имеет достаточно простое физическое объяснение. Как было показано ранее в работе [5], вероятность рекомбинации ДАК на сверхбыстрой нетермической стадии в рамках стохастической модели не зависит от формы волнового пакета, а потому не зависит от динамики его образования.

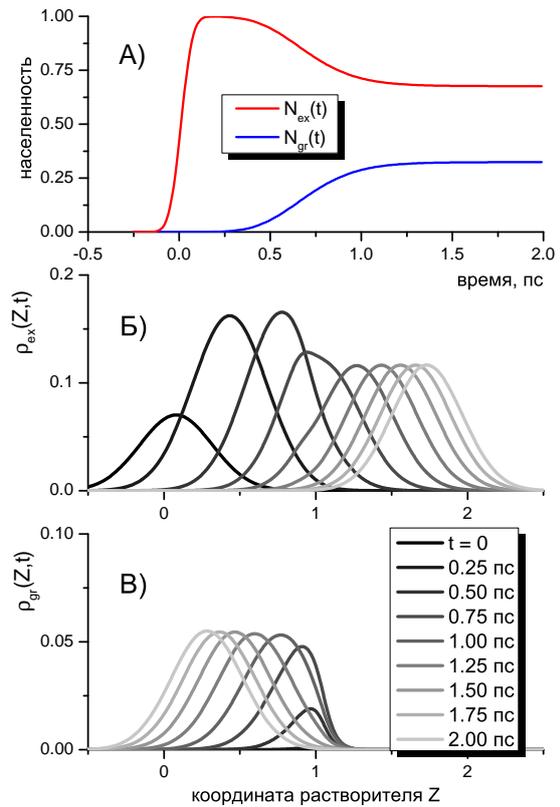


Рис. 2. А) Кинетика населенностей в модели Йортнера-Биксона. Б), В) Эволюция профилей распределения частиц в возбужденном (Б) и основном (В) состояниях

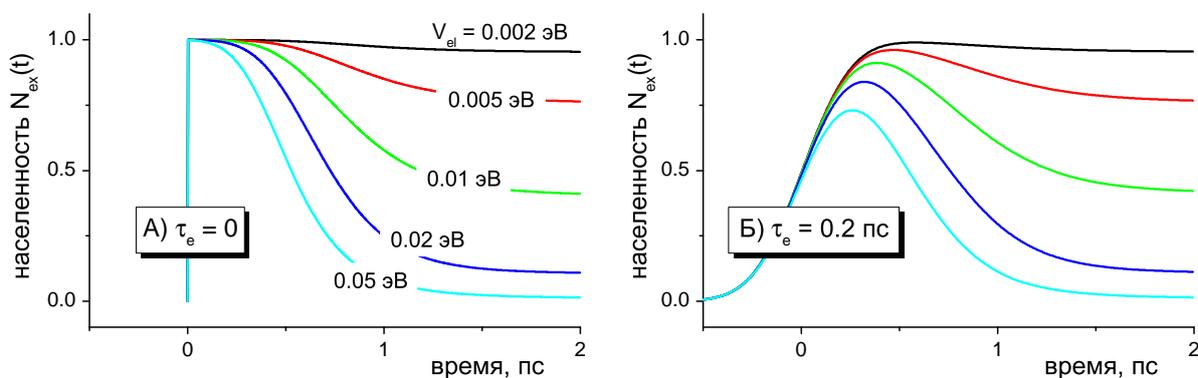


Рис. 3. Кинетика заселения и распада состояния с разделенными зарядами за счет сверхбыстрой рекомбинации ДАК. Левая и правая панели соответствуют различным значениям длительности импульса накачки (указаны в графиках)

### Заключение

При описании сверхбыстрых фотохимических реакций в ДАК, протекающих на временах, сравнимых с временами релаксации растворителя, важным является последовательный учет динамики заселения возбужденного состояния при взаимодействии ДАК с лазерным импульсом. Это дает более подробную картину реакции и позволяет точнее интерпретировать результаты экспериментов. Данная работа затрагивает вычислительные аспекты моделирования процессов оптической накачки ДАК. Основными результатами работы являются кинетическая модель реакции, использующая единый подход к описанию прямых и обратных электронных переходов, а также алгоритмы численного моделирования оптических переходов в рамках метода случайных траекторий [2–4]. Несмотря на то что все результаты сформулированы для двухуровневой системы, они могут быть легко адаптированы для систем, включающих несколько электронных и высокочастотных колебательных состояний.

Предложенные в работе алгоритмы реализованы программно в качестве модуля расширения вычислительного пакета QM2L. Результаты тестовых расчетов, а также сравнение данных численного моделирования и точных решений модельных уравнений в частных случаях подтверждают работоспособность алгоритмов.

Главным ограничением предложенной модели с физической точки зрения является использование приближения спектрально широкого импульса. Это приближение позволяет пренебречь различиями в скоростях оптических переходов для частиц в разных точках конфигурационного пространства, однако сужает область применимости модели. Модель справедлива в случае, когда спектральная ширина сигнала значительно превышает  $k_B T$ . В частности, для гауссова импульса с постоянной несущей частотой условием применимости будет выражение

$$\lambda_s k_B T < \hbar^2 / \tau_e^2. \quad (11)$$

При комнатных температурах и сверхкоротких импульсах длительностью  $\tau_e = 10$  фс это соотношение дает оценку для энергии реорганизации среды  $\lambda_s < 0.172$  эВ. Таким образом, модель может применяться для описания фотохимических процессов

в слабополярных растворителях, либо при использовании спектрально уширенных импульсов (например, в результате chirпирования). На последующих этапах работы мы предполагаем развить данный подход и разработать модели, учитывающие спектральный состав импульса накачки.

### ПРИМЕЧАНИЕ

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-07-97028).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саркисов, О. М. Фемтохимия / О. М. Саркисов, С. Я. Уманский // Успехи химии. — 2001. — № 6 (70). — С. 515–538.
2. Феськов, С. В. Метод броуновского моделирования в задачах расчета динамики электронного переноса / С. В. Феськов // Вычислительные методы и программирование. — 2009. — № 10. — С. 210–219.
3. Феськов, С. В. Синк-алгоритмы численного моделирования кинетики реакций переноса электрона / С. В. Феськов // Вычислительные методы и программирование. — 2012. — № 13. — С. 471–478.
4. Feskov, S. V. Effect of high-frequency modes and hot transitions on free energy gap dependence of charge recombination rate / S. V. Feskov, V. N. Ionkin, A. I. Ivanov // J. Phys. Chem. A. — 2006. — № 43 (110). — P. 11919–11925.
5. Ivanov, A. I. Theory of non-thermal electron transfer / A. I. Ivanov, V. V. Potovoi // Chem. Phys. — 1999. — № 2 (247). — P. 245–259.
6. Jortner, J. Intramolecular vibrational excitations accompanying solvent-controlled electron transfer reactions / J. Jortner, M. Bixon // J. Chem. Phys. — 1988. — № 1 (88). — P. 167–170.
7. Marcus, R. A. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer / R. A. Marcus // J. Chem. Phys. — 1956. — № 5 (24). — P. 966–978.
8. Zewail, A. H. Femtochemistry. Past, present, and future / A. H. Zewail // Pure Appl. Chem. — 2000. — № 12 (72). — P. 2219–2231.
9. Zusman, L. D. Outer-sphere electron transfer in polar solvents / L. D. Zusman // Chem. Phys. — 1980. — № 2 (49). — P. 295–304.

### REFERENCES

1. Sarkisov O.M., Umanskii S.Ya. Femtokhimiya [Femtochemistry]. *Uspekhi khimii* [Russ. Chem. Rev.], 2001, no. 6 (70), pp. 515–538.
2. Feskov S.V. Metod brownovskogo modelirovaniya v zadachakh rascheta dinamiki elektronnoogo perenosа [Brownian simulation method for calculations of electron transfer dynamics]. *Vychislitelnye metody i programmirovaniye* [Numerical Methods and Programming], 2009, no. 10, pp. 210–219.
3. Feskov S.V. Sink-algoritmy chislennogo modelirovaniya kinetiki reaktsiy perenosа elektrona [Sink-algorithms for simulations of electron transfer kinetics]. *Vychislitelnye metody i programmirovaniye* [Numerical Methods and Programming], 2012, no. 13, pp. 471–478.
4. 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, no. 43 (110), pp. 11919–11925.
5. Ivanov A.I., Potovoi V.V. Theory of non-thermal electron transfer. *Chem. Phys.*, 1999, no. 2 (247), pp. 245–259.

6. Jortner J., Bixon M. Intramolecular vibrational excitations accompanying solvent-controlled electron transfer reactions. *J. Chem. Phys.*, 1988, no. 1 (88), pp. 167–170.
7. Marcus R.A. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. *J. Chem. Phys.*, 1956, no. 5 (24), pp. 966–978.
8. Zewail A.H. Femtochemistry. Past, present, and future. *Pure Appl. Chem.*, 2000, no. 12 (72), pp. 2219–2231.
9. Zusman L.D. Outer-sphere electron transfer in polar solvents. *Chem. Phys.*, 1980, no. 2 (49), pp. 295–304.

## COMPUTER SIMULATIONS OF PHOTOEXCITATION PROCESSES IN DONOR-ACCEPTOR COMPLEXES

**Feskov Serguei Vladimirovich**

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Department of Information Systems and Computer Modeling,  
Volgograd State University  
serguei.feskov@volsu.ru, infomod@volsu.ru  
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

**Osipova Sofja Nikolaevna**

Magister student, Department of Theoretical Physics and Wave Phenomena,  
Volgograd State University  
sofja.o@mail.ru, tf@volsu.ru  
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

**Abstract.** Short laser pulses with femtosecond timescale duration are now widely used to study the kinetics of ultrafast photochemical reactions in electron donor-acceptor complexes [1; 8]. In many chemical systems, femtosecond spectroscopy allow to detect the molecular structure of the short-lived reaction intermediates, that is to reveal the microscopic mechanisms of chemical transformations. However analysis of experimental data requires the detailed and exact mathematical model for the process considered. The most appropriate description for electron transfer (ET) reactions in polar solvents provides the stochastic approach [9]. This approach utilizes the concepts of solvent polarization mode, parabolic electronic term, resonant electronic transitions in term-crossing point, diffusive motion of the particles along the solvent reaction coordinates and allows to calculate the reaction kinetics in donor-acceptor complexes (DACs) in a wide range of energetic parameters.

Many studies on ultrafast reactions in DACs admit the optical excitation of DAC to proceed instantaneously, that is faster than any chemical transformations or relaxation processes in molecular system and solvent. This assumption is not however always true if one considers non-thermal ET in multi-mode solvents having significant inertial component of relaxation. In these experiments the duration of laser pulse can be comparable and even exceed the characteristic timescale of chemical reaction, which makes the «instant pump» approximation a doubt.

In this study a model of ultrafast ET in DACs, explicitly accounting for the dynamics of optical excitation as well as recombination of charges, is developed. The model is applicable to photochemical reactions initiated by laser pulses with

a broad spectral band, considerably exceeding the range of the DAC excitation frequencies. The applicability of the model to real molecular systems and solvents is discussed, estimations for the allowable values of model parameters are made. Computational schemes, compatible with the recrossing algorithms for ultrafast ET simulations [2;3], are proposed. The first scheme employs sampling the «time of excitation» for each quasiparticle from the gaussian distribution with the standard deviation  $\sigma = \tau_e/\sqrt{2}$ , with  $\tau_e$  being the pump pulse duration. The second one involves generation of random optical transitions for quasiparticles on each simulation time-step. Analytic expression for the probability of such event is derived.

The proposed computational algorithms are implemented within the QM2L software package. The results of test simulations, as well as comparison with known exact solution of the model equations in the particular case (absence of recombination), verify the accuracy of the algorithms developed.

**Key words:** computer simulations in chemistry, brownian simulations, random trajectories method, femtochemistry, nonequilibrium photochemical systems.