



DOI: <http://dx.doi.org/10.15688/jvolsu1.2015.5.5>

УДК 519.633

ББК 22.193

РЕКРОССИНГ-АЛГОРИТМЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В РАМКАХ ОБОБЩЕННОЙ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ТЕОРИИ ВСТРЕЧ¹

Сергей Владимирович Феськов

Доктор физико-математических наук, профессор кафедры информационных систем и компьютерного моделирования,

Волгоградский государственный университет

serguei.feskov@volsu.ru

просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Аннотация. Рассмотрены методы численного моделирования бимолекулярных реакций переноса электрона, контролируемых диффузионной подвижностью реагентов в растворителе и поляризационной динамикой среды. Сформулированы подходы к решению уравнений обобщенной интегральной теории встреч на основе рекроссинг-алгоритмов метода броуновского моделирования (РАМБМ). Предложены эффективные схемы расчета интегральных ядер уравнений теории. Обсуждаются вопросы повышения производительности вычислений за счет подбора весовой функции и перспективы реализации параллельных алгоритмов в аппаратно-программной среде CUDA.

Ключевые слова: компьютерное моделирование в химии, броуновское моделирование, рекроссинг-алгоритмы, обобщенная интегральная теория встреч, бимолекулярные реакции.

Введение

Интегральная теория встреч (ИТВ, integral encounter theory) является универсальным инструментом описания бимолекулярных химических реакций, обусловленных диффузионной подвижностью реагентов и интермедиатов в растворителе [3; 4]. Интегральные ядра, входящие в состав уравнений ИТВ, позволяют учесть влияние отдельных этапов сложной многостадийной химической реакции друг на друга. Эффекты «памяти», моделируемые уравнениями ИТВ, своим происхождением обязаны динамике распределений реагирующих частиц по расстояниям между реагентами.

В применении к процессам тушения флуоресценции фотовозбужденных молекул по механизму переноса электрона (ПЭ), стандартная формулировка ИТВ предполагает

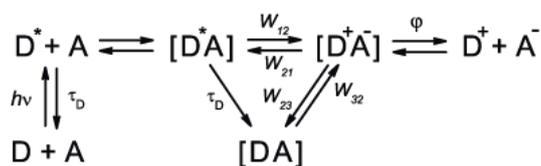
использование в качестве исходных данных констант скорости $W(r)$ термического ПЭ между реагентами, находящимися на фиксированном расстоянии r друг от друга [4]. Вместе с тем некоторые стадии фотохимической реакции могут протекать в условиях неравновесности ядерных степеней свободы реагентов и растворителя, когда само понятие термической скорости реакции становится неопределенным. Предложенные в работах [7; 8] подходы позволили обобщить аппарат интегральной теории встреч на нетермические реакции ПЭ путем расширения конфигурационного пространства и введения дополнительной координаты реакции q , связанной с поляризацией растворителя. Это позволило отказаться от концепции парной скорости $W(r)$ и использовать более общее понятие скорости электронных переходов в точке пересечения термов $K(r, q)$.

В рамках обобщенной ИТВ (ОИТВ) многостадийная бимолекулярная химическая реакция описывается системой интегро-дифференциальных уравнений для кинетики населенностей электронно-колебательных состояний системы. С вычислительной точки зрения основную проблему представляет расчет интегральных ядер этих уравнений, эволюция которых задана системой дифференциальных уравнений параболического типа с дельта-образными источниками/стоками. Эти уравнения определяют функции парных корреляций частиц-реагентов в пространстве поляризационных координат среды и межмолекулярных расстояний между реагентами в растворителе. Размерность пространства при этом напрямую зависит от числа релаксационных мод среды.

Целью настоящего исследования является разработка эффективных методов численного решения уравнений ОИТВ на основе рекроссинг-алгоритмов метода броуновского моделирования (РАМБМ). Данные алгоритмы показывают высокую производительность вычислений в моделях электронного переноса с участием нескольких поляризационных мод растворителя (см., например, [1]), в системах с большим числом электронно-колебательных состояний [9], а также в расчетах спектральной динамики поглощения неравновесных фотохимических систем [2]. Перспективность РАМБМ обусловлена также возможностью использования метода в вычислительных системах с гибридной архитектурой.

1. Уравнения модели

В качестве примера рассмотрим процессы фотоиндуцированного разделения зарядов (ФРЗ) и последующей сверхбыстрой геминальной рекомбинации (ГР), протекающей в полярном растворителе в соответствии со схемой [7]



где знаками D и A обозначены молекулы донора и акцептора электрона. В литературе указанные процессы часто связывают с тушением флуоресценции по механизму переноса электрона, принимая во внимание падение интенсивности люминесценции фотовозбужденного донора D^* (флюорофора) при добавлении в раствор молекул акцептора электрона A (тушителя). Величина τ_D в данном случае обозначает время жизни флуоресцентного состояния в отсутствие тушителя; W_{nm} — скорости электронных пе-

реходов между состояниями системы; φ — квантовый выход свободных ионов в объеме растворителя. Символами вида $D + A$ на схеме обозначены растворо-разделенные донорно-акцепторные пары, а символами вида $[DA]$ — контактные пары реагентов.

Рассмотрим далее ситуацию, когда концентрация фотовозбужденных молекул-доноров в растворе мала по сравнению с концентрацией молекул-акцепторов электрона ($[D^*] \ll [A] = c$). Система линеаризованных по концентрациям кинетических уравнений ИТВ в этом случае имеет вид [3]

$$\dot{N}(t) = -c \int_0^t R^*(\tau)N(t-\tau)d\tau - \frac{N(t)}{\tau_D}, \quad (1a)$$

$$\dot{P}(t) = c \int_0^t R^\dagger(\tau)N(t-\tau)d\tau, \quad (1b)$$

где N — населенность возбужденного донорного состояния $|D^*A\rangle$; P — населенность состояния с разделенными зарядами $|D^+A^- \rangle$.

Интегральные ядра уравнений (1) определяются через их Лаплас-образы $\tilde{R}^*(s)$ и $\tilde{R}^\dagger(s)$ [3]

$$\tilde{R}^*(s) = 2\pi \left(s + \frac{1}{\tau_D} \right) \int d^3r \int [V_{cs}^2(r) [\tilde{\nu}(r, q, s) - \tilde{\mu}(r, q, s)] \delta(U_e - U_{cs})] dq, \quad (2a)$$

$$\begin{aligned} \tilde{R}^\dagger(s) = 2\pi \left(s + \frac{1}{\tau_D} \right) \int d^3r \int [V_{cs}^2(r) [\tilde{\nu}(r, q, s) - \tilde{\mu}(r, q, s)] \delta(U_e - U_{cs}) - \\ - V_{cr}^2(r) [\tilde{\mu}(r, q, s) - \tilde{\pi}(r, q, s)] \delta(U_{cs} - U_g)] dq, \end{aligned} \quad (2b)$$

где $V_{cs}(r)$ и $V_{cr}(r)$ — параметры электронной связи между состояниями $|D^*A\rangle$ и $|D^+A^- \rangle$ и между состояниями $|D^+A^- \rangle$ и $[DA]$ соответственно.

В приближении линейного взаимодействия заряда переносимого электрона с полярной средой поверхности свободной энергии возбужденного состояния донора $|D^*A\rangle$, состояния с разделенными зарядами $|D^+A^- \rangle$ и основного состояния системы $[DA]$ имеют вид

$$U_e = \frac{q^2}{4\lambda}, \quad U_{cs} = \frac{(q - 2\lambda)^2}{4\lambda} + \Delta G_{cs}, \quad U_g = \frac{q^2}{4\lambda} + \Delta G_{cs} + \Delta G_{cr}, \quad (3)$$

где λ — энергия реорганизации среды; ΔG_{cs} и ΔG_{cr} — свободные энергии ФРЗ и ГР. Электронные переходы в состояние с разделенными зарядами локализованы в точке пересечения термов U_e и U_{cs} , $q_1 = \lambda + \Delta G_{cs}$. Рекомбинация зарядов происходит в точке пересечения термов U_g и U_{cs} , $q_2 = \lambda - \Delta G_{cr}$. Значения q_1 и q_2 , вообще говоря, неявно зависят от расстояния между реагентами, в силу зависимости от r энергии реорганизации растворителя λ и свободных энергий переходов ΔG_{cs} и ΔG_{cr} [4].

В уравнениях (2) символами $\nu = \nu(r, q, t)$, $\mu = \mu(r, q, t)$ и $\pi = \pi(r, q, t)$ обозначены функции парных корреляций частиц-реагентов в возбужденном, ион-радикальном и основном состояниях соответственно. Их эволюция описывается уравнениями [7]

$$\partial_t \nu(r, q, t) = -H_1(r, q, t)\delta(q - q_1) - \tau_D^{-1}\nu(r, q, t) + (\hat{D} + \hat{L}_e)\nu(r, q, t), \quad (4a)$$

$$\partial_t \mu(r, q, t) = H_1(r, q, t)\delta(q - q_1) - H_2(r, q, t)\delta(q - q_2) + (\hat{D}_{cs} + \hat{L}_{cs})\mu(r, q, t), \quad (4b)$$

$$\partial_t \pi(r, q, t) = H_2(r, q, t)\delta(q - q_2) + \tau_D^{-1}\nu(r, q, t) + (\hat{D} + \hat{L}_g)\pi(r, q, t), \quad (4c)$$

где

$$H_1(r, q, t) = 2\pi V_{cs}^2(r) (\nu - \mu), \quad H_2(r, q, t) = 2\pi V_{cr}^2(r) (\mu - \pi),$$

$$\hat{L}_e = \hat{L}_g = \tau_L^{-1} [1 + q \partial_q + 2\lambda k_B T \partial_q^2], \quad \hat{L}_{cs} = \tau_L^{-1} [1 + (q - 2\lambda) \partial_q + 2\lambda k_B T \partial_q^2],$$

τ_L — время продольной релаксации полярного растворителя; \hat{D} и \hat{D}_{cs} — операторы пространственной диффузии реагентов в отсутствие взаимодействия между реагентами и с учетом их кулоновского взаимодействия соответственно:

$$\hat{D}_{cs} = D_{cs} r^{-2} \partial_r r^2 e^{-U_c/k_B T} \partial_r e^{U_c/k_B T}, \quad U_c = -e^2/(\epsilon(r)r).$$

Функции ν , μ , π удовлетворяют «отражающим» граничным условиям на контактном радиусе $r = \sigma$ и обращаются в ноль при стремлении q к бесконечности

$$\begin{aligned} \partial_r \nu(r, q, t)|_{r=\sigma} = \partial_r \mu(r, q, t)|_{r=\sigma} = \partial_r \pi(r, q, t)|_{r=\sigma} &= 0, \\ \lim_{q \rightarrow \pm\infty} \nu(r, q, t) = \lim_{q \rightarrow \pm\infty} \mu(r, q, t) = \lim_{q \rightarrow \pm\infty} \pi(r, q, t) &= 0. \end{aligned} \quad (5)$$

В качестве начальных условий для уравнений 4 примем термодинамически равновесное распределение фотовозбужденных донорно-акцепторных пар вдоль координат r и q . Состояния с разделенными зарядами и основное состояние пары в начальный момент времени будем считать незаселенными

$$\begin{aligned} \nu(r, q, 0) &= \varphi_1(q) = (4\pi\lambda k_B T)^{-1/2} \exp(-q^2/4\lambda k_B T), \\ \mu(r, q, 0) &= \pi(r, q, 0) = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

2. Численный метод

2.1. Общая методика расчетов

Применим рекроссинг-алгоритм метода броуновского моделирования [1] для численного решения уравнений ОИТВ, модифицировав его соответствующим образом для учета пространственной диффузии реагентов. Общая схема расчета включает несколько последовательных этапов:

- 1) Численное решение уравнений (4) для парных корреляционных функций ν , μ и π с использованием методики, описанной ниже.
- 2) Расчет нестационарных реакционных потоков между электронными состояниями химической системы.
- 3) Расчет кинетики населенностей $N(t)$ и $P(t)$ через численное решение интегральных уравнений Вольтерра (1) с использованием стандартных квадратурных методов [11].

На первом этапе используем методику РАМБМ [1] для численного решения уравнений диффузионного типа (4). Выделим прямоугольную расчетную область достаточных размеров, учитывая характерные времена физико-химических процессов в молекулярной системе, значения коэффициентов пространственной диффузии D , D_{cs} и энергии реорганизации электронного переноса λ . Сгенерируем в расчетной области N квазичастиц с начальным распределением (6). По определению, каждая квазичастица ансамбля представляет донорно-акцепторную пару в возбужденном состоянии $|D^*A\rangle$. Движения

квазичастицы вдоль пространственной координаты r в данном случае связаны с изменением расстояния между реагентами в паре, движения вдоль координаты q — с изменениями энергии поляризации растворителя в окрестности реагентов. В силу независимого характера движения вдоль координат r и q (см. уравнения (4)–(6)), расчетная схема в данном случае реализует независимую генерацию q - и r -составляющих броуновской траектории. Еще одной особенностью алгоритма является моделирование прямой и обратной химической реакции (ФРЗ и ГР соответственно) как переходов квазичастиц между поверхностями свободной энергии (3) в результате прохождения диффузионной траектории над линией их пересечения (рекроссинга).

2.2. Функции Грина для диффузионных операторов \hat{D} и \hat{L}

Безреакционная траектория k -й квазичастицы ($k = 1, \dots, N$) может быть вычислена как набор ее положений $\{r_k^{(i)}, q_k^{(i)}\}$ в последовательные моменты времени t_i ($i = 0, 1, 2, \dots$), разделенные интервалами $\Delta t_i = t_i - t_{i-1}$. Расчет траектории произведем на основе функций Грина $G(r, t|r_0)$ и $G(q, t|q_0)$ для операторов \hat{D} и \hat{L} . Определим эти функции как решения уравнений

$$\partial_t G(r, t|r_0) = \hat{D}G(r, t|r_0), \quad \partial_t G(q, t|q_0) = \hat{L}G(q, t|q_0) \quad (7)$$

с начальными условиями $G(r, 0|r_0) = \delta(r - r_0)$, $G(q, 0|q_0) = \delta(q - q_0)$ и граничным условием для функции $G(r, t|r_0)$ вида

$$J(\sigma, t) = -k_a G(\sigma, t|r_0), \quad (8)$$

где σ — контактный радиус частиц-реагентов; k_a — константа скорости реакции ассоциации; $J(r, t)$ — поток частиц через сферу радиуса r

$$J(r, t) \equiv -4\pi r^2 D(r) \partial_r G(r, t|r_0).$$

Функция $G(q, t|q_0)$, описывающая диффузионное движение частиц на параболическом терме $U_e(q)$, для любых t представляет собой гауссиану [10]

$$G(q, t|q_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle q^2 \rangle(1 - e^{-2t/\tau_L})}} \exp\left(-\frac{(q - q_0 e^{-t/\tau_L})^2}{2\langle q^2 \rangle(1 - e^{-2t/\tau_L})}\right), \quad (9)$$

где $\langle q^2 \rangle = 2\lambda k_B T$ — дисперсия равновесного распределения частиц вдоль поляризационной координаты растворителя.

Для $G(r, t|r_0)$ также известно общее аналитическое выражение [5]

$$4\pi r_0^2 G(r, t|r_0) = \frac{r_0}{r\sqrt{4\pi Dt}} \left\{ e^{-(\zeta_1 - \zeta_0)^2} + e^{-(\zeta_1 + \zeta_0)^2} \left[1 - \sqrt{4\pi} \xi \operatorname{erf}(\zeta_0 + \zeta_1 + \xi) \right] \right\}, \quad (10)$$

$$\zeta_0 = (r_0 - \sigma)/\sqrt{4Dt}, \quad \zeta_1 = (r - \sigma)/\sqrt{4Dt}, \quad \xi = \sqrt{Dt}/(\sigma - \sigma_e),$$

$$\sigma_e = \sigma k_a / (4\pi D\sigma + k_a), \quad \operatorname{erf}(z) = \exp(z^2) \operatorname{erfc}(z).$$

Рассмотрим подробнее поведение $G(r, t|r_0)$ при различных значениях константы скорости ассоциации частиц k_a , определяющей условия на контакте. На рисунке 1 изображена эволюция профилей распределения частиц вдоль координаты q в условиях упругого отражения частиц при контактном столкновении, $k_a = 0$. В расчетах использовано аналитическое выражение (10) и следующие значения модельных параметров: $D = 0,3 \text{ \AA}^3/\text{пс}$; $\sigma = 5 \text{ \AA}$; $r_0 = 6 \text{ \AA}$; $k_a = 0$. Это соответствует донорно-акцепторной системе, состоящей из перилена (донор) и тетрацианэтилена (акцептор) в растворе ацетонитрила [6]. Значения t для различных профилей указаны на рисунке 1. Рассмотрим далее влияние граничных условий на контактном радиусе σ на распределение частиц по расстояниям в паре. На рисунке 2 изображены профили пространственного распределения $G(r, t|r_0)$ при различных значениях параметра k_a (указаны на рисунке 2) в фиксированный момент времени $t = 1 \text{ пс}$. Показанные на рисунке результаты демонстрируют ожидаемое снижение плотности частиц на около-контактных расстояниях с ростом величины k_a , что обусловлено химическим превращением пары частиц при их столкновении. Отметим также, что при дальнейшем увеличении k_a функция $G(r, t|r_0)$ достигает равновесного профиля, что означает выход на диффузионно-контролируемый режим химической реакции.

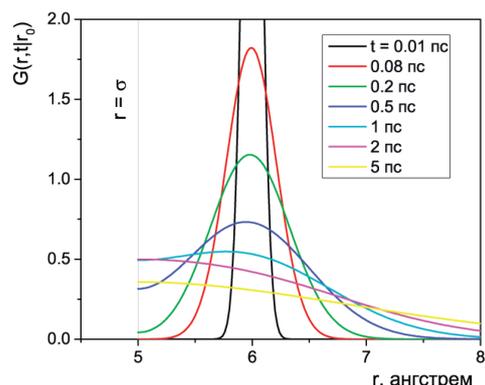


Рис. 1. Эволюция функции Грина $G(r, t|r_0)$ при отражающих граничных условиях на контакте. Значения параметров указаны в тексте

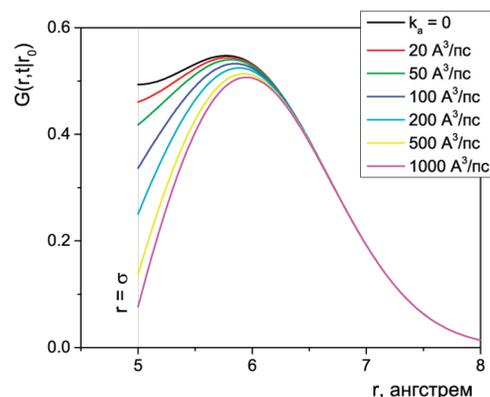


Рис. 2. Профили распределения пар реагентов $G(r, t|r_0)$ при различных k_a . $t = 1 \text{ пс}$, значения остальных параметров см. в тексте

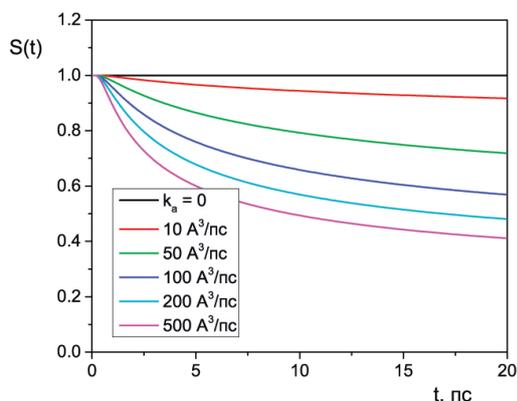


Рис. 3. Вероятность выживания пары реагентов $S(t)$ относительно контактной реакции

Выход контактной реакции ассоциации на насыщение иллюстрируется также расчетами динамики вероятности выживания частиц-реагентов $S(t)$. В постановке (7)–(8) задача о вероятности избежать контактной реакции для пары частиц-реагентов, первоначально расположенных на расстоянии r_0 друг от друга, имеет следующее аналитическое решение

$$S(t) = 1 - \frac{\sigma_e}{r_0} [\operatorname{erfc}(\zeta_0) - \exp(-\zeta_0^2) \operatorname{er}(\zeta_0 + \xi)] . \quad (11)$$

Графики расчетов функции $S(t)$ при различных значениях параметра k_a показаны

на рисунке 3. Отметим, что дальнейшее увеличение значения k_a ($k_a > 500 \text{ \AA}^3/\text{пс}$) не оказывает заметного влияния на динамику выживания пары молекул-реагентов.

Вернемся теперь к отражающим граничным условиям на контактном радиусе ($k_a = 0$) и рассмотрим движение частиц-реагентов на значительном удалении от контакта ($r, r_0 \gg \sigma$). Функция Грина (10) в этом случае преобразуется к виду

$$4\pi r_0^2 G_0(r, t|r_0) = \frac{r_0}{r\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(r-r_0)^2}{4Dt}\right). \quad (12)$$

2.3. Генерация траекторий частиц в пространстве $\{r, q\}$

В соответствии с методикой броуновского моделирования, используем выражения для $G(q, t|q_0)$ и $G(r, t|r_0)$ в расчете траекторий молекул-реагентов в конфигурационном пространстве. Схема расчета может быть записана в виде

$$\begin{aligned} q_k^{(i)} &= q_k^{(i-1)} e^{-\Delta t_i/\tau_L} + X_i \sqrt{2\lambda(r_k^{(i-1)})k_B T(1 - e^{-2\Delta t_i/\tau_L})}, \\ r_k^{(i)} &= r_k^{(i-1)} + Y_i \sqrt{2D(r_k^{(i-1)})\Delta t_i} + \frac{2}{r_k^{(i-1)}} D(r_k^{(i-1)})\Delta t_i \end{aligned}$$

для траектории на поверхности свободной энергии нейтрального состояния ($|D^*A\rangle$ и $|DA\rangle$), и

$$\begin{aligned} q_k^{(i)} &= 2\lambda(r_k^{(i-1)}) + \left(q_k^{(i-1)} - 2\lambda(r_k^{(i-1)})\right) e^{-\Delta t_i/\tau_L} + X_i \sqrt{2\lambda(r_k^{(i-1)})k_B T(1 - e^{-2\Delta t_i/\tau_L})}, \\ r_k^{(i)} &= r_k^{(i-1)} + Y_i \sqrt{2D(r_k^{(i-1)})\Delta t_i} + \left(2 - \frac{r_c}{r_k^{(i-1)}}\right) \frac{1}{r_k^{(i-1)}} D(r_k^{(i-1)})\Delta t_i \end{aligned}$$

— для траектории на поверхности свободной энергии ионного состояния $|D^+A^- \rangle$. Здесь X_i и Y_i — гауссовы случайные числа с нулевым средним и единичной дисперсией. Для безреакционной диффузии вдоль координаты q записанные выражения точны при любых Δt_i , для пространственной диффузии вдоль координаты r они справедливы только для малых шагов по времени, $\Delta t_i \ll \sigma^2/D$.

Учтем далее, что каждая квазичастица в конфигурационном пространстве $\{r, q\}$ занимает некоторый объем $\Delta\Gamma$. Эта величина возникает естественным образом как результат представления начального нормированного распределения (6) конечным набором из N броуновских частиц. Движение вдоль координаты r ведет к изменению $\Delta\Gamma$, поэтому введем для каждой частицы весовой множитель $v_k^{(i)}$, который вычисляется на каждом шаге по времени следующим образом

$$v_k^{(i)} = v_k^{(i-1)} \left(\frac{r_k^{(i-1)}}{r_k^{(i)}}\right)^2, \quad (v_k^{(0)} = 1). \quad (13)$$

Это гарантирует сохранение нормы всех корреляционных функций в отсутствие химических реакций

$$\sum_k 4\pi(r_k^{(i)})^2 \Delta\Gamma_k^{(i)} = \Delta\Gamma \sum_k 4\pi(r_k^{(i)})^2 v_k^{(i)} = \text{const.} \quad (14)$$

2.4. Рекроссинг-детектирование, электронные переходы, реакционные потоки

Для моделирования прямого и обратного переноса электрона используем алгоритм перехода квазичастиц с одной поверхности свободной энергии на другую в ходе рекроссинга точек пересечения $q_i(r)$. Детектирование событий рекроссинга удобно реализовать на основе вычисления значений функции

$$\delta U_{n,m}(r, q) = U_n(r, q) - U_m(r, q), \quad (n, m = e, cs, g)$$

вдоль безреакционной траектории. В этом случае каждое прохождение квазичастицы над линией пересечения термов U_n и U_m будет приводить к изменению знака функции $\delta U_{n,m}$. Вероятность выживания в исходном электронном состоянии после одиночного рекроссинга может быть вычислена по известной формуле [1]

$$p_k^{(i)} = \exp\left(-\frac{2\pi V_{el}^2(r_k^{(i-1)})\Delta t_i}{\hbar\Delta U_k^{(i)}}\right), \quad (15)$$

где $\Delta U_k^{(i)} = U_n(r_k^{(i)}, q_k^{(i)}) - U_n(r_k^{(i-1)}, q_k^{(i-1)})$ — изменение свободной энергии на i -м временном шаге; $V_{el}(r_k^{(i-1)})$ — значение матричного элемента перехода.

Вычислим далее интегральные ядра $R^*(t)$ и $R^\dagger(t)$, используя информацию о траекториях броуновских частиц и электронных переходах. Преобразуем соотношения (2) во временную область

$$R^*(t) = \int dq \int d^3r H_1(r) \delta(U_e - U_{cs}) \left[\delta(t) + \frac{dv}{dt} + \frac{v}{\tau_D} - \frac{d\mu}{dt} - \frac{\mu}{\tau_D} \right], \quad (16a)$$

$$R^\dagger(t) = \int dq \int d^3r H_1(r) \delta(U_e - U_{cs}) \left[\frac{dv}{dt} + \frac{v}{\tau_D} - \frac{d\mu}{dt} - \frac{\mu}{\tau_D} \right] - \int dq \int d^3r H_2(r) \delta(U_{cs} - U_g) \left[\frac{d\mu}{dt} + \frac{\mu}{\tau_D} - \frac{d\pi}{dt} - \frac{\pi}{\tau_D} \right]. \quad (16b)$$

Введем обозначения

$$j_1(t) = \int dq \int d^3r H_1(r) \delta(U_e - U_{cs}) [v(r, q, t) - \mu(r, q, t)], \quad (17a)$$

$$j_2(t) = \int dq \int d^3r H_2(r) \delta(U_{cs} - U_g) [\mu(r, q, t) - \pi(r, q, t)], \quad (17b)$$

$$W_I = \int H_1(r) d^3r, \quad (17c)$$

и перепишем уравнения (16) в виде

$$R^*(t) = W_I \delta(t) + \frac{dj_1(t)}{dt} + \frac{j_1(t)}{\tau_D}, \quad (18a)$$

$$R^\dagger(t) = \frac{dj_1(t)}{dt} + \frac{j_1(t)}{\tau_D} - \frac{dj_2(t)}{dt} - \frac{j_2(t)}{\tau_D}. \quad (18b)$$

Величины W_I , $j_1(t)$ и $j_2(t)$ имеют простой физический смысл: W_I представляет собой статическую константу скорости фотоиндуцированного разделения зарядов [4],

$j_1(t)$ и $j_2(t)$ — потоки частиц из состояния $|D^*A\rangle$ в состояние $|D^+A^-\rangle$ и из состояния $|D^+A^-\rangle$ в состояние $|DA\rangle$ соответственно.

Реакционный поток $j(t_i)$ между двумя поверхностями свободной энергии может быть рассчитан как суммарный конфигурационный объем, переносимый квазичастицами с одного терма на другой. С учетом того, что каждый электронный «прыжок» генерирует элементарный поток

$$\Delta j_k^{(i)} = 4\pi(r_k^{(i)})^2 \Delta\Gamma_k^{(i)} / \Delta t_i,$$

для $j(t_i)$ получаем

$$j(t_i) = \sum_k \Delta j_k^{(i)} = \Delta\Gamma / \Delta t_i \sum_k 4\pi(r_k^{(i)})^2 v_k^{(i)}, \quad (19)$$

где суммирование ведется по частицам, совершившим переход между двумя заданными поверхностями. При этом элементарные переходы в «прямом» направлении в сумме (19) учитываются со знаком плюс, а переходы в «обратном» направлении — со знаком минус.

Кинетика населенности возбужденного донорного состояния $N(t)$ и ионного состояния $P(t)$ теперь может быть рассчитана напрямую через реакционные потоки $j_1(t)$ и $j_2(t)$. Численное интегрирование уравнений (1) может быть выполнено в рамках стандартных конечно-разностных схем [11].

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Работа выполнена при поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (проект № 14-07-97028).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Феськов, С. В. Метод броуновского моделирования в задачах расчета динамики электронного переноса / С. В. Феськов // Вычислительные методы и программирование. — 2009. — № 10. — С. 210–219.
2. Феськов, С. В. Об алгоритмах численного расчета спектров поглощения неравновесных молекулярных систем / С. В. Феськов // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 1, Математика. Физика. — 2014. — № 1 (20). — С. 53–60.
3. Burshtein, A. I. Non-markovian theories of transfer reactions in luminescence and chemiluminescence and photo- and electrochemistry / A. I. Burshtein // Adv. Chem. Phys. — 2004. — № 129. — P. 105–418.
4. Burshtein, A. I. Unified theory of photochemical charge separation / A. I. Burshtein // Adv. Chem. Phys. — 2000. — № 114. — P. 419–587.
5. Carslaw, H. S. Conduction of Heat in Solids / H. S. Carslaw, J. C. Jaeger. — N. Y. : Oxford University Press, 1986. — 510 p.
6. Feskov, S. V. Double-Channel Photoionization Followed by Geminate Charge Recombination/Separation / S. V. Feskov, A. I. Burshtein // J. Phys. Chem. A. — 2009. — № 48 (113). — P. 13528–13540.
7. Feskov, S. V. Integral encounter theory of strong electron transfer / S. V. Feskov, A. I. Ivanov, A. I. Burshtein // J. Chem. Phys. — 2005. — № 122. — P. 124509.
8. Hot recombination of photogenerated ion pairs / V. Gladkikh, A. I. Burshtein, S. V. Feskov, A. I. Ivanov, E. Vauthey // J. Chem. Phys. — 2005. — № 123. — P. 244510.
9. Feskov, S. V. Kinetics of Nonequilibrium Electron Transfer in Photoexcited Ruthenium(II)-Cobalt(III) Complexes / S. V. Feskov, A. I. Ivanov, A. O. Kichigina // J. Phys. Chem. A. — 2011. — № 9 (115). — P. 1462–1471.

10. Kampen, N. G. van. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* / N. G. van Kampen. — Amsterdam : North-Holland, 2007. — 463 p.
11. *Numerical recipes: The Art of Scientific Computing* / W. H. Press, S. A. Teukolski, W. T. Vetterling, B. P. Flannery. — N. Y. : Cambridge University Press, 2007. — 1235 p.

REFERENCES

1. Feskov S.V. Metod brounovskogo modelirovaniya v zadachakh rascheta dinamiki elektronogo perenosa [Brownian Simulation Method for Calculations of Electron Transfer Dynamics]. *Vychislitelnye metody i programmirovaniye*, 2009, no. 10, pp. 210-219.
2. Feskov S.V. Ob algoritmakh chislennogo rascheta spektrov pogloshcheniya neravnovesnykh molekulyarnykh sistem [On Algorithms for Numerical Calculation of Absorption Spectra of Nonequilibrium Molecular Systems]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 1, Matematika. Fizika* [Science Journal of Volgograd State University. Mathematics. Physics], 2014, no. 1 (20), pp. 53-60.
3. Burshtein A.I. Non-Markovian Theories of Transfer Reactions in Luminescence and Chemiluminescence and Photo- and Electrochemistry. *Adv. Chem. Phys.*, 2004, no. 129, pp. 105-418.
4. Burshtein A.I. Unified Theory of Photochemical Charge Separation. *Adv. Chem. Phys.*, 2000, no. 114, pp. 419-587.
5. Carslaw H.S., Jaeger J.C. *Conduction of Heat in Solids*. N. Y., Oxford University Press, 1986. 510 p.
6. Feskov S.V., Burshtein A.I. Double-Channel Photoionization Followed By Geminate Charge Recombination/Separation. *J. Phys. Chem. A.*, 2009, no. 48 (113), pp. 13528-13540.
7. Feskov S.V., Ivanov A.I., Burshtein A.I. Integral Encounter Theory of Strong Electron Transfer. *J. Chem. Phys.*, 2005, no. 122, pp. 124509.
8. Gladkikh V., Burshtein A.I., Feskov S.V., Ivanov A.I., Vauthey E. Hot Recombination of Photogenerated Ion Pairs. *J. Chem. Phys.*, 2005, no. 123, pp. 244510.
9. Feskov S.V., Ivanov A.I., Kichigina A.O. Kinetics of Nonequilibrium Electron Transfer in Photoexcited Ruthenium(II)-Cobalt(III) Complexes. *J. Phys. Chem. A.*, 2011, no. 9 (115), pp. 1462-1471.
10. Kampen N.G. van. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. Amsterdam, North-Holland, 2007. 463 p.
11. Press W.H., Teukolski S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P. *Numerical recipes: The Art of Scientific Computing*. N. Y., Cambridge University Press, 2007. 1235 p.

RE-CROSSING-ALGORITHMS FOR NUMERICAL SIMULATIONS OF BIMOLECULAR PHOTOCHEMICAL REACTIONS IN THE FRAMEWORK OF THE EXTENDED INTEGRAL ENCOUNTER THEORY

Serguei Vladimirovich Feskov

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

Abstract. Integral encounter theory (IET) is the universal tool for description of bimolecular chemical reactions assisted by diffusive mobility of the reacting particles in liquids [3;4]. The kernels of IET integral equations allow to take into consideration the influence exerted by different chemical processes in multistage reaction on each other. The memory effects modelled by the IET

equations are the result of evolution of the reacting pairs over the interparticle distances. When applied to processes of fluorescence quenching of photoexcited fluorophore molecules by electron transfer to the quencher molecules, the standard formulation of IET suppose the rate constants of thermal electron transfer to be known for the reactants separated by any given distance r [4]. Some stages of photochemical reaction can however proceed in non-equilibrium conditions over the nuclear degrees of freedom of solvent and the reacting particles, so that notion of the thermal rate constant become uncertain.

New approaches proposed in [7; 8] allowed to extend the IET to nonthermal electron transfer reactions by means of expansion of the configuration space and introduction of the auxiliary reaction coordinate q relevant to solvent polarization. Such extension made it possible to refuse the concept of the pair rate constant $W(r)$ and to utilize the more general concept of the intrinsic rate of electronic transitions at the term crossing point $K(r, q)$.

Within the extended integral encounter theory (EIET) the multistage bimolecular reaction is described by a set of integro-differential equations for the populations kinetics of electronic and vibrational states of the system. From computational point of view, the main difficulty of EIET simulation can be attributed to calculation of the integral kernels. Evolution of these kernels in time is governed by a set of parabolic differential equations coupled to each other through a number of delta-type source/sink terms. These diffusive equations determine pair correlation functions for reactants in the space of solvent polarization modes and inter-particle distances between the reacting particles. It should be noted that dimensionality of this space is directly determined by number of solvent relaxation modes.

In this paper new effective methods for numerical solving of the EIET equations are proposed. These methods are based on the recrossing algorithms of the Brownian simulation technique [1]. These algorithms have already shown their high performance in models with several solvent relaxation modes, in chemical reactions with participation of many electronic and vibrational degrees of freedom, as well as in simulations of the transient absorption dynamics in non-equilibrium photochemical systems. Future potential of the proposed algorithms is also tied up with possibilities to utilize them in computational systems with hybrid (CPU+GPU) architecture.

Key words: computer simulation in chemistry, Brownian simulations, recrossing-algorithms, extended integral encounter theory, bimolecular reactions.