



DOI: <https://doi.org/10.15688/mpcm.jvolsu.2018.3.5>

УДК 544.522

ББК 24.5

УСКОРЕННЫЙ РАСЧЕТ ИНТЕГРАЛОВ В ТЕОРИИ НЕТЕРМИЧЕСКОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА¹

Роман Геннадиевич Федун

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики и волновых процессов,

Волгоградский государственный университет

fedunov.rg@volsu.ru, tf@volsu.ru

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

Игорь Петрович Ермоленко

Магистрант кафедры теоретической физики и волновых процессов,

Волгоградский государственный университет

yermolenkoigor@volsu.ru, tf@volsu.ru

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

Аннотация. В рамках нестационарной теории возмущений получено выражение для расчета вероятности нетермического переноса электрона в двухуровневой системе, учитывающее реорганизацию среды и внутримолекулярных высокочастотных колебательных мод. Предложено использование квадратурной формулы гауссова типа для ускоренного вычисления интегралов от быстроосциллирующей подынтегральной функции. Показано, что в пределе высоких температур квадратурная формула может успешно применяться в теории нетермического переноса электрона.

Ключевые слова: перенос электрона, нестационарная теория возмущений, квадратурная формула, внутримолекулярные высокочастотные моды.

Введение

Перенос электрона (ПЭ) с одной молекулы или иона на другую молекулу или ион, или между двумя локализованными состояниями одной и той же молекулы — одна из самых распространенных элементарных стадий химической реакции. Такие стадии, как правило, присутствуют в схемах окислительно-восстановительных процессов, электрохимических реакций, биохимических реакций фотосинтеза, дыхания и т. п. [1; 2; 16]. Большинство таких реакций, представляющих наибольший интерес для исследования, протекает в условиях, далеких от термодинамического равновесия, так называемые реакции с нетермическим характером активации [6; 7; 19; 20]. В реакциях ПЭ с термической активацией система изначально движется вверх, достигая вершины барьера, а затем, после перехода электрона, вниз. Другими словами, это реакция типа «вверх-вниз». В нетермических реакциях ПЭ система до и после перехода электрона движется вниз, поэтому это реакция типа «вниз-вниз». В современной литературе кинетика сверхбыстрого ПЭ обычно рассматривается с точки зрения термических реакций ПЭ или нетермических, но типа «вверх-вниз» [14]. В работе [11] кинетика сверхбыстрого ПЭ была проанализирована с точки зрения моделей, предполагающих отделимость двух типов ядерного движения. Быстрая компонента находится в тепловом равновесии в течение ПЭ, а медленная компонента — нет, то есть существует зависящая от медленной компоненты константа скорости ПЭ. Очевидно, что это случай нетермического ПЭ «вверх-вниз» типа. Предсказания этой теории согласуются с абсолютными величинами экспериментально полученных скоростей для класса соединений смешанной валентности. Влияние неравновесного начального ядерного состояния в динамике ПЭ привлекает значительное внимание. В работе [7] была предложена и апробирована нестационарная формула «золотого» правила Ферми. Строгий вывод неравновесной скорости для фотоиндуцированных процессов ПЭ, когда подготовка донорной заселенности выполняется с помощью сверхбыстрого оптического импульса, был проведен в рамках теории возмущений второго порядка в работе [6]. Цели данной работы:

1. Модифицировать выражение для вероятности нетермического переноса электрона, полученное в работе [14], для учета нескольких внутримолекулярных высокочастотных колебательных мод.
2. Оценить возможности применения квадратурной формулы Гауссова типа для расчета вероятности нетермического переноса электрона.

1. Вероятность нетермического переноса электрона в двухуровневой модели с учетом внутримолекулярных высокочастотных колебательных мод

В работе [7] было получено выражение для вероятности нетермического перехода между электронным термом фотовозбужденного состояния $|2\rangle$ и термом основного состояния $|1\rangle$ в рамках второго порядка теории возмущений по электронному взаимодействию Δ :

$$W_2^{(2)}(t) = \frac{\Delta^2}{4} \operatorname{Re} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{i\Delta E(t_1-t_2)} G(t_1, t_2), \quad (1)$$

где

$$G(t_1, t_2) = \exp \left\{ -i \sum_{\alpha} \frac{A_{\alpha}^2}{2\omega_{\alpha}^3} \sin \omega_{\alpha} (t_1 - t_2) + 2i \sum_{\alpha} \frac{A_{\alpha}^2}{2\omega_{\alpha}^3} (\sin \omega_{\alpha} t_1 - \sin \omega_{\alpha} t_2) \right\} \times \\ \times \exp \left\{ - \sum_{\alpha} \frac{A_{\alpha}^2}{2\omega_{\alpha}^3} \coth \frac{\beta \omega_{\alpha}}{2} (1 - \cos (t_1 - t_2) \omega_{\alpha}) \right\};$$

q_{α} — координаты ядерной подсистемы, описываемой набором осцилляторов с частотой ω_{α} ; $q_{\alpha 0}$ — смещение осциллятора; $A_{\alpha} = \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha 0}$ — силовая константа осциллятора; $E_r = \sum A_{\alpha}^2 / 2\omega_{\alpha}^2$ — энергия реорганизации; ΔE — разность энергий между минимумами начальной и конечной поверхностей потенциальной энергии; $\beta = 1/k_B T$; k_B — константа Больцмана; T — температура; $\hbar = 1$.

Чтобы применить формулу (1) к реакциям переноса электрона в конденсированных средах, необходимо ввести спектральную плотность осцилляторов $J(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum \frac{A_{\alpha}^2}{\omega_{\alpha}} \delta(\omega - \omega_{\alpha})$, которая позволяет заменить суммирование по осцилляторам на интеграл от спектральной плотности $\sum \frac{A_{\alpha}^2}{\omega_{\alpha}} f(\omega_{\alpha}) = \frac{\pi}{2} \int_0^{\infty} J(\omega) f(\omega) d\omega$.

В случае полярных растворителей эволюция ядерной подсистемы в пределе высоких температур ($k_B T \gg \omega_{\alpha}$) может быть описана при помощи дебаевской модели среды [3; 5; 15; 23] со спектральной плотностью $J(\omega) = \frac{2E_r \omega \tau_L}{1 + \omega^2 \tau_L^2}$ (τ_L — время продольной диэлектрической релаксации). В этом случае «дебаевская» часть подынтегральной функции в формуле (1) перепишется в виде:

$$G_D(t_1, t_2) = \exp \left\{ -i E_r \tau_L \left[1 - e^{-\frac{t_1 - t_2}{\tau_L}} - 2 \left(e^{-\frac{t_1}{\tau_L}} - e^{-\frac{t_2}{\tau_L}} \right) \right] - E_r k_B T (t_1 - t_2)^2 \right\}.$$

Дебаевская модель среды применяется для описания релаксационных процессов, связанных с вращательным движением молекул растворителя, окружающих молекулярную систему с переносом заряда [13]. Однако существенную роль в релаксационных процессах могут играть внутримолекулярные высокочастотные колебания самой молекулярной системы или ближайшего окружения, для которых справедливо условие $k_B T \ll \Omega_{\alpha}$. Эволюцию таких осцилляторов необходимо описывать отдельно. Это значит, что в выражении (1) из каждой суммы выделяются слагаемые, в которых частота осцилляторов ω_{α} определяется внутримолекулярным колебанием с частотой Ω_1 , и для них можно перейти к квантовомеханическому описанию, заменив $\coth \frac{\beta \Omega_{\alpha}}{2}$ единицей. Полагая также, что после фотовозбуждения высокочастотные осцилляторы оказываются в равновесном состоянии [21], можно записать «квантовую» часть подынтегральной функции в формуле (1) в виде:

$$G_Q(t_1, t_2) = \exp \left\{ i \frac{A_1^2}{2\Omega_1^3} \sin \Omega_1 (t_1 - t_2) - \frac{A_1^2}{2\Omega_1^3} (1 - \cos \Omega_1 (t_1 - t_2)) \right\}.$$

Таким образом, подынтегральная функция в выражении 1 может быть представлена в виде: $G(t_1, t_2) = G_D(t_1, t_2) G_Q(t_1, t_2)$. Поскольку «дебаевская» часть может характеризоваться медленными временами релаксации, существенно превышающими период внутримолекулярных колебаний, «квантовая» часть $G_Q(t_1, t_2)$ будет представлять собой быстроосциллирующую функцию. В результате вычисление двумерного интеграла (1) простыми сеточными методами может потребовать существенных вычислительных ресурсов.

2. Квадратурная формула Гауссова типа. Вычисление вероятности нетермического переноса электрона в высокотемпературном пределе

Для численного интегрирования выражений, включающих в качестве множителя Гауссову функцию, можно использовать квадратурную формулу, соответствующую системе ортогональных многочленов Эрмита $H_n(x)$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} f(x) dx = \sum_{i=1}^n w_i f(x_i) + R_n \tag{2}$$

Здесь x_i — значение i -го нуля многочлена $H_n(x)$, весовые коэффициенты

$$w_i = 2^{n-1} n! \sqrt{\pi} n^{-2} [H_{n-1}(x_i)]^{-2},$$

остаточный член определяется соотношением (см., например: [4])

$$R_n = \frac{n! \sqrt{\pi}}{2^n (2n)!} f^{(2n)}(\xi), \quad (-\infty < \xi < \infty).$$

Во внутреннем интеграле (1) можно перейти к новым безразмерным переменным $x = b(t_1 - t_2)$, $b = \sqrt{E_r k_B T}$. При такой замене «дебаевская» часть подынтегральной функции переписется в виде, удобном для применения квадратурной формулы (2):

$$G_D(t_1, x) = e^{-x^2} \exp \left\{ -i E_r \tau_L \left[1 - e^{-\frac{x}{b \tau_L}} - 2 e^{-\frac{t_1}{\tau_L}} \left(1 - e^{\frac{x}{b \tau_L}} \right) \right] \right\}.$$

После замены переменных нижний предел интегрирования для внутреннего интеграла (1) остается неизменным, но его можно устремить на «минус» бесконечность, поскольку на интервале $(-\infty, 0)$ подынтегральная функция равна нулю. Верхний предел в (1) можно устремить на «плюс» бесконечность, при выполнении условия $b \tau_L \gg 1$. Действительно, в высокотемпературном пределе $k_B T = 0,025$ последнее условие выполняется, поскольку времена релаксации, характерные для многих полярных растворителей, лежат в диапазоне $10^2 < \tau_L < 10^5$ эВ⁻¹, а их энергии реорганизации лежат в диапазоне $0,1 < E_r < 1$ эВ [17]. С учетом квадратурной формулы (2) выражение (1) для вычисления вероятности нетермического переноса в двухуровневой системе примет следующий вид:

$$W_2^{(2)}(t) = \frac{\Delta^2}{4b} Re \int_0^t dt_1 \sum_{i=1}^n w_i f(x_i, t_1), \tag{3}$$

где $f(x_i, t_1) = \exp \left\{ i \frac{\Delta E}{b} x - \frac{E_r 1}{\Omega_1} \left(1 - e^{i \frac{\Omega_1}{b} x} \right) - i E_r \tau_L \left[1 - e^{-\frac{x}{b \tau_L}} - 2 e^{-\frac{t_1}{\tau_L}} \left(1 - e^{\frac{x}{b \tau_L}} \right) \right] \right\}$.

На рисунках 1 и 2 показаны результаты вычисления вероятности $W_2^{(2)}(t)$ по формуле (3) при следующих общих условиях: $E_r=1$ эВ, $k_B T=0,025$ эВ, $\tau_L=1$ пс (1512 эВ⁻¹); и различных ΔE : 1) $\Delta E=0,5$ эВ; 2) $\Delta E=0,8$ эВ; 3) $\Delta E=1,2$ эВ; 4) $\Delta E=1,5$ эВ.

В случае рисунка 1: $E_{r1} = 0$ — вклад высокочастотной колебательной моды равен нулю. В случае рисунка 2: $\Omega_1 = 0,17$ эВ, $E_{r1} = 0,4$ эВ — вклад высокочастотной колебательной моды в суммарную энергию реорганизации составляет 28 %.

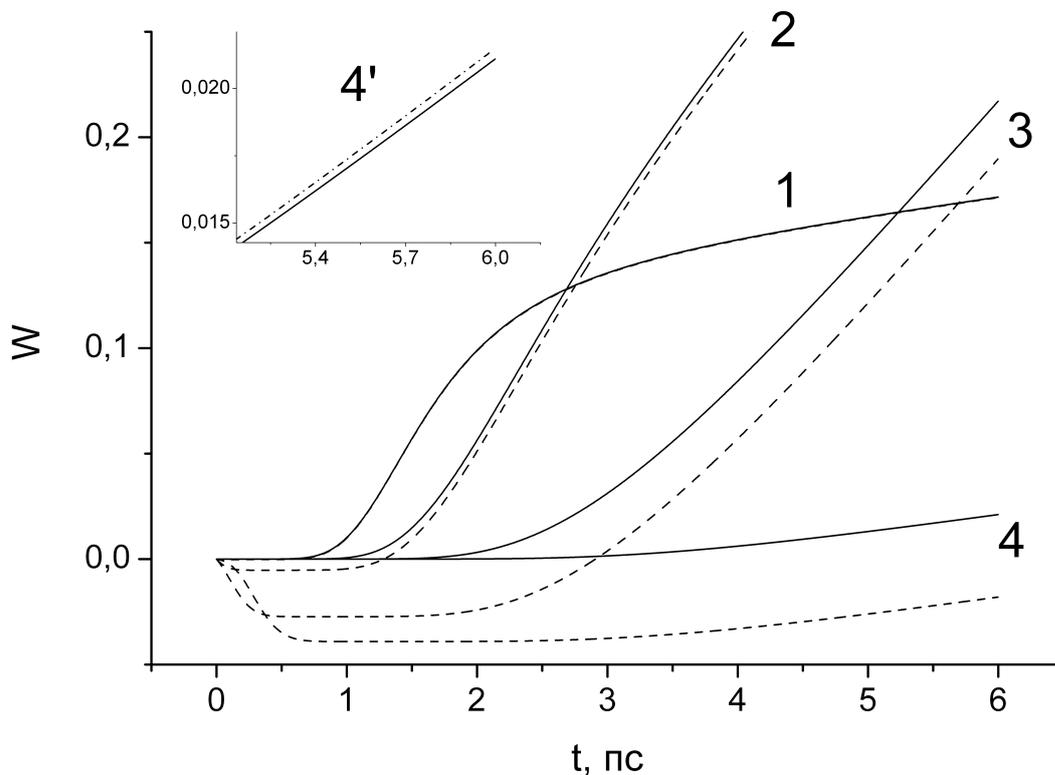


Рис. 1. Зависимость вероятности нетермического переноса от времени с нулевым вкладом высокочастотной колебательной моды: 1) $\Delta E = 0,5$ эВ; 2) $\Delta E = 0,8$ эВ; 3) $\Delta E = 1,2$ эВ; 4) $\Delta E = 1,5$ эВ, $E_r = 1$ эВ, $k_B T = 0,025$ эВ, $\tau_L = 1$ пс (1512 эВ $^{-1}$)

Основные тенденции зависимости вероятности нетермического переноса электрона от релаксационной характеристики среды τ_L и разности свободной энергии ΔE были объяснены в работах [14; 21]. В данной работе следует отметить лишь то, что учет высокочастотной колебательной моды приводит к замедлению роста вероятности в случае кривых 1 и 2, и к убыстрению в случае кривых 3 и 4. Такое поведение вполне объяснимо по аналогии с результатами работы [12].

Кривые 1 и 2 соответствуют режиму переноса электрона для нормальной Маркусовой области ($\Delta E < E_r$), а кривые 3 и 4 — для инвертированной Маркусовой области ($\Delta E > E_r$). Как понятно из рисунка 1, на временах $t > 3\tau_L$ каждую кривую, описывающую рост вероятности, можно аппроксимировать прямой, угол наклона которой определяет скорость термического переноса электрона. В соответствии с теорией Маркуса, данная скорость связана с величиной активационного барьера: $E_a = (E_r - \Delta E)^2 / (4E_r)$. Для нормальной Маркусовой области изменение ΔE от 0,5 до 0,8 эВ приводит к понижению активационного барьера, а значит к увеличению скорости реакции. Максимум скорости достигается в безактивационном режиме, когда $\Delta E = E_r = 1,0$ эВ. В инвертированной области рост ΔE от 1,2 до 1,5 эВ приводит к росту активационного барьера и уменьшению скорости реакции. Поэтому для кривых 2 и 3 наблюдается больший наклон, по сравнению с остальными. При учете высокочастотной моды максимум скорости достигается при $\Delta E = E_r + E_{r1} = 1,4$ эВ. Таким образом, для значений ΔE ,

соответствующих кривым 1 и 2, скорость существенно ниже, чем для значений, соответствующих кривым 3 и 4, что отражается в большем наклоне этих кривых (рис. 2).

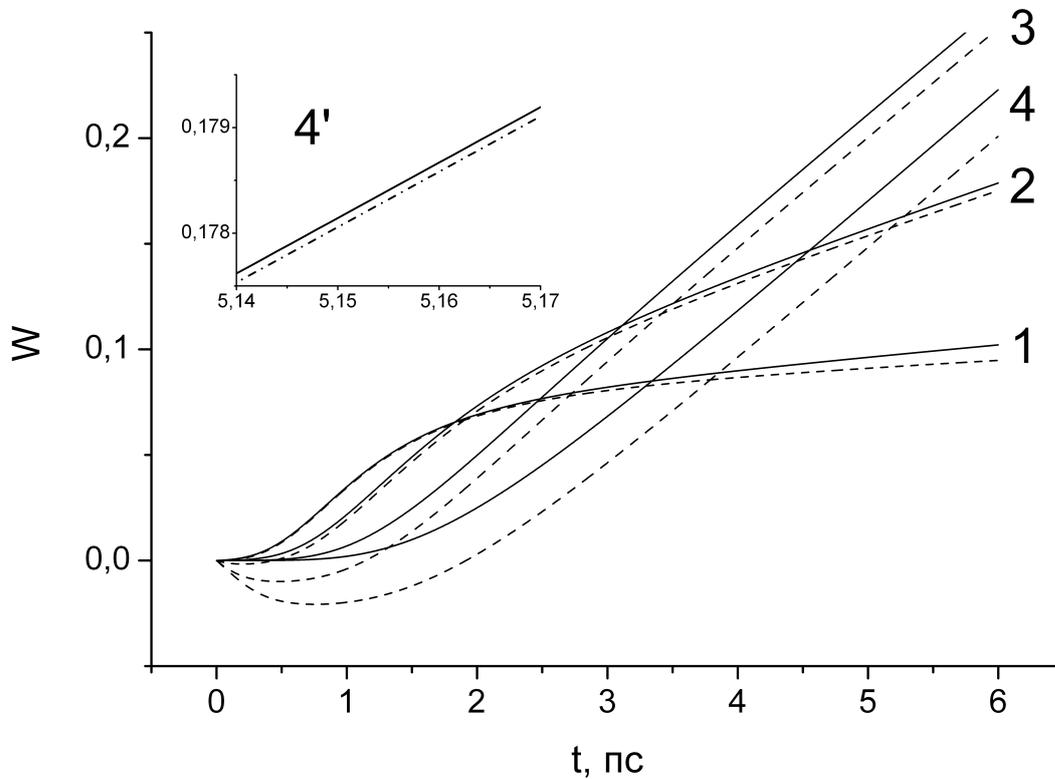


Рис. 2. Зависимость вероятности нетермического переноса от времени: 1) $\Delta E = 0,5$ эВ; 2) $\Delta E = 0,8$ эВ; 3) $\Delta E = 1,2$ эВ; 4) $\Delta E = 1,5$ эВ, $E_r = 1$ эВ, $k_B T = 0,025$ эВ, $\tau_L = 1$ пс (1512 эВ $^{-1}$), $\Omega_1 = 0,17$ эВ, $E_{r1} = 0,4$ эВ, на 4' число весовых элементов увеличено с 20 до 200

Для целей данной работы важно сравнить результаты применения квадратурной формулы при различных значениях n в формуле (3). Как видно из рисунков 1 и 2, независимо от того, учитывается или не учитывается вклад высокочастотной колебательной моды, при $n = 20$ наблюдается некорректное поведение вероятности переноса на поздних временах: $t \geq \tau_L$ (штрихованные кривые). Это можно объяснить тем, что нули многочлена $H_n(x)$ недостаточно хорошо воспроизводят подынтегральную функцию $f(x)$. При $n = 200$ результаты вычисления по формуле (3) (сплошные кривые) практически совпадают с результатами вычисления интеграла (1), проведенного сеточными методами (штрихпунктирная кривая).

Заключение

Вычисление двумерных интегралов вида (1) простыми сеточными методами требует существенных затрат. Например, в методе «прямоугольников» необходимо выполнить $N^2/2$ операций по вычислению подынтегральной функции, здесь N — число разби-

ний интервала интегрирования. В данной работе был выбран интервал интегрирования длиной $6\tau_L$ с шагом разбиения $1,3 \cdot 10^{-4}\tau_L$, то есть число разбиений составило $4,5 \cdot 10^4$, а число операций $1 \cdot 10^9$. Применение квадратурной формулы с числом слагаемых $n = 200$ позволило сократить число операций на два порядка без потери точности расчета. Можно сделать вывод, что в пределе высоких температур квадратурная формула может успешно применяться при вычислении вероятности нетермического переноса электрона (1), несмотря на быстроосциллирующий характер подынтегральной функции.

Здесь следует также отметить, что в пределе высоких температур внутренний интеграл (1) может быть вычислен аналитически [14], и это дает значительное ускорение расчетов, если учитывать только одну высокочастотную моду. Однако в случае нескольких высокочастотных мод потребуются выполнить $N \cdot m^k$ операций, здесь $m \cong 10$ — число колебательных повторений для одной моды, $k \sim 5$ — число активных высокочастотных мод в реальных системах [18; 22], что значительно больше числа операций с квадратурной формулой. Таким образом, для ускоренного вычисления вероятности нетермического переноса с учетом реорганизации мод растворителя и нескольких внутримолекулярных высокочастотных мод предпочтительнее использовать выражение с квадратурной формулой.

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Работа выполнена в рамках гранта 12-2018-а/ИМИТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бережковский, А. М. Качественная теория элементарного акта реакции в релаксирующих растворителях / А. М. Бережковский, Ю. А. Дьяков, В. Ю. Зицерман // Журн. физ. химии. — 1999. — Т. 73. — С. 349–350.
2. Медведев, Э. С. Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах / Э. С. Медведев, В. И. Ошеров. — М. : Наука, 1983. — 280 с.
3. Фрелих, Г. Теория диэлектриков: диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери / Г. Фрелих. — М. : Изд-во иностр. лит-ры, 1960. — 251 с.
4. Abramowitz, M. Handbook of Mathematical Functions / M. Abramowitz, I. A. Stegun. — New York : National Bureau of Standards, 1965. — 1041 p.
5. Chakravarty, S. Dynamics of the Two-State System with Ohmic Dissipation / S. Chakravarty, A. J. Leggett // Phys. Rev. Lett. — 1984. — Vol. 52, № 1–2. — P. 5. — DOI: 10.1103/PhysRevLett.52.5.
6. Cho, S. Nonequilibrium photoinduced electron transfer / S. Cho, M. Leggett // J. Chem. Phys. — 1995. — Vol. 103, № 2. — P. 595–606. — DOI: 10.1063/1.470094.
7. Coalson, R. D. A nonequilibrium golden rule formula for electronic state populations in nonadiabatically coupled systems / R. D. Coalson, D. G. Evans, A. Nitzan // PJ. Chem. Phys. — 1994. — Vol. 101, № 1. — P. 436–437. — DOI: 10.1063/1.468153.
8. Dogonadze, R. R. A theory of simple electrochemical processes in solid solutions / R. R. Dogonadze, A. M. Kuznetsov, J. A. Ulstrup // J. Electroanal. Chem. — 1977. — Vol. 79, № 2. — P. 267–272. — DOI: 10.1016/S0022-0728(77)80448-8.
9. Evans, D. G. Induced oscillations in an electron transfer reaction in the presence of a bichromatic electromagnetic field / D. G. Evans, R. D. Coalson, Y. Dakhnovskii // J. Chem. Phys. — 1996. — Vol. 104, № 6. — P. 2287–2288. — DOI: 10.1063/1.470924.
10. Evans, D. G. Incorporating backflow into a relaxation theory treatment of the dynamics of nonequilibrium nonadiabatic transition processes / D. G. Evans, R. D. Coalson // J. Chem.

Phys. — 1995. — Vol. 102, № 14. — P. 5658–5658. — DOI: 10.1063/1.469297.

11. Femtosecond experiments and absolute rate calculations on intervalence electron transfer of mixed-valence compounds / K. Tominaga, D. A. V. Kliner, A. E. Johnson, N. E. Levinger, P. F. Barbara // *J. Chem. Phys.* — 1993. — Vol. 98, № 2. — P. 1228–1229. — DOI: 10.1063/1.464344.

12. Feskov, S. V. Effect of High-Frequency Modes and Hot Transitions on Free Energy Gap Dependence of Charge Recombination / S. V. Feskov, V. N. Ionkin, A. I. Ivanov // *J. Phys. Chem.* — 2006. — Vol. 110, № 4. — P. 11919–11925. — DOI: 10.1021/jp063280z.

13. Hynes, J. T. Outer-sphere electron-transfer reactions and frequency-dependent friction / J. T. Hynes // *J. Phys. Chem.* — 1986. — Vol. 90, № 16. — P. 3701–3706. — DOI: 10.1021/j100407a044.

14. Ivanov, A. I. Theory of non-thermal electron transfer / A. I. Ivanov, V. V. Potovoi // *Chemical Physics.* — 1999. — Vol. 247, № 2. — P. 245–259. — DOI: 10.1016/S0301-0104(99)00197-4.

15. Kubo, R. Application of the method of generating function to radiative and non-radiative transitions of a trapped electron in crystal / R. Kubo, Y. Toyozawa // *Prog. Theor. Phys.* — 1995. — Vol. 13, № 2. — P. 160–182. — DOI: 10.1143/PTP.13.160.

16. Marcus, R. A. Electron Transfers in Chemistry and Biology / R. A. Marcus, N. Sutin // *Biochim. Biophys. Acta.* — 1985. — Vol. 811, № 3. — P. 265–322. — DOI: 10.1016/0304-4173(85)90014-X.

17. Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics: Coumarin 153 Revisited / M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan, M. Maroncelli // *J. Phys. Chem.* — 1995. — Vol. 99, № 48. — P. 17311–17337. — DOI: 10.1021/j100048a004.

18. Tao, G. The molecular origins of nonlinear response in solute energy relaxation: The example of high-energy rotational relaxation / G. Tao, R. M. Stratt // *J. Chem. Phys.* — 2006. — Vol. 125, № 11. — P. 114501–114502. — DOI: 10.1063/1.2336780.

19. Tank, J. Effects of a fluctuating electronic coupling matrix element on electron transfer rate / J. Tank // *J. Chem. Phys.* — 1993. — Vol. 98, № 8. — P. 6263–6264. — DOI: 10.1063/1.464820.

20. Tank, J. Oscillations and non-exponential decays in electron-transfer reactions / J. Tank, S. H. Lin // *Chem. Phys. Lett.* — 1996. — Vol. 254, № 1–2. — P. 6–12. — DOI: 10.1016/0009-2614(96)00282-5.

21. Ulstrup, J. The effect of intramolecular quantum modes on free energy relationships for electron transfer reactions / J. Ulstrup, J. Jortner // *J. Chem. Phys.* — 1975. — Vol. 63, № 10. — P. 4358–4359. — DOI: 10.1063/1.431152.

22. Zhao, X. Probing the molecular basis for solvent-induced dephasing using resonance Raman spectroscopy: Betaine-30 in CH₃OH, CH₃OD, and CD₃OD / X. Zhao, J. L. McHale // *Chemical Physics Letters.* — 2003. — Vol. 378, № 5. — P. 582–588. — DOI: 10.1016/S0009-2614(03)01331-9.

23. Zwanzig, R. Dielectric Friction on a Moving Ion / R. Zwanzig // *J. Chem. Phys.* — 1963. — Vol. 38, № 7. — P. 1603–1603. — DOI: 10.1063/1.1776929.

REFERENCES

1. Berezhkovskiy A.M., Dyakov Yu.A., Zitserman V.Yu. Kachestvennaya teoriya elementarnogo akta reaktsii v relaksiruyushchikh rastvoritelyakh [The Qualitative Theory of the Elementary Act of the Reaction in Relaxing Solvents]. *Zhurn. fiz. khimii* [Russian Journal of Physical Chemistry A], 1999, vol. 73, pp. 349–350.

2. Medvedev E.S., Osherov V.I. *Teoriya bezyzluchatelnykh perekhodov v mnogoatomnykh molekulakh* [Theory of Nonradiative Transitions in Polyatomic Molecules]. Moscow, Nauka Publ., 1983. 280 p.

3. Frelikh G. *Teoriya dielektrikov: dielektricheskaya pronitsaemost i dielektricheskie poteri* [The Theory of Dielectrics: Dielectric Permeability and Dielectric Losses]. Moscow, Izd-vo inostr. lit-ry Publ., 1960. 251 p.

4. Abramowitz M., Stegun I.A. *Handbook of Mathematical Functions*. New York, National Bureau of Standards, 1965. 1041 p.
5. Chakravarty S., Leggett A.J. Dynamics of the Two-State System with Ohmic Dissipation. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, vol. 52, no. 1–2, pp. 5. DOI: 10.1103/PhysRevLett.52.5.
6. Cho S., Leggett M. Nonequilibrium Photoinduced Electron Transfer. *J. Chem. Phys.*, 1995, vol. 103, no. 2, pp. 595-606. DOI: 10.1063/1.470094.
7. Coalson R.D., Evans D.G., Nitzan A. A Nonequilibrium Golden Rule Formula for Electronic State Populations in Nonadiabatically Coupled Systems. *PJ. Chem. Phys.*, 1994, vol. 101, no. 1, pp. 436-437. DOI: 10.1063/1.468153.
8. Dogonadze R.R., Kuznetsov A.M., Ulstrup J.A. A Theory of Simple Electrochemical Processes in Solid Solutions. *J. Electroanal. Chem.*, 1977, vol. 79, no. 2, pp. 267-272. DOI: 10.1016/S0022-0728(77)80448-8.
9. Evans D.G., Coalson R.D., Dakhnovskii Y. Induced Oscillations in an Electron Transfer Reaction in the Presence of a Bichromatic Electromagnetic Field. *J. Chem. Phys.*, 1996, vol. 104, no. 6, pp. 2287-2288. DOI: 10.1063/1.470924.
10. Evans D.G., Coalson R.D. Incorporating Backflow Into a Relaxation Theory Treatment of the Dynamics of Nonequilibrium Nonadiabatic Transition Processes. *J. Chem. Phys.*, 1995, vol. 102, no. 14, pp. 5658-5658. DOI: 10.1063/1.469297.
11. Tominaga K., Kliner D.A.V., Johnson A.E., Levinger N.E., Barbara P.F. Femtosecond Experiments and Absolute Rate Calculations on Intervalence Electron Transfer of Mixed-valence Compounds. *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, no. 2, pp. 1228-1229. DOI: 10.1063/1.464344.
12. 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. *J. Phys. Chem.*, 2006, vol. 110, no. 4, pp. 11919–11925. DOI: 10.1021/jp063280z.
13. Hynes J.T. Outer-Sphere Electron-Transfer Reactions and Frequency-Dependent Friction. *J. Phys. Chem.*, 1986, vol. 90, no. 16, pp. 3701-3706. DOI: 10.1021/j100407a044.
14. Ivanov A.I., Potovoi V.V. Theory of Non-Thermal Electron Transfer. *Chemical Physics*, 1999, vol. 247, no. 2, pp. 245-259. DOI: 10.1016/S0301-0104(99)00197-4.
15. Kubo R., Toyozawa Y. Application of the Method of Generating Function to Radiative and Non-Radiative Transitions of a Trapped Electron in Crystall. *Prog. Theor. Phys.*, 1995, vol. 13, no. 2, pp. 160-182. DOI: 10.1143/PTP.13.160.
16. Markus R.A., Sutin N. Electron Transfers in Chemistry and Biology. *Biochim. Biophys. Acta*, 1985, vol. 811, no. 3, pp. 265-322. DOI: 10.1016/0304-4173(85)90014-X.
17. Horng M.L., Gardecki J.A., Papazyan A., Maroncelli M. Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics: Coumarin 153 Revisited. *J. Phys. Chem.*, 1995, vol. 99, no. 48, pp. 17311-17337. DOI: 10.1021/j100048a004.
18. Tao G., Stratt R.M. The Molecular Origins of Nonlinear Response in Solute Energy Relaxation: The Example of High-Energy Rotational Relaxation. *J. Chem. Phys.*, 2006, vol. 125, no. 11, pp. 114501-114502. DOI: 10.1063/1.2336780.
19. Tank J. Effects of a Fluctuating Electronic Coupling Matrix Element on Electron Transfer Rate. *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, no. 8, pp. 6263-6264. DOI: 10.1063/1.464820.
20. Tank J., Lin S.H. Oscillations and Non-Exponential Decays in Electron-Transfer Reactions. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, vol. 254, no. 1–2, pp. 6-12. DOI: 10.1016/0009-2614(96)00282-5.
21. Ulstrup J., Jortner J. The Effect of Intramolecular Quantum Modes on Free Energy Relationships for Electron Transfer Reactions. *J. Chem. Phys.*, 1975, vol. 63, no. 10, pp. 4358-4359. DOI: 10.1063/1.431152.
22. Zhao X., McHale J.L. Probing the Molecular Basis for Solvent-Induced Dephasing Using Resonance Raman Spectroscopy: Betaine-30 in CH₃OH, CH₃OD, and CD₃OD. *Chemical Physics Letters*, 2003, vol. 378, no. 5, pp. 582-588. DOI: 10.1016/S0009-2614(03)01331-9.
23. Zwanzig R. Dielectric Friction on a Moving Ion. *J. Chem. Phys.*, 1963, vol. 38, no. 7, pp. 1603-1603. DOI: 10.1063/1.1776929.

**ACCELERATED CALCULATION OF INTEGRALS IN THE THEORY
OF NON-THERMAL ELECTRON TRANSFER****Roman Gennadyevich Fedunov**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor,
Department of Theoretical Physics and Wave Processes,
Volgograd State University
fedunov.rg@volsu.ru, tf@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Igor Petrovich Yermolenko

Master Student, Department of Theoretical Physics and Wave Processes,
Volgograd State University
yermolenkoigor@volsu.ru, tf@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Abstract. In this article we've carried out a modification of the expression for calculating the probability of non-thermal electron transfer in a two-level system obtained in the framework of the nonstationary second-order perturbation theory for electron interaction. This expression takes into account the reorganization of the environment (Debye model) and high-frequency intramolecular vibrational modes (quantum mechanical description). Since the "Debye" part is characterized by slow relaxation times, which significantly exceed the period of intramolecular vibrations, the "quantum" part will be a rapidly oscillating function included in the integral. As a result, computing two-dimensional integral using simple grid methods may require significant computational resources. To speed up the calculation of this integral, we propose a Gauss quadrature formula. It is shown that, in the high-temperature limit, the quadrature formula can be successfully applied in the theory of non-thermal electron transfer and increases the calculation speed of the integral by two orders of magnitude.

Key words: electron transfer, nonstationary perturbation theory, quadrature formula, intramolecular high-frequency modes.