

УДК 517.958

Исследование влияния кулоновского потенциала на процесс гидратации электрона в рамках динамической модели полярона

А. В. Волохова¹, Е. В. Земляная^{1,2}, В. Д. Лахно³, В. С. Рихвицкий¹, М. В. Башапин^{1,2}

¹ Лаборатория информационных технологий,
Объединённый институт ядерных исследований,
ул. Жолио-Кюри 6, Дубна, Московская область, Россия, 141980

² Государственный университет "Дубна", Дубна, Россия

³ Институт математических проблем биологии -
филиал Института прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН,
Пущино, Россия

Email: volokhova@jinr.ru

В рамках подхода, основанного на динамической модели полярона, изучается процесс гидратации электрона. В математической постановке задачи, модифицированной вычислительной схеме и комплексе проблемно-ориентированных программ учитывается влияние кулоновского потенциала на рассчитываемые наблюдаемые характеристики. Приводится описание метода численного исследования и представлены численные результаты по сравнительному анализу расчетных данных с учетом и без учета кулоновского потенциала. Показано, что влияние кулоновских сил в данном случае невелико, при этом разработанный подход обеспечивает согласие расчетных характеристик с экспериментальными данными по интенсивности поглощения света гидратированным электроном.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, параллельные вычисления, поляронная модель, гидратация электрона

1. Введение

Данная работа является развитием исследований процесса формирования сольватированного (гидратированного) электрона в рамках подхода на основе поляронной модели Ландау – Пекара, предложенного в [1]. В недавнем обзоре [2] дано подробное описание математической основы и методов численного исследования для такого подхода, а также представлены полученные в процессе компьютерного моделирования результаты, включая сопоставление выполненных расчетов с данными экспериментов, опубликованных в работе [3], по регистрации формирования фото-возбужденных электронов в воде под действием лазерного облучения в ультрафиолетовом диапазоне. В результате проведенного численного исследования (см. [2] и цитируемую литературу) удалось добиться согласия численных и экспериментальных данных по динамике поглощения света гидратированным электроном в диапазоне частот Ω от 1.18 до 1.92 эВ.

Задачей настоящего исследования является изучение влияния учета кулоновского взаимодействия на процесс гидратации электрона. Кроме того, с целью проверки возможности воспроизведения экспериментальных данных в более широком диапазоне частот была проведена модификация вычислительной схемы для устойчивого сохранения интеграла полной вероятности при численном решении соответствующей системы уравнений, что позволяет проводить расчеты на более протяженных интервалах по времени.

В работе дано краткое описание математической постановки задачи и метода численного исследования, а также представлены результаты численных экспериментов, выполненных с учетом и без учета кулоновского потенциала. Продемонстрировано соответствие расчетных и экспериментальных данных для случаев, выходящих за рамки вышеуказанного диапазона.

2. Постановка задачи

Теоретические основы и математическая формулировка задачи подробно изложены в [2]. Здесь мы приводим соответствующую систему нелинейных уравнений в частных производных, описывающую динамику формирования гидратированного электрона в приближении сферической симметрии с учетом кулоновского потенциала, введенного согласно [4]:

$$\begin{cases} \left[i2\bar{m} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} + 2\bar{m} \frac{r_{00}}{\bar{\epsilon}} \frac{\phi(x, t)}{x} + \frac{2\bar{m}}{\bar{\epsilon} \cdot \epsilon_0} \frac{r_{00}}{x} \right] \psi(x, t) = 0, \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi(x, t) = \Theta(x, t), \\ \left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \bar{\gamma} \frac{\partial}{\partial t} + \bar{\omega}^2 \right] \Theta(x, t) = -\bar{\omega}^2 \frac{|\psi(x, t)|^2}{x} \end{cases} \quad (1)$$

с граничными условиями

$$\phi(0, t) = \phi'(\infty, t) = 0, \quad \psi(0, t) = \psi(\infty, t) = 0, \quad \Theta(0, t) = \Theta(\infty, t) = 0. \quad (2)$$

Уравнения (1) с граничными условиями (2) описывают эволюцию заданного в начальный момент времени состояния электрона. Здесь ϕ , ψ и Θ – радиальные составляющие соответственно волновой функции электрона, потенциала поляризации в диэлектрической среде и плотности распределения поляризационного заряда, $\bar{\epsilon}$ – коэффициент диэлектрической проницаемости, $\bar{m} = 2.692$, $\bar{\gamma} = 2.145$, $\bar{\omega} = 1$ – безразмерные параметры эффективной массы гидратированного электрона, релаксации (затухания) и частоты; r_{00} – масштабирующий множитель $r_{00} = \sqrt{t_{00}} = \sqrt{t_0/t_{A0}} = 164.64$; $t_0 = 1/\omega_0$, $\omega_0 = 1.5246 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ – характерная частота колебаний среды, $t_{A0} = 2.42 \cdot 10^{-17} \text{ сек}$ – атомная единица времени, значение параметра электрической постоянной ϵ_0 для воды равно 80.

Переход от безразмерных переменных t и x к размерным значениям t_{size} и r осуществляется по формулам $t_{size} = t \cdot t_0$, $r = x \cdot r_0$, где $r_0 = r_{00} \cdot a$, $a = 0.529 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ – борковский радиус. Связь эффективной массы гидратированного электрона m , частоты оптических поляризационных колебаний среды ω и коэффициента затухания γ с параметрами \bar{m} , $\bar{\omega}$, $\bar{\gamma}$ из системы (1) определяется соотношениями $m = \bar{m} \cdot m_e$ (где m_e – масса электрона в вакууме), $\omega = \bar{\omega}/t_0$, $\gamma = \bar{\gamma}/t_0$.

По сравнению с соответствующей системой, представленной в [2], в первом уравнении системы (1) присутствует кулоновский потенциал $\frac{2\bar{m}}{\bar{\epsilon} \cdot \epsilon_0} \frac{r_{00}}{x}$.

Формула для интеграла энергии также модифицируется и, с учетом кулоновской составляющей, принимает вид:

$$W(t) = \frac{1}{2\bar{m}} \int \left| \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} \right|^2 dx - \frac{r_{00}}{\bar{\epsilon}} \int \frac{\varphi(x, t) |\psi(x, t)|^2}{x} dx - \frac{r_{00}}{\bar{\epsilon} \cdot \epsilon_0} \int \frac{|\psi(x, t)|^2}{x} dx. \quad (3)$$

3. Численный подход

Для численного решения система дифференциальных уравнений (1) заменяется системой разностных уравнений на равномерной дискретной сетке с узлами $x_j = j \times h_x$ ($j = 0, 1, 2, \dots, l$) и $t_n = n \times h_t$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), где h_x и h_t – шаги по пространственной и временной переменным.

$$\begin{cases}
 \frac{\psi_j^{n+1} - \psi_j^n}{h_t} = i \left\{ \sigma \left[\frac{\psi_{j+1}^{n+1} - 2\psi_j^{n+1} + \psi_{j-1}^{n+1}}{2j^2 h_x^2} + \frac{r_{00}}{\varepsilon} \frac{\varphi_j^{n+1}}{jh_x} \psi_j^{n+1} + \right. \right. \\
 \left. \left. + \frac{2\bar{m}}{\varepsilon \varepsilon_0} \frac{r_{00}}{x_j} \psi_j^{n+1} \right] + \sigma \left[\frac{\psi_{j+1}^n - 2\psi_j^n + \psi_{j-1}^n}{2j^2 h_x^2} + \frac{r_{00}}{\varepsilon} \frac{\varphi_j^n}{jh_x} \psi_j^n + \frac{2\bar{m}}{\varepsilon \varepsilon_0} \frac{r_{00}}{x_j} \psi_j^n \right] \right\} \\
 \frac{\varphi_{j+1}^{n+1} - 2\varphi_j^{n+1} + \varphi_{j-1}^{n+1}}{h_x^2} = \Theta_j^{n+1} \\
 \frac{\Theta_j^{n+1} - 2\Theta_j^n + \Theta_j^{n-1}}{h_t^2} + \gamma \frac{\Theta_j^{n+1} - \Theta_j^n}{h_t} + \omega^2 \Theta_j^{n+1} = -\omega^2 \frac{|\psi_j^n|^2}{jh_x}, \\
 \Theta_j^{-1} = -\frac{|\psi_j^0|^2}{jh_x}, \quad \Theta_j^0 = \Theta_j^{-1}, \quad \varphi_0^n = 0, \quad \varphi_l^n = \varphi_{l-1}^n, \quad 0.5 < \sigma < 1.
 \end{cases} \quad (4)$$

Процедура численного решения системы конечно-разностных уравнений (4) описана в [2], а также в предыдущих работах авторов, цитируемых в этом обзоре. На каждом шаге по времени t_n осуществляется поэтапное решение третьего, второго и первого уравнений для вычисления соответственно функций Θ , ψ и Θ в узлах дискретной сетки по координате. Для начала расчетов требуется задать начальное условие для функции ψ . Как и в [2], начальное значение $\psi(x, 0)$ выбрано в экспоненциальной форме и, с учетом нормировки и перемасштабирования имеет вид:

$$\psi(x, 0) = F_C(\bar{x}) \cdot \bar{x} \cdot \sqrt{r_{00}}, \quad \bar{x} = x \cdot r_{00}, \quad F_C(x) = 2\beta^{\frac{3}{2}} \cdot \exp(-\beta x).$$

Представленные в данной работе результаты получены со значением параметра в показателе экспоненты $\beta=0.3$.

Для ускорения вычислений в работе [5] был предложен параллельный алгоритм на основе метода разбиений, позволяющий распределить вычисления на заданное число параллельных процессов и тем самым добиться сокращения времени счета от 10 до 20 раз в зависимости от характеристик конкретной вычислительной системы с параллельной архитектурой. Параллельная реализация упомянутого алгоритма выполнена с использованием технологии MPI (Message Passing Interface). Расчеты проводились на вычислительных ресурсах платформы HybriLIT Многофункционального информационно-вычислительного комплекса ЛИТ ОИЯИ.

Разработанная вычислительная схема была адаптирована с учетом появления в системе (1) кулоновского члена. Также, для гарантированного сохранения интеграла полной вероятности $\int |\psi(x, t)|^2 dx = 1$ в модифицированной схеме на каждом шаге по времени проводится нормировка волновой функции ψ . Помимо сохранения полной вероятности при длинных временах моделирования это допускает увеличение значения весового коэффициента σ в (4) и, тем самым, уменьшение общего объема вычислений. На основе проведенных тестовых расчетов выбрано значение $\sigma = 0.7$, с которым и выполнены представленные в следующем разделе расчеты.

4. Численные результаты

На рис. 1 показана зависимость энергии от времени при расчетах без учета и с учетом влияния кулоновского потенциала (соответственно сплошная и штриховая линии). Видно, что это влияние кулоновских сил в рамках рассматриваемой модели незначительно. Этого следовало ожидать с учетом довольно большого значения параметра ε_0 в знаменателе кулоновского члена.

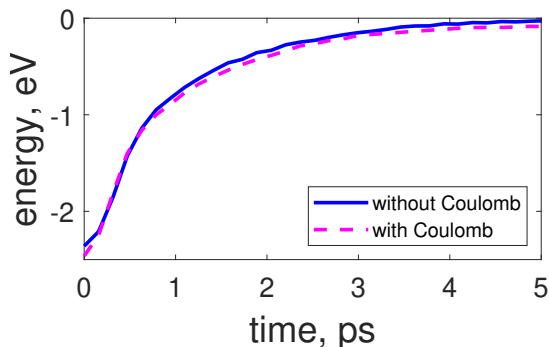


Рис. 1. Энергия гидратированного электрона, рассчитанная с учетом (штриховая линия) и без учета (сплошная кривая) кулоновского взаимодействия.

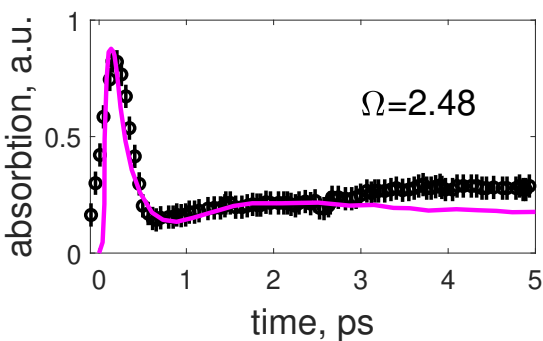


Рис. 2. Расчетная кривая динамики поглощения света гидратированным электроном в сравнении с экспериментальными данными из [3] для случая $\Omega = 2.48$ эВ.

На рис. 2 и 3 представлены расчетные кривые динамики поглощения света гидратированным электроном в сравнении с экспериментальными данными из [3] для случаев $\Omega = 2.48$ эВ (соответствующая длина волны $\lambda = 500$ нм) и $\Omega = 1.13$ эВ (соответствующая длина волны $\lambda = 1100$ нм). Согласно [1], расчет поглощения проводился по формуле:

$$I(\Omega, t) = \frac{4\Omega^2\gamma_s^2}{(W(t)^2 - \Omega^2)^2 + 4\Omega^2\gamma_s^2},$$

где W – энергия (3), γ_s – ширина полосы поглощения, Ω – частота света сканирующего лазера, на которой происходит поглощение света гидратированным электроном. Формулы расчета функции $\gamma_s(t, \psi)$ даны в [2].

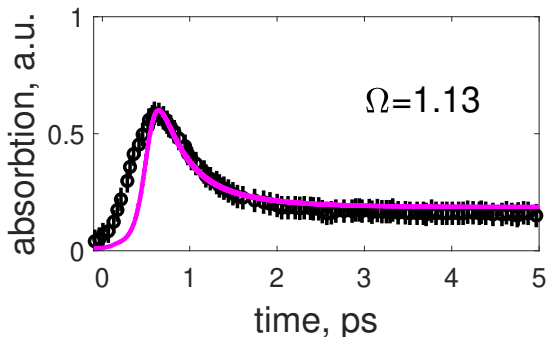


Рис. 3. Расчетная кривая динамики поглощения света гидратированным электроном в сравнении с экспериментальными данными из [3] для случая $\Omega = 1.13$ эВ

5. Заключение

В результате проведенного компьютерного моделирования с использованием модифицированной вычислительной схемы, реализующей поляронную модель гидратированного электрона, получено согласие расчетных характеристик с экспериментальными данными по динамике поглощения света в процессе формирования гидратированного электрона для случаев $\Omega = 2.48$ и $\Omega = 1.13$, ранее не представленных в публикациях авторов. Тем самым показано, что модифицированная вычислительная схема позволяет расширить диапазон частот, для которых рассматриваемая модель обеспечивает согласие с экспериментом. Показано также, что влияние кулоновских сил в данном случае невелико. Отметим, что разработанный численный подход может быть адаптирован для иных исследований в рамках динамических моделей, описываемых уравнением полярона, где влияние кулоновского потенциала оказывается существенным (см., например, [4]).

Литература

1. *Lakhno V.D.* Dynamical polaron theory of the hydrated electron. // *Chemical Physics Letters*. 2007, V. 437, P. 198-202.
2. *Лакно В.Д., Амирханов И.В., Волохова А.В., Земляная Е.В., Пузынин И.В., Пузынина Т.П., Рихвицкий В.С., Башакин М.В.* Динамическая модель полярона для исследования процесса гидратации электрона // *Физика элементарных частиц и атомного ядра*. 2023, Т. 54, №5, С. 1076-1105.
3. *Lian R., Crowell R. A., Shkrob I. A.* Solvation and thermalization of electrons generated by above-the-gap (12.4 eV) two-photon ionization of liquid H₂O and D₂O. // *Journal of Physical Chemistry A*. 2005, V. 109, P. 1510-1520.
4. *Lakhno V. D., Balabaev H. K.* Self-consistent solutions in the continuous model of F centers and the problem of relaxed excited states // *Optics and Spectroscopy*, 1983, V. 55, №2, P.308-312.
5. *Волохова А. В., Земляная Е. В., Рихвицкий В. С.* Параллельная оптимизация метода решения системы уравнений полярона с использованием алгоритма разбиений // *Вычислительные методы и программирование*. 2015, Т. 16, вып. 2, С. 281-289.

UDC 517.958

Study of the influence of the Coulomb potential on the electron hydration process within the framework of the dynamic polaron model

A. V. Volokhova¹, E. V. Zemlyanaya^{1,2}, V. D. Lakhno³, V. S. Rikhvitsky¹, M. V. Bashashin^{1,2}

¹*Laboratory of Information Technologies
Joint Institute for Nuclear Research
Joliot-Curie 6, Dubna, Moscow region, 141980, Russia*

²*State University "Dubna", Dubna, Russia*

³*Institute of Mathematical Problems of Biology – branch
of the M. V. Keldysh Institute of Applied Mathematics, RAS, Pushchino, Russia*

Email: volokhova@jinr.ru

The electron hydration process is simulated in the framework of a dynamic polaron model. The mathematical formulation of the problem, a modified computational scheme and a complex of problem-oriented programs take into account the influence of the Coulomb potential on the calculated observable characteristics. A description of the numerical research method is given and numerical results from a comparative analysis of calculated data with and without taking into account the Coulomb potential are presented. It is shown that the influence of Coulomb forces in this case is small, and the developed approach ensures agreement between the calculated characteristics and the experimental data on the intensity of light absorption by a hydrated electron.

Key words and phrases: computer simulation, parallel computing, polaron model, hydration of electron