

## ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОЛЯРОНА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ ЭЛЕКТРОНА

*В. Д. Лахно*<sup>1</sup>, *И. В. Амирханов*<sup>2</sup>, *А. В. Волохова*<sup>2,3,\*</sup>,  
*Е. В. Земляная*<sup>2,3</sup>, *И. В. Пузынин*<sup>2</sup>, *Т. П. Пузынина*<sup>2</sup>,  
*В. С. Рихвицкий*<sup>2</sup>, *М. В. Башакин*<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Институт математических проблем биологии —  
филиал Института прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН,  
Пушино, Россия

<sup>2</sup> Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

<sup>3</sup> Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия

Представлен обзор работ, посвященных моделированию процесса гидратации электрона на основе развитого авторами подхода в рамках динамической модели полярона. Реферативно рассмотрены работы, в которых отражено развитие теоретических и экспериментальных исследований в задаче гидратации электрона. Сформулированы математические постановки задач, построены вычислительные схемы, созданы комплексы проблемно-ориентированных программ с применением технологии параллельного программирования MPI. Приведены результаты численного моделирования и расчета наблюдаемых физических характеристик изучаемого процесса гидратации электронов. Согласие полученных численных результатов с соответствующими экспериментальными данными подтверждает адекватность разработанных подходов и перспективность их дальнейшего использования и развития.

A review of studies of the process of electron hydration based on the approach developed by the authors in the framework of the dynamic polaron model is presented. The papers on theoretical and experimental studies in the problem of electron hydration are reviewed. Mathematical formulations of problems and computational schemes have been developed, complexes of problem-oriented programs are created using the MPI parallel programming technology. The results of numerical simulation and calculation of the observed physical characteristics of the electron hydration process under study are presented. The agreement between the obtained numerical results and the corresponding experimental data confirms the adequacy of the approaches used, as well as the prospects for their further use and development.

PACS: 71.38; 02.60

---

\* E-mail: volokhova@jinr.ru

## ВВЕДЕНИЕ

В неупорядоченных полярных и некоторых неполярных средах локализованный электрон может стать сольватированным электроном. Если сольватация происходит в воде, то такой электрон называется гидратированным [1–5]. Образование сольватированного состояния электрона происходит при его захвате уже существующей ловушкой в жидкости, созданной группой соответствующим образом распределенных молекул среды. Захваченный ловушкой электрон затем углубляет своим полем эту ловушку, изменяя ориентацию окружающих его молекул среды, не образуя при этом с ними химических связей. В результате возникает самосогласованное состояние электрона и среды, которое можно рассматривать как полярон.

Изучение свойств сольватированных электронов имеет важное теоретическое и прикладное значение. С их участием происходит большое количество химических реакций, рассматриваемых как в неорганической, так и в органической химии. Особый интерес представляет гидратированный электрон, являющийся в воде самым сильным восстановителем. Сольватированные электроны участвуют в электродных процессах, которые представляют широкую область для исследований со многими техническими приложениями (электросинтез, гальванопокрытие, электрообработка). В биологических системах гидратированный электрон играет важную роль в процессах переноса заряда на большое расстояние. Поэтому изучение динамики и условий формирования гидратированного электрона представляет несомненный интерес для понимания механизмов переноса заряда и энергии в различных физических, химических и биологических системах [6].

В последние десятилетия значительный прогресс достигнут в области фемтосекундной спектроскопии, которая позволила экспериментально наблюдать динамическую эволюцию образования гидратированного электрона [7–11]. В настоящее время изучению динамики образования гидратированного электрона отводится большая часть исследований в области фемтосекундных процессов в конденсированных средах.

Важную информацию о структуре гидратированного электрона и кинетике химических реакций с его участием дает динамика спектров поглощения при его образовании в облученной воде. С помощью современных фемтосекундных спектроскопических методов получают детальную информацию о динамике образования гидратированных электронов, возбуждаемых в чистой воде посредством ее фотооблучения. Экспериментальное исследование динамических процессов при формировании поляронных состояний в воде проводят путем лазерного сканирования образцов в инфракрасном диапазоне. В работе [12] были получены первые экспериментальные данные по интенсивности поглощения света поляризованной водой в зависимости от времени. Согласие теоретических и численных результатов с экспериментальными данными из работы [12]

и более поздней работы [13] было получено [14–16] на основе поляронной модели.

Модификация математической поляронной модели связана с развитием теории Ландау–Пекара [17–22]. В этих работах представлена модель полярона, основанная на классических решениях уравнений теории поля. Это обеспечило перспективность обобщения модели поляронных состояний для конденсированных сред и, как отмечено в работе [23], было высоко оценено Н. Н. Боголюбовым.

Для теоретического описания поляронных состояний в жидкостях используются различные подходы — от детального моделирования среды методами молекулярной динамики (включая [24–26] и ряд других публикаций) до континуальных моделей, в которых жидкость моделируется непрерывной полярной средой.

Итогом такого моделирования является вывод о том, что в целом имеется удовлетворительное согласие результатов простейшей модели сольватированного электрона, в основе которой лежит представление о жидкости как о непрерывной полярной среде, с экспериментальными данными. В частности, поляронная модель электронных состояний в полярных жидкостях была успешно использована Р. А. Маркусом при построении теории химических реакций, за которую он был удостоен Нобелевской премии по химии в 1992 г. [27–29]. Поляронная модель гидратированного электрона позволила количественно описать поверхностные состояния электронов в водных кластерах и явления захвата электронов водными кластерами [30–33]. На основе континуальной модели полярона в работах [34–37] удалось количественно описать явление концентрационного голубого сдвига в электролитах и сформировать понятие квазичастицы нового типа — иона (см. также [38]). Отметим, что поляронная модель была успешно использована в биологических системах, в частности, при описании реакции самообмена в белках [39].

Также отметим, что вопросы, связанные с электрон-фононными взаимодействиями, или поляронными эффектами, относятся в настоящее время к наиболее актуальным в физике твердого тела. Исследования различных эффектов, в которых электрон-фононное взаимодействие играет определяющую роль, велись с 1940-х гг. и находились в центре внимания на протяжении всего этапа становления современной физики. Значительное место среди фундаментальных задач, связанных с изучением электронных взаимодействий, занимает биполяронная тематика. Наибольшую известность этой области исследования принесли попытки объяснения явления сверхпроводимости на основе механизма бозе-конденсации биполяронного газа [40].

В данной работе обобщаются результаты, полученные авторами в течение ряда лет исследований, по моделированию динамики гидратированного электрона в сопоставлении с данными экспериментальных и теоретических исследований других авторов в этом направлении. Отмечены актуальные задачи, которые предстоит решить в этой области.

## 1. МОДЕЛЬ ПОЛЯРОНА ДЛЯ БЕСКОНЕЧНОЙ ИЗОТРОПНОЙ СРЕДЫ

При описании сольватированного состояния электрона в полярной среде исходят из того, что создаваемое избыточным электроном среднее кулоновское поле вызывает локальную поляризацию среды. Электрическое поле поляризации, в свою очередь, оказывает воздействие на электрон. Существенно, что электрон взаимодействует только с инерционной частью индуцируемой им поляризации:

$$\mathbf{P}(r) = \mathbf{P}_0(r) - \mathbf{P}_\infty(r), \quad (1)$$

где

$$\mathbf{P}_0 = \frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi\varepsilon_0} \mathbf{D} \quad (2)$$

и

$$\mathbf{P}_\infty = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi\varepsilon_\infty} \mathbf{D} \quad (3)$$

— удельные дипольные моменты статической и высокочастотной поляризации;  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_\infty$  — статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости;  $\mathbf{D}$  — индукция, создаваемая электроном. Таким образом, получаем

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{D}(\mathbf{r})}{4\pi\tilde{\varepsilon}}, \quad \tilde{\varepsilon}^{-1} = \varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_0^{-1}, \quad (4)$$

где  $\tilde{\varepsilon}$  — эффективная диэлектрическая проницаемость.

Вектор электрической индукции, обусловленный распределенным зарядом электрона плотностью  $e|\Psi(\mathbf{r})|^2$ , равен

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = e \int |\Psi(\mathbf{r}')|^2 \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} d^3r', \quad (5)$$

где  $e$  — заряд электрона;  $\Psi(\mathbf{r})$  — волновая функция, которая определяется из решения уравнения Шредингера:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\Psi(\mathbf{r}) + e\Phi(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) + W\Psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (6)$$

Здесь  $W$  — энергия электрона.

Потенциал  $\Phi(\mathbf{r})$ , создаваемый индуцированной электроном поляризацией

$$\nabla\Phi(\mathbf{r}) = 4\pi\mathbf{P}(\mathbf{r}), \quad (7)$$

согласно (2) и (3) определяется уравнением Пуассона:

$$\Delta\Phi(\mathbf{r}) + 4\pi\tilde{\varepsilon}^{-1}e|\Psi(\mathbf{r})|^2 = 0. \quad (8)$$

Система нелинейных дифференциальных уравнений (6), (8) полностью определяет стационарное состояние электрона в безграничной полярной среде.

В работах [20–22] для поиска основного состояния задачи (6), (8) был использован вариационный подход. Для энергии основного состояния электрона  $W$  было получено  $W = -0,16278me^4/\hbar^2\tilde{\varepsilon}^2$ , для полной энергии электрона  $E = -0,05426me^4/\hbar^2\tilde{\varepsilon}^2$ , для радиуса полярона  $R = 9,29\hbar^2\tilde{\varepsilon}/me^2$ .

В работе [41] уравнения (6), (8) были проинтегрированы численно и найдены решения, отвечающие возбужденным самосогласованным состояниям полярона (см. также обзор [42]).

Мы рассмотрели в этом разделе стационарный случай, впервые изложенный в работах Пекара [21, 22]. В таком виде теория полярона впервые была применена к описанию свойств сольватированного электрона Давыдовым [43].

Граничная задача для системы трех нелинейных уравнений, описывающая стационарные автолокализованные состояния сольватированных электронов в электролитах в рамках поляронной модели Пекара, сформулирована в работах [34, 36]. Численное решение такой задачи в широком диапазоне параметров модели для сферически-симметричного случая приведено в работах [44, 45], в которых используются итерационные схемы на основе непрерывного аналога метода Ньютона, подробно описанные в статье [46].

Далее перейдем к описанию динамики формирования сольватированного электрона в полярной среде. Будем следовать подходу Ландау и Пекара, впервые сформулированному в работе [19]. В следующем разделе дадим краткое описание этого подхода.

## 2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ В РАМКАХ ДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПОЛЯРОНА

Как уже сказано выше, для описания процесса сольватации (гидратации) электронов и наблюдаемых в экспериментах характеристик будем использовать поляронную модель, в рамках которой полярная среда рассматривается как непрерывная. Как показано в работе [6], данное предположение выполняется, если состояние возбужденного электрона в процессе эволюции имеет достаточно большой характерный размер. В этом случае для моделирования процесса образования гидратированного электрона будем исходить из функционала полной энергии  $E$  для оптического полярона Пекара [6, 20, 47]:

$$E = \int d^3r \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} |\nabla\Psi|^2 - e\Phi|\Psi|^2 - \frac{1}{8\pi c\omega^2} (\nabla\Phi)^2 + \frac{1}{8\pi c} (\nabla\Phi)^2 \right\}, \quad (9)$$

где  $m$  — эффективная масса электрона;  $c = \varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_0^{-1}$ ,  $\varepsilon_\infty$  и  $\varepsilon_0$  — высокочастотная и статическая диэлектрические постоянные;  $e$  — заряд электрона;  $\omega$  — частота оптических поляризационных колебаний среды;  $\Phi$  — потенциал, создаваемый поляризацией.

Уравнения движения, отвечающие функционалу (9), имеют следующий вид:

$$i\hbar\dot{\Psi}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\mathbf{r}, t) - e\Phi(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t), \quad (10)$$

$$\Delta\Phi(\mathbf{r}, t) = \theta(\mathbf{r}, t), \quad (11)$$

$$\frac{1}{4\pi\omega^2c}\ddot{\theta}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{4\pi c}\dot{\theta}(\mathbf{r}, t) + e|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = 0. \quad (12)$$

В соответствии с работой [6] введем для потенциала поляризации  $\Phi$  релаксацию (затухание), определяемую коэффициентом  $\gamma$ , связанным со временем диэлектрической релаксации  $\tau$  соотношением

$$\gamma^{-1} = \omega^2\tau c. \quad (13)$$

Тогда уравнение (12) примет вид

$$\frac{1}{4\pi\omega^2c}\ddot{\theta}(\mathbf{r}, t) + \gamma\dot{\theta}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{4\pi c}\theta(\mathbf{r}, t) + e|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = 0. \quad (14)$$

Уравнения (10), (11), (14) определяют трехмерную динамическую модель полярона.

Отметим, что с учетом соотношения

$$\nabla\Phi = 4\pi\mathbf{P}, \quad (15)$$

где  $\mathbf{P}$  — поляризация среды, уравнение (14) может быть представлено в виде

$$\ddot{\mathbf{P}} + \frac{1}{\tau}\dot{\mathbf{P}} + \omega^2\mathbf{P} - \frac{\omega^2c}{4\pi}\mathbf{D} = 0, \quad (16)$$

$$\mathbf{D} = e \int |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} d^3r', \quad (17)$$

где  $\mathbf{D}$  имеет физический смысл индукции, создаваемой электроном в полярной среде.

Подставляя в (10), (11), (14) разложения функций  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ ,  $\Phi(\mathbf{r}, t)$ ,  $\theta(\mathbf{r}, t)$  по сферическим гармоникам  $Y_{lm_s}(\theta_s, \varphi_s)$

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m_s=-l}^l \frac{\psi_{lm_s}(r, t)}{r} Y_{lm_s}(\theta_s, \varphi_s),$$

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m_s=-l}^l \frac{\varphi_{lm_s}(r, t)}{r} Y_{lm_s}(\theta_s, \varphi_s),$$

$$\theta(\mathbf{r}, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m_s=-l}^l \frac{\Theta_{lm_s}(r, t)}{r} Y_{lm_s}(\theta_s, \varphi_s)$$

и ограничивая наше рассмотрение сферически-симметричным случаем  $m_s = l = 0$ , получаем систему пространственно одномерных дифферен-

циальных уравнений в частных производных относительно функций  $\psi_{00}(r, t)$ ,  $\varphi_{00}(r, t)$ ,  $\Theta_{00}(r, t)$ , которая при переходе к безразмерным величинам принимает следующий вид (здесь и далее нижние индексы 00 искоемых функций опущены):

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[ i2\bar{m} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} + 2\bar{m} \frac{r_{00}}{\tilde{\varepsilon}} \frac{\varphi(x, t)}{x} \right] \psi(x, t) = 0, \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi(x, t) = \Theta(x, t), \\ \left[ \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \bar{\gamma} \frac{\partial}{\partial t} + \bar{\omega}^2 \right] \Theta(x, t) = -\bar{\omega}^2 \frac{|\psi(x, t)|^2}{x} \end{array} \right. \quad (18)$$

с граничными условиями

$$\varphi(0, t) = \varphi'(\infty, t) = 0, \quad \psi(0, t) = \psi(\infty, t) = 0, \quad \Theta(0, t) = \Theta(\infty, t) = 0. \quad (19)$$

Уравнения (18) с граничными условиями (19) описывают эволюцию заданного в начальный момент времени состояния. Здесь  $\tilde{\varepsilon} = 1,81$  — коэффициент диэлектрической проницаемости,  $\bar{m} = 2,692$ ,  $\bar{\gamma} = 2,145$ ,  $\bar{\omega} = 1$  — безразмерные параметры эффективной массы электрона, релаксации (затухания) и частоты,  $r_{00}$  — масштабирующий множитель

$$r_{00} = \sqrt{t_{00}} = \sqrt{t_0/t_{A0}} = 164,64,$$

$t_0 = 1/\omega_0$ ,  $\omega_0 = 1,5246 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$  — характерная частота колебаний среды,  $t_{A0} = 2,42 \cdot 10^{-17} \text{ с}$  — атомная единица времени. Масштабирование введено, чтобы «уравновесить» отличающиеся более чем на 10 порядков исходные значения физических параметров. При этом существенно (по закону  $x = r/r_{00}$ ) уменьшается интервал интегрирования по пространственной переменной, что облегчает компьютерное моделирование.

Переход от безразмерных переменных  $t$  и  $x$  к размерным значениям  $t_{\text{size}}$  и  $r$  осуществляется по формулам  $t_{\text{size}} = t t_0$ ,  $r = x r_0$ , где  $r_0 = r_{00} a$ ,  $a = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  — боровский радиус. Связь эффективной массы электрона  $m$ , частоты оптических поляризационных колебаний среды  $\omega$  и коэффициента затухания  $\gamma$  с параметрами  $\bar{m}$ ,  $\bar{\omega}$ ,  $\bar{\gamma}$  из системы (18) определяется соотношениями  $m = \bar{m} m_e$  (где  $m_e$  — масса электрона в вакууме),  $\omega = \bar{\omega}/t_0$ ,  $\gamma = \bar{\gamma}/t_0$ .

Интеграл энергии рассчитывается по формуле

$$W(t) = \frac{1}{2\bar{m}} \int \left| \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} \right|^2 dx - \frac{r_{00}}{\tilde{\varepsilon}} \int \frac{\varphi(x, t) |\psi(x, t)|^2}{x} dx. \quad (20)$$

### 3. ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ СХЕМА, ПАРАЛЛЕЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

Для численного решения система дифференциальных уравнений (18) 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. В результате подстановок известных конечно-разностных формул [48] получаем систему сеточных уравнений относительно значений функций  $\psi_j^n = \psi(x_j, t_n)$ ,  $\varphi_j^n = \varphi(x_j, t_n)$ ,  $\Theta_j^n = \Theta(x_j, t_n)$  в узлах дискретной сетки:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\psi_j^{n+1} - \psi_j^n}{h_t} &= i \left\{ 0,5 \left[ \frac{\psi_{j+1}^{n+1} - 2\psi_j^{n+1} + \psi_{j-1}^{n+1}}{2\bar{j}h_x^2} + \frac{r_{00}}{\bar{\varepsilon}} \frac{\varphi_j^{n+1}}{jh_x} \psi_j^{n+1} \right] + \right. \\ &\quad \left. + 0,5 \left[ \frac{\psi_{j+1}^n - 2\psi_j^n + \psi_{j-1}^n}{2\bar{j}h_x^2} + \frac{r_{00}}{\bar{\varepsilon}} \frac{\varphi_j^n}{jh_x} \psi_j^n \right] \right\}, \\ \frac{\varphi_{j+1}^{n+1} - 2\varphi_j^{n+1} + \varphi_{j-1}^{n+1}}{h_x^2} &= \Theta_j^{n+1}, \\ \frac{\Theta_j^{n+1} - 2\Theta_j^n + \Theta_j^{n-1}}{h_t^2} + \gamma \frac{\Theta_j^{n+1} - \Theta_j^n}{h_t} + \omega^2 \Theta_j^{n+1} &= -\omega^2 \frac{|\psi_j^n|^2}{jh_x}, \\ \Theta_j^{-1} &= -\frac{|\psi_j^0|^2}{jh_x}, \quad \Theta_j^0 = \Theta_j^{-1}, \quad \varphi_0^n = 0, \quad \varphi_l^n = \varphi_{l-1}^n. \end{aligned} \right. \quad (21)$$

В работе [49] была предложена схема численного исследования динамической модели полярона, построенная так, чтобы обеспечить возможность на каждом  $n$ -м временном слое последовательно вычислять значения  $\Theta^{n+1}$ ,  $\varphi^{n+1}$  и  $\psi^{n+1}$ , избегая тем самым численного решения для каждого  $n$  системы трех нелинейных уравнений. Корректность схемы применительно к численному решению задачи (21) проверена путем тестовых расчетов в работе [50]. Итак, на каждом слое с номером  $n$  выполняется следующая последовательность действий.

На *первом шаге* из третьего уравнения системы (21) при известных  $\psi^n$  явно вычисляем  $\Theta^{n+1}$  для всех  $j$  по формуле

$$\Theta_j^{n+1} = \left( -\frac{2\Theta_j^n + \Theta_j^{n-1}}{h_t^2} - \gamma \frac{\Theta_j^n}{h_t} - \omega^2 \frac{|\psi_j^n|^2}{jh_x} \right) \left( \frac{1}{h_t^2} + \frac{\gamma}{h_t} + \omega^2 \right)^{-1}. \quad (22)$$

На *втором шаге* найденные  $\Theta_j^{n+1}$  подставляются во второе уравнение. Полученная система  $N = l - 1$  алгебраических уравнений

$$\widehat{A}\mathbf{X} = \mathbf{D}, \widehat{A} = \begin{bmatrix} b_1 & c_1 & 0 & \dots & 0 \\ a_2 & b_2 & c_2 & \dots & 0 \\ 0 & a_3 & b_3 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & b_N \end{bmatrix}, \mathbf{D} = \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \\ \dots \\ d_N \end{bmatrix}, \mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \dots \\ x_N \end{bmatrix} \quad (23)$$

с коэффициентами

$$\begin{aligned} a_j &= 1, & b_j &= -2, & c_j &= 1, & d_j &= \Theta_j h_x^2, & j &= 2, \dots, N-1, \\ a_1 &= 0, & b_1 &= 1, & c_1 &= 0, & d_1 &= 0, \\ a_N &= -1, & b_N &= 1, & c_N &= 0, & d_N &= 0 \end{aligned} \quad (24)$$

решается тем или иным методом для вычисления  $\varphi_j^{n+1}$ .

Наконец, на *третьем шаге* полученные значения  $\varphi_m^{n+1}$  подставляются в первое уравнение системы (21). В результате получается алгебраическая система вида (23), коэффициенты которой имеют следующий вид (для  $j = 2, \dots, N-1$ ):

$$\begin{aligned} a_j &= \frac{i\sigma}{2\bar{j}h_x^2}, & c_m &= \frac{i\sigma}{2\bar{j}h_x^2}, & b_j &= \frac{1}{h_t} + \frac{i\sigma \left( 2 - 2h_x \frac{\bar{j}r_{00}\varphi_j^{n+1}}{\tilde{\varepsilon}_j} \right)}{2\bar{j}h_x^2}, \\ d_j &= \frac{\psi_j^n}{h_t} + \frac{i(1-\sigma) \left( 2h_x \frac{\bar{m}r_{00}\varphi_j^n \psi_j^n}{\tilde{\varepsilon}_j} + \psi_{j+1}^n - 2\psi_j^n + \psi_{j-1}^n \right)}{2\bar{j}h_x^2}, \end{aligned} \quad (25)$$

$$a_1 = 0, b_1 = 1, c_1 = 0, d_1 = 0, a_N = 0, b_N = 1, c_N = 0, d_N = 0.$$

Эта система решается относительно  $\psi_j^{n+1}$ , после чего процедура повторяется для следующего значения  $n$ .

Для начала расчетов необходимо задать значения  $\varphi_j^0$ . В работах [14, 50, 51] начальное условие варьировалось так, чтобы воспроизвести теоретически предсказанное и экспериментально измеренное поведение физических характеристик гидратированного электрона в зависимости от времени. Кроме того, расчеты в методических целях проводились также с начальными условиями в форме стационарных решений задачи (18).

Численное решение трехдиагональных алгебраических систем уравнений (23) на втором и третьем шагах вышеописанного алгоритма может осуществляться разными способами. В начальном варианте компьютерной реализации [50] использовался классический метод прогонки. Параллельная реализация метода встречных прогонок в работе [51] обеспечила возможность двукратного ускорения расчетов путем распределения

вычислений на два параллельно работающих процесса. В дальнейшем для решения алгебраических систем (23) на втором и третьем шагах нашего алгоритма [52] применялся метод разбиений [53], позволивший распределить вычисления на произвольное число процессов и тем самым добиться существенного сокращения времени счета. Расчеты на первом шаге алгоритма по формуле (22) также распараллеливаются по пространственной координате между задействованными параллельными процессами. Параллельная реализация выполнена с использованием технологии MPI (Message Passing Interface).

Значения  $h_x$  и  $h_t$  были выбраны такие, чтобы сохранить устойчивые стационарные решения системы (26) в течение достаточно длительного времени, сопоставимого с продолжительностью реального физического процесса, наблюдаемого в эксперименте. Количество шагов по  $t$  должно быть равно  $N_{\text{time}} = 5 \cdot 10^7$ , что требует более 10 ч компьютерного времени в последовательном режиме вычислений. Тестовые расчеты, проведенные в параллельном режиме на высокопроизводительных ком-

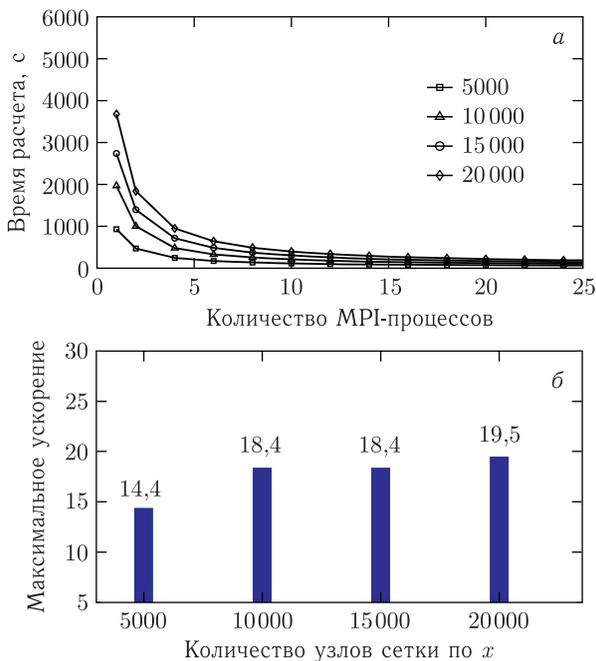


Рис. 1. а) Зависимость времени расчета от количества параллельных MPI-процессов при вычислениях с числом  $x$ -узлов дискретной сетки, равным 5000, 10 000, 15 000 и 20 000; б) максимальное ускорение, достигаемое при вычислениях в параллельном режиме по сравнению с последовательным счетом, в зависимости от числа  $x$ -узлов. Расчеты проведены на суперкомпьютере «Говорун» (ЛИТ ОИЯИ, Дубна)

пьютерах HybridIT (ЛИТ ОИЯИ, Дубна), «Авитохол» (ИИКТ БАН, София) и «Говорун» (ЛИТ ОИЯИ, Дубна), подтвердили эффективность параллельной реализации вычислительной схемы, позволившей получить ускорение вычислений от 10 до 20 раз по сравнению с расчетами в последовательном режиме.

В качестве примера на рис. 1 представлены результаты тестовых расчетов на суперкомпьютере «Говорун» с различным количеством параллельных процессов при разном количестве узлов дискретной сетки по координате  $x$ . Результаты вычислений показывают, что время расчета с ростом числа параллельных MPI-процессов уменьшается по гиперболическому закону, а максимальное ускорение, достигаемое при заданном количестве узлов дискретной сетки по сравнению с последовательным счетом, составляет от 14 до 20 раз. Результаты аналогичных тестовых расчетов на других вычислительных ресурсах представлены в работах [15, 16].

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

**4.1. Расчеты с использованием стационарных решений.** Система (18) имеет стационарные, т. е. не зависящие от времени, решения, удовлетворяющие задаче на собственные значения для системы обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \left[ \frac{d^2}{dx^2} - 2\overline{m}\lambda + 2\overline{m} \frac{r_{00}}{\varepsilon} \frac{\Phi_{st}(x)}{x} \right] \Psi_{st}(x) = 0, \\ \frac{d^2}{dx^2} \Phi_{st}(x) = -\frac{\Psi_{st}^2(x)}{x}, \quad 0 \leq x \leq \infty \end{cases} \quad (26)$$

с граничными условиями и с условием нормировки

$$\begin{cases} \Psi_{st}(0) = 0, & \Phi_{st}(0) = 0, & \int_0^{\infty} \Psi_{st}^2(x) dx = 1. \\ \Psi_{st}(\infty) = 0, & \Phi'_{st}(\infty) = 0, \end{cases} \quad (27)$$

Можно показать, что при использовании начальных условий для системы (18) в виде

$$\begin{aligned} \psi(x, t)|_{t=0} &= \Psi_k(\cos(\lambda_k \xi) + i \sin(\lambda_k \xi)), \\ \Theta(x, t)|_{t=0} &= -\frac{\Psi_k^2}{x}, \quad \frac{\partial}{\partial t} \Theta(x, t) \Big|_{t=0} = 0, \end{aligned} \quad (28)$$

где  $\Psi_k$ ,  $\lambda_k$  — собственная функция задачи (26) с числом нулей  $k$  и соответствующее собственное значение, интеграл энергии (20) не зависит от времени, т. е. является константой, абсолютное значение которой совпадает с абсолютным значением  $\lambda_k$ . Здесь  $\xi$  — произвольный множитель, который мы полагаем равным  $\pi/4$ .

Для проверки корректности вычислительной схемы, определяемой формулами (21)–(25), были рассчитаны на основе непрерывного аналога

метода Ньютона [46] три решения задачи (26) с числом нулей  $k = 0, 1, 2$ . Соответствующие собственные значения равны

$$\lambda_0 = 3625,55, \quad \lambda_1 = 685,97, \quad \lambda_2 = 279,01.$$

Сами решения для  $k = 0, 1, 2$  представлены на рис. 2. С использованием этих решений построены начальные условия (28) и проведены тестовые расчеты. Было установлено, что при выборе  $h_x = 10^{-5}$  и  $h_t = 10^{-7}$  интеграл энергии  $W(t)$  и формы кривых решений системы (18) не меняются в течение физически значимого промежутка времени. Это подтверждает корректность вычислительной схемы и MPI/C++ программной реализации.

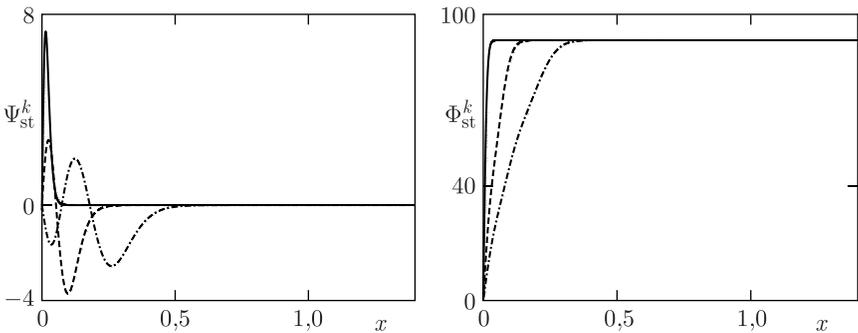


Рис. 2. Решения стационарной задачи (26)–(28) для  $k = 0, 1, 2$ . Сплошные кривые соответствуют  $k = 0$ , штриховые —  $k = 1$ , штрихпунктирные —  $k = 2$

Согласно теоретическим оценкам [6, 20–22] значение интеграла энергии (20), соответствующее основному стационарному состоянию полярона  $k = 0$ , равно

$$W_0(\infty) = -0,163 \frac{m_e^4}{\hbar^2} c^2, \quad (29)$$

где  $c = 0,552$ ,  $m = 2,692m_e$ ,  $m_e$  — масса электрона в вакууме. Учитывая, что  $E = e^2/a = 27,2$  эВ, где  $a = \hbar^2/(m_e \cdot e^2)$  — боровский радиус, теоретическая оценка дает  $W(\infty) = -3,637$  эВ. Согласно нашим расчетам после перехода к размерным единицам (в электронвольтах) получаем

$$W_0 = (W_0^{\text{num}}/r_{00})E = (3625,55/164,64^2) \cdot 27,2 = -3,638. \quad (30)$$

Следовательно, рассчитанные в рамках нашей модели значения  $W(\infty)$  согласуются с теоретическими данными.

В работах [49, 54, 55] для исследования возможных вариантов эволюции поляронных состояний проведено компьютерное моделирование с начальными условиями в форме различных комбинаций стационарных состояний с  $k = 0, 1, 2$ . Эти расчеты проводились без привязки к конкретному эксперименту, значения параметров системы (18) полагались

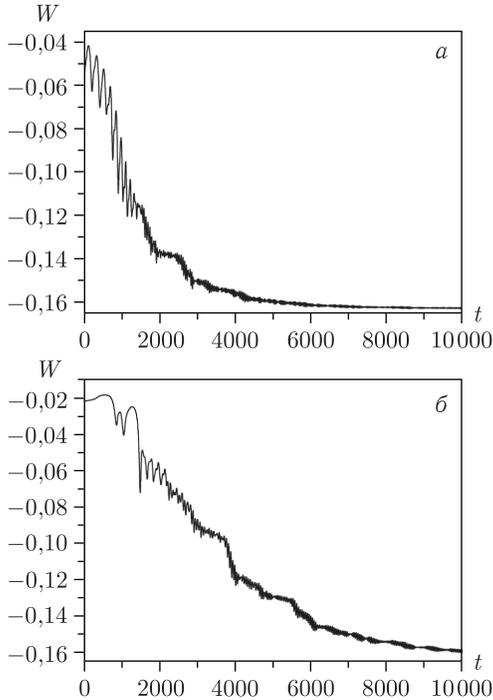


Рис. 3. Зависимость  $W(t)$  при расчетах с  $r_{00} = \tilde{\varepsilon} = \tilde{\omega} = \tilde{m} = 1$ ,  $\gamma = 4$  при выборе начального условия в виде линейной комбинации стационарных решений, соответствующих  $k = 0, 1$  (а) и  $k = 0, 2$  (б)

равными  $r_{00} = \tilde{\varepsilon} = \tilde{\omega} = \tilde{m} = 1$ . Численное моделирование показало, что при ненулевом значении  $\gamma$  происходит эволюция в основное состояние, энергия которого для указанных значений параметров равна  $W_0 = -0,16$  в безразмерных единицах. Примеры таких расчетов представлены на рис. 3. Отметим, что динамика  $W(t)$  в приведенных расчетах качественно согласуется с расчетами в работе [56], сделанными в рамках молекулярно-динамического подхода.

**4.2. Моделирование процесса поглощения света гидратированным электроном в приближении постоянной ширины полосы поглощения.** Выражение для расчета интенсивности поглощения света гидратированным электроном имеет вид [6]

$$I(\Omega, t) = \frac{4\Omega^2\gamma_s^2}{(W(t)^2 - \Omega^2)^2 + 4\Omega^2\gamma_s^2}, \quad (31)$$

где  $\gamma_s$  — ширина полосы поглощения, а  $\Omega$  имеет физический смысл частоты света сканирующего лазера, на которой происходит поглощение

света гидратированным электроном. На начальном этапе численного исследования полагали  $\gamma_s = 0,38$  эВ.

Для воспроизведения соответствующих экспериментальных данных было проведено численное моделирование с начальным условием для волновой функции  $\psi$  в гауссовой форме. В рамках описанной выше вычислительной схемы начальные условия для функций  $\Theta$  и  $\varphi$  задавать не требуется, поскольку эти функции определяются в ходе трехшагового вычислительного процесса (22)–(24).

С учетом сферической симметрии и перемасштабирования функция  $\psi$  в момент времени  $t = 0$  рассчитывалась следующим образом:

$$\psi(x, 0) = F_g(\tilde{x}) \sqrt{4\pi} \tilde{x} \sqrt{r_{00}}, \quad \tilde{x} = x r_{00}, \quad (32)$$

где

$$F_g(x) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/4} \frac{1}{\sigma^{3/2}} \exp(-x^2/\sigma^2). \quad (33)$$

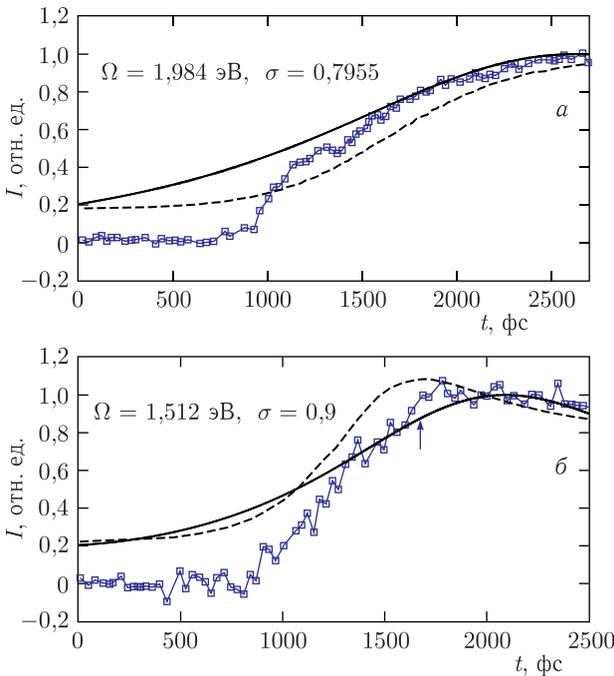


Рис. 4. Эволюция интенсивности поглощения света гидратированным электроном при  $\Omega = 1,984$  эВ (а) и  $\Omega = 1,512$  эВ (б). Кривая с квадратами — эксперимент [12], сплошная кривая — наш расчет, штриховая кривая — приближенная теоретическая оценка [6]. Стрелкой отмечена точка  $t = 1670$  фс (б), которая соответствует графику  $|\psi(x)|$  на рис. 6

Параметр  $\sigma$  выбирался таким, чтобы при компьютерном моделировании получить согласующуюся с экспериментальными данными из работы [12] зависимость интенсивности поглощения света, определяемую формулой (31), от времени  $t$ . В качестве критерия согласия численных результатов с экспериментальными данными использовалась формула относительной погрешности

$$\bar{R} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|I(t_i) - I_{\text{exp}}(t_i)|}{I_{\text{exp}}(t_i)} \cdot 100\%, \quad (34)$$

где  $i$  — номер экспериментальной точки;  $N$  — количество экспериментальных точек.

Расчеты проводились для  $\Omega = 1,984$  и  $1,512$  эВ. В результате массовых расчетов с варьированием значений гауссова параметра  $\sigma$  в начальном условии (32) для каждого из двух наборов экспериментальных данных из работы [12], соответствующих  $\Omega = 1,984$  и  $1,512$  эВ, найдены два варианта значений  $\sigma$ , обеспечивающих согласие с данными эксперимента.

На рис. 4 и 5 показаны для сравнения экспериментальные данные из работы [12], приближенные теоретические оценки из работы [6]

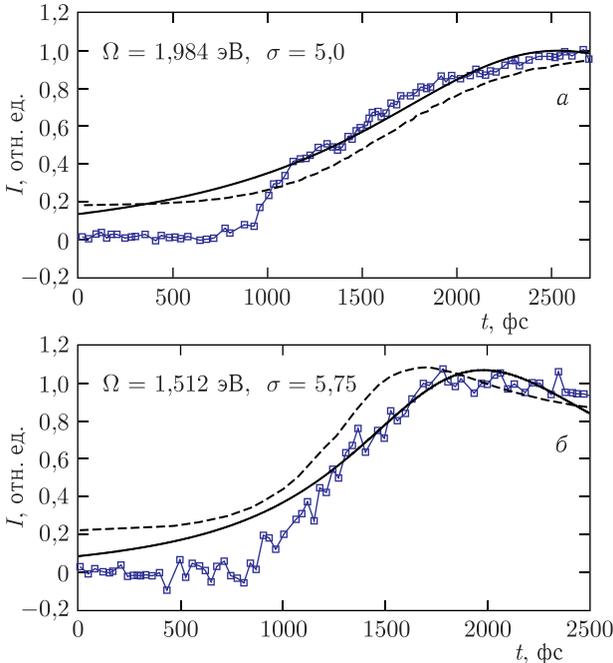


Рис. 5. То же, что и на рис. 4, но для  $\sigma = 5$  (а) и  $\sigma = 5,75$  (б)

и полученные нами расчетные кривые. Расчетные данные представлены сплошными кривыми, теоретические оценки — штриховыми, а экспериментальные — кривыми с квадратами.

Видно, что результаты модели в целом обеспечивают согласие как с экспериментальными данными, так и с теоретическими оценками. Значение погрешности  $\bar{R}$ , рассчитанное по данным в области  $t > 1000$  фс, не превышает 10%. Заметное расхождение численных и теоретических оценок с экспериментальными данными на начальном участке графика при  $t \leq 0 \leq 1000$  фс мы объясняем тем, что в формуле (31) не учитывается зависимость величины  $\gamma_s$  от времени. Более точно метод расчета  $I(\Omega, t)$  (31) с учетом этой зависимости представлен в п. 4.3.

На рис. 6 показано, как трансформируется волновая функция  $|\psi\rangle$  в процессе компьютерного моделирования для случая, представленного на рис. 4 ( $\Omega = 1,512$  эВ). Сплошной кривой обозначена функция  $|\psi\rangle$  в начальный момент времени  $t = 0$ , рассчитанная по формуле (32). Для сравнения штриховой кривой приведен модуль безузлового решения  $|\Psi_0\rangle$  стационарной задачи (26). При временах, соответствующих области

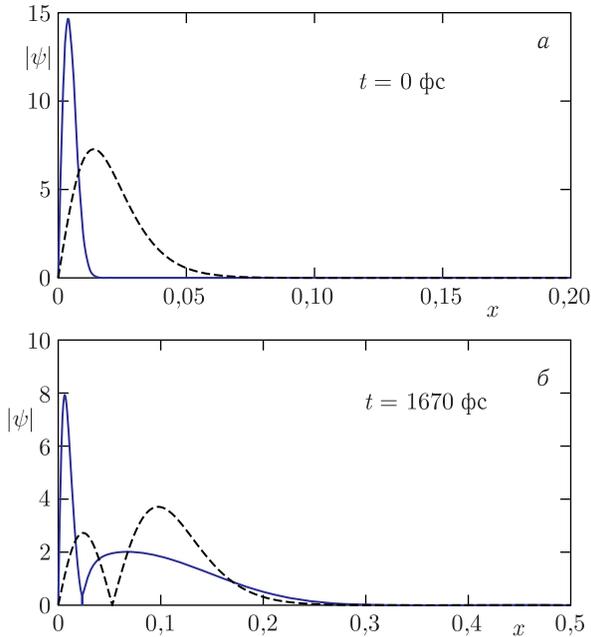


Рис. 6. а) Функция  $|\psi\rangle$  в момент времени  $t = 0$ , рассчитанная по формуле (32), для  $\sigma = 0,9$  (сплошная кривая) в сравнении с безузловым решением  $\Psi_0$  стационарной задачи (26) (штриховая); б) функция  $|\psi\rangle$  для случая  $\Omega = 1,512$  эВ в момент времени  $t = 1670$  фс, показанный стрелкой на рис. 4 (сплошная кривая), в сравнении с одноузловым решением  $\Psi_1$  стационарной задачи (26) (штриховая)

максимума  $I$ , функция  $\psi$  трансформируется в функцию, пересекающую ось  $x = 0$  и принимающую справа от точки пересечения отрицательные значения. Это видно на рис. 6, где сплошной кривой показан модуль функции  $|\psi|$  в момент времени, соответствующий показанной стрелкой точке на графике поглощения на рис. 4, б. Для сравнения штриховой кривой показан модуль одноузловой стационарного решения  $|\Psi_1|$ . При дальнейшем росте времени  $t$  функция  $\psi$  постепенно снова принимает форму безузловой функции, в то время как  $I \rightarrow 0$ . Для других случаев, показанных на рис. 4 и 5, функция  $\psi$  претерпевает аналогичные трансформации.

Динамика изменения характерного размера (радиуса) волновой функции  $\Psi$  определяется интегралом

$$R(t) = \int |\Psi|^2 r dr^3. \quad (35)$$

В сферически-симметричном случае формула для расчета радиуса в размерных величинах принимает вид

$$R(t) = r_0 \int |\psi|^2 r dr. \quad (36)$$

Эта зависимость показана на рис. 7, а для случая  $\Omega = 1,984$ ,  $\sigma = 0,7955$ . Здесь же приведены данные нормированной функции  $R(t)/R(0)$ . Значение радиуса в начальный момент времени составляет  $0,33 \cdot 10^{-8}$  см. В процессе эволюции радиус  $R(t)$  возрастает более чем в 30 раз и достигает максимума раньше по сравнению с функцией  $I(t)$  на рис. 4, а. Далее постепенно радиус уменьшается и в области максимума функции  $I(t)$  стабилизируется на значениях около  $8,3 \cdot 10^{-8}$  см. Аналогичная динамика изменения радиуса наблюдается для случая  $\Omega = 1,512$ ,  $\sigma = 0,9$  (рис. 4, б).

Конечное значение радиуса не противоречит известным оценкам  $(2-3) \cdot 10^{-8}$  см [1]. Однако из физических соображений следовало бы ожидать другой динамики изменения радиуса в процессе формирования полярного состояния, а именно изменения от больших значений в начальный момент времени к меньшим. Такая динамика наблюдается при моделировании с использованием в начальном условии (32) значений гауссова параметра  $\sigma = 5$  и  $5,75$  соответственно для случаев  $\Omega = 1,984$  и  $1,512$  (см. рис. 5). Динамика изменения радиуса (в сантиметрах) показана на рис. 7, б сплошной кривой для  $\Omega = 1,984$  и штриховой для  $\Omega = 1,512$ . Видно, что значение радиуса падает с ростом  $t$ , однако как начальное его значение  $(2,4-2,6) \cdot 10^{-8}$  см, так и конечное  $(1,5-1,7) \times 10^{-8}$  см близки к упомянутой выше оценке  $(2-3) \cdot 10^{-8}$  см. Тем самым найденные значения параметра  $\sigma$  позволяют, за исключением начального интервала по времени, адекватно воспроизвести динамику изменения как интенсивности поглощения света гидратированным электроном, опре-

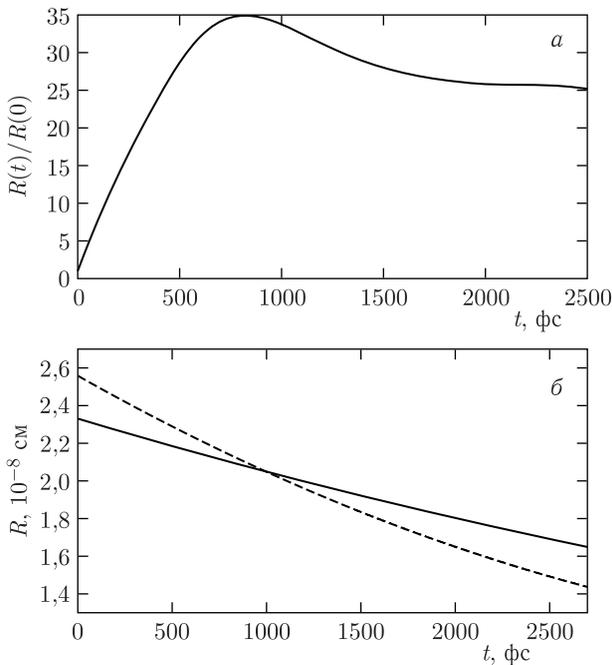


Рис. 7. а) Зависимость  $R(t)/R(0)$  для случая  $\Omega = 1,984$ ,  $\sigma = 0,7955$ ; б) зависимость  $R(t)$  для  $\Omega = 1,984$ ,  $\sigma = 5$  (сплошная кривая) и для  $\Omega = 1,512$ ,  $\sigma = 5,75$  (штриховая)

деляемую формулой (31), так и радиуса гидратированного электрона, вычисляемого по формуле (36).

**4.3. Моделирование процесса поглощения света гидратированным электроном с учетом зависимости ширины полосы поглощения от времени.** Использованное в работах [14, 57] и в представленных выше расчетах значение параметра  $\gamma_s = 0,38$  эВ соответствует стадии стабилизации сольватированного (гидратированного) электрона [6], что обеспечивает согласие расчетных и экспериментальных данных в этой области  $I(t)$ . Однако на ранней стадии процесса электронной сольватации временной зависимостью  $\gamma_s$  пренебрегать нельзя. Для ее учета в работах [15, 16] применяется широко используемый способ моделирования релаксационных процессов, обусловленных структурными смещениями, связанными с электронным безызлучательным переходом из возбужденного состояния в основное [7]. В этом подходе  $\gamma_s(t)$  можно найти следующим образом [20, 58]:

$$\gamma_s(t) = \sqrt{\hbar\omega k_B T} \sqrt{2 \ln 2} \sqrt{a(t)}, \quad (37)$$

где  $T$  — абсолютная температура;  $k_B$  — константа Больцмана. Энергия реорганизации  $a(t)$  имеет вид [20, 58]

$$a(t) = \frac{c}{4\pi\hbar\omega} \int [\mathbf{D}_0(\mathbf{r}, t) - \mathbf{D}_f(\mathbf{r}, t)]^2 d^3r, \quad (38)$$

где индукция  $\mathbf{D}_0(\mathbf{r}, t)$  производится электроном в исходном состоянии  $t = 0$ , а  $\mathbf{D}_f(\mathbf{r}, t)$  — индукция, производимая электроном в возбужденном состоянии:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_0(\mathbf{r}, t) &= e \int \frac{|\Psi_0(\mathbf{r}, t)|^2 (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} d^3r', \\ \mathbf{D}_f(\mathbf{r}, t) &= e \int \frac{|\Psi_f(\mathbf{r}, t)|^2 (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} d^3r'. \end{aligned} \quad (39)$$

Здесь  $\Psi_0$  и  $\Psi_f$  — волновые функции в исходном состоянии и в возбужденном состоянии соответственно.

Результаты вычисления  $I(t)$  с учетом зависимости  $\gamma_s$  от  $t$  приведены на рис. 8, 9. Начальные условия для волновой функции  $\psi$ , как и в пре-

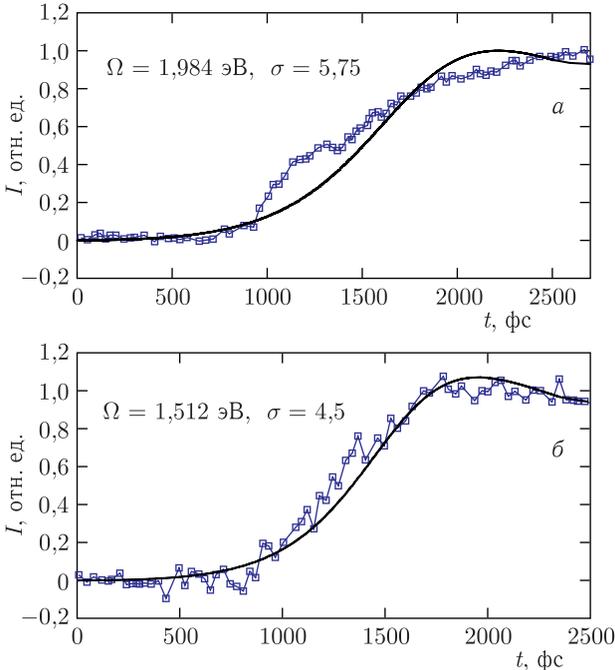


Рис. 8. Результаты численного моделирования (сплошная кривая) поглощения света гидратированным электроном, полученные при частотах света сканирующего лазера  $\Omega = 1,984$  эВ (а) и  $\Omega = 1,512$  эВ (б) для экспериментальных данных [12]. Расчет выполнен с учетом зависимости  $\gamma_s$  от времени

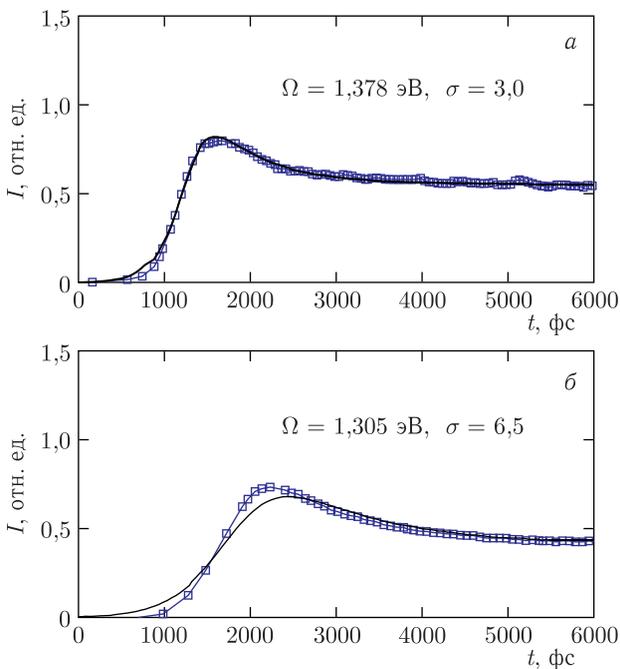


Рис. 9. То же, что и на рис. 8, но для экспериментальных данных [13] при  $\Omega = 1,378$  эВ (а) и  $\Omega = 1,305$  эВ (б). Расчет выполнен с учетом зависимости  $\gamma_s$  от времени

**Таблица 1. Экспериментальная частота света  $\Omega$ , поглощенного гидратированным электроном, соответствующие длины волн  $\lambda$  и значения гауссова параметра  $\sigma$  в начальном условии (32), обеспечивающие согласие численных результатов с экспериментальными данными из [12, 13] при расчетах с учетом зависимости  $\gamma_s$  от времени**

Параметр	[12]		[13]	
$\Omega$ , эВ	1,918	1,512	1,378	1,305
$\lambda$ , нм	625	820	900	950
$\sigma$	5,75	4,50	3,00	6,50

дыщих расчетах с  $\gamma_s = \text{const}$ , были взяты в гауссовой форме (32), где параметр  $\sigma$  варьировался с целью минимизации расхождения с экспериментальными данными. Значения  $\sigma$  приведены в табл. 1.

На рис.8 численные результаты представлены в сравнении с экспериментальными данными из работы [12] — теми же, что и на рис.4,5. При сравнении рис.8 с рис.4,5 видно, что учет зависимости  $\gamma_s$  от времени позволяет добиться улучшения согласия с экспериментальными данными на начальном этапе формирования гидратированного электрона

(расхождение  $\bar{R}$  между расчетными и экспериментальными данными оказывается в пределах 10% при использовании в формуле (34) полного набора экспериментальных точек).

На рис. 9 представлены результаты численного моделирования процесса поглощения света гидратированным электроном в сравнении с экспериментальными данными, полученными в работе [13] для  $\Omega = 1,378$  и 1,305 эВ. Видно, что и для этого случая разработанный подход обеспечивает согласие расчетных и экспериментальных кривых. Значение погрешности  $\bar{R}$  не превышает 5%.

Однако экспериментальные кривые поглощения для других значений  $\Omega$  из работы [13] не удалось воспроизвести при моделировании с начальным условием (32). Поэтому в дальнейших расчетах, представленных на рис. 10–12, начальное состояние функции  $\psi$  было модифицировано и выбрано в виде

$$\psi(x, 0) = F_C(\tilde{x}) \tilde{x} \sqrt{r_{00}}, \quad \tilde{x} = x r_{00}, \quad (40)$$

$$F_C(x) = 2\beta^{3/2} \exp(-\beta x), \quad (41)$$

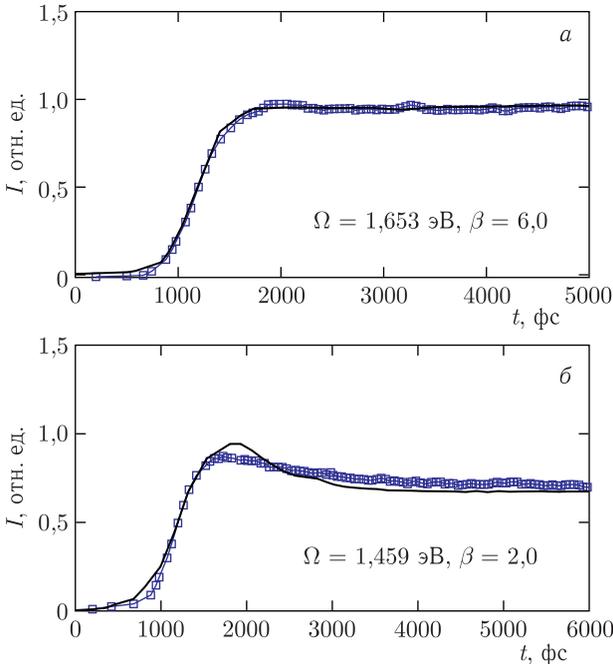


Рис. 10. Расчетные кривые поглощения с начальным условием (40) в сравнении с экспериментальными данными [13]: а)  $\Omega = 1,653$  эВ,  $\beta = 6,0$ ; б)  $\Omega = 1,459$  эВ,  $\beta = 2,0$

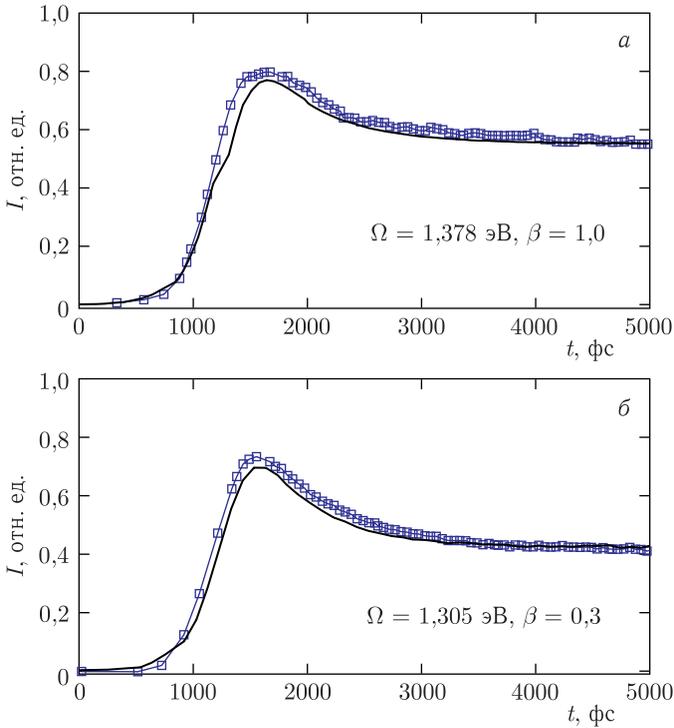


Рис. 11. Расчетные кривые поглощения с начальным условием (40) в сравнении с экспериментальными данными [13]: а)  $\Omega = 1,378$  эВ,  $\beta = 1,0$ ; б)  $\Omega = 1,305$  эВ,  $\beta = 0,3$

где  $\beta$  — варьируемый параметр в показателе экспоненты, значение которого выбирается таким, чтобы обеспечить согласие расчетных и экспериментальных данных.

Результаты численного моделирования поглощения света гидратированным электроном с начальным условием (40) приведены на рис. 10–12 в сравнении с соответствующими кривыми поглощения из работы [13].

Таблица 2. Экспериментальная частота света  $\Omega$ , поглощенного гидратированным электроном, соответствующие длины волн  $\lambda$  [13] и значения параметра  $\beta$  начального условия (40), обеспечивающие соответствие численных результатов экспериментальным данным [13]

Параметр	Значение					
$\Omega$ , эВ	1,653	1,459	1,378	1,305	1,24	1,18
$\lambda$ , нм	750	850	900	950	1000	1050
$\beta$	6,0	2,0	1,0	0,3	0,3	0,3

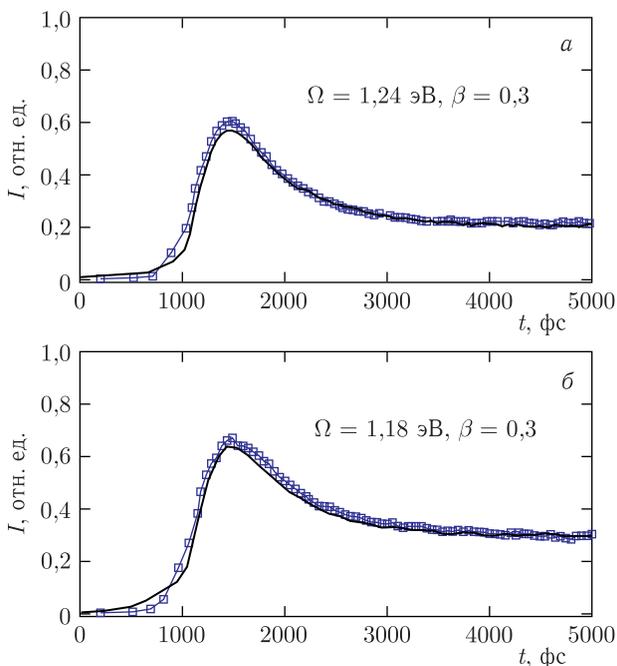


Рис. 12. Кривые поглощения, рассчитанные с начальным условием (40) и с учетом зависимости  $\gamma_s$  от времени, в сравнении с экспериментальными данными [13]: а)  $\Omega = 1,24$  эВ,  $\beta = 0,3$ ; б)  $\Omega = 1,18$  эВ,  $\beta = 0,3$

Значения параметра  $\beta$  в начальном условии приведены в табл. 2. Видно, что при выборе начального условия в экспоненциальной форме (40) удается адекватно воспроизвести экспериментально наблюдаемую динамику интенсивности поглощения света гидратированным электроном. Относительная погрешность, вычисляемая по формуле (34), составляет 3–5%.

Средний радиус гидратированного электрона, рассчитываемый по формуле (35), имеет значения между  $2 \cdot 10^{-8}$  и  $3 \cdot 10^{-8}$  см, что соответствует известным теоретическим оценкам.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчеты характеристик гидратированного электрона в объемной среде до сих пор связаны с большими трудностями [59–63] с точки зрения компьютерной реализации теоретических подходов и высокими затратами вычислительных ресурсов. В частности, в работах [62, 63] для этой цели используются молекулярно-динамические расчеты на суперкомпьютерах. Для гидратированного электрона вычисления *ab initio* все еще остаются трудной задачей даже с использованием высокопроизводительных

вычислений. Для облегчения расчетов, в частности, используются модельные псевдопотенциалы, описывающие взаимодействие избыточного электрона с молекулами воды. При этом обычно электрон описывается в рамках квантово-механического подхода, в то время как молекулы воды — на основе классических методов, т.е. используется полуклассический подход. Расчеты с использованием комбинированных методов на основе квантово-молекулярной динамики (QM/MM) и функционала электронной плотности (DFT) [64] свидетельствуют о сложной структуре распределенных молекул воды в сольватной оболочке гидратированного электрона. Вопросы изучения структуры возбужденного состояния гидратированных электронов остаются за рамками данного рассмотрения, основанного на достаточно простой модели гауссовой волновой функции гидратированного электрона, эволюция которого описывается в континуальной модели среды. Отметим, что в последнее время различные модельные расчеты приводят к выводу о том, что результаты расчетов с применением полостных моделей основного состояния гидратированного электрона противоречат большому числу экспериментальных данных, в частности температурным зависимостям полос поглощения гидратированного электрона [65–71]. По этой причине, на наш взгляд, относительно простая континуальная полуклассическая поляронная модель в настоящее время является наилучшей для описания динамики гидратированного электрона. Физическая причина хорошего соответствия эксперименту модели континуального полярона состоит в том, что согласно работе [20] в этой модели характерный размер поляронной поляризационной ямы втрое превосходит характерный размер электронного состояния, т.е. содержит десятки молекул воды, участвующих в формировании потенциальной ямы.

Результаты численного моделирования в рамках представленного в данной работе подхода приводят к интересным выводам. Прежде всего они свидетельствуют о том, что исходное состояние фотовозбужденного «сухого» электрона является достаточно локализованным: согласно рис. 7 его радиус равен  $R(0) \sim 2,5 \cdot 10^{-8}$  см. Так как в рамках рассматриваемой модели фотопоглощение электрона происходит в «зону проводимости» воды, можно сделать вывод, что даже в чистой воде эта зона содержит флуктуации потенциала (например, полости), которыми захватываются фотовозбужденные электроны, в результате чего образуются исходно затравочные локализованные состояния. В процессе дальнейшей эволюции происходит углубление флуктуационных потенциальных ям, что приводит к понижению энергии электрона и уменьшению его радиуса до  $R \sim 1,5 \cdot 10^{-8}$  см. В целом такая картина вполне соответствует современным представлениям о динамике гидратированного электрона.

Таким образом, в рамках рассмотренного подхода удается адекватно воспроизвести результаты эксперимента по формированию фотовозбужденных электронов в воде под действием лазерного облучения в ультрафиолетовом диапазоне. Тем самым поляронная модель может служить

подходящей теоретической основой для изучения образования гидратированных электронных состояний и использоваться для дальнейших расчетов и прогнозов при изучении динамики поляронных состояний как в водной среде, так и в иных конденсированных средах.

При моделировании учитывается зависимость  $\gamma_s$  от времени в рамках широко используемого подхода, описывающего релаксационные процессы, обусловленные структурными смещениями, связанными с электронным нерадиационным переходом из возбужденного состояния в основное [7]. Это позволило значительно улучшить согласие численных результатов с экспериментальными данными процесса поглощения света поляризованной водой. Установлено, что поляронная модель с зависящим от времени расчетом  $\gamma_s$  обеспечивает согласующееся с экспериментальными данными описание динамики поглощения света фотовозбужденным гидратированным электроном на световых частотах сканирующего лазера в диапазоне 1,3–1,9 эВ. Выбор начального условия в экспоненциальной форме (40) обеспечивает воспроизведение экспериментальных кривых поглощения из работы [13] в диапазоне  $\Omega$  между 1,18 и 1,66 эВ без использования варьируемых параметров в самой системе уравнений.

Существенную роль для успешного проведения массовых расчетов в широком диапазоне параметров моделей сыграла параллельная реализация вычислительной схемы численного решения системы нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных, описывающей динамическую модель полярона, что позволяет более чем на порядок сократить затраты компьютерного времени и тем самым повысить производительность численного исследования.

Можно отметить, что система уравнений полярона описывает целый ряд явлений в физике конденсированных сред [72, 73]. Поэтому разработанные методы и комплексы компьютерных программ могут найти применение не только для дальнейшего исследования механизмов формирования сольватированных электронов в различных конденсированных средах, но и для изучения других моделей на этой основе. В частности, рассмотренные в данной работе уравнения широко используются для описания конденсатов Бозе–Эйнштейна с нелокальным притягивающим взаимодействием (см., например, [74, 75]).

В заключение еще раз отметим, что относительно простая поляронная модель гидратированного электрона гораздо лучше объясняет свойства гидратированных электронов, чем многочисленные структурные модели, детально рассматривающие вклад от каждой молекулы воды из гидратной оболочки электрона [11, 26, 67, 76, 77]. При этом рассмотренный нами подход допускает обобщение на случай конечных температур. Уравнения полярона, моделирующие вклад температурных флуктуаций в энергию гидратированного электрона, в общем виде были получены в работе [6]. Описываемая этими уравнениями ланжевеновская динамика полярной среды, однако, не позволяет ограничиться сферически-симметричным случаем и требует решения пространственно трехмерной

задачи для несферической модели полярона. Решение такой задачи позволило бы провести сравнение поляронной модели с многочисленными экспериментальными результатами по температурной зависимости кривых поглощения, полученных в последнее время [66, 71, 78, 79].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Харт Э., Анбар М.* Гидратированный электрон. М.: Атомиздат, 1973. С. 280.
2. *Томпсон Дж.* Электроны в жидком аммиаке. М.: Мир, 1979. С. 324.
3. *Herbert J.M.* Structure of the Aqueous Electron // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21, No. 37. P. 20538–20565.
4. *Пицаев А.К.* Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. М.: Наука, 1986. С. 440.
5. *Пицаев А.К.* Сольватированный электрон в радиационной химии. М.: Наука, 1969. С. 458.
6. *Lakhno V.D.* Dynamical Polaron Theory of the Hydrated Electron // *Chem. Phys. Lett.* 2007. V. 437. P. 198–202.
7. *Lapointe F., Wolf M., Campen R.K., Tong Y.* Probing the Birth and Ultrafast Dynamics of Hydrated Electrons at the Gold Liquid Water Interface via Optoelectronic Approach // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. P. 18619–18627.
8. *Yamamoto Yo-ichi, Suzuki T.* Ultrafast Dynamics of Water Radiolysis: Hydrated Electron Formation, Solvation, Recombination, and Scavenging // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. V. 11. P. 5510–5516.
9. *Ban L., Yoder B.L., Signorell R.* Size-Resolved Electron Solvation in Neutral Water Clusters // *J. Phys. Chem. A.* 2021. V. 125. P. 5326–5334.
10. *Nishitani J., Yamamoto Yo-ichi, West C.W., Karashima S., Suzuki T.* Binding Energy of Solvated Electrons and Retrieval of True UV Photoelectron Spectra of Liquids // *Sci. Advanced.* 2019. V. 5. P. 6896.
11. *Herbert J.M., Coons M.P.* The Hydrated Electron // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2017. V. 68. P. 447–472.
12. *Long F.H., Lu H., Eisenthal K.B.* Femtosecond Studies of the Presolvated Electron: An Excited State of the Solvated Electron // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 64, No. 12. P. 1469–1472.
13. *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 H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O // *J. Phys. Chem. A.* 2005. V. 109. P. 1510.
14. *Лакно В.Д., Волохова А.В., Земляная Е.В., Амирханов И.В., Пузынин И.В., Пузынина Т.П.* Поляронная модель формирования состояний гидратированного электрона // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исслед.* 2015. Вып. 1. С. 82–87;  
*Lakhno V.D., Volokhova A.V., Zemlyanaya E.V., Amirkhanov I.V., Puzynin I.V., Puzynina T.P.* Polaron Model of the Formation of Hydrated Electron States // *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2015. V. 9, No. 1. P. 75–80.
15. *Volokhova A.V., Zemlyanaya E.V., Lakhno V.D., Amirkhanov I.V., Basha-shin M.V., Puzynin I.V., Puzynina T.P.* Numerical Simulation of the Formation of Hydrated Electron States // *Eur. Phys. J. Web Conf.* 2018. V. 173. P. 06013.

16. *Zemlyanaya E. V., Volokhova A. V., Lakhno V. D., Bashashin M. V., Amir-khanov I. V., Puzynin I. V., Puzynina T. P., Atanasova P. Kh.* Numerical Study of Formation of Hydrated Electron States // AIP Conf. Proc. 2018. V. 2025. P. 10008.
17. *Landau L. D.* On the Motion of Electrons in a Crystal Lattice // Phys. Z. Sow. 1933. V. 3. P. 647.
18. *Ландау Л. Д.* Собрание трудов. Т. 1. М.: Наука, 1969. С. 90.
19. *Ландау Л. Д., Пекар С. И.* Эффективная масса полярона // ЖЭТФ. 1948. Т. 18. С. 419.
20. *Пекар С. И.* Исследования по электронной теории кристаллов. Л.: Гостехтеоретиздат, 1951. С. 256.
21. *Пекар С. И.* Локальные квантовые состояния электронов в идеальном ионном кристалле // ЖЭТФ. 1946. Т. 16. С. 341.
22. *Пекар С. И.* Автолокализация электрона в диэлектрической инерционно-поляризуемой среде // Там же. С. 335.
23. *Пекар С. И.* Избранные труды. Киев: Наук. думка, 1988. С. 512.
24. *Lan J., Kapil V., Gasparotto P., Ceriotti M., Iannuzzi M., Rybkin V. V.* Simulating the Ghost: Quantum Dynamics of the Solvated Electron // Nature Commun. 2021. V. 12, Iss. 1. P. 766.
25. *Ghalgaoui A., Fingerhut B. P., Reimann K., Elsaesser T., Woerner M.* Terahertz Polaron Oscillations of Electrons Solvated in Liquid Water // Phys. Rev. Lett. 2021. V. 126. P. 097401.
26. *Donley J. P., Heine D. R., Tormey C. A., Wu D. T.* Liquid-State Polaron Theory of the Hydrated Electron Revisited // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. P. 024504.
27. *Ferradini C., Jay-Gerin J. P.* Excess Electrons in Dielectric Media. Boca Raton: CRC Press, 1990. P. 368.
28. *Marcus R. A.* Theory of Electron-Transfer Reactions Rates of Solvated Electron // J. Chem. Phys. 1965. V. 43, No. 10. P. 3477–3489.
29. *Marcus R. A., Sutin N.* Electron Transfers in Chemistry and Biology // Biochimica et Biophysica Acta — Rev. Bioenerg. 1985. V. 811, No. 3. P. 265–322.
30. *Balabayev N. K., Lakhno V. D.* Polaron Nature of Critical Size of Ammonia Cluster // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 240. P. 585–588.
31. *Балабаев Н. К., Лахно В. Д.* Делокализованные состояния избыточных электронов в кластерах // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 1358–1362.
32. *Балабаев Н. К., Лахно В. Д.* Поляронные состояния электронов в кластерах // Изв. РАН. Сер. физ. 1995. Т. 59. С. 111–115.
33. *Лахно В. Д., Панкратов А. Н.* Связанное состояние электрона полярной диэлектрической сферой // Изв. РАН. Сер. физ. 2000. Т. 64. С. 1565–1568.
34. *Lakhno V. D., Vasil'ev O. V.* Localized Electron State Stabilization by the Atmosphere of Movable Ions // Phys. Lett. A. 1991. V. 152. P. 300–302.
35. *Lakhno V. D., Vasil'ev O. V.* Solvated Electron in an Electrolyte // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 177. P. 59–63.
36. *Lakhno V. D., Vasil'ev O. V.* The Solvated Electron in Electrolyte Solution // Ibid. V. 153. P. 141–159.
37. *Васильев О. В., Лахно В. Д.* Экранировка сольватированного электрона в электролите // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. С. 2104–2108.
38. *Каширина Н. И., Лахно В. Д.* Математическое моделирование автолокализованных состояний в конденсированных средах. М.: Физматлит, 2014. С. 292.

39. *Chuev G. N., Lakhno V. D., Ustinin M. N.* Superexchange Coupling and Electron Transfer in Globular Proteins via Polaron Excitations // *J. Biol. Phys.* 2000. V. 26. P. 173–184.
40. *Lakhno V. D.* High-Temperature Superconductivity. Bipolaron Mechanism. Berlin; Boston: De Gruyter GmbH, 2022. P. 235.
41. *Балабаев Н. К., Лахно В. Д.* Солитонные решения в теории полярона // *ТМФ.* 1980. Т. 45. С. 139–141.
42. *Лахно В. Д., Чуев Г. Н.* Структура полярона большого радиуса в пределе сильной связи // *УФН.* 1995. Т. 165. С. 273–285.
43. *Давыдов А. С.* К теории спектров поглощения света металламмиачными растворами // *ЖЭТФ.* 1948. Т. 18, вып. 10. С. 913–916.
44. *Amirkhanov I. V., Lakhno V. D., Puzyrin I. V., Puzyrina T. P., Strizh T. A., Vasil'ev O. V.* A Numerical Investigation of the Linear Self-Consistent Eigenvalue Problem in a Generalized Solvated Electron Model // *Proc. the Intern. Conf. "NEEDS", Dubna, 1990 / Eds. V. G. Makhankov, O. K. Pashaev.* Berlin: Springer, 1991. P. 175–180.
45. *Амирханов И. В., Пузырин И. В., Стриж Т. А.* Нелинейная граничная задача с параметрической зависимостью уравнений от асимптотики решений и ее приложение к модели полярона. Сообщ. ОИЯИ Р11-91-454. Дубна, 1991.
46. *Пузырин И. В., Амирханов И. В., Земляная Е. В., Первушин В. Н., Пузырина Т. П., Стриж Т. А., Лахно В. Д.* Обобщенный непрерывный аналог метода Ньютона для численного исследования некоторых нелинейных квантово-полевых моделей // *ЭЧАЯ.* 1999. Т. 30, вып. 1. С. 210–265.
47. *Давыдов А. С., Энольский В. З.* Трехмерный солитон в ионном кристалле // *ЖЭТФ.* 1981. Т. 81, вып. 3(9). С. 1088.
48. *Березин И. С., Жидков Н. П.* Методы вычислений. Т. 2. М.: Физматгиз, 1959. С. 620.
49. *Амирханов И. В., Земляная Е. В., Лахно В. Д., Музафаров Д. З., Пузырин И. В., Пузырина Т. П., Шарипов З. А.* Математическое моделирование эволюции поляронных состояний // *Поверхность: рентгеновские, синхротронные и нейтронные исслед.* 2011. Вып. 1. С. 66–70; *Amirkhanov I. V., Zemlyanaya E. V., Lakhno V. D. et al.* Mathematical Modeling of the Evolution of Polaron States // *J. Surface Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2011. V. 5, No. 1. P. 60–64.
50. *Волохова А. В., Земляная Е. В., Лахно В. Д., Амирханов И. В., Пузырин И. В., Пузырина Т. П.* Компьютерное моделирование формирования состояний гидратированного электрона // *Вестн. РУДН. Сер. «Математика. Информатика. Физика».* 2014. Вып. 2. С. 244–247.
51. *Волохова А. В., Земляная Е. В., Лахно В. Д., Амирханов И. В., Пузырин И. В., Пузырина Т. П.* Численное исследование фотовозбужденных поляронных состояний в воде // *Компьютерные исслед. и моделирование.* 2014. Т. 6, вып. 2. С. 253–261.
52. *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.
53. *Wang H. H.* A Parallel Method for Tridiagonal Equations // *ACM Trans. Math. Software.* 1981. No. 7. P. 170–183.

54. *Амирханов И. В., Земляная Е. В., Лахно В. Д., Музафаров Д. З., Пузынин И. В., Пузынина Т. П., Шарипов З. А.* Численное исследование динамики полярных состояний // Вестн. Твер. гос. ун-та. 2009. № 17. С. 5–14.
55. *Амирханов И. В., Земляная Е. В., Лахно В. Д., Музафаров Д. З., Пузынин И. В., Пузынина Т. П., Шарипов З. А.* Численное моделирование эволюции состояний полярона // Вестн. РУДН. Сер. «Математика. Информатика. Физика». 2010. № 2, вып. 2. С. 64–69.
56. *Turi L.* On the Applicability of One- and Many-Electron Quantum Chemistry Models for Hydrated Electron Clusters // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 144, No. 15. P. 154311.
57. *Zemlyanaya E. V., Volokhova A. V., Lakhno V. D., Amir Khanov I. V., Puzyrin I. V., Puzyrina T. P., Rikhvitskiy V. S., Atanasova P. Kh.* Numerical Simulation of Photoexcited Polar States in Water // *AIP Conf. Proc.* 2015. V. 1684. P. 100006-1–100006-9.
58. *Huang K., Rhys A.* Theory of Light Absorption and Non-Radiative Transitions in F-Centres // *Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 1950. V. 204, No. 1078. P. 406–423.
59. *Turi L., Shen W.-S., Rossky P. J.* Characterization of Excess Electrons in Water-Cluster Anions by Quantum Simulations // *Science.* 2005. V. 309 (5736). P. 914–917.
60. *Madarász A., Rossky P. J., Turi L.* Interior- and Surface-Bound Excess Electron State in Large Water Cluster Anions // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 130, No. 12. 124319.
61. *Jacobson L. D., Herbert J. M.* A One-Electron Model for the Aqueous Electron That Includes Many-Body Electron-Water Polarization: Bulk Equilibrium Structure, Vertical Electron Binding Energy and Optical Absorption Spectrum // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 133, No. 15. P. 154506.
62. *Marsalek O., Uhlig F., Frigato T., Schmidt B., Jungwirth P.* Dynamics of Electron Localization in Warm versus Cold Water Clusters // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 105, No. 4. P. 1–4.
63. *Frigato T., Vondele J. V., Schmidt B., Schutte C., Jungwirth P.* *Ab Initio* Molecular Dynamics Simulation of a Medium-Sized Water Cluster Anion: From an Interior to a Surface Located Excess Electron via a Delocalized State // *J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 112, No. 27. P. 6125–6133.
64. *Uhlig F., Marsalek O., Jungwirth P.* Unraveling the Complex Nature of the Hydrated Electron // *J. Chem. Phys. Lett.* 2012. V. 3, No. 20. P. 3071–3075.
65. *Larson R. E., Glover W. J., Schwartz B.* Does the Hydrated Electron Occupy a Cavity? // *Science.* 2010. V. 329(5987). P. 65–69.
66. *Casey J. R., Larsen R. E., Schwartz B.* Resonance Raman and Temperature-Dependent Electronic Absorption Spectra of Cavity and Noncavity Models of the Hydrated Electron // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 2013. V. 110, No. 8. P. 2712–2717.
67. *Casey J. R., Kahros A., Schwartz B. J.* To Be or Not to Be in a Cavity. The Hydrated Electron Dilemma // *J. Phys. Chem. B.* 2013. V. 117, No. 46. P. 14173–14182.
68. *Herbert J. M., Jacobson L. D.* Structure of the Aqueous Electron: Assessment of One-Electron Pseudopotential Models in Comparison to Experimental Data and

- Time-Dependent Density Functional Theory // *J. Phys. Chem. A*. 2011. V. 115, No. 50. P. 14470–14483.
69. *Turi L.* Hydrated Electrons in Water Clusters: Inside or Outside, Cavity or Noncavity? // *J. Chem. Theory Comput.* 2015. V. 11, No. 4. P. 1745–1755.
70. *Jacobson L.D., Herbert J.M.* Comment on “Does the Hydrated Electron Occupy a Cavity?” // *Science*. 2011. V. 331(6023). P. 1387.
71. *Zho C.-C., Farr E.P., Glover W.J., Schwartz B.J.* Temperature Dependence of the Hydrated Electron’s Excited-State Relaxation. I. Simulation Predictions of Resonance Raman and Pump-Probe Transient Absorption Spectra of Cavity and Non-Cavity Models // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 147, No. 7. P. 074503.
72. *Chuev G.N., Lakhno V.D.* Perspectives of Polarons. Singapore: World Sci., 1996. P. 250.
73. *Лакно В.Д.* Математические основы трансляционно-инвариантной биполярной теории сверхпроводимости. М.: ИПИМ им. М. В. Келдыша РАН, 2021. С. 292.
74. *Maucher F., Skupin S., Shen M., Krolkowski W.* Rotating Three-Dimensional Solitons in Bose–Einstein Condensates with Gravity-Like Attractive Nonlocal Interaction // *Phys. Rev. A*. 2010. V. 81. P. 063617.
75. *O-Dell D., Giovanazzi S., Kurizki G., Akulin V.M.* Bose–Einstein Condensates with  $1/r$  Interatomic Attraction: Electromagnetically Induced “Gravity” // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. P. 5687.
76. *Wilhelm J., VandeVondele J., Rybkin V.V.* Dynamics of the Bulk Hydrated Electron from Many-Body Wave-Function Theory // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58, No.12. P. 3890–3893.
77. *Boero M., Parinello M., Terakura K., Ikeshoji T., Liew C.C.* First-Principles Molecular-Dynamics Simulations of a Hydrated Electron in Normal and Supercritical Water // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 90, No. 22. P. 226403.
78. *Madsen D., Thomsen C.L., Thøgersen J., Keiding S.R.* Temperature-Dependent Relaxation and Recombination Dynamics of the Hydrated Electron // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113, No. 3. P. 1126–1134.
79. *Farr E.P., Zho C.-C., Challa J.R., Schwartz B.J.* Temperature Dependence of the Hydrated Electron’s Excited-State Relaxation. II. Elucidating the Relaxation Mechanism through Ultrafast Transient Absorption and Stimulated Emission Spectroscopy // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 147, No. 7. P. 074504.