

## Компьютерное моделирование формирования состояний гидратированного электрона

А. В. Волохова\*, Е. В. Земляная\*, В. Д. Лахно†, И. В. Амирханов\*, И. В. Пузынин\*, Т. П. Пузынина\*

\* *Лаборатория информационных технологий  
Объединённый институт ядерных исследований*

*ул. Жолио-Кюри, д. 6, Дубна, Московская область, Россия, 141980*

† *Институт математических проблем биологии РАН*

*ул. Институтская, д. 4, Пущино, Московская область, Россия, 142290*

В работе рассмотрена динамическая модель полярона, описываемая системой трёх нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных с соответствующими начальными и граничными условиями. Проведённое сопоставление численных результатов с теоретическими оценками подтверждает корректность разработанной вычислительной схемы и компьютерной реализации. Выполнено численное исследование процесса формирования фотовозбуждённых электронов в воде. Показано, что модель обеспечивает адекватное воспроизведение имеющихся экспериментальных данных.

**Ключевые слова:** гидратированный (сольватированный) электрон, поляронное состояние, конечно-разностная схема.

### 1. Введение

Свободные фотовозбуждённые электроны (сольватированные, гидратированные электроны) экспериментально наблюдаются при лазерном облучении жидкостей в ультрафиолетовом диапазоне. В силу действия дипольного момента между электронами и молекулами воды формируется поляронное состояние. При взаимодействии молекул воды с фотовозбуждённым электроном образуется поле, способствующее ещё более сильному их притяжению к друг другу, что, в свою очередь, ещё более усиливает поле. Таким образом, под действием облучения вода переходит в особое состояние, характеризующееся специальными физическими и химическими свойствами. Экспериментальное исследование динамических процессов при формировании поляронных состояний в воде проводят путём лазерного сканирования в инфракрасном диапазоне. В [1] были получены данные интенсивности поглощения света поляризованной водой с течением времени. Целью нашего исследования являлось расчётное воспроизведение экспериментальных данных из [1] в рамках математической модели динамики поляронных состояний в сферически-симметричном случае [2].

### 2. Постановка задачи

Мы использовали модификацию динамической модели, предложенной Давыдовым А. С. и Энольским В. З. [3], основанную на трансляционно-инвариантной теории полярона Ландау–Пекара [4]. Соответствующая система уравнений имеет следующий вид:

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

Статья поступила в редакцию 27 сентября 2013 г.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты 12-01-000396, 13-01-00595, 13-07-00256).

Здесь  $\bar{m} = 2,692$ ,  $\bar{\varepsilon} = 1,81$ ,  $\gamma = 2,145$ ,  $\omega = 1$  — безразмерные параметры модели,  $r_{00}$  — масштабирующий множитель для перехода к размерным величинам

$$r_{00} = \sqrt{t_{00}} = \sqrt{\frac{10^5}{1,5244 \cdot 2,42}} \approx 165; \quad (2)$$

$$t_{00} = t_0/t_{A0}; \quad t_{A0} = 2,42 \cdot 10^{-7}; \quad t_0 = 1/\omega_0 = 1/(1,5246 \cdot 10^{12})c.$$

Граничные условия:

$$\varphi(0, t) = 0, \quad \varphi'(\infty, t) = 0, \quad \psi(0, t) = 0, \quad \psi(\infty, t) = 0, \quad \Theta(0, t) = 0, \quad \Theta(\infty, t) = 0. \quad (3)$$

Интеграл энергии рассчитывается по формуле

$$W(t) = \frac{1}{2\bar{m}} \int \left| \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} \right|^2 dx - \frac{r_{00}}{\bar{\varepsilon}} \int \frac{\varphi(x, t) |\psi(x, t)|^2}{x} dx. \quad (4)$$

### 3. Метод численного исследования

#### 3.1. Вычислительная схема

Для численного решения система дифференциальных уравнений (1) заменяется системой разностных уравнений на равномерной дискретной сетке. В результате подстановок известных конечно-разностных формул мы получаем систему конечно-разностных уравнений, для численного решения которой мы реализовали алгоритм, подробно описанный в [2] и позволяющий при заданных начальных условиях на каждом временном слое  $t^n$  последовательно вычислять  $\Theta(x, t^n)$ ,  $\varphi(x, t^n)$  и  $\psi(x, t^n)$  в узлах дискретной сетки по  $x$ .

#### 3.2. Стационарные решения

Система (1) имеет стационарные, т.е. не зависящие от времени решения, удовлетворяющие задаче на собственные значения для системы обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \left[ \frac{d^2}{dx^2} - 2\bar{m}\lambda + 2\bar{m} \frac{r_{00}}{\bar{\varepsilon}} \frac{\Phi(x)}{x} \right] \Psi(x) = 0, \\ \frac{d^2}{dx^2} \Phi(x) = -\frac{\Psi^2(x)}{x}, \quad 0 \leq x \leq \infty, \end{cases} \quad (5)$$

с граничными условиями и с условием нормировки:

$$\begin{cases} \Psi(0) = 0, & \Phi(0) = 0, \\ \Psi(\infty) = 0, & \Phi'(\infty) = 0, \end{cases} \quad \int_0^\infty \Psi^2(x) dx = 1. \quad (6)$$

Можно показать, что при использовании начальных условий для системы (1) в виде:

$$\begin{aligned} \psi(x, t)|_{t=0} &= \Psi_k(\cos(\lambda_k \pi/4) + i \sin(\lambda_k \pi/4)), \\ \Theta(x, t)|_{t=0} &= -\frac{\Psi_k^2}{x}, \quad \frac{\partial}{\partial t} \Theta(x, t) \Big|_{t=0} = 0, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $\Psi_k$ ,  $\lambda_k$  — решение стационарной задачи с числом узлов  $k$ , интеграл энергии  $W$  является не зависящим от времени,

Поэтому для проверки корректности вычислительной схемы были проведены тестовые расчёты с использованием в качестве начальных условий результатов решения стационарной задачи, которая, в свою очередь, решалась на основе ньютоновской итерационной схемы [5].

В результате расчётов было установлено, что интеграл энергии и формы кривых решений системы (1) не изменяются в течение физически значимого интервала времени  $T_{\max}$  (в безразмерных величинах  $T_{\max} \approx 1$ ). Это подтверждает корректность вычислительной схемы и её C++ реализации.

### 3.3. Сравнение с теоретической оценкой

Согласно теоретическим оценкам [6] значение интеграла энергии, соответствующее основному стационарному состоянию полярона, равно

$$W(\infty) = -0,163 \frac{m^* e^4}{\hbar^2} c^2, \quad (8)$$

где  $c = 0,552$ ,  $m^* = 2,692m_0$ ,  $m_0$  — масса электрона в вакууме. С учётом  $E = e^2/a = 27,2$  эВ, где  $a = \hbar^2/(m_0 \cdot e^2)$  — боровский радиус, теоретическая оценка даёт  $W(\infty) = -3,637$ . Согласно нашим расчётам  $W = -3,638$ . Следовательно, рассчитанные в рамках нашей модели значения  $W(\infty)$  вполне согласуются с теорией.

## 4. Численные результаты и выводы

Для воспроизведения экспериментальных данных начальные значения волновой функции рассчитывались следующим образом:

$$\Psi(x, 0) = (2/\pi)^{3/4} \left(1/\sigma^{3/2}\right) \exp(-x^2/\sigma^2). \quad (9)$$

Здесь параметр  $\sigma$  является подгоночным.

Необходимо было получить значения интенсивности поглощения света водой, вычисляемые по формуле [6]:  $I(\Omega, t) = 4\Omega^2\gamma_s^2 / \left( (W(t)^2 - \Omega^2)^2 + 4\Omega^2\gamma_s^2 \right)$ , где для воды  $\gamma_s = 0,38$  эВ, а  $\Omega$  имеет физический смысл частоты света сканирующего лазера, на которой происходит поглощение света гидратированным электроном.

Расчёты проводились для двух различных значений  $\Omega$ : 1,984 эВ и 1,512 эВ. На рис. 1 показан результат совмещения экспериментальных данных из [1] и расчётных кривых.

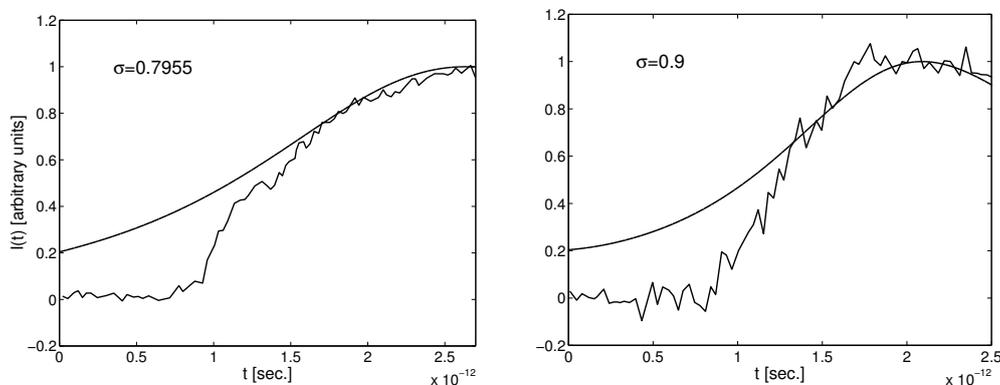


Рис. 1. Экспериментальные и расчётные графики интенсивности  $I(t)$  при  $\Omega = 1,984$  эВ,  $\sigma = 0,7955$  (слева) и при  $\Omega = 1,984$  эВ,  $\sigma = 0,9$  (справа)

Расчётные данные представлены гладкой кривой, а экспериментальные — зубчатой. Можно заметить, что кривые не согласуются только на начальном участке графика. Указанное расхождение требует уточнения метода расчёта  $I(\Omega, t)$ , что является предметом дальнейших исследований.

Таким образом, показано, что в рамках рассмотренного подхода удаётся адекватно воспроизвести результаты эксперимента по формированию фотовозбуждённых электронов в воде под действием лазерного облучения в ультрафиолетовом диапазоне. Модель может быть использована для дальнейших расчётов и прогнозов при изучении динамики поляронных состояний как в водной среде, так и в иных конденсированных средах.

## Литература

1. Long F. H., Lu H., Eisenthal K. B. Femtosecond Studies of the Presolvated Electron: An Excited State of the Solvated Electron // *Physical Review Letters*. — 1990. — Vol. 64, No 12. — Pp. 1469–1472.
2. Mathematical Modeling of the Evolution of Polaron States / I. V. Amirkhanov, E. V. Zemlyanaya, V. D. Lakhno et al. // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. — 2011. — Vol. 5, No 1. — Pp. 60–64.
3. Давыдов А. С., Энольский В. З. Трёхмерный солитон в ионном кристалле // *ЖЭТФ*. — 1981. — Т. 81. — С. 1088–1098. [Davydov A. S., Enolsky V. Z. Three-Dimensional Soliton in an Ionic Crystal // *JETP*. — 1981. — Vol. 81, No 3(9). — Pp. 1088–1098. ]
4. Пекар С. И. Исследования по электронной теории кристаллов. — М.: Гостехиздат, 1951. [Pekar S. I. Investigations on the Electron Theory of Crystals. — Moscow: Gostekhizdat, 1951. ]
5. Обобщённый непрерывный аналог метода Ньютона для численного исследования некоторых нелинейных квантово-полевых моделей / И. В. Пузынин, И. В. Амирханов, Е. В. Земляная и др. // *Физика элементарных частиц и атомного ядра*. — 1999. — Т. 30, № 1. — С. 210–262. [The Generalized Continuous Analogue of Newton's Method for the Numerical Investigation of Some Nonlinear Quantum – Field Models / I. V. Puzynin, I. V. Amirkhanov, E. V. Zemlyanaya et al. // *PEPAN*. — 1999. — V. 30, No 1. — Pp. 210–262. ]
6. Lakhno V. D. Dynamical Polaron Theory of the Hydrated Electron // *Chemical Physics Letters*. — 2007. — Vol. 437. — Pp. 198–202.

UDC 517.958:57 MSC 92C05

## Numerical Simulation of the Hydrated Electron Formation

A. V. Volokhova\*, E. V. Zemlyanaya\*, V. D. Lakhno<sup>†</sup>,  
I. V. Amirkhanov\*, I. V. Puzynin\*, T. P. Puzynina\*

\* *Laboratory of Information Technologies  
Joint Institute for Nuclear Research*

6, *Joliot-Curie str., Dubna, Moscow region, Russia, 141980*

<sup>†</sup> *Institute of Mathematical Problems of Biology RAS*

4, *Institutskaja str., Pushchino, Moscow region, Russia, 142290*

We consider the dynamic polaron model on the basis of a system of three nonlinear partial differential equations with appropriate initial and boundary conditions. Agreement of our numerical results with theoretical estimations confirms the correctness of numerical algorithm and computer code. A numerical simulation of formation of photo-excited electrons in water has been carried out. We show that the model provides a reasonable agreement with experimental data.

**Key words and phrases:** hydrated (solvated) electron, polaron state, finite-difference scheme.