



УДК 543.420
ББК 24.5

ОБ АЛГОРИТМАХ ЧИСЛЕННОГО РАСЧЕТА СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ¹

Феськов Сергей Владимирович

Доктор физико-математических наук,
доцент кафедры информационных систем и компьютерного моделирования
Волгоградского государственного университета
serguei.feskov@volsu.ru, infomod@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Аннотация. В рамках резонансного приближения получены выражения для спектра поглощения фотохимической молекулярной системы, взаимодействующей с коротким зондирующим лазерным импульсом. Рассмотрены схемы численного расчета спектров, адаптированные для использования с рекроссинг-алгоритмами численного моделирования кинетики многостадийных фотохимических реакций. Предложены процедуры оптимизации расчетов, способные существенно повысить производительность вычислений в рамках предложенных схем.

Ключевые слова: компьютерное моделирование в химии, броуновское моделирование, спектральная динамика, фемтосекундная спектроскопия накачки — зондирования, неравновесные фотохимические системы.

Введение

Одним из наиболее эффективных инструментов исследования физико-химических процессов в донорно-акцепторных молекулярных системах являются методы спектроскопии сверхвысокого временного разрешения. Они позволяют регистрировать динамику химических превращений на временах, сравнимых с характерными временами движения ядер реагентов и растворителя, то есть фактически напрямую «наблюдать» за ходом химической реакции. Однако достижения, связанные с получением лазерных импульсов длительностью в несколько фемтосекунд, имеют и обратную сторону — интерпретация получаемых в экспериментах результатов становится все более сложной задачей.

Трудности связаны в первую очередь с необходимостью самосогласованного анализа больших массивов данных, многие из которых получены с высокой точностью.

При исследовании фотохимических реакций по схеме «накачка — зондирование» ситуация осложняется большой спектральной шириной импульса возбуждения, вследствие чего спектральная селекция различных процессов в системе затруднена. Регистрируемый приборами сигнал в этом случае содержит информацию о множестве процессов, одновременно протекающих в молекулярной системе, а извлечение из него, к примеру, динамики населенности состояний реагентов и продуктов требует дополнительных усилий. Эффективным способом анализа экспериментальных данных в этой ситуации выступает компьютерное моделирование [5; 6].

Перенос заряда в супрамолекулярных системах, помещенных в полярный растворитель, сопровождается возбуждением большого числа колебательных мод, одна часть которых относится к реорганизации среды, другая — к внутримолекулярной реорганизации реагентов и продуктов. Моды растворителя в этих реакциях, как правило, являются низкочастотными ($\hbar\Omega \ll k_B T$), с типичными значениями энергии реорганизации, лежащими в диапазоне $\lambda_s = 0.2 \div 0.5$ эВ. Это позволяет использовать для их описания методы классической механики и дает возможность сокращать размерность конфигурационного пространства задачи путем введения в модель коллективных степеней свободы [9]. Такой подход позволяет описывать энергетику и кинетику фотохимической реакции в терминах одной или нескольких энергетических координат реакции [7; 9–11].

Внутримолекулярные колебания, напротив, характеризуются высокими частотами ($\hbar\Omega \gg k_B T$) и для своего описания требуют использования аппарата квантовой механики [8]. В типичных случаях сверхбыстрый перенос заряда в донорно-акцепторной системе приводит к возбуждению 3–10 внутримолекулярных квантовых мод с суммарной энергией реорганизации $\lambda_v = 0.3 \div 0.6$ эВ. Общее число участвующих в химической реакции колебательных подуровней электронного состояния реагентов и продуктов может достигать 10^4 – 10^6 . Компьютерное моделирование таких систем требует использования эффективных вычислительных подходов. В настоящей работе рассматриваются методы расчета спектра поглощения молекулярных систем, находящихся в неравновесном состоянии вследствие воздействия короткого лазерного импульса и последующих сверхбыстрых химических превращений.

1. Расчет спектра без уширения

Для описания физико-химических процессов в донорно-акцепторной паре воспользуемся стандартным двухуровневым приближением и рассмотрим далее два электронных состояния, которые условно обозначим как основное $|1\rangle$ и возбужденное $|2\rangle$. Обобщение результатов на модели, включающие большее число электронных состояний, при этом выполняется естественным образом. Термостат (растворитель) будем описывать набором классических мод $\bar{Q} = (Q_1, Q_2, \dots, Q_K)$, колебательную подсистему донорно-акцепторной пары в основном и возбужденном электронном состоянии — наборами квантовых чисел $\bar{n} = (n_1, n_2, \dots, n_N)$ и $\bar{n}' = (n'_1, n'_2, \dots, n'_{N'})$. Поверхности свободной энергии электронно-колебательных состояний системы запишем в виде

$$G_1^{(\bar{n})}(\bar{Q}) = \sum_{k=1}^K \frac{Q_k^2}{4\lambda_k} + \sum_{\alpha=1}^N n_\alpha \hbar \Omega_\alpha + G_1, \quad (1a)$$

$$G_2^{(\bar{n}')}(\bar{Q}) = \sum_{k=1}^K \frac{(Q_k - 2\lambda_k)^2}{4\lambda_k} + \sum_{\alpha=1}^{N'} n'_\alpha \hbar \Omega'_\alpha + G_2, \quad (1b)$$

где λ_k — энергия реорганизации k -й моды растворителя; $\Delta G = G_2 - G_1$ — свободная энергия перехода $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$; Ω_α и Ω'_α — частоты внутримолекулярных колебаний в основном и возбужденном электронном состояниях.

Скорость оптического перехода с колебательного подуровня \bar{n} электронного состояния $|1\rangle$ на колебательный подуровень \bar{n}' электронного состояния $|2\rangle$ в приближении резонансного взаимодействия может быть записана в виде [1]

$$K^{\bar{n}',\bar{n}}(\omega) = \frac{2\pi |V_{\bar{n}',\bar{n}}|^2}{\hbar} \delta(\Delta G_{21}^{\bar{n}',\bar{n}} - \hbar\omega), \quad \Delta G_{21}^{\bar{n}',\bar{n}} = G_2^{(\bar{n}')} - G_1^{(\bar{n})}, \quad (2)$$

где $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака; $V_{\bar{n}',\bar{n}}$ — матричный элемент перехода. Входящий в выражение (2) квадрат модуля матричного элемента пропорционален множителю Франка-Кондона

$$|V_{\bar{n}',\bar{n}}|^2 \propto F_{\bar{n}',\bar{n}} = \prod_{\alpha=1}^N F_{n'_\alpha, n_\alpha}.$$

Таким образом, оптический переход с колебательного подуровня \bar{n} основного электронного состояния на один из подуровней возбужденного состояния в отсутствие механизмов уширения характеризуется спектром

$$S_0^{(\bar{n})}(\omega) = A p(\bar{n}) \sum_{\bar{n}'} F_{\bar{n}',\bar{n}} \delta(\Delta G_{21}^{\bar{n}',\bar{n}} - \hbar\omega).$$

Здесь A — константа; $p(\bar{n})$ — населенность подуровня \bar{n} состояния $|1\rangle$. Полный спектр поглощения $S_0(\omega)$ для перехода $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ в результате имеет вид

$$S_0(\omega) = \sum_{\bar{n}} S_0^{(\bar{n})}(\omega) = A \sum_{\bar{n}} p(\bar{n}) \sum_{\bar{n}'} F_{\bar{n}',\bar{n}} \delta(\Delta G_{21}^{\bar{n}',\bar{n}} - \hbar\omega). \quad (3)$$

Пусть в момент взаимодействия образца с пробным лазерным импульсом $t = t_0$ состояние молекулярной системы и растворителя задано плотностью $\rho_{\bar{n}}(\bar{Q}, t_0)$ распределения частиц в конфигурационном пространстве. Предполагая, что длительность детектирующего импульса мала по сравнению с характерными временами эволюции этого распределения, получаем выражение для нестационарного спектра

$$S_0(\omega, t_0) = A \sum_{\bar{n}} \int \rho_{\bar{n}}(\bar{Q}, t_0) \sum_{\bar{n}'} F_{\bar{n}',\bar{n}} \delta(\Delta G_{21}^{\bar{n}',\bar{n}}(\bar{Q}) - \hbar\omega) d\bar{Q}. \quad (4)$$

Для расчета интеграла, входящего в выражение (4), введем коллективную энергетическую координату $Z = \sum_{k=1}^K Q_k$. Из (1) находим

$$\Delta G_{21}^{\bar{n}',\bar{n}}(\bar{Q}) = Z_{\bar{n}',\bar{n}}^\dagger - Z, \quad \text{где} \quad Z_{\bar{n}',\bar{n}}^\dagger = \lambda + G_2 - G_1 + \widetilde{G}_2(\bar{n}') - \widetilde{G}_1(\bar{n}),$$

$$S_0(\omega, t_0) = A \sum_{\bar{n}, \bar{n}'} F_{\bar{n}', \bar{n}} \rho_{\bar{n}} \left(Z - Z_{\bar{n}', \bar{n}}^\dagger + \hbar\omega, t_0 \right). \quad (5)$$

Адаптируем далее этот общий результат для использования совместно с рекроссинг-алгоритмами броуновского моделирования кинетики реакций электронного переноса в полярном растворителе [4]. В рамках этого подхода текущее состояние системы определим набором квазичастиц $\{\bar{Q}^{(i)}(t)\}_{i=1}^M$, а плотность распределения $\rho_{\bar{n}}(\bar{Q}, t_0)$ в конфигурационном пространстве аппроксимируем выражением

$$\rho_{\bar{n}}(\bar{Q}, t_0) = \sum_{i=1}^M \delta_{\bar{n}, \bar{n}_i} \prod_{k=1}^K \delta \left(Q_k - Q_k^{(i)}(t_0) \right).$$

Тогда для спектра поглощения находим

$$S_0(\omega, t_0) = A \sum_{i=1}^M \sum_{\bar{n}'} F_{\bar{n}', \bar{n}_i} \delta \left(Z^{(i)}(t_0) - Z_{\bar{n}', \bar{n}_i}^\dagger + \hbar\omega \right). \quad (6)$$

Полученный результат допускает простую физическую интерпретацию. Согласно выражению (6), спектр поглощения фотохимической системы представляет собой набор линий с частотами, соответствующими оптическим переходам квазичастицы с текущего колебательного подуровня \bar{n} электронного состояния $|1\rangle$ на различные подуровни состояния $|2\rangle$. Интенсивность отдельных линий в этом спектре, как и следует ожидать, пропорциональна интегралу перекрывания волновых функций колебательных состояний \bar{n} и \bar{n}' , то есть множителю Франка-Кондона $F_{\bar{n}', \bar{n}_i}$. Отметим, что временная эволюция спектра $S_0(\omega, t)$ в рамках этого подхода целиком определяется движением квазичастиц вдоль энергетической координаты Z .

Расчетная формула (6) позволяет оценить сложность алгоритма как $\bar{O}(N' \cdot M)$, где N' — число активных колебательных подуровней возбужденного электронного состояния системы, а M — объем выборки, представляющей ансамбль броуновских частиц. Для типичных значений $N' = 10^4$ и $M = 10^6$ это дает оценку количества вычислительных операций $C = 10^{10}$ (для каждого t_0).

2. Расчет спектра с гауссовым уширением

Наличие в системе механизмов однородного или неоднородного уширения приводит к тому, что спектр поглощения молекулярного комплекса принимает вид

$$S(\omega, t_0) = \int S_0(\omega', t_0) B(\omega - \omega') d\omega'. \quad (7)$$

Вид функции $B(\omega)$ в этом выражении во многом определяется условиями проведения эксперимента. В частности, для гауссова механизма уширения, обусловленного конечной длительностью τ_p пробного импульса, $B(\omega)$ записывается в виде

$$B(\omega) = \frac{\tau_p}{\sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{1}{2} \omega^2 \tau_p^2 \right). \quad (8)$$

Используя (7), (8) и (6), находим

$$S(\omega, t_0) = A \sum_{\bar{n}} \int \rho_{\bar{n}}(Z, t_0) \sum_{\bar{n}'} F_{\bar{n}', \bar{n}} B \left(\left[Z - Z_{\bar{n}', \bar{n}}^\dagger \right] / \hbar + \omega \right) dZ. \quad (9)$$

Адаптируем полученный результат для расчетной схемы, использующей рекроссинг-алгоритмы метода случайных траекторий. Пусть ансамбль броуновских квазичастиц представлен выборкой $\{\bar{Q}^{(i)}(t)\}_{i=1}^M$, аналогичной предыдущей. Тогда плотность распределения квазичастиц вдоль Z -координаты может быть аппроксимирована выражением

$$\rho_{\bar{n}}(Z, t_0) = \sum_{i=1}^M \delta(Z - Z^{(i)}(t_0)) \delta_{\bar{n}, \bar{n}_i},$$

а для спектральной плотности из (9) получаем

$$\begin{aligned} S(\omega, t_0) &= A \sum_{i=1}^M \sum_{\bar{n}'} F_{\bar{n}', \bar{n}_i} B\left(\left[Z^{(i)}(t_0) - Z_{\bar{n}', \bar{n}_i}^\dagger\right] / \hbar + \omega\right) = \\ &= A \sum_{i=1}^M \sum_{\bar{n}'} F_{\bar{n}', \bar{n}_i} \exp\left(-\frac{\tau_p^2}{2\hbar^2} \left[Z^{(i)}(t_0) - Z_{\bar{n}', \bar{n}_i}^\dagger + \hbar\omega\right]^2\right). \end{aligned} \quad (10)$$

Это выражение представляет собой итоговую расчетную формулу для нестационарного спектра поглощения молекулярной системы. Аналогично вычислительной схеме (6), функция сложности алгоритма (10) может быть оценена как $\bar{O}(N' \cdot M)$. Это означает, что в типичном случае расчет спектра поглощения с гауссовым уширением $S(\omega, t_0)$ также потребует около 10^{10} вычислительных операций (для каждого t_0). Вместе с тем на практике схема (10) оказывается менее производительной по сравнению с (6), так как требует интенсивных вычислений экспоненциальной функции. Далее мы рассмотрим процедуры оптимизации алгоритмов (6) и (10), позволяющих существенно повысить эффективность расчета функции $S(\omega, t_0)$.

3. Оптимизация вычислительных схем

Возможности для повышения производительности вычислений по схемам (6) и (10) связаны со структурой этих расчетных выражений. Рассмотрим их более подробно. Как уже отмечалось выше, эволюция спектральных плотностей $S_0(\omega, t_0)$ и $S(\omega, t_0)$ во времени целиком обусловлена движением броуновских квазичастиц, то есть зависимостью $Z^{(i)}(t_0)$, в то время как энергетическая структура самой системы, то есть взаимное расположение уровней различных состояний, остается неизменным. Как следствие, в (6) и (10) от времени зависит лишь аргумент, но не сама функция. Это дает нам возможность переписать формулу (10) в виде

$$S(\omega, t_0) = A \sum_{i=1}^M I_{\bar{n}_i}(Z^{(i)}(t_0) + \hbar\omega), \quad (11)$$

где

$$I_{\bar{n}}(Z) = \sum_{\bar{n}'} F_{\bar{n}', \bar{n}} \exp\left(-\frac{\tau_p^2}{2\hbar^2} [Z - Z_{\bar{n}', \bar{n}}^\dagger]^2\right). \quad (12)$$

Важным в этом результате является то, что зависимости $I_{\bar{n}}(Z)$ могут быть рассчитаны заранее и сохранены в оперативной памяти компьютера в виде индексированных массивов с возможностью быстрой выборки значений для любого Z . Вычисление спектра поглощения $S(\omega, t_0)$ в процессе моделирования, таким образом, будет сведено к

расчету суммы (11) по всему набору квазичастиц. Сложность алгоритма в этом случае можно оценить как $\bar{O}(M)$, что требует $C' = 10^6$ операций на спектр для типичной молекулярной системы.

Аналогичная процедура оптимизации может быть применена и для расчетной схемы (6). Отметим однако, что существенный выигрыш в производительности здесь будет достигнут только в случае, если соответствующая функция $I_{\bar{n}}(Z)$ может быть «сглажена» так, чтобы быть представленной в оперативной памяти ЭВМ с достаточным разрешением по координате Z .

Заключение

Спектральная динамика молекулярных донорно-акцепторных систем, регистрируемая методами фемтосекундной спектроскопии накачки — зондирования, дает подробную информацию о фотоиндуцированных процессах в этих системах. Она, в частности, содержит данные о кинетике сверхбыстрых химических реакций, протекающих вдали от термодинамического равновесия [2; 3]. Эта информация важна как для понимания механизмов фотохимических реакций, так и для разработки молекулярных оптических устройств различного назначения. Однако анализ спектров нестационарного поглощения, как правило, представляет собой сложную проблему. Иногда выход может быть найден в совместном использовании результатов натуральных и численных экспериментов.

В работе затронуты вычислительные аспекты моделирования фотохимических реакций, связанные с расчетом нестационарных спектров поглощения донорно-акцепторных систем. В рамках резонансного приближения получены аналитические выражения для спектральной плотности поглощения зондирующего импульса, взаимодействующего с неравновесной двухуровневой фотохимической системой при участии высокочастотных внутримолекулярных колебаний. Рассмотрены случаи, соответствующие: (а) неуширенному спектру и (б) спектру с гауссовым уширением линий, обусловленным конечной длительностью импульса зондирования.

На основе полученных выражений выработаны численные схемы расчета спектров поглощения, совместимые с рекроссинг-алгоритмами моделирования кинетики химических реакций. Проанализирована вычислительная сложность разработанных схем, даны оценки количества вычислительных операций, требующихся для расчета спектра типичной молекулярной системы. Показано, что производительность вычислений может быть многократно повышена в результате простых процедур оптимизации, основанных на предварительном расчете и сохранении в оперативной памяти компьютера спектральных профилей донорно-акцепторной системы вдоль коллективной энергетической координаты растворителя.

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 13-03-97062, 14-07-97028).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блохинцев, Д. И. Основы квантовой механики / Д. И. Блохинцев. — М. : Наука, 1983. — 664 с.

2. Ломакин, Г. С. Расчет спектральной динамики системы с квадратичным электронно-колебательным взаимодействием / Г. С. Ломакин, А. И. Иванов, В. А. Михайлова // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 1, Математика. Физика. — 2013. — № 2 (19). — С. 85–98.
3. Федун, Р. Г. Влияние энергетических характеристик донорно-акцепторных комплексов на динамику нестационарного поглощения состояния с переносом заряда / Р. Г. Федун, А. И. Иванов // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 1, Математика. Физика. — 2011. — № 2 (15). — С. 110–117.
4. Феськов, С. В. Метод броуновского моделирования в задачах расчета динамики электронного переноса / С. В. Феськов // Вычислительные методы и программирование. — 2009. — № (10). — С. 210–219.
5. Feskov, S. V. Double-Channel Photoionization Followed by Geminate Charge Recombination/Separation / S. V. Feskov, A. I. Burshtein // J. Phys. Chem. A. — 2009. — № 48 (113). — P. 13528–13540.
6. Feskov, S. V. Kinetics of Nonequilibrium Electron Transfer in Photoexcited Ruthenium(II)-Cobalt(III) Complexes / S. V. Feskov, A. I. Ivanov, A. O. Kichigina // J. Phys. Chem. A. — 2011. — № 9 (115). — P. 1462–1471.
7. Ivanov, A. I. Theory of non-thermal electron transfer / A. I. Ivanov, V. V. Potovoi // Chem. Phys. — 1999. — № 2 (247). — P. 245–259.
8. Jortner, J. Intramolecular vibrational excitations accompanying solvent-controlled electron transfer reactions / J. Jortner, M. Bixon // J. Chem. Phys. — 1988. — № 1 (88). — P. 167–170.
9. Marcus, R. A. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer / R. A. Marcus // J. Chem. Phys. — 1956. — № 5 (24). — P. 966–978.
10. Zusman, L. D. Outer-sphere electron transfer in polar solvents / L. D. Zusman // Chem. Phys. — 1980. — № 2 (49). — P. 295–304.
11. Zusman, L. D. The theory of electron transfer reactions in solvents with two characteristic relaxation times / L. D. Zusman // Chem. Phys. — 1988. — № 1 (119). — P. 51–61.

REFERENCES

1. Blokhintsev D.I. *Osnovy kvantovoy mekhaniki* [Quantum mechanics]. Moscow, Nauka Publ., 1983. 664 p.
2. Lomakin G.S., Ivanov A.I., Mikhailova V.A. Raschet spektral'noy dinamiki sistemy s kvadrachnym elektronno-kolebatel'nym vzaimodeystviem [Calculation of spectral dynamics for system with the quadratic electron-vibrational coupling]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 1, Matematika. Fizika* [Journal of Volgograd State University, series 1, Mathematics. Physics], 2013, no. 2 (19), pp. 85–98.
3. Fedunov R.G., Ivanov A.I. Vliyanie energeticheskikh kharakteristik donorno-aktseptornykh kompleksov na dinamiku nestatsionarnogo pogloscheniya sostoyaniya s perenosom zaryada [The influence of the energy parameters of donor-acceptor complexes on transient absorption dynamics of charge transfer state]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 1, Matematika. Fizika* [Journal of Volgograd State University, series 1, Mathematics. Physics], 2011, no. 2 (15), pp. 110–117.
4. Feskov S.V. Metod brounovskogo modelirovaniya v zadachakh rascheta dinamiki elektronnoy perenosa [Brownian simulation method for calculations of electron transfer dynamics]. *Vychislitel'nye metody i programmirovaniye* [Numerical Methods and Programming], 2009, no. (10), pp. 210–219.
5. Feskov S.V., Burshtein A.I. Double-Channel Photoionization Followed by Geminate Charge Recombination/Separation. *J. Phys. Chem. A*, 2009, no. 48 (113), pp. 13528–13540.
6. Feskov S.V., Ivanov A.I., Kichigina A.O. Kinetics of Nonequilibrium Electron Transfer in Photoexcited Ruthenium(II)-Cobalt(III) Complexes. *J. Phys. Chem. A*, 2011, no. 9 (115), pp. 1462–1471.

7. Ivanov A.I., Potovoi V.V. Theory of non-thermal electron transfer. *Chem. Phys.*, 1999, no. 2 (247), pp. 245–259.
8. Jortner J., Bixon M. Intramolecular vibrational excitations accompanying solvent-controlled electron transfer reactions. *J. Chem. Phys.*, 1988, no. 1 (88), pp. 167–170.
9. Marcus R.A. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. *J. Chem. Phys.*, 1956, no. 5 (24), pp. 966–978.
10. Zusman L.D. Outer-sphere electron transfer in polar solvents. *Chem. Phys.*, 1980, no. 2 (49), pp. 295–304.
11. Zusman L.D. The theory of electron transfer reactions in solvents with two characteristic relaxation times. *Chem. Phys.*, 1988, no. 1 (119), pp. 51–61.

ON ALGORITHMS FOR NUMERICAL CALCULATION OF ABSORPTION SPECTRA OF NONEQUILIBRIUM MOLECULAR SYSTEMS

Feskov Serguei Vladimirovich

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

Abstract. This study relates to computational aspects of computer simulations of ultrafast photochemical reactions in donor-acceptor molecular systems, placed in a polar solvent. The emphasis is put on development of algorithms, that can be employed for calculations of transient absorption spectra, detected on the molecular system in the course of photochemical reaction. These algorithms can be used both for the analysis of experimental data, received by means of femtosecond pump-probe spectroscopy, and for the numerical studies on kinetics of ultrafast chemical reactions in nonequilibrium molecular systems.

Within the resonant approximation, analytic expressions for the absorption spectrum of a molecular system interacting with a short laser probe pulse are derived. Two particular cases — without any spectral broadening and with the gaussian line shape — are considered. Computational schemes, compatible with the recrossing algorithms for multistage photochemical reactions simulations, are proposed for each of these cases. Computational complexities of the corresponding schemes are estimated.

It is shown, that the efficiency of calculations can be considerably increased by means of simple optimization procedures. These procedures involve precalculation and storing in RAM the spectral profiles of the donor-acceptor system along the solvent energetic coordinate. The effect of such optimization is estimated for typical molecular systems.

Key words: computer simulations in chemistry, brownian simulations, spectral dynamics, femtosecond pump — probe spectroscopy, nonequilibrium photochemical systems.