

DOI: <http://dx.doi.org/10.15688/jvolsu1.2016.3.8>

УДК 519.6

ББК 22.193

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОГЕРЕНТНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ В ЭЛЕКТРОН-ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСАХ <sup>1</sup>

Сергей Владимирович Феськов

Доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры информационных систем и компьютерного моделирования,  
Волгоградский государственный университет  
serguei.feskov@volsu.ru, infomod@volsu.ru  
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

**Аннотация.** В работе рассмотрена простая двухуровневая модель электрон-донорно-акцепторного комплекса, взаимодействующего с коротким импульсом лазерного излучения в приближении слабого поля. В рамках теории возмущений по величине оптической связи получено аналитическое выражение для вероятности обнаружить частицу на терме возбужденного электронного состояния к моменту времени  $t$ . Полученное выражение может быть использовано для численного моделирования процессов оптической накачки донорно-акцепторных молекулярных систем в рамках метода броуновского моделирования. Показано, что предложенная модель в области своей применимости корректно описывает зависимость квантового выхода фотовозбуждения двухуровневой системы от разности между несущей частотой импульса накачки и собственной частотой квантовых переходов в двухуровневой системе.

**Ключевые слова:** вычислительная химия, оптическая накачка, фотохимические реакции, донорно-акцепторные комплексы, когерентные электронные переходы, броуновское моделирование.

### Введение

Сверхбыстрые фотопроцессы, связанные с внутри- и межмолекулярным переносом заряда, во многих системах протекают на субпикосекундных временах, сравнимых с длительностью импульса накачки. Одним из наиболее известных примеров сверхбыстрой фотохимической реакции является рекомбинация зарядов в донорно-акцепторных комплексах (ДАК) – молекулярных системах, в которых донорный ( $D$ ) и акцепторный ( $A$ ) фрагменты, соответственно, отдают и принимают электрон при возбуждении полосы с переносом заряда. Среди наиболее полно исследованных ДАК можно выделить комплексы, состоящие из гексаметилбензола, пентаметилбензола, изодурена и триметоксибензола в качестве доноров и тетрацианэтилена в качестве акцептора электрона [5].

Известно, что кинетика обратного электронного переноса в ДАК  $[D^+ A^-] \rightarrow [DA]$  во многом зависит от скорости доставки неравновесного волнового пакета в область пересечения адиабатических электронных термов основного и возбужденного состояний [2; 7; 9]. В свою

очередь, динамика движения волнового пакета в возбужденном (ионном) состоянии  $[D^+ A^-]$  определяется характером релаксации растворителя в окрестности молекул донора и акцептора. Для описания влияния среды часто используют модель Дебая, которая сводит динамические свойства растворителя к единственному параметру – времени продольной диэлектрической релаксации  $\tau_L$ . Вместе с тем большинство реальных полярных растворителей характеризуется не одним, а несколькими (чаще двумя-тремя) временами релаксации [6; 8]. Учет сложной многомодовой динамики релаксации среды возможен в рамках обобщенной стохастической модели (ОСМ), которая рассматривает движение волновых пакетов в пространстве нескольких поляризационных координат реакции, каждая из которых связана с соответствующей релаксационной модой растворителя [11].

Недостатком используемого в настоящее время подхода к моделированию фотохимических реакций на основе ОСМ является предположение о том, что формирование волнового пакета в состоянии  $[D^+ A^-]$  при фотовозбуждении происходит на столь коротких временах, что релаксационные моды растворителя и реагентов во время действия оптического импульса могут считаться «замороженными» (см., например, [2; 9]). Данное предположение не справедливо в ситуациях, когда речь идет о неравновесных электронных переходах с участием колебательно-возбужденных состояний продуктов. Скорость фотореакции в этом случае может быть сравнима или даже превышать скорость релаксации отдельных мод растворителя, а время действия импульса накачки – превышать характерное время рекомбинации зарядов.

Целью данного исследования является разработка алгоритмов численного моделирования процессов когерентного оптического возбуждения ДАК в рамках метода броуновского моделирования [4]. Предлагаемые алгоритмы опираются на расчет случайных траекторий движения частиц на поверхностях свободной энергии электронно-колебательных состояний ДАК и учет оптических переходов путем генерации электронных «прыжков» с терма основного состояния на терм возбужденного состояния при взаимодействии с лазерным импульсом. Данные подходы расширяют область применимости численного метода, описанного ранее в работе [3] и не учитывающего спектральные свойства импульса накачки.

### 1. Динамика возбуждения ДАК в приближении слабых полей

Процесс заселения ионного состояния ДАК при взаимодействии с лазерным импульсом рассмотрим в рамках двухуровневого приближения, включающего только основное и возбужденное электронные состояния комплекса. Из рассмотрения, таким образом, исключены не только высшие электронные состояния системы, но и внутри- и межмолекулярные колебательные степени свободы. Известно, что высокочастотные колебательные моды принимают активное участие в процессах фотовозбуждения и способны оказать влияние на динамику накачки. Применимость двухуровневого приближения здесь обосновывается линейностью отклика молекулярной системы на оптическое воздействие при небольших интенсивностях электромагнитных полей. Расчет динамики квантовых переходов из основного состояния в несколько возбужденных электронно-колебательных состояний в этой ситуации сводится к учету парных взаимодействий в рамках двухуровневой модели.

В представлении базисных функций  $|\varphi_1\rangle = (1, 0)^T$  (основное состояние ДАК) и  $|\varphi_2\rangle = (0, 1)^T$  (возбужденное состояние) гамильтониан  $\hat{H}$  запишем в форме

$$\hat{H}(t) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} -\omega_0 & \Omega(t) \\ \Omega^*(t) & \omega_0 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где  $\omega_0$  – частота Бора для квантового перехода  $|\varphi_1\rangle \rightarrow |\varphi_2\rangle$  ( $\hbar\omega_0 = E_2 - E_1$ );  $\Omega(t) = \Omega F(t) e^{+i\omega t} = \Omega F(t) (\cos \omega t + i \sin \omega t)$  – недиагональный матричный элемент связи состояний;  $\omega$  – несущая частота импульса фотовозбуждения;  $\Omega$  – частота Раби;  $F(t)$  – огибающая лазерного импульса. Используя известные выражения для матриц Паули  $\hat{\sigma}_i$  ( $i = x, y, z$ )

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

перепишем (1) в виде

$$\hat{H}(t) = -\frac{\hbar\omega_0}{2}\hat{\sigma}_z + \frac{\hbar\Omega}{2}\hat{\sigma}_x F(t) \cos \omega t - \frac{\hbar\Omega}{2}\hat{\sigma}_y F(t) \sin \omega t. \quad (2)$$

Для определенности далее предположим, что лазерный импульс имеет гауссову форму с центром в точке  $t_0$  и длительностью  $\tau_e$

$$F(t) = \exp\left(-\frac{(t-t_0)^2}{2\tau_e^2}\right). \quad (3)$$

Решение уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(t) \quad (4)$$

для произвольной волновой функции  $\Psi(t)$  будем искать в виде

$$\Psi(t) = a_1(t)e^{+i\omega_0 t/2}|\varphi_1\rangle + a_2(t)e^{-i\omega_0 t/2}|\varphi_2\rangle. \quad (5)$$

Подставляя (6) в (5), получим систему уравнений относительно неизвестных функций  $a_1(t)$  и  $a_2(t)$

$$\begin{cases} \dot{a}_1(t) = -\frac{i}{2}\Omega(t)e^{-i\omega_0 t}a_2(t) = -\frac{i\Omega}{2}F(t)e^{+i(\omega-\omega_0)t}a_2(t), \\ \dot{a}_2(t) = -\frac{i}{2}\Omega^*(t)e^{+i\omega_0 t}a_1(t) = -\frac{i\Omega}{2}F(t)e^{-i(\omega-\omega_0)t}a_1(t). \end{cases} \quad (6)$$

Пусть в начальный момент времени ( $t \rightarrow -\infty$ ) система находится в состоянии  $|\varphi_1\rangle$ . Тогда при невысоких интенсивностях накачки (в слабых электромагнитных полях)  $a_1(t) \approx 1$ , и из второго уравнения системы (6) получаем

$$a_2(t) = -\frac{i}{2} \int_{-\infty}^t \Omega^*(t') \exp(+i\omega_0 t') dt' = -\frac{i\Omega}{2} \int_{-\infty}^t F(t') \exp(+i(\omega_0 - \omega)t') dt'.$$

Вероятность обнаружить частицу в возбужденном состоянии равна

$$P_2(t) = |a_2(t)|^2 = \frac{\Omega^2}{4} \left| \int_{-\infty}^t F(t') \exp(+i(\omega_0 - \omega)t') dt' \right|^2. \quad (7)$$

Рассчитаем значение интеграла в этом выражении, учитывая явный вид функции  $F(t)$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^t F(t') \exp(+i(\omega_0 - \omega)t') dt' &= \int_{-\infty}^t \exp\left(-\frac{(t'-t_0)^2}{2\tau_e^2} + i(\omega_0 - \omega)t'\right) dt' = \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{2}}\tau_e \exp\left(-\frac{\Delta\omega^2\tau_e^2}{2} - i\Delta\omega t_0\right) \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{t-t_0}{\sqrt{2}\tau_e} + \frac{i\Delta\omega\tau_e}{\sqrt{2}}\right)\right), \end{aligned}$$

где  $\operatorname{erf}(x)$  – функция ошибок (интеграл вероятности)

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt.$$

Для вероятности перехода в возбужденное состояние  $P_2(t)$  получаем

$$P_2(t) = \frac{\Omega^2 \tau_e^2}{4} \frac{\pi}{2} \left| \exp\left(-\frac{\Delta\omega^2 \tau_e^2}{2} - i\Delta\omega t_0\right) \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{t-t_0}{\sqrt{2}\tau_e} + \frac{i\Delta\omega\tau_e}{\sqrt{2}}\right)\right) \right|^2. \quad (8)$$

Преобразуем далее полученное выражение к виду, удобному для вычислений. Воспользуемся известным выражением для функции Фаддеевой  $w(z)$  комплексного аргумента  $z$  [1]

$$w(z) = \exp(-z^2)(1 - \operatorname{erf}(-iz)). \quad (9)$$

Тогда функция ошибок от комплексного аргумента может быть рассчитана как

$$\operatorname{erf}(z) = 1 - \exp(-z^2)w(iz).$$

Используя обозначение  $z = \frac{t-t_0}{\sqrt{2}\tau_e} + \frac{i}{\sqrt{2}}\Delta\omega\tau_e$ , для вероятности  $P_2(t)$  находим

$$P_2(t) = \frac{\pi\Omega^2\tau_e^2}{8} \left| \exp\left(-\frac{\Delta\omega^2\tau_e^2}{2} - i\Delta\omega t_0\right) \left(2 - \exp(-z^2)w(iz)\right) \right|^2. \quad (10)$$

Полученное выражение может быть использовано для численного моделирования процессов оптической накачки ДАК в рамках метода броуновских траекторий [4]. Генерация случайных переходов частиц из основного в возбужденное состояние в этом случае должна быть реализована на основе расчета вероятности  $P(t, \Delta t)$  перехода частицы с нижнего на верхний электронный терм в течение шага по времени  $\Delta t$

$$P(t, \Delta t) = P_2(t + \Delta t) - P_2(t).$$

Отметим, что расчет значения функции Фаддеевой  $w(z)$  в выражении (10) может быть проведен на основе алгоритма 916 [10] или с использованием известных библиотек специальных функций.

## 2. Кинетика и квантовый выход фотовозбуждения

Рассмотрим далее результаты численного расчета кинетики заселения верхнего электронного состояния системы на основе выражения (10) в случае резонансной накачки  $\Delta\omega = 0$  (левая панель на рис. 1) и нерезонансной накачки  $\Delta\omega \neq 0$  (правая панель на рис. 1). Центр импульса фотовозбуждения в данном случае совпадает с началом координат,  $t_0 = 0$ . На рисунке 1 изображены нормированные кинетические кривые, рассчитанные по формуле  $E_2(t) = 2P_2(t)/(\pi\Omega^2\tau_e^2)$ .

Графики  $E_2(t)$  на левой панели рисунка 1 демонстрируют кинетику населенности состояния  $|\varphi_2\rangle$  при различных значениях  $\tau_e$ . Особенностью этих кривых может считаться видимая «задержка» в динамике заселения верхнего уровня по отношению к импульсу накачки. Данный результат является следствием когерентности электронных переходов в системе. Из соотношения (8) легко показать, что в резонансном случае ( $\Delta\omega = 0$ ) населенность  $P_2$  в центре импульса (при  $t = t_0$ ) достигает значения одной четверти от максимального значения  $P_2$  (при  $t \rightarrow +\infty$ ).

Графики зависимости  $E_2(t)$  на правой панели рисунка 1 показывают влияние разности частот  $\Delta\omega$  на кинетику заселения верхнего электронного состояния. Рост значения  $\Delta\omega$  предсказуемо ведет к падению скорости квантовых переходов и уменьшению квантового выхода возбуж-

денного состояния системы. Интересной особенностью изображенных на рисунке 1 кривых является депопуляция верхнего электронного уровня при больших  $\Delta\omega$ , хорошо различимая на временах, когда действие импульса ослабевает.

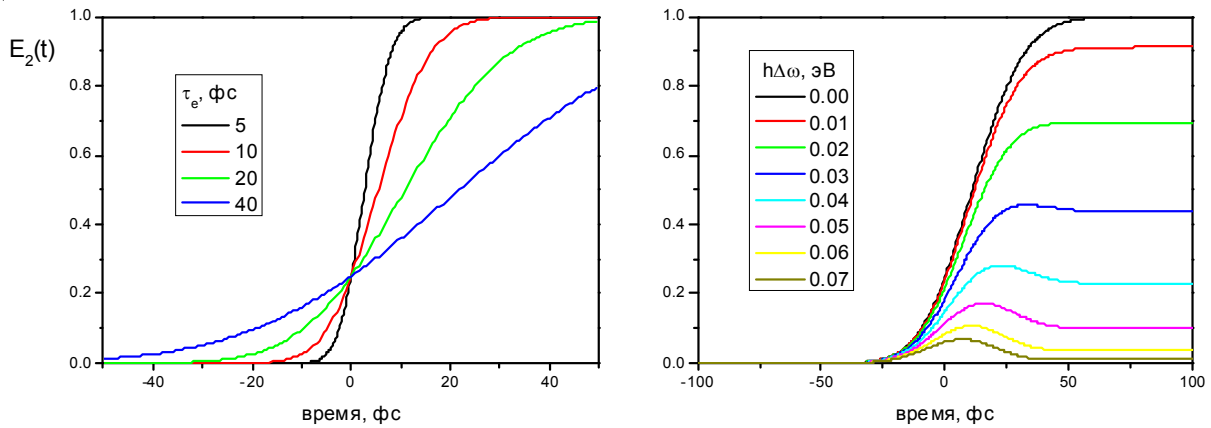


Рис. 1. Кинетика населенности  $E_2(t)$  состояния  $|\varphi_2\rangle$  двухуровневой системы.

Левая панель:  $E_2(t)$  при резонансной накачке  $\Delta\omega = 0$  и различных значениях длительности лазерного импульса  $\tau_e$  (указаны на рисунке). Правая панель: то же самое, но при отклонении от резонанса  $\Delta\omega \neq 0$  и фиксированной длительности импульса,  $\tau_e = 20$  фс

На рисунке 2 показаны графики зависимости квантового выхода  $Y_2$  фотовозбуждения от величины  $\hbar\Delta\omega$  при нескольких значениях длительности импульса  $\tau_e$  (указаны на рисунке). Величина  $Y_2$  здесь рассчитана как населенность возбужденного состояния системы на временах, когда действие импульса завершено,  $Y_2 = E_2(+\infty)$ . Аналогично результатам на рисунке 1, кривые на рисунке 2 демонстрируют уменьшение эффективности фотовозбуждения в ситуации, когда разность между центральной частотой импульса накачки и боровской частотой перехода  $|\varphi_1\rangle \rightarrow |\varphi_2\rangle$  возрастает.

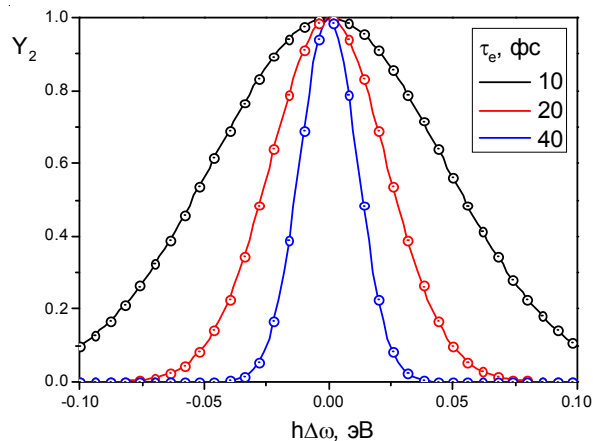


Рис. 2. Квантовый выход возбужденного состояния  $Y_2 = E_2(\infty)$  как функция  $\hbar\Delta\omega$  (линии) и спектральная плотность энергии импульса накачки (точки)

Данный результат может быть объяснен спектральным составом импульса возбуждения. Действительно, из выражения (8) при  $t \rightarrow +\infty$  легко найти

$$Y_2 = \frac{2}{\pi\Omega^2\tau_e^2} P_2(+\infty) = \exp(-\Delta\omega^2\tau_e^2). \quad (11)$$

Это выражение совпадает со спектральной плотностью энергии гауссова импульса с огибающей (3).

Последний результат показывает, что предложенная модель дает корректное количественное описание эффективности когерентных электронных переходов под действием лазерного импульса невысокой интенсивности. Этот результат также гарантирует совпадение профиля распределения частиц в возбужденном состоянии ДАК вдоль координат растворителя с аналогичным выражением, полученным в работе [9].

### Заключение

Полученное в работе аналитическое выражение для вероятности перехода квазичастицы из основного в электронно-возбужденное состояние под действием короткого лазерного импульса невысокой интенсивности может быть использовано для численного моделирования процессов оптической накачки ДАК в рамках метода случайных траекторий. Предложенный алгоритм достаточно универсален для того, чтобы применять его в моделях, включающих одну или несколько классических поляризационных координат растворителя, а также одну или несколько высокочастотных квантовых колебательных мод. Основными преимуществами предложенного подхода являются, с одной стороны, учет когерентности электронных переходов, с другой – высокая производительность расчетов по отношению к прямому численному решению нестационарного уравнения Шредингера.

### ПРИМЕЧАНИЕ

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-07-01265 и 16-47-340366).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамовиц, М. Справочник по специальным функциям / М. Абрамовиц, И. Стиган. – М.: Наука, 1979. – 832 с.
2. Иванов, А. И. Ускорение рекомбинации фотовозбужденных донорно-акцепторных комплексов высокочастотной колебательной модой / А. И. Иванов, В. Н. Ионкин, С. В. Феськов // Журнал физической химии. – 2008. – № 2 (82). – С. 1–7.
3. Феськов, С. В. Компьютерное моделирование процессов фотовозбуждения донорно-акцепторных комплексов / С. В. Феськов, С. Н. Осипова // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 1, Математика. Физика. – 2014. – № 5. – С. 62–72.
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. Effect of the excitation wavelength on the ultrafast charge recombination dynamics of donor-acceptor complexes in polar solvents / O. Nicolet, N. Banerji, S. Pages, E. Vauthey // J. Phys. Chem. A. – 2005. – № 109. – P. 8236–8245.
6. Femtosecond solvation dynamics of water / R. Jimenez, G. R. Fleming, P. V. Kumar, M. Maroncelli // Nature. – 1994. – № 369. – P. 471–473.
7. Feskov, S. Kinetics of non-thermal electron transfer controlled by the dynamical solvent effect / S. Feskov, V. Gladkikh, A. I. Burshtein // Chem. Phys. Lett. – 2008. – № 458. – P. 71–75.
8. Reid, P. J. Dynamic solvent effect on betaine-30 electron-transfer kinetics in alcohols / P. J. Reid, P. F. Barbara // J. Phys. Chem. – 1995. – № 99. – P. 3554–3565.
9. Solvent and spectral effects in the ultrafast charge recombination dynamics of excited donor-acceptor complexes / S. V. Feskov, V. N. Ionkin, A. I. Ivanov, H. Hagemann, E. Vauthey // J. Phys. Chem. A. – 2008. – № 112. – P. 594–601.
10. Zaghoul, M. R. Algorithm 916: Computing the Faddeyeva and Voigt Functions / M. R. Zaghoul, A. N. Ali // ACM Trans. Math. Soft. – 2011. – Vol. 38, № 2. – С. 1–22.

11. Zusman, L. D. The theory of electron transfer reactions in solvents with two characteristic relaxation times // L. D. Zusman // Chem. Phys. – 1988. – Vol. 119. – P. 51–61.

## REFERENCES

1. Abramovits M., Stigan I. *Spravochnik po spetsialnym funktsiyam* [Handbook of Special Functions]. Moscow, Nauka Publ., 1979. 832 p.
2. Ivanov A.I., Ionkin V.N., Feskov S.V. Uskorenie rekombinatsii fotovozbuzhdennykh donorno-aktseptornykh kompleksov vysokochastotnoy kolebatelnoy modoy [Acceleration of the Recombination of Photoexcited Donor–Acceptor Complexes With a High-Frequency Vibrational Mode]. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2008, no. 2 (82), pp. 1–7.
3. Feskov S.V., Osipova S.N. Kompyuternoe modelirovanie protsessov fotovozbuzhdeniya donorno-aktseptornykh kompleksov [Computer Simulation of Photoexcitation Processes in Donor-Acceptor Complexes]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 1, Matematika. Fizika* [Science Journal of Volgograd State University. Mathematics. Physics], 2014, no. 5, pp. 62–72.
4. Feskov S.V. Metod brounovskogo modelirovaniya v zadachakh rascheta dinamiki elektronogo perenosa [Brownian Simulation Method for Calculations of Electron Transfer Dynamics]. *Vychislitelnye metody i programmirovaniye*, 2009, vol. 10, pp. 210–219.
5. Nicolet O., Banerji N., Pages S., Vauthey E. Effect of the Excitation Wavelength on the Ultrafast Charge Recombination Dynamics of Donor-Acceptor Complexes in Polar Solvents. *J. Phys. Chem. A.*, 2005, no. 109, pp. 8236–8245.
6. Jimenez R., Fleming G.R., Kumar P.V., Maroncelli M. Femtosecond Solvation Dynamics of Water. *Nature*, 1994, vol. 369, pp. 471–473.
7. Feskov S., Gladkikh V., Burshtein A.I. Kinetics of Non-Thermal Electron Transfer Controlled by the Dynamical Solvent Effect. *Chem. Phys. Lett.*, 2008, vol. 458, pp. 71–75.
8. Reid P.J., Barbara P.F. Dynamic Solvent Effect on Betaine-30 Electron-Transfer Kinetics in Alcohols. *J. Phys. Chem.*, 1995, vol. 99, pp. 3554–3565.
9. Feskov S.V., Ionkin V.N., Ivanov A.I., Hagemann H., Vauthey E. Solvent and Spectral Effects in the Ultrafast Charge Recombination Dynamics of Excited Donor-Acceptor Complexes. *J. Phys. Chem. A.*, 2008, no. 112, pp. 594–601.
10. Zaghoul M.R., Ali A.N. Algorithm 916: Computing the Faddeyeva and Voigt Functions. *ACM Trans. Math. Soft.*, 2011, vol. 38, no. 2, pp. 1–22.
11. Zusman L.D. The Theory of Electron Transfer Reactions in Solvents With Two Characteristic Relaxation Times. *Chem. Phys.*, 1988, vol. 119, pp. 51–61.

## NUMERICAL SIMULATION OF COHERENT OPTICAL TRANSITIONS IN ELECTRON-DONOR-ACCEPTOR COMPLEXES

**Sergey Vladimirovich Feskov**

Doctor of Physical and Mathematical Sciences,  
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.** Ultrafast photochemical processes, involving intramolecular and intermolecular charge transfer in polar solvents, often proceed on subpicosecond timescales comparable with duration of the pump pulse. One of the well-known examples is ultrafast (up to 0.1 ps) charge recombination (CR) in photoexcited electron donor-acceptor complexes (DACs). In these molecular systems, donor and acceptor compounds of the DAC emit and receive electron, respectively, upon optical excitation of the charge transfer band. Among the most intensively studied DACs are the complexes with hexamethylbenzene, pentamethylbenzene, isodurene and trimethoxybenzene acting as electron donors, and tetracyanoethylene – as electron acceptor [5].

Kinetics of the back electron transfer in DACs is known to depend on the time of delivery of the nonequilibrium wavepacket to the ground and excited states term crossings region. In its turn, dynamics of the wavepacket motion on the excited state free energy surface (FES) is determined by character of solvent relaxation in vicinity of the donor and acceptor, and may proceed with several relaxation timescales ranging from hundreds of femtoseconds to tens of picoseconds. Influence of complex multimode dynamics of solvent relaxation on ultrafast CR processes can be taken into account properly within the general stochastic model of electron transfer in polar medium [9]. This model considers motion of nonequilibrium wavepackets on the excited state FES of the DAC in terms of several reaction coordinates coupled to the corresponding solvent relaxation modes.

The drawback of the common approach to numerical simulation of photochemical reaction within the general model is a supposition on instantaneous optical pumping of the DAC. Within this approximation, solvent modes and intramolecular vibrational degrees of freedom are treated as “frozen” during the pump [2; 9]. This is not, however, always true, especially in nonequilibrium reactions with participation of the vibrationally excited states of the products. The rate of such reactions can be comparable or even exceed the rate of solvent relaxation, while duration of the laser pulse can exceed the characteristic time of CR.

The aim of this study is the development of numerical algorithms for computer simulation of coherent optical excitation processes in DACs within the Brownian simulation technique [4]. The proposed algorithms are based on propagation of trajectories of quasiparticle on the corresponding FES with generation of random “hops” from the ground to excited state FES as a result of interaction with the laser pulse. Our new approach extends the area of applicability for the numerical method described earlier in [3] with account for spectral properties of the pulse.

In this study we obtained analytic expression for the probability of quantum transition of quasiparticle from the ground to the excited state within a simple two-level/weak-coupling model. This expression can be used for calculation of surface-hop criteria. The proposed algorithm is universal enough to be applicable for different models, involving one or more classical solvent modes, and one or more high-frequency quantum vibrational modes. The main advantages of the approach are, on the one hand, account for the coherent quantum dynamics, and on the other hand – high performance of computations with respect to direct numerical solution of the Schroedinger equation.

**Key words:** computational chemistry, optical pumping, photochemical reactions, donor-acceptor complexes, coherent electronic transitions, Brownian simulations.