Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. В. Ерёмин, И. О. Глебов, Скорость потери энергии и когерентности в одномерной колебательной системе, взаимодействующей с термостатом, *ТМФ*, 2007, том 153, номер 1, 130–144

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf6126>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением <http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.237.206.68

26 апреля 2023 г., 18:21:28

© 2007 г.

В. В. Еремин*, И. О. Глебов*

СКОРОСТЬ ПОТЕРИ ЭНЕРГИИ И КОГЕРЕНТНОСТИ В ОДНОМЕРНОЙ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩЕЙ С ТЕРМОСТАТОМ

Рассмотрена задача о динамике гауссова волнового пакета в одномерном гармоническом осцилляторе, взаимодействующем с термостатом. Эта задача возникает во многих химических и биохимических приложениях, связанных с динамикой химических реакций. Взаимодействие осциллятора с термостатом учитывалось в рамках теории Редфилда. Получены замкнутые выражения для элементов тензора Редфилда, что позволило найти в явном виде зависимость средней колебательной энергии от времени. Показано, что скорость потери энергии не зависит от температуры, одинакова для всех волновых пакетов и определяется только спектральной функцией термостата. Степень когерентности колебательного движения определена как след проекции матрицы плотности на когерентно движущийся волновой пакет. Найдено явное выражение для начальной скорости потери когерентности: эта величина зависит от ширины волнового пакета и прямо пропорциональна интенсивности взаимодействия с термостатом. Наименьшая скорость потери когерентности наблюдается у “когерентного” гауссова волнового пакета, ширина которого соответствует частоте осциллятора. Рассчитано предельное значение степени когерентности при больших временах и показано, что оно не зависит от структурных характеристик термостата, а определяется только параметрами волнового пакета и температурой. При низких температурах возможно сохранение остаточной когерентности.

Ключевые слова: квантовая диссипация, теория Редфилда, матрица плотности, гармонический осциллятор, степень когерентности, волновой пакет.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы интерес исследователей, занимающихся изучением сверхбыстрых процессов в фемтосекундном диапазоне, заметно сместился в сторону элементарных биохимических реакций, протекающих под действием света. В основе многих биологических процессов лежат изменения, происходящие в структуре белков

*Московский государственный университет, Москва, Россия.
E-mail: vadim@educ.chem.msu.ru; glebov_io@mail.ru

или нуклеиновых кислот за время порядка сотен фемтосекунд [1]–[4]. К таким процессам относятся в первую очередь элементарные стадии переноса энергии при фотосинтезе, перенос электрона в белках и нуклеиновых кислотах, реакции фотоизомеризации в белковых комплексах. Строение биологических систем оптимизировано для выполнения их функций, поэтому элементарные реакции в них протекают быстрее и с более высоким выходом, чем аналогичные реакции в растворах.

Высокая эффективность биологических систем связана со сложностью их организации. Несмотря на то что для особо быстрых процессов (менее 1 пс) обычно бывает возможным выделить одну координату реакции, что сильно упрощает теоретическое рассмотрение, в общем случае при рассмотрении динамики приходится учитывать влияние белкового окружения, которое выражается в диссипации колебательной энергии системы и, в конечном счете, релаксации к равновесному состоянию. В биологических системах диссипация энергии может играть положительную роль: например, при поглощении энергии фотосинтетическим антенным комплексом диссипация не допускает “перегрева” и разрушения антенны [5].

В ряде теоретических работ проводился численный анализ колебательной динамики в многоуровневых системах с диссипацией [6]–[8]. Так, на примере модельных систем изучено влияние параметров электронных состояний и белкового окружения (термостата) на динамику электронных переходов. Для реальных систем, например реакционного центра фотосинтеза у некоторых бактерий, численное решение уравнений квантовой теории диссипации в сочетании с экспериментальными данными по временным спектрам поглощения и вынужденного излучения позволяет определить параметры электронных состояний, участвующих в биохимических реакциях (переноса электрона или изомеризации) [9].

В данной работе мы предлагаем более простую – одноуровневую – модель для аналитического исследования процесса диссипации колебательной энергии в сверхбыстрых биохимических реакциях. Мы изучим влияние параметров термостата (включая температуру) и исходного возбуждения (волнового пакета) на скорость потери энергии и когерентности колебательного движения.

2. МОДЕЛЬ

Рассматривается движение колебательного волнового пакета, сформированного сверхкоротким лазерным импульсом, в изолированном электронном состоянии, взаимодействующем с тепловым окружением (термостатом). Колебания ядер в этом электронном состоянии описываются потенциалом одномерного гармонического осциллятора.

Полный гамильтониан выражается как сумма гамильтонианов колебательной системы (S), термостата (B) и взаимодействия между ними (SB):

$$\mathbf{H} = H_S + H_B + H_{SB}. \quad (1)$$

Влияние системы на термостат считаем пренебрежимо малым, поэтому гамильтониан термостата далее не учитывается. Гамильтониан одномерного гармонического осциллятора с частотой ω описывается выражением (здесь и далее принимаем $\hbar = 1$,

$m = 1)$

$$H_S = \omega \left(b^+ b + \frac{1}{2} \right), \quad (2)$$

где b^+ и b – операторы рождения и уничтожения, соответственно.

В простейшем приближении гамильтониан взаимодействия линейно зависит от координат термостата [6]:

$$H_{SB} = \sum_q g_q (b^+ a_q + b a_q^+), \quad (3)$$

где a_q^+ , a_q – операторы рождения и уничтожения, соответствующие термостату, g_q – весовые коэффициенты, которые определяют спектральную функцию термостата:

$$J(\omega) = 2\pi \sum_q g_q^2 \delta(\omega - \omega_q). \quad (4)$$

Суммирование в выражении (3) производится по всем колебаниям термостата. Весовые коэффициенты в функции (4) зависят от приведенной массы для данного колебания, частоты и коэффициента затухания (см. монографию [10], с. 23):

$$g_q = \frac{c_q}{2(m_q \omega_q)^{1/2}}. \quad (5)$$

В случае термостата, содержащего большое число колебательных мод, суммирование в формуле (4) можно заменить интегрированием. В марковском пределе, когда коэффициент затухания не зависит от частоты, $c_q = \text{const}$, спектральная функция является линейной, что, однако, дает неправильную асимптотику при $\omega \rightarrow \infty$. По этой причине вводится обрезающий экспоненциальный множитель [10]:

$$J(\omega) = \eta \omega e^{-\omega/\omega_c}, \quad (6)$$

где η – амплитуда взаимодействия, ω_c – предельная частота термостата. Для систем с достаточно сильным взаимодействием между системой и термостатом (которое, однако, не нарушает применимости теории Редфилда) колебательная динамика слабо зависит от конкретного вида спектральной функции [6]–[8]. Явный вид функции $J(\omega)$ используется только при расчете степени когерентности в разделе 4.

В качестве начальной волновой функции выбираем гауссов волновой пакет с полушириной σ , центр которого сдвинут на величину R относительно минимума квадратичного потенциала:

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi\sigma}} e^{-(x-R)^2/(2\sigma)}. \quad (7)$$

Основные управляющие параметры в этой модели можно разбить на три категории: температура как тепловая характеристика термостата; структурные параметры термостата: амплитуда взаимодействия с системой η и эффективная частота ω_c ; параметры начального состояния: положение R и пространственная ширина σ .

3. УРАВНЕНИЯ РЕДФИЛДА

Для описания динамики, имеющей первоначально когерентный характер и со временем приходящей к равновесному распределению, применима квантовая теория диссипации (теория Редфилда) [11]. Основные приближения данной теории таковы.

1. Влияние системы на термостат пренебрежимо мало, поэтому матрица плотности последнего соответствует равновесному тепловому распределению:

$$\begin{aligned}\rho(t) &= \rho_S(t)\rho_B(0), \\ \rho_B(0) &= \frac{e^{-\beta H_B}}{Z},\end{aligned}\tag{8}$$

где $\rho_S = \text{tr}_B(\rho)$ и ρ_B – матрицы плотности системы и термостата (матрица ρ_S называется редуцированной матрицей плотности (РМП) и далее для простоты будет обозначаться как ρ), $\beta = 1/(kT)$ – обратная температура, Z – сумма по состояниям термостата.

2. Справедливо марковское приближение, согласно которому взаимодействие с термостатом уничтожает информацию о прошлых состояниях системы, поэтому временная производная РМП зависит только от текущего значения этой функции [12].

Основным результатом теории Редфилда является система дифференциальных уравнений для матричных элементов РМП системы:

$$\frac{d}{dt}\rho_{\mu\nu}(t) = -i\omega_{\mu\nu}\rho_{\mu\nu}(t) + \sum_{\kappa\lambda} R_{\mu\nu\kappa\lambda}\rho_{\kappa\lambda}(t),\tag{9}$$

где $\omega_{\mu\nu} = (E_\mu - E_\nu)$ – частота перехода между уровнями μ и ν , $R_{\mu\nu\kappa\lambda}$ – элементы тензора релаксации (тензора Редфилда) (см. ниже), которые определяются гамильтонианами H_S и H_{SB} . Первое слагаемое в правой части выражения (9) описывает эволюцию изолированной системы, а второе характеризует ее взаимодействие с окружением.

Динамические характеристики системы можно определить, решая уравнения движения для РМП. Начальное условие состоит в том, что исходная РМП представляет собой проектор на волновой пакет (7):

$$\rho(0) = |\Psi(x, 0)\rangle\langle\Psi(x, 0)|.\tag{10}$$

В базисе собственных функций $\Psi_n(x)$ оператора (2) исходный волновой пакет имеет вид

$$\Psi(x, 0) = \sum_k c_k \Psi_k(x),\tag{11}$$

где c_k – весовые коэффициенты, описывающие вклад отдельных состояний в волновой пакет, а РМП выглядит следующим образом:

$$\rho(0) = \sum_{j,k} c_j c_k^* |\Psi_j\rangle\langle\Psi_k|.\tag{12}$$

Для гамильтониана взаимодействия (3) тензор Редфилда может быть рассчитан в явном виде: он имеет только три вида ненулевых элементов (см. приложение А):

$$R_{j,k,j+1,k+1} = \Gamma_{j+1,j,k,k+1}^+ + \Gamma_{j+1,j,k,k+1}^- = J(\omega)(1 + n(\omega))\sqrt{(j+1)(k+1)},$$

$$R_{j,k,j-1,k-1} = \Gamma_{j-1,j,k,k-1}^+ + \Gamma_{j-1,j,k,k-1}^- = J(\omega)n(\omega)\sqrt{jk}, \quad (13)$$

$$R_{j,k,j,k} = -J(\omega) \left[\left(n(\omega) + \frac{1}{2} \right) (j+k) + n(\omega) \right],$$

где $n(\omega)$ – среднее равновесное колебательное квантовое число при температуре T :

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\omega/(kT)} - 1}. \quad (14)$$

Используя аналитический вид элементов тензора R , можно определить некоторые временные характеристики системы в явном виде. Средняя колебательная энергия выражается через элементы матрицы плотности следующим образом:

$$E(t) = \sum_k E_k \rho_{kk}(t) = \sum_k \omega \left(k + \frac{1}{2} \right) \rho_{kk}(t). \quad (15)$$

Подставив выражения (9) и (13) в формулу (15), найдем дифференциальное уравнение для зависимости энергии от времени (см. приложение Б):

$$\frac{d}{dt} E(t) = \sum_k \omega \left(k + \frac{1}{2} \right) \frac{d}{dt} \rho_{kk}(t) = J(\omega) [E_{\text{равн}} - E(t)], \quad (16)$$

где равновесное значение колебательной энергии равно

$$E_{\text{равн}} = \omega \left(n(\omega) + \frac{1}{2} \right). \quad (17)$$

Уравнение (16) имеет точное экспоненциально затухающее решение

$$E(t) = E_{\text{равн}} + (E_0 - E_{\text{равн}}) e^{-J(\omega)t}. \quad (18)$$

Константа скорости затухания энергии одна и та же для всех волновых пакетов: она не зависит от начального состояния и температуры, а определяется только значением спектральной функции термостата $J(\omega)$ при частоте, равной частоте осциллятора, характеризующего электронное состояние. При $t \rightarrow \infty$ энергия стремится к равновесному значению $E_{\text{равн}}$, которое уже зависит от температуры.

Найдем другие равновесные характеристики системы, а именно предельные значения элементов РМП при $t \rightarrow \infty$. Уравнение (9) для РМП с учетом формул (13) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho_{jk}(t) = & -(P_{jk} + i\omega_{jk}) \rho_{jk}(t) + J(\omega)n(\omega)\sqrt{jk} \left[\rho_{j-1,k-1}(t) - \frac{1+n(\omega)}{n(\omega)} \rho_{jk}(t) \right] - \\ & - J(\omega)n(\omega)\sqrt{(j+1)(k+1)} \left[\rho_{jk}(t) - \frac{1+n(\omega)}{n(\omega)} \rho_{j+1,k+1}(t) \right], \end{aligned} \quad (19)$$

где

$$P_{jk} = \frac{1}{2} J(\omega) \left[n(\omega)(j+k+2 - 2\sqrt{(j+1)(k+1)}) + (1+n(\omega))(j+k - 2\sqrt{jk}) \right] \quad (20)$$

– неотрицательные величины ($P_{jk} = 0$ только при $j = k$). Введя вспомогательные функции

$$\rho_{jk}(t) = e^{-(P_{jk} + i\omega_{jk})t} \xi_{jk}(t), \quad (21)$$

преобразуем это уравнение к виду

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \xi_{jk}(t) = & J(\omega) n(\omega) \sqrt{jk} \left[\xi_{j-1, k-1}(t) - \frac{1 + n(\omega)}{n(\omega)} \xi_{jk}(t) \right] - \\ & - J(\omega) n(\omega) \sqrt{(j+1)(k+1)} \left[\xi_{jk}(t) - \frac{1 + n(\omega)}{n(\omega)} \xi_{j+1, k+1}(t) \right]. \end{aligned} \quad (22)$$

Если функции $\xi_{j,j+k}(t)$ имеют конечный предел при $t \rightarrow \infty$, то предел их производных равен нулю, и система дифференциальных уравнений (22) превращается в систему линейных уравнений для $\xi_{j,j+k}(\infty)$. Эта система имеет следующее решение:

$$\xi_{j+1, j+k+1}(\infty) = \frac{n(\omega)}{1 + n(\omega)} \xi_{j, j+k}(\infty) = e^{-\omega/(kT)} \xi_{j, j+k}(\infty), \quad (23)$$

т.е. элементы на диагоналях матрицы $\xi(\infty)$ образуют геометрическую прогрессию:

$$\xi_{j, j+k}(\infty) = e^{-j\omega/(kT)} \xi_{0k}(\infty). \quad (24)$$

Расчет матричных элементов $\xi_{0k}(\infty)$ приведен в приложении В. Окончательно предельные значения матрицы $\xi(\infty)$ имеют вид

$$\begin{aligned} \xi_{j, j+k}(\infty) &= e^{-j\omega/(kT)} [1 - e^{-\omega/(kT)}] \sum_{n=0}^{\infty} c_n^* c_{n+k}, \\ \xi_{jj}(\infty) &= e^{-j\omega/(kT)} [1 - e^{-\omega/(kT)}], \end{aligned} \quad (25)$$

и через них можно выразить равновесные элементы матрицы плотности:

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \rho_{jk}(t) &= \lim_{t \rightarrow \infty} \xi_{jk}(t) e^{-(P_{jk} + i\omega_{jk})t} = 0, \quad j \neq k, \\ \lim_{t \rightarrow \infty} \rho_{jj}(t) &= \xi_{jj}(\infty) = e^{-j\omega/(kT)} [1 - e^{-\omega/(kT)}] = 2e^{-E_j/(kT)} \operatorname{sh} \left(\frac{\omega}{2kT} \right). \end{aligned} \quad (26)$$

Таким образом, равновесная РМП имеет диагональный вид, причем ее диагональные элементы равны равновесным заселенностям соответствующих колебательных уровней. Аналогичный результат для РМП в координатном представлении в случае частотно-независимого коэффициента затухания был получен Гольшевым [13].

4. СТЕПЕНЬ КОГЕРЕНТНОСТИ

В качестве критерия, описывающего степень когерентности колебательного движения, мы выбрали след проекции матрицы плотности на когерентно движущийся волновой пакет:

$$K(t) = \operatorname{Tr}(\rho(t) |\Psi_{\text{ког}}(t)\rangle \langle \Psi_{\text{ког}}(t)|) = \langle \Psi_{\text{ког}}(t) | \rho(t) | \Psi_{\text{ког}}(t) \rangle = \sum_{jk} c_j^* c_k e^{i\omega_{jk}t} \rho_{jk}(t), \quad (27)$$

где коэффициенты c_j описывают спектральный состав исходного волнового пакета, $\omega_{jk} = E_j - E_k$. Такой выбор оправдан тем, что в отсутствие диссипации $\rho(t) = |\Psi_{\text{кор}}(t)\rangle\langle\Psi_{\text{кор}}(t)|$, и степень когерентности тождественно равна 1 в любой момент времени.

При наличии диссипации можно аналитически оценить начальную скорость потери когерентности. Для этого найдем производную функции $K(t)$:

$$\begin{aligned} \frac{dK}{dt} &= \frac{d}{dt} \sum_{jk} c_j^* c_k e^{i\omega_{jk}t} \rho_{jk}(t) = \sum_{jk} i\omega_{jk} c_j^* c_k e^{i\omega_{jk}t} \rho_{jk}(t) + \\ &+ \sum_{jk} c_j^* c_k e^{i\omega_{jk}t} \frac{d}{dt} \rho_{jk}(t) = \sum_{jk} c_j^* c_k e^{i\omega_{jk}t} \sum_{lm} R_{jklm} \rho_{lm}(t). \end{aligned} \quad (28)$$

В последнем равенстве учтено уравнение Редфилда (9). При $t = 0$ находим

$$\left. \frac{dK}{dt} \right|_{t=0} = \sum_{jk} c_j^* c_k \sum_{lm} R_{jklm} \rho_{lm}(0) = \sum_{jk} c_j^* c_k \sum_{lm} R_{jklm} c_l c_m^* \quad (29)$$

и, подставляя элементы тензора Редфилда (13), получаем (см. приложение Г)

$$\left. \frac{dK}{dt} \right|_{t=0} = J(\omega)(1 + 2n(\omega)) \langle \Psi(0) | b | \Psi(0) \rangle^2 - J(\omega)(1 + 2n(\omega)) \frac{E(0)}{\omega} + \frac{J(\omega)}{2}, \quad (30)$$

где $E(0)$ – начальная энергия волнового пакета. Таким образом, скорость потери когерентности зависит не только от параметров термостата, но и от исходной энергии системы. Для исходного волнового пакета (7) средняя энергия составляет [14]

$$E(0) = \frac{\omega^2 R^2}{2} + \frac{\omega}{4} \left(\omega\sigma + \frac{1}{\omega\sigma} \right). \quad (31)$$

Окончательное выражение для начальной скорости потери когерентности гауссова волнового пакета (7) имеет вид

$$\left. \frac{dK}{dt} \right|_{t=0} = -J(\omega)(1 + 2n(\omega)) \frac{1}{4} \left(\sigma\omega + \frac{1}{\sigma\omega} \right) + \frac{J(\omega)}{2}. \quad (32)$$

Эта величина не зависит от положения исходного волнового пакета, а определяется только его шириной. Наименьшая скорость потери когерентности

$$\min \left. \frac{dK}{dt} \right|_{t=0} = -J(\omega)n(\omega) \quad (33)$$

наблюдается в случае $\sigma\omega = 1$, т.е. когда исходный пакет представляет собой когерентное состояние для гармонического осциллятора с частотой ω . Интересно, что $K'(0)$ одинакова для волновых пакетов с шириной σ и $1/(\sigma\omega^2)$, т.е. для широких и узких пакетов.

Зависимость $K'(0)$ от температуры определяется функцией $n(\omega)$ (14). При увеличении температуры $n(\omega)$ возрастает, следовательно, увеличивается и начальная скорость потери когерентности.

Рис. 1. Скорость потери когерентности: сплошная линия – $\sigma = 1/\omega = 74.5$, штриховая линия – $\sigma = 15$, пунктир – $\sigma = 30$, штрих-пунктир – $\sigma = 200$; другие параметры модели: $\omega_c = 0.0138$ эВ; $\eta = 0.5$; $T = 115$ К.

В произвольный момент времени степень когерентности колебательного движения (27) для этой модели можно рассчитать только численно. Результаты представлены на рис. 1 и 2.

На рис. 1 сравнивается скорость потери когерентности для волновых пакетов с различной исходной пространственной шириной. Видно, что хотя в начале медленнее всего теряет когерентность волновой пакет с шириной $\sigma = 1/\omega$ (т.е. когерентное состояние), по прошествии некоторого времени наибольшая степень когерентности наблюдается у широкого ($\sigma = 200$), т.е. пространственно делокализованного, пакета.

На рис. 2 сравнивается динамика потери когерентности для фиксированного волнового пакета при разных температурах термостата. Видно, что при увеличении температуры начальная скорость потери когерентности растет (в соответствии с формулой (32)), но по прошествии некоторого времени (150–200 фс) степень когерентности будет наименьшей уже при низкой температуре.

Из рис. 1 и 2 видно, что при больших (по сравнению с периодом колебаний) временах степень когерентности стремится к предельному значению. В рамках данной модели можно рассчитать это значение. Мы уже нашли, что недиагональные элементы матрицы плотности стремятся к нулю при $t \rightarrow \infty$, поэтому при расчете предельной степени когерентности в определении (27) достаточно рассмотреть только диагональные слагаемые, в которые надо подставить предельные значения

Рис. 2. Скорость потери когерентности: сплошная линия – $T = 50$ К, штриховая линия – $T = 200$ К, пунктир – $T = 300$ К; другие параметры модели: $\sigma = 15$; $\omega_c = 0.0138$ эВ; $\eta = 0.5$.

элементов РМП (26):

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} K(t) &= \sum_j |c_j|^2 \rho_{jj}(\infty) = 2 \operatorname{sh} \left(\frac{\omega}{2kT} \right) \sum_j |c_j|^2 e^{-E_j/(kT)} = \\ &= 2 \operatorname{sh} \left(\frac{\omega}{2kT} \right) \langle \Psi(x, 0) | e^{-H_S/(kT)} | \Psi(x, 0) \rangle, \end{aligned} \quad (34)$$

где $\Psi(x, 0)$ – исходный волновой пакет (7). При высокой температуре независимо от начального состояния и параметров системы предельная степень когерентности стремится к нулю.

Выражение (34) можно вычислить и представить в виде явной функции от параметров системы, если начальное состояние – гауссов волновой пакет (7). Для этого представим последний сомножитель в правой части (34) в виде

$$P(T) = \langle \Psi(x, 0) | e^{-H_S/(kT)} | \Psi(x, 0) \rangle = \langle \Psi(x, 0) | F(x, T) \rangle, \quad (35)$$

где функция

$$F(x, T) = e^{-H_S/(kT)} \Psi(x, 0) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j e^{-E_j/(kT)} \Psi_j(x) \quad (36)$$

по форме похожа на когерентно движущийся в изолированной системе волновой пакет:

$$\Psi(x, t) = e^{-iH_S t} \Psi(x, 0) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n e^{-iE_n t} \Psi_n(x). \quad (37)$$

Выражения (36) и (37) формально совпадают при замене обратной температуры на мнимое время:

$$\frac{1}{kT} \rightarrow it, \quad (38)$$

тогда функция (35) является аналогом автокорреляционной функции, характеризующей проекцию движущегося волнового пакета на исходное состояние.

Автокорреляционная функция для гауссова волнового пакета, движущегося в гармоническом потенциале, также имеет гауссову форму [15]. Ее параметры можно найти, используя температурный аналог функции Грина гармонического осциллятора [16]:

$$G\left(x, -\frac{i}{kT}, x', 0\right) = \left[\frac{\omega}{2\pi \operatorname{sh}(\omega/(kT))}\right]^{1/2} \exp\left\{-\frac{\omega \operatorname{ch}(\omega/(kT))}{2 \operatorname{sh}(\omega/(kT))}(x^2 + x'^2) + \frac{\omega x x'}{\operatorname{sh}(\omega/(kT))}\right\}. \quad (39)$$

Вычисления по схеме

$$\begin{aligned} F(x, T) &= \int G\left(x, -\frac{i}{kT}, x', 0\right) \Psi(x', 0) dx', \\ P(T) &= \int F(x, T) \Psi(x, 0) dx \end{aligned} \quad (40)$$

дают результат

$$P(T) = \alpha(T) e^{-R^2/\beta(T)}, \quad (41)$$

где параметры α и β имеют вид

$$\begin{aligned} \alpha(T) &= \left[\frac{2\omega\sigma \operatorname{sh}(\omega/(kT))}{[\omega\sigma \operatorname{ch}(\omega/(kT)) + \operatorname{sh}(\omega/(kT))]^2 - \omega^2\sigma^2}\right]^{1/2}, \\ \beta(T) &= \sigma + \frac{1}{\omega} \operatorname{cth}\left(\frac{\omega}{2kT}\right). \end{aligned} \quad (42)$$

Выражения (34), (35), (41) и (42) решают поставленную задачу. Предельное значение степени когерентности не зависит от структурных параметров термостата, а определяется только параметрами волнового пакета и температурой. При любых параметрах волнового пакета предельная степень когерентности $\lim_{t \rightarrow \infty} K(t)$ – монотонно убывающая функция температуры. При $\omega\sigma = 1$, т.е. для волнового пакета, соответствующего когерентному состоянию гармонического осциллятора, выражение для $\lim_{t \rightarrow \infty} K(t)$ имеет наиболее простой вид:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} K(t) = [1 - e^{-\omega/(2kT)}] e^{-R^2/\beta(T)}. \quad (43)$$

Это монотонно убывающая функция температуры. Предельные значения $\lim_{t \rightarrow \infty} K(t)$ при высоких и низких температурах можно найти из определения (34):

$$\lim_{\substack{t \rightarrow \infty \\ T \rightarrow \infty}} K(t) = 2 \operatorname{sh}(0) \sum_j |c_j|^2 = 0, \quad (44)$$

$$\lim_{\substack{t \rightarrow \infty \\ T \rightarrow 0}} K(t) = 2 \lim_{T \rightarrow 0} \left[\operatorname{sh}\left(\frac{\omega}{2kT}\right) |c_0|^2 e^{-\omega/(2kT)} \right] = |c_0|^2. \quad (45)$$

Таким образом, при низких температурах остаточная когерентность сохраняется даже при больших временах. Это означает, что имеется корреляция между исходной и равновесной редуцированными матрицами плотности. Эта корреляция небольшая, так как в большинстве возбужденных волновых пакетов вклад основного колебательного состояния мал.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решение задачи о движении гауссова волнового пакета в одномерной колебательной системе, взаимодействующей с термостатом, позволило определить временные характеристики системы – среднюю колебательную энергию и степень когерентности – и изучить влияние различных факторов на скорость их затухания. Все параметры, рассмотренные в данной статье, можно разделить на два типа: молекулярные, не зависящие от экспериментатора, и управляющие – те, которые зависят от экспериментальных условий. К первым относятся частота осциллятора ω , спектральная функция термостата (6) и положение центра волнового пакета R (см. формулу (7)), согласно принципу Франка–Кондона определяемое равновесной конфигурацией электронного состояния, из которого произведено возбуждение волнового пакета. Управляющими параметрами служат температура термостата и ширина волнового пакета σ (см. формулу (7)), которая зависит от длительности светового импульса, возбуждающего волновой пакет.

Использование уравнений Редфилда для рассмотренной модели показывает, что энергия экспоненциально убывает и стремится к равновесному значению, причем показатель экспоненты не зависит от температуры и одинаков для всех волновых пакетов; он определяется только спектральной функцией термостата.

Для степени когерентности (27) аналитической зависимости от времени получить не удалось, однако мы смогли оценить начальную скорость потери когерентности (32) и показать, что она зависит от всех параметров задачи, кроме положения исходного волнового пакета. Минимальная начальная скорость потери когерентности оказалась у волнового пакета, ширина которого обратно пропорциональна частоте – такие волновые пакеты называют “когерентными состояниями”. Интересно, однако, что по прошествии некоторого времени наибольшая степень когерентности наблюдается у других – пространственно широких – волновых пакетов (рис. 1).

Оказалось, что предельное значение степени когерентности при больших временах не зависит от структурных характеристик термостата и определяется только параметрами волнового пакета и температурой. Остаточная когерентность – монотонно убывающая функция температуры. При низкой температуре остаточная степень когерентности (45) равна вкладу основного колебательного состояния в исходный волновой пакет.

Роль различных факторов в динамике данной колебательной системы можно суммировать следующим образом. Интенсивность взаимодействия колебательной системы с термостатом влияет на скорость диссипации энергии и начальную скорость потери когерентности; температура определяет равновесную колебательную энергию, начальную скорость потери когерентности и остаточную когерентность; параметры исходного возбуждения – волнового пакета – влияют только на скорость потери когерентности.

Полученные качественные результаты могут быть полезны для численного моделирования экспериментов по изучению динамики химических и биохимических колебательных систем с диссипацией, например, переноса электрона в реакционном

центре фотосинтеза, переноса энергии в фотосинтетических антеннах и реакций изомеризации в белковом окружении.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Элементы тензора Редфилда

Расчет элементов тензора Редфилда по стандартной схеме [6]–[8] с гамильтонианом взаимодействия (3) и матрицей плотности (8) дает следующие результаты:

$$R_{\mu\nu\kappa\lambda} = \Gamma_{\lambda\nu\mu\kappa}^+ + \Gamma_{\lambda\nu\mu\kappa}^- - \delta_{\lambda\nu} \sum_{\alpha} \Gamma_{\mu\alpha\alpha\kappa}^+ - \delta_{\mu\kappa} \sum_{\alpha} \Gamma_{\lambda\alpha\alpha\nu}^-, \quad (\text{П.1})$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{\lambda\nu\mu\kappa}^+ &= \frac{1}{2} \begin{cases} \langle \lambda | b^+ | \nu \rangle \langle \mu | b | \kappa \rangle J(\omega_{\kappa\mu}) (1 + n(\omega_{\kappa\mu})), & \omega_{\kappa} > \omega_{\mu}, \\ \langle \lambda | b | \nu \rangle \langle \mu | b^+ | \kappa \rangle J(\omega_{\mu\kappa}) n(\omega_{\mu\kappa}), & \omega_{\mu} > \omega_{\kappa}, \end{cases} \\ \Gamma_{\lambda\nu\mu\kappa}^- &= \frac{1}{2} \begin{cases} \langle \lambda | b^+ | \nu \rangle \langle \mu | b | \kappa \rangle J(\omega_{\lambda\nu}) (1 + n(\omega_{\lambda\nu})), & \omega_{\lambda} > \omega_{\nu}, \\ \langle \lambda | b | \nu \rangle \langle \mu | b^+ | \kappa \rangle J(\omega_{\nu\lambda}) n(\omega_{\nu\lambda}), & \omega_{\nu} > \omega_{\lambda}, \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{П.2})$$

где $|\nu\rangle$ – собственные векторы гамильтониана H_S (2), $n(\omega)$ – среднее равновесное колебательное квантовое число при температуре T (14).

Для нашей модели с учетом матричных элементов операторов рождения и уничтожения $\langle \lambda | b^+ | \nu \rangle = \langle \nu | b | \lambda \rangle = \delta_{\lambda, \nu+1} \sqrt{\lambda}$ выражение (П.2) можно упростить:

$$\begin{aligned} \Gamma_{j+1,j,k,k+1}^+ &= \Gamma_{j+1,j,k,k+1}^- = \frac{1}{2} J(\omega) (1 + n(\omega)) \sqrt{(j+1)(k+1)}, \\ \Gamma_{j-1,j,k,k-1}^+ &= \Gamma_{j-1,j,k,k-1}^- = \frac{1}{2} J(\omega) n(\omega) \sqrt{jk}; \end{aligned} \quad (\text{П.3})$$

остальные матричные элементы равны нулю. Таким образом, тензор Редфилда R имеет только три ненулевых элемента:

$$\begin{aligned} R_{j,k,j+1,k+1} &= \Gamma_{j+1,j,k,k+1}^+ + \Gamma_{j+1,j,k,k+1}^- = J(\omega) (1 + n(\omega)) \sqrt{(j+1)(k+1)}, \\ R_{j,k,j-1,k-1} &= \Gamma_{j-1,j,k,k-1}^+ + \Gamma_{j-1,j,k,k-1}^- = \frac{1}{2} J(\omega) n(\omega) \sqrt{jk}, \\ R_{j,k,j,k} &= - \sum_{\alpha} \Gamma_{j\alpha\alpha j}^+ - \sum_{\alpha} \Gamma_{k\alpha\alpha k}^- = \\ &= -(\Gamma_{j,j+1,j+1,j}^+ + \Gamma_{j,j-1,j-1,j}^+ + \Gamma_{k,k+1,k+1,k}^- + \Gamma_{k,k-1,k-1,k}^-) = \\ &= -\frac{1}{2} J(\omega) [n(\omega)(j+1) + (1+n(\omega))j + n(\omega)(k+1) + (1+n(\omega))k] = \\ &= -J(\omega) \left[\left(n(\omega) + \frac{1}{2} \right) (j+k) + n(\omega) \right]. \end{aligned} \quad (\text{П.4})$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Производная энергии по времени

Найдем производную энергии по времени, используя уравнения Редфилда и матричные элементы тензора (13):

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt}E(t) &= \sum_k \omega \left(k + \frac{1}{2} \right) \frac{d}{dt} \rho_{kk}(t) = \\
 &= \sum_k \omega \left(k + \frac{1}{2} \right) k J(\omega) n(\omega) \left[\rho_{k-1,k-1}(t) - \frac{1+n(\omega)}{n(\omega)} \rho_{kk}(t) \right] - \\
 &\quad - \sum_k \omega \left(k + \frac{1}{2} \right) (k+1) J(\omega) n(\omega) \left[\rho_{kk}(t) - \frac{1+n(\omega)}{n(\omega)} \rho_{k+1,k+1}(t) \right] = \\
 &= \sum_k \omega \left(k + \frac{1}{2} \right) k J(\omega) n(\omega) \left[\rho_{k-1,k-1}(t) - \frac{1+n(\omega)}{n(\omega)} \rho_{kk}(t) \right] - \\
 &\quad - \sum_k \omega \left(k - \frac{1}{2} \right) k J(\omega) n(\omega) \left[\rho_{k-1,k-1}(t) - \frac{1+n(\omega)}{n(\omega)} \rho_{kk}(t) \right] = \\
 &= \sum_k \omega k J(\omega) n(\omega) \left[\rho_{k-1,k-1}(t) - \frac{1+n(\omega)}{n(\omega)} \rho_{kk}(t) \right] = \\
 &= \sum_k \omega J(\omega) [(k+1)n(\omega)\rho_{kk}(t) - k(1+n(\omega))\rho_{kk}(t)] = \\
 &= \sum_k \omega J(\omega) \left[n(\omega) + \frac{1}{2} \right] \rho_{kk}(t) - \sum_k \omega J(\omega) \left(k + \frac{1}{2} \right) \rho_{kk}(t) = \\
 &= J(\omega) [E_{\text{равн}} - E(t)].
 \end{aligned} \tag{П.5}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Элементы матрицы $\xi(\infty)$

Рассмотрим свойства функционального ряда $\sum_{j=0}^{\infty} \xi_{j,j+k}(t)$ (здесь и далее подразумевается $k \geq 0$; для $\sum_{j=0}^{\infty} \xi_{j+k,j}(t)$ рассуждения аналогичны).

1. Сумма ряда не зависит от времени:

$$\frac{d}{dt} \sum_{j=0}^{\infty} \xi_{j,j+k}(t) = 0.$$

Докажем это утверждение:

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \sum_{j=0}^{\infty} \xi_{j,j+k}(t) &= \sum_{j=0}^{\infty} \frac{d}{dt} \xi_{j,j+k}(t) = \\
 &= \sum_{j=1}^{\infty} J(\omega) n(\omega) \sqrt{j(j+k)} \left[\xi_{j-1,j+k-1}(t) - \frac{1+n(\omega)}{n(\omega)} \xi_{j,j+k}(t) \right] - \\
 &\quad - \sum_{j=0}^{\infty} J(\omega) n(\omega) \sqrt{(j+1)(j+k+1)} \left[\xi_{j,j+k}(t) - \frac{1+n(\omega)}{n(\omega)} \xi_{j+1,j+k+1}(t) \right] =
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{j=1}^{\infty} J(\omega) n(\omega) \sqrt{j(j+k)} \left[\xi_{j-1, j+k-1}(t) - \frac{1+n(\omega)}{n(\omega)} \xi_{j, j+k}(t) \right] - \\
 &\quad - \sum_{j=1}^{\infty} J(\omega) n(\omega) \sqrt{j(j+k)} \left[\xi_{j-1, j+k-1}(t) - \frac{1+n(\omega)}{n(\omega)} \xi_{j, j+k}(t) \right] = 0. \quad (\text{П.6})
 \end{aligned}$$

2. Сумма ряда в начальный момент времени $\sum_{j=0}^{\infty} \xi_{j, j+k}(0)$ определяется весовыми коэффициентами в исходном волновом пакете:

$$\begin{aligned}
 \sum_{j=0}^{\infty} \xi_{j, j+k}(0) &= \sum_{j=0}^{\infty} \rho_{j, j+k}(0) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j^* c_{j+k}, \\
 \sum_{j=0}^{\infty} \xi_{jj}(0) &= \sum_{j=0}^{\infty} \rho_{jj}(0) = \sum_{j=0}^{\infty} |c_j^2| = 1.
 \end{aligned} \quad (\text{П.7})$$

Из свойства 1 находим сумму ряда $\sum_{j=0}^{\infty} \xi_{j, j+k}(t)$ при любых t :

$$\sum_{j=0}^{\infty} \xi_{j, j+k}(t) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j^* c_{j+k}. \quad (\text{П.8})$$

При $t = \infty$ имеем

$$\sum_{j=0}^{\infty} \xi_{j, j+k}(\infty) = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\frac{j\omega}{kT}} \xi_{0k}(\infty) = \frac{1}{1 - e^{-\omega/(kT)}} \xi_{0k}(\infty), \quad (\text{П.9})$$

откуда

$$\xi_{0k}(\infty) = (1 - e^{-\omega/(kT)}) \sum_{j=0}^{\infty} c_j^* c_{j+k}. \quad (\text{П.10})$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Начальная скорость потери когерентности

Найдем начальную скорость потери когерентности:

$$\begin{aligned}
 \left. \frac{dK}{dt} \right|_{t=0} &= \sum_{jk} c_j^* c_k \left[J(\omega) n(\omega) \sqrt{jk} c_{j-1} c_{k-1}^* - \right. \\
 &\quad - \frac{1}{2} J(\omega) [n(\omega)(j+1) + (1+n(\omega))j + n(\omega)(k+1) + (1+n(\omega))k] c_j c_k^* + \\
 &\quad \left. + J(\omega)(1+n(\omega)) \sqrt{(j+1)(k+1)} c_{j+1} c_{k+1}^* \right] = \\
 &= J(\omega) n(\omega) \sum_{jk} c_j^* c_k \sqrt{jk} c_{j-1} c_{k-1}^* + J(\omega)(1+n(\omega)) \sum_{jk} c_j^* c_k \sqrt{jk} c_{j-1} c_{k-1}^* - \\
 &\quad - \frac{1}{2} J(\omega) \sum_{jk} [n(\omega)(j+1) + (1+n(\omega))j] |c_j|^2 |c_k|^2 - \\
 &\quad - \frac{1}{2} J(\omega) \sum_{jk} [n(\omega)(k+1) + (1+n(\omega))k] |c_j|^2 |c_k|^2 =
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= J(\omega)(1 + 2n(\omega)) \left[\sum_j c_j^* \sqrt{j} c_{j-1} \right]^2 - \\
&\quad - J(\omega) \sum_j [n(\omega)(j + 1) + (1 + n(\omega))j] |c_j|^2 = \\
&= J(\omega)(1 + 2n(\omega)) \langle \Psi(0) | b | \Psi(0) \rangle^2 - J(\omega)(1 + 2n(\omega)) \frac{E(0)}{\omega} + \frac{J(\omega)}{2}.
\end{aligned}$$

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-03-32921) и Федерального агентства по науке и инновациям (грант № 02.442.11.7415).

Список литературы

- [1] V. Sundström, *Progr. Quantum Electron.*, **24** (2000), 187.
- [2] R. S. Knox, *J. Photochem. Photobiol. B*, **49** (1999), 81.
- [3] C. E. Crespo-Hernandez, B. Cohen, P. M. Hare, B. Kohler, *Chem. Rev.*, **104** (2004), 1977.
- [4] S. K. Pal, A. H. Zewail, *Chem. Rev.*, **104** (2004), 2099.
- [5] X. Hu, T. Ritz, A. Damjanovic, K. Schulten, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997), 3854.
- [6] D. Egorova, A. Kühn, W. Domcke, *Chem. Phys.*, **268** (2001), 105.
- [7] D. Egorova, W. Domcke, *J. Photochem. Photobiol. A*, **166** (2004), 19.
- [8] A. Kühn, W. Domcke, *J. Chem. Phys.*, **116** (2002), 263.
- [9] V. I. Novoderezhkin, A. G. Yakovlev, R. van Grondelle, V. A. Shuvalov, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004), 7445.
- [10] U. Weiss, *Quantum Dissipative Systems*, 2nd ed., World Sci. Publ., Singapore, 1999.
- [11] A. G. Redfield, *Adv. Magn. Res.*, **1** (1965), 1.
- [12] К. Блум, *Теория матрицы плотности и ее приложения*, Мир, М., 1983.
- [13] В. Ю. Голышев, *Письма в ЖТФ*, **28**:2 (2002), 50.
- [14] В. В. Еремин, И. М. Уманский, Н. Е. Кузьменко, Л. Д. Иевлева, *Изв. РАН. Сер. хим.*, 2000, № 12, 1991.
- [15] V. V. Eryomin, S. I. Vetchinkin, I. M. Umanskii, *J. Chem. Phys.*, **101** (1994), 10730.
- [16] Р. П. Фейнман, А. Р. Хиббс, *Квантовая механика и интегралы по траекториям*, Мир, М., 1968.

Поступила в редакцию 1.12.2006,
после доработки 24.01.2007