Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

И. О. Глебов, В. В. Еремин, Новая форма уравнения Редфилда для диссипативных систем, связанная с матрицей корреляционных функций, *ТМФ*, 2009, том 161, номер 1, 83–94

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf6421>

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: 3.85.73.92

26 апреля 2023 г., 17:23:31

© 2009 г.

И. О. Глебов*, В. В. Еремин*

НОВАЯ ФОРМА УРАВНЕНИЯ РЕДФИЛДА ДЛЯ ДИССИПАТИВНЫХ СИСТЕМ, СВЯЗАННАЯ С МАТРИЦЕЙ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ

В рамках теории Редфилда рассмотрена задача о динамике колебательного движения в диссипативных системах. Гамильтониан взаимодействия наблюдаемой системы с термостатом разбивается на слагаемые, являющиеся произведениями оператора переходов системы и операторов перехода термостата. На основании этого разбиения построена матрица корреляционных функций, содержащая всю информацию о взаимодействии системы и термостата, и получена новая, операторная, форма уравнения Редфилда. Рассмотрены процедуры факторизации оператора взаимодействия и построения матрицы корреляционных функций. На основании диагонализации полученной матрицы заданы коррелированные операторы диссипации, введение которых упрощает операторную форму уравнений Редфилда. Показано, что для ряда задач, в которых возможно выбрать основные частоты переходов, данная процедура значительно сокращает размерность задачи о диссипативной динамике.

Ключевые слова: квантовая диссипация, теория Редфилда, матрица плотности, матрица корреляционных функций, оператор перехода.

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время учет релаксационных процессов становится одним из неотъемлемых элементов моделирования фемто- и пикосекундной молекулярной динамики. В первую очередь это связано со смещением интересов исследователей в сторону описания химических реакций и процессов переноса энергии, протекающих в системах с большим числом степеней свободы – биологических объектах (реакционных центрах и светособирающих антеннах фотосинтетических комплексов, нуклеиновых кислотах и т.п.) и других макромолекулярных системах [1]–[5].

Так, при описании динамики модельных систем, диссипативная динамика наблюдается уже при учете более чем трех степеней свободы [6]. Поэтому для молекулярных систем, состоящих из большого числа атомов, наиболее логичным кажется

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия.
E-mail: glebov_io@mail.ru, vv_er@mail.ru

применение подходов, основанных на трактовке большей части системы как теплового резервуара и описании диссипативной динамики активных степеней свободы оставшейся части системы. Наиболее распространенный подход – теория Редфилда – использует формализм редуцированной матрицы плотности [7], [8].

Однако, несмотря на отсутствие необходимости явно учитывать все колебательные моды молекулы, задача о диссипативной динамике остается намного более емкой с вычислительной точки зрения, чем задача о когерентном движении такой же размерности в отсутствие диссипации. Это связано с тем, что при поэлементном численном решении уравнения Редфилда для систем с нерегулярными спектрами необходимо учитывать переходы между каждым двумя электронно-колебательными состояниями. Тем не менее процедура разделения гамильтониана общей системы на термостат и динамическую часть во многом произвольна, что позволяет описывать динамическую часть и ее взаимодействие с термостатом с помощью точно решаемых квантовых моделей, например гармонического осциллятора. В настоящей статье предложен операторный подход к решению задачи о диссипативной динамике, основанный на выделении операторов, которые отвечают основным частотам перехода в системе, и позволяющий существенно снизить размерность тензора Редфилда. Этот подход применим для задач, в которых можно использовать приближения, позволяющие ограничить число учитываемых частот перехода на уровне динамической системы (гармоническое приближение и т.п.) или ее взаимодействия с термостатом.

2. УРАВНЕНИЕ РЕДФИЛДА

Для описания динамики, имеющей первоначально когерентный характер, а со временем приходящей к равновесному распределению, применимы методы, которые основаны на разделении объекта на две части: наблюдаемую (систему) и термостат. Полный гамильтониан с учетом разбиения на две части выглядит следующим образом:

$$\mathbf{H} = H_S + H_B + V, \quad (1)$$

где H_S – гамильтониан системы, учитывающий специфику процесса: число и структуру состояний, а также взаимодействие между ними, H_B – гамильтониан термостата, V – гамильтониан взаимодействия между системой и термостатом.

Одной из наиболее распространенных теорий в рамках подхода “система + термостат” является теория Редфилда [7], основанная на следующих допущениях.

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

$$\rho(t) = \rho_S(t)\rho_B(T), \quad \rho_B(T) = \frac{e^{-\beta H_B}}{Z}, \quad (2)$$

где $\rho_S = \text{tr}_B \rho$ и ρ_B – матрицы плотности системы и термостата (матрица ρ_S называется редуцированной матрицей плотности (РМП)), далее для простоты мы будем

обозначать ее как ρ); $\beta = 1/kT$ – обратная температура; Z – сумма по состояниям термостата; tr_B обозначает след матрицы в базисе собственных состояний 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 [8].

Уравнение движения для РМП в представлении взаимодействия выглядит следующим образом [8]:

$$\frac{d}{dt} \rho_{SI}(t) = -\frac{1}{\hbar} \text{tr}_B[V_I(t), \rho_{SI}(t)\rho_B(T)] - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \text{tr}_B[V_I(t), [V_I(t+\tau), \rho_{SI}(t)\rho_B(T)]] d\tau; \quad (3)$$

здесь и далее T – температура, а индекс I или зависимость от времени для стационарных операторов обозначают представление взаимодействия: $V_I(t) = e^{i(H_S+H_B)t/\hbar} \times V e^{-i(H_S+H_B)t/\hbar}$.

Таким образом, для ряда задач первый член в (3) можно обратить в нуль, если надлежащим образом определить гамильтонианы термостата H_B и взаимодействия системы и термостата V [8], поэтому далее мы будем использовать уравнение

$$\frac{d}{dt} \rho_{SI}(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \text{tr}_B \int_0^\infty [V_I(t), [V_I(t+\tau), \rho_{SI}(t)\rho_B(T)]] d\tau. \quad (4)$$

Именно для этого базового уравнения мы выведем новую форму, использующую матрицу корреляционных функций.

3. ФАКТОРИЗАЦИЯ ОПЕРАТОРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Во всех практически важных случаях оператор взаимодействия может быть представлен в виде [9]

$$V = \sum_j F_j Q_j = \sum_{j>0} F_j Q_j + \sum_{j>0} F_j^+ Q_j^+, \quad (5)$$

где операторы F_j зависят только от координат системы, а операторы Q_j – от координат термостата (для удобства примем обозначения $F_{-j} = F_j^+$ и $Q_{-j} = Q_j^+$, подчеркнув этим эрмитовость оператора V). В этом случае оператор V в представлении взаимодействия будет выглядеть следующим образом:

$$V_I(t) = \sum_j F_j(t) Q_j(t), \quad (6)$$

$$F_j(t) = e^{iH_S t/\hbar} F_j e^{-iH_S t/\hbar}, \quad Q_j(t) = e^{iH_B t/\hbar} Q_j e^{-iH_B t/\hbar}.$$

Разложение (5) оператора взаимодействия V не является однозначным, так как любое линейное преобразование операторов Q_j при соответствующем преобразовании операторов F_j не меняет форму разложения:

$$V = \sum_j F_j Q_j = \sum_j F_j \sum_k C_{jk} Q'_k = \sum_k Q'_k \sum_j C_{jk} F_j = \sum_k Q'_k F'_k. \quad (7)$$

По этой причине мы можем сделать набор операторов Q_j ортонормированным. Скалярное произведение определим через матрицу плотности термостата: $\{Q_j, Q_k\} = \text{tr}_B(Q_j^\dagger \rho_B(T) Q_k)$.

При построении ортогонального набора будем отталкиваться от набора операторов $q(\omega_j)$ (ω_j – частота перехода между двумя состояниями термостата), для которых выполняются условия

$$[q(\omega_j), H_B] = \omega_j q(\omega_j), \quad q(-\omega_j) = q^\dagger(\omega_j). \quad (8)$$

Набор этих операторов ортогонален, так как оператор $q^\dagger(\omega_j)q(\omega_k)$ не содержит ненулевых диагональных элементов при $\omega_j \neq \omega_k$. Следовательно, операторы

$$Q_j = \frac{q(\omega_j)}{\sqrt{\text{tr}_B(q^\dagger(\omega_j)\rho_B(T)q(\omega_j))}}$$

будут образовывать ортонормированную систему.

Отметим, что на динамику системы влияют только те частоты термостата, которые совпадают с частотами переходов в системе (это утверждение будет доказано в разделе 4). Благодаря этому в разложении (5) можно ограничиться только теми операторами Q_j , которые соответствуют переходам между собственными состояниями системы. Разложим произвольный оператор взаимодействия по ортонормированной системе Q_j :

$$V = \sum_j f_j Q_j = \sum_{j \in \Omega} f_j Q_j + V', \quad (9)$$

где коэффициенты разложения имеют вид $f_j = \text{tr}_B(Q_j^\dagger \rho_B(T) V)$, Ω обозначает полный набор частот, соответствующих системе, а оператор V' – это сумма всех слагаемых, содержащих прочие частоты. Данный оператор вносит нулевой вклад в динамику системы, поэтому в дальнейшем мы им пренебрегаем.

Теперь выразим коэффициенты разложения f_j через операторы системы F_k , каждый из которых соответствует единственной частоте системы:

$$f_j = \sum_k C_{jk} F_k, \quad (10)$$

$$f_j(t) = \sum_k C_{jk} F_k(t) = \sum_k e^{-i\omega_k t} C_{jk} F_k, \quad F_k(t) = e^{-i\omega_k t} F_k,$$

где C_{jk} – некоторые числа.

Докажем что такое представление всегда существует. Пусть частота ω_j соответствует переходу между двумя собственными состояниями системы $|\mu\rangle$ и $|\nu\rangle$. Тогда, выбрав операторы F_k и коэффициенты C_{jk} в виде $F_k = |\mu\rangle\langle\nu|$, $C_{jk} = \langle\mu|f_j|\nu\rangle$, мы получим

$$\begin{aligned}\sum_k F_k C_{jk} &= \sum_\mu \sum_\nu |\mu\rangle\langle\nu| \langle\mu|f_j|\nu\rangle = \sum_\mu \sum_\nu |\mu\rangle\langle\mu|f_j|\nu\rangle\langle\nu| = \\ &= \sum_\mu |\mu\rangle\langle\mu| f_j \sum_\nu |\nu\rangle\langle\nu| = f_j.\end{aligned}$$

С учетом (10) разложение (9) примет вид

$$V = \sum_{k, \omega_j \in \Omega} C_{jk} F_k Q_j = \sum_k F_k \sum_{\omega_j \in \Omega} C_{jk} Q_j, \quad (11)$$

т.е. полученная факторизация оператора взаимодействия отражает разложение и по частотам системы (им соответствуют операторы F_j), и по частотам термостата (с ними связаны операторы Q_j).

Заметим, что во многих модельных задачах гамильтониан взаимодействия системы и термостата задается в виде (11) без всякого обоснования [10]–[12].

4. МАТРИЦА КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ

Теперь рассмотрим уравнение (4) в терминах операторов F_j и Q_j . Раскрыв коммутаторы в подынтегральном выражении, получим в правой части этого уравнения четыре слагаемых:

$$\begin{aligned}\int_0^\infty [V_I(t), [V_I(t+\tau), \rho_{SI}(t)\rho_B(T)]] d\tau &= \int_0^\infty V_I(t)V_I(t+\tau)\rho_{SI}(t)\rho_B(T) d\tau - \\ &- \int_0^\infty V_I(t)\rho_{SI}(t)\rho_B(T)V_I(t+\tau) d\tau - \int_0^\infty V_I(t+\tau)\rho_{SI}(t)\rho_B(T)V_I(t) d\tau + \\ &+ \int_0^\infty \rho_{SI}(t)\rho_B(T)V_I(t+\tau)V_I(t) d\tau.\end{aligned} \quad (12)$$

Второе слагаемое можно представить в виде

$$\begin{aligned}\int_0^\infty \text{tr}_B [V_I(t)\rho_{SI}(t)\rho_B(T)V_I(t+\tau)] d\tau &= \\ &= \sum_{j,k} F_j(t)\rho_{SI}(t) \int_0^\infty F_k(t+\tau) \text{tr}_B (Q_j\rho_B(T)Q_k(\tau)) d\tau = \\ &= \sum_{j,k} F_j(t)\rho_{SI}(t) \int_0^\infty F_k(t+\tau) \mathbf{Q}_{jk}^1(t, \tau) d\tau\end{aligned} \quad (13)$$

или, воспользовавшись свойством (11), в виде

$$\begin{aligned}
 \int_0^\infty \text{tr}_B(V_I(t)\rho_{SI}(t)\rho_B(T)V_I(t+\tau)) d\tau &= \\
 &= \sum_{j,k} F_j(t)\rho_{SI}(t)F_k(t) \int_0^\infty e^{-i\omega_k\tau} \text{tr}_B(Q_j\rho_B(T)Q_k(\tau)) d\tau = \\
 &= \sum_{j,k} F_j(t)\rho_{SI}(t)F_k(t)\mathbf{J}_{jk}(\omega_k, T).
 \end{aligned} \tag{14}$$

Здесь функции $\mathbf{Q}_{jk}^1$ и $\mathbf{J}_{jk}$ – это элементы матрицы корреляционных функций соответственно во временном представлении,

$$\mathbf{Q}_{jk}^1(\tau, T) = \text{tr}_B[Q_j\rho_B(T)Q_k(\tau)] = \mathbf{Q}_{jk}(\tau, T), \tag{15}$$

и в спектральном представлении,

$$\mathbf{J}_{jk}(\omega, T) = \int_0^\infty \mathbf{Q}_{jk}(\tau, T)e^{-i\omega\tau} d\tau. \tag{16}$$

Для остальных трех слагаемых в (12) корреляционные матрицы определяются аналогично:

$$\mathbf{Q}_{jk}^2(\tau, T) = \text{tr}_B[Q_k(\tau)\rho_B(T)Q_j] = \text{tr}_B[Q_k\rho_B(T)Q_j(-\tau)] = \mathbf{Q}_{kj}(-\tau, T), \tag{17}$$

$$\mathbf{Q}_{jk}^3(\tau, T) = \text{tr}_B[Q_jQ_k(\tau)\rho_B(T)] = \text{tr}_B[Q_k(\tau)\rho_B(T)Q_j] = \mathbf{Q}_{kj}(-\tau, T), \tag{18}$$

$$\mathbf{Q}_{jk}^4(\tau, T) = \text{tr}_B[\rho_B(T)Q_k(\tau)Q_j] = \text{tr}_B[Q_j\rho_B(T)Q_k(\tau)] = \mathbf{Q}_{jk}(\tau, T). \tag{19}$$

Корреляционные матрицы (15) и (19) совпадают, а матрицы (17) и (18) получаются из них транспонированием и изменением знака времени.

Несмотря на то что спектр частот термостата, строго говоря, является дискретным, он в реальных случаях содержит довольно много значений и в силу этого может считаться квазинепрерывным. По этой причине спектральные функции можно описывать непрерывными функциями [13].

Заметим, что из уравнения (14) следует утверждение, высказанное в разделе 3: в разбиении (9) можно оставить только “резонансные” слагаемые. Так, в интеграле $\int_0^\infty e^{-i\omega_k\tau} \text{tr}_B(Q_j\rho_B(T)Q_k(\tau)) d\tau$ “нерезонансные” слагаемые вносят нулевой вклад в Q_k , так как бесконечный верхний предел интегрирования вырезает все частоты, кроме ω_k , после чего мы можем оставить и в Q_j только резонансные слагаемые в силу ортогональности частотных операторов (см. комментарий к формуле (8)).

Здесь стоит подчеркнуть, что в точных уравнениях квантовой динамики следует писать переменный верхний предел t интегрирования, который можно заменить на бесконечность при условии, что корреляционные функции имеют пренебрежимо малые значения на всей области определения, кроме некоторого узкого интервала $(0, \tau)$ [8].

Для дальнейшего упрощения уравнения (12) рассмотрим свойства матрицы корреляционных функций $\mathbf{Q}_{jk}(\tau, T) = \text{tr}_B(Q_j \rho_B(T) Q_k(\tau))$ и ее фурье-образа $\mathbf{J}_{jk}(\omega, T)$ относительно операций транспонирования и обращения времени. Воспользовавшись формой (11) и ортонормированностью операторов Q_j , легко показать следующее:

1) обращение времени переводит $\mathbf{Q}$ в комплексно сопряженную матрицу и меняет знак частоты $\mathbf{J}$:

$$\mathbf{Q}_{jk}(-\tau, T) = \mathbf{Q}_{jk}^*(\tau, T), \quad \int_0^\infty Q_{jk}(-\tau, T) e^{-i\omega\tau} d\tau = J_{jk}(-\omega, T); \quad (20)$$

2) транспонирование и обращение знака времени корреляционной функции приводит к появлению экспоненциального множителя в фурье-образе:

$$\int_0^\infty Q_{kj}(-\tau, T) e^{-i\omega\tau} d\tau = J_{kj}(-\omega, T) = e^{-\hbar\omega/kT} J_{jk}(\omega, T); \quad (21)$$

3) при изменении операторов Q_j на эрмитово сопряженные (т.е. при изменении знаков индексов на противоположные) фурье-образ корреляционной функции преобразуется так же, как при транспонировании: $J_{-j, -k}(\omega, T) = e^{\hbar\omega/kT} J_{jk}(-\omega, T)$, $J_{kj}(\omega, T) = J_{-j, -k}(-\omega, T)$.

С учетом этих свойств функций $\mathbf{Q}$ и $\mathbf{J}$ уравнение (12) примет вид

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \text{tr}_B[V_I(t), [V_I(t + \tau), \rho_{SI}(t) \rho_B(T)]] d\tau = \\ & = \sum_{j,k} J_{-j, -k}(-\omega_k, T) F_j(t) F_k(t) \rho_{SI}(t) - \sum_{j,k} F_j(t) \rho_{SI}(t) F_k(t) J_{jk}(\omega_k, T) - \\ & - \sum_{j,k} J_{-j, -k}(-\omega_k, T) F_k(t) \rho_{SI}(t) F_j(t) + \sum_{j,k} \rho_{SI}(t) J_{jk}(\omega_k, T) F_k(t) F_j(t). \end{aligned} \quad (22)$$

Теперь с помощью этого уравнения мы можем перейти от матриц, содержащих функции частот или времени, к одной числовой матрице:

$$\mathbf{J}_{jk}(T) = J_{jk}(\omega_k, T), \quad \mathbf{J}_{-j, -k}(T) = J_{-j, -k}(-\omega_k, T). \quad (23)$$

Тогда выражение для диссипативного члена в уравнении Редфилда примет вид

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \text{tr}_B[V_I(t), [V_I(t + \tau), \rho_{SI}(t) \rho_B(T)]] d\tau = \\ & = \sum_{j,k} J_{-j, -k}(T) F_j(t) F_k(t) \rho_{SI}(t) - \sum_{j,k} J_{j, k}(T) F_j(t) \rho_{SI}(t) F_k(t) - \\ & - \sum_{j,k} J_{-j, -k}(T) F_k(t) \rho_{SI}(t) F_j(t) + \sum_{j,k} \rho_{SI}(t) J_{j, k}(T) F_k(t) F_j(t); \end{aligned} \quad (24)$$

переходя к сопряженным операторам, мы можем переписать его как

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \text{tr}_B[V_I(t), [V_I(t + \tau), \rho_{SI}(t) \rho_B(T)]] d\tau = \\ & = \sum_{j,k} J_{j, k}(T) F_j^+(t) F_k^+(t) \rho_{SI}(t) - \sum_{j,k} J_{j, k}(T) F_j(t) \rho_{SI}(t) F_k(t) - \\ & - \sum_{j,k} J_{j, k}(T) F_k^+(t) \rho_{SI}(t) F_j^+(t) + \sum_{j,k} \rho_{SI}(t) J_{j, k}(T) F_k(t) F_j(t). \end{aligned} \quad (25)$$

Это одно из основных уравнений в настоящей статье. Из него видно, что вся информация о влиянии термостата на систему может быть записана в единственной матрице $\mathbf{J}(T)$ (23). Эта матрица во многом аналогична матрицам $\Gamma_{\mu\nu\lambda\kappa}^+$ и $\Gamma_{\mu\nu\lambda\kappa}^-$, используемым при поэлементном (численном) решении уравнения Редфилда. Однако стоит заметить, что, во-первых, размерность $\mathbf{J}(T)$ может быть ниже (число частот меньше или равно числу пар элементов), а во-вторых, используется только одна матрица вместо двух.

5. ДИАГОНАЛИЗАЦИЯ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ МАТРИЦЫ

Для уменьшения числа слагаемых в уравнении (25) проведем диагонализацию матрицы $\mathbf{J}$. Поскольку она не является эрмитовой, у нее существуют два различных набора собственных векторов с одними и теми же собственными значениями – правый и левый:

$$\mathbf{J}(T)\bar{\mathbf{X}}_n(T) = J_n(T)\bar{\mathbf{X}}_n(T), \quad \bar{\mathbf{Y}}_n(T)\mathbf{J}(T) = J_n(T)\bar{\mathbf{Y}}_n(T).$$

Наложим на них следующее условие нормировки: $\mathbf{Y}^+(T)\mathbf{X}(T) = \mathbf{1}$, тогда

$$\mathbf{Y}^+(T)\mathbf{J}(T)\mathbf{X}(T) = \begin{pmatrix} J_1(T) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & J_2(T) & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & J_n(T) \end{pmatrix} = \mathbf{J}_d(T),$$

где индекс “d” обозначает диагональную форму, или

$$\mathbf{J}(T) = \mathbf{X}(T)\mathbf{J}_d(T)\mathbf{Y}^+(T). \quad (26)$$

Используя это представление, преобразуем уравнение (25). Операторы системы F_n представим в векторном виде

$$\bar{\mathbf{F}} = \begin{pmatrix} F_{-n} \\ \vdots \\ F_n \end{pmatrix}, \quad \bar{\mathbf{F}}^+ = \begin{pmatrix} F_{-n}^+ \\ \vdots \\ F_n^+ \end{pmatrix},$$

тогда уравнение (25) примет форму

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \text{tr}_B [V_I, [V_I(\tau), \rho_{\text{SI}}(t)\rho_B(T)]] d\tau &= \bar{\mathbf{F}}^+ \mathbf{J}(T) \bar{\mathbf{F}}^+ \rho_{\text{SI}}(t) - \bar{\mathbf{F}} \mathbf{J}(T) \rho_{\text{SI}}(t) \bar{\mathbf{F}} - \\ &- \bar{\mathbf{F}}^+ \mathbf{J}^+(T) \rho_{\text{SI}}(t) \bar{\mathbf{F}}^+ + \rho_{\text{SI}}(t) \bar{\mathbf{F}} \mathbf{J}^+(T) \bar{\mathbf{F}}. \end{aligned} \quad (27)$$

Теперь, воспользовавшись соотношением (26) и его эрмитово сопряженной формой, получим

$$\begin{aligned}\bar{F}\mathbf{J}^+(T)\bar{F} &= \bar{F}\mathbf{X}(T)\mathbf{J}_d(T)\mathbf{Y}^+(T)\bar{F} = \\ &= \left(\dots \sum_j X_{j\alpha}(T)F_j \dots \right) \mathbf{J}_d(T) \begin{pmatrix} \vdots \\ \sum_j Y_{j\alpha}(T)F_j \\ \vdots \end{pmatrix}, \\ \bar{F}^+\mathbf{J}^+(T)\bar{F}^+ &= \bar{F}^+\mathbf{Y}(T)\mathbf{J}_d(T)\mathbf{X}^+(T)\bar{F}^+ = \\ &= \left(\dots \sum_j Y_{j\alpha}(T)F_j^+ \dots \right) \mathbf{J}_d(T) \begin{pmatrix} \vdots \\ \sum_j X_{j\alpha}(T)F_j^+ \\ \vdots \end{pmatrix},\end{aligned}$$

где векторы, стоящие в правой части каждого уравнения, получаются из $\bar{F}$ и $\bar{F}^+$ действием на них матриц X и Y . Элементы этих векторов будем называть коррелированными операторами диссипации и обозначим X_α и Y_α :

$$X_\alpha = \sum_j X_{j\alpha}(T)F_j, \quad Y_\alpha = \sum_j Y_{j\alpha}(T)F_j. \quad (28)$$

Тогда уравнение (27) запишется как

$$\begin{aligned}\int_0^\infty \text{tr}_B [V_I, [V_I(\tau), \rho_{\text{SI}}(t)\rho_B(T)]] d\tau &= \sum_\alpha J_\alpha X_\alpha^+ Y_\alpha^+ \rho_{\text{SI}}(t) - \sum_\alpha J_\alpha X_\alpha \rho_{\text{SI}}(t) Y_\alpha - \\ &- \sum_\alpha J_\alpha Y_\alpha^+ \rho_{\text{SI}}(t) X_\alpha^+ + \sum_\alpha \rho_{\text{SI}}(t) J_\alpha Y_\alpha X_\alpha.\end{aligned} \quad (29)$$

С учетом этого соотношения уравнение Редфилда для редуцированной матрицы плотности (4) примет вид

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\rho_{\text{SI}}(t) &= -\frac{1}{\hbar^2} \sum_\alpha J_\alpha X_\alpha^+(t) Y_\alpha^+(t) \rho_{\text{SI}}(t) + \frac{1}{\hbar^2} \sum_\alpha J_\alpha X_\alpha(t) \rho_{\text{SI}}(t) Y_\alpha(t) + \\ &+ \frac{1}{\hbar^2} \sum_\alpha J_\alpha Y_\alpha^+(t) \rho_{\text{SI}}(t) X_\alpha^+(t) - \frac{1}{\hbar^2} \sum_\alpha J_\alpha \rho_{\text{SI}}(t) Y_\alpha(t) X_\alpha(t)\end{aligned} \quad (30)$$

в представлении взаимодействия и вид

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\rho_S(t) &= -\frac{i}{\hbar} [H_S, \rho_S(t)] - \frac{1}{\hbar^2} \sum_\alpha J_\alpha X_\alpha^+ Y_\alpha^+ \rho_S(t) + \frac{1}{\hbar^2} \sum_\alpha J_\alpha X_\alpha \rho_S(t) Y_\alpha + \\ &+ \frac{1}{\hbar^2} \sum_\alpha J_\alpha Y_\alpha^+ \rho_S(t) X_\alpha^+(t) - \frac{1}{\hbar^2} \sum_\alpha J_\alpha \rho_S(t) Y_\alpha X_\alpha\end{aligned} \quad (31)$$

в представлении Шредингера. Соотношения (30) и (31) и есть новая форма уравнения Редфилда для диссипативной динамики. В ней диссипативный член выражен

через операторы, соответствующие собственным векторам матрицы корреляционных функций. В следующей статье на примере простой модели мы покажем, что эта форма записи уравнения Редфилда обладает определенными преимуществами перед традиционной.

Важно отметить, что уравнение (31) можно использовать для определения операторов L_j в уравнении Линдблада [14]

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\rho_S(t) = & -\frac{i}{\hbar}[H_S, \rho_S(t)] - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha} L_j^{\dagger} L_j \rho_S(t) + \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha} L_j \rho_S(t) L_j^{\dagger} + \\ & + \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha} L_j \rho_S(t) L_j^{\dagger} - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha} \rho_S(t) L_j^{\dagger} L_j, \end{aligned} \quad (32)$$

т.е. операторы $\mathbf{X}$ и $\mathbf{Y}$ можно представить как линейную комбинацию операторов $\mathbf{L}$. В случае когда операторы $\mathbf{X}$ и $\mathbf{Y}$ эрмитово сопряжены друг другу, они являются операторами Линдблада: $X_{\alpha} = Y_{\alpha}^{\dagger} = L_{\alpha}/\sqrt{J_{\alpha}}$.

6. АНАЛИЗ МНИМОЙ ПОПРАВКИ К ГАМИЛЬТониАНУ

Для анализа уравнения (31) мы можем перегруппировать слагаемые следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho_S(t) = & -\frac{i}{\hbar} \left[\left(H_S - \frac{i}{\hbar} \sum_{\alpha} J_{\alpha} X_{\alpha}^{\dagger} Y_{\alpha}^{\dagger} \right) \rho_S(t) \right] + \frac{i}{\hbar} \left[\rho_S(t) \left(H_S + \frac{i}{\hbar} \sum_{\alpha} J_{\alpha} Y_{\alpha} X_{\alpha} \right) \right] + \\ & + \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha} J_{\alpha} X_{\alpha} \rho_S(t) Y_{\alpha} + \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha} J_{\alpha} Y_{\alpha}^{\dagger} \rho_S(t) X_{\alpha}^{\dagger} \end{aligned} \quad (33)$$

и ввести комплексную поправку к гамильтониану системы:

$$H(T) = H_S - \frac{i}{\hbar} \sum_{\alpha} J_{\alpha} X_{\alpha}^{\dagger} Y_{\alpha}^{\dagger}.$$

Тогда уравнение Редфилда для редуцированной матрицы плотности примет вид

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho_S(t) = & -\frac{i}{\hbar} [H(T) \rho_S(t)] + \frac{i}{\hbar} [\rho_S(t) H^+(T)] + \\ & + \frac{i}{\hbar^2} \sum_{\alpha} J_{\alpha} X_{\alpha} \rho_S(t) Y_{\alpha} + \frac{i}{\hbar^2} \sum_{\alpha} J_{\alpha} Y_{\alpha}^{\dagger} \rho_S(t) X_{\alpha}^{\dagger}. \end{aligned} \quad (34)$$

Новый оператор $H(T)$ имеет смысл оператора комплексной энергии, или эффективного оператора Гамильтона с мнимой поправкой, введенной для учета диссипации. Эта поправка также может быть определена на основании только формы энергии взаимодействия:

$$H(T) - H_S = -\frac{i}{\hbar} \int_0^{\infty} \text{tr}_B(V V_I(\tau) \rho_B(T)) d\tau.$$

Эрмитовость оператора $\sum_{\alpha} J_{\alpha} X_{\alpha}^{\dagger} Y_{\alpha}^{\dagger}$ можно показать, используя теорему Линдблада.

Важно заметить, что в рамках теории Редфилда при введении мнимых поправок в гамильтониан в уравнении динамики появляется дополнительное слагаемое

$$\frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha} J_{\alpha} X_{\alpha} \rho_S(t) Y_{\alpha} + \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha} J_{\alpha} Y_{\alpha}^+ \rho_S(t) X_{\alpha}^+,$$

которое необходимо для сохранения нормировки матрицы плотности. Это слагаемое также показывает, на какие именно колебательные уровни перераспределяется заселенность, убывающая из-за появления мнимых поправок к энергии. Следовательно, операторы $\mathbf{X}$ и $\mathbf{Y}$ имеют смысл операторов переходов, формирующих диссипативную часть гамильтониана:

$$H(T) - H_S = -\frac{i}{\hbar} \sum_{\alpha} J_{\alpha} X_{\alpha}^+ Y_{\alpha}^+.$$

Также стоит отметить, что существует бесконечное число линейных преобразований операторов $\mathbf{X}$ и $\mathbf{Y}$, не меняющих вида уравнения (31). Однако, только операторы (28), полученные диагонализацией матрицы корреляционных функций, имеют смысл коррелированных операторов диссипации, т.е. соответствуют собственным векторам матрицы $\mathbf{J}(T)$ (23).

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена новая форма уравнения Редфилда, основанная на построении и диагонализации матрицы корреляционных функций. Показано, что на основании разложения (5) оператора взаимодействия системы с термостатом на слагаемые, соответствующие небольшому числу переходов внутри системы, можно существенно сократить размерность задачи о диссипативной динамике. Этот подход может быть применен к ряду задач, при решении которых можно исходить из простых приближений (гармоническое приближение для описания колебательных состояний системы, билинейная форма взаимодействия система–термостат и т.п.) и аналитически решаемых задач [15]. Также стоит заметить, что при моделировании динамики макромолекулярных систем всегда можно произвести разбиение на подсистемы, для которых допустимо применение простых приближений.

Подробно рассмотрена процедура построения и диагонализации матрицы корреляционных функций. Получена новая форма (30), (31) уравнения Редфилда, которая упрощает рассмотрение задачи о диссипативной динамике в случае, когда возможен выбор основных частот перехода. Пример применения этой процедуры будет рассмотрен в будущей статье.

В заключительной части статьи проведен анализ уравнения (31) на основании выделения мнимой поправки к гамильтониану. Полученное уравнение (34) может быть также полезно при феноменологическом введении мнимых поправок к энергиям, поскольку показана необходимость введения дополнительных компенсирующих слагаемых.

Благодарности. Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 06-03-32921).

Список литературы

- [1] V. Sundström, *Progr. Quantum Electron.*, **24**:5 (2000), 187–238.
- [2] R. S. Knox, *J. Photochem. Photobiol. B*, **49**:2–3 (1999), 81–88.
- [3] C. E. Crespo-Hernández, B. Cohen, P. M. Hare, B. Kohler, *Chem. Rev.*, **104**:4 (2004), 1977–2020.
- [4] S. K. Pal, A. H. Zewail, *Chem. Rev.*, **104**:4 (2004), 2099–2124.
- [5] X. Hu, T. Ritz, A. Damjanovic, K. Schulten, *J. Phys. Chem. B*, **101**:19 (1997), 3854–3871.
- [6] W. Domcke, G. Stock, “Theory of ultrafast nonadiabatic excited-state processes and their spectroscopic detection in real time”, *Advances in Chemical Physics*, **100**, eds. I. Prigogine, S. A. Rice, Wiley, New York, 1997, 1–169.
- [7] A. G. Redfield, *Adv. Magn. Res.*, **1** (1965), 1–32.
- [8] К. Блум, *Теория матрицы плотности и ее приложения*, Мир, М., 1983.
- [9] W. H. Louisell, *Quantum Statistical Properties of Radiation*, Reprint of the 1973 ed., Wiley Classics Lib., Wiley, New York, 1990.
- [10] D. Egorova, A. Kühl, W. Domcke, *Chem. Phys.*, **268**:1–3 (2001), 105–120.
- [11] D. Egorova, W. Domcke, *J. Photochem. Photobiol. A*, **166**:1–3 (2004), 19–31.
- [12] A. Kühl, W. Domcke, *J. Chem. Phys.*, **116**:1 (2002), 263–274.
- [13] U. Weiss, *Quantum Dissipative Systems*, 2nd ed., Ser. Modern Condensed Matter Phys., **10**, World Sci., Singapore, 1999.
- [14] G. Lindblad, *Comm. Math. Phys.*, **48**:2 (1976), 119–130.
- [15] В. В. Еремин, И. О. Глебов, *ТМФ*, **153**:1 (2007), 130–144.

Поступила в редакцию 29.10.2008,
после доработки 10.12.2008