Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. Н. Лихачев, Т. Ю. Астахова, Г. А. Виноградов, “Электронный пинг-понг” на одномерной решетке. Движение волнового пакета до первого отражения, *ТМФ*, 2013, том 175, номер 2, 279–299

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf8434>

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: 52.23.180.231

26 апреля 2023 г., 13:14:29

© 2013 г. В. Н. Лихачев*, Т. Ю. Астахова*, Г. А. Виноградов*

“ЭЛЕКТРОННЫЙ ПИНГ-ПОНГ” НА ОДНОМЕРНОЙ РЕШЕТКЕ. ДВИЖЕНИЕ ВОЛНОВОГО ПАКЕТА ДО ПЕРВОГО ОТРАЖЕНИЯ

Рассмотрена временная эволюция волновой функции электрона на одномерной решетке, состоящей из N одинаковых узлов и одного примесного, который отличается от основной решетки энергией связи и интегралом перескока. В начальный момент волновая функция полностью локализована на примесном узле. Со временем образуется локализованный волновой пакет, который движется по решетке и отражается от ее конца. Процесс отражения от концов повторяется много раз и называется “электронным пинг-понгом”. Получены аналитические выражения для распространения фронта волнового пакета при различных значениях параметров задачи. Аналитические выражения прекрасно согласуются с результатами численного моделирования.

Ключевые слова: перенос заряда, волновой пакет.

DOI: 10.4213/tmf8434

1. ВВЕДЕНИЕ

Перенос энергии и заряда являются ключевыми событиями во многих процессах в живой и неживой природе. Изучению возможных механизмов этих явлений посвящено множество работ (см., например, монографию [1]). Особый интерес к этой области возник после того, как был обнаружен эффективный перенос заряда в искусственных олигонуклеотидах [2]–[6]. В настоящее время имеется возможность синтезировать искусственные аналоги ДНК с длиной последовательности до сотен пар оснований. Например, сообщается о синтезе 100 пар оснований аденозин-тимин (А-Т)₁₀₀ [7]. Эта макромолекула имеет хорошо организованную регулярную структуру и обладает высокой эффективностью по отношению к переносу заряда. Предполагается, что подобные искусственные фрагменты ДНК, а также искусственные полипептиды могут быть использованы в различных нанобиологических приложениях [8], [9]. Кроме того, эти системы рассматриваются в качестве молекулярных проводов [10].

*Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, Москва, Россия.
E-mail: gvin@deom.chph.ras.ru

Важное свойство заключается в том, что перенос заряда может происходить как одностадийный когерентный процесс [11]. При этом перенос заряда может происходить довольно быстро, с константой скорости $k = 4.2 \cdot 10^{11} \text{с}^{-1}$ [12].

Экспериментальные методики по изучению переноса заряда (СТ) в искусственных ДНК обычно осуществляются по следующей схеме: $D-(b)_N-A$, где D – донор, а A – акцептор электронов. Проводящая цепь $-(b)_N-$ как раз и есть изучаемая система, состоящая из регулярной последовательности N оснований ДНК (чаще всего аденинов), взаимодействующих между собой за счет обменного $\pi-\pi$ взаимодействия приблизительно параллельно расположенных гетероароматических оснований ДНК.

На конце расположен донор, с которого под действием кванта света или электрохимических реакций происходит перенос заряда на цепь ДНК. Заряд движется по цепи и на другом конце захватывается акцептором. Фотофизический (флуоресценция) или электрохимический (окислительно/восстановительные реакции) отклик акцептора свидетельствует о транспорте заряда.

В отсутствие затухания или захвата носителя заряда акцептором возможно отражение от конца цепи и возврат носителя заряда в исходное положение. Многократные отражения можно усилить, если на конце цепи поместить группы, которые “запирают” заряд в ограниченной области [13], [14]. Эхо Лошмидта, т. е. многократное возвращение возбуждения в начальное состояние, было подробно изучено на примере различных классических и квантовых моделей [15], [16]. В. А. Бендерский с коллегами исследовали аналогичную задачу по квантовой динамике колебательных возбуждений в одномерной молекулярной цепочке [17], [18].

Вообще говоря, возвращение системы в исходное состояние хорошо известно. Это явление свойственно и некоторым динамическим системам. Например, если в решетке конечной длины с нелинейным потенциалом взаимодействия соседних частиц возбудить единственную колебательную моду, то постепенно энергия переходит на другие моды. Но в итоге вся энергия вновь сосредоточивается на начальной колебательной моде [19], [20]. Это хорошо известный парадокс Ферми, Паста и Улама. В колебательной молекулярной спектроскопии также известны возвратные процессы. Например, это явление обнаружено при рассмотрении взаимодействия изолированного колебательного состояния с непрерывным спектром [21].

В квантовом случае возвращение системы в исходное состояние, по-видимому, впервые было рассмотрено Цванцигом [22] для модельной задачи дискретного эквидистантного спектра, когда в начальный момент времени заселен единственный уровень. Аналитическое рассмотрение модели Цванцига было сделано в работе [15]. Обобщение этой модели на случай непостоянной константы связи дано в работе [16]. В следующей работе [17] эти же авторы рассмотрели квантовую динамику колебательных возбуждений на одномерной решетке. Было установлено, что если в начальный момент возбуждение локализовано в центре цепочки, то энергия не распределяется однородно по всем центрам, а, напротив, колебательное возбуждение локализуется и, распространяясь по цепи, многократно отражается от концов.

В настоящей работе мы рассмотрим похожую задачу о распространении первоначально локализованного электронного возбуждения по решетке и отражение от ее конца. Одной из целей является объяснение высокой эффективности переноса заряда в синтетических олигонуклеотидах и полипептидах.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Мы будем рассматривать квантовую задачу о распространении возбуждения по недеформируемой решетке, состоящей из N одинаковых узлов ($i = 1, 2, 3, \dots, N$) и одного дополнительного примесного узла, находящегося на левом конце решетки. Возбуждение может быть по природе колебательным или электронным. Для определенности будем рассматривать электронное возбуждение.

Амплитуду волновой функции электрона на примесном узле обозначим через $a(t)$, а амплитуды на остальных N узлах будем обозначать через $b_i(t)$, $i = 1, 2, \dots, N$. Электрон (возбуждение) может перескакивать на соседние узлы. Так как считается, что все узлы одинаковы, то энергию электрона на всех узлах, кроме примесного, положим одинаковой и равной нулю, что соответствует выбору начала отсчета энергии. Интеграл перескока выберем равным единице, что соответствует выбору единицы измерения энергии, равной энергии перескока. Через E обозначим энергию связи электрона с примесным узлом, через C – интеграл перескока с примесного узла на первый узел решетки. В начальный момент электрон находится на примесном узле. Нашей задачей является исследование того, как эволюционируют во времени заселенности всех узлов решетки при релаксации начального возбуждения примесного узла. Заметим, что свойство образовывать движущийся волновой пакет из первоначально локализованного состояния характерно исключительно для дискретных моделей. В непрерывном случае будет наблюдаться диффузионное расплывание начального возмущения, выбранного в виде узко локализованного состояния, с сохранением положения “центра тяжести” этого состояния.

В матричном $(N + 1) \times (N + 1)$ виде гамильтониан исследуемой системы имеет вид

$$H = \begin{pmatrix} E & C & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ C & 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \ddots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & 1 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1)$$

с волновой функцией

$$\vec{\Psi}(t) = \{a(t), b_1(t), b_2(t), \dots, b_N(t)\}. \quad (2)$$

В представлении вторичного квантования гамильтониан может быть записан как

$$H = Ea^+a^- + \sum_{i=1}^{N-1} b_{i+1}^+ b_i^- + \sum_{i=2}^N b_{i-1}^+ b_i^- + C(a^+ b_1^- + b_1^+ a^-). \quad (3)$$

Эволюционное уравнение Шредингера для волновой функции $\vec{\Psi}$ в безразмерном виде ($\hbar = 1$) имеет вид

$$\begin{aligned} i\dot{a} &= Ea + Cb_1, \\ i\dot{b}_1 &= b_2 + Ca, \\ i\dot{b}_2 &= b_1 + b_3, \\ &\dots\dots\dots, \\ i\dot{b}_N &= b_{N-1}. \end{aligned} \quad (4)$$

Начальные условия для этих уравнений $a(t=0) = 1$, $b_i(t=0) = 0$, $i = 1, 2, \dots, N$. Это соответствует тому, что в начальный момент времени электрон находится на примесном узле. Такая постановка задачи соответствует многим экспериментам по переносу заряда в синтетических фрагментах ДНК, когда к одному из концов цепи присоединяется донор, с которого под действием кванта света или электрохимических реакций осуществляет перенос заряда на цепь [3]. Рассматриваемая модель довольно сильно упрощена относительно исходной экспериментальной системы – в ней не учтены динамические (температура) и статические (различные нарушения регулярной структуры) флуктуации цепи. Поэтому такая модель может соответствовать очень низким температурам, когда система “заморожена” и оба типа флуктуаций отсутствуют. Правда, и при конечных температурах модельные представления могут быть справедливы, поскольку время электронного перескока очень мало по сравнению с периодом колебаний решетки, и при движении электронного волнового пакета решетка может считаться неподвижной.

Если численно проинтегрировать систему уравнений (4) для конечного числа частиц, то обнаруживается интересное явление многократных отражений волновой функции от обоих концов решетки, т. е. своеобразный “электронный пинг-понг” (электронный пинг-понг был действительно экспериментально обнаружен, правда, в несколько другой экспериментальной методике [23]). На рис. 1 показано это явление.

Целью настоящей работы является описание процесса распространения волнового пакета до конца решетки и первого отражения. На рис. 1 это соответствует интервалу времен $0 \leq t \lesssim 50$. Описанию многократных отражений волнового пакета будет посвящена наша следующая работа.

Рассматриваемую задачу можно представить как взаимодействие выделенного узла с резервуаром ($(N \times N)$ -матрицей), и задача будет решаться аналитически с помощью разложения по собственным функциям резервуара.

Решетка без примесной частицы (резервуар) описывается трехдиагональной матрицей с нулевой главной диагональю и единичными значениями на побочных диагоналях (см. формулу (1)). Собственные значения $\varepsilon(k)$ и собственные функции $q_i(k)$ такой матрицы хорошо известны:

$$\varepsilon(k) = 2 \cos\left(\frac{\pi k}{N+1}\right), \quad q_i(k) = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin\left(\frac{\pi k}{N+1} i\right). \quad (5)$$

Рис. 1. Зависимость амплитуды волновой функции на примесном узле решетки $a_0(t)$ от времени. Волновая функция многократно возвращается на примесный узел с несколько убывающей амплитудой. Расчет произведен для $E = 0$, $C = \sqrt{2}$, $N = 50$.

Удобнее рассматривать задачу не для амплитуд волновой функции b_i на узлах решетки, а для амплитуд мод $b(k)$, связанных с амплитудами на узлах q_i ортогональным преобразованием

$$b(k, t) \equiv \sum_{i=1}^N q_i(k) b_i(t), \quad b_i(t) \equiv \sum_{k=1}^N q_i(k) b(k, t). \quad (6)$$

Для амплитуды $a(t)$ и амплитуд мод $b(k, t)$ система уравнений (4) переписывается в виде

$$\begin{aligned} i\dot{a}(t) &= Ea(t) + C \sum_{k=1}^N q_1(k) b(k, t), \\ i\dot{b}(k, t) &= \varepsilon(k) b(k) + Ca(t) q_1(k), \quad k = 1, 2, \dots, N. \end{aligned} \quad (7)$$

Амплитуды $b(k, t)$ выражаются через амплитуду $a(t)$ очевидным образом:

$$b(k, t) = q_1(k) e^{-i\varepsilon(k)t} \int_0^t a(\tau) e^{i\varepsilon(k)\tau} d\tau. \quad (8)$$

Подставляя это выражение в уравнение (7) для $a(t)$, получаем линейное интегро-дифференциальное уравнение для амплитуды на примесном узле $a(t)$:

$$\dot{a}(t) dt = -iEa(t) - C^2 \int_0^t B^N(t - t') a(t') dt', \quad (9)$$

где ядро $B^N(t)$ дается суммой

$$B^N(t) = \frac{2}{N+1} \sum_{k=1}^N \sin^2\left(\frac{\pi k}{N+1}\right) \exp\left[-2i \cos\left(\frac{\pi k}{N+1}\right) t\right]. \quad (10)$$

В следующем разделе будет решено уравнение (9) для эволюции амплитуды $a(t)$ на примесном узле, а затем будет рассмотрено формирование импульса в “объеме” решетки на временах порядка первого отражения от правого конца решетки, т. е. будет решена задача для временного поведения амплитуд $b_j(t)$.

3. РАСПАД НАЧАЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ $A(t = 0) = 1$ В ПОЛУБЕСКОНЕЧНОЙ РЕШЕТКЕ

Сначала исследуем кинетику распада начального состояния $a(t = 0) = 1$ для полубесконечной цепочки ($N \rightarrow \infty$). Амплитуду на примесном узле в этом случае будем обозначать через $a_0(t)$. Для получения уравнения для $a_0(t)$ перейдем в формуле (10) для ядра $B^N(t)$ к пределу $N \rightarrow \infty$. Будем обозначать предельное (при $N \rightarrow \infty$) выражение для B^N через B_0 . В этом пределе сумма в формуле (10) переходит в интеграл, вычисление которого [24] дает

$$B_0(t) \equiv \lim B^N(t)|_{N \rightarrow \infty} = J_0(2t) + J_2(2t). \quad (11)$$

Таким образом, в пределе $N \rightarrow \infty$ имеем следующее уравнение для амплитуды $a_0(t)$:

$$\dot{a}_0(t) = -iEa_0(t) - C^2 \int_0^t B_0(t-t')a_0(t') dt'. \quad (12)$$

Это уравнение решается с помощью преобразования Лапласа:

$$a_0(p) = \frac{1}{p + iE + C^2 B_0(p)}, \quad (13)$$

где преобразование Лапласа $B_0(p)$ функции $B_0(t)$ равно [24]

$$B_0(p) = \frac{1}{2}(\sqrt{p^2 + 4} - p). \quad (14)$$

Нужная нам амплитуда $a_0(t)$ дается обратным преобразованием Лапласа:

$$a_0(t) = \int_{d-i\infty}^{d+i\infty} \frac{e^{pt}}{p + iE + (C^2/2)(\sqrt{p^2 + 4} - p)} dp, \quad d > 0. \quad (15)$$

Выражение для $a_0(t)$ в полученном виде крайне неудобно и для анализа, и для численных вычислений (интеграл с верхним бесконечным пределом сходится очень медленно). Удобный вид интеграл приобретает, если замкнуть контур интегрирования вокруг разреза $[-2i, +2i]$, но при этом корень $\sqrt{p^2 + 4}$ должен быть записан как $-i\sqrt{ip} + 2\sqrt{ip} - 2$. Замыкание контура интегрирования возможно, если у амплитуды $a_0(p)$ нет полюсов. Считая пока, что полюсы отсутствуют, замкнем контур и, суммируя интегралы по обоим берегам разреза, получим следующее выражение для амплитуды $a_0(t)$:

$$a_0(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-2}^{+2} d\omega e^{i\omega t} \operatorname{Im} \left[\omega + E - \frac{C^2}{2} (\omega + i\sqrt{4 - \omega^2}) \right]^{-1}. \quad (16)$$

Рис. 2. Зависимость амплитуды $a_0(t)$ от времени, вычисленная по формуле (16), для $E = 0$ и разных значений константы C^2 : $C^2 = 0.1$ – сплошная линия; $C^2 = 0.5$ – пунктир; $C^2 = 1$ – штрих-пунктир; $C^2 = 2$ – штриховая линия. Кружки соответствуют точному (численному) решению, когда амплитуда распада $a_0(t) = J_0(2t)$. Для остальных кривых наблюдается столь же хорошее совпадение аналитических и численных результатов.

Отметим, что есть несколько частных случаев, когда интеграл (16) вычисляется явно и амплитуда $a_0(t)$ выражается через функции Бесселя [24]:

$$\begin{aligned} E = 0, \quad C = \sqrt{2}: \quad a_0(t) &= J_0(2t), \\ E = 0, \quad C = 1: \quad a_0(t) &= J_0(2t) + J_2(2t), \\ E = 1, \quad C = 1: \quad a_0(t) &= J_0(2t) - iJ_1(2t). \end{aligned} \quad (17)$$

В приложении А для амплитуды $a_0(t)$ получено дифференциальное уравнение и построено его решение в виде ряда по функциям Бесселя. Ряд выглядит достаточно громоздко, но для нескольких частных случаев выражение имеет простой вид.

На рис. 2 показана зависимость амплитуды $a_0(t)$ от времени для разных значений константы C^2 в случае $E = 0$ и проведено сравнение с точным решением. Под точным решением здесь и ниже мы будем понимать численное интегрирование системы (4).

При малых C^2 зависимость амплитуды от времени (16) можно оценить по золотому правилу Ферми, когда применима теория возмущений по параметру C^2 и происходит экспоненциальный распад:

$$a_0(t) \approx e^{-C^2 \sqrt{4-E^2} t}. \quad (18)$$

Более точное выражение для амплитуды $a_0(t)$ при малых значениях C приведено в приложении Б.

Рис. 3. Число полюсов подынтегральной функции (16) в областях, разделенных пунктиром.

Теперь рассмотрим случай, когда у амплитуды $a_0(p)$ есть полюсы. Анализ показывает, что один полюс существует в области $E > 2 - C^2$, а второй – в области $E < C^2 - 2$. Отметим, что в области $|E| < 2 - C^2$ (при $C^2 < 2$) полюсы отсутствуют.

На рис. 3 показаны области существования и количество полюсов в зависимости от параметров задачи E и C .

В качестве примера рассмотрим случай, когда есть один полюс, лежащий в области $E > 2 - C^2$, $C^2 < 2$. В этом случае полюс находится в точке $p = -i\varepsilon$, $\varepsilon > 2$. Из выражения (15) получаем связь параметров E и C :

$$E = \varepsilon \left(1 - \frac{C^2}{2} \right) + \frac{C^2}{2} \sqrt{\varepsilon^2 - 4}. \quad (19)$$

Вклад от полюсного члена Δa_0 равен

$$\Delta a_0(t) = \frac{e^{-i\varepsilon t}}{1 + (C^2/2)(\varepsilon/\sqrt{\varepsilon^2 - 4} - 1)}. \quad (20)$$

Полная амплитуда получается сложением основного члена (16) с вкладом от полюса (20).

На следующем рис. 4 показана амплитуда в случае наличия одного полюса. Как видно, в этом случае не происходит “выгорания” амплитуды волновой функции на примесном узле до нуля: $a_0(t)|_{t \rightarrow \infty} = 0.75$.

В приложении В показано, что если $|E| > 2 - C^2$, $C^2 < 2$, то в системе существует состояние, локализованное на конце цепочки. При этом ε (см. формулу (19)) как раз и является энергией этого связанного состояния, и его вклад в амплитуду совпадает с вкладом полюсного слагаемого. Отметим, что интегральный член (16)

Рис. 4. Зависимость амплитуды на примесном узле от времени при наличии одного полюса (сплошная линия). Амплитуда представляется как сумма интегрального слагаемого (16) (штриховая линия) и вклада от полюса (20). Пунктир – модуль полюсного слагаемого, равный 0.75; кружки соответствуют численным результатам. Значения параметров: $E = 2$, $C = 1$, $\varepsilon = 2.5$.

есть вклад в амплитуду от сплошного спектра, лежащего в интервале $[-2; 2]$. Часть начального состояния оказывается захваченной локализованным состоянием, и эффект перехода возбуждения с примесного узла в резервуар ослабляется, а также исчезает эффект почти 100%-го возвращения системы в начальное состояние. Поэтому данный случай представляется нам менее интересным, и далее мы будем рассматривать только случай, когда локализованное состояние отсутствует и интеграл (16) является точным решением для амплитуды $a_0(t)$.

Столь подробное исследование амплитуды распада в бесконечной цепочке $a_0(t)$ было сделано по двум причинам. Во-первых, как будет показано в разделе 4, в конечной решетке из N узлов амплитуда такая же, как и в бесконечной, вплоть до времен $t \sim N$. Во-вторых, в нашей следующей работе будет показано, что полная амплитуда в конечной цепочке может быть представлена в виде так называемых парциальных амплитуд, первой из которых как раз и будет являться столь подробно рассмотренная амплитуда $a_0(t)$.

4. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ИМПУЛЬСА ВОЗБУЖДЕНИЯ ПО РЕШЕТКЕ

В настоящем разделе будет рассмотрено поведение волновой функции на всей решетке, т. е. будут исследованы амплитуды $b_j(t)$. Вначале происходит вполне ожидаемое расплывание волнового пакета. Но затем по мере уменьшения амплитуды $a_0(t)$ амплитуды на узлах с малыми номерами начинают уменьшаться, а на узлах с большими номерами – возрастать. И когда начальная амплитуда $a(t)$ становится

Рис. 5. Формирование импульса по мере увеличения времени: при $t = 2$ (сплошная линия), $t = 5$ (штриховая линия), $t = 10$ (пунктир), $t = 15$ (штрих-пунктир). Начальное распыление сменяется образованием достаточно компактного импульса. При $j = 0$ отложена амплитуда $|a_0(t)|^2$. Значения амплитуд вычислялись для цепочки с $E = 1$, $C^2 = 0.5$, $N = 100$. Численные результаты практически совпадают с аналитическими и на этом рисунке не показаны.

достаточно малой, волновой пакет формируется в компактный импульс с крутым передним фронтом. Такое поведение импульса показано на рис. 5. Более эффектно это выглядит в случае бесконечной в обе стороны решетки, когда возникают два разбегающихся импульса.

Выражение для амплитуд $b_j(t)$ получается подстановкой выражения (8) для амплитуд мод $b(k, t)$ в формулу (6), связывающую амплитуды на узлах $b_j(t)$ с амплитудами мод:

$$b_j(t) = -\frac{i2C}{N+1} \sum_{k=1}^N \sin\left(\frac{\pi k}{N+1}\right) \sin\left(\frac{\pi k}{N+1}j\right) e^{-i\varepsilon(k)t} \int_0^t e^{-i\varepsilon(k)\tau} a(\tau) d\tau. \quad (21)$$

Сначала рассмотрим предельный случай полубесконечной цепочки ($N \rightarrow \infty$). Переходя в формуле (21) от суммирования к интегрированию и заменяя амплитуду $a(t)$ на $a_0(t)$, для $N = \infty$ получаем

$$b_j(t) = -\frac{i2C}{\pi} \int_0^\pi dk \sin k \sin(kj) e^{-i\varepsilon(k)t} \int_0^t e^{-i\varepsilon(k)\tau} a(\tau) d\tau, \quad (22)$$

где $\varepsilon(k) = 2 \cos k$.

Рассмотрим случай, когда время t настолько велико, что начальную амплитуду $a_0(t)$ можно считать “выгоревшей”, т. е. пусть $|a_0(t)| \ll 1$. Тогда верхний предел интегрирования по времени в выражении (22) можно взять равным бесконечности,

Рис. 6. Импульс в полубесконечной цепочке для моментов времени $t = 25$ (сплошная линия), $t = 50$ (пунктир) и $t = 75$ (штриховая линия), вычисленный по формуле (24). Кружки – результат численного интегрирования системы (4). Для времен $t = 50$ и $t = 75$ наблюдается столь же хорошее совпадение численных и аналитических результатов.

и получающийся интеграл есть просто преобразование Лапласа $a_0(p)$ при $p = -i\varepsilon(k)$. В результате имеем

$$b_j(t) = -\frac{2C}{\pi} \int_0^\pi dk \frac{\sin k \sin(kj) e^{-2it \cos k}}{E - 2 \cos k + C^2 e^{-ik}}, \quad |a_0(t)| \ll 1. \quad (23)$$

Формально распространим выражение (23) на отрицательные значения индекса. Представив множитель $\sin(kj)$ в виде разности двух экспонент, можно увидеть, что выражение (23) описывает суперпозицию двух импульсов, свободно распространяющихся налево и направо в бесконечной (в обе стороны) цепочке. Каждый из них нормирован на 1. Рассмотрим отдельно импульс, бегущий направо. Обозначим его через b_j^{inf} :

$$b_j^{\text{inf}}(t) = -\frac{iC}{\pi} \int_0^\pi dk \frac{\sin k e^{-i[kjt+2 \cos k]}}{E - 2 \cos k + C^2 e^{-ik}}, \quad -\infty < j < +\infty. \quad (24)$$

Рассматриваемый нами импульс b_j (в области $j > 0$) есть

$$b_j(t) = b_j^{\text{inf}}(t) - b_{-j}^{\text{inf}}(t). \quad (25)$$

Вычитаемое $b_{-j}^{\text{inf}}(t)$ есть просто “хвост” импульса $b_j(t)$, и можно полагать, что в области $j > 0$ при больших временах оно мало, например $b_{j=0}^{\text{inf}}(t) \sim 1/t$. Тогда можно считать, что $b_j^{\text{inf}}(t)$ является хорошим приближением для b_j . На рис. 6 показано поведение импульса для нескольких моментов времени. Видно, что ограничение только падающим импульсом $b_j^{\text{inf}}(t)$ действительно является очень хорошим приближением.

Рис. 7. Фронт импульса в момент времени $t = 200$ ($E = 1$, $C^2 = 2$). Пунктир – точное значение, сплошная линия – асимптотическое разложение (26).

Как мы увидим в дальнейшем, выражение для $b_j^{\text{inf}}(t)$ (см. формулу (24)) хорошо описывает импульс (при временах $t < N/2$) для конечных, но достаточно длинных цепочек. Более того, как будет показано, с помощью этого выражения можно описать и отражение импульса от конца цепочки (происходящее при временах $N/2 < t < N$).

Исследуем выражение (24) для больших времен. Так как подынтегральное выражение есть быстро осциллирующая функция, то для получения приближенного результата можно воспользоваться методом стационарной фазы. Если $j < t/2$, то существуют две стационарные точки, определяемые очевидным уравнением $\sin k = j/(2t)$. Получаем следующее выражение:

$$\tilde{b}_j(t) \approx \frac{-iC}{\sqrt{\pi t \cos k_0}} [f(\pi - k_0)e^{i\pi/4} + f(\pi - k)e^{-i\pi/4}], \quad k_0 \equiv \arcsin \frac{j}{2t}. \quad (26)$$

Здесь, $f(k)$ – подынтегральная функция в формуле (24). На рис. 7 выражение (26), полученное методом стационарной фазы, сравнивается с точным ответом.

Однако если $j \approx 2t$, то обе стационарные точки близки к точке $k = \pi/2$ и метод стационарной фазы работает плохо (если точки совпадают, то результат, даваемый методом стационарной фазы, вообще расходится). Рассмотрим эту область ($j \approx 2t$) немного подробнее. Выражение для амплитуд (24) в этой области можно упростить:

$$\tilde{b}_j(t) \approx -\frac{iCe^{-0.5\pi j}}{\pi(2 - C^2)} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{e^{i(x(j-2t)/\sqrt[3]{t} + x^3/3)}}{z - x}, \quad z(t) \equiv \frac{(E - iC^2)\sqrt[3]{t}}{2 - C^2}. \quad (27)$$

Если $|z(t)| \gg 1$ (что справедливо для достаточно больших времен t), то можно записать асимптотическое разложение (26) через функции Эйри:

$$\tilde{b}_j(t) \approx -\frac{2iC}{z(t)(2 - C^2)} \left[\text{Ai}(\tilde{j}) + \frac{1}{iz(t)} \text{Ai}'(\tilde{j}) - \frac{1}{z^2(t)} \text{Ai}''(\tilde{j}) + \dots \right], \quad \tilde{j} = \frac{j - 2t}{\sqrt[3]{t}}. \quad (28)$$

Рис. 8. Фронт импульса в момент $t = 200$ ($E = 1$, $C^2 = 2$). Кружки – точные значения, сплошная линия – асимптотическое разложение (28).

На рис. 8 проведено сравнение асимптотического разложения (28) с точным ответом.

Теперь можно приближенно описать фронт импульса. Используя асимптотику функции Эйри, можно заметить, что главный член, описывающий фронт импульса, имеет вид

$$\tilde{b}_j(t) \approx -\frac{1}{z(t)} \exp \left[-\frac{2}{3} \left(\frac{j-2t}{\sqrt[3]{t}} \right)^{2/3} \right]. \quad (29)$$

Это выражение позволяет качественно описать поведение импульса. Зависимость от номера j определяется аргументом $(j-2t)/\sqrt[3]{t}$ (см. выражение (27)). Из формулы (29) видно, что фронт медленно расплывается – ширина $\propto \sqrt[3]{t}$, а амплитуда фронта убывает как $1/\sqrt[3]{t}$. Скорость фронта равна 2 – это максимально возможная групповая скорость. Фронт импульса спадает очень круто. Так что, если рассматривать конечную цепочку, то до тех пор, пока фронт не достигнет конца цепочки, импульс распространяется так же, как в бесконечной цепочке. Достижение конца произойдет в момент $t \approx N/2$. После этого импульс начнет отражаться от конца цепочки и фронт будет двигаться обратно к примесному узлу.

Если сравнивать этот результат с распространением импульса в непрерывном случае, то видно некоторое отличие: в континуальном случае ширина импульса пропорциональна времени в отличие от существенно более медленного пропорционального $\sqrt[3]{t}$ расплывания на дискретной решетке.

Рассмотрим далее отражение импульса от конца цепочки. Будем полагать, что цепочка достаточно длинная, для того чтобы амплитуда $a(t)$ стала пренебрежимо малой и импульс полностью сформировался. Фронт импульса,двигающийся со скоростью $v = 2$, достигнет конца цепочки через время $t = N/2$. Отразившись от конца, фронт начнет двигаться обратно к началу цепочки с той же скоростью $v = 2$. Следовательно, через время $t = N$ импульс достигнет начала цепочки, и амплитуда $a(t)$

начнет возрастать. Поэтому в следующем разделе мы рассмотрим импульс во временном интервале $t < N$, пока амплитуду $a(t)$ можно считать малой и совпадающей с $a_0(t)$ – амплитудой в полубесконечной цепочке.

5. ОТРАЖЕНИЕ ИМПУЛЬСА

Для построения выражения для отраженного импульса вернемся к точному выражению (21) для амплитуд b_j . Будем полагать, как и ранее, что рассматриваемые времена достаточно велики, так что амплитуду $a(t)$ можно считать малой, верхний предел интегрирования – равным бесконечности, а также можно заменить $a(t) \rightarrow a_0(t)$. Как и ранее, полученный интеграл можно представить как преобразование Лапласа $a_0(p)$ при $p = -i\varepsilon(k)$. Тогда получается следующее представление для амплитуд в виде суммы:

$$b_j(t) = -\frac{2C}{N+1} \sum_{k=1}^N \sin \tilde{k} \sin(\tilde{k}j) e^{-2it \cos \tilde{k}} (E - 2 \cos \tilde{k} + C^2 e^{-i\tilde{k}})^{-1}, \quad (30)$$

где $\tilde{k} = \pi k / (N+1)$. Преобразуем это выражение с помощью формулы суммирования Пуассона:

$$\sum_{k=-\infty}^{k=\infty} f(k) = \sum_{m=-\infty}^{m=\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-2\pi i m x} dx, \quad (31)$$

функция $f(k)$ отлична от нуля на интервале $[0, N+1]$.

После замены переменной интегрирования $\pi x / (N+1) \rightarrow y$ получаем следующий ряд:

$$b_j(t) = -\frac{2C}{\pi} \sum_{m=-\infty}^{m=\infty} \int_0^\pi \frac{\sin y \sin(jy) e^{-i[2t \cos y + 2my(N+1)]}}{E - 2 \cos y + C^2 e^{-iy}} dy. \quad (32)$$

Этот ряд можно представить в виде суммы двух рядов, выраженных через $b_j^{\text{inf}}(t)$ – амплитуду в бесконечной цепочке при больших временах (см. формулу (24)):

$$b_j(t) = \sum_{m=-\infty}^{m=\infty} b_{j+2m(N+1)}^{\text{inf}}(t) - \sum_{m=-\infty}^{m=\infty} b_{-j+2m(N+1)}^{\text{inf}}(t). \quad (33)$$

Чтобы понять, какие члены существенны в интересующей нас области времен $1 \ll t < N$, надо рассмотреть выражение (24) и выделить те слагаемые, в которых фаза имеет стационарную точку. Из первой суммы оставляем один член с $m = 0$, описывающий как раз падающий импульс b_j^{inf} , а от второй – член с $m = 1$, т. е. $b_{-j+2(N+1)}^{\text{inf}}$, описывающий отраженный импульс. Так что при $t < N$, т. е. до момента возвращения импульса к началу цепочки, импульс описывается суммой двух членов:

$$b_j(t) = b_j^{\text{inf}}(t) - b_{-j+2(N+1)}^{\text{inf}}(t). \quad (34)$$

Это выражение полностью аналогично тому, которое описывает отражение волнового пакета в непрерывном случае. Действительно, пусть $\Psi(x, t)$ есть свободно распространяющийся волновой пакет и при $x = L$ имеется бесконечно высокий барьер, так что волновая функция равна нулю при $x \geq L$. Нужно нам решение $\Phi(x, t)$

Рис. 9. Отражение импульса от конца цепочки. Время $t = 75$ ($E = 1$, $C = 0.5$, $N = 100$), вычисления проведены согласно выражению (26). Сплошная линия – отраженный импульс, пунктир – хвост падающего импульса. За время $t = 75$ фронт импульса при скорости $v = 2$ прошел ≈ 150 постоянных решетки (100 узлов до отражения плюс 50 после отражения). Как и раньше, наблюдается очень хорошее согласие с численным расчетом.

очевидно: $\Phi(x, t) = \Psi(x, t) - \Psi(-x + 2L, t)$. Это как раз и есть выражение (34); при этом в дискретном случае амплитуды обращаются в нуль при $j = N + 1$.

На рис. 9 показан импульс, построенный по формуле (34): в момент времени $t \approx N$ фронт импульса подходит к началу цепочки, импульс начинает взаимодействовать с примесным узлом, и амплитуда $a(t)$ начинает возрастать. Наше приближение малости $a(t)$ становится несправедливым. Система начинает возвращаться к начальному состоянию – описание этого процесса составит тему нашей следующей работы.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе рассмотрено распространение импульса электронного возбуждения по решетке конечной длины с примесным узлом на одном из концов. Если в начальный момент времени возбуждение полностью локализовано на примесном центре, то в зависимости от параметров узла и его связи с остальной решеткой может реализоваться несколько сценариев эволюции волновой функции. Один, наиболее общий, случай заключается в распространении волновой функции на решетке с образованием хорошо сформированного импульса. Импульс движется с максимальной разрешенной групповой скоростью $v = 2$ и имеет крутой передний фронт. Достигнув противоположного конца решетки, импульс отражается и движется в обратную сторону. Этот процесс может повторяться много раз. Однако амплитуда волновой функции на примесном узле при возвращениях волнового пакета постепенно уменьшается. Другой сценарий реализуется, если параметры примесного центра таковы,

что на этом центре образуется связанное состояние. Тогда волновая функция частично захватывается потенциальной ямой, образованной связанным состоянием.

Полученные аналитические выражения, описывающие распространение импульса, очень хорошо совпадают с результатами численного решения исходных эволюционных уравнений.

Задача о распространении электронного возбуждения по решетке, хотя и сформулирована достаточно просто, но, как нам кажется, имеет непосредственное отношение к недавним впечатляющим экспериментам по переносу заряда в искусственных олигомерных ДНК и полипептидах. До сих пор нет ясного понимания механизма транспорта заряда в этих системах. Традиционные представления о прыжковом механизме и туннелировании предсказывают слишком малую вероятность переноса заряда. Одно время казалось, что проблему высокой эффективности переноса заряда может помочь решить полярон. Однако в поляронной модели есть по крайней мере две серьезные проблемы. Первая – формирование полярона. После переноса заряда с донора на цепь ДНК заряд должен достаточно время оставаться более или менее локализованным, чтобы за счет электрон-фононного взаимодействия успел образоваться полярон. В противном случае волновая функция заряда быстро “убежит”, и полярон не успеет сформироваться. Вторая проблема заключается в том, каким образом полярон может получить начальный импульс для своего движения по решетке. Из-за того, что время жизни полярона при обычных условиях конечно, в отсутствие начального импульса полярон, совершая только одномерное случайное блуждание под действием температурных флуктуаций, может не успеть перенести заряд на достаточные расстояния.

Предложенный подход, как представляется, позволяет разрешить эти противоречия. Естественно, что в экспериментах по переносу заряда в ДНК полного отражения от конца цепи не происходит. Тем не менее в нашей следующей работе будут рассмотрены многократное отражение волнового пакета, а также захват волновой функции акцептором.

Необходимо также отметить существенные отличия рассмотренной модели от распространения и отражения волнового пакета в непрерывном случае. Эти различия носят как количественный, так и качественный характер. Действительно, первоначально локализованный волновой пакет расплывается в обоих случаях. Но в континуальной модели увеличение ширины волнового пакета пропорционально времени, тогда как в дискретной модели, как показано, расплывание волнового пакета $\propto \sqrt[3]{t}$, т. е. происходит существенно медленнее. Но главное отличие заключается в том, что в дискретном случае имеет место многократная концентрация волновой функции на примесном центре, тогда как в непрерывной модели этого не происходит: волновой пакет постоянно расплывается несмотря на отражения.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Здесь мы получим дифференциальное уравнение для амплитуды $a_0(t)$ и построим его решение в виде ряда по функциям Бесселя.

Выражение для амплитуды (см. формулу (15)) можно переписать в виде

$$a_0(t) = \frac{C^2}{2\pi} \int_{-2}^2 d\omega \frac{\sqrt{4 - \omega^2} e^{i\omega t}}{(\omega + E)(\omega + E - \omega C^2) + C^4}. \quad (35)$$

Это выражение можно превратить в дифференциальное уравнение по времени. А именно, надо взять знаменатель подынтегрального выражения и построить дифференциальный оператор, заменив в знаменателе ω на $-id/dt$. Тогда действие этого дифференциального оператора на обе части уравнения (35) для $a_0(t)$ “уничтожит” знаменатель. Оставшийся интеграл выражается через функции Бесселя. Получается следующее дифференциальное уравнение:

$$(1 - C^2)\ddot{a}_0 + iE(2 - C^2)\dot{a}_0 - (C^4 + E^2)a_0 = -C^2[J_0(2t) + J_2(2t)]. \quad (36)$$

Таким образом, для $a_0(t)$ получено неоднородное линейное дифференциальное уравнение второго порядка. Начальные условия для амплитуды следующие: $a_0|_{t=0} = 1$ и $da_0/dt|_{t=0} = -iE$ (второе условие следует непосредственно из исходного уравнения (12)).

Разумеется, легко написать решение уравнения (36) в виде интегралов по времени, однако в явном виде эти интегралы не берутся, а их численное вычисление более затруднительно, нежели вычисление по исходной формуле (13).

Но есть несколько частных случаев, когда решение может быть записано в достаточно компактном виде, и ниже будет приведено разложение решения уравнения (36) по функциям Бесселя.

В случае $C = 1$ уравнение (36) превращается в уравнение первого порядка, решение которого может быть записано в виде ряда по функциям Бесселя:

$$a_0(t) = J_0(2t) - iEJ_1(2t) + (1 - E^{-2}) \sum_{k=2}^{\infty} (-iE)^k J_k(2t). \quad (37)$$

В случае $E = 0$ уравнение (36) не содержит первой производной, и (вещественное) решение может быть записано в виде ряда по четным функциям Бесселя:

$$a_0(t) = J_0(2t) + (2 - C^2) \sum_{k=1}^{\infty} (1 - C^2)^{k-1} J_{2k}(2t). \quad (38)$$

В общем случае решение уравнения (36) представляется рядом

$$a_0(t) = J_0(2t) - iEJ_1(2t) - \frac{C^2}{2a(1 - C^2)} \sum_{k=2}^{\infty} (b_1 x_1^k - b_2 x_2^k) J_k(2t), \quad (39)$$

где использованы следующие сокращенные обозначения:

$$\begin{aligned} a &= \sqrt{\frac{E^2 + C^4}{1 - C^2} - \left[\frac{2 - C^2}{2(1 - C^2)} \right]^2}, \\ a_1 &= a - i \frac{2 - C^2}{2(1 - C^2)}, \quad a_2 = -a_1^*, \\ b_i &= \frac{4 + a_i^2}{a_i^2 + 2 - a_i x_i}, \quad i = 1, 2; \\ x_i &= \frac{1}{2} \left(a_i \pm \sqrt{4 + a_i^2} \right), \quad i = 1, 2. \end{aligned} \quad (40)$$

Знак для x_i выбирается так, чтобы выполнялось $|x_i| < 1$.

Рис. 10. Преобразование исходного интеграла (41) (штриховая линия) в два интеграла $I_1 \sim [-2; -2 + i\infty]$, $I_2 \sim [2; 2 + i\infty]$ и вычет в полюсе $\omega = \omega_1$.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

При малой константе связи C амплитуда $a_0(t)$ медленно убывает по экспоненциальному закону. Ниже будут получены два приближенных выражения для амплитуды в случае $C^2 \ll 1$.

Первый способ получения приближенного ответа для амплитуды заключается в преобразовании интегральной формулы (16) для $a_0(t)$. Это выражение может быть переписано в следующем виде:

$$a_0(t) = \frac{C^2}{2\pi} \int_{-2}^2 d\omega \frac{\sqrt{4 - \omega^2} e^{i\omega t}}{(\omega + E)(\omega + E - \omega C^2) + C^4}. \quad (41)$$

В случае, если константа C мала, можно написать приближенное выражение для $a_0(t)$. Для этого надо в формуле (41) деформировать контур интегрирования так, как показано на рис. 10.

В верхней полуплоскости подынтегральная функция в формуле (41) имеет полюс в точке $\omega = \omega_1$:

$$\omega_1 = \frac{1}{2(1 - C^2)} (-E(2 - C^2) + iC^2 \sqrt{4 - 4C^2 - E^2}). \quad (42)$$

При малых C полюс находится очень близко к вещественной оси (на расстоянии $\sim C^2$). Поэтому вклад полюсного слагаемого убывает со временем медленно – медленнее, чем вклад от интегралов I_1 и I_2 (см. рис. 10). Дело в том, что в интегралах I_1 и I_2 присутствует множитель $e^{-\omega t}$, поэтому при больших временах вклад этих интегралов мал по сравнению с вкладом от полюса (разумеется, при временах $t \sim 1$ вклад интегралов заметен ($\sim C^2$)). Итак, ограничиваясь полюсным слагаемым, при малых значениях константы C^2 получаем следующее приближенное выражение для амплитуды распада $a_0(t)$:

$$a_0(t) \approx e^{i\omega_1 t} \sqrt{\frac{4 - \omega_1^2}{4 - 4C^2 - E^2}}. \quad (43)$$

При малых C^2 выражение для амплитуды можно еще упростить, так что получается ответ, который для $|a_0|^2$ дается золотым правилом Ферми:

$$a_0(t) \approx \exp \left[\left(-iE - \frac{1}{2} C^2 \sqrt{4 - E^2} \right) t \right]. \quad (44)$$

Другое приближенное (при $C^2 \ll 1$) выражение для амплитуды $a_0(t)$ можно получить по теории возмущений для исходного уравнения (12) для $a_0(t)$:

$$\dot{a}_0(t) = -iE a_0(t) - C^2 \int_0^t B_0(t-t') a_0(t') dt', \quad B_0(t) = J_0(2t) + J_2(2t). \quad (45)$$

Введем функцию $\tilde{a}_0 = a_0 e^{iEt}$, для которой имеем уравнение

$$\frac{d\tilde{a}_0}{dt} = -C^2 \int_0^t B_0(t-t') a_0(t') dt'. \quad (46)$$

При малых C функция $\tilde{a}_0$ меняется медленно, и в первом порядке теории возмущений в интегральной части можно положить $\tilde{a}_0(t') \approx \tilde{a}_0(t)$. Получается линейное дифференциальное уравнение, которое имеет решение

$$\tilde{a}_0(t) = \exp \left[-C^2 \int_0^t (t-t') e^{iEt'} [J_0(2t') + J_2(2t')] dt' \right]. \quad (47)$$

Отметим, что это выражение справедливо, если время t мало. Если время велико ($t \gg 1$), то выражение (47) упрощается. Вычисляя соответствующие интегралы и возвращаясь к исходной функции $a_0(t)$, получаем

$$a_0(t) = \exp \left[\frac{C^2}{2} - \frac{C^2 \sqrt{4 - E^2}}{2} t - iE \left(1 + \frac{C^2}{2} \right) t + \frac{iEC^2}{2\sqrt{4 - E^2}} \right]. \quad (48)$$

Заметим, что оценка погрешности показателя экспоненты показывает, что погрешность по порядку величины не более $t^{-3/2}$. Тем более удивительно, что приближенное выражение хорошо воспроизводит результат при $t > 1$. Отметим также, что выражение (48) для $|a_0|^2$ дает результат золотого правила Ферми (правда, в (48) содержится дополнительный множитель e^{C^2}). На рис. 11 показано сравнение точного результата для амплитуды распада $a_0(t)$ с приближенными, даваемыми формулами (43) и (48).

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Рассмотрим подробно случай наличия локализованного состояния на примесном узле.

Будем рассматривать случай $E > 2 - C^2$, $C^2 < 2$, когда есть одно локализованное состояние. Найдем собственное состояние системы $\vec{\Psi}_{\text{loc}}$, локализованное на конце цепочки. Решим стационарное уравнение Шредингера $H \vec{\Psi}_{\text{loc}} = \varepsilon \vec{\Psi}_{\text{loc}}$ (гамильтониан H определен формулой (1)). Решение имеет простой вид экспоненциально затухающей функции от номера j :

$$\vec{\Psi}_{\text{loc}} = A \left\{ \frac{1}{C}, \alpha^{i-1} \right\}, \quad A = \left(\frac{1}{C^2} + \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \right)^{-1/2}. \quad (49)$$

Рис. 11. Зависимость амплитуды распада $a_0(t)$ от времени. Энергия связи на примесном узле $E = 1$. Сплошные кривые – точный результат, штриховые – полюсное приближение (43), пунктир – закон распада по теории возмущений (48).

Величина α выражается через энергию ε :

$$\alpha = \frac{1}{2}(\varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 - 4}). \quad (50)$$

Энергия ε связана с параметрами E и C соотношением (17):

$$E = \varepsilon \left(1 - \frac{C^2}{2}\right) + \frac{C^2}{2} \sqrt{\varepsilon^2 - 4}. \quad (51)$$

Разложим теперь полную волновую функцию по собственным функциям гамильтониана:

$$\vec{\Psi} = D \vec{\Psi}_{\text{loc}} e^{-i\varepsilon t} + \text{C.C.S.}, \quad (52)$$

где C.C.S. означает вклад от непрерывного спектра, а первое слагаемое как раз и есть нужный нам вклад в амплитуду от локализованного состояния. Чтобы определить константу D , рассмотрим скалярное произведение полной волновой функции и локализованной. В силу ортогональности собственных функций получаем $\langle \vec{\Psi}_{\text{loc}} | \vec{\Psi} \rangle = D e^{-i\varepsilon t}$. В этом равенстве положим время $t = 0$. Так как в начальный момент система находится на примесном узле, т.е. $\vec{\Psi}(t = 0) = (1, 0, 0, \dots)$, немедленно получаем $D = \Psi_{\text{loc}}^*(i = 1)$. Итак, нужный вклад в амплитуду на первом узле от локализованного состояния равен

$$a_0^{\text{loc}} = |\Psi_{\text{loc}}(1)|^2 e^{-i\varepsilon t}. \quad (53)$$

Поставляя из формулы (49), выражение $\Psi_{\text{loc}}(1) = AC^{-1}$ и выразив A через ε (см. соотношение (50)), получаем окончательный результат, совпадающий с формулой (17):

$$a_0^{\text{loc}}(t) = \frac{e^{-i\varepsilon t}}{1 + (C^2/2)(\varepsilon/\sqrt{\varepsilon^2 - 4} - 1)}. \quad (54)$$

Список литературы

- [1] А. С. Давыдов, *Солитоны в молекулярных системах*, Наукова думка, Киев, 1984.
- [2] K. E. Augustyn, J. C. Genereux, J. K. Barton, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**:30 (2007), 5731–5733.
- [3] J. K. Barton, E. D. Olmon, P. A. Sontz, *Coord. Chem. Rev.*, **255**:7–8 (2011), 619–634.
- [4] J. C. Genereux, J. K. Barton, *Chem. Rev.*, **110**:3 (2010), 1642–1682.
- [5] S. S. Mallajosyula, S. K. Pati, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**:12 (2010), 1881–1894.
- [6] B. Giese, *Ann. Rev. Biochem.*, **71** (2002), 51–70.
- [7] J. D. Slinker, N. B. Muren, S. E. Renfrew, J. K. Barton, *Nature Chem.*, **3** (2011), 228–233.
- [8] B. Giese, *Bioorg. Med. Chem.*, **14**:18 (2006), 6139–6143.
- [9] J. Gao, P. Müller, M. Wang, S. Eckhardt, M. Lauz, K. M. Fromm, B. Giese, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**:8 (2011), 1926–1930.
- [10] A. V. Malyshev, *Phys. Rev. Lett.*, **98**:9 (2007), 096801, 4 pp., arXiv: cond-mat/0703247.
- [11] J. C. Genereux, S. M. Wuerth, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**:11 (2011), 3863–3868.
- [12] A. K. Thazhathveetil, A. Trifonov, M. R. Wasielewski, F. D. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**:30 (2011), 11485–11487.
- [13] C. G. Genereux, A. K. Boal, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**:3 (2010), 891–905.
- [14] K. Kawai, H. Kodera, Y. Osakada, T. Majima, *Nature Chem.*, **1**:2 (2009), 156–159.
- [15] H. T. Quan, Z. Song, X. F. Liu, P. Zanardi, C. P. Sun, *Phys. Rev. Lett.*, **96**:14 (2006), 140604, 4 pp., arXiv: quant-ph/0509007; Ph. Jacquod, I. Adagideli, C. W. J. Beenakker, *Phys. Rev. Lett.*, **89** (2002), 154103, 4 pp., arXiv: nlin/0203052.
- [16] F. M. Cucchiatti, D. A. R. Dalvit, J. P. Paz, W. H. Zurek, *Phys. Rev. Lett.*, **91**:21 (2003), 210403, 4 pp., arXiv: quant-ph/0306142; T. Prosen, T. H. Seligman, M. Žnidarič, *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, **150** (2003), 200–228, arXiv: quant-ph/0304104; G. Manfredi, P.-A. Hervieux, *Phys. Rev. Lett.*, **97**:19 (2006), 190404, 4 pp., arXiv: quant-ph/0610169.
- [17] В. А. Бендерский, Е. И. Кац, *Письма в ЖЭТФ*, **86**:3 (2007), 249–252; **88**:5 (2008), 386–390; **94**:6 (2011), 494–499.
- [18] В. А. Бендерский, Л. Н. Гук, Е. И. Кац, *ЖЭТФ*, **135** (2009), 176–193; В. А. Бендерский, Е. И. Кац, *ЖЭТФ*, **143**:1 (2013), 5–19.
- [19] E. Fermi, J. Pasta, S. Ulam, *Studies of nonlinear problems*, Report LA-1940, Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, NM, 1955.
- [20] G. P. Berman, F. M. Izrailev, *Chaos*, **15**:1 (2005), 015104, 18 pp., arXiv: nlin/0411062.
- [21] A. A. Ovchinnikov, N. S. Erihman, K. A. Pronin, *Vibrational-Rotational Excitations in Nonlinear Molecular Systems*, Kluwer, New York, 2001.
- [22] R. Zwanzig, “Statistical mechanics of irreversibility”, *Lectures in Theoretical Physics*, **3**, eds. W. E. Brittin, B. W. Downs, J. Downs, Wiley-Interscience, New York, 1961, 106–141.
- [23] B. Elias, J. C. Genereux, J. K. Barton, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**:47 (2008), 9067–9070.
- [24] И. С. Градштейн, И. М. Рыжик, *Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений*, Физматгиз, М., 1963.

Поступила в редакцию 25.10.2012,
после доработки 27.11.2012