

ДВОЙНЫЕ РЕЗОНАНСЫ В ДИНАМИКЕ КВАНТОВЫХ СИСТЕМ С ПЛОТНЫМ ДИСКРЕТНЫМ СПЕКТРОМ

В. А. Бендерский^{a}, Л. Н. Гак^a, Е. И. Катц^{b,c**}*

^a *Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

^b *Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

^c *Institut Laue-Langevin
38000, Grenoble, France*

Поступила в редакцию 31 марта 2009 г.

Исследуется квантовая динамика простой модели наночастицы. Модель предполагает, что изначально приготовленное состояние (система) взаимодействует с остальными состояниями (резервуаром), образующими плотный дискретный спектр. В отличие от наших предыдущих работ на эту тему [1, 2], в которых исследовалась только динамика системы, в данной работе описана эволюция состояний резервуара. В начальных циклах возврата обратные переходы из резервуара в систему создают двойной резонанс (эхо на частотах резервуара при начальном возбуждении системы). Поскольку различные состояния резервуара опустошаются в различные моменты времени, эхо Лошмидта в системе неоднородно уширяется, а двойные резонансы остаются более узкими и интенсивными. Помимо основных резонансов возникают сателлиты, обусловленные перераспределением населенности между состояниями резервуара в течение цикла. При перемешивании циклов эволюция резервуара, как и системы, превращается из регулярной в подобную стохастической. Отмечены возможности экспериментального обнаружения предсказываемых двойных резонансов и их применения для исследования колебательной релаксации больших молекул и наночастиц.

PACS: 03.65.-w, 82.20.-w, 82.20.Vc

1. ВВЕДЕНИЕ

Метод исследования эволюции мезоскопических колебательных систем (т. е. систем с большим, но конечным числом степеней свободы, обладающих плотным дискретным спектром нормальных колебаний) предложен в работах [1, 2]. Метод включает: 1) разложение нестационарных волновых функций в базисе собственных функций выделенной степени свободы (системы) и остальных степеней свободы (резервуара), 2) решение уравнений Гейзенберга для зависящих от времени амплитуд в виде тригонометрических рядов по собственным частотам, 3) представление решений суммами парциальных амплитуд циклов возврата. В работах [1, 2] этот метод применен к исследованию, по-видимому, наиболее про-

стой из возможных мезоскопических моделей, предложенной Цванцигом [3]. Модель предполагает, что резервуар обладает бесконечным эквидистантным спектром и матричные элементы взаимодействия системы и всех состояний резервуара одинаковы.

Выявленная в работах [1, 2] специфичность систем с плотным дискретным спектром состоит в том, что их эволюция с ростом номера цикла возврата становится все более сложной и для ее воспроизведения требуется все более точный измерительный прибор. Для любой сколь угодно высокой точности прибора найдется такой номер цикла, в котором эта точность окажется недостаточной. Перемешивание циклов возврата приводит к большим и быстрым флуктуациям населенностей, которые описываются, подобно стационарным случайным процессам, с помощью усредненных характеристик. Огрубление результатов динамических измерений создает необра-

*E-mail: bender@icp.ac.ru

**E-mail: kats@ill.fr

тимостъ квантовой системы и нарушает взаимно однозначное соответствие между спектром собственных значений (детерминированным для регулярных динамических систем) и долговременной эволюцией.

Дуализм детерминированных динамических систем с большими быстрыми флуктуациями [4] (сочетание детерминированного спектра со случайной долговременной эволюцией) особенно интересен для квантовых систем. Квантовая система, удовлетворяющая уравнениям Гейзенберга, эквивалентна гамильтоновой системе, в которой амплитуды и их производные играют роль динамических переменных. Поскольку уравнения Гейзенберга линейны, эквивалентная гамильтонова система всегда сепарабельна и, следовательно, интегрируема. Таким образом, классические аналоги любых квантовых систем с дискретным спектром, в принципе, должны быть интегрируемыми (регулярными). Этот вывод согласуется с общепринятым пониманием отсутствия хаоса в квантовых системах [5–7]. Тем не менее, эволюция дискретных квантовых систем может стать подобной случайной в указанном выше смысле, что и было установлено в работах [1, 2] на примере модели Цванцига.

Вопрос о характере эволюции дискретных квантовых систем перестал быть чисто теоретическим в связи с исследованием динамики больших фотохимически активных молекул и наночастиц. Поскольку в наночастицах с числом степеней свободы 10^2 – 10^4 типичные расстояния между ближайшими колебательными уровнями порядка 10 см^{-1} , циклы возврата можно экспериментально наблюдать с помощью методов фемтосекундной спектроскопии. Принципиальное отличие дискретных систем состоит в том, что населенность определенного колебания частично восстанавливается в каждом цикле возврата, а не распределяется равномерно по всем степеням свободы резервуара, как в системах с непрерывным спектром. Повторяющаяся в каждом цикле возврата концентрация энергии в одном из колебаний означает резкое увеличение эффективности процессов, в которых оно участвует. Примером таких процессов являются фотохимические превращения в первичных реакциях зрения и в синтетических фотохромных материалах, протекающие в фемтосекундном диапазоне [8, 9]. Отличия колебательной релаксации наносистем от систем с непрерывным спектром до настоящего времени не привлекали внимания.

В настоящей работе рассмотрена реакция резервуара, роль которого в случае дискретного спектра принципиально отличается от роли резервуара

с непрерывным спектром. Если последний играет роль стока (черной дыры), исключая обратные переходы в силу бесконечного периода возврата, то в дискретном спектре периодически повторяющиеся обратные переходы из резервуара в систему определяют долговременную динамику. Синхронность таких переходов приводит к возникновению многокомпонентного эха Лошмидта на частоте системы и двойных резонансов на частотах резервуара (сигналов на других резонансных частотах по сравнению с частотой системы). Подобные эффекты наблюдались в магнитном резонансе как в условиях постоянного [10], так и импульсного возбуждения системы [11, 12].

Двойные резонансы, предсказываемые в настоящей работе, возникают в каждом цикле возврата и остаются более узкими и интенсивными, чем эхо Лошмидта на частоте системы, даже в условиях перемешивания. Благодаря этой особенности, двойные резонансы проще обнаружить. Они могут оказаться полезным инструментом для изучения динамики перераспределения энергии в наночастицах.

Статья организована следующим образом. В разд. 2 для удобства последующего изложения кратко представлен метод работ [1, 2] и приведены основные соотношения, определяющие режимы эволюции системы. Раздел 3 посвящен динамике состояний резервуара. В разд. 4 рассмотрена форма линий двойного резонанса и эха Лошмидта, нарушение синхронизации в условиях перекрытия компонент эха соседних циклов и динамика резервуара в условиях сильного перемешивания. Обсуждение результатов дано в разд. 5. В Приложении детализирован вывод ряда соотношений основного текста.

2. ДИНАМИКА СИСТЕМЫ В МОДЕЛИ ЦВАНЦИГА

Гамильтониан модели Цванцига является суммой гамильтонианов рождения — уничтожения единственного возбужденного состояния системы и билинейно связанных с ним состояний резервуара

$$H = \varepsilon_s^0 b_s^+ b_s + \sum_n \varepsilon_n^0 b_n^+ b_n + \sum_n C_n (b_s^+ b_n + b_s b_n^+), \quad (1)$$

где b_s^+ , b_n^+ — операторы рождения возбужденных состояний системы и резервуара, b_s , b_n — операторы их уничтожения с переходом в основное состояние. Для модели Цванцига, где

$$\varepsilon_n^0 = n, \quad C_n = C, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2)$$

секулярное уравнение имеет вид

$$F(\varepsilon) = \varepsilon - \pi C^2 \operatorname{ctg} \pi \varepsilon = 0. \quad (3)$$

Зависящая от времени волновая функция системы является суперпозицией собственных функций несвязанной системы и резервуара с зависящими от времени амплитудами

$$\Psi_s(t) = a_s(t)\Phi_s + \sum_n a_n(t)\Phi_n. \quad (4)$$

Уравнения движения Гейзенберга для амплитуд и начальные условия

$$\begin{aligned} i\dot{a}_s &= C \sum_n a_n, & i\dot{a}_n &= na_n + Ca_s, \\ a_s(0) &= 1, & a_n(0) &= 0 \end{aligned} \quad (5)$$

описывают эволюцию системы и резервуара, когда возбужденное состояние системы приготовлено в момент времени $t = 0$. Преобразование Лапласа позволяет представить амплитуду системы в виде суммы вычетов в простых полюсах $p_n = i\varepsilon_n$, являющихся корнями секулярного уравнения (3)

$$\begin{aligned} a_s(t) &= \sum_{\{\varepsilon_n\}} \frac{\exp(i\varepsilon t)}{dF/d\varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_n} = \\ &= 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\cos(\varepsilon_n t)}{1 + \pi^2 C^2 + (\varepsilon_n/C)^2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Тригонометрический ряд по собственным значениям (6) переписывается в виде суммы парциальных амплитуд циклов возврата с помощью формулы суммирования Пуассона

$$\begin{aligned} a_s(t) &= \sum_{k=0}^{\lfloor t/2\pi \rfloor} a_s^{(k)}(\tau_k), \\ a_s^{(0)} &= \exp\left(-\frac{\tau_0}{2}\right) \theta(\tau_0), \\ a_s^{(k)} &= -\frac{\tau_k}{k} L_{k-1}^1(\tau_k) \exp\left(-\frac{\tau_k}{2}\right) \theta(\tau_k), \quad k \geq 1, \end{aligned} \quad (7)$$

где $L_{k-1}^1(\tau_k)$ — обобщенные полиномы Лагерра, τ_k — локальное время в k -ом цикле

$$\tau_k = 2\pi C^2(t - 2k\pi). \quad (8)$$

Экспоненциальное уменьшение амплитуды системы в цикле $k = 0$ определяется константой скорости

$$\Gamma = \pi C^2. \quad (9)$$

Плотный спектр действительных собственных значений эквивалентен одному полюсу на мнимой

оси, характеризующему вероятность распада квазистационарного состояния [13, 14]. В пределе слабой связи ($\pi C^2 \ll 1$) доминируют когерентные переходы между системой и резонансным состоянием резервуара $n = 0$. При сильной связи ($\pi C^2 \gg 1$) система переходит в достаточно большое число состояний $|n| \leq \pi C^2$. Интерференция подавляет обратные переходы из этих состояний в систему вплоть до конца цикла $k = 0$. В последующих циклах возникает эхо Лошмидта, обусловленное синхронизацией обратных переходов из резервуара в систему. Условие $\pi C^2 = 1$ разделяет области когерентной и некогерентной динамики.

Как следует из соотношения (7), число компонент и полная ширина эха возрастают пропорционально номеру цикла. Тонкая структура эха возникает вследствие дефазировки, обусловленной тем, что обмен резервуара и системы происходит в различные моменты времени из-за отклонений корней уравнения (3) от целых чисел. Парциальная амплитуда системы в k -ом цикле содержит k компонент, расположенных в области осцилляций шириной $4k$. Каждая компонента эха Лошмидта соответствует переходу из множества состояний резервуара в систему. В k -ом цикле происходит k таких актов синхронизации. Компоненты соседних циклов перекрываются, когда ширина области осцилляций равна периоду цикла $4\pi\Gamma$, что определяет критический номер цикла

$$k_c = \pi^2 C^2. \quad (10)$$

При $k < k_c$ циклы не перекрываются и наблюдается хорошо разрешенное эхо. При $k > k_c$ структура эха усложняется из-за перемешивания компонент циклов с различными номерами. При $k > k_c$ обмен системы и резервуара становится стационарным процессом, в котором число нулей амплитуды системы за цикл приблизительно постоянно и равно k_c , среднее квадратичное значение амплитуды за цикл равно $1/\Gamma$, а отклонения от среднее квадратичного значения обладают слабо выраженной периодичностью, зависящей от числа перекрывающихся циклов.

3. РЕАКЦИЯ РЕЗЕРВУАРА

3.1. Эволюция амплитуд

Эволюция амплитуд резервуара, представленная на рис. 1 и 2, демонстрирует резкую зависимость от n и k . В начальных циклах амплитуды почти постоянны в течение основной части периода. Интенсивный резонанс (минимум модуля амплитуды) расположен при значениях времени, близких к глобально-

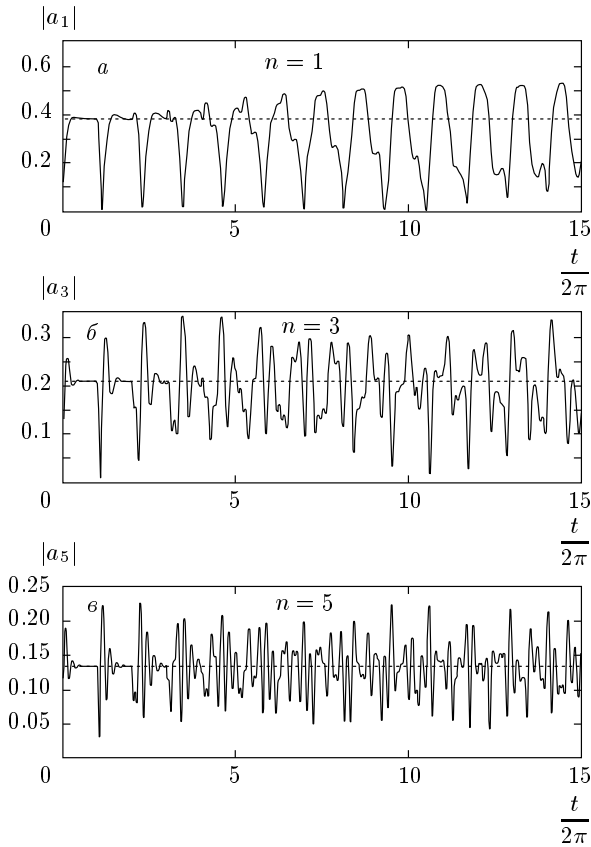


Рис. 1. Эволюция модулей амплитуд состояний резервуара в циклах возврата от $k = 0$ до $k = 15$, $C^2 = 0.5$ ($k_c \approx 5$). Пунктиром показано значение, определяемое соотношением (15)

му экстремуму эха Лoshмидта. Более слабые экстремумы $|a_n(t)|$ соответствуют остальным компонентам эха. Из качественного описания обмена системы и резервуара в циклах возврата, приведенного в предыдущем разделе, следует, что с ростом номера цикла возрастает число актов обмена, так что амплитуды состояний резервуара разбиваются на увеличивающееся число компонент с различными фазами.

Как показано в Приложении, решение уравнений движения (5) для амплитуд состояний резервуара

$$a_n(t) = -iC \int_0^t \exp(in(t-t')) a_s(t') dt' \quad (11)$$

можно представить в виде суммы парциальных амплитуд, каждая из которых, в свою очередь, состоит из гармонической и аperiodической составляющих. При номерах циклов, меньших критического ($k < k_c$), аperiodическая составляющая экспоненци-

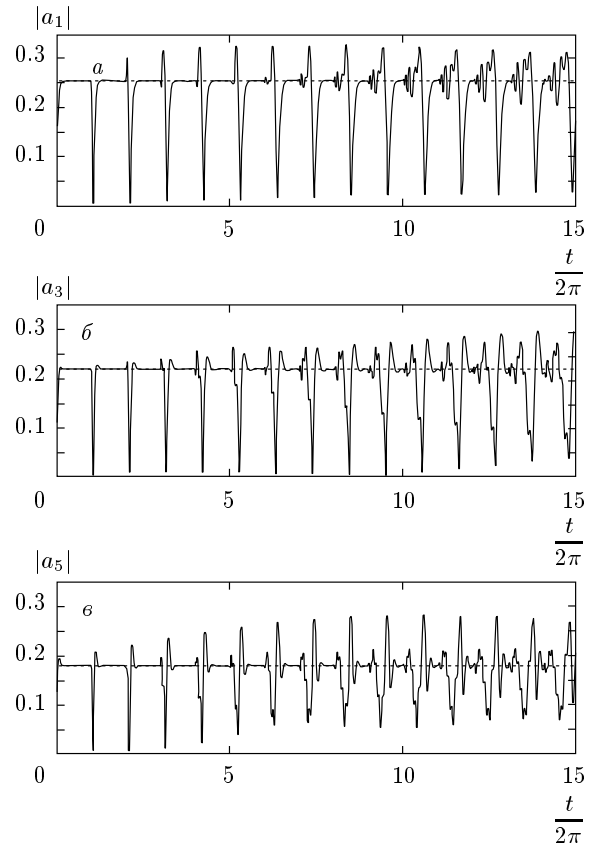


Рис. 2. Те же зависимости, что и на рис. 1, при $C^2 = 1.5$ при номерах циклов, близких к критическому значению $k_c \approx 15$

ально мала (порядка $O(\exp(-2k_c))$) в конце каждого цикла, где периодическая составляющая

$$\tilde{a}_n^{(k)} = C \frac{2\Gamma}{\Gamma^2 + n^2} \exp(-i(nt - k(\pi + \phi_n))) \quad (12)$$

постоянна по модулю, а ее фаза содержит, помимо k переворотов (сдвигов фазы на π), дополнительный сдвиг $k\phi_n$, где

$$\phi_n = 2 \arctg(n/\Gamma). \quad (13)$$

Если сдвиг на π характеризует мгновенный обмен системы и резервуара, то дополнительный сдвиг (13) обусловлен запаздыванием реакции резервуара на распад системы. Каждый акт обмена резервуара с системой создает сдвиг фазы парциальных амплитуд (помимо динамического фазового множителя $\exp(int)$). Поскольку в k -ом цикле происходит k актов обмена, полная фаза за цикл возрастает пропорционально номеру цикла. В конце k -го цикла ($k < k_c$, $\tau_k = 4k_c$) амплитуда n -го состояния резервуара равна сумме гармонических составляющих (12). Из соотношения (A.4) следует

$$a_n(2(k+1)\pi) \approx \sum_{k'=0}^k \tilde{a}_n^{(k')} (4(k-k'+1)k_c) = iC(-1)^{k+1} \frac{(\Gamma+in)^k}{(\Gamma-in)^{k+1}}, \quad k < k_c. \quad (14)$$

Согласно соотношению (14), в конце циклов модули амплитуд не зависят от номера цикла, и их зависимость от n описывается лоренцианом с полушириной Γ :

$$|a_n(2k\pi)|^2 = \frac{\Gamma}{\pi(\Gamma^2+n^2)}. \quad (15)$$

Сдвиги фазы пропорциональны номеру цикла и не зависят от k углу (13):

$$\arg(a_n(2k\pi)) = k\pi + (2k+1) \arctg(n/\Gamma). \quad (16)$$

Таким образом, гармонические составляющие амплитуд описывают движение изображающей точки по окружности, радиус которой равен

$$R_n = \sqrt{\Gamma^2+n^2} \quad (17)$$

и не зависит от номера цикла, а отображением каждого цикла является поворот на угол $k\phi_n$ в k -ом цикле. Последовательность поворотов на угол, несоизмеримый с 2π , a , $a+\phi_n$, $a+2\phi_n$, $a+3\phi_n, \dots \pmod{2\pi}$, является одним из примеров перемешивания (появления случайности). Это означает, что при $k \rightarrow \infty$ значения углов всюду плотно покрывают окружность [4, 15].

Как следует из соотношения (А.5), распределение квадратов модулей парциальных амплитуд в конце цикла имеет вид

$$|a_n^{(k)}(2k\pi)|^2 = \frac{4}{\pi} \frac{\Gamma^3}{(\Gamma^2+n^2)^2}. \quad (18)$$

Из сравнения соотношений (15) и (18) видно, что модуль парциальной амплитуды вдвое больше полной. Это удвоение обусловлено указанным выше изменением знака полной амплитуды в каждом цикле. Более резкое уменьшение распределения (18) на крыльях лоренциана (15) означает, что населенности состояний с $|n| \gg \Gamma$ почти не изменяются, а обмен резервуара с системой преимущественно ограничен состояниями с $|n| \leq \Gamma$, населенности которых в течение цикла отклоняются от «равновесного» распределения (15). Поскольку состояния с $|n| \gg \Gamma$ не участвуют в динамике начальных циклов, отсутствует расплывание распределения за счет спектральной диффузии, характерное для многомерных стохастических классических систем [16–18]. В модели Цванцига подавление спектральной диффузии в последовательных циклах возврата обусловлено тем, что

вклад состояний резервуара с $|n| \gg \Gamma$ в обмен уменьшается быстрее, чем n^{-2} . Сумма квадратов модулей парциальных амплитуд

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} |a_n^{(k)}(2k\pi)|^2 = 2 \operatorname{cth}(\pi\Gamma) + 2\pi\Gamma / \operatorname{sh}^2(\pi\Gamma) \quad (19)$$

при сильной связи вдвое больше квадрата начальной амплитуды системы.

3.2. Траектории

Из условия нормировки зависящей от времени волновой функции (4) следует соотношение между амплитудами системы и резервуара в любой момент времени

$$|a_s(t)|^2 + \sum_n |a_n(t)|^2 = 1. \quad (20)$$

Условие (20), подобно полной энергии классической консервативной системы в пространстве канонически сопряженных координат, ограничивает область функционального пространства $(\Phi_s, \{\Phi_n\})$, в которой расположены траектории. Уравнение движения Гейзенберга для амплитуд резервуара можно переписать в виде уравнения вынужденных гармонических колебаний

$$\ddot{a}_n + n^2 a_n = -nC a_s(t) - iC \dot{a}_s(t), \quad a_n(0) = 0, \quad \dot{a}_n(0) = -iC. \quad (21)$$

Поскольку $a_s(t)$ и $\dot{a}_s(t)$ — действительные функции, $a_n(t)$ разделяется на действительную и мнимую части

$$x_n(t) = \operatorname{Re} a_n(t), \quad y_n(t) = \operatorname{Im} a_n(t), \quad (22)$$

для которых вынуждающие силы зависят соответственно от амплитуды системы и ее производной. Отсутствие явной зависимости x_n и y_n от амплитуд других состояний резервуара является прямым следствием ортонормированности базиса $\{\Phi_n\}$, когда состояния резервуара связаны друг с другом только через систему.

Динамика квантовых систем в представлении амплитуд волновых функций описывается классическими уравнениями движения с гамильтонианом совокупности линейно связанных гармонических осцилляторов. Эта аналогия позволяет применить к квантовой динамике представления классической механики, в которой переход от регулярного движения к хаосу характеризуется перепутыванием траекторий, наматывающихся на деформированные торы (см., например, [16]). Два слабо связанных состояния (a_s, a_n) образуют двухуровневую систему с

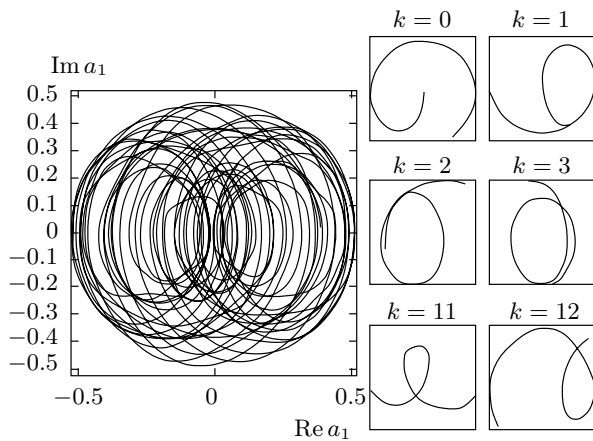


Рис. 3. Траектории движения в плоскости состояния резервуара $n = 1$ за время всех циклов от $k = 0$ до $k = 32$. Справа показаны траектории в отдельных циклах, $C^2 = 1.5$

асимметрией n , в которой $a_s \approx \cos Ct$ и составляющие (22) равны

$$\begin{aligned} x_n(t) &\approx \frac{nC}{n^2 - C^2} (\cos nt - \cos Ct), \\ y_n(t) &\approx \frac{nC}{n^2 - C^2} \left(\sin nt + \frac{C}{n} \sin Ct \right). \end{aligned} \quad (23)$$

Соотношения (23) параметрически задают в плоскости (x_n, y_n) окружность радиуса C/n , у которой центр смещается по оси x_n между точками $\pm C/n$ с периодом $2\pi/C$. Эта траектория является проекцией двумерного тора на плоскость (x_n, y_n) . Движение по тору является прямым следствием соответствия двухуровневой системы двумерному круговому осциллятору. Движение в пространстве $Q_s \times Q_n$ явно не связано с движением в пространствах $Q_{n'}$, $n' \neq n$ и происходит по поверхности двумерного тора. Проекцией тора на плоскость канонических переменных (x_n, y_n) является эллипс с отношением осей $\propto n/\sqrt{n^2 + \Gamma^2}$, периодически смещающийся по оси x_n . В пределе слабой связи модель Цванцига сводится к совокупности двухуровневых систем и движение происходит по связке торов с общей плоскостью Q_s . С ростом силы связи траектории по-прежнему наматываются на поверхности деформированных торов и сильно перепутываются в плоскости Q_s .

Траектории в плоскостях Q_n при сильной связи и $n = 1, 3$ показаны на рис. 3 и 4. В нулевом цикле траектории стартуют из начала координат, достигают окружности радиусом (17) и смещаются по окружности на угол $(2n + 1)\pi - \phi_n$. В цикле $k = 1$

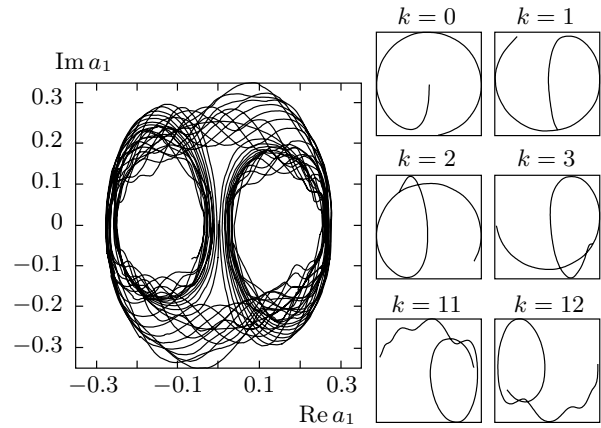


Рис. 4. Те же зависимости, что и на рис. 3, для состояния резервуара $n = 3$, $C^2 = 1.5$

после переворота и движения по окружности траектория приходит в точку $2(2n + 1)\pi - 3\phi_n$. В цикле $k = 2$ возникает локальный экстремум (траектория выходит из круга) и переворот запаздывает относительно начала цикла. В каждом из последующих циклов смещение старта траектории компенсируется запаздыванием, так что переворот происходит по двум приблизительно одинаковым путям: в циклах с четными и нечетными номерами траектории сосредоточены в окрестности двух эллипсов (см. рис. 3). С ростом n эллипс превращается в окружность (см. рис. 4). Хотя угол ϕ_n , определяющий время старта траектории, возрастает с ростом n , времена переходов из различных состояний резервуара близки в каждом цикле. Одновременно с ростом ϕ_n возрастает угловая скорость, так что время резонанса слабо зависит от n .

В окрестности двойного резонанса траектория проходит вблизи центра и возвращается на окружность, образуя петлю внутри нее. С ростом номера цикла площадь внутри этой петли уменьшается. Поскольку положение компонент зависит от номера цикла, происходит запутывание траекторий, принадлежащих различным циклам. Запутывание траекторий $y_n(x_n)$ с ростом силы связи, показанное на рис. 4, происходит вне областей, ограниченных петлями.

Траектории движения в плоскостях Q_s и Q_n совершенно различны. Из-за перемешивания компонент эха соседних циклов траектории в плоскости Q_s многократно запутываются и «заметают» всю внутреннюю область эллипса. Напротив, движение в плоскостях Q_n остается условно-периодическим, постепенно заполняя поверхность тора. Эта устой-

чивость траекторий приводит к тому, что узкие и интенсивные линии двойного резонанса наблюдаются даже тогда, когда движение в плоскости Q_s становится случайным. Формально устойчивость траекторий и двойных резонансов объясняется тем, что из случайного спектра системы обмен выбирает только резонансную составляющую, подавляя вклады других состояний.

4. ДВОЙНОЙ РЕЗОНАНС

4.1. Форма линий двойного резонанса в начальных циклах $k < k_c$

Как следует из соотношения (А.4), при $k < k_c$ амплитуда в k -ом цикле равна сумме периодических составляющих всех предыдущих циклов и аперидической составляющей этого цикла:

$$a_n(\tau_k) = -i(-1)^k \frac{C}{\Gamma} \frac{(1 + i2\beta_n)^{k-1}}{(1 - i2\beta_n)^k} \exp(-i\beta_n \tau_k) + i \frac{C}{2\Gamma} \int_0^{\tau_k} \exp(-\beta_n(\tau_k - x)) a_s^{(k)}(x) dx, \quad (24)$$

где

$$\beta_n = n/2\Gamma. \quad (25)$$

При амплитудном детектировании (измерении модуля $|a_n(t)|$) спектр в области двойного резонанса описывается соотношением

$$I_{nk}(\tau_k) = |a_n(\tau_k)|^2 = \frac{4C^2}{\Gamma^2} \times \left(C_{kn}^2(\tau_k) + S_{kn}^2(\tau_k) + (-1)^k \frac{1 - 2\beta_n}{1 + 4\beta_n^2} \times (C_{kn}(\tau_k) \cos k\phi_n + S_{kn}(\tau_k) \sin k\phi_n) \right), \quad (26)$$

где

$$\begin{Bmatrix} S_{kn} \\ C_{kn} \end{Bmatrix} = \int_{\tau_k}^{\infty} a_s^{(k)}(x) \begin{Bmatrix} \sin \beta_n x \\ \cos \beta_n x \end{Bmatrix} dx. \quad (27)$$

Функция (26) характеризует распределение населенности между системой и n -ым уровнем резервуара в каждый момент времени. Времена резонансов (экстремумов модуля амплитуды) определяются уравнением

$$\frac{1}{2} \int_{\tau_k}^{\infty} a_s^{(k)}(x) \cos(\beta_n(\tau_k - x)) dx = \cos\left(\left(k + \frac{1}{2}\right)\phi_n - \beta_n \tau_k\right) \cos\left(\frac{1}{2}\phi_n\right). \quad (28)$$

Приближенное решение уравнения (28) имеет вид

$$\tau_{kn}^* \approx \tau_{k0}^* \frac{\Gamma}{n} \arctg\left(\frac{n}{\Gamma}\right), \quad (29)$$

где τ_{k0}^* — время резонанса в состоянии $n = 0$ в k -ом цикле. Хотя отклонения τ_{kn}^*/τ_{k0}^* от соотношения (29) увеличиваются с ростом $|n|$, при $|n| \leq 3\Gamma$ они не превышают 5%. Соотношение (29) определяет условие синхронизации.

Разброс резонансных времен пропорционален отношению $(n/2\Gamma)^2$, которое мало для состояний, дающих основной вклад в эхо Лошмидта. Следует подчеркнуть различие между формой линий эха Лошмидта и двойного резонанса. Если ширина эха Лошмидта обусловлена распределением времен двойных резонансов и, следовательно, увеличивается при нарушении эквидистантности спектра, то двойные резонансы существуют независимо от этого распределения и могут быть обнаружены в условиях, когда наблюдение эха Лошмидта затруднено большим неоднородным уширением.

4.2. Резонансный уровень резервуара $n = 0$

Амплитуда резонансного состояния резервуара $a_0(t)$ всегда остается мнимой, как и в двухуровневой системе. Дополнительная фаза равна нулю, $\phi_0 = 0$, и переход в каждом цикле происходит вдоль мнимой оси между точками $\pm iC\Gamma^{-1}$, эллипс вырождается в отрезок мнимой оси. Парциальные амплитуды в каждом цикле изменяются на $\pm 2iC\Gamma^{-1}$. Время двойного резонанса τ_{0k}^* определяется условием опустошения состояния резервуара $a_0(\tau_{0k}^*) = 0$, т. е. прохождения траектории через центр окружности

$$a_0^{(k)}(\tau_{0k}^*) = \frac{iC}{2\Gamma} \int_{\tau_{0k}^*}^{\infty} a_s^{(k)}(x) dx = \frac{iC}{4\Gamma} \int_0^{\infty} a_s^{(k)}(x) dx = i(-1)^k C\Gamma^{-1}. \quad (30)$$

Подчеркнем, что, как и в магнитном резонансе, глобальный максимум двойного резонанса обусловлен обращением в нуль населенности (в магнитном резонансе намагниченности вдоль постоянного поля) и не связан с тонкой структурой эха Лошмидта. Анализ уравнения (30) в Приложении показывает: время двойного резонанса возрастает с номером цикла

$$\tau_{0k}^* \approx 4k - 0.74k^{1/3}. \quad (31)$$

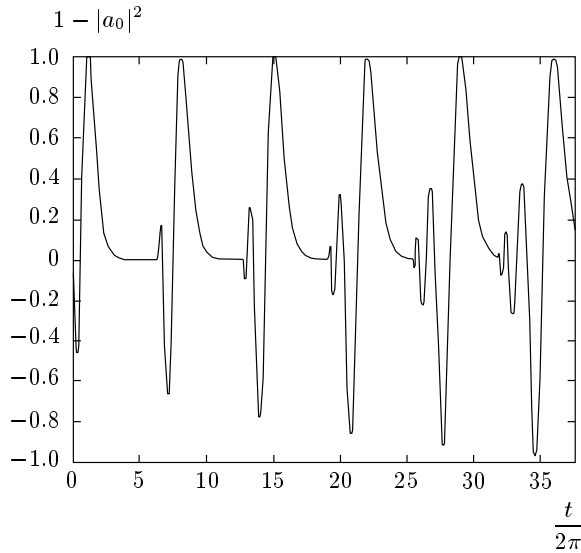


Рис. 5. Изменение населенности резонансного уровня резервуара $n = 0$ в циклах возврата, $C^2 = 1.0$

Соотношения (29) и (31) определяют совокупность резонансных времен. Механизм возникновения двойного резонанса в начальных циклах возврата иллюстрирует рис. 5. Как следует из соотношения (31), время резонанса смещается пропорционально номеру цикла и при $k = k_c$ основная линия расположена на границе цикла $\tau_k = 4k_c$.

Из соотношения (А.6) следует, что изменение амплитуды немонотонно. В четных и нечетных циклах амплитуда имеет разный знак, но ее изменение в обоих случаях отрицательно, так что в нечетных циклах поток направлен из резервуара в систему и населенность резонансного состояния падает, а в четных — наоборот, населенность возрастает и становится больше определяемой распределением (15). Рост населенности обусловлен тем, что состояния с $|n| \approx \Gamma$ передают энергию системе быстрее, чем состояние $n = 0$. Переходы из нерезонансных состояний создают поток из системы в резонансное состояние резервуара, приводя к его «сверхравновесной» населенности по сравнению с распределением (15). Таким образом, двойные переходы $n \rightarrow s \rightarrow n'$ перераспределяют населенности между состояниями резервуара. Результатом двойных переходов является появление спутников в спектрах двойного резонанса.

Подстановка соотношения (А.5) в функции (27) позволяет оценить полуширину линии двойного резонанса в циклах $2 \leq k < k_c$:

$$\Delta\tau_{1/2} \approx (32k)^{1/3}. \tag{32}$$

Зависимость (32) удовлетворительно согласуется с результатами численных расчетов и показывает, как резонансы уширяются с ростом номера цикла.

4.3. Цикл $k = 1$

При сильной связи заполнение состояний резервуара в нулевом цикле происходит с одинаковой начальной скоростью, пропорциональной матричному элементу перехода. Когда $\Gamma t \gg 1$, вся населенность передана в резервуар ($a_s^{(0)} = 0$) и ее распределение описывается лоренцианом (15). В начале первого цикла состояния резервуара, заполненные в нулевом цикле, возвращают населенность обратно в систему с начальной скоростью, пропорциональной C^2 . Уравнение (28) для времени основного резонанса в n -ом состоянии резервуара преобразуется к виду

$$2 \exp\left(-\frac{\tau_{n1}^*}{2}\right) = \frac{(1 - 12\beta_n^2) \cos(\beta_n \tau_{n1}^*) + 2\beta_n(3 - 4\beta_n^2) \sin(\beta_n \tau_{n1}^*)}{1 - 4\beta_n^2 + (1 + 4\beta_n^2)\tau_{n1}^*/2}. \tag{33}$$

Из численного решения уравнения (33) следует, что времена резонанса уменьшаются с ростом $|n|$, т. е. опустошение различных состояний резервуара происходит в различные моменты времени. Резервуар в целом не опустошается в течение всего цикла, а система не восстанавливает свою начальную амплитуду. В максимуме амплитуды системы при $\tau_{s1}^* = 2$ ее населенность $\max(a_s^{(1)}) \approx 0.46$. Состояния $|n| > \Gamma$ опустошаются при $\tau_{n1}^* < \tau_{s1}^*$, когда населенность системы продолжает расти, а состояния $|n| < \Gamma$ опустошаются, когда населенность системы уменьшается. В конце цикла вся населенность снова распределена в резервуаре по соотношению (15). Перераспределение населенности между состояниями резервуара в течение цикла показано на рис. 6а.

4.4. Неоднородное уширение эха Лошмидта в циклах $2 \leq k < k_c$

Помимо основной линии двойного резонанса, обусловленной переверотом, при $k \geq 2$ возникают $(k-1)$ слабые линии (спутники), которые обусловлены осцилляциями $a_s^{(k)}$. Число, интенсивность и ширина спектра спутников возрастают с номером цикла (см. рис. 1, 2). Изменение спектра спутников не влияет на основную линию двойного резонанса, интенсивность и ширина которой слабо зависят от но-

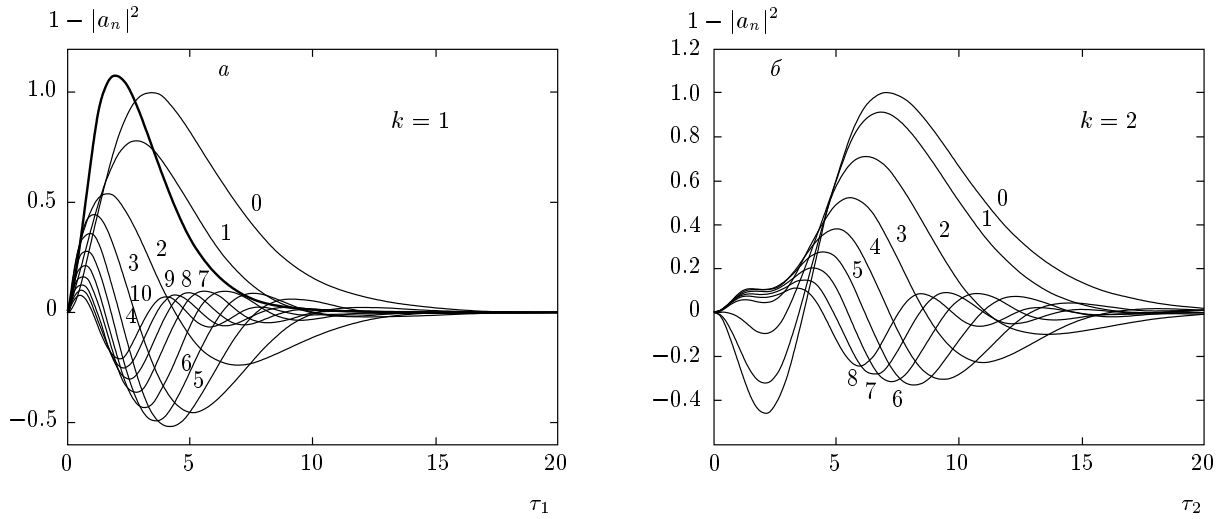


Рис. 6. Эволюция населенностей состояний резервуара в начальных циклах возврата. Значения $|n|$ указаны на кривых. Показана функция $|a_n(0)|^2 - |a_n(\tau_k)|^2$, характеризующая отклонение населенности от распределения (15) в циклах $k = 1, 2$ (соответственно *a, б*). Жирной линией на рис. 6*a* показана зависимость $|a_s(\tau_1)|^2$

мера цикла. Сателлиты характеризуют отклонения населенностей от соотношения (15). Как показано на рис. 6*б*, в начале цикла уменьшаются населенности состояний $|n| > \Gamma$, тогда как населенности состояний $|n| < \Gamma$ возрастают вместе с населенностью системы. Когда населенность системы близка к максимальной, опустошаются состояния $|n| < \Gamma$, а населенность состояний $|n| > \Gamma$ становится «сверхравновесной». В конце цикла происходит перераспределение населенности и между состояниями $|n| > \Gamma$. Если для состояний $|n| < \Gamma$ сателлиты опережают основной резонанс, то в состояниях $|n| > \Gamma$ сателлиты расположены после него. В состояниях $n \approx \Gamma$ возникают и опережающие и запаздывающие сателлиты (см. рис. 1, 2).

Система играет роль передатчика населенности между состояниями резервуара, причем знак потока изменяется k раз в течение цикла, в зависимости не только от населенностей состояний, но и фаз. Следует подчеркнуть, что динамика перераспределения населенностей между состояниями резервуара не описывается уравнениями баланса и не сводится к условиям детального равновесия между начальным и конечным состояниями. Таким образом, появление тонкой структуры эха Лешмида в эволюции системы обусловлено отклонениями населенностей состояний резервуара от распределения (15).

Условие перемешивания компонент эха Лешмида в циклах $k > k_c$ соответствует тому, что изменение фаз (13) для всех состояний резервуара $|n| \geq 1$

превышает 2π . Изменение динамики сателлитов в спектре n -го состояния характеризует критический номер $k_n \leq k_c$, при котором перекрываются спектры сателлитов соседних циклов:

$$(2k_n + 1) \arctg(n/\Gamma) = 2\pi. \tag{34}$$

Согласно критерию (34) с ростом номера состояния перемешивание происходит при меньших номерах циклов, что видно на рис. 1 и 2. Критерий (34) не влияет на основные линии двойного резонанса, которые сохраняют интенсивность и при $k > k_c$.

4.5. Сильное перемешивание

При $k \geq k_c$ основная линия двойного резонанса $(k - 1)$ -го цикла накладывается на опережающие сателлиты k -го цикла. В силу различия интенсивностей это перекрывание слабо влияет на форму основной линии. Изменение формы основной линии двойного резонанса на частоте резервуара n происходит, когда ширина эха Лешмида, определяемая соотношением (32), становится сравнимой с периодом колебания $2\pi/n$, равным $4\pi\Gamma/n = 4k_c/n$ в шкале $\tau = 2\Gamma t$, т. е. при $\Delta\tau_{1/2} \approx 2k_c/n$. Соответствующий этому условию критический номер цикла быстро уменьшается с ростом n :

$$K_n \approx \frac{1}{4} \left(\frac{k_c}{n} \right)^3. \tag{35}$$

При $\Delta\tau_{1/2} \gg 2k_c/n$ осцилляции тригонометрических сомножителей в соотношении (27) быстро уменьшают интенсивность двойных резонансов. Как видно на рис. 1 и 2, при $k > K_n$ их интенсивности сравниваются с интенсивностями спутников. Численные расчеты амплитуд $a_n(t)$ и $\dot{a}_n(t)$ показывают, что при $k \geq K_n$ исчезают внутренние петли траекторий и их запутывание происходит во всей доступной области плоскости Q_n . Таким образом, два критерия — перемешивания спутников (34) и подавления основных резонансов (27) — выделяют состояния резервуара с номерами $|n| < \Gamma$, которые вносят основной вклад в эхо Лошмидта за счет синхронизации переходов в систему.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление динамики системы и состояний резервуара позволяет более глубоко понять механизм взаимодействия и перехода от регулярного движения к стохастическому. Точно решаемая модель Цванцига выявляет роль дефазировки переходов, перекрывания резонансов и перемешивания циклов возврата в возникновении хаоса в квантовых системах. Эти явления неоднократно рассматривались как причины возникновения хаоса в низкоразмерных классических системах при периодическом воздействии [5–7, 19].

Широко известный гамильтониан гармонического осциллятора, связанного с резервуаром гармонических осцилляторов, часто называемый гамильтонианом Калдейры–Леггета (см. [22] и цитируемую там литературу), сводится к гамильтониану модели Цванцига (1) при дополнительном предположении об эквидистантности спектра резервуара. Если интервал между соседними уровнями резервуара меньше обратного времени наблюдения, (время наблюдения меньше периода цикла возврата), динамика осциллятора описывается уравнением Ланжевена, в котором коэффициент трения связан с плотностью состояний резервуара, спроектированных на систему [23].

Благодаря связи с резервуаром, линейная динамическая система в нулевом цикле возврата становится диссипативной, и движение в плоскости Q_s — неустойчивым. Рассмотрение динамики этой модели ранее ограничивалось нулевым циклом. Модель Цванцига позволяет рассмотреть последующие циклы, в которых происходит частичное восстановление населенности системы, перемешивание и перераспределение населенности между состояниями резер-

вуара, которые для гамильтониана Калдейры–Леггета не рассматривались, что не позволило установить соответствие между квантовой и классической системами.

Хотя в модели Цванцига система связана с бесконечным числом состояний резервуара, ее эволюция обусловлена взаимодействием только с их ограниченным числом порядка 2Γ . В каждом цикле возврата участвует еще более узкое распределение (17). Динамика модели Цванцига полностью отлична от представлений о почти равномерном распределении начальной населенности системы между большим числом состояний резервуара, благодаря которому населенность каждого из них оказывается малой. Модель Цванцига, напротив, показывает, что населенности участвующих в эволюции состояний остаются порядка $C/\sqrt{\Gamma^2 + n^2}$ в числе циклов, превышающем $\pi\Gamma$.

Изменения населенностей состояний резервуара имеют форму узких резонансов, в которых происходит синхронная передача населенности от этих состояний в систему. Синхронность переходов обеспечивает высокую интенсивность эха Лошмидта. Как показано в работе [2], средняя за цикл населенность системы не зависит от номера цикла и равна Γ^{-1} . Постоянство этого значения непосредственно связано с тем, что все состояния резервуара один раз в течение цикла опустошаются. Если бы времена резонансов точно совпадали, максимальная населенность системы была бы равна единице в каждом цикле. Разброс времен резонанса вызывает неоднородное уширение эха и уменьшает максимальную населенность системы. Поскольку ширина эха возрастает с номером цикла, из соотношения (32) следует, что не зависящей от k является величина $k^{2/3} \max(a_s^2)$. Это условие хорошо выполняется при $k < k_c$. Таким образом, обмен между системой и ограниченным числом уровней резервуара приводит к многократным периодически повторяющимся изменениям населенностей этих состояний.

Вторым неожиданным результатом анализа модели Цванцига является быстрый обмен между состояниями резервуара, обусловленный двойными переходами через систему. Результатом этого обмена являются «сверхравновесные» населенности состояний резервуара (превышения населенностей по сравнению с распределением (15)) в каждом цикле и появление спутников в спектрах двойного резонанса. Если сигналы эха на частоте системы становятся похожими на случайные при $k > k_c$, двойные резонансы в состояниях $|n| \leq \Gamma$ остаются интенсивными и в более далеких циклах.

Эти изменения сопоставимы с изменениями населенности системы в начальном цикле. Поскольку чувствительность аппаратуры, используемой в современной фемтосекундной колебательной спектроскопии, позволяет регистрировать это изменение населенности, двойные резонансы также могут быть обнаружены экспериментально в достаточно широкой области значений Γ (например, при $2 \leq \Gamma \leq 10$ интенсивность двойных резонансов больше 0.1 сигнала эха в начальном цикле). Возможность наблюдения двойных резонансов в большем числе циклов, чем при регистрации эха Лошмидта, помогает осуществить эти измерения.

Подчеркнем, что двойные резонансы обусловлены опустошением состояний резервуара и не связаны с параметрами гамильтониана, так что они должны наблюдаться и в моделях более общего вида, чем рассмотренная в настоящей работе модель Цванцига. Времена резонансов и их относительные интенсивности непосредственно связаны с условиями обмена и перераспределения энергии. Интенсивность резонанса определяет константу связи, а ширина и сдвиг резонанса в последовательных циклах — скорости обмена между состояниями резервуара. Мы предсказываем существование двойных резонансов в плотных дискретных спектрах больших молекул и наносистем и предполагаем, что их исследование позволит получить новые данные о механизмах колебательной релаксации и фотохимических превращений в этих объектах.

Работа выполнена в рамках программы ОХ-01. Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить В. Х. Миллера, С. П. Новикова и Я. Г. Синаю за полезное обсуждение.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Парциальные амплитуды состояний резервуара

Амплитуды состояний резервуара можно представить суммами парциальных амплитуд циклов возврата

$$a_n(t) = \sum_{k=0}^{[t/2\pi]} a_n^{(k)}, \tag{A.1}$$

где

$$a_n(k) = i \frac{C}{2k\Gamma} \exp(-i\beta_n\tau_k) \times \int_0^{\tau_k} x L_{k-1}^1(x) \exp(-s_n x) dx, \tag{A.2}$$

$$\beta_n = \frac{n}{2\Gamma}, \quad s_n = \frac{1}{2} \left(1 - i \frac{n}{\Gamma} \right). \tag{A.3}$$

Когда циклы не перекрываются, верхний предел в интеграле (A.2) можно заменить бесконечным и выразить парциальную амплитуду через преобразование Лапласа от полиномов Лагерра [2]. Результат имеет вид

$$a_n^{(k)}(\infty) = i \frac{C}{2\Gamma} \frac{(s_n - 1)^{k-1}}{s_n^{k+1}}. \tag{A.4}$$

Сумма парциальных амплитуд (A.4) всех циклов от 0 до k приводит к соотношению (14). Поскольку динамическая фаза за цикл равна 2π , амплитуда (A.1) в k -ом цикле равна сумме парциальных амплитуд предыдущих циклов с одинаковым множителем $\exp(-i\beta\tau_k)$ и парциальной амплитуды (A.2), откуда следует соотношение (24).

Для расчета интеграла (A.2) в области двойного резонанса удобно заменить полином Лагерра с большим индексом ($k \gg 1$) его асимптотическим представлением с помощью функций Эйри [2]:

$$a_s^{(k)}(\tau_k) \approx (-1)^k \left(\frac{4}{k} \right)^{1/3} \times \left(1 + (2k)^{-2/3} u \right) Ai(-u), \tag{A.5}$$

$$u = (16k)^{-1/3} (\tau_k - 4k).$$

Глобальный экстремум амплитуды системы расположен при времени

$$\tau_{sk}^* \approx 4k - 2k^{1/3}, \tag{A.6}$$

где

$$\left| a_s^{(k)}(\tau_{sk}^*) \right| \approx (2k)^{-1/3}. \tag{A.7}$$

Как показано в п. 3.1, в интервале между τ_{sk}^* и временем двойного резонанса τ_{0k}^* парциальная амплитуда $a_0^{(k)}$ изменяется от 0 до $\pm iC\Gamma^{-1}$. Поскольку амплитуда системы в этом интервале почти постоянна,

$$\tau_{0k}^* - \tau_{sk}^* \approx \left| a_s^{(k)}(\tau_{sk}^*)^{-1} \right|. \tag{A.8}$$

Из оценки (A.8) следует соотношение (31). Численная проверка показывает, что точность соотношения (31) при $k \geq 3$ лучше 3 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Бендерский, Л. А. Фальковский, Е. И. Кац, Письма в ЖЭТФ **86**, 221 (2007).
2. В. А. Бендерский, Л. Н. Гак, Е. И. Кац, ЖЭТФ **135**, 176 (2009).
3. R. Zwanzig, Lecture in Theoret. Phys. **3**, 106 (1960).
4. S. Luzzatto, arXiv:math.DS/0409085. v1.
5. M. C. Gutzwiller, *Chaos in Classical and Quantum Mechanics*, Springer, New York (1990).
6. F. Haake, *Quantum Signature of Chaos*, Springer, Berlin (1991).
7. K. Nakamura, *Quantum Versus Chaos: Questions Emerging from Mesoscopic Cosmos*, Kluwer Acad. Publ. Dordrecht (1997).
8. T. User and W. H. Miller, Phys. Rep. **199**, 73 (1991).
9. *Time-resolved Vibrational Spectroscopy*, ed. by S. Takahashi, Springer, Berlin (1992).
10. V. A. Benderskii, P. A. Stunzhas, E. A. Sokolov, and L. A. Blumenfeld, Nature **220**, 365 (1968).
11. А. Д. Милов, М. Д. Щиров, В. Е. Хмелинский, Ю. Д. Цветков, ДАН СССР **318**, 878 (1974).
12. К. М. Салихов, А. Г. Семенов, Ю. Д. Цветков, *Электронное спиновое эхо и его применение*, Наука, Новосибирск (1976).
13. Ya. V. Zeldovich, JETP **12**, 542 (1961).
14. V. A. Benderskii and E. I. Kats, Phys. Rev. E **65**, 036217 (2002).
15. В. И. Арнольд, *Обыкновенные дифференциальные уравнения*, Наука, Москва (1984).
16. Г. М. Заславский, *Стохастичность динамических систем*, Наука, Москва (1984); G. M. Zaslavsky, *Chaos in Dynamical Systems*, Harwood, New York (1985).
17. V. Ya. Demikhovskii, F. M. Izrailev, and A. I. Malyshev, Phys. Rev. E **66**, 036211 (2002).
18. F. M. Izrailev, Phys. Rep. **196**, 299 (1990).
19. M. E. Flatte and M. Holthaus, Ann. Phys. **245**, 299 (1996).
20. A. J. Lichtenberg and M. A. Leiberman, *Regular and Stochastic Motion*, Springer, New York (1983).
21. G. M. Zaslavsky, Phys. Rep. **80**, 159 (1981).
22. U. Weiss, *Quantum Dissipative Systems*, World Scientific, Singapore (1999).
23. L. H. Yu and C.-P. Sun, Phys. Rev. A **49**, 592 (1994).