

ДИССИПАТИВНОЕ ТУННЕЛИРОВАНИЕ В НАНОСИСТЕМАХ

В. А. Бендерский^a, Е. И. Кац^{b,c*}^a *Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*^b *Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*^c *Institut Laue-Langevin
38000, Grenoble, France*

Поступила в редакцию 10 декабря 2010 г.

Аналитически решена квантовая динамическая задача для двухуровневой системы (ДУС), локализованные состояния которой L_0 и R_0 сильно связаны с резервуарами локальных колебаний $\{L_n\}$ и $\{R_n\}$. Дополнительно предполагается, что спектры резервуаров эквидистантны и константы связи одинаковы. Показано, что в циклах возврата эволюция L_0 и R_0 описывается соотношением, содержащим три независимых сомножителя, характеризующих обмен в ДУС, обмен L_0 с $\{L_n\}$ (R_0 с $\{R_n\}$) и распад $\{L_n\}$ и $\{R_n\}$, обусловленный фононами. Помимо когерентных осцилляций с частотой ДУС, Δ , и диссипативного туннелирования с константой скорости $\Delta^2/\pi C^2$ (C — матричный элемент связи L_0 и R_0 с L_n и R_n) возникает новый режим, в котором LR -переходы обусловлены частичным восстановлением населенностей L_0 и R_0 в каждом цикле возврата за счет синхронных переходов из резервуаров. Эти переходы вызывают повторяющиеся изменения населенностей состояний ДУС (эхо Лошмидта). Число и ширина компонент эха возрастают с номером цикла. Эволюция становится иррегулярной из-за перемешивания вкладов соседних циклов, когда номер цикла k превышает критическое значение $k_c = \pi^2 C^2$. В отличие от самих населенностей, их усредненные за цикл значения остаются регулярными при $k \gg k_c$. Когда $\Delta \ll \pi C^2$, усредненные за цикл населенности осциллируют с частотой $\Delta\Omega/\pi C^2$ независимо от перемешивания. Частота осцилляций населенностей состояний $\{L_n\}$ и $\{R_n\}$ равна примерно $n\Omega(\Delta/2\pi C^2)^2$, где Ω — расстояние между соседними уровнями резервуара, $n\Omega$ — разность энергий состояний L_0 и L_n . Возникновение указанных низкочастотных осцилляций обусловлено образованием коллективных состояний ДУС, «одетых» резервуаром. Предсказываемые нами осцилляции могут быть обнаружены методами фемтосекундной спектроскопии.

1. ВВЕДЕНИЕ

Двухуровневая система (ДУС), связанная с резервуаром малых колебаний, является простейшей моделью сверхбыстрых процессов, изучаемых современной фемтосекундной спектроскопией [1–5]. Динамическая задача, в которой спектр резервуара непрерывен, рассмотрена в многочисленных публикациях и обзорах (см., например, [6–9]), где подробно изучено нарушение когерентности (т. е. переход от когерентных осцилляций к экспоненциальному распаду начального локализованного состояния), когда частота ДУС становится меньше матричного элемента связи с резервуаром. Однако модель с непрерывным спектром не соответствует реальным процессам, в которых резервуаром служит дискретный, хотя и

плотный спектр внутримолекулярных колебаний.

Дискретность спектра характерна не только для больших бистабильных молекул, но и для наносистем в целом. Принципиальное отличие этих объектов от макроскопических систем со сплошным спектром состоит в том, что дискретному спектру всегда соответствуют циклы возврата, в которых населенность периодически возвращается из резервуара в систему, создавая эхо Лошмидта. При типичных размерах наносистем (от фуллеренов и больших фотохромных молекул до квантовых точек в полупроводниках) число степеней свободы, связанных с ДУС, составляет 10^2 – 10^4 . Средние расстояния между колебательными уровнями равны 1–100 см^{-1} (см., например, [10–12]). Частоты циклов возврата попадают в экспериментально изучаемый диапазон времен 10^{-13} – 10^{-11} с, в котором одновременно происходят релаксационные и реактивные переходы. Мы

*E-mail: kats@ill.fr

предполагаем, что именно это соответствие экспериментально доступного диапазона времен и спектральных интервалов, характерных для колебательных спектров достаточно больших молекул, является причиной многообразия кинетических режимов (от слабозатухающих нерегулярных осцилляций до неэкспоненциального спада), обнаруженного экспериментально в различных реакциях фотодиссоциации и фотоизомеризации [13–18]. Хотя динамика систем с плотным дискретным спектром тесно связана с указанными современными исследованиями, она остается практически не изученной теоретически, главным образом, из-за отсутствия простых динамических моделей.

В предыдущих работах [19–24] найдено аналитическое решение динамической задачи для начального состояния в приближении Цванцига [25], когда спектр резервуара предполагается эквидистантным, а матричные элементы взаимодействия всех его состояний с начальным состоянием одинаковы. Это решение обнаружило существование трех динамических режимов. При слабой связи эволюция амплитуды имеет вид почти когерентных осцилляций, обусловленных резонансными переходами из начального состояния на ближайший уровень резервуара и его медленным экспоненциальным распадом за счет переходов на другие уровни. При критической силе связи, когда матричный элемент взаимодействия становится равным расстоянию между соседними уровнями резервуара, происходит потеря когерентности и возникает эхо Лошмидта, число компонент и ширина которого растут пропорционально номеру цикла. При критическом номере цикла k_c , компоненты эха разных циклов перемешиваются, вызывая переход в стохастический режим. Таким образом, совокупность режимов эволюции оказывается значительно более богатой, чем для диссипативных систем с непрерывным спектром.

Цель настоящей работы — рассмотрение динамики ДУС в приближении Цванцига. Мы рассмотрим ДУС, связанную с резервуаром, при произвольном отношении расщепления в ДУС к расстоянию между ближайшими уровнями резервуара. Благодаря взаимодействию единственная частота невозмущенной ДУС заменяется спектром связанных состояний ДУС и резервуара и возникает конкуренция реактивных переходов и обмена энергией. Укажем существенное отличие рассматриваемой ниже задачи от задачи о ДУС, связанной с тепловым резервуаром. В рассматриваемой ниже задаче ДУС и резонансный с ней резервуар образуют высоко возбужденными состояниями с энергиями, в несколько раз пре-

вышающими тепловую. Учет основного состояния и тепловых возбуждений в этом случае не требуется. По той же причине спектр резервуара не ограничен снизу. Такая постановка задачи соответствует исследованию бистабильных молекул в фемтосекундной спектроскопии, когда начальное локализованное состояние приготовлено в момент времени $t = 0$ коротким импульсом оптической накачки.

Дальнейшее изложение построено следующим образом. В разд. 2 вводится вековое уравнение для бистабильной молекулы. В разд. 3 спектр ДУС и функция Грина найдены в приближении Цванцига. В разд. 4 получены выражения для зависящих от времени амплитуд состояний ДУС. В разд. 5 введено представление парциальных амплитуд циклов возврата. Свойства парциальных амплитуд и их средних за цикл изложены в разд. 6. В разд. 7 рассмотрена динамика состояний резервуара. Описание различных динамических режимов представлено в разд. 8. В заключительном разделе обсуждаются режимы туннелирования и возможности их экспериментального обнаружения.

2. ВЕКОВОЕ УРАВНЕНИЕ

Модель описывает электронно-колебательный спектр многоатомной молекулы с двумя устойчивыми конфигурациями вдоль туннельной координаты X . Такими конфигурациями обладают, в частности, симметричные бистабильные (нежесткие) молекулы, состоящие из двух одинаковых N -атомных фрагментов A и туннелирующего атома B с двумя устойчивыми положениями $AB-A$ и $A-BA$ (см., например, [9, 26–29]). Устойчивые конфигурации разделены потенциальным барьером. Разделяющая поверхность, которой является плоскость $X = 0$, проходит через вершину барьера и делит конфигурационное пространство внутренних координат на долины L и R , расположенные при $X < 0$ и $X > 0$. В полном числе колебаний молекулы ABA преобладают дважды вырожденные нормальные колебания фрагментов A , являющиеся поперечными к туннельной координате X на разделяющей поверхности. Поскольку одномерный потенциал вдоль туннельной координаты является двухъямным, уровни малых колебаний по этой координате L_0 и R_0 превращаются в туннельные дублеты, с расщеплением, которое на несколько порядков меньше частот нормальных колебаний. В задачах молекулярной спектроскопии ограничиваются рассмотрением отдельного дублета, т. е. двухуровневой системы [8, 26–29].

Образующие ДУС локализованные состояния L_0 и R_0 взаимодействуют друг с другом в результате туннельных LR -переходов и с резервуарами поперечных колебаний $\{L_n\}$ и $\{R_n\}$ в каждой из долин. Поскольку перекрытие волновых функций поперечных колебаний $\{L_n\}$ и $\{R_n\}$ экспоненциально мало, матричными элементами $\langle L_0, L_n | L_0, R_{n'} \rangle$, $\langle R_0, R_n | R_0, L_{n'} \rangle$ можно пренебречь, так что состояния резервуаров дважды вырождены. Зависящую от времени волновую функцию нежесткой молекулы ABA представляет 2-столбец локализованных функций конфигураций $L(AB - A)$ и $R(A - BA)$

$$\Psi(t) = \begin{pmatrix} \Psi_L(t) \\ \Psi_R(t) \end{pmatrix}. \quad (2.1)$$

Функции Ψ_L и Ψ_R являются суперпозициями базисных функций с зависящими от времени амплитудами,

$$\Psi_{L(R)}(t) = a_{L(R)}(t)\Phi_L + \sum_n a_{nL(nR)}(t)\Phi_{nL(nR)}. \quad (2.2)$$

В качестве базиса выбираются произведения ортонормированных функций основного и низшего возбужденного состояний не взаимодействующих ДУС ($\phi_{L(R)}^0(X), \phi_{L(R)}(X)$) и нормальных поперечных координат ($\phi_{nL(nR)}^0(Y_n), \phi_{nL(nR)}(Y_n)$)

$$\begin{aligned} \Phi_{L(R)} &= \phi_{L(R)}^0 \prod_n \phi_{nL(nR)}^0, \\ \Phi_{nL(nR)} &= \phi_{L(R)}^0 \phi_{nL(nR)} \prod_{n' \neq n} \phi_{n'L(n'R)}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Бозевские операторы рождения и уничтожения определяются соотношениями для L -состояний

$$\begin{aligned} b_L^+ \phi_L &= 0, & b_L^+ \phi_L^0 &= \phi_L, & b_L \phi_L &= \phi_L^0, \\ b_L \phi_L^0 &= 0, & b_{nL}^+ \phi_{nL} &= 0, & b_{nL}^+ \phi_{nL}^0 &= \phi_{nL}, \\ b_{nL} \phi_{nL} &= \phi_{nL}^0, & b_{nL} \phi_{nL}^0 &= 0 \end{aligned} \quad (2.4)$$

и аналогичными соотношениями для R -состояний. Гамильтониан долины L имеет вид

$$\begin{aligned} H_L &= E_L b_L^+ b_L + \sum_n E_n b_{nL}^+ b_{nL} + \\ &+ \sum_n C_n (b_L^+ b_{nL} + b_L b_{nL}^+), \end{aligned} \quad (2.5)$$

где E_L, E_n — собственные значения энергии состояний не взаимодействующих ДУС и резервуара, C_n — матричные элементы $L_0 L_n$ -связи. Поскольку состояния невозмущенного резервуара предполагаются ортонормированными, их взаимодействие не учитывается. Гамильтониан долины R описывается аналогичным соотношением. Гамильтониан взаимодействующих ДУС и резервуаров имеет вид суперматрицы 2×2

$$H = \begin{pmatrix} H_L & 0 \\ 0 & H_R \end{pmatrix} + \Delta \hat{\sigma}_x, \quad (2.6)$$

где $\hat{\sigma}_x$ — матрица Паули, 2Δ — расщепление в невозмущенной ДУС. Матрица (2.6) содержит, помимо главной диагонали из элементов $\{E_{nL}, E_L, E_R, E_{nR}\}$, два ненулевых столбца и две ненулевых строки элементов связи, одинаковых для обеих локализованных конфигураций:

$$H_{l(g)} = \begin{vmatrix} E_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_1 & 0 & 0 & C_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_0 & 0 & 0 & C_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_0 & C_0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & C_1 & 0 & C_0 & E_L & \Delta & C_{-1} & 0 & C_{-2} \\ C_1 & 0 & C_0 & 0 & \Delta & E_R & 0 & C_{-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{-1} & 0 & E_{-1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{-1} & 0 & E_{-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{-2} & 0 & 0 & 0 & E_{-2} \end{vmatrix}. \quad (2.7)$$

Когда расщепление в ДУС равно нулю, матрица распадается на два одинаковых блока, описывающих дважды вырожденное связанное состояние ДУС и резервуара. При $\Delta \neq 0$ бесконечный вековой определитель распадается на произведения клеток 2×2 и

их алгебраических дополнений, что приводит к уравнению

$$F(\varepsilon) = \left(\varepsilon - \sum_n C_n^2 (E_n - \varepsilon)^{-1} \right)^2 - \Delta^2 = 0. \quad (2.8)$$

Гамильтониан (2.6) описывает динамику изолированной бистабильной молекулы. Его можно обобщить на случай молекулы в среде, учтя взаимодействие внутримолекулярных конфигураций с непрерывным спектром фононов, нумеруемых импульсом q . Согласно теории возмущений в непрерывном спектре [30, 31], слабое колебательно-фононное взаимодействие создает ширину γ_n и сдвиг D_n внутримолекулярных уровней

$$\langle n'q'|V|nq\rangle = -i\delta(n-n')\delta(q-q')\gamma_n + D_n, \quad (2.9)$$

δ — функциональная особенность в соотношении (2.9) возникает из-за суммирования по всем состояниям непрерывного спектра, участвующим в двойных переходах $\langle n'q'|\leftarrow\langle n''q''|\leftarrow\langle nq|$. Недиагональные матричные элементы подавляются за счет интерференции переходов с различными q . С добавлением диагональных элементов (2.9) вековое уравнение (2.8) с учетом колебательно-фононного взаимодействия переписывается в виде

$$F(\varepsilon) = \left(\varepsilon + i\gamma_0 - \sum_n C_n^2 (E_n + D_n - \varepsilon + i\gamma_n)^{-1} \right)^2 - \Delta^2 = 0. \quad (2.10)$$

Поскольку в колебательно-фононном взаимодействии доминирует вклад фононов с частотами, близкими к дебаевской частоте Ω_D , вековое уравнение (2.10) справедливо, если частоты внутримолекулярных колебаний много больше Ω_D , тогда как интервал между соседними уровнями мал по сравнению с Ω_D . Оба эти условия, как правило, выполняются для больших молекул, в которых граница спектра акустических фононов отделена от спектра внутримолекулярных колебаний.

3. ПРИБЛИЖЕНИЕ ЦВАНЦИГА

Дополнительные предположения, аналогичные введенным Цванцигом [25], позволяют найти аналитическое решение динамической задачи. Спектр поперечных колебаний с учетом фононных сдвигов предполагается эквидистантным,

$$E_{nL} + D_n = E_{nR} + D_n = n, \quad (3.1)$$

где интервал между соседними уровнями выбран в качестве единицы энергии, а началом отсчета энергии является центр ДУС. Ширины уровней и матричные элементы взаимодействия одинаковы для всех состояний (3.1):

$$C_n = C, \quad \gamma_n = \gamma. \quad (3.2)$$

Суммирование ряда в уравнении (2.10) приводит к двум уравнениям для четных и нечетных состояний связанных ДУС и резервуара

$$F^\pm(\varepsilon) = \varepsilon \pm \Delta + i\gamma_0 - \pi C^2 \operatorname{ctg}(\pi\varepsilon + i\pi\gamma) = 0. \quad (3.3)$$

При слабом колебательно-фононном взаимодействии ($\gamma_0 \ll 1$, $\gamma \ll 1$) корни уравнений образуют дублеты, центры которых смещены от целочисленных значений на ϕ_n , расщепление равно $2\delta_n$, а ширины составляют γ_n^\pm :

$$\varepsilon_n^\pm = \varepsilon_n \mp \delta_n, \quad \varepsilon_n = n + \phi_n, \quad \gamma_n^\pm = \gamma + (\gamma_0 - \gamma) (1 + \pi^2 C^2 (1 + \operatorname{ctg}^2(\pi\varepsilon_n^\pm)))^{-1}, \quad (3.4)$$

где

$$n + \phi_n = \pi C^2 \frac{\sin 2\pi\phi_n}{\cos 2\pi\delta_n - \cos 2\pi\phi_n}, \quad \delta_n = \Delta - \pi C^2 \frac{\sin 2\pi\delta_n}{\cos 2\pi\delta_n - \cos 2\pi\varepsilon_n}. \quad (3.5)$$

Поскольку расщепление не должно превышать расщепление в невозмущенной ДУС, $0 \leq \delta_n \leq \Delta$, $\phi_0 = 0$ не является решением уравнений (3.5). Когда расщепление в невозмущенной ДУС меньше расстояния между уровнями резервуара, $\Delta \ll 1$, переменные в уравнениях (3.5) разделяются:

$$\varepsilon_n \approx \pi C^2 \frac{\sin(2\pi\varepsilon_n)}{1 - \cos(2\pi\varepsilon_n)} = \pi C^2 \operatorname{ctg}(\pi\varepsilon_n), \quad \delta_n \approx \frac{\Delta}{1 + \pi^2 C^2 + (\varepsilon_n/C)^2}, \quad \Delta \ll 1 \quad (3.6)$$

и смещения уровней резервуаров не зависят от расщепления ДУС. Центральный квартет (два уровня ДУС и два уровня резервуара $n = 0$) при слабой и сильной связи имеют вид

$$\varepsilon_{0k} \approx \begin{cases} \pm C \mp \frac{\Delta}{2 + \pi^2 C^2}, & \pi C^2 \ll 1, \\ \pm \frac{1}{2} \mp \frac{\Delta}{1 + \pi^2 C^2}, & \pi C^2 \gg 1, \end{cases} \quad k = 1, 2, 3, 4. \quad (3.7)$$

Взаимодействие с ДУС вызывает дублетное расщепление уровней резервуаров, причем зависимость расщеплений от n имеет вид лоренциана полушириной $C\sqrt{1 + \pi^2 C^2}$, не зависящей от Δ . С ростом связи состояний ДУС с резервуарами расщепления уровней, расположенных в контуре лоренциана, уменьшаются, а число расщепленных уровней возрастает. Спектр сохраняет дублетную структуру с чередованием четных и нечетных уровней, поскольку $\delta_n \ll 1$.

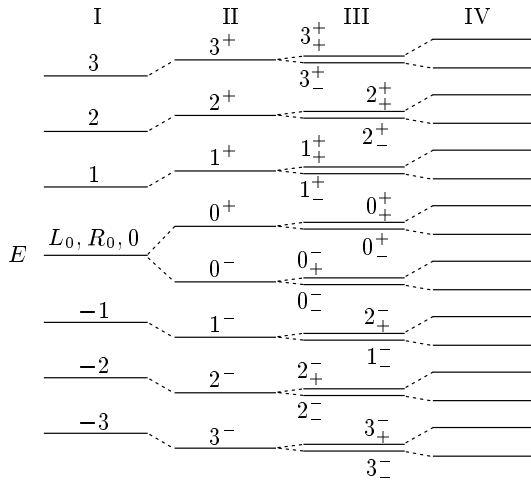


Рис. 1. Схема взаимодействий в многомерном двухъямном потенциале: I — не взаимодействующие состояния ДУС и невозмущенные резервуары, II — взаимодействие локализованных состояний ДУС с резервуарами, $C = 1, \Delta = 0$, III — $C = 1, \Delta = 0.75$, IV — $C = 1, \Delta = 4.75$

При $\Delta \gg 1$ уровни невозмущенной ДУС с энергиями $\pm\Delta$ расположены между дважды вырожденными уровнями невозмущенного резервуара, их смещение, вызванное взаимодействием, ограничено единичным интервалом. Независимо от Δ спектр антисимметричен:

$$\varepsilon_n^+ = -\varepsilon_{-n}^- \quad (3.8)$$

Формирование спектра иллюстрирует схема на рис. 1. Зависимость расщеплений и сдвигов от энергии описывается указанным выше лоренцианом (рис. 2). При сильной связи уровни смещаются с ростом Δ в интервале $[n, n + 1]$, так что при $\Delta < 1$ весь спектр состоит из дублетов, образуемых L - и R -состояниями с одинаковыми значениями n , а при $\Delta \gg 1$ такие дублеты сохраняются при $|n| \gg \pi C^2$, а при обратном неравенстве образуются дублеты состояний n и $n \pm 1$ (см. рис. 1). Влияние ширины уровней на спектр, определяемый вековым уравнением (3.3), удобно представить в виде диагонального матричного элемента энергетической функции Грина (см., например, [32])

$$G(\varepsilon) = (\varepsilon - i\eta - H)^{-1} \Big|_{\eta \rightarrow 0},$$

$$\langle L | G(\varepsilon) | L \rangle = -\frac{1}{2} \text{Im} \left(\frac{1}{F^+(\varepsilon)} + \frac{1}{F^-(\varepsilon)} \right). \quad (3.9)$$

Как показано на рис. 3, туннельные расщепления уровней ДУС и резервуаров спектрально разрешены, если ширина уровней резервуара меньше половины интервала между ними. Матричный элемент

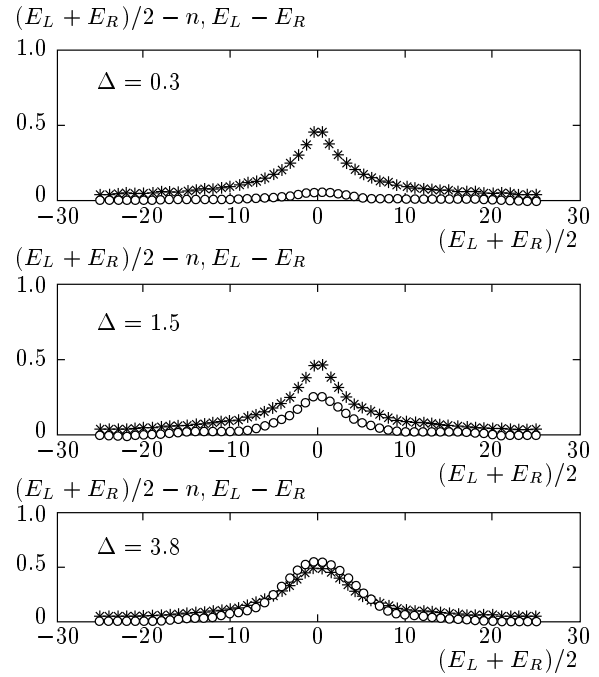


Рис. 2. Энергетическая зависимость сдвигов (*) и расщеплений (o) в спектре связанных ДУС и резервуаров, $C = 1$

(3.9) определяет спектр состояний резервуаров, присоединенных к ДУС. Огибающая спектра — тот же лоренциан, а ширина линий, относящихся к связанным состояниям, зависит от γ_0 и γ .

4. УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ

Динамическая задача состоит в определении зависящих от времени амплитуд возбужденных состояний L_0 и R_0 после приготовления состояния L_0 в момент времени $t = 0$. Эволюция амплитуд включает LR -обмен, взаимодействия L_0 и R_0 с резервуарами L_n и R_n и распад всех перечисленных состояний. В результате распада происходит переход в основные состояния обеих конфигураций, которые не рассматриваются. Входящие в соотношение (2.2) амплитуды базисных функций подчиняются уравнениям Гейзенберга ($\hbar = 1$)

$$\begin{aligned} i\dot{a}_L &= \Delta a_R + \sum_n C_n a_{nL}, \\ i\dot{a}_{nL} &= E_n a_{nL} + C_n a_L, \\ i\dot{a}_R &= \Delta a_L + \sum_n C_n a_{nR}, \\ i\dot{a}_{nR} &= E_n a_{nR} + C_n a_R. \end{aligned} \quad (4.1)$$

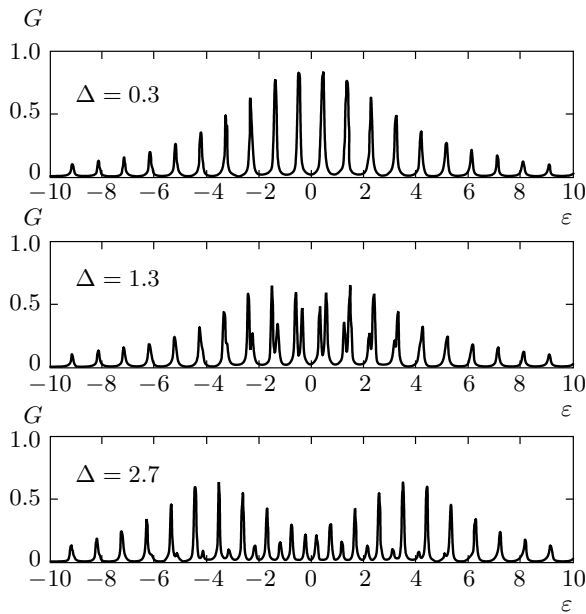


Рис. 3. Энергетическая функция Грина ДУС и резервуаров, $C = 1$, $\gamma_0 = 0.2$, $\gamma = 0.05$

При начальных условиях

$$\begin{aligned} a_L(0) &= 1, & a_{nL}(0) &= 0, \\ a_R(0) &= 0, & a_{nR}(0) &= 0 \end{aligned} \quad (4.2)$$

преобразования Лапласа от амплитуд локализованных состояний имеют вид

$$\tilde{a}_L = \frac{s + \sum_n C_n^2 (s + iE_n)^{-1}}{\left(s + \sum_n C_n^2 (s + iE_n)^{-1} \right)^2 + \Delta^2}, \quad (4.3)$$

$$\tilde{a}_R = -i\Delta \left(s + \sum_n C_n^2 (s + iE_n)^{-1} \right)^{-1} \tilde{a}_L.$$

После замены переменной $s = -i\varepsilon$ знаменатели в соотношениях (4.1) совпадают с вековым уравнением (2.8). Обратные преобразования Лапласа равны сумме вычетов в простых полюсах, являющихся корнями векового уравнения, что приводит к разложению по амплитудам собственных состояний:

$$\begin{aligned} a_L(t) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} ds \tilde{a}_L(s) \exp(st) = \\ &= \sum_{\{\varepsilon_n^\pm\}} \frac{\exp(-i\varepsilon t)}{dF/d\varepsilon} \Big|_{F(\varepsilon)=0}, \end{aligned} \quad (4.4)$$

где ε_n^+ и ε_n^- — корни уравнения (2.8). Ряд Фурье (4.4) является точным решением динамической задачи для произвольного дискретного спектра резервуара и произвольных значений констант связи. Из соотношений (4.3) следует, что коэффициенты ряда (4.4) для собственных значений ε_n^\pm максимальны в окрестности состояний ДУС $\pm\Delta$.

5. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ АМПЛИТУД ЦИКЛОВ ВОЗВРАТА

Хотя суммирование рядов (4.4) обеспечивает численное решение динамической задачи, для аналитического решения более удобно перейти к представлению парциальных амплитуд циклов возврата [19–22]. Ряды (4.4) суммируются с помощью формулы Пуассона

$$\begin{aligned} a_{L(R)}(t) &= \sum_{k=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} a_{L(R)}(t, \varepsilon^\pm(x)) \times \\ &\times \exp(-i \cdot 2\pi kx) dx, \end{aligned} \quad (5.1)$$

где x — непрерывная переменная, целочисленные значения которой нумеруют собственные значения

$$\varepsilon_n^\pm = \varepsilon^\pm(x) \delta(x - n). \quad (5.2)$$

Вывод формулы суммирования (5.1) основан на тождестве

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - n) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \exp(i \cdot 2\pi kx) \quad (5.3)$$

и свойстве δ -функции

$$\delta(E(x)) = \sum_n \left| \frac{dE}{dx} \right|^{-1} \delta(x - n). \quad (5.4)$$

Вводя соотношения (5.3) и (5.4) в подынтегральные выражения, перепишем интегралы (4.4) в виде, допускающем суммирование (5.1):

$$\begin{aligned} a_{L(R)}(t) &= \sum_n \left(\frac{dF}{d\varepsilon} \right)^{-1} \exp(-i\varepsilon t) \delta(\varepsilon - \varepsilon_n^\pm) = \\ &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{dF}{d\varepsilon} \right)^{-1} \left(\frac{d\varepsilon}{dx} \right)^{-1} \times \\ &\times \exp(-i\varepsilon(t - 2k\pi) + i \cdot 2k\pi(\varepsilon - x)) d\varepsilon. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Соотношение (5.5) выражает амплитуды L - и R -состояний в виде сумм парциальных амплитуд,

характеризующих эволюцию в течение отдельного цикла возврата

$$a_{L(R)}(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} a_{L(R)}^{(k)}(t - 2k\pi). \quad (5.6)$$

Как и тригонометрический ряд (4.4), ряд (5.6) является точным решением динамической задачи при произвольных значениях параметров. Для векового уравнения (2.8) ряды (4.4) в приближении Цванцига имеют вид

$$a_L(t) = \frac{1}{2} \sum_{\{\varepsilon_n^{\pm}\}} \frac{\exp(i\varepsilon_n^{\pm}t)}{1 + \pi^2 C^2 + C^{-2}(\varepsilon_n^{\pm} \mp \Delta)^2}, \quad (5.7)$$

$$a_R(t) = i \frac{1}{2} \sum_{\{\varepsilon_n^{\pm}\}} \frac{\pm \exp(i\varepsilon_n^{\pm}t)}{1 + \pi^2 C^2 + C^{-2}(\varepsilon_n^{\pm} \mp \Delta)^2}.$$

Условие симметрии собственных значений, фигурирующих в (5.7), позволяет свести суммирование к тригонометрическим рядам по собственным значениям:

$$a_L(t) = \sum_{\{\varepsilon_n^+\}} \frac{\cos(\varepsilon_n^+ t)}{1 + \pi^2 C^2 + C^{-2}(\varepsilon_n^+ - \Delta)^2}, \quad (5.8)$$

$$a_R(t) = i \sum_{\{\varepsilon_n^+\}} \frac{\sin(\varepsilon_n^+ t)}{1 + \pi^2 C^2 + C^{-2}(\varepsilon_n^+ - \Delta)^2}.$$

Из соотношений (5.5) и (5.7) следует выражение для парциальных амплитуд:

$$a_L(t) = \frac{1}{2} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left(a_k^{(+)}(t) + a_k^{(-)}(t) \right),$$

$$a_R(t) = \frac{i}{2} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left(a_k^{(+)}(t) - a_k^{(-)}(t) \right), \quad (5.9)$$

$$a_k^{(\pm)}(t) = C^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\varepsilon(t - 2k\pi)) \times \frac{(\varepsilon \pm \Delta + i\pi C^2)^{k-1}}{(\varepsilon \pm \Delta - i\pi C^2)^{k+1}} d\varepsilon.$$

При $k = 0$ каждый из интегралов (5.9) имеет два простых полюса в комплексной плоскости

$$\varepsilon^* = \pm \Delta \pm i\pi C^2 \quad (5.10)$$

вместо входящих в соотношения (5.8) бесконечных последовательностей полюсов первого порядка $\{\varepsilon_n^+\}$ и $\{\varepsilon_n^-\}$ на действительной оси. Поскольку рассматривается эволюция системы при $t \geq 0$, контур интегрирования, включающий полуокружность бесконечно

большого радиуса, должен находиться в верхней полуплоскости, где расположены полюса $\pm \Delta + i\pi C^2$. Эти полюса сохраняются в последующих циклах $k \geq 1$, где их порядок равен $(k + 1)$. Таким образом, преобразование Пуассона приводит к замене тригонометрических рядов (5.8) суммой амплитуд циклов возврата. В пределе сильной связи, когда взаимодействие охватывает большое число уровней резервуара и ряды (5.9) медленно сходятся, представления (5.6) оказываются значительно более удобным, чем (4.4). Условие сильной связи в приближении Цванцига имеет вид

$$\pi C^2 \gg 1. \quad (5.11)$$

Каждая из парциальных амплитуд a_k^{\pm} отлична от нуля только при $t \geq 2k\pi$ и, следовательно, включает в качестве множителя единичную ступенчатую θ -функцию от $t - 2k\pi$. По этой причине суммы (5.6) включают только ограниченное число парциальных амплитуд a_k^{\pm} с номерами циклов, лежащими в интервале

$$0 \leq k \leq [t/2\pi], \quad (5.12)$$

где $[]$ означает целую часть числа. Парциальные амплитуды L - и R -состояний ДУС имеют вид

$$a_L^{(0)} = \exp(-\pi C^2 t) \cos \Delta t, \quad (5.13)$$

$$a_L^{(k)}(\tau_k) = a_s^{(k)}(\tau_k) \cos\left(\frac{\Delta}{2\pi C^2} \tau_k\right), \quad k \geq 1,$$

$$a_R^{(0)} = i \exp(-\pi C^2 t) \sin \Delta t, \quad (5.14)$$

$$a_R^{(k)}(\tau_k) = i a_s^{(k)}(\tau_k) \sin\left(\frac{\Delta}{2\pi C^2} \tau_k\right), \quad k \geq 1,$$

$$\tau_k = 2\pi C^2(t - 2k\pi), \quad (5.15)$$

$$a_s^{(k)} = -\frac{\tau_k}{k} \exp\left(-\frac{\tau_k}{2}\right) L_{k-1}^1(\tau_k) \theta(\tau_k),$$

$L_{k-1}^1(z)$ — обобщенный полином Лагерра. Соотношения (5.13)–(5.15), являющиеся точным решением динамической задачи, — основной результат настоящего раздела. Эти соотношения содержат два множителя, один из которых — парциальная амплитуда $a_s^{(k)}$ — не зависит от Δ и описывает циклы обмена энергией ДУС как целого и резервуаров при $\Delta = 0$, а второй — LR -переходы. В отличие от тригонометрических рядов (5.8), эти эффекты разделяются, что и является основным преимуществом представления парциальных амплитуд.

Аналогичный расчет, учитывающий распад состояний резервуаров, т. е. $\gamma \neq 0$ в уравнении (3.3), приводит к соотношениям

$$a_L^{(0)} = \exp(-(\pi C^2 + \gamma_0)t) \cos \Delta t,$$

$$a_L^{(k)}(\tau_k) = a_s^{(k)}(\tau_k) \exp(-2k\pi\gamma) \times \cos\left(\frac{\Delta}{2\pi C^2} \tau_k\right) \exp\left(-\frac{\gamma_0}{2\pi C^2} \tau_k\right), \quad k \geq 1, \quad (5.16)$$

$$a_R^{(0)} = i \exp(-(\pi C^2 + \gamma_0)t) \sin \Delta t,$$

$$a_R^{(k)}(\tau_k) = i a_s^{(k)}(\tau_k) \exp(-2k\pi\gamma) \times \sin\left(\frac{\Delta}{2\pi C^2} \tau_k\right) \exp\left(-\frac{\gamma_0}{2\pi C^2} \tau_k\right), \quad k \geq 1. \quad (5.17)$$

Соотношения (5.16) и (5.17) показывают, что выражения парциальных амплитуд содержат три сомножителя, каждый из которых зависит только от одного из параметров, т. е. разделяются не только внутримолекулярные переходы, но и распад. Последнее позволяет рассмотреть динамику ДУС в отсутствие распада и затем учесть вызванное им уменьшение парциальных амплитуд (5.13) и (5.14). В разрешенном спектре (3.9) собственный распад L_0 и R_0 в течение цикла мал, так что последний сомножитель в соотношениях (5.16) и (5.17) ниже не учитывается, чтобы сократить запись. В начальном цикле $k = 0$ амплитуды ДУС не зависят от скорости распада состояний резервуара. Вероятность распада состояний ДУС γ_0 складывается с суммарной вероятностью переходов в резервуар

$$\Gamma = \pi C^2. \quad (5.18)$$

При $k \geq 1$ парциальные амплитуды уменьшаются за счет распада состояний резервуара в течение всего времени от начала эволюции, когда они населены. В начале каждого цикла уровни ДУС опустошены, $a_L^{(k)}(0) = a_R^{(k)}(0) = 0$, LR -переходы происходят в локальном времени τ_k и зависят от предыдущих циклов только из-за изменения $a_s^{(k)}$ с номером цикла. Состояния резервуаров, суммарная населенность которых в начале каждого цикла равна единице, частично восстанавливают населенность состояний ДУС и вызывают туннельные переходы, не зависящие от предыдущих циклов. Подчеркнем, что в изученных ранее моделях резервуара с непрерывным спектром этот эффект отсутствует, поскольку период циклов возврата в непрерывном спектре бесконечен.

Зависимости $a_L(t)$ и $a_R(t)$ при различных расщеплениях в ДУС и одном и том же значении

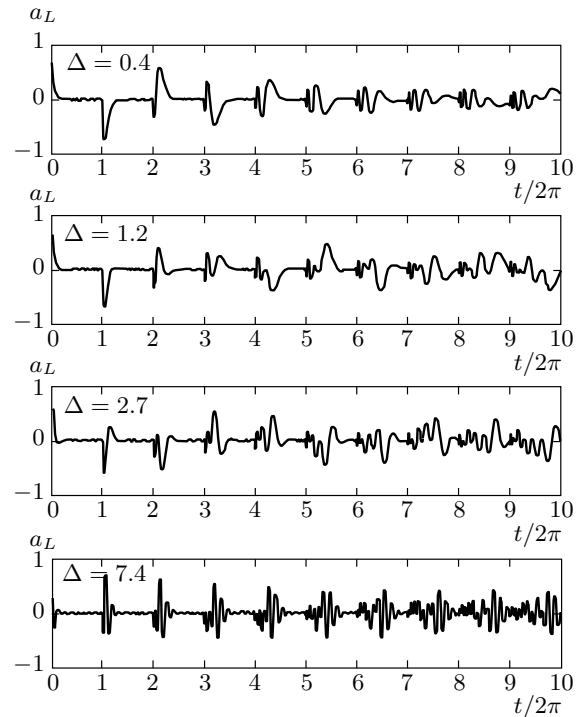


Рис. 4. Амплитуда начального локализованного состояния ДУС $a_L(t)$ в циклах возврата при различных значениях туннельного расщепления, $C^2 = 1$

$C^2 = 1$, приведенные на рис. 4 и 5, показывают, что независимо от значений Δ существуют область регулярной эволюции в начальных циклах с хорошо разрешенными компонентами эха.

При $\Delta \ll \Gamma$ основная часть начальной населенности состояния L_0 распределяется между состояниями L_n , расположенными в лоренцевом контуре полушириной Γ . Оставшаяся часть населенности L_0 участвует в LR -переходах. Эффективная константа скорости, с которой уменьшается населенность L_0 в цикле $k = 0$, равна

$$K_L = -\frac{d}{dt} \ln(a_L^{(0)}) = \pi C^2 + \Delta \operatorname{tg}(\Delta t). \quad (5.19)$$

Амплитуда конечного R -состояния максимальна при $t_m = \Delta^{-1} \operatorname{tg}(\Delta/\pi C^2)$, и эффективная константа скорости LR -переходов в области t_m имеет вид

$$K_{LR} \approx \Delta^2/\Gamma. \quad (5.20)$$

Соотношение (5.20) определяет константу скорости диссипативного туннелирования [6, 33–35].

В приближении Цванцига эта константа не зависит от расстояния между соседними уровнями ре-

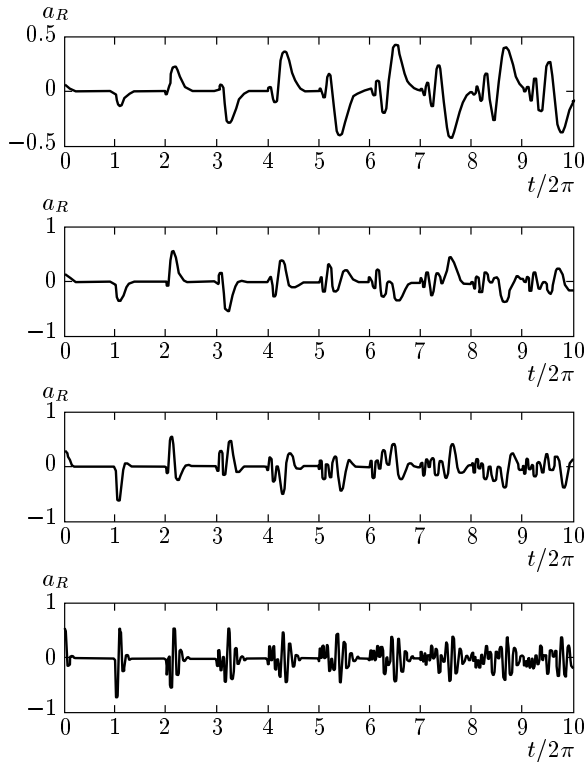


Рис. 5. Амплитуда конечного локализованного состояния ДУС $a_R(t)$ в циклах возврата. Значения туннельного расщепления Δ те же, что и на рис. 4, $C^2 = 1$

зервуара, т. е. плотности его спектра. Отношение амплитуд L_0 и R_0 в области t_m мало,

$$a_L^{(0)}(t_m)/a_R^{(0)}(t_m) \approx \Delta/\Gamma. \quad (5.21)$$

В конце цикла $k = 0$ населенности L_0 и R_0 близки к нулю, а населены резервуары, причем суммарная населенность L -резервуара близка к единице, а R -резервуара равна примерно Δ/Γ . В последующих циклах возврата переходы из резервуаров в начале цикла частично восстанавливают населенности L_0 и R_0 , а к концу цикла обратные переходы вновь опустошают ДУС. Благодаря LR -переходам, населенности L_0 , R_0 и резервуаров постепенно выравниваются при $k \geq 1$.

В цикле $k = 0$ переход от когерентных осцилляций, характерных для невозмущенной ДУС, к экспоненциальному распаду происходит и при непрерывном, и при дискретном спектрах резервуара, поскольку отношение Δ/Γ не зависит от интервала между соседними уровнями. В обоих случаях при $\Delta \ll \Gamma$ отсутствуют обратные переходы из резервуара в ДУС, так что диссипативное туннелирование

наблюдается как в случае ДУС, связанной с тепловым резервуаром [6, 33–35], так и в сильно возбужденной ДУС, связанной с дискретным резервуаром. Различие возникает в последующих циклах, когда населенность ДУС частично восстанавливается за счет обратных переходов из дискретного резервуара.

6. СВОЙСТВА ПАРЦИАЛЬНЫХ АМПЛИТУД

Свойства парциальных амплитуд $a_s^{(k)}$ подробно рассмотрены в работе [20]. Входящие в соотношение (5.15) полиномы Лагерра $(k - 1)$ -го порядка имеют области осцилляций $0 \leq \tau_k \leq 4k$ и монотонного спада $\tau_k > 4k$. В области осцилляций расположены k нулей парциальной амплитуды. Поскольку ширина области осцилляций и число расположенных в ней компонент эха возрастают пропорционально номеру цикла, существует критический номер цикла, при котором перекрываются компоненты двух соседних циклов k и $k + 1$:

$$k_c = \pi^2 C^2. \quad (6.1)$$

Интенсивности компонент эха в k -ом цикле I_{kl} , $l = 1, \dots, k$ возрастают с ростом l . Экстремум наиболее интенсивной компоненты эха I_{kk} расположен на границе области осцилляций

$$\tau_{kk}^* \approx 4k \left(1 - (2k)^{-2/3}\right). \quad (6.2)$$

Из соотношений (5.14) и (5.15) следует, что сумма квадратов модулей парциальных амплитуд локализованных состояний, т. е. сумма населенностей L_0 и R_0 , не зависит от Δ :

$$\left|a_L^{(k)}\right|^2 + \left|a_R^{(k)}\right|^2 = \left(a_s^{(k)}\right)^2 \exp(-4k\pi\gamma). \quad (6.3)$$

Как показано в работах [20, 23], при $k \leq k_c$ усредненное за цикл значение $\left(a_s^{(k)}\right)^2 \approx 1/\Gamma$ не зависит от номера цикла, так что уменьшение усредненной за цикл суммарной населенности ДУС определяется только распадом состояний резервуара

$$\left\langle \left|a_L^{(k)}\right|^2 + \left|a_R^{(k)}\right|^2 \right\rangle_k = \Gamma^{-1} \exp(-4k\pi\gamma). \quad (6.4)$$

При $k > k_c$ соотношение (6.4) продолжает приблизительно выполняться: отклонения от него (порядка $1/\Gamma^2$) максимальны при номерах циклов, кратных k_c , когда наиболее интенсивная компонента эха k -го цикла переходит в $(k + 1)$ -ый цикл. Соотношение

(6.4) имеет простой физический смысл. В течение основной части периода населена не ДУС, а состояния резервуара, распадающиеся с вероятностью γ в течение всего времени эволюции $2k\pi$. Часть периода, в течение которой населена ДУС, равна $1/\Gamma$. Исходя из соотношения (6.4), рассмотрим свойства парциальных амплитуд, усредненных за цикл. При $k < k_c$, когда в конце цикла парциальные амплитуды экспоненциально малы, усредненные за цикл населенности находятся интегрированием соотношений (5.14) и (5.15) при замене верхнего предела бесконечным. Результат имеет вид (при $\gamma = \gamma_0 = 0$)

$$\begin{aligned} \langle |a_{L(R)}|^2 \rangle_k &= A_k \left((1 + i\alpha)^{-3} F_1(\alpha) \pm \right. \\ &\left. \pm (1 - i\alpha)^{-3} F_2(\alpha) \right) + O(\exp(-4k_c)), \\ A_k &= \frac{k(2k-3)!!}{2^k(k-1)!} \Gamma^{-1}, \end{aligned} \quad (6.5)$$

$$F_{1(2)}(\alpha) = F\left(-k+1, \frac{3}{2}, -k+\frac{3}{2}, \left(\frac{1 \pm i\alpha}{1 \mp i\alpha}\right)^2\right),$$

где

$$\alpha = \Delta/\Gamma. \quad (6.6)$$

Поскольку индекс a гипергеометрических функций $F(a, b, c, z)$ — отрицательное целое число, функции $F_{1(2)}(\alpha)$ являются полиномами степени $[k]$. При $\alpha \ll 1$ и $k \gg 1$ соотношение (6.5) можно упростить, пользуясь асимптотиками гипергеометрических функций с двумя большими индексами [44]:

$$\begin{aligned} \langle |a_{L(R)}|^2 \rangle_k &\approx (2\Gamma)^{-1} \times \\ &\times \left(1 + (1 + \alpha^2)^{-1} J_0\left(4k\alpha(1 + \alpha^2)^{-1/3}\right) \right), \end{aligned} \quad (6.7)$$

где $J_0(z)$ — функция Бесселя первого рода нулевого порядка. Соотношение (6.8) не только удовлетворительно аппроксимирует область $\alpha \ll 1$, но и правильно воспроизводит предел $\alpha \gg 1$, в котором населенности одинаковы, строго говоря, эта формула неприменима. Из соотношения (6.7) следует, что средние за цикл населенности осциллируют как функции номера цикла, стремясь к постоянному значению, равному $1/2\Gamma$, т. е. к равным средним населенностям L_0 и R_0 . Изменение средних за цикл населенностей при различных значениях Δ показано на рис. 6. Две основные черты этого эффекта, непосредственно следующие из соотношений (6.5) и (6.7), — затухающие осцилляции населенности со значительно более длинным периодом, не соответствующим ни характерной частоте ДУС, ни константе связи ДУС с резервуарами, и уменьшение периода и амплитуды осцилляций с ростом Δ . Если зависимость насе-

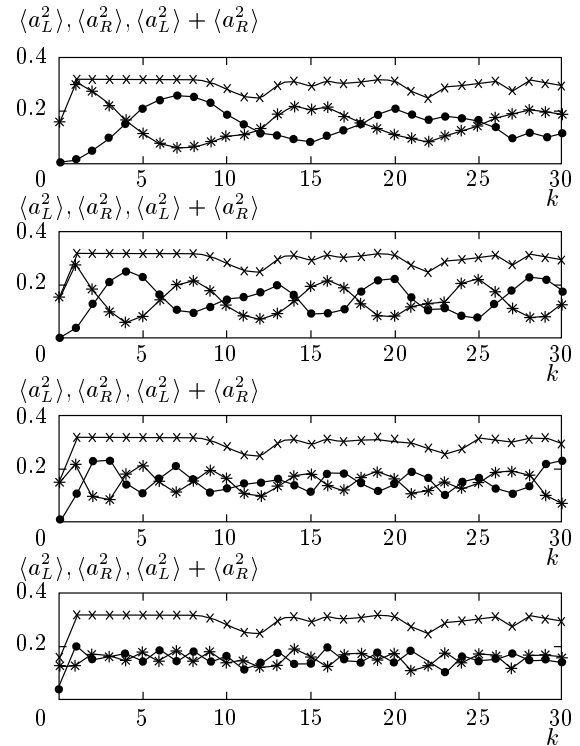


Рис. 6. Изменения усредненных за цикл населенностей L_0 - и R_0 -состояний ДУС с ростом номера цикла. Значения туннельного расщепления Δ те же, что и на рис. 4, $C^2 = 1$. Сверху на каждой панели показано изменение суммарной населенности ДУС

ленности (6.7) от номера цикла аппроксимировать уравнением затухающих колебаний

$$\langle |a_L|^2 \rangle_k \approx 1 + \exp(-\eta_1 k\alpha) \cos(\eta_2 k\alpha) \quad (6.8)$$

и подобрать числовые коэффициенты ($\eta_1 \approx 0.9$ и $\eta_2 \approx 0.1$) так, чтобы соотношение (6.8) наилучшим образом воспроизводило несколько начальных циклов, можно ввести эффективную частоту осцилляций Ω_S и эффективный декремент затухания γ_S , выраженные в числе циклов. Как следует из соотношения (6.7), оба параметра пропорциональны α :

$$\Omega_S \approx \Delta/\Gamma, \quad \gamma_S \approx 0.1\Delta/\Gamma. \quad (6.9)$$

Соотношение (6.8) показывает, что сильная связь локализованных состояний с резервуаром приводит к образованию «одетых» локализованных состояний $L_0 - \{L_n\}$ и $R_0 - \{R_n\}$, эффективная частота переходов между которыми приблизительно в Γ раз меньше частоты когерентных осцилляций в невозмущенной ДУС. Декремент γ_S определяет константу скорости выравнивания населенностей «одетых»

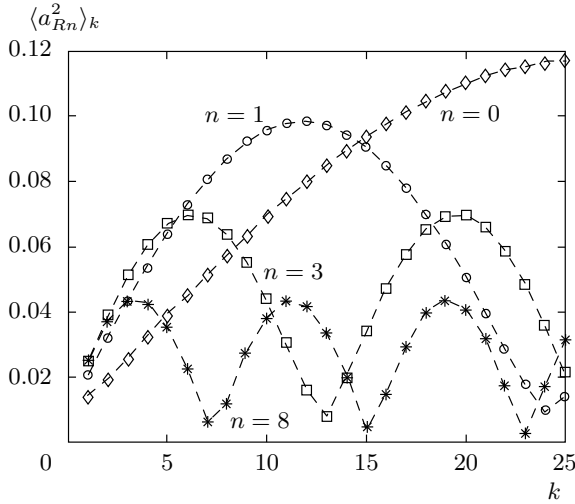


Рис. 7. Зависимость усредненных за цикл амплитуд R_n -состояний от номера цикла, $C = 1$, $\gamma_0 = 0.1$, $\gamma = 0.05$, $\Delta = 1.3$

состояний. В отличие от константы скорости диссипативного туннелирования (5.19), Ω_S и γ_S уменьшаются пропорционально расстоянию между соседними уровнями, т. е. обратной плотности состояний резервуара.

Эффективные осцилляции населенностей и их затухание обусловлены различием фаз парциальных амплитуд состояний резервуара, вызывающим многокомпонентность эха. LR -переходы зависят от интенсивности и ширины компонент I_{kl} . Поскольку вклад компоненты I_{kk} доминирует в усредненных за цикл населенностях L - и R -состояний, последние пропорциональны соответственно значениям $\cos^2(\Delta\tau_{kk}^*/2\Gamma)$ и $\sin^2(\Delta\tau_{kk}^*/2\Gamma)$ и осциллируют при сохранении суммарной населенности ДУС. С ростом собственной частоты ДУС Ω_S возрастает, а амплитуда осцилляций уменьшается. При $\Delta > 2\Gamma$ осцилляции исчезают, средние за цикл населенности L - и R -состояний становятся равными $1/2\Gamma$, начиная уже с начального цикла. Затухание осцилляций с увеличением Δ/Γ происходит, когда период ДУС становится меньше ширины основной компоненты эха. Поскольку перемешивание не влияет на усредненные за цикл населенности (см. рис. 7), Ω_S не зависит от режима обмена ДУС с резервуарами. Приближенный характер соотношений (6.9) объясняется тем, что число состояний резервуара, «одевающих» ДУС, зависит от номера цикла и локального времени. Инкремент затухания «одетых» состояний, по-видимому, обусловлен их обменом с удаленными состояниями резервуара $|n| \gg \Gamma$.

7. ДИНАМИКА СОСТОЯНИЙ РЕЗЕРВУАРА

Причину перехода от регулярной к стохастической динамике выявляет эволюция состояний резервуаров в циклах возврата. В представлении парциальных амплитуд решения уравнений движения (4.1) можно представить в виде

$$a_{nL(nR)}(t) = \sum_{k=0}^{[t/2\pi]} a_{nL(nR)}^{(k)}(\tau_k), \quad (7.1)$$

где введены парциальные амплитуды n -го состояния резервуара (см. также [21])

$$a_{nL(nR)}^{(k)}(\tau_k) = i \frac{C}{2\Gamma} \int_0^{\tau_k} \exp(-i\beta_n(\tau_k - x)) a_{L(R)}^{(k)}(x) dx, \quad (7.2)$$

$$\beta_n = \frac{n}{2\Gamma}.$$

Из соотношения (7.2) следует, что в конце цикла с номером $k < k_c$ (т. е. при $\tau_k = 4k_c$) парциальная амплитуда определяется соотношением, непосредственно следующим из преобразования Лапласа для полиномов Лагерра [44]:

$$a_{nL}^{(k)}(4k_c) = (-1)^{k-1} \frac{iC}{2\Gamma} \times \left(\frac{(1 + i(2\beta_n + \alpha))^{k-1}}{(1 - i(2\beta_n + \alpha))^{k+1}} + \frac{(1 + i(2\beta_n - \alpha))^{k-1}}{(1 - i(2\beta_n - \alpha))^{k+1}} \right) \times \exp(-2k\pi\gamma). \quad (7.3)$$

Соотношение (7.3) описывает распределение населенностей состояний резервуаров в конце циклов и показывает, что в конце циклов комплексные амплитуды состояний резервуаров имеют различные фазы (более подробно см. [20, 21]). Из анализа соотношения (7.3) следует, что суммарная населенность L_n - и R_n -состояний в конце k -го цикла экспоненциально зависит от полного времени эволюции $2k\pi$ и имеет вид лоренциана с полушириной Γ :

$$|a_{nL}(2k\pi)|^2 + |a_{nR}(2k\pi)|^2 = \pi^{-1} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + n^2} \exp(-4k\pi\gamma). \quad (7.4)$$

При сохранении суммы сами населенности — осциллирующие функции номера цикла с периодом осцилляций, уменьшающимся с ростом n (рис. 7):

$$T_n \approx \frac{2\pi}{n} \left(\frac{2\Gamma}{\Delta} \right)^2. \quad (7.5)$$

Второй сомножитель в соотношении (7.5) обусловлен тем, что осцилляции обусловлены двойными переходами $L_n \leftrightarrow L_0 \leftrightarrow R_0 \leftrightarrow R_n$. Таким образом, сильную связь ДУС и резервуаров характеризует совокупность низкочастотных осцилляций усредненных за цикл населенностей (6.9) и (7.5). Частоты осцилляций пропорциональны Δ/Γ и $(\Delta/\Gamma)^2$ соответственно для состояний ДУС и резервуаров. Распределение (7.4) устанавливается в конце цикла, тогда как в течение цикла происходит эффективное перераспределение населенности между состояниями с различными квантовыми числами [21]. Перераспределение обусловлено переходами $L_n \rightarrow L_0 \rightarrow L_{n'}$, в которых состояния ДУС являются промежуточными. Следует отметить, что обмен энергией между состояниями резервуара обусловлен обратными переходами из резервуаров в ДУС и не учитывается в модели диссипативного туннелирования.

8. РАЗЛИЧНЫЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ

Результаты предыдущих разделов показывают, что динамика ДУС зависит от периода циклов возврата Ω (принятого выше за единицу) и параметров Γ , Δ и γ . Когда $\Omega \rightarrow 0$, но Γ и Δ остаются конечными, период цикла возврата становится бесконечным (точнее, превышающим область измерений), так что эволюция ограничивается нулевым циклом, в котором амплитуды состояний ДУС и резервуаров описываются уравнениями затухающих колебаний.

Динамику ДУС, связанной с резервуаром, характеризует матрица 2×2 , являющаяся проекцией матрицы плотности на плоскость собственных функций ДУС (ϕ_L, ϕ_R) [33, 36]. Элементы такой редуцированной матрицы плотности можно составить из соотношений (5.14) и (5.15):

$$\rho_{LL(RR)}(t) = \sum_{k,k'=0}^{[t/2\pi]} a_s^{(k)}(\tau_k) a_s^{(k')}(\tau_{k'}) \times \exp(-2(k+k')\pi\gamma) \times \begin{cases} \cos(\pi\Delta\tau_k/2k_c) \cos(\pi\Delta\tau_{k'}/2k_c), \\ \sin(\pi\Delta\tau_k/2k_c) \sin(\pi\Delta\tau_{k'}/2k_c), \end{cases} \quad (8.1)$$

$$\rho_{LR}(t) = \rho_{RL}^*(t) = i \sum_{k,k'=0}^{[t/2\pi]} a_s^{(k)}(\tau_k) a_s^{(k')}(\tau_{k'}) \times \exp(-2(k+k')\pi\gamma) \cos\left(\frac{\pi\Delta\tau_k}{2k_c}\right) \times \sin\left(\frac{\pi\Delta\tau_{k'}}{2k_c}\right). \quad (8.2)$$

Когда номер цикла много меньше критического, $k < k_c$, и распадом состояний резервуаров можно пренебречь, $4\pi k_c \gamma < 1$, вклады парциальных амплитуд предыдущих циклов $a_s^{(k')}$, $k' \leq k-1$, экспоненциально малы и доминирует вклад амплитуды с номером $[t/2\pi]$, так что соотношения (8.1) и (8.2) можно упростить:

$$\hat{\rho}(\tau_k) \approx \frac{1}{2} \left(a_s^{(k)}(\tau_k) \right)^2 \exp(-4\pi k \gamma) \times \begin{vmatrix} 1 + \cos\left(\frac{\Delta}{\Gamma} \tau_k\right) & i \sin\left(\frac{\Delta}{\Gamma} \tau_k\right) \\ -i \sin\left(\frac{\Delta}{\Gamma} \tau_k\right) & 1 - \cos\left(\frac{\Delta}{\Gamma} \tau_k\right) \end{vmatrix}. \quad (8.3)$$

Матрица (8.3) описывает обмен в самой ДУС, а фактор перед ней — населенность ДУС как целого. Эта простая форма матрицы плотности является прямым следствием разделения взаимодействий в представлении парциальных амплитуд, о котором говорилось в разд. 4.

Сопоставляя матрицу (8.3) с матрицей плотности, описывающей динамику ДУС с помощью феноменологических уравнений Блоха–Редфилда (см., например, [37]), можно найти связь времен релаксации T_1 и T_2 с микроскопическими параметрами, связывающими ДУС с резервуаром. Одинаковое уменьшение диагональных и недиагональных элементов матрицы плотности соответствует T_1 -механизму ($T_1 = T_2$), в котором отсутствуют дополнительные процессы дефазировки. Переход от T_1 -механизма к механизму быстрой дефазировки, $T_1 \gg T_2$, описывается наглядной феноменологической моделью стохастического прерывания [38] (см. также работу [8]). Согласно этой модели, недиагональные элементы матрицы плотности ДУС исчезают с характеристическим временем T_2 , а диагональные элементы заменяются усредненными за период T_2 населенностями $\langle |\tilde{a}_L|^2 \rangle_{T_2}$:

$$\begin{vmatrix} |a_L|^2 & a_L a_R^* \\ a_L^* a_R & |a_R|^2 \end{vmatrix} \xrightarrow{t > \tau_c} \begin{vmatrix} \langle |\tilde{a}_L|^2 \rangle_{\tau_c} & 0 \\ 0 & \langle |\tilde{a}_R|^2 \rangle_{\tau_c} \end{vmatrix}. \quad (8.4)$$

В долговременной эволюции, когда $t = kT_2$, $k \gg 1$, распад начального состояния приближается к экспоненциальному:

$$\begin{aligned} \langle |a_L|^2 \rangle &\propto (\cos^2(\Delta T_2))^k \approx \\ &\approx \left(1 - \frac{1}{2}(\Delta T_2)^2\right)^k \approx \exp\left(-\frac{\Delta^2 T_2}{2} t\right). \end{aligned} \quad (8.5)$$

Таким образом, модель [38] вводит время продольной релаксации T_1 , превышающее T_2 :

$$T_1 = 2/(\Delta^2 T_2) \gg T_2. \quad (8.6)$$

Сравним рассмотренную нами точно решаемую модель с указанным феноменологическим описанием. Начальный цикл $k = 0$ соответствует T_1 -механизму при $T_1 = T_2 = 1/2\Gamma$. При сильном перемешивании в далеких циклах возврата ($k \gg k_c$) происходит потеря фазовой памяти, предсказываемая моделью стохастического прерывания, в которой $T_1 \gg T_2$. Однако между этими пределами эволюция не описывается двумя феноменологически введенными временами релаксации. Тем не менее, эволюция усредненных населенностей приближенно описывается соотношением (8.4), если соотнести T_2 с периодом цикла возврата $2\pi/\Omega$, а $T_1 = 2\pi\Gamma/\eta_2\Delta$.

Следует подчеркнуть еще одну черту туннелирования, обусловленного переходами из резервуаров в ДУС. Если состояния резервуаров являются более долгоживущими, чем самой ДУС, т.е. $\gamma \ll \gamma_0$, то эволюция ДУС существует в области времен порядка $1/\gamma$, намного превышающих время ее распада, равное $(\Gamma + \gamma_0)^{-1}$. Такая долговременная динамика не описывается уравнениями баланса, обычно применяемыми в квантовой электронике многоуровневых систем, и является прямым следствием циклов возврата. Колебательная энергия, запасаемая в долгоживущих состояниях резервуаров, возвращается в ДУС независимо от скорости ее распада вследствие отсутствия детального равновесия.

Суммируем динамические свойства ДУС в различных режимах.

1. Слабая связь ДУС с резервуарами, $\Gamma \ll 1$. Не зависящие от резервуаров затухающие осцилляции населенностей L_0 и R_0 , сопровождаются медленным дополнительным распадом, обусловленным переходами $L_0 L_n (R_0 R_n)$. Собственная динамика ДУС маскирует обратные переходы из резервуаров.

2. Сильная связь ДУС с быстро распадающимся резервуаром, $\Gamma \gg 1$, $2\pi k_c \gamma \gg 1$. Область стохастичности не достигается из-за быстрого распада состояний L_n и R_n . Число циклов регулярной динамики ограничено распадом состояний резервуаров,

$k < 1/2\pi\gamma$. В циклах возврата наблюдается эхо Лешмида с тонкой структурой, показанной на рис. 4, 5. Перемешивание компонент эха соседних циклов не происходит. С ростом Δ увеличивается число компонент и полная ширина эха. В спектре поглощения (рис. 3) плохо разрешены туннельные расщепления состояний резервуара.

3. Сильная связь с медленно распадающимся резервуаром, $\Gamma \gg 1$, $2\pi k_c \gamma < 1$. Наблюдается переход от регулярной динамики к стохастической. Туннельные расщепления разрешены в спектре поглощения.

В результате появления циклов возврата эволюция происходит в двух различных масштабах времени — в отдельном цикле и усредненная за цикл. В отличие от первой, вторая мало изменяется при перемешивании. Динамика усредненных за цикл населенностей приближенно определяется параметрами K_L , Ω_S , γ_S и T_n , введенными соотношениями (5.19), (6.9) и (7.5) соответственно. Возникновение низкочастотных осцилляций средних за цикл населенностей, обусловленное образованием коллективных состояний ДУС и состояний резервуаров, принципиально отличает эволюцию бистабильной системы от эволюции невырожденного начального состояния, описанной ранее [19–21].

9. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основная трудность в экспериментальном исследовании фемтосекундной динамики обусловлена усложняющимся со временем изменением населенностей. Уменьшение населенностей, обусловленное распадом, сопровождается появлением все более коротких иррегулярных импульсов, которые не удается разрешить экспериментально. Недавно эту трудность удалось преодолеть методами двойных резонансов [6, 16–18]. Постановка эксперимента соответствует рассмотренной нами динамической задаче. Создаваемое коротким импульсом оптической накачки начальное состояние и наблюдаемое состояние, изменение населенности которого регистрируется во времени, образуют ДУС. Взаимодействие этих состояний с остальной совокупностью внутримолекулярных колебаний вызывает переходы из ДУС в резервуар. В работе [18] был обнаружен обмен энергией между низшими возбужденными состояниями колебаний фрагментов CO и CN в молекуле 3-цианокумарина. Фрагменты находятся на относительном расстоянии 6 \AA , исключая их прямое взаимодействие. Хотя независимо измеренное время распада обоих состояний составляло около 2.5 пс, об-

мен между ними наблюдался в масштабе времен 20–40 пс, превышающих более чем на порядок времена жизни начального и наблюдаемого состояний. Авторы объяснили полученные результаты наличием переходов, в которых в качестве промежуточных состояний участвуют долгоживущие делокализованные внутримолекулярные колебания типа последовательностей Снайдера [10]. Это предположение находится в качественном согласии с нашей моделью, из которой непосредственно следует, что долгоживущий резервуар поддерживает населенность ДУС в течение времени, значительно превышающего время жизни самой ДУС. Эта черта эволюции, которую нельзя объяснить, пользуясь уравнениями баланса для населенностей, является прямым следствием циклов возврата, в каждом из которых частично восстанавливается населенность ДУС. Поскольку резервуар создают делокализованные внутримолекулярные колебания, обмен резервуара с ДУС обеспечивает возможность дистанционного переноса колебательной энергии в больших молекулах.

Более детальное сопоставление рассмотренной нами модели и экспериментальных данных требует исследования взаимодействия ДУС с резервуаром, имеющим неэквидистантный спектр.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить А. В. Бендерского и И. В. Рубцова за частное сообщение полученных ими новых экспериментальных данных и обсуждение результатов настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. H. Zewail, *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of Chemical Bond*, World Scientific, Singapore (1994).
2. S. Mukamel, *Principles of Non-Linear Optical Spectroscopy*, Oxford Univ. Press, London (1995).
3. M. D. Feyer, *Ultrafast Infrared and Raman Spectroscopy*, Marcel Dekker, New York (2001).
4. A. H. Zewail, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **364**, 315 (2005).
5. R. M. Hochstrasser, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **104**, 14190 (2007).
6. A. J. Leggett, S. Chakravarty, A. T. Dorsey et al., *Rev. Mod. Phys.* **59**, 1 (1987).
7. U. Weiss, *Quantum Dissipative Systems*, World Scientific, Singapore (1999).
8. V. A. Benderskii, D. E. Makarov, and C. A. Wight, *Chemical Dynamics at Low Temperatures*, Wiley, New York (1994).
9. L. H. Yu and C. P. Sun, *Phys. Rev. A* **49**, 592 (1994).
10. R. C. Snyder, *J. Molec. Spectr.* **4**, 411 (1960).
11. T. Ishioka, W. Yan, H. L. Strauss, and R. G. Snyder, *Spectrochimica Acta A* **59**, 671 (2003).
12. K. R. Rodriguez, S. Shah, S. M. Williams, and S. Teeters-Kennedy, *J. Chem. Phys.* **121**, 8671 (2004).
13. M. Joeux, S. C. Farantos, and R. Schinke, *J. Phys. Chem. A* **106**, 5407 (2002).
14. M. Ben-Nun, F. Molnar, H. Lu et al., *Farad. Discuss.* **110**, 447 (1998).
15. S. Hayashi, E. Tajkhorshid, and K. Schulten, *Biophys. J.* **85**, 1440 (2003).
16. C. J. Fesko, J. D. Eaves, J. J. Loparo, A. Tokmakoff, and P. L. Geissler, *Science* **301**, 1698 (2003).
17. W. Zhuang, D. Abramavicius, and S. Mukamel, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **103**, 18934 (2006).
18. D. V. Kurochkin, S. R. G. Naraharisetty, and I. V. Rubtsov, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **104**, 14209 (2007).
19. V. A. Benderskii, L. A. Falkovsky, and E. I. Kats, *JETP Lett.* **86**, 221 (2007).
20. V. A. Benderskii and E. I. Kats, *JETP Lett.* **88**, 338 (2008).
21. V. A. Benderskii, L. N. Gak, and E. I. Kats, *JETP* **108**, 160 (2009).
22. V. A. Benderskii, L. N. Gak, and E. I. Kats, *JETP* **109**, 505 (2009).
23. V. A. Benderskii and E. I. Kats, *Eur. Phys. J. D* **54**, 597 (2009).
24. V. A. Benderskii and E. I. Kats, *JETP Lett.* **92**, 410 (2010).
25. R. Zwanzig, *Lecture Notes in Theoret. Phys.* **3**, 106 (1960).
26. Z. Smedarchina, W. Siebrand, and M. Z. Zgierski, *J. Chem. Phys.* **103**, 5326 (1995); **104**, 1203 (1995).
27. V. A. Benderskii, A. V. Vetoshkin, L. von Laue, and H. P. Trommsdorff, *Chem. Phys.* **219**, 119, 143 (1997).
28. V. A. Benderskii, A. V. Vetoshkin, and H. P. Trommsdorff, *Chem. Phys.* **234**, 153 (1998); **244**, 273 (1999); **262**, 369, 393 (2000).
29. G. V. Milnikov and H. Nakamura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 1374 (2008).

30. L. van Hove, *Physica* **21**, 517, 907 (1955).
31. В. Л. Броуде, Э. И. Рашба, Е. Ф. Шека, *Спектроскопия молекулярных экситонов*, Энергоиздат, Москва (1981).
32. T. User and W. H. Miller, *Phys. Rep.* **199**, 73 (1991).
33. A. O. Caldeira and A. J. Leggett, *Ann. Phys.* **149**, 374 (1983).
34. A. I. Larkin and Yu. N. Ovchinnikov, *JETP* **58**, 1510 (1983); **59**, 719 (1984); **60**, 1842 (1984).
35. B. I. Ivlev and Yu. N. Ovchinnikov, *JETP* **66**, 378 (1987).
36. M. Winterstetter and U. Weiss, *Chem. Phys.* **217**, 155 (1997).
37. C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Harper, New York (1989).
38. M. Simonius, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 980 (1978).