Письма в ЖЭТФ, том 88, вып. 5, с. 386 – 390 © 2008 г. 10 сентября

Неэкспоненциальный распад в квантовой динамике наносистем

В. А. Бендерский, Е. И. Кац[+*]

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

[+]*Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН, 117334 Москва, Россия*

[*]*Институт Лауэ-Ланжевена, Гренобль, Франция*

Поступила в редакцию 17 июля 2008 г.

Решена квантовая динамическая задача для системы, связанной с резервуаром, обладающим эквидистантным спектром (Ω – интервал между уровнями n и $n+1$), и зависимостью матричного элемента связи $C_n^2 = C^2(1+\Delta^{-2}n^2)^{-1}$, обрезающей интервал энергий, в котором расположены состояния резервуара, взаимодействующие с системой. В пределе сильной связи эволюция определяется двумя параметрами: $\Gamma = \pi C^2/\Omega \gg 1$ и $\alpha = \Gamma/\Delta$. При $\alpha \neq 0$ спад населенности системы в начальном цикле с периодом $2\pi/\Omega$ неэкспоненциален, и эффективная константа скорости увеличивается со временем. Результаты позволяют качественно объяснить появление неэкспоненциальных режимов релаксации наносистем с плотным колебательным спектром и предсказывают возможность многократного восстановления населенности начального состояния.

PACS: 03.65.–w, 82.20.–w

Согласно золотому правилу Ферми, вероятность экспоненциального распада квазистационарного состояния определяется суммой квадратов матричных элементов перехода из этого состояния в плотный спектр конечных состояний. Вывод этого правила основан на уравнениях движения для амплитуд [1, 2] (см. также обзоры [3 – 5])

$$i\dot{a}_s = \sum_n C_n a_n, \quad i\dot{a}_n = \varepsilon_n^0 a_n + C_n a_s, \qquad a_s(0) = 1, \quad a_n(0) = 0, \tag{1}$$

где a_s – амплитуда начального состояния s, энергия которого принята за нуль отсчета, a_n – амплитуды конечных состояний $\{n\}$, собственные значения энергии которых в отсутствие взаимодействия равны ε_n^0, C_n – матричные элементы sn-переходов. Формальное решение приводит к интегральному уравнению

$$\dot{a}_s = -\int_0^t a_s(t') \sum_n |C_n|^2 \exp(-i\varepsilon_n^0(t-t'))dt'. \tag{2}$$

Чтобы от уравнения (2) перейти к золотому правилу, необходимо выполнить два условия: 1) элементы C_n должны слабо зависеть от n, чтобы сумму можно было заменить средним значением, введя плотность конечных состояний $\rho(\varepsilon_n^0)$, 2) амплитуда $a_s(t)$ должна быть медленно меняющейся функций времени по сравнению с быстро осциллирующими экспонентами. При выполнении этих двух условий уравнение (2) сводится к уравнению экспоненциального распада

$$\dot{a}_s \approx -\langle |C_n|^2 \rho(\varepsilon_n^0)\rangle \int_0^t a_s(t') \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\varepsilon(t-t'))d\varepsilon dt' = -2\pi\langle |C_n|^2\rho(\varepsilon_n^0)\rangle a_s(t). \tag{3}$$

Невыполнение второго из указанных условий приводит к неправильному результату, в чем легко убедиться, применив этот вывод к точно решаемой модели Цванцига [6, 7] ($C_n = C$, $\varepsilon_n^0 = n$), для которой скорость распада, предсказываемая золотым правилом, вдвое больше правильного значения, равного

$$\Gamma = \pi C^2. \tag{4}$$

Причина ошибки очевидна: второе условие выполняется только в пределе слабой связи, $\Gamma \ll 1$, когда происходят когерентные колебания между начальным и резонансным конечным состоянием $n = 0$. Условие сильной связи $\Gamma \gg 1$, при которой возникает экспоненциальный распад [2, 7, 8], противоречит условию применимости золотого правила. Сумма в соотношении (2) сингулярна при $t = 0$ и ее нельзя вынести из-под интеграла. Таким образом, для модели Цванцига золотое правило вообще неприменимо.

В настоящей работе мы рассмотрим обобщенную модель Цванцига, показывающую, что смещения уровней невозмущенного резервуара вызывают не только отклонения от золотого правила, но и неэкспоненциальность распада.

Рассмотрим модель, в которой спектр невозмущенного резервуара остается эквидистантным с интервалом между соседними уровнями, принятым за единицу измерения энергии

$$\varepsilon_n^0 = n, \quad n = 0, \pm 1, \ldots \tag{5}$$

а матричный элемент связи принят убывающим с ростом n по соотношению

$$C_n^2 = C^2(1 + \Delta^{-2} n^2)^{-2}. \tag{6}$$

Секулярное уравнение обобщенной модели имеет вид

$$F(\varepsilon) = \varepsilon(1 - \alpha + \Delta^{-2}\varepsilon^2) - \pi C^2 \cot(\pi\varepsilon) = 0, \tag{7}$$

где параметр α не зависит от плотности спектра:

$$\alpha = \Gamma\Delta^{-1} \coth(\pi\Delta) \approx \Gamma\Delta^{-1}. \tag{8}$$

При $\varepsilon < \Gamma$ смещения собственных значений относительно целых чисел характеризует параметр Γ, а при $\varepsilon > \Delta$ смещения обрезаются шириной Δ, так что уровни вне контура (6) остаются несмещенными. Таким образом, параметр α определяет жесткость спектра. В модели Цванцига ($\alpha = 0$) матричные элементы не зависят от квантового числа и при сильной связи уровни смещаются к середине интервала. С ростом α смещения уровней в центре лорентциана возрастают, а на краях падают. При начальных условиях

$$a_s(0) = 1, \quad a_n(0) = 0 \tag{9}$$

амплитуда системы описывается рядом Фурье, коэффициенты которого равны вычетам в простых полюсах, являющихся корнями секулярного уравнения

$$a_s(t) = 2\sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{\cos(\varepsilon_n t)}{1 + dF/d\varepsilon|_{\varepsilon=\varepsilon_n}}. \tag{10}$$

Для анализа решений удобно заменить ряд Фурье (10) разложением по парциальным амплитудам циклов возврата [7]

$$a_s(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} a_s^{(k)}(t - 2k\pi). \tag{11}$$

Расчет парциальных амплитуд методом суммирования Пуассона основан на тождестве (см., например, [9])

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} f(n) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp(i2\pi kx) dx \tag{12}$$

и свойстве δ-функции

$$\delta(f(x)) = \sum_n \frac{\delta(x - x_n)}{|df/dx|_{f(x)=0}}, \tag{13}$$

где $\{x_n\}$ – корни векового уравнения $f(x) = 0$. Соотношения (12) справедливы для любой мероморфной функции, имеющей простые полюса в каждом интервале $[n, n+1/2]$. Этим условиям удовлетворяет функция (7), для которой ряды (10) и (11) эквивалентны, если

$$a_s^{(k)}(\tau_k) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left(\frac{dF}{d\varepsilon}\right)^{-1} \left(\frac{d\varepsilon}{dx}\right)^{-1}\Bigg|_{x=n} \times$$

$$\times \exp(i\varepsilon\tau_k) \exp(i2k\pi\varepsilon), \tag{14}$$

где введено локальное время k-го цикла

$$\tau_k = 2\Gamma(t - 2k\pi). \tag{15}$$

В представлении парциальных амплитуд (11) дискретный спектр взаимодействующих системы и резервуара $\{\varepsilon_n\}$ отображается совокупностью полюсов, производной от функции (7) в комплексной плоскости $\{dF/d\varepsilon\}$. Вычеты в этих полюсах определяют совокупность экспоненциальных составляющих в цикле $k = 0$. Из соотношений (7) и (14) следует

$$a_s^{(k)}(\tau_k) = \pi^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} du \left(\frac{R(u) + i}{R(u) - i}\right)^k \times$$

$$\times \frac{1 + \alpha^2 u^2}{R^2(u) + 1} \exp\left(-i\frac{\tau_k}{2}u\right), \tag{16}$$

где

$$R(u) = (1 - \alpha)u + \alpha^2 u^3. \tag{17}$$

Интеграл (16) имеет полюса $(k+1)$-го порядка, определяемые уравнениями

$$R(u) \pm i = (\alpha u \pm i)(\alpha u^2 \mp iu - 1) = 0 \tag{18}$$

для $k \geq 1$ и $k \leq -1$ соответственно. При $k = 0$ существуют оба типа полюсов. Уравнения (18) имеют три корня:

$$u_1^{\pm} = \pm iu_1, \quad u_2^{\pm} = \pm iu_2, \quad u_3^{\pm} = \mp iu_3,$$

$$u_1 = \frac{1}{2\alpha}(1 - \sqrt{1 - 4\alpha}), \tag{19}$$

$$u_2 = \frac{1}{2\alpha}(1 + \sqrt{1 - 4\alpha}), \quad u_3 = \frac{1}{\alpha}.$$

Корень u_1 возрастает, а два других корня с ростом α смещаются по мнимой оси из бесконечно удаленных точек. Когда α становится больше критического значения,

$$\alpha_c = 1/4, \tag{20}$$

два корня сливаются, $u_1^{\pm}(\alpha_c) = u_2^{\pm}(\alpha_c) = \pm 2i$, а затем превращаются в комплексно-сопряженные, третий корень остается мнимым. Контур интегрирования состоит из действительной оси и замыкающей ее полуокружности большого радиуса, которая расположена в верхней или нижней полуплоскости в зависимости от знака $t - 2\pi k$. Когда $k \le [t/2\pi]$, где [ ] — целая часть числа, контур замыкается в верхней полуплоскости, и внутри него расположены полюса

$$\begin{aligned} &u_3^-, \quad k < 0, \\ &u_1^+, u_2^+, \quad 0 \le k \le [t/2\pi]. \end{aligned} \tag{21}$$

Соответствующие парциальные амплитуды содержат θ-функции от $t - 2\pi k$. Когда $k > [t/2\pi]$, контур расположен в нижней полуплоскости, внутри него находится один полюс u_3^+, а парциальные амплитуды содержат θ-функции от $2\pi k - t$. В циклах $k < 0$ доминирует вычет в удаленном полюсе, $u_3^- = i/\alpha \gg 1$:

$$\left(\frac{R(u)+i}{R(u)-i}\right)^k \frac{1+\alpha^2 u^2}{R^2(u)+1} \exp\left(-i\frac{\tau_k}{2}u\right)\Bigg|_{x=u-u_3^- \to 0} \propto$$

$$\propto \frac{2}{\kappa^2} \exp\left(-\frac{\tau_k}{2\alpha}\right), \tag{22}$$

который экспоненциально мал пропорционально $O(\exp(-4\pi\Gamma))$ как при $\alpha < \alpha_c$, так и при $\alpha > \alpha_c$. Таким образом, вкладом парциальных амплитуд “виртуальных” циклов ($k < 0$ и $k > [t/2\pi]$, до включения взаимодействия и после момента наблюдения соответственно) можно пренебречь: для описания эволюции требуются лишь парциальные амплитуды циклов $[t/2\pi] \ge k \ge 0$.

При $k = 0$ интеграл (15) вычисляется в явном виде:

$$a_s^{(0)}(\tau_0) = \exp\left(-\frac{\tau}{4\alpha}\right) \times$$

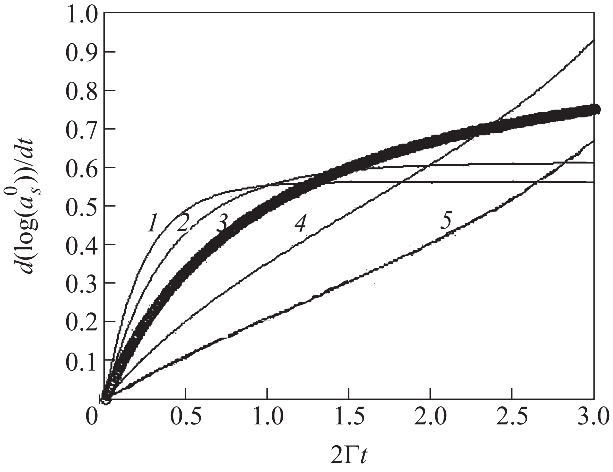
$$\begin{cases} \cosh\left(\dfrac{\sqrt{1-4\alpha}}{4\alpha}\tau\right) + \dfrac{1}{\sqrt{1-4\alpha}} \sinh\left(\dfrac{\sqrt{1-4\alpha}}{4\alpha}\tau\right), & \alpha \le \alpha_c \\ \cos\left(\dfrac{\sqrt{4\alpha-1}}{4\alpha}\tau\right) + \dfrac{1}{\sqrt{1-4\alpha}} \sin\left(\dfrac{\sqrt{4\alpha-1}}{4\alpha}\tau\right), & \alpha \ge \alpha_c \end{cases}. \tag{23}$$

Из соотношения (23) следует, что при $\alpha \ne 0$ кривые распада неэкспоненциальны, и их форма зависит от α. Логарифмическая производная, характеризующая эффективную константу скорости, описывается соотношениями

$$d_s = -d(\log a_s^{(0)})/d\tau =$$

$$= \begin{cases} \left(1 + \sqrt{1-4\alpha}\coth\left(\dfrac{\sqrt{1-4\alpha}}{4\alpha}\tau\right)\right)^{-1}, & \alpha \le \alpha_c \\ \left(1 + \sqrt{4\alpha-1}\cot\left(\dfrac{\sqrt{4\alpha-1}}{4\alpha}\tau\right)\right)^{-1}, & \alpha \ge \alpha_c \end{cases}, \tag{24}$$

согласно которым начальная скорость равна нулю и возрастает во времени (см. рисунок). При $\alpha = 0$ кон-



Эффективная константа скорости распада начального состояния (23). Значения $\alpha = 0.1$; 0.25; 0.5; 0.75; 1.0 для кривых *1–5* соответственно. $C^2 = 1.0$. Кривая для критического значения $\alpha = 1/4$ выделена жирной линией

станта скорости постоянна и, в согласие с соотношением (4), $d_s = 1/2$. С ростом α начальная скорость уменьшается, но на хвосте кривых спада d_s становится больше $1/2$, стремясь к 1. Уменьшение начальной скорости связано с уменьшением числа уровней резервуара, участвующих в переходе. Неожиданный (при уменьшении числа конечных состояний) рост скорости на далеком участке спада (при $\tau > 2$) обусловлен ростом жесткости спектра. Если при $\alpha = 0$ сдвиги уровней уменьшаются пропорционально n^{-2}, то с ростом α сдвиг центральных уровней резервуара $|n| \le \Gamma$, доминирующих во взаимодействии с системой, становится приблизительно одинаковым. Интервалы между активными уровнями резервуара остаются почти такими же, как и в отсутствие взаимодействия. При $\alpha \ge \alpha_c$ возникают затухающие колебания населенности системы, обусловленные ее обменом с коллективной модой резервуара с частотой

$\sqrt{4\alpha - 1}/4\alpha$ и декрементом затухания $1/4\alpha$. Отметим, что размерный декремент затухания не зависит от Γ и равен $\pi\Delta/2$.

Золотому правилу Ферми соответствует распад квазистационарного состояния с энергией E, если в его окрестности расположено достаточно большое число уровней резервуара, то есть ширина распределения активных уровней резервуара $\Delta\rho$ превышает Γ:

$$\Gamma/2 \ll \Delta\rho. \tag{25}$$

При выполнении условия (25) распад не зависит от ширины и формы распределения, которое заменяется эффективным лорентцевым распределением с полушириной Γ [10]:

$$\rho(E - E_n) \approx \pi^{-1} \frac{\Gamma}{(E - E_n)^2 + \Gamma^2/4}. \tag{26}$$

Соотношениям (25) и (26) соответствует потеря когерентности, вследствие которой совокупность когерентных переходов в различные состояния резервуара превращается в экспоненциальный распад начального состояния [3, 5, 8, 11]. Из соотношения (26) следует, что уменьшение ширины распределения (то есть увеличение числа уровней в интервале Γ) приводит к росту скорости распада, если условие (25) продолжает выполняться. В данной задаче этим условиям удовлетворяет область $\alpha < \alpha_c$. Условие (25) нарушается при $\alpha > \alpha_c$, что приводит к появлению комплексно-сопряженных полюсов парциальных амплитуд, вызывает осцилляции и уменьшает скорость распада. В критической точке $\alpha = \alpha_c$ два мнимых полюса в верхней полуплоскости сливаются в один полюс удвоенного порядка, и скорость распада описывается соотношением

$$a_s^{(0)}(\alpha_c, \tau_0) = (1 + \tau_0)\exp(-\tau_0), \tag{27}$$

в котором показатель экспоненты вдвое больше, чем при $\alpha = 0$, то есть равен значению, предсказываемому золотым правилом. Однако это совпадение не подтверждает применимости правила, поскольку сама форма спада неэкспоненциальна.

Неэкспоненциальность распада квазистационарных состояний обсуждалась в монографии [12], где подчеркивалось, что она неизбежно возникает за счет суперпозиции начального квазистационарного состояния и состояний непрерывного спектра. Однако в задаче об α-распаде поправки к экспоненте оказались исчезающе малыми. Интервал энергий, в котором происходит туннеллирование, экспоненциально мал по сравнению с высотой барьера, и вероятность перехода не зависит от энергии, что и приводит к лорентцевой форме линии (26). В обобщенной модели Цванцига спектр также дискретен, но форма линии не является лорентцевой. Следует также отметить, что лорентцево распределение и его связь с экспоненциальным распадам лежат в основе приближения Брейта–Вигнера [5, 9, 10, 13], так что приведенное рассмотрение золотого правила относится и к оценке этого приближения.

Экспоненциальный распад происходит, если в верхней полуплоскости расположен единственный полюс амплитуды нулевого цикла, что реализуется для модели Цванцига. Нарушение экспоненциальности происходит при числе полюсов, большем 1, что, помимо рассмотренной модели, характеризует любой дискретный неэквидистантный спектр.

Таким образом, новым свойством обобщенной модели является нарушение экспоненциальности распада (в противоречие с золотым правилом). Поскольку параметр α не зависит от интервала между соседними уровнями, неэкспоненциальность распада при постоянстве α сохраняется и при переходе к сплошному спектру. Чтобы распад превратился в экспоненциальный, необходимо, чтобы одновременно с уменьшением интервалов между соседними уровнями ($\Omega \to 0$), выравнивались константы связи этих уровней с системой, то есть $\alpha \to 0$.

Описание квантовой динамики систем с плотным дискретным спектром вышло за рамки фундаментальных проблем в связи с исследованиями фемтосекундных процессов в больших молекулах и наночастицах [14–16]. Эти исследования обнаружили многообразие кинетических режимов, от экспоненциального спада до иррегулярных колебаний. Связь динамики со спектром и изучение систем, в которых колебательная энергия повторно концентрируется на определенных степенях свободы (то есть существует интенсивное эхо Лошмидта [7]), открывает возможность направленного дизайна новых эффективных фотохромных материалов.

---

1. W. Weisskopf and E. P. Wigner. Z. Phys. **63**, 54 (1930).
2. M. Bixon and J. Jortner, Mol. Phys. **17**, 109 (1969).
3. P. Grigolini, *Quantum Mechanical Irreversibility*, World Scientific, Singapore, 1993.
4. A. Shimony, *Conceptual Foundations of Quantum Mechanics*, Cambridge Univ. Press., N.Y., 1993.
5. E. C. G. Sudarshan, C. B. Chiu, and G. Bhamathi, Adv. Chem. Phys. **99**, 121 (1997).
6. R. Zwanzig, Lectures in Theor. Phys. **3**, 106 (1960).
7. В. А. Бендерский, Л. А. Фальковский, Е. И. Кац, Письма в ЖЭТФ **86**, 221 (2007).
8. V. A. Bederskii and E. I. Kats, Phys. Rev. E **65**, 036217 (2002).

9. M. Tabor, *Chaos and Integrability in Nonlinear Dynamics*, J. Wiley, N.Y., 1989. (М. Табор, *Хаос и интегрируемость в нелинейной динамике*, М.: УРСС, 2001).
10. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, М.: Наука, 1989.
11. T. Petrovsky and I. Prigogine, Adv. Chem. Phys. **99**, 1 (1997).
12. А. И. Базь, Я. Б. Зельдович, А. М. Переломов, *Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике*, М.: Наука, 1971.
13. G. Breit and E. P. Wigner, Phys. Rev. **49**, 519 (1936).
14. M. Ben-Num, F. Molnar, H. Lu et al., Farad. Discuss. **110**, 447 (1998).
15. C. J. Fesco, J. D. Eaves, J. J. Loparo et al., Science **301**, 1698 (2003).
16. A. V. Benderskii and K. B. Eisental, J. Phys. Chem. A **106**, 7482 (2002).