

К МОДЕЛИРОВАНИЮ ДИНАМИКИ ВТОРИЧНЫХ ФОТОРЕАКЦИЙ

© 2021 г. В. А. Морозов^{a,*}

^a Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

*e-mail: morozov@mail.ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 19.10.2020 г.

После доработки 29.01.2021 г.

Принята к публикации 02.02.2021 г.

Получена система уравнений, описывающая динамику вторичной фотореакции двухуровневых молекул, излучающих спонтанную флуоресценцию при начальном возбуждении одной из них. Эта система уравнений получена на основе использования решений уравнения Шредингера для составной системы из молекулы реагента, молекулы продукта реакции и квантованного поля излучения. В отличие от обычно применяемых при аналогичном моделировании оптических уравнений Блоха, описывающих динамику неселективной (коллективной) заселенности основных состояний двух молекул, т.е. общего числа молекул пары в их основных состояниях, полученная система уравнений (и ее обобщение на случай учета, наряду с продольной, также и поперечной релаксации возбужденных состояний молекул) позволяет оценить относительное число молекул реагента и продукта в их основных состояниях, использование которого позволяет получить полное представление об эффективности реакции.

Ключевые слова: математическое моделирование, составные системы, оптические уравнения Блоха, вторичные фотореакции

DOI: 10.31857/S0044453721080203

Механизм и характеристики вторичной фотохимической реакции определяются значениями параметров строения и свойств первоначально возбужденной молекулярной системы (реагента), взаимодействующей с ней другой молекулярной системы (продукта), эффективностью процессов их спонтанной флуоресценции и взаимодействием с окружением. При теоретическом описании этих параметров и процессов используют представление о большом количестве таких свойств молекул как жесткость химических связей, электроотрицательность, химический потенциал, энергия электронной корреляции и др. В последнее время наряду с использованием этих разнообразных, многочисленных характеристик для описания строения и химических превращений молекул уже достаточно широко начинают использовать такое представление формализма квантовой теории информации [1], как квантовая перепутанность их состояний. Понятие перепутанности состояний молекул отражает учет всех этих отмеченных характеристик (см., например, [2]), позволяя составить полное и глубокое представление о природе строения и превращений молекул с привлечением вычисления степени отмеченной перепутанности при использовании, например, понятия энтропии матрицы плотности молекулы по фон Нейману [1] и возможности

ее непосредственного измерения. Как отмечается в [3], в ряде работ проведены такие оценки степени перепутанности основного и некоторых возбужденных состояний электронов атома гелия, различных состояний электронов в других атомах, в молекуле водорода, других молекул при рассмотрении их диссоциации, при изменении длины одной из связей атома водорода и атома кислорода в молекуле воды (в [3] приведены соответствующие литературные ссылки). Особо отметим определение перепутанности состояний электронов димера молекул этилена [4]. На основе интерпретации результатов расчетов энергии электронов в этой бимолекулярной системе методами квантовой химии, в этой работе сделано заключение о возможности рассмотрения степени перепутывания электронных состояний в этой системе как перепутывания состояний двух взаимодействующих между собой молекул, каждую из которых можно рассматривать как физическую реализацию двухуровневых квантовых частиц (кубитов), “пренебрегая внутримолекулярным взаимодействием электронов в каждой из них” (стр. 9 в [4]).

Используем это заключение применительно к рассмотрению моделирования динамики вторичной фотохимической реакции. Представление о взаимодействии пары частиц с использованием

их двухуровневых моделей довольно широко используются при рассмотрении различных задач химической кинетики на основе решений соответствующих кинетических уравнений для динамики заселенности состояний частиц (см. в [5, 6] и в отмеченных там статьях). Полнее динамика рассматриваемой реакции описывается матрицей плотности состояний частиц, которая используется также и при вычислении степени перепутывания отмеченным выше и другими способами (см. [1]). При изучении динамики состояний взаимодействующих между собой и с окружением двух кубитов (атомов, ионов, полупроводниковых квантовых точек) в последнее время в качестве системы уравнений для элементов матрицы плотности обычно используется система оптических уравнений Блоха (ОУБ). Эта система описывает динамику заселенности коллективных состояний пары частиц-кубитов, в том числе их коллективного основного состояния, отражая информацию об изменении во времени *полного* числа частиц ансамбля в их основных состояниях. Однако, для детальной характеристики рассматриваемой вторичной фотореакции – и прежде всего ее эффективности – важно знать динамику *относительного* числа молекул реагента и продукта в их основных состояниях, т.е. иметь описание динамики селективной заселенности основного состояния молекул ансамбля.

В формализме ОУБ совокупность частиц рассматривается как замкнутая квантовая система при феноменологическом учете изменения заселенности состояний частиц за счет связи с окружающей средой. Описание динамики заселенности состояний частиц при использовании такого формализма может рассматриваться (см. главу 5 в [7]) как частный случай более общего описания, которое применимо к анализу экспериментальных ситуаций, возникающих при селективных измерениях каких-либо характеристик частиц, выбирающих из совокупности исследуемых частиц те, у которых некоторая характеристика имеет определенное значение. Если, например, учесть “мгновенное открытие” этой замкнутой системы при измерении состояний квантованного, преобразованного частицей излучения (стр. 441, 445 в [1]) и дискретной характеристики состояния частицы, то такой характеристикой может быть сорт фотона, излученного именно этой частицей и поглощаемого (регистрируемого) естественным макроскопическим окружением [8] (или специальным детектором) с фиксированием частицы в основном состоянии вследствие “квантового скачка по Гайзенбергу” при поглощении соответствующего фотона флуоресценции (см. стр. 125 в [9]) с “отбрасыванием” всех остальных состояний (как отмечено на стр. 46 в [7]).

В настоящей статье приводится описание такого моделирования динамики вторичной фото-

химической бимолекулярной реакции, которое учитывает отмеченную селективную заселенность основного состояния принятых моделей молекул ансамбля, обусловленную селективной регистрацией соответствующих фотонов флуоресценции естественным макроскопическим окружением. Это моделирование основано на использовании описания динамики заселенности состояний полной составной системы из пары двухуровневых молекул реакционного центра и квантованного поля их спонтанной флуоресценции.

ДИНАМИКА ЗАСЕЛЕННОСТИ СОСТОЯНИЙ ПОЛНОЙ СИСТЕМЫ

Гамильтониан полной системы из молекулы реагента “*A*”, молекулы продукта “*B*” и квантованного поля излучения представим в виде:

$$H = W + \sum_{j=A,B} jH + jH_f + jV,$$

где ${}_A H({}_B H)$ – гамильтониан молекулы $A(B)$; ${}_A H_f({}_B H_f)$ – гамильтониан поля спонтанной флуоресценции молекулы $A(B)$; ${}_A V = -(\mathbf{e} \mathbf{d}_A)$ и, соответственно, ${}_B V = -(\mathbf{e} \mathbf{d}_B)$ – операторы энергии взаимодействия молекулы $A(B)$ с полем излучения; \mathbf{e} – напряжённость электрического поля, \mathbf{d}_A (\mathbf{d}_B) – оператор дипольного момента молекулы $A(B)$. Под оператором W будем подразумевать оператор энергии кулоновского взаимодействия распределения зарядов молекул, приводящего к обмену энергией между молекулами, характеризуемого одной константой $w \equiv \hbar^{-1} W$ (см. ниже), аналогично тому, как это принято при моделировании когерентного (без конкретизации его вида) взаимодействия двух кубитов в работе [10]. Например, это может быть диполь-дипольное взаимодействие, учитываемое при рассмотрении динамики заселенности и степени перепутывания состояний двух кубитов во многих работах (см. [11] и приведенную там литературу), или рассматриваемое в [6] взаимодействие близко расположенных друг к другу молекул в разных изомерных формах.

Будем полагать, что молекулы излучают в общий резервуар (коллективный термостат), гамильтониан которого является суммой ${}_A H_f + {}_B H_f$, а полосы спектральных линий собственного излучения молекулы A и молекулы B практически не перекрываются, как это обычно бывает в случае вторичных фотореакций.

На рис. 1 приведена схема относительного положения отмеченных горизонтальными линиями уровней энергии E_n собственных состояний пары молекул $|n\rangle$ ($n = 1-4$). Состояния 1 и 4 относят-

ся к молекуле A , а состояния 2 и 3 – к молекуле B . Для определенности будем считать, что состояния 1 и 2 – это состояния молекулы $|S_0\rangle$, а состояния 4 и 3 – это возбужденные состояния молекулы $|S_1\rangle$. Для простоты рассмотрения приведены примерно равные значения разности $E_4 - E_3 > 0$ и $E_2 - E_1 > 0$, но можно полагать, что $E_2 = E_1$, как во многих работах по изучению динамики перепутанности состояний пары двухуровневых наночастиц – литературу см. например, в [11]. Вертикальными линиями обозначены учитываемые радиационные переходы при излучении фотонов флуоресценции, а круговыми кривыми – нерадиационные обратимые переходы между возбужденными состояниями пары молекул, обусловленные отмеченным выше взаимодействием. Предполагается, что можно пренебрегать, как отмечено выше, перекрыванием полосы спектральных линий флуоресценции в области частот $\omega_{32} = \hbar^{-1}(E_3 - E_2)$ с полосой в области частот $\omega_{41} = \hbar^{-1}(E_4 - E_1)$, и что $\omega_{32} \gg \gamma_3$, $\omega_{41} \gg \gamma_4$, где константы γ_3 и γ_4 , характеризуют радиационную и нерадиационную (см. ниже) ширину уровней E_3 и E_4 . Буква σ обозначает “сорт” фотона излучения при переходе $4 \rightarrow 1$ (“ σ -флуоресценция”), а буква ν – фотона излучения при переходе $3 \rightarrow 2$ (“ ν -флуоресценция”).

Время отсчитывается от момента $t = 0$, когда в результате возбуждения ультракоротким импульсом света или столкновения с молекулой окружающей молекула A оказалась в состоянии $|4\rangle$, так что при $t > 0$ окружающее молекулы поле не содержит фотонов. При этом для описания динамики состояний полной системы можно ограничиться использованием ортонормированного базиса из состояний $|4020\rangle$, $|3010\rangle$, $|102\nu\rangle$ и $|1\sigma20\rangle$. Здесь к каждой из цифр 1–4, обозначающих состояния молекулы, добавлена или цифра 0, обозначающая состояние поля без фотонов, или буква σ , или буква ν , обозначающие наличие в поле соответствующего фотона.

Моделирование динамики заселенности состояний полной системы основано на использовании решений уравнения Шредингера для амплитуд $b_k(t)$ заселенности собственных состояний k этой системы:

$$i\hbar\dot{b}_k(t) = \sum_l (V + W)_{kl} b_l(t) \exp[i(E_k - E_l)t/\hbar] + i\hbar\delta_{ki}\delta(t),$$

где i, k, l – индексы приведенных выше базисных состояний; i – индекс начального состояния $|4020\rangle$; k, l – 3010, 102 ν , 1 σ 20; энергия, соответ-

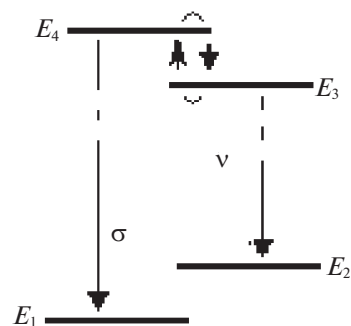


Рис. 1. Схема относительного положения уровней энергии молекул с указанием переходов между ними.

ственно, E_i, E_k, E_l ; δ_{ki} – символ Кронекера, $\delta_{ki} = 0$ при $k \neq i$ и $\delta_{ki} = 1$ при $k = i$; $\delta(t)$ – функция Дирака.

Для объема L^3 пространства, в котором находится пара молекул и поле излучения имеем, например, для матричного элемента оператора V по состояниям $|1\sigma20\rangle$ и $|4020\rangle$ выражение $V_{1\sigma}^{40} = iL^{-3/2}\sqrt{2\pi\hbar\omega_\sigma}(d_\sigma)_{14}$; d_{14} – матричный элемент оператора дипольного момента d молекулы A по состояниям 1 и 4, ω_σ – частота фотона σ . Матричные элементы W по состояниям $|4020\rangle$ и $|1030\rangle$ обозначим как $\langle 4020|W|1030\rangle = \langle 1030|W|4020\rangle \equiv \hbar w$.

При использовании фурье-представления

$$b_k(t) = i(2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} G_k(E) \exp[i(E_k - E)t/\hbar] dE,$$

где E – энергетическая переменная, решение уравнения Шредингера сводится к решению системы уравнений

$$(E - E_k)G_k(E) = \sum_l (V + W)_{kl} G_l(E) + \delta_{ki}.$$

Используем обозначения:

$$i\hbar\gamma_4 = -\sum_\sigma |V_{1\sigma}^{40}|^2 \zeta(E - E_{1\sigma}),$$

$$i\hbar\gamma_3 = -\sum_\nu |V_{2\nu}^{30}|^2 \zeta(E - E_{2\nu}),$$

где $\zeta(E) = P/E - i\pi\delta(E)$, P/E – главное значение функции $1/E$. Под выражениями γ_m ($m = 4, 3$) можно, как обычно (см., например, в [12]), подразумевать константы

$$\gamma_4 = \pi\hbar^{-1} \sum_\sigma |V_{1\sigma}^{40}|^2 \delta(E_{40} - E_{1\sigma}) = 2\omega_{41}^3 d_{41}^2 / 3\hbar c^3,$$

$$\gamma_3 = \pi\hbar^{-1} \sum_\nu |V_{2\nu}^{30}|^2 \delta(E_{30} - E_{2\nu}) = 2\omega_{32}^3 d_{32}^2 / 3\hbar c^3,$$

которые характеризуют скорости радиационного распада состояния 4 и состояния 3 при излучении фотона σ и ν соответственно.

Однако динамику заселенности возбужденных состояний рассматриваемых двухуровневых молекул можно описывать подобным же образом и в том случае, когда они взаимодействуют и с полем квантованных осцилляторов теплового термостата (фононов) (см. приложение 1А в [13] и гл. 8 в [14]). При этом можно использовать уравнения и выражения, описывающие появление фононов в тепловом термостате, аналогично приведенным выше уравнениям и выражениям, полученным при описании излучения фотона в радиационный термостат. Имея это в виду, в качестве дополнительного – к радиационным переходам – учета распада возбужденных состояний молекул с переходом в основное состояние с рождением фононов окружения будем полагать, что константы γ_3 и γ_4 учитывают и радиационный и нерадиационный распады возбужденных состояний молекул, как это обычно принято в формализме ОУБ, в котором соответствующие константы называют константами скорости продольной релаксации (приложение 5.Б в [13]).

Используя введенные обозначения, решаем систему уравнений для $G_n(E)$ и получаем следующие выражения:

$$G_{4020}(E) = \frac{E - E_{1030} + i\hbar\gamma_3}{(E - E_{4020} + i\hbar\gamma_4)(E - E_{1030} + i\hbar\gamma_3) - (\hbar w)^2},$$

$$G_{1030}(E) = \frac{\hbar w}{E - E_{1030} + i\hbar\gamma_3} G_{4020}(E),$$

$$G_{102\nu}(E) = V_{2\nu}^{30} \zeta (E - E_{102\nu}) G_{1030}(E),$$

$$G_{1\sigma 20}(E) = V_{1\sigma}^{40} \zeta (E - E_{1\sigma 20}) G_{4020}(E).$$

С использованием обозначений $\gamma_3 + \gamma_4 \equiv 2\bar{\gamma}$, $\gamma_3 - \gamma_4 \equiv 2\tilde{\gamma}$, $a^2 \equiv w^2 - \tilde{\gamma}^2$, $E_{4020} - E_{1030} = \hbar(\omega_{43} + \omega_{21}) = \hbar(\omega_{41} - \omega_{32}) \equiv 2\hbar\Delta$ и $E - E_{1030} \equiv \hbar x$ нули знаменателей в приведенных выражениях $G_n(E \equiv \hbar x + E_{1030})$ определяются решениями уравнения

$$x^2 + 2(i\bar{\gamma} - \Delta)x - 2i\Delta\gamma_3 - \gamma_3\gamma_4 - w^2 = 0,$$

корни которого имеют следующий вид:

$$x_{1,2} = \Delta - i\bar{\gamma} \pm (\delta - i\eta) = \Delta \pm \delta - i(\bar{\gamma} \pm \eta),$$

$$|\eta| < \bar{\gamma},$$

где

$$\delta = (\sqrt{2})^{-1} \sqrt{\sqrt{(a^2 + \Delta^2)^2 + 4\Delta^2\tilde{\gamma}^2} + a^2 + \Delta^2},$$

$$\eta = -(\sqrt{2})^{-1} \sqrt{\sqrt{(a^2 + \Delta^2)^2 + 4\Delta^2\tilde{\gamma}^2} - a^2 - \Delta^2}.$$

Отметим, что принятое условие $|\eta| < \bar{\gamma}$ выполняется, например, при тех значениях параметров атомов $\gamma_3, \gamma_4, w, \Delta$, которые были выбраны в приведенных ниже иллюстрируемых рисунками примерах динамики заселенности состояний системы, образуемой рассматриваемыми атомами (подсистемы полной системы из атомов и полей их флуоресценции).

Применяя теорию вычетов функций $G_n(E)$, вычисляем интегралы их обратных фурье-представлений и получаем выражения для искомым амплитуд:

$$b_{4020}(t) = \frac{\exp[(i\Delta - \bar{\gamma})t]}{2(\delta - i\eta)} \{(\Delta + \delta + i\tilde{\gamma} - i\eta) \times \exp[-(i\delta + \eta)t] - (\Delta - \delta + i\tilde{\gamma} + i\eta) \exp[(i\delta + \eta)t]\},$$

$$b_{1030}(t) = \frac{w \exp[-(i\Delta + \bar{\gamma})t]}{2(\delta - i\eta)} \{ \exp[-(i\delta + \eta)t] - \exp[(i\delta + \eta)t] \},$$

$$b_{102\nu}(t) = \frac{w V_{2\nu}^{03}}{\hbar} \times$$

$$\times \left\{ \frac{1}{(\bar{\omega}_\nu - \delta + i\bar{\gamma} + i\eta)(\bar{\omega}_\nu + \delta + i\bar{\gamma} - i\eta)} - \frac{\exp[(i\bar{\omega}_\nu - \bar{\gamma})t]}{2(\delta - i\eta)} \times \left[\frac{\exp(-i\delta t - i\eta t)}{\bar{\omega}_\nu - \delta + i\bar{\gamma} + i\eta} - \frac{\exp(i\delta t + i\eta t)}{\bar{\omega}_\nu + \delta + i\bar{\gamma} - i\eta} \right] \right\},$$

$$b_{1\sigma 20}(t) = \frac{V_{\sigma 1}^{04}}{\hbar} \times$$

$$\times \left\{ \frac{\bar{\omega}_\sigma + \Delta + i\gamma_3}{(\bar{\omega}_\sigma - \delta + i\bar{\gamma} + i\eta)(\bar{\omega}_\sigma + \delta + i\bar{\gamma} - i\eta)} - \frac{\exp[(i\bar{\omega}_\sigma - \bar{\gamma})t]}{2(\delta - i\eta)} \times \left[\frac{(\Delta + \delta - i\eta + i\tilde{\gamma}) \exp(-i\delta t - \eta t)}{\bar{\omega}_\sigma - \delta + i\gamma + i\eta} - \frac{(\Delta - \delta + i\eta + i\tilde{\gamma}) \exp(i\delta t + \eta t)}{\bar{\omega}_\sigma + \delta + i\gamma - i\eta} \right] \right\},$$

где $\bar{\omega}_\nu = \omega_\nu - \omega_{32} - \Delta$, $\bar{\omega}_\sigma = \omega_\sigma - \omega_{41} + \Delta$.

Полученные решения уравнения Шредингера могут быть использованы для описания какой-либо одной экспериментальной реализации состояний полной системы, которая соответствует или условной регистрации неизменившегося состояния начального поля излучения (мысленных измерений “необнаружения” фотона флуоресценции – см. в [8, 13, 15]) или регистрации поглощения определенного фотона флуоресценции, которая свидетельствует об окончании спектроскопического перехода [9] соответствующей мо-

лекулы (“квантовой траектории” состояния полной системы [8, 13]). Такая регистрация осуществляется при непрерывном поглощении фотонов естественным макроскопическим окружением молекул [8, 15] или специальным детектором счета фотонов.

Динамику заселенности состояний реагирующих молекул определим как зависимости от времени средних – по состояниям поля излучения – значений квадратов модулей полученных выражений для амплитуд заселенности соответствующих состояний полной системы.

ДИНАМИКА СЕЛЕКТИВНОЙ ЗАСЕЛЕННОСТИ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ

При неизменившемся состоянии рассматриваемого начального поля излучения (не содержащего фотонов) имеем:

$$|b_{4020}(t)|^2 \equiv \rho_{42,42}(t) = \frac{\exp(-2\bar{\gamma}t)}{4(\delta^2 + \eta^2)} \{[(\Delta + \delta)^2 + (\tilde{\gamma} - \eta)^2] \exp(-2\eta t) + [(\Delta - \delta)^2 + (\tilde{\gamma} + \eta)^2] \times \\ \times \exp(2\eta t) - 2(\Delta^2 - \delta^2 + \tilde{\gamma}^2 - \eta^2) \times \\ \times \cos(2\delta t) + 4(\Delta\eta + \delta\tilde{\gamma}) \sin(2\delta t)\},$$

$$|b_{1030}(t)|^2 \equiv \rho_{13,13}(t) = \frac{\exp(-2\bar{\gamma}t)}{4(\delta^2 + \eta^2)} \times \\ \times w^2 [\exp(-2\eta t) + \exp(2\eta t) - 2\cos(2\delta t)],$$

$$b_{4020}b_{1030}^* \equiv \rho_{42,13}(t) = \frac{w \exp[i2(i\Delta - \bar{\gamma})t]}{4(\delta^2 + \eta^2)} \times \\ \times \{(\Delta + i\tilde{\gamma})[\operatorname{ch}(2\eta t) - \cos(2\delta t)] - \\ - (\delta - i\eta)[\operatorname{sh}(2\eta t) - \sin(2\delta t)]\}.$$

Здесь введены обозначения $\rho_{nm,kl}$ ($n, m, k, l = 1-4$).

Эти выражения можно рассматривать как элементы матрицы плотности коллективных состояний $|42\rangle$ и $|13\rangle$ составной системы из молекул (см. далее).

Если эффективность непрерывного поглощения фотонов флуоресценции любого из фотонов одинакова, то при неперекрывающихся полосах спектральных линий σ - и ν -флуоресценции, заселенности основного состояния молекулы в рассматриваемой паре определяются, соответственно, усреднением выражения $|b_{1\sigma 20}(t)|^2$ по состояниям фотонов σ , и выражения $|b_{102\nu}(t)|^2$ – по состояниям фотонов ν . Проводя такое усреднение (редуцирование выделенного типа элементов

матрицы плотности полной составной системы) при замене суммирования интегрированием по частотам фотонов имеем:

$$\sum_{\nu} |b_{102\nu}(t)|^2 \equiv \rho_{(12,12)}^{(B)}(t) = \\ = \gamma_3 w^2 \left\{ \frac{\bar{\gamma}}{2(\bar{\gamma}^2 - \eta^2)(\delta^2 + \bar{\gamma}^2)} - \frac{\exp[-2(\bar{\gamma} + \eta)t]}{4(\bar{\gamma} + \eta)(\delta^2 + \eta^2)} - \frac{\exp[-2(\bar{\gamma} - \eta)t]}{4(\bar{\gamma} - \eta)(\delta^2 + \eta^2)} + \frac{\exp(2\bar{\gamma}t)[\bar{\gamma} \cos(2\delta t) - \delta \sin(2\delta t)]}{2(\delta^2 + \eta^2)(\bar{\gamma}^2 - \delta^2)} \right\}.$$

Полученное выражение $\sum_{\sigma} |b_{1\sigma 20}(t)|^2 \equiv \rho_{(12,12)}^{(A)}(t)$ очень громоздко, поэтому ограничимся его записью в таком виде:

$$\sum_{\sigma} |b_{1\sigma 20}(t)|^2 \equiv \rho_{(12,12)}^{(A)}(t) = 1 - \rho_{(12,12)}^{(B)}(t) - \\ - \rho_{13,13}(t) - \rho_{42,42}(t).$$

Непосредственной подстановкой полученных функций $\rho_{(12,12)}^{(A)}(t)$, $\rho_{(12,12)}^{(B)}(t)$, $\rho_{13,13}(t)$, $\rho_{42,42}(t)$ и $\rho_{42,31}(t)$ убеждаемся в том, что они являются *строгими* решениями системы уравнений:

$$\dot{\rho}_{(12,12)}^{(A)}(t) = 2\gamma_4 \rho_{42,42}(t),$$

$$\dot{\rho}_{(12,12)}^{(B)}(t) = 2\gamma_3 \rho_{13,13}(t),$$

$$\dot{\rho}_{13,13}(t) = -2\gamma_3 \rho_{13,13}(t) - 2w \operatorname{Im}[\rho_{13,42} \exp(i2\Delta t)],$$

$$\dot{\rho}_{42,42}(t) = -2\gamma_4 \rho_{42,42}(t) + 2w \operatorname{Im}[\rho_{13,42} \exp(i2\Delta t)],$$

$$\dot{\rho}_{42,13}(t) = -2\bar{\gamma} \rho_{42,13}(t) + \\ + iw[\rho_{42,42}(t) - \rho_{13,13}(t)] \exp(i2\Delta t) = \dot{\rho}_{13,42}^*.$$

Проверено совпадение функций времени, определенных численным решением этой системы уравнений, с приведенными выше аналитическими функциями $\rho_{nm,kl}$, $\rho_{(12,12)}^{(A)}(t)$ и $\rho_{(12,12)}^{(B)}(t)$.

Уравнение для $\dot{\rho}_{(12,12)}^{(A)}(t)$ отражает изменение вероятности найти в ансамбле молекулы A , оказавшиеся в основном состоянии при поглощении какого-нибудь одного из фотонов σ , а изменение вероятности найти молекулы B в основном состоянии при поглощении какого-нибудь одного из фотонов ν определяется уравнением для $\dot{\rho}_{(12,12)}^{(B)}(t)$.

Как следует из приведенного вычисления выражений для амплитуд заселенности состояний полной системы, возможность такого описания динамики *относительного* числа молекул реагента и молекул продукта в их основных состояниях обусловлена представлением основного состояния рассматриваемой полной системы в виде су-

перпозиции состояний $|102\nu\rangle$ и $|1\sigma 20\rangle$, которая коллапсирует при проходящей реальной регистрации (поглощении) того или иного (ν или σ) фотона, “разбивая” (по [16]) при этом пространство полной системы на изучаемые отдельно подсистемы из одной молекулы и поля ее флуоресценции, отражая при этом переход от представления о динамике заселенности одного “мысленного” коллективного основного состояния пары реагирующих молекул (как суммы заселенностей основного состояния молекулы реагента и основного состояния молекулы продукта), к динамике двух реально осуществляющихся состояний: излучившая какой-то фотон ν молекула продукта в основном состоянии или излучившая какой-то фотон σ молекула реагента, вернувшаяся в основное состояние из первоначально возбужденного состояния.

СРАВНЕНИЕ С ДИНАМИКОЙ ПО ОПТИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЯМ БЛОХА

Сравним полученную систему уравнений с системой обычно используемых ОУБ для элементов матрицы плотности составной системы из двух двухуровневых молекул при использовании соответствующих базисных коллективных состояний $|42\rangle, |13\rangle, |12\rangle$.

Гамильтониан этой системы запишем (как, например, в [10]) в виде

$$H_{AB} = \hbar\omega_{41}S_A^+S_A^- + \hbar\omega_{32}S_B^+S_B^- + \hbar w(S_A^+S_B^- + S_B^+S_A^-),$$

где $S_A^+ = |4\rangle\langle 1|$, $S_A^- = |1\rangle\langle 4|$, $S_B^+ = |3\rangle\langle 2|$ и $S_B^- = |2\rangle\langle 3|$.

В операторной форме ОУБ для рассматриваемой системы из двух двухуровневых молекул записывают как “управляющее” марковское уравнение Лиувилля с добавлением релаксационных слагаемых по Линдбладу (см. в [1, 13]). При использовании этих слагаемых в том виде, который приведен в [10], для рассматриваемой фотореакции имеем:

$$\dot{\rho} = -i\hbar^{-1}[W, \rho] - 2^{-1} \sum_{j=A,B} \gamma_j (S_j^+ S_j^- \rho - 2S_j^- \rho S_j^+ + \rho S_j^+ S_j^-),$$

где под γ_A и γ_B следует понимать, соответственно, γ_4 и γ_3 .

Эта система ОУБ содержит уравнения для $\dot{\rho}_{13,13}(t)$, $\dot{\rho}_{42,42}(t)$ и $\dot{\rho}_{42,13}(t)$, которые совпадают с тремя приведенными выше полученными уравнениями для соответствующих функций, а вместо двух уравнений для $\dot{\rho}_{(12,12)}^{(A)}(t)$ и $\dot{\rho}_{(12,12)}^{(B)}(t)$, содержит уравнение

наниями для соответствующих функций, а вместо двух уравнений для $\dot{\rho}_{(12,12)}^{(A)}(t)$ и $\dot{\rho}_{(12,12)}^{(B)}(t)$, содержит уравнение

$$\dot{\rho}_{12,12}(t) = 2\gamma_4\rho_{42,42}(t) + 2\gamma_3\rho_{13,13}(t),$$

которое описывает динамику заселенности коллективного основного состояния $|12\rangle$, т.е. динамику неселективной заселенности основного состояния рассматриваемой пары молекул в ансамбле. Это отличие отмечено в тезисах доклада результатов этой работы [17].

Приведенное получение описания такой селективной динамики заселенности основных состояний молекул и сопоставление его с описанием неселективной динамики можно рассматривать как пример строгого “распутывания” (“unraveling”) полуклассического диссипативного управляющего уравнения Блоха для пары взаимодействующих частиц за счет учета информации о деталях “траектории” соответствующих волновых функций полной системы из частиц и квантованного поля излучения [9]. Это распутывание – замена уравнения ОУБ для динамики коллективного основного состояния двух молекул двумя уравнениями для динамики основного состояния каждой молекулы – достигнуто за счет отмеченного выше более детального редуцирования матрицы плотности полной составной системы по состояниям фотонов соответствующих непрерывных полос флуоресценции при переходе к матрице плотности молекул по сравнению с обычным редуцированием (см. например, в [5]), которое не ставит задачу о селективном рассмотрении заселенности основного состояния двух молекул. Представляет интерес использовать полученные таким образом “модифицированные уравнения ОУБ” для вычисления динамики степени перепутанности двух взаимодействующих кубитов вместо обычного использования ОУБ с неселективным описанием заселенности основных состояний частиц.

Примеры сравнения полученного описания динамики селективной заселенности основного состояния молекул пары с описанием по ОУБ иллюстрирует рис. 2 для молекул с параметрами $\gamma_3 = 3$, $\Delta = 10$, $w = 5$ в единицах γ_4 , и рис. 3 – для молекул с более сильным динамическим взаимодействием: $\gamma_3 = 3$, $\Delta = 10$, $w = 20$. Штриховые кривые отображают зависимости $\rho_{(12,12)}^{(A)}(t)$ и $\rho_{(12,12)}^{(B)}(t)$, помеченные соответственно цифрами 1 и 2. Суммой цифр 1 + 2 помечена кривая $\rho_{12,12}(t)$, отражающая равенство $\rho_{(12,12)}^{(A)}(t) + \rho_{(12,12)}^{(B)}(t) =$

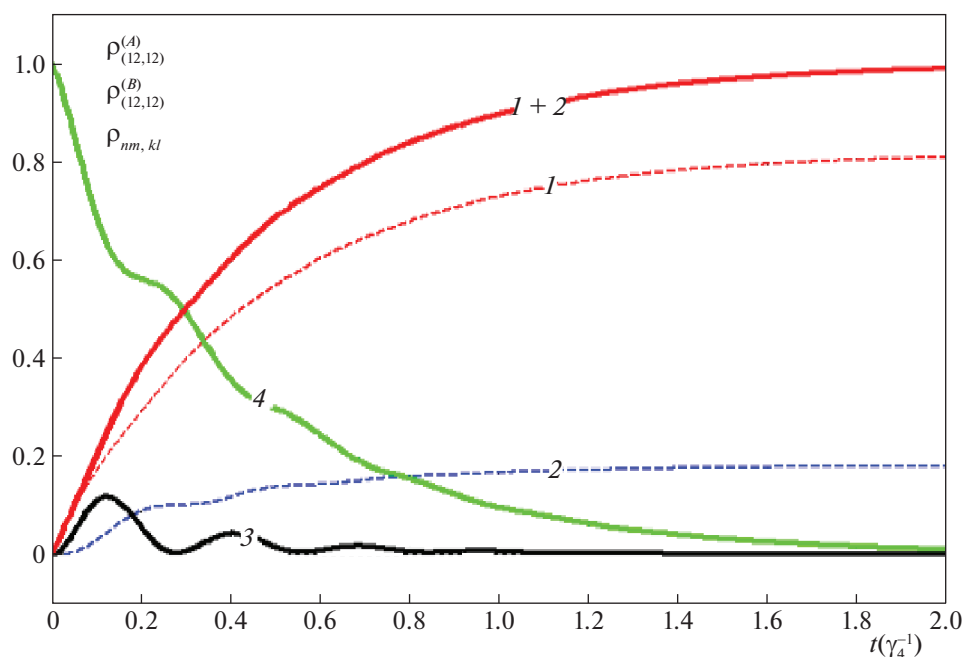


Рис. 2. Пример сравнения динамики рассматриваемой реакции при полученном описании динамики селективного заселения основного состояния молекул реагента и молекул продукта, с динамикой этой реакции по уравнениям Блоха (малая эффективность реакции – обозначения см. текст).

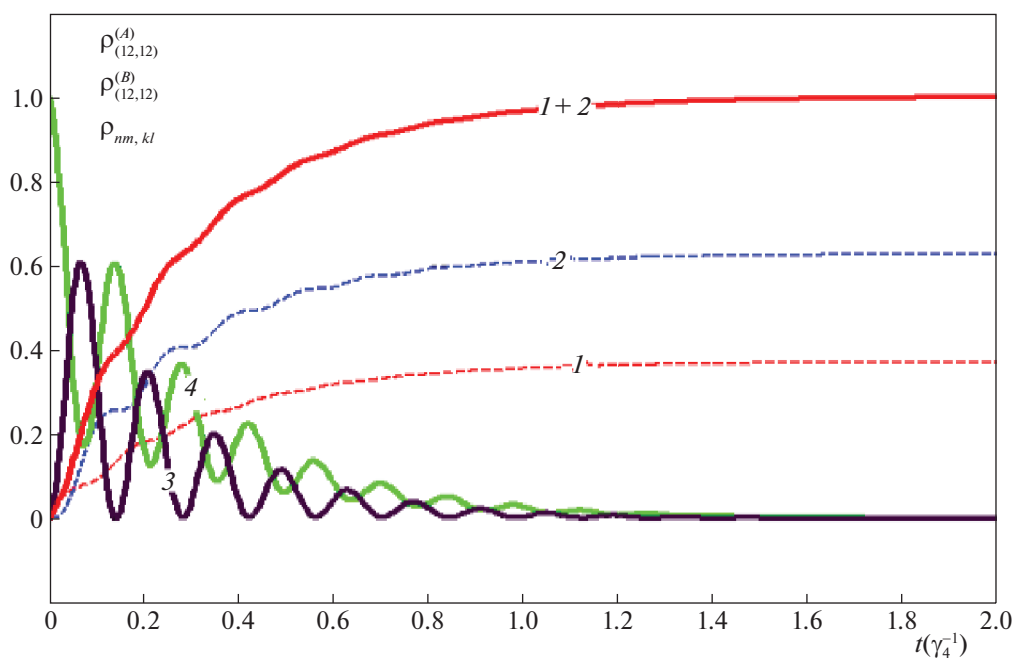


Рис. 3. Пример сравнения динамики рассматриваемой реакции, полученной при описании селективного заселения основного состояния молекул реагента и продукта, с динамикой этой реакции по уравнениям Блоха (большая эффективность реакции – обозначения см. текст).

$= \rho_{12,12}(t)$, цифрой 3 – кривая, отображающая зависимость $\rho_{31,31}(t)$, а цифрой 4 – $\rho_{42,42}(t)$. По оси абсцисс – время в единицах γ_4^{-1} .

Сравнение зависимостей $\rho_{(12,12)}^{(A)}(t)$ и $\rho_{(12,12)}^{(B)}(t)$ позволяет оценить эффективность рассматриваемой реакции в зависимости от значений констант молекул реагента и молекул продукта. Так, рис. 2

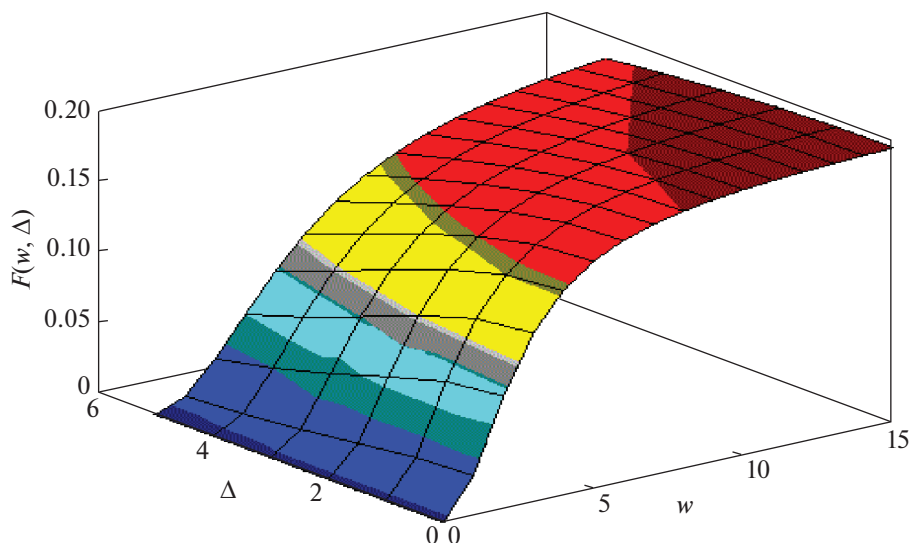


Рис. 4. Пример зависимости эффективности фотореакции от значений константы взаимодействия и разницы относительного положения уровней энергии молекул реагента и продукта.

иллюстрирует динамику реакции, в результате которой молекул продукта будет в 4 раза меньше молекул реагента, а рис. 3 – реакции, в результате которой молекул продукта будет в 1.7 раза больше молекул реагента.

В общем случае эффективность как “вторичный квантовый выход” рассматриваемой реакции можно характеризовать отношением

$$\frac{\rho_{(12,12)}^{(B)}(\infty)}{\rho_{(12,12)}^{(A)}(\infty)} = \frac{\gamma_3 w^2 \bar{\gamma}}{2(\bar{\gamma}^2 - \eta^2)(\delta^2 + \bar{\gamma}) - \gamma_3 w^2 \bar{\gamma}} \equiv F(\gamma_3, \gamma_4, w, \Delta).$$

Пример зависимости $F(w, \Delta)$ для молекул с константами затухания $\gamma_3 = 3\gamma_4$ иллюстрирует рис. 4. Значения w и Δ отложены в единицах γ_4 .

Отметим, что для рассматриваемого примера при всех значениях w и Δ проверена справедливость неравенства $\bar{\gamma}^2 > \eta^2$. Например, при $w = \Delta = 5\gamma_4$ имеем $\bar{\gamma}^2 = 4\gamma_4^2$, а $\eta^2 = 0.5\gamma_4^2$.

Как отмечено выше, полученная система уравнений, учитывающая селективное заселение основного состояния молекул реагента и молекул продукта, позволяет оценить зависимость эффективности рассматриваемой реакции от значений констант продольной релаксации возбужденных состояний этих молекул. Если в этой системе уравнений в дополнение к слагаемому $-2\bar{\gamma}\rho_{42,13}(t)$ в правой части ее уравнения для $\dot{\rho}_{42,13}(t)$ ввести слагаемое $-\gamma_{ph}\rho_{42,13}(t)$, то такая система уравнений – будем отмечать входящие в них матричные элементы статистического оператора как $\tilde{\rho}_{nm,kl}(t)$ – позволит оценивать также зависимость эффек-

тивности рассматриваемой реакции от значений констант γ_{ph} поперечной (“чисто-фазовой”) релаксации когерентности возбужденных состояний молекул реакционного центра, учитывающей усредненное влияние их упругих соударений между собой и с молекулами окружения (см., например, в гл. 5 [13]). В качестве примера оценки такой зависимости рассмотрим сравнение приведенных на рис. 5 тонких кривых с соответствующими утолщенными кривыми. Тонкими кривыми на этом рисунке приведены зависимости $\rho_{nm,kl}(t)$, $\rho_{(12,12)}^{(A)}(t)$ и $\rho_{(12,12)}^{(B)}(t)$ (совпадающие с соответствующими зависимостями на рис. 2) для молекул с параметрами $\gamma_3 = 3$, $\Delta = 10$, $w = 5$ и $\gamma_{ph} = 0$ (в единицах γ_4), а утолщенными кривыми – зависимости $\tilde{\rho}_{nm,kl}(t)$, $\tilde{\rho}_{(12,12)}^{(A)}(t)$ и $\tilde{\rho}_{(12,12)}^{(B)}(t)$, определенные численными решениями системы уравнений, учитывающей селективное заселение основного состояния молекул реагента и продукта с параметрами $\gamma_3 = 3$, $\Delta = 10$, $w = 5$ и $\gamma_{ph} = 30$. Штриховые тонкие кривые, отмеченные цифрами 1 и 2, отображают соответственно зависимости $\rho_{(12,12)}^{(A)}(t)$ и $\rho_{(12,12)}^{(B)}(t)$, а утолщенные штриховые кривые отмеченные цифрами I и II, отображают соответственно зависимости $\tilde{\rho}_{(12,12)}^{(A)}(t)$ и $\tilde{\rho}_{(12,12)}^{(B)}(t)$. Суммой цифр 1 + 2 помечена зависимость решения $\rho_{12,12}(t)$ соответствующего уравнения системы ОУБ, цифрой 3 – кривая, отображающая зависимость $\rho_{31,31}(t)$, а цифрой 4 – $\rho_{42,42}(t)$. Суммой цифр I + II помечена утолщенная кривая $\tilde{\rho}_{12,12}(t)$, определяемая решением системы соответствующих

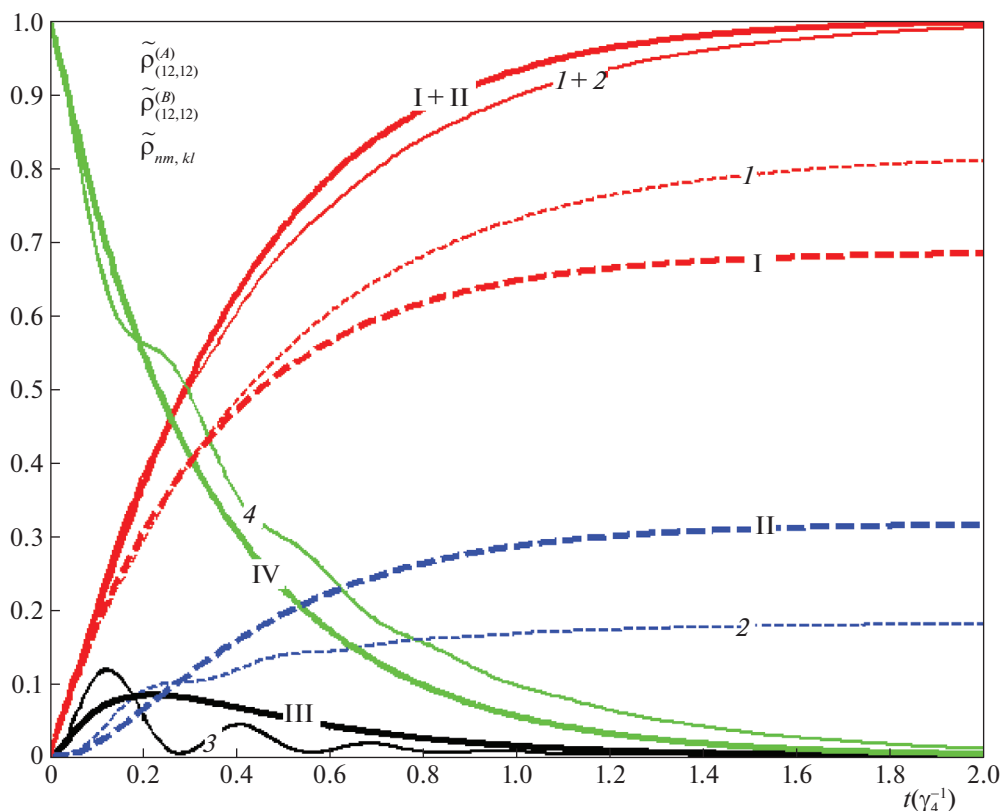


Рис. 5. Пример зависимости эффективности фотореакции от значений поперечной константы скорости распада когерентности возбужденных состояний молекул (обозначения см. текст).

уравнений ОУБ с $\gamma_{ph} = 30$, цифрой *III* – кривая, отображающая зависимость $\tilde{\rho}_{31,31}(t)$, а цифрой *IV* – зависимость $\tilde{\rho}_{42,42}(t)$. По оси абсцисс – время в единицах γ_4^{-1} .

В результате сравнения вида приведенных на рис. 5 утолщенных кривых с соответствующими тонкими кривыми, следует вывод, что в то время как система ОУБ отражает лишь сглаживание временных изменений динамики заселенности состояний молекулы реагента и молекулы продукта вследствие отмеченных их упругих соударений, система уравнений, учитывающая селективное заселение основных состояний молекул, отражает увеличение заселенности конечных основных состояний молекул продукта при соответствующем уменьшении заселенности основного состояния молекулы реагента, т.е. повышение эффективности рассматриваемой реакции при упругих соударениях молекул. Такой же вывод был сделан в результате проведения подобных вычислений для молекул с другими параметрами по сравнению с параметрами, принятыми для отмеченных выше молекул.

Систему уравнений для описания селективной динамики основных состояний многоуровневых

моделей молекул реагента и продукта вторичной фотореакции можно получить аналогичным разделением уравнения для динамики коллективного основного состояния этих молекул в системе соответствующих ОУБ на два уравнения для динамики заселенности основного состояния каждой из молекул.

Заметим, что полученные функции $\rho_{nm,kl}(t)$, $\rho_{(12,12)}^{(A)}(t)$ и $\rho_{(12,12)}^{(B)}(t)$ не меняют вид, когда под состояниями молекул $|n\rangle$ ($n = 1-4$) подразумеваются соответствующие вибронные состояния при переобозначении, соответственно, матричных элементов операторов V и W с учетом зависимости их от координат ядер молекул, а также зависимости W от расстояния между молекулами. При выборе конкретных молекул, значения параметров γ_4 , γ_3 , Δ определяются по результатам регистрации интенсивности полос их флуоресценции, и зная взятые их значения, можно найти параметр w по результату измерения вторичного квантового выхода, используя его определение $F(\gamma_4, \gamma_3, \Delta, w)$. Для близко расположенных друг к другу молекул, величину w можно определять степенью перекрытия соответствующих виброн-

ных волновых функций молекулы реагента и молекулы продукта по [6].

Отметим, что для описания динамики заселенности состояний молекул при структурной изомеризации авторами монографии [6] предложена система кинетических уравнений, которые отражают замену пары возбужденных состояний молекул с одинаковыми значениями энергии единым “смешанным изомер-изомерным состоянием” (стр. 295 в [6]) с волновой функцией в виде суперпозиции волновых функций этих “резонансных” состояний с дополнительными, так подобранными множителями (зависящими от времени), что квадрат модуля этой суперпозиционной функции отражает квантовые биения “переходных изомер-изомерных состояний” (стр. 296 в [6]). В этих кинетических уравнениях учитывались распады возбужденных состояний молекул путем введения феноменологических констант их спонтанного экспоненциального затухания. Авторы работы [18] отмечают, что использование этих уравнений позволяет перейти к количественному описанию кинетики рассматриваемой реакции, которое невозможно было получить при применении общей теории фотохимических реакций, состояние которой отражено в монографиях и обзорах от 1987 г. до 2011 г. (приведен список из 17-ти наименований этих работ).

В многочисленных работах авторов [6] с соавторами, выполненных в 2004–2017 годы, при рассмотрении динамики распада отмеченного суперпозиционного состояния модельных — в том числе двухуровневых — молекул диенового ряда при превращении их в циклические изомеры, сделаны выводы, что результаты расчетов при использовании отмеченных выше кинетических уравнений качественно и количественно хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными данными. Например, в [19] приведены зависимости от времени заселенности резонансного состояния и основных состояний двухуровневых моделей взаимодействующих молекул: 2,3-диметил-бутadiен-1,3 и диметилциклобутен (рис. 3 в [19]). Вид этих зависимостей подобен виду функций $\rho_{nm,kl}(t)$, $\rho_{(12,12)}^{(A)}(t)$ и $\rho_{(12,12)}^{(B)}(t)$, приведенных на рис. 2 настоящей работы. Отметим также, что в [20] при использовании отмеченных кинетических уравнений с применением двухуровневых моделей (см. рис. 3 в [20] или рис. 8.13 на стр. 302 в [6]), приведен расчет зависимости квантового выхода фотопревращения молекулы *cis*-бутadiен в 1,3-циклобутен от величины константы их взаимодействия. Для параметров молекул — в принятых выше обозначениях — использовались следующие значения: $\gamma_4 \cong 2 \times 10^{10} \text{ c}^{-1}$, $\gamma_3 \cong 3 \times 10^{10} \text{ c}^{-1}$, $\Delta = 0$, $w \approx 10^{11} \text{ c}^{-1}$.

Как уже отмечено, в основу вывода системы кинетических уравнений в [6] положено представление об излучении парой молекул из “смешанного изомер-изомерного состояния” молекул с одинаковыми значениями энергии при феноменологическом отражении квантовых биений “переходных изомер-изомерных состояний”, в то время как модифицированная система ОУБ в настоящей работе получена на основе последовательного использования строгого решения уравнения Шредингера при описании динамики заселенности состояний системы из квантованного поля спонтанного излучения двух взаимодействующих между собой двухуровневых молекул. Таким образом, использованный при выводе этих систем уравнений формализм различается как в отношении принятия некоторых существенных аспектов физического смысла механизма рассматриваемой реакции, так и техники учета его особенностей. Поэтому представляет интерес провести сравнение результатов интерпретации экспериментальных данных относительно динамики какой-нибудь конкретной вторичной фотохимической реакции, которые получены при использовании каждой из этих систем уравнений. Как показал результат предварительного такого сравнения, оно требует специального отдельного рассмотрения, которое выходит за рамки постановки задачи, поставленной в настоящей работе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведен строгий вывод уравнений динамики заселенности состояний молекул реакционного комплекса бимолекулярной вторичной фотохимической реакции, которые в отличие от оптических уравнений Блоха, описывающих динамику заселенности коллективного основного состояния молекул комплекса, селективно описывают динамику заселенности молекулы реагента и молекулы продукта реакции. Приведенные примеры использования решений полученной системы уравнений и ее обобщения на случай учета, наряду с продольной, также и поперечной релаксации возбужденных состояний молекул, иллюстрируют преимущества применения полученных уравнений по сравнению с применением соответствующих оптических уравнений Блоха в отношении описания эффективности изучаемой вторичной фотореакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нильсен М., Чанг И. Квантовые вычисления и квантовая информация. М.: “МИР”, 2006. 822 с.
2. Esquivel R.O., Angulo J.C., Dehesa J.S. et al. Recent Advances Toward the Nascent Science of Quantum Information Chemistry in Information Theory: New Research; Deloumeaux, P., Gorzalka, J.D., Eds.; Nova Science Publishers, Inc., 2012; Chapter 8. p. 297.

3. *Molina-Espíritu M., Esquivel R.O., López-Rosa S.* // J. Chem. Theory Comput. 2015. V. 11. P. 5144.
4. *Maiolo T.A.C., Della Sala F., Martina L., Soliani G.* // Theor. Math. Phys. 2007. V. 152. P. 1146.
5. *Осадько И.С.* Селективная спектроскопия одиночных молекул. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2000. 320 с.
6. *Грибов Л.А., Баранов В.И.* Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. М.: КомКнига, 2006. 474 с. 1. L. A., Gribov, V. I. Baranov. *Theory and methods of calculation of molecular processes: spectra, chemical transformations and molecular logic.* (Moscow: Komkniga, 2006) [in Russian].
7. *Кемпфер Ф.* Основные положения квантовой механики. М.: "МИР", 1967. 391 с.
8. *Plenio M.B., Knight P.L.* // Rev. Mod. Physics. 1998. V. 70. № 1. P. 101.
9. *Макомбер Дж.Д.* Динамика спектроскопических переходов. М.: Мир, 1979. 347 с.
10. *Das S., Agarwal G.S.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2009. V. 42. P. 141003.
11. *Bashkirov E.K.* // Internal. J. of Theor. Physics. 2019. V. 58. P. 2346.
12. *Гайтлер В.* Квантовая теория излучения. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. 491 с.
13. *Скалли М.О., Зубайри М.С.* Квантовая оптика. М.: "ФИЗМАТЛИТ", 2003. 504 с.
14. *Weiss U.* Quantum Dissipative Systems. World Scientific, Singapore. 2012. 448.
15. *Pokorny F., Zhang Chi, Higgins G. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2020. V. 124. P. 080401.
16. *Башаров А.М., Манькин Э.А.* // Опт. и спектр. 2004. Т. 96. № 1. С. 1.
17. *Морозов В.А.* // Тез. докл. 32 Симпозиума "Современная химическая физика" (Туапсе, 19–28 сентября 2020 г.) С. 147.
18. *Баранов В.И., Грибов Л.А., Михайлов И.В., Потешная Н.И.* // Химия высоких энергий. 2014. Т. № 1. С. 49.
19. *Баранов В.И., Грибов Л.А., Дридгер В.Е. и др.* // Там же. 2009. Т. 43. № 6. С. 545.
20. *Баранов В.И., Грибов Л.А., Михайлов И.В.* // Там же. 2017. Т. 51. № 6. С. 472.