Е.Г. ПЕТРОВ, Є.В. ШЕВЧЕНКО, В.О. ЛЕОНОВ, В.І. ТЕСЛЕНКО
Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України
*(Вул. Метрологічна, 14-б, Київ 03143; e-mail: epetrov@bitp.kiev.ua)*

УДК 539

# КІНЕТИКА В ДВОРІВНЕВІЙ СИСТЕМІ З СИЛЬНИМ, ЗАЛЕЖНИМ ВІД ЧАСУ ЗВ'ЯЗКОМ ЇЇ СТАНІВ З ФОНОННОЮ ВАННОЮ: СПІН-БОЗОННИЙ ОПИС

*За допомогою методів нерівноважної статистичної механіки отримано головне рівняння для матриці густини відкритої дисипативної квантової системи в умовах, коли зв'язок між електронними станами системи та ядерними зміщеннями в ній контролюється змінним полем. Запропоновано залежне від часу перетворення полярону, що дозволило розв'язувати кінетичні рівняння з використанням розкладу за параметром, який характеризує переходи між "одягненими фононами" електронними станами системи. Як приклад показано механізм, який може керувати кінетикою дворівневої системи шляхом прикладання періодичного силового поля до електрон-фононного зв'язку.*

*Ключові слова*: квантова кінетика, дворівнева система, спін-бозонна модель.

## 1. Вступ

Кінетичні процеси відіграють фундаментальну роль у поведінці динамічної системи з часом, коли на систему діють зовнішні регулярні/стохастичні поля [1–3, 6, 7]. Найбільш повний опис кінетики можливий за допомогою методів нерівноважної статистичної механіки, адаптованих для відкритих систем [1, 2, 4, 5, 8–11]. Однією з таких систем є дворівнева система (ДРС), яка широко використовується як модель при поясненні нестаціонарних процесів у конденсованому середовищі. Показано, що якщо ДРС взаємодіє з коливаннями структурних груп середовища, то поведінку такої системи у часі зручно аналізувати за допомогою спін-бозонного підходу [12, 13]. Останній показав свою високу ефективність при описі кінетичних процесів у ДРС, керованих випадковими/регулярними електричними полями (див. приклади в посиланнях [14–18]) та при вивченні переносу електронів уздовж молекулярного дроту [19].

Встановлення стаціонарних характеристик динамічної системи відбувається за рахунок релаксації, викликаної взаємодією системи з навколишнім середовищем. При слабкому зв'язку між електронними ступенями свободи системи і коливальними ступенями свободи середовища відповідна кінетика може бути описана рівняннями Редфілда для елементів матриці густини системи. При сильному зв'язку відбувається помітна зміна швидкості переходу між станами системи, і для опису кінетики використовуються рівняння Паулі для ймовірностей заселення станів системи.

Для ДРС ці питання було детально проаналізовано в роботі [16]. Зокрема вважалося, що зв'язок між зазначеними ступенями свободи не залежить від часу, і тому кінетичні рівняння містять незалежні від часу швидкості переходу. Поява констант швидкості можлива, якщо положення рівноваги ядер системи та/або середовища не змінюється з часом, а відбуваються лише невеликі зміщення ядер із положення рівноваги. Якщо це не так, то зв'язок між електронними та ядерними ступенями свободи стає залежним від часу. Показано, що в ДРС зі слабким зв'язком з навколишнім середовищем це приводить до кінетичних рівнянь типу

Цитування: Петров Е.Г., Шевченко Є.В., Леонов В.О., Тесленко В.І. Кінетика в дворівневій системі з сильним, залежним від часу зв'язком її станів з фононною ванною: спін-бозонний опис. *Укр. фіз. журн.* **69**, №8, 554 (2024).

Редфілда з залежними від часу швидкостями переходів [16, 20]. Що стосується динамічних систем з сильно залежним від часу зв'язком, то, наскільки нам відомо, відповідні кінетичні рівняння ще не отримані.

Метою цієї роботи є отримання кінетичних рівнянь і відповідних швидкостей, що характеризують переходи між ДРС станами, які сильно пов'язані з коливальними ступенями свободи середовища. Показано, що завдяки часовій залежності зазначеного зв'язку електронні стани системи проявляються як полярони з нестаціонарним "фононним покриттям".

## 2. Модель і основні рівняння

Розглянемо відкриту динамічну квантову систему S, у якій положення рівноваги ядра $q_{0n}$, яке пов'язане з рухом ядра уздовж нормальної координати $q$, залежить від $n$-го електронного стану системи. Система S взаємодіє з середовищем E, яке не змінює свого електронного стану, тому кожне $j$-е положення рівноваги ядер $Q_{0j}$ відповідає $j$-й нормальній координаті руху у фіксованому електронному стані середовища. Вважається, що ядра в системах S і E мають невеликі відхилення $\Delta q_n$ і $\Delta Q_j$ від своїх положень рівноваги, і тому в гармонійному наближенні зазначені відхилення можуть характеризуватися відповідними частотами $\omega_n$ і $\omega_j$.

### *2.1. Гамільтоніан усієї системи S+E*

Основні особливості поведінки відкритої квантової динамічної системи в часі визначаються співвідношеннями між матричними елементами $V_{nn'}$ переходів між електронними станами системи та зв'язками $\kappa_n$ кожного $n$-го стану з коливальними станами середовища. Вплив зовнішніх постійних та змінних полів враховується, як правило, в енергіях $E_n = E_n(t)$ системи та величинах $V_{nn'} = V_{nn'}(t)$. У цій роботі ми зосередимось на ситуації, коли кінетика у відкритій системі контролюється зв'язками $\kappa_n(t)$ (спричиненими, наприклад, зовнішніми силами) [16, 22].

Розклавши енергію по малих відхиленнях $\Delta q_n$ і $\Delta Q_j$ та ввівши оператори Бозе для народження $(b_j^+)$ та анігіляції $(b_j)$ $j$-ї фононної моди у середовищі та подібних операторів ($b^+$ та $b$) для окремої моди динамічної системи, ми приходимо до такого вигляду гамільтоніана для всієї системи S + E:

$$H_{\mathrm{SE}}(t) = \sum_{n,n'} \Big\{ [E_n(t) + \kappa_n(t)(b^+ + b) + \hbar\omega_n(b^+b + 1/2) + \sum_j \kappa_{nj}(b_j^+ + b_j)]\delta_{n,n'} + (1-\delta_{n,n'})V_{nn'}(t) \Big\} |n\rangle\langle n'| + \sum_j \hbar\omega_j(b_j^+ b_j + 1/2). \quad (1)$$

Щоб описати кінетику у відкритій системі, важливо визначити, які стани гамільтоніана (1) беруть головну участь у визначенні еволюції в часі заданих фізичних параметрів S + E системи. Для цього, використовуючи метод часових ієрархій Боголюбова [1,2], розглянемо можливі характерні часи перехідних процесів у всій S + E системі. Нехай $\tau_{\mathrm{tr}}$ є характерний час кінетичного процесу, відповідального за встановлення стаціонарного режиму в S, а $\tau_{\mathrm{rel}}$ – це характерний час, за якого розподіл Больцмана в межах коливальних рівнів електронного зберігається в обох системах E і S. Крім того, існує також характерний час $\tau_{\mathrm{field}} \sim \omega^{-1}$, пов'язаний з коливаннями зовнішнього змінного поля з частотою $\omega$.

У цій роботі ми розглядаємо кінетику на часовому масштабі порядку $\Delta t \sim \tau_{\mathrm{tr}}$, який задовольняє нерівності

$$\tau_{\mathrm{tr}} \gg \tau_{\mathrm{field}} \gg \tau_{\mathrm{rel}}. \quad (2)$$

Це означає, що ми вивчаємо грубозернисту кінетику, коли коливальні рівні можна віднести до теплової ванни з гамільтоніаном

$$H_{\mathrm{B}} = \sum_\lambda \hbar\omega_\lambda(b_\lambda^+ b_\lambda + 1/2). \quad (3)$$

Відповідна рівноважна матриця густини для ванни дорівнює

$$\rho_{\mathrm{B}} = \exp(-H_{\mathrm{B}}/k_{\mathrm{B}}T)/\mathrm{Tr}\exp(-H_{\mathrm{B}}/k_{\mathrm{B}}T)(k_{\mathrm{B}}),$$

де $k_{\mathrm{B}}$ – стала Больцмана, а $T$ – температура. Таким чином, ми можемо оцінити статистичне середнє фізичної величини $O$ як

$$\langle \hat{O} \rangle = \mathrm{Tr}_{\mathrm{B}}(\rho_{\mathrm{B}}\hat{O}). \quad (4)$$

Тут оператор $\mathrm{Tr}_{\mathrm{B}}$ означає обчислення шпура по станах фононної ванни. Зокрема, якщо $\hat{O} = b_\lambda^+ b_\lambda$ є оператором числа фононів $\lambda$-ї моди, то бачимо, що середня кількість фононів, що зберігається протягом часу $\Delta t \sim \tau_{\mathrm{tr}}$, визначається виразом

$$\langle b_\lambda^+ b_\lambda \rangle = n(\omega_\lambda) = [\exp(\hbar\omega_\lambda/k_{\mathrm{B}}T) - 1]^{-1}. \quad (5)$$

Він співпадає зі стаціонарним розподілом Бозе для бозонів.

### *2.2. Поляронне перетворення при залежному від часу зв'язку з фононами*

Оскільки $\tau_{\rm tr} \to \infty$ при $V_{nn'}(t) \to 0$, то на основі нерівності (2) можна зробити висновок про те, що абсолютне значення $V_{nn'}(t)$ значно менше за абсолютне значення $\kappa_n(t)$. Отже, електронні стани динамічної системи можуть брати участь у процесі переходу як поляронні стани. Щоб з'ясувати роль цих станів у кінетиці, ми використаємо операцію перетворення

$$\tilde{H}_{\rm SE}(t) = \hat{R}(t) H_{\rm SE}(t) \hat{R}^{-1}(t) - i\hbar \hat{R}(t) \frac{d}{dt} \hat{R}^{-1}(t), \quad (6)$$

яка раніше використовувалася при вивченні адіабатичних збурень [20]. У нашому випадку ми пропонуємо унітарну матрицю перетворення в такому вигляді:

$$\hat{R}(t) = \sum_n \hat{S}_n(t) |n\rangle\langle n|, \quad (7)$$

де

$$\hat{S}_n(t) = \exp\left[\xi_n(t) b^+ - \xi_n(t) b\right] \times$$
$$\times \exp \sum_j (\kappa_j/\hbar\omega_j)(b_j^+ - b_j). \quad (8)$$

Тут параметр $\kappa_j = \kappa_{1j}/2 = -\kappa_{2j}/2$ характеризує зв'язок між станами динамічної системи та $j$-ю модою коливань середовища. Використовуючи рівняння (7) і (8), отримуємо

$$\begin{aligned} &\tilde{H}_{\rm SE}(t) = \tilde{H}_0(t) + H_{\rm int}(t) + H_{\rm B}, \\ &\tilde{H}_0(t) = \textstyle\sum_n \tilde{E}_n(t) |n\rangle\langle n|, \\ &H_{\rm int}(t) = \textstyle\sum_{n,n'} (1 - \delta_{n,n'}) \tilde{V}_{nn'}(t) |n\rangle\langle n'|. \end{aligned} \quad (9)$$

де гамільтоніан ванни $H_{\rm B}$ визначається рівнянням (3). На відміну від виразу (1), перетворений гамільтоніан (9) включає оператори народження та анігіляції фононів безпосередньо в "одягненому" операторі

$$\hat{V}_{nn'}(t) = \hat{S}_n(t) V_{nn'}(t) \hat{S}_{n'}^{-1}(t), \quad (10)$$

який відповідає за переходи у динамічній системі, що супроводжуються народженням та поглинанням фононів.

На відміну від добре відомого стандартного унітарного поляронного перетворення, пропоноване перетворення визначається залежною від часу матрицею (8). Ця залежність зосереджена в величинах $\xi_n(t)$, що задовольняють рівняння

$$i \frac{d\xi_n(t)}{dt} = \omega_n \xi_n(t) - \kappa_n(t). \quad (11)$$

Це рівняння випливає з того факту, що гамільтоніан (9) не містить лінійних членів, пропорційних операторам $b^+$ або $b$.

На основі розв'язку рівняння (11), а саме:

$$\xi_n(t) = \xi_n(0) e^{-i\omega_n t} + (i/\hbar) \int_0^t d\tau \kappa_n(\tau) e^{-i\omega_n (t-\tau)}, \quad (12)$$

ми можемо деталізувати залежне від часу поляронне перетворення (8), а отже, і оператор переходу (10). Крім того, енергія відкритої системи

$$\tilde{E}_n(t) = E_n(t) + E_r^{(env)} + \Delta E_n(t). \quad (13)$$

отримує надбавку у вигляді енергії реорганізації

$$E_r = \sum_j (\kappa_j^2/\hbar\omega_j) \quad (14)$$

внаслідок зв'язку з коливаннями навколишнього середовища, а також залежну від часу надбавку

$$\Delta E_n(t) = \hbar\omega_n |\xi_n(t)|^2 - \kappa_n(t)(\xi_n(t) + \xi_n^*(t)) +$$
$$+ \frac{i\hbar}{2} \left[\xi_n(t) \frac{d\xi_n^*(t)}{dt} - \frac{d\xi_n(t)}{dt} \xi_n^*(t)\right]. \quad (15)$$

### *2.3. Кінетичні рівняння типу Редфілда та балансу для відкритої системи при поляронному зв'язку*

Наша мета полягає в отриманні кінетичних рівнянь для ймовірності зайняття кожного $n$-го стану відкритої системи, тобто для значень $P_n(t) = {\rm Tr}(\rho_{\rm SE}(t)|n\rangle\langle n|)$, де шпур обчислюється по всіх станах всієї S + E системи. З цією метою зауважимо, що співвідношення (6) передбачає, що рівняння Ліувілля $\dot{\rho}_{\rm SE}(t) = -(i/\hbar)[H_{\rm SE}(t), \rho_{\rm SE}(t)]$ з гамільтоніаном (1) перетворюється на рівняння Ліувілля $\dot{\tilde{\rho}}_{\rm SE}(t) = -(i/\hbar)[\tilde{H}_{\rm SE}(t), \tilde{\rho}_{\rm SE}(t)]$ з гамільтоніаном (9) тільки якщо оператори нерівноважної густини $\rho_{\rm SE}(t)$ і $\tilde{\rho}_{\rm SE}(t)$ перетворюються один в інший за допомогою унітарного оператора (7), тобто $\rho_{\rm SE}(t) = \hat{R}(t) \tilde{\rho}_{\rm SE}(t) \hat{R}^{-1}(t)$. Беручи до уваги цей факт і зауважуючи, що $\hat{R}^{-1}(t)|n\rangle\langle n|\hat{R}(t) =$

$= |n\rangle\langle n|$, ми бачимо, що ймовірність зайнятості стану можна обчислити за допомогою виразу $P_n(t) = \mathrm{Tr}(\tilde{\rho}_{\mathrm{SE}}(t)|n\rangle\langle n|)$. Це значення збігається з діагональним елементом нерівноважної матриці густини $\tilde{\rho}_{\mathrm{SE}}(t)$, що визначається її елементами $\langle n|\tilde{\rho}_{\mathrm{SE}}(t)|n'\rangle$.

Використовуючи визначення

$$\rho(t) = \mathrm{Tr}_{\mathrm{B}}\tilde{\rho}_{\mathrm{SE}}(t), \tag{16}$$

ми бачимо для матриці щільності відкритої системи $\rho(t)$, що $P_n(t) = \mathrm{Tr}_{\mathrm{S}}(\rho(t)|n\rangle\langle n|) = \rho_{nn}(t)$. Тут шпур охоплює лише стани динамічної системи. Рівняння для еволюції $\rho(t)$ безпосередньо випливає з визначення (16) і рівняння Ліувілля для $\tilde{\rho}_{\mathrm{SE}}(t)$, заданого відповідним гамільтоніаном [рівняння (9)]. Слід зазначити, що в цьому гамільтоніані взаємодія $H_{\mathrm{int}}$ відіграє роль збурення. Це пов'язано з поляронним ефектом, у якому "фононне покриття" послаблює переходи між електронними станами відкритої квантової системи S. Таким чином, ми можемо використовувати наближення Борна у відхиленнях

$$\Delta\hat{V}_{nn'}(t) = V_{nn'}(t)\big(\hat{S}_n(t)\hat{S}_{n'}^{-1}(t) - \langle\hat{S}_n(t)\hat{S}_{n'}^{-1}(t)\rangle\big), \tag{17}$$

де усереднення $\langle ...\rangle$ за станами ванни оцінюється за допомогою виразу (4). Враховуючи також, що в наближенні Борна добре виконується розчеплення $\tilde{\rho}_{\mathrm{SE}}(t) \approx \rho(t)\rho_{\mathrm{B}}$, ми приходимо до такого інтегро-диференціального рівняння для матриці щільності відкритої квантової системи, "одягненої" фононами ванни:

$$\dot{\rho}(t) = -iL_{\mathrm{S}}(t)\rho(t) - \\ -\int_0^t dt'\mathrm{Tr}_{\mathrm{B}}\big(L_V(t)D(t,t')L_V(t')\rho_{\mathrm{B}}\rho(t')\big), \tag{18}$$

де

$$D(t,t') = \hat{T}\exp\left[-i\int_{t'}^{t} d\tau(L_{\mathrm{S}}(\tau) + L_{\mathrm{B}})\right] \tag{19}$$

є еволюційною унітарною матрицею (тут $\hat{T}$ – оператор хронологічного упорядкування Дайсона). У рівняннях (18) і (19), $L_{\mathrm{S}}(t) \equiv \hbar^{-1}[H_{\mathrm{S}}(t), ...]$, $L_{\mathrm{B}} \equiv \equiv \hbar^{-1}[H_{\mathrm{B}}, ...]$ і $L_V(t) \equiv \hbar^{-1}[\Delta\hat{H_{\mathrm{int}}}(t), ...]$ є операторами Ліувілля, пов'язаними з модифікованим гамільтоніаном квантової системи

$$H_{\mathrm{S}}(t) = H_0(t) + \langle H_{\mathrm{int}}(t)\rangle \tag{20}$$

і модифікованою взаємодією

$$\Delta H_{\mathrm{int}}(t) = H_{\mathrm{int}}(t) - \langle H_{\mathrm{int}}(t)\rangle. \tag{21}$$

У тетрадному представленні головне рівняння (18) виглядає як набір кінетичних рівнянь типу Редфілда для матричних елементів $\rho_{nn'}(t) = = \langle n|\rho(t)|n'\rangle$. А саме,

$$\dot{\rho}_{nm}(t) = -\frac{i}{\hbar}(\tilde{E}_n(t) - \tilde{E}_m(t))\,\rho_{nm}(t) - \\ -\frac{i}{\hbar}\sum_l\big(\langle\hat{V}\rangle_{nl}(t)\rho_{lm}(t) - \langle\hat{V}\rangle_{lm}(t)\,\rho_{nl}(t)\big) - \\ -\frac{1}{\hbar^2}\sum_{n'm'}\int_0^t\Gamma_{nm,n'm'}(t,t')\,\rho_{n'm'}(t')\,dt', \tag{22}$$

де елементи релаксаційної суперматриці

$$\Gamma_{nm,n'm'}(t,t') = \\ = \sum_{rr'}\Big[\big\langle\Delta V_{nr}(t)\Delta V^{\tau}_{r'n'}(t')\big\rangle U_{rr'}(t,t')U^*_{mm'}(t,t') + \\ + \big\langle\Delta V^{\tau}_{m'r'}(t')\Delta V_{rm}(t)\big\rangle U_{nn'}(t,t')U^*_{rr'}(t,t') - \\ - \big\langle\Delta V_{rm}(t)\Delta V^{\tau}_{r'n'}(t')\big\rangle U_{nr'}(t,t')U^*_{rm'}(t,t') - \\ - \big\langle\Delta V^{\tau}_{m'r'}(t')\Delta V_{nr}(t)\big\rangle U_{rn'}(t,t')U^*_{mr'}(t,t')\Big] \tag{23}$$

визначаються через кореляційні функції типу

$$K_{ab,a'b'}(t,t') = \big\langle\Delta\hat{V}_{ab}(t)\Delta\hat{V}^{\tau}_{a'b'}(t')\big\rangle, \\ K_{ab,a'b'}(t',t) = \big\langle\Delta\hat{V}^{\tau}_{ab}(t')\Delta\hat{V}_{a'b'}(t)\big\rangle, \tag{24}$$

де $\Delta\hat{V}^{\tau}_{ab}(t') = e^{-iH_{\mathrm{B}}\tau/\hbar}\Delta\hat{V}_{ab}(t')e^{iH_{\mathrm{B}}\tau/\hbar}$, а $\tau = t - - t'$. Крім того, величини (23) містять елементи $U_{ab}(t,t') = \langle a|U_{\mathrm{S}}(t,t')|b\rangle$, що визначають унітарну матрицю

$$\hat{U}_{\mathrm{S}}(t,t') = \hat{T}\exp\left[-(i/\hbar)\int_{t'}^{t}H_{\mathrm{S}}(\tau)d\tau\right]. \tag{25}$$

Для тих відкритих систем, де середні значення $\langle\hat{V}_{nn'}(t)\rangle$ зникають і, отже, $\langle H_{\mathrm{int}}(t)\rangle = 0$, гамільтоніан (20) є діагональним для будь-якого $t$. Це зводить елементи $U_{ab}(t,t') = \langle a|\hat{U}_{\mathrm{S}}(t,t')|b\rangle$ матриці (25) до простої форми

$$U_{ab}(t,t') = \delta_{a,b}\exp\left[-(i/\hbar)\int_{t'}^{t}\tilde{E}_a(\tau')d\tau'\right]. \tag{26}$$

Якщо виконується обертально-хвильове наближення [11], то змішування діагонального $\rho_{nn}(t)$ і недіагонального $\rho_{nm}(t)$ елементів матриці щільності стає несуттєвим в системі рівнянь (22), і ми приходимо до таких балансоподібних рівнянь для ймовірностей заповнення станів динамічної системи:

$$\dot{P}_n(t) = -\frac{1}{\hbar^2}\sum_{n'}\int_0^t \Gamma_{nn,n'n'}(t,t')P_{n'}(t')dt'. \qquad (27)$$

## 3. Результати та їх обговорення

Застосовуючи кінетичні рівняння (23) до відкритої ДРС, ми повинні враховувати той факт, що $n = 1, 2$. Таким чином, переходи в ДРС пов'язані з матричними елементами $V_{12}(t)$ і $V_{21}(t)$, а також зв'язками $\kappa_1(t)$ і $\kappa_2(t)$. Припустимо, що елементи матриці не залежать від часу і зовнішнього змінного поля немає. Це означає, що для розглянутої ДРС залежність від часу зосереджена лише в зв'язках $\kappa_n(t)$. Нижче, на основі спін-бозонної версії ДРС, ми покладемо $V_{nn'} = \hbar v$, $\kappa_1(t)/2 = -\kappa_2(t)/2 = \kappa(t)$ і $\omega_1 = \omega_2 = \omega_0$.

### *3.1. Основне рівняння для ДРС за нестаціонарного зв'язку з фононною ванною*

Для простоти ми вважатимемо, що середнє $\langle\hat{V}_{nn'}(t)\rangle$ [див. рівняння (4)] дорівнює нулю для певного типу фононних ванн [16]. Це означає, що в релаксаційній суперматриці (23) $\Delta\hat{V}_{ab}(t) = \hat{V}_{ab}(t) = \hbar v\hat{S}_a(t)\hat{S}_b^{-1}(t)$. Враховуючи цю обставину, ми приходимо до рівнянь балансу (27) для ймовірностей заселення $P_1(t)$ і $P_2(t)$, де величини $\Gamma_{nn,n'n'}(t,t')$ визначаються через кореляційні функції $K_{ab,ba}(t,t')$ і $K_{ab,ba}(t',t)$ [див. рівняння (24)]. В спін-бозонному підході зазвичай аналізується різниця ймовірностей заповнення $\sigma_z(t) = P_1(t) - P_2(t)$. Враховуючи умову нормування $P_1(t) + P_2(t) = 1$, приходимо до рівняння

$$\dot{\sigma}_z(t) = -\int_0^t g(t,t-\tau)\sigma_z(t-\tau)d\tau - \int_0^t f(t,t-\tau)d\tau, \qquad (28)$$

де

$$g(t,t') = \frac{1}{2\hbar^2}\left[\Gamma_1(t,t') + \Gamma_2(t,t')\right],$$

$$f(t,t') = \frac{1}{2\hbar^2}\left[\Gamma_1(t,t') - \Gamma_2(t,t')\right]$$

та

$$\Gamma_n(t,t') = K_{nn',n'n}(t,t')e^{i\omega_{nn'}\tau} + K_{nn',n'n}(t',t)e^{i\omega_{n'n}\tau}. \qquad (29)$$

У рівнянні (29), незалежна від часу частота $n \to n'$ переходу, $\omega_{nn'} = (1/\hbar)(E_n - E_{n'})$, відповідає тому факту, що у спін-бозонній версії ДРС, енергії реорганізації (14) і залежні від часу доданки (15) однакові для $n = 1$ і $n = 2$. Отже, за відсутності змінного поля, згідно з рівнянням (13) маємо $\tilde{E}_n(t) - \tilde{E}_{n'}(t) = E_n - E_{n'}$. Розрахунок кореляційних функцій показує, що

$$\begin{aligned} & g(t,t-\tau) = \\ & = v^2\big(\Lambda(t,t-\tau) + \Lambda^*(t,t-\tau)\big)\cos\omega_s\tau, \\ & f(t,t-\tau) = \\ & = -iv^2\big(\Lambda(t,t-\tau) - \Lambda^*(t,t-\tau)\big)\sin\omega_s\tau. \end{aligned} \qquad (30)$$

Тут $\omega_s = \omega_{12} \geq 0$ – частота переходу у відкритій системі S, а

$$\Lambda(t,t-\tau) = e^{-G_B(\tau)}e^{-G_s(t,t-\tau)} \qquad (31)$$

є фактором, що описує вплив середовища (фононної ванни) на швидкості переходу. У рівнянні (31), функція

$$G_{\mathrm{B}}(\tau) = \sum_j \alpha_j^2[(2n(\omega_j)+1)(1-\cos\omega_j\tau) + i\sin\omega_j\tau], \qquad (32)$$

де $\alpha_j = \kappa_j/\hbar\omega$, є добре відомою у спін-бозонній моделі [12, 16]. Як щодо функції

$$\begin{aligned} & G_s(t,t-\tau) = (1/2)(|\xi(t)|^2 + |\xi(t-\tau)|^2)\times \\ & \times(2n(\omega_0)) + 1) - \big[(n(\omega_0)+1)\xi^*(t)\xi(t-\tau)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_0\tau} + \\ & + n(\omega_0)\xi(t)\xi^*(t-\tau)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_0\tau}\big], \end{aligned} \qquad (33)$$

де $\xi(t) = (-1)^{n+1}\xi_n(t)/2$, то вона характеризує вплив фононної ванни на електронні переходи в квантовій системі через нестаціонарний зв'язок між електронними станами системи та внутрішніми коливаннями з частотою $\omega_0$. Такий перехід супроводжується народженням або анігіляцією однієї або кількох внутрішньомолекулярних частот $\omega_0$, середня кількість яких підтверджується розподілом (5) з $\lambda = 0$.

 *ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2024. Т. 69, № 8*

### *3.2. Приклад: ДРС з періодичним зв'язком з омічною фононною ванною*

Аналіз основного рівняння (28) для ймовірностей зайнятості $P_1(t) = \frac{1}{2}(1+\sigma_z(t))$ і $P_2(t) = \frac{1}{2}(1-\sigma_z(t))$ стає можливим, якщо ми деталізуємо тип фононної ванни та функцію $\kappa = \kappa(t)$. У цій статті ми аналізуємо ситуацію, коли немарковий характер процесу не є важливим фактором, так що $\sigma_z(t-\tau) \approx \approx \sigma_z(t)$ і, таким чином, інтегро-диференціальне рівняння зводиться до диференціального рівняння

$$\dot{\sigma}_z(t) = -K(t)\sigma_z(t) + F(t), \tag{34}$$

де

$$K(t) = \int_0^t g(t, t-\tau) d\tau \tag{35}$$

можна розглядати як залежну від часу швидкість переходу, а

$$F(t) = \int_0^t f(t, t-\tau) d\tau \tag{36}$$

є вільним членом, що залежить від часу. Звернімо увагу на те, що зведення рівняння (28) до рівняння (34) виконується з хорошою точністю, якщо при отриманні матриці релаксації (23) використовується борнівське наближення. У цьому випадку прояв немаркового характеру процесу відбувається у вищих порядках елементів матриці типу $V_{nn'}$ [2].

Щоб мати аналітичні вирази для $G_{\rm B}(\tau)$ готовими, ми, дотримуючись спін-бозонного підходу [12, 15], представимо цю функцію у вигляді

$$G_{\rm B}(\tau) = \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty d\omega \frac{J(\omega)}{\omega^2} \times$$
$$\times [(2n(\omega)+1)(1-\cos\omega\tau) + i\sin\omega\tau], \tag{37}$$

де $J(\omega) = (2\pi/\hbar^2)\sum_j \kappa_j^2 \delta(\omega - \omega_j)$ є спектральною щільністю ванни [13]. Нижче ми використовуємо її омічну форму [14],

$$J(\omega) = \frac{2\pi E_r}{\hbar\omega_{\rm D}}\,\omega\theta(\omega_{\rm D} - \omega), \tag{38}$$

яка гарантує виконання умови $\langle \hat{V}_{nn'}(t)\rangle = 0$. Омічна форма залежить від значення енергії реорганізації (14) і містить різке зрізання на частоті Дебая $\omega_{\rm D}$.

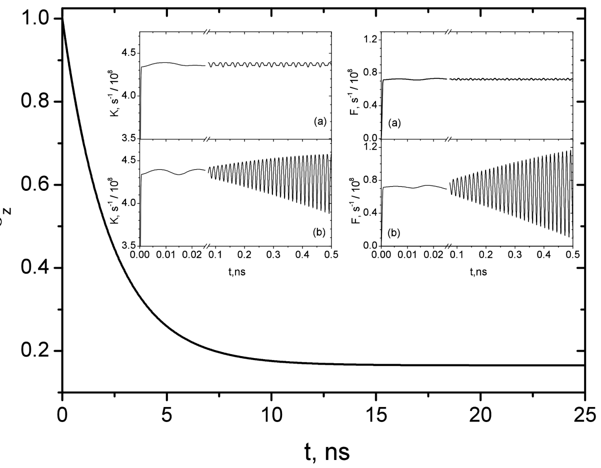


***Рис. 1.*** Еволюція у часі ймовірностей заселення електронних станів відкритої ДРС із періодичними змінами електрон-фононного зв'язку $\kappa(t)$. На лівій та правій вставках показано часові залежності швидкості переходу та вільного доданка у кінетичному рівнянні (34), відповідно, за умов нерезонансного ($a$) і резонансного ($b$) впливу періодичного поля на $\kappa(t)$. Три характерні часи еволюції чітко спостерігаються на масштабах $\Delta t \sim 0{,}1$ пс, 0,01 нс і 1 нс. Розрахунки проводилися з параметрами $T = 300$ К, $E_r = 50$ см$^{-1}$, $\hbar\omega_0 = 15$ см$^{-1}$, $\hbar\omega_s = 70$ см$^{-1}$, $\hbar\omega_{\rm D} = 5$ см$^{-1}$, $\hbar v = 1$ см$^{-1}$, $\alpha = 0{,}25$, $\beta = 0{,}1$. Резонансний режим переходів 1→2 оцінюється при $\omega \simeq \omega_0 = 15$ см$^{-1}$

Функція $\xi(t) = \xi_1(t) - \xi_2(t)$ знаходиться з розв'язку рівняння (5), де ми покладаємо $\kappa_n(t) = = \kappa_n + \chi_n(t)$. Тут $\kappa_n$ не залежить від зовнішнього впливу на положення рівноваги ядер системи S, а $\chi_n(t)$ – це внесок у зміщення положення рівноваги за рахунок зовнішнього силового поля. Зараз ми розглядаємо вплив періодичного поля на переходи в S. Припускаючи $\chi_n(t) = \chi_n \cos\omega t$ і вводячи позначення $\alpha = \kappa/\hbar\omega_0$ і $\beta = \chi/\hbar\omega_0$, де $\kappa_1 = -\kappa_2 \equiv \kappa/2$ і $\chi_1 = -\chi_2 \equiv \chi/2$, отримуємо

$$\xi(t) = \alpha + \beta[\phi_a(t) - i\phi_b(t)], \tag{39}$$

де

$$\phi_a(t) = \frac{1}{1-\zeta^2}(\cos\omega t - \zeta^2\cos\omega_0 t),$$

$$\phi_b(t) = \frac{\zeta}{1-\zeta^2}(\sin\omega t - \zeta\sin\omega_0 t),$$

де $\zeta \equiv \omega/\omega_0$. Щоб продемонструвати вплив періодичного поля на часову еволюцію заселеностей електронних станів у ДРС, ми проведемо оцінки, вважаючи, що ДРС знаходиться в неполярному середовищі.

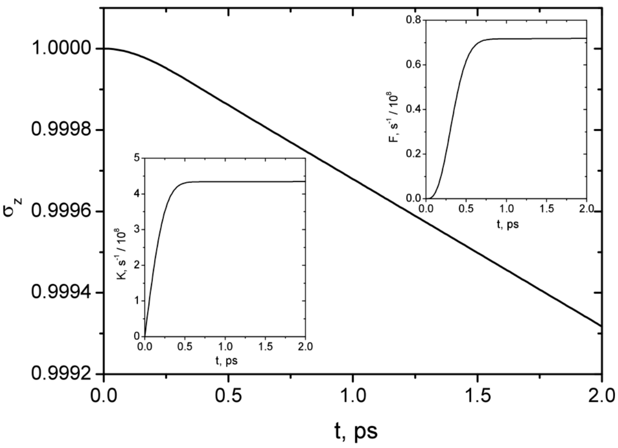


***Рис. 2.*** Початкова стадія розвитку кінетики (масштаб $\Delta t \sim 0{,}1$ пс), на якій зміна ймовірностей заселення станів у ДРС незначна, але швидкість $K(t)$ переходу між станами збільшує шкалу часу еволюції до $\Delta t \sim 0,01$ нс

Рис. 1 та 2 показують один із можливих сценаріїв розвитку кінетики ДРС при кімнатній температурі та за наявності нерезонансного ($\omega \neq \omega_0$) або резонансного ($\omega \simeq \omega_0$) зовнішнього поля, що контролює зв'язок між ДРС і середовищем.

У неполярному середовищі енергія реорганізації $E_r$ знаходиться в інтервалі 10–100 см$^{-1}$, енергія частоти дебаївського зрізу становить приблизно $\hbar\omega_{\rm D} \sim 10$ см$^{-1}$, а внутрішньомолекулярна оптична частота є порядку $10^{-2}$ еВ [14–16]. Що стосується елемента матриці переходу $V_{12}$, то він може бути в широкому діапазоні від десятих до сотень обернених сантиметрів. З рис. 1 випливає, що формування швидкості переходу $K(t)$ (і вільного члена $F(t)$) відбувається за рахунок розвитку в часі трьох стадій кінетичного процесу.

1. Найшвидшу стадію можна оцінити, розклавши функції $G_{\rm B}(\tau)$ і $G_{\rm S}(t, t-\tau)$ в ряд біля $t \simeq 0$, $\tau = 0$. При кімнатній температурі, коли $n(\omega_{\rm D})$, $n(\omega_0) \gg 1$, і з використанням омічної форми спектральної щільності ванни отримуємо

$$\begin{aligned} &G_{\rm B}(\tau) \approx i(E_r/\hbar)\tau + (2\omega_{\rm D} k_{\rm B} T/\hbar)\tau^2, \\ &G_{\rm S}(t, t-\tau) \approx (\alpha+\beta)^2[i\omega_0\tau + (2\omega_0 k_{\rm B} T/\hbar)\tau^2]. \end{aligned} \tag{40}$$

Таким чином, маємо

$$\tau_{\rm fast}^{-1} \simeq \sqrt{(2k_{\rm B}T/\hbar)[\omega_d + (\alpha+\beta)^2\omega_0]}.$$

Для значень $\omega_{\rm D}$, $\omega_0$ і $T$, які ми використовуємо, це дає значення $\tau_{\rm fast} \approx 0{,}25$ пс, що добре узгоджується з даними, наведеними на рис. 2.

2. Друга кінетична стадія фіксується на шкалі часу $\Delta t \sim \omega_0^{-1} \sim 0{,}02$ нс (рис. 1). Ця стадія є суто динамічним процесом, який мало впливає на зміну ймовірностей $P_n(t)$ заповнення станів ДРС.

3. Реальні зміни ймовірностей заселення пов'язані з третім, найповільнішим етапом кінетики, який фіксується на шкалі часу $\Delta t \sim 1$ нс (див. рис. 1). Ступінь контролюється елементами матриці $V_{nn'}$ так, що обернений характерний час найповільнішої стадії дорівнює $\tau_{\rm tr}^{-1} \sim v^2\tau_{\rm fast}$. Це дає $\tau_{\rm tr} \sim 1$ нс, що добре узгоджується з часовою поведінкою $\sigma_z = \sigma_z(t)$, показаною на рис. 1.

## 4. Висновок

У цій роботі показано, як формується кінетичний процес в динамічній системі, що знаходиться в нестаціонарному зв'язку з навколишнім середовищем. Вважається, що середовище має велику кількість ступенів свободи, і тому переходи в динамічній системі не змінюють стан цього середовища. Однак через відкритість динамічної системи середовище здатне змінювати як стани системи, так і її енергетичні рівні.

Ми розглянули квантову динамічну систему, де обмін енергією між системою та навколишнім середовищем здійснюється за допомогою коливальних квантів (фононів). За допомогою методу нерівноважної статистичної механіки отримано кінетичні рівняння, що описують часову еволюцію матриці густини динамічної системи в умовах сильного (поляронного) зв'язку з коливальними модами як середовища, так і системи. Відмінність від досліджень аналогічного типу полягає в тому, що зв'язок між електронними станами системи та її коливальними станами вважається залежним від часу. Ми запропонували унітарне перетворення, яке дозволило врахувати цей нестаціонарний зв'язок безпосередньо в операторі, що відповідає за переходи між станами системи. Це відкрило можливість використання методу збурень для отримання основного рівняння для ймовірностей заповнення станів системи.

Як приклад застосування нестаціонарного поляронного перетворення розглянуто кінетику встановлення ймовірностей заселення електронних станів відкритої ДРС. Вплив на систему зовнішнього змінного поля здійснюється через нестаціонарний зв'язок електронних станів з внутрішніми коливальними модами системи та через стаціонарний зв'язок з коливальними модами середовища. На основі спін-бозонної версії ДРС було отримано відповідне кінетичне рівняння для ймовірностей заселення, рівняння (28), а також відповідні вирази для швидкості переходу та вільного доданка. Аналіз показав (рис. 1 і 2) наявність трьох різних часових масштабів для розвитку кінетики. Один масштаб (порядку 0,1 пс) зумовлений стаціонарною взаємодією ДРС з навколишнім середовищем. Другий масштаб (порядку 0,01 нс) відповідає впливу нестаціонарної взаємодії електронних і вібронних станів всередині ДРС. Нарешті, третій масштаб (порядку 1 нс) пов'язаний із взаємодією, що приводить до переходів між електронними станами ДРС.

Таким чином, у роботі показано, як вплив зовнішнього змінного поля (у нашому випадку – періодичного) на зв'язок між електронними та коливальними ступенями свободи динамічної системи може впливати на еволюцію в часі кінетичного процесу у відкритій динамічній системі.

*Автори висловлюють подяку за підтримку НАН України (проєкт 0121U109816) та Фонду Саймонса (США).*

1. N.N. Bogoliubov. *Lectures on Quantum Statistics, Vol. 2* (Gordon and Breach, 1970).
2. A.I. Akhiezer, S.V. Peletminsky. *Methods of Statistical Physics* (Pergamon Press, 1981).
3. K. Linderberg, B.J. West. *The Non-Equilibrium Statistical Mechanics of Open and Closed Systems* (VCH Publisher, 1990).
4. E.G. Petrov, V.I. Teslenko. Kinetic equations for quantum dynamic system interacting with thermal bath and stochastic field. *Theor. Math. Phys.* **84**, 986 (1991).
5. E.G. Petrov. Averaged master equation for a quantum system coupled to a heat bath with fluctuated energy levels. *Phys. Rev. E* **57**, 94 (1998).
6. H.P. Breuer, F. Petruccioni. *The Theory of Open Quantum Systems* (Oxford University Press, 2002).
7. A. Rivas, S. Huelga. *Open Quantum Systems* (Springer, 2012).
8. R. Zwanzig. *Nonequilibrium Quantum Mechanics* (Oxford University Press, 2001).
9. K. Blum. *Density Matrix Theory and Applications, 3rd ediion* (Springer-Verlag, 2012).
10. Y. Tanimura. Numerically "exact" approach to open quantum dynamics: the hierarchical equations of motions (HEOM). *J. Chem. Phys.* **153**, 020901 (2020).
11. D. Manzano. A short introduction to the Lindblad master equatin. *AIP Advances* **10**, 025106 (2020).
12. A.J. Legget, S. Chakravarty, A. Dorsey, M.P.A. Fisher, A. Garg, W. Zweger. Dynamics of the Dissipative Two-state System. *Rev. Mod. Phys.* **59**, 1 (1987).
13. U. Weiss. *Quantum Dissipative Systems* (World Scientific, 1999).
14. E.G. Petrov, I.A. Goychuk, V. May. Effective transfer rates for a dissipative two-level system driven by regular and stochastic fields. *Phys. Rev. E* **54**, R4500 (1996).
15. I.A. Goychuk, E.G. Petrov, V. May. Control of the dynamics of a dissipative two-level system by a strong periodic field. *Chem. Phys. Lett.* **253**, 428 (1996).
16. I. Goychuk, P. Hänggi. Quantum dynamics in strong fluctuating fields. *Adv. Phys.* **54**, 525 (2005).
17. V.I. Teslenko, E.G. Petrov. Regularization of environment-induced transitions in nanoscopic systems. *Ukr. J. Phys.* **61**, 627 (2016).
18. L.N. Christophorov, V.I. Teslenko, E.G. Petrov. Features of kinetic and regulatory processes in biosystems. *Fiz. Nizk. Temp.* **47**, 273 (2021) [*Low Temp. Phys.* **47**, 250 (2021)].
19. E.G. Petrov, V. May, P. Hänggi. Spin-boson description of electron transmission through a molecular wire. *Chem. Phys.* **296**, 251 (2004).
20. M. Grifoni, P. Hänggi. Driven quantum tunneling. *Phys. Rep.* **304**, 229 (1998).
21. E.G. Petrov, V.I. Teslenko. Relaxation in the system of vibrational levels of a harmonic oscillator. *Theor. Math. Phys.* **38**, 87 (1979).
22. J. Casido-Pascual, M. Morillo, I. Goychuk, P. Hänggi. The role of different reorganization energies within the Zusman theory of electron transfer. *J. Chem. Phys.* **118**, 291 (2003).

Одержано 05.08.24.
Переклад на українську мову О. Войтенка

*E.G. Petrov, Ye.V. Shevchenko, V.O. Leonov, V.I. Teslenko*

KINETICS IN THE TWO-LEVEL SYSTEM WITH STRONG TIME-DEPENDENT COUPLING OF ITS STATES TO THE PHONON BATH: SPIN-BOSON DESCRIPTION

Using the methods of nonequilibrium statistical mechanics, the master equation for the density matrix of an open dissipative quantum system is obtained under conditions, when the coupling between the electronic states of the system and the nuclear displacements in it is controlled by the alternating field. A time-dependent polaron transformation is proposed, which made it possible to solve kinetic equations using an expansion in a parameter characterizing transitions between "phonon-dressed" electronic states of the system. As an example, a mechanism is shown that can control the kinetics in a two-level system by applying a periodic force field to electron-phonon coupling.

*Keywords*: quantum kinetics, two-level system, spin-boson model.