

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ВТОРИЧНЫХ ФОТОРЕАКЦИЙ

В.А. Морозов

*morozov@mail.ioc.ac.ru*

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского  
Российской академии наук, Москва*

Поступила 08.10.2019

Рассмотрены два подхода к моделированию динамики вторичных фотопревращений отдельных наночастиц. При одном из них в качестве модели используется четырехуровневая частица, первоначально возбужденная в состояние с наибольшим значением энергии, а при другом – модель из двух двухуровневых частиц, одна из которых первоначально возбуждена. При каждом из подходов на основе решений уравнения Шредингера для состояний общей (составной) системы из частиц и поля спонтанной флуоресценции получены выражения для заселенности 4-х состояний частиц как функции времени, которые и отражают динамику вторичной фотореакции. Установлены различия характера динамики реакций, описываемых двумя отмеченными подходами. Дано объяснение происхождения таких различий. Примеры установленных различий характера изучаемой динамики при использовании отмеченных подходов проиллюстрированы приведенными на рисунках изображениями зависимостей от времени заселенности состояний частиц, использованных в двух моделях.

*Ключевые слова: математическое моделирование, составные системы, динамика заселенности состояний наночастиц, вторичные фотореакции.*

УДК 535.14+535.37

DOI: 10.31145/2224-8412-2020-20-1-70-85

### **Введение**

Основой моделирования динамики вторичных фотопреобразований различных наночастиц является установление перераспределения во времени заселенности их состояний после окончания действия импульса облучения. При этом для составления достаточно полного представления о характере рассматриваемого фотопроцесса часто можно ограничиться учетом малого числа таких состояний. Так, при моделировании многих типов мономоле-

кулярных фотореакций в качестве простейшей модели молекулы используют четырехуровневую частицу, подразумевая, что разные уровни энергии этой частицы относятся к различным конформационным состояниям одной и той же молекулы. Результаты такого моделирования использованы для выявления механизма, например, структурной фотоизомеризации молекул (см. гл. 5 в [1]), для интерпретации экспериментальных данных изучения процессов релаксации возбужденных состояний различных полупроводниковых «квантовых точек», параметры которых подбирают для использования таких частиц в качестве различных перспективных оптоэлектронных устройств (см. например, в [2] и приведенную там литературу). Однако, при многих вторичных молекулярных фотореакциях происходит перераспределение энергии между состояниями двух отдельных фрагментов одной молекулы или между состояниями двух молекул: фотовозбужденной молекулы, которую называют «реагентом», и второй молекулы, которая рассматривается как «продукт» реакции. Представляется более последовательным проводить моделирование реакций такого типа на основе применения составной системы из двух различных модельных частиц, так что вместо модели четырехуровневой частицы использовать модельную систему из двух двухуровневых частиц (например, в молекулярной системе с парой «резонирующих изомерных состояний» – см. гл. 8 в [1]). Представляет интерес сопоставить такое моделирование с соответствующим моделированием при использовании четырехуровневой модели молекулы. Выполнение такого сопоставления явилось целью настоящей работы.

Отметим, что моделирование динамики заселенности состояний двух взаимодействующих между собой и с полем излучения двухуровневых частиц («атомов») в последнее время приобрело особое значение в виду большого интереса к изучению динамики заселенности состояний такой системы при рассмотрении атомов как представителей носителей информации («кубитов»). Результаты изучения этой динамики позволяют составить представления о возможности использования таких носителей информации при построении основ «квантовой информатики» и «квантовых вычислений» [3]. Особое внимание при этом уделяется изучению процесса декогеренции состояний кубитов, которая является помехой при использовании их как основы для проектирования квантовых компьютеров, а также такой характеристики состояний кубитов, как «квантовая перепутанность» их состояний, которая рассматривается как новый ресурс для развития отмеченных направлений деятельности. Широко освещаются результаты многочисленных работ, в которых моделируется динамика заселенности перепутанных состояний системы из одинаковых кубитов при спонтанной флуоресценции (см., например, [4]), системы из кубитов с различными значениями энергии возбужденных состояний, взаимодействующими с одной или двумя модами поля излучения (см.

[5] и приведенную там литературу). При этом рассматривались такие аспекты динамики, которые присущи, прежде всего, фотофизическим процессам. Но уже можно считать общепризнанным представление о том (как отмечено, например, в [6]), что перепутывание состояний квантовых систем необходимо принимать во внимание для достижения полного понимания эволюции состояний молекул и при химических фотореакциях.

При использовании системы из двух двухуровневой атомов применительно к моделированию фотохимических процессов в общем случае следует рассматривать взаимодействие различных атомов между собой и с естественным окружением, которое приводит к декогеренции и релаксации возбужденных состояний атомов и играет роль детектора их состояний в режиме счета фотонов флуоресценции [7]. Это будет учитываться при проведении намеченного моделирования, которое основано на использовании решений уравнения Шредингера для общей системы из атомов и поля излучения флуоресценции, сопутствующей «темной» стадии реакции спонтанной флуоресценции, так же как и для общей системы из четырехуровневой молекулы и поля излучения флуоресценции. Отметим, что при изучении перепутывания состояний кубитов обычно используют оптические уравнения Блоха, которые редуцированы по состояниям поля излучения.

Решение поставленной задачи сопоставления моделирования динамики вторичной фотореакции при использовании модели из двух двухуровневых атомов и моделирования при использовании модели четырехуровневой молекулы проще начать с рассмотрения моделирования динамики заселенности состояний модели четырехуровневой молекулы. Оно приведено в следующей части работы.

### Четырехуровневая молекула

Гамильтониан рассматриваемой системы из четырехуровневой молекулы и поля излучения запишем в виде

$$H = H_{\text{mol}} + H_f + V + W,$$

где  $H_{\text{mol}}$  – гамильтониан свободной молекулы,  $H_f$  – гамильтониан поля излучения и поля оптических фононов в тепловом резервуаре окружения молекулы, (образуемым атомами фрагментов, прилегающих к молекуле или внутримолекулярными колебательными степеням свободы молекулы и рассматриваемым как совокупность гармонических осцилляторов – поле фононов по [8]);  $V$  – оператор энергии взаимодействия молекулы с полем поперечной компоненты поля излучения (или взаимодействия с полем фононов);  $W$  – оператор энергии динамического взаимодействия между состояниями молекулы и между состояниями атомов (см. ниже).

На рис. 1 схематически приведено относительное положение уровней энергии  $E_n$  ( $n = 1 \div 4$ ) собственных состояний молекулы (часть «а») и атомов (часть «б»). Уровни энергии отмечены отрезками горизонтальных линий. Места положения этих отрезков на оси ординат качественно отражают значения энергии соответствующих состояний молекулы. Для простоты взяты равные значения разности  $E_4 - E_3$  и  $E_2 - E_1$ . Будем полагать, что состояния 1 и 4 относятся к одной конфигурации молекулы, а состояния 2 и 3 – к другой, так что, например, состояния 1 и 4 относятся к одной изомерной форме молекулы, а состояния 2 и 3 – к другой ее изомерной форме. Тонкими линиями со стрелками обозначены учитываемые радиационные переходы при излучении фотонов спонтанной флуоресценции, а круговыми кривыми – нерадиационные переходы между возбужденными состояниями, обусловленные взаимодействием между состояниями 3 и 4 (типа диполь-дипольного взаимодействия атомов с учетом продольных компонент электромагнитного поля – см., например, в [9], или подобного вида взаимодействия – см. в [1]). Заметим также, что состояния принятой модели молекулы могут рассматриваться как состояния такой электрон-дырочной пары одиночной полупроводниковой квантовой точки, возбужденные электрон-фононные состояния которой связаны взаимодействиями, приводящими к процессам нерадиационного переноса энергии между ними (как в модели, принятой в [10] и многих других работах, список которых приведен в этой работе).

Рядом с каждой линией со стрелкой, направленной вниз, приведена буква, обозначающая «сорт» соответствующего фотона спонтанной флуоресценции, возникающего при переходе молекулы или атома между состояниями, соединенными этой стрелкой. Например, буква  $\sigma$  означает сорт фотона излучения при переходе частицы из состояния 4 в состояние 1,  $\eta$  – фотона излучения с переходом частицы из состояния 3 в состояние 2. Учитываются радиационные распады состояний 4 и 3 с переходами частицы в состояния, соответственно 1 и 2, и нерадиационные обратимые переходы между «резонирующими» состояниями 4 и 3 («темновая» стадия вторичной фотореакции). Предполагается, что константы, характеризующие радиационную ширину уровней энергии состояний 3 и 4 достаточно малы по сравнению с частотами радиационных переходов молекулы или атома из этих состояний, так что можно пренебрегать перекрытием соответствующих спектральных линий с частотами  $\omega_{32} = \hbar^{-1}(E_3 - E_2)$ ,  $\omega_{41} = \hbar^{-1}(E_4 - E_1)$ , относящимися к собственным  $\nu$  – и  $\sigma$  – модам поля флуоресценции.

Рассмотрим динамику заселенности состояний молекулы от того момента времени, когда короткий импульс света с несущей частотой, равной частоте  $\omega_{41}$  возбудил молекулу в состояние 4 и перестал взаимодействовать с ней. В отношении условий возбуждения одного из состояний реальной многоатомной молекулы см., например, в [11].

Учитываемые 4 типа собственных состояний общей системы из молекулы и поля излучения (в гильбертовом пространстве 4-х состояний молекулы с соответствующими состояниями поля излучения) обозначим индексами  $40, 30, 1\sigma, 2\nu$ . Состояние  $|40\rangle$  ( $|30\rangle$ ) означает, что молекула находится в состоянии 4 (3), а поле излучения не содержит фотонов (и фононов);  $|1\sigma\rangle$  – молекула в состоянии 1, а поле содержит фотон  $\sigma$ ;  $|2\nu\rangle$  – молекула в состоянии 2, поле содержит фотон  $\nu$ . Эти состояния будем использовать в качестве ортонормированного базиса («вычислительный базис») для составления общего вида состояния общей системы из молекулы и фотонов рассматриваемой спонтанной флуоресценции.

Моделирование динамики заселенности состояний общей системы из молекулы и поля излучения основано на использовании решений уравнения Шредингера для амплитуд вероятности заселенности приведенных выше базисных состояний. Это уравнение в представлении взаимодействия запишем в виде уравнения для амплитуды вероятности  $b_n(t)$  заселенности собственного состояния  $n$  общей системы:

$$i\hbar\dot{b}_n(t) = \sum_m (V + W)_{nm} b_m(t) \cdot \exp[i(E_n - E_m)t/\hbar] + i\hbar\delta_{ni}\delta(t),$$

где  $i, n, m$  – индексы приведенных выше базисных состояний общей системы с энергией, соответственно,  $E_i, E_n, E_m$ ;  $i$  – начальное собственное состояние системы ( $|40\rangle$ );  $\omega_{nm} = \hbar^{-1}(E_n - E_m)$ ;  $\delta_{ki}$  – символ Кронекера,  $\delta_{ni} = 0$  при  $n \neq i$  и  $\delta_{ni} = 1$  при  $n = i$ ;  $t$  – время;  $\delta(t)$  – функция Дирака;  $V$  – оператор энергии взаимодействия между частицей и полем излучения;  $V = -(\mathbf{e}\mathbf{d})$ , где  $\mathbf{e}(t)$  – напряжённость электрического поля,  $\mathbf{d}$  – оператор дипольного момента частицы,  $W$  – оператор взаимодействия между состояниями молекулы, приводящего к нерадиационным переходам.

Для объёма  $L^3$  пространства, в котором находится молекула и рассматриваемое поле излучения, и реального значения матричного элемента оператора дипольного момента частицы при введенных обозначениях имеем, например, для матричного элемента оператора  $V$  по состояниям  $1\sigma$  и  $40$  такое выражение:  $V_{1\sigma}^{40} = iL^{-3/2} \sqrt{2\pi \cdot \hbar \omega_\sigma} \cdot (d_\sigma)_{14}$ ;  $d_{14}$  – матричный элемент оператора  $d$  по состояниям молекулы 1 и 4,  $\omega_\sigma$  – частота фотона  $\sigma$ , аналогично используется обозначение  $\omega_\nu$  – частота фотона  $\nu$ . Будем полагать, что матричные элементы оператора  $W$  отличны от нуля только для нерадиационных переходов между состояниями 3 и 4. Для этих матричных элементов используется обозначение  $W_{43} = W_{34}^* \equiv \hbar w > 0$ .

При использовании Фурье-представления

$$b_n(t) = i(2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} G_n(E) \cdot \exp[i(E_n - E)t/\hbar] dE,$$

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

$$(E - E_n) \cdot G_n(E) = \sum_m (V + W)_{nm} G_m(E) + \delta_{n0},$$

где  $\delta_{n0}$  – символ Кронекера, «0» означает символ начального состояния составной системы.

При рассматриваемом спонтанном распаде молекулы из состояния 4 ( $\delta_{40} = 1$ ) эта система уравнений имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} (E - E_{40}) \cdot G_{40}(E) &= W_{40}^{30} G_{30}(E) + \sum_{\sigma} V_{40}^{1\sigma} G_{1\sigma} + 1, \\ (E - E_{30}) \cdot G_{30}(E) &= W_{30}^{40} G_{40}(E) + \sum_{\nu} V_{30}^{2\nu} G_{2\nu}, \\ (E - E_{1\sigma}) \cdot G_{1\sigma}(E) &= V_{1\sigma}^{40} G_{40}(E), \\ (E - E_{2\nu}) \cdot G_{2\nu}(E) &= V_{2\nu}^{30} G_{30}(E). \end{aligned} \quad (1)$$

Используем обычно вводимые (см. [12]) обозначения:

$$\gamma_4 = i\hbar^{-1} \sum_{\sigma} |V_{1\sigma}^{40}|^2 \zeta(E - E_{1\sigma}), \quad \gamma_3 = i\hbar^{-1} \sum_{\nu} |V_{2\nu}^{30}|^2 \zeta(E - E_{2\nu}),$$

где  $\zeta(E) = P/E - i\pi\delta(E)$ ,  $P/E$  – главное значение функции  $1/E$ ,  $\delta(E)$  – функция Дирака. В дальнейшем, как обычно, под выражениями  $\gamma_m$  подразумеваются реальные части приведенных выше определений этих величин, взятые при значениях энергии составной системы в состоянии  $m$ , а мнимые их части, отражающие радиационный сдвиг уровней 4 и 3 не учитываются (см. [12]), так что константы

$$\begin{aligned} \gamma_4 &= \pi\hbar^{-2} \sum_{\sigma} |V_{1\sigma}^{40}|^2 \delta(E_{40} - E_{1\sigma}) = 2\omega_{41}^3 d_{41}^2 / 3\hbar c^3, \\ \gamma_3 &= \pi\hbar^{-2} \sum_{\nu} |V_{2\nu}^{30}|^2 \delta(E_{30} - E_{2\nu}) = 2\omega_{32}^3 d_{32}^2 / 3\hbar c^3 \end{aligned}$$

характеризуют скорости радиационного распада состояния 4 и состояния 3 при излучении фотонов  $\sigma$  и  $\nu$  соответственно. Так как динамику состояния молекулы можно описывать подобным образом и том случае, когда она взаимодействует как с полем фотонов, так и с полем осцилляторов теплового термостата (фононов) (см. гл. 8 в [13]), то можно использовать одинаковые выражения для матричных элементов оператора взаимодействия электронной подсистемы молекулы с полем излучения и с полем фононов и полагать, что константы  $\gamma_3$  и  $\gamma_4$  учитывают как радиационный, так и нерадиационный распад возбужденных состояний молекулы.



Ограничимся в дальнейшем рассмотрением таких моделей молекулы и атомов, в которых  $\gamma_4 = \gamma_3 \equiv \gamma$ . С использованием таких обозначений решение системы уравнений (1) имеет вид:

$$G_{40}(E) = \frac{E - E_{30} + i\hbar\gamma}{(E - E_{40} + i\hbar\gamma)(E - E_{30} + i\hbar\gamma) - (\hbar w)^2},$$

$$G_{30}(E) = \frac{\hbar w}{E - E_{30} + i\hbar\gamma} G_{40}(E),$$

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

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

Введем следующие обозначения:  $E_{40} - E_{30} = 2\hbar\Delta$ ,  $\delta = \sqrt{w^2 + \Delta^2}$ .

С использованием этих обозначений знаменатель выражения  $G_{40}(E)$  при  $E = E_{30} + \hbar x$  представим в виде  $\hbar^2(x - x_1)(x - x_2)$ , где  $x_{1,2} = \Delta - i\gamma \pm \delta$ , и, переходя к обратным Фурье-представлениям приведенных выше выражений  $G_m(E)$ , получаем:

$$b_{40}(t) = \delta^{-1} [\delta \cos(\delta t) - i\Delta \sin(\delta t)] \exp[(i\Delta - \gamma)t],$$

$$b_{30}(t) = -i w \delta^{-1} \sin(\delta t) \exp[(-i\Delta - \gamma)t],$$

$$b_{2\nu}(t) = \frac{w V_{\nu 2}^{03}}{\hbar} \left\{ \frac{1}{(\bar{\omega}_\nu - \delta + i\gamma)(\bar{\omega}_\nu + \delta + i\gamma)} - \frac{\exp[(i\bar{\omega}_\nu - \gamma)t]}{2\delta} \left[ \frac{\exp(-i\delta t)}{\bar{\omega}_\nu - \delta + i\gamma} - \frac{\exp(i\delta t)}{\bar{\omega}_\nu + \delta + i\gamma} \right] \right\},$$

$$b_{1\sigma}(t) = \frac{V_{\sigma 1}^{04}}{\hbar} \left\{ \frac{\bar{\omega}_\sigma + \Delta + i\gamma}{(\bar{\omega}_\sigma - \delta + i\gamma)(\bar{\omega}_\sigma + \delta + i\gamma)} - \frac{\exp[(i\bar{\omega}_\sigma - \gamma)t]}{2\delta} \left[ \frac{(\Delta + \delta) \exp(-i\delta t)}{\bar{\omega}_\sigma - \delta + i\gamma} - \frac{(\Delta - \delta) \exp(i\delta t)}{\bar{\omega}_\sigma + \delta + i\gamma} \right] \right\},$$

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

Динамика заселенности резонирующих состояний 4 и 3 молекулы определяется выражениями:

$$|b_{40}(t)|^2 \equiv P_4(w, \gamma, \Delta, t) = (2\delta^2)^{-1} [2\Delta^2 + w^2 + w^2 \cos(2\delta t)] \exp(-2\gamma t),$$

$$|b_{30}(t)|^2 \equiv P_3(w, \gamma, \Delta, t) = (2\delta^2)^{-1} w^2 [1 - \cos(2\delta t)] \exp(-2\gamma t).$$

Для определения динамики заселенности состояний 1 и 2 молекулы в процессе спонтанной флуоресценции примем общие представления теории

преобразования света молекулой и квантовых измерений относительно характеристик состояний открытых систем [7]. Согласно этим представлениям непрерывное взаимодействие излучающей свет молекулы с естественным макроскопическим окружением приводит к потере когерентности в суперпозиции состояний составной системы («декогеренции») и при этом осуществляется реальная регистрация («измерение») состояния частицы при детектировании состояний поля излучения, приводящего к «уничтожению» соответствующего фотона. Такое измерение имеет селективный характер и позволяет определять вероятность парциальных эволюций состояния молекулы. С учетом этого, заселенности состояний молекулы определяем суммой вероятностей состояний составной системы по возможным состояниям тех фотонов, которые могут быть излучены молекулой в процессе ее «спектроскопического перехода» (по терминологии [14]) в рассматриваемое состояние и поглощены окружением («зарегистрированы»).

Руководствуясь этими положениями, для зависимости от времени заселенности состояния 2, в котором молекула оказывается в результате излучения  $\nu$  – компоненты рассматриваемой флуоресценции, получаем следующее выражение:

$$\sum_{\nu} |b_{2\nu}(t)|^2 \equiv P_2(w, \gamma, \Delta, t) = \gamma w^2 \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2\gamma(\delta^2 + \gamma^2)} - \frac{\exp(-2\gamma t)}{2\gamma\delta^2} - \\ + \frac{\exp(-2\gamma t)[\gamma \cos(2\delta t) - \delta \sin(2\delta t)]}{2\delta^2(\gamma^2 + \delta^2)} \end{array} \right\}.$$

При этом

$$\sum_{\sigma} |b_{1\sigma}(t)|^2 \equiv P_1(t) = 1 - P_2(t) - P_3(t) - P_4(t).$$

При вычислении этих значений заселенности состояний молекулы использовался обычный переход от суммирования по параметрам фотонов  $\nu$  и  $\sigma$  к интегрированию по значениям их частоты и направлениям распространения с учетом двух состояний поляризации, и то обстоятельство, что матричные элементы операторов  $V$  и  $W$  можно считать медленно меняющимися функциями  $E$  в области тех значений, которые захватывают максимум резонансного знаменателя выражений  $G_n(E)$ , и выносить их из под знака интеграла при том значении переменной интегрирования, которое соответствует этому максимуму. Полученные выражения при  $\Delta = 0$  совпадают с соответствующими выражениями в работе [15].

Для скоростей изменения заселенности состояний молекулы получаем следующие выражения:



$$\dot{P}_4(t) = -2\gamma P_4(t) - \delta^{-1} w^2 \exp(-2\gamma t) \sin(2\delta t),$$

$$\dot{P}_3(t) = -2\gamma P_3(t) + \delta^{-1} w^2 \exp(-2\gamma t) \sin(2\delta t),$$

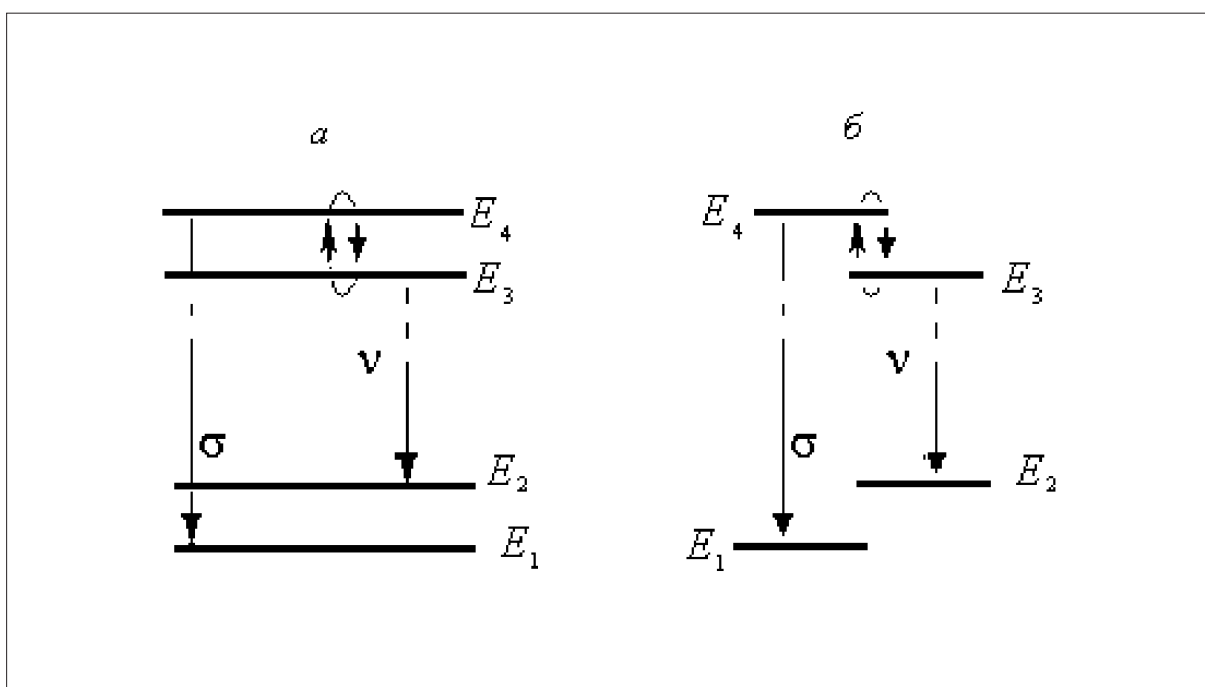
$$\dot{P}_2(t) = 2\gamma P_3(t) \text{ и } \dot{P}_1(t) = 2\gamma P_4(t).$$

а «эффективность  $R$  такой реакции» (вероятность перехода молекулы из состояния 4 в состояние 2) можно характеризовать величиной:

$$R(w, \gamma, \Delta) \equiv P_2(w, \gamma, \Delta, \infty) = \frac{w^2}{2(w^2 + \Delta^2 + \gamma^2)}.$$

### Система из двух атомов

При рассмотрении фотореакции на основе использования модели из двух двухуровневых атомов, в качестве модели реагента возьмем атом «А» (или «первый» атом), значения энергии собственных состояний которого соответствуют значениям энергии состояний 1 и 4 рассмотренной молекулы, а в качестве модели продукта – атом «В» (или «второй» атом), значения энергии собственных состояний которого соответствуют значениям энергии состояний 2 и 3 рассмотренной молекулы. Атомы связаны динамическим взаимодействием, аналогичным взаимодействию возбужденных состояний молекулы (часть «б» Рис. 1.)



Схемы относительного положения уровней энергии четырехуровневой модели молекулы и модели из двух двухуровневых атомов с указанием учитываемых переходов между ними.

Гамильтониан общей системы из атомов и поля излучения:

$$H = {}_1H + {}_2H + W + {}_1H_f + {}_2H_f + {}_1V + {}_2V ,$$

где  ${}_1H$  ( ${}_2H$ ) – гамильтониан первого (второго) атома,  $W$  – оператор энергии динамического взаимодействия между атомами,  ${}_1H_f$  ( ${}_2H_f$ ) – гамильтониан  $\sigma$ – ( $\nu$ –) мод поля флуоресценции;  ${}_1V$  ( ${}_2V$ ) оператор энергии взаимодействия между первым (вторым) атомом и полем излучения (или полем фононов).

Вектор состояния общей системы представим в виде тензорного произведения состояний каждого из атома и соответствующего поля флуоресценции:

$$|\Psi^{AB}(x_1, x_2, t) \Psi_f\rangle = |\Psi^B(x_2, t) \Psi_{f1}\rangle \otimes |\Psi^A(x_1, t) \Psi_{f2}\rangle$$

где  $x_1$  совокупность координат, описывающих пространственное положение первого атома, а  $x_2$  – второго атома;

Соответственно, базисные состояния для описания общей системы из двух атомов и поля излучения также представляют собой тензорное произведение базисных состояний атома и соответствующего поля излучения. При этом, для описания динамики заселенности состояний общей системы при спонтанной флуоресценции из первоначально возбужденного одного из атомов, можно ограничиться использованием ортонормированного базиса пространства состояний двухатомной системы и поля излучения, состоящего из четырех следующих состояний этой общей системы.

Будем обозначать каждое из этих базисных состояний четырьмя индексами, первые два из которых характеризуют состояние первого атома и состояние поля соответствующей  $\sigma$ – флуоресценции, а вторые – состояние второго атома и состояние поля соответствующей  $\nu$ – флуоресценции. Для сравнения с проведенным рассмотрением динамики реакции при использовании четырехуровневой модели молекулы, сохраним соответствующую нумерацию, так что начальное состояние  $|4020\rangle$  общей системы – это состояние двухатомной системы и поля излучения, в котором первый атом находится в возбужденном состоянии с собственной энергией  $E_4$ , поле флуоресценции в состоянии 0, а второй атом – в основном состоянии с собственной энергией  $E_2$  и поле флуоресценции в состоянии 0. Следующие три базисных состояния общей системы:  $|1030\rangle$ ,  $|102\nu\rangle$  и  $|1\sigma20\rangle$ . Соответственно, каждое из значений собственной энергии общей системы и амплитуды этих состояний будем помечать совокупностью четырех индексов:  $E_{4020}$ ,  $b_{4020}(t)$  и т.п. При использовании такого вычислительного базиса получаем следующую систему

уравнений для коэффициентов фурье-представления амплитуд заселенности состояний общей системы из двух атомов и полей флуоресценции:

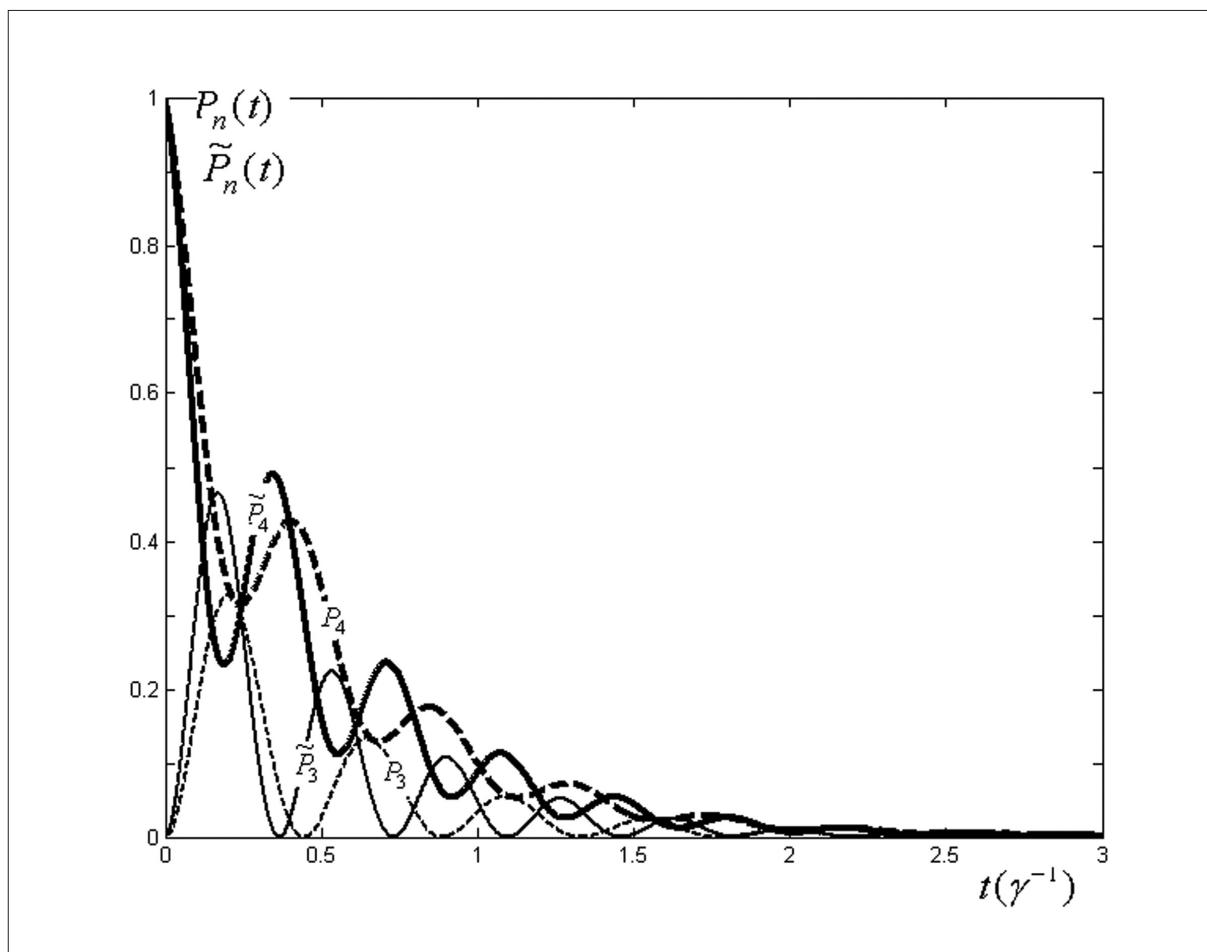
$$\begin{aligned}
 (E - E_{4020}) \cdot G_{4020}(E) &= W_{4020}^{1030} G_{1030}(E) + \sum_{\sigma} {}_1V_{40}^{1\sigma} G_{1\sigma 20} + 1, \\
 (E - E_{1030}) \cdot G_{1030}(E) &= W_{1030}^{4020} G_{4020}(E) + \sum_{\nu} {}_2V_{30}^{2\nu} G_{102\nu}, \\
 (E - E_{1\sigma 20}) \cdot G_{1\sigma 20}(E) &= {}_1V_{1\sigma}^{40} G_{4020}(E), \\
 (E - E_{102\nu}) \cdot G_{102\nu}(E) &= {}_2V_{2\nu}^{30} G_{1030}(E).
 \end{aligned} \tag{2}$$

Если вместо использованного при решении системы (1) обозначения  $E_{40} - E_{30} = 2\hbar\Delta$  использовать обозначение  $E_{4020} - E_{1030} = 2\hbar\Delta + (E_2 - E_1) \equiv 2\hbar\tilde{\Delta}$ , то решения системы уравнений (2) имеют такой же вид, как решения системы уравнений (1), в которых  $w$  заменено на  $\tilde{w} \equiv \hbar^{-1}W_{4020}^{1030} = \hbar^{-1}W_{1030}^{4020}$ ,  $V_{2\nu}^{30}$  заменено на  ${}_2V_{2\nu}^{30}$ ,  $V_{1\sigma}^{40}$  заменено на  ${}_1V_{1\sigma}^{40}$ ,  $\gamma_4 = \gamma_3 = \gamma$  — на  $\tilde{\gamma} = \pi\hbar^{-2} \sum_{\sigma} |{}_1V_{1\sigma}^{40}|^2 \delta(E_{40} - E_{1\sigma}) = \pi\hbar^{-2} \sum_{\nu} |{}_2V_{2\nu}^{30}|^2 \delta(E_{30} - E_{2\nu})$ ,  $E_{40}$  — на  $E_{4020} = E_{40} + E_{20}$ ,  $E_{30}$  — на  $E_{1030} = E_{10} + E_{30}$ ,  $E_{1\sigma}$  — на  $E_{1\sigma 20} = E_{1\sigma} + E_{20}$ ,  $E_{2\nu}$  — на  $E_{102\nu} = E_{10} + E_{2\nu}$ . С учетом этого, вместо  $b_n(w, \gamma, \Delta, t)$ ,  $P_n(w, \gamma, \Delta, t)$  для четырехуровневой молекулы и поля излучения (где  $n \div 40, 30, 1\sigma, 2\nu$ ), для системы из двух двухуровневых атомов и поля излучения будем иметь соответствующие выражения  $\tilde{b}_n(\tilde{w}, \tilde{\gamma}, \tilde{\Delta}, t)$  и  $\tilde{P}_n(\tilde{w}, \tilde{\gamma}, \tilde{\Delta}, t)$ , где  $n \div 4020, 1030, 1\sigma 20, 102\nu$ .

Таким образом, результаты моделирования динамики рассматриваемых фотореакций одинаковы при применении двух использованных подходов при равенстве параметров  $\tilde{w}$ ,  $\tilde{\gamma}$ ,  $\tilde{\Delta}$  параметрам  $w$ ,  $\gamma$ ,  $\Delta$ . Отличие величины  $\tilde{w}$  от величины  $w$ ,  $\tilde{\gamma}$  от  $\gamma$  и  $\tilde{\Delta}$  от  $\Delta$  обуславливает разницу между зависимостями  $P_n(w, \gamma, \Delta, t)$  и  $\tilde{P}_n(\tilde{w}, \tilde{\gamma}, \tilde{\Delta}, t)$ , и разницу между эффективностью реакции  $R(w, \gamma, \Delta)$  и  $\tilde{R}(\tilde{w}, \tilde{\gamma}, \tilde{\Delta})$ . Эти различия и отражают отличие результатов моделирования динамики рассматриваемой фотореакции при использовании в качестве модели молекулы четырехуровневую частицу от результатов моделирования этой фотореакции при использовании модели из двух двухуровневых частиц. Представляет интерес определить характер изменения отмеченных полученных зависимостей характеристик динамики фотореакции в зависимости от изменения величин  $\tilde{w}$ ,  $\tilde{\gamma}$  по сравнению с  $w$ ,  $\gamma$ , которое определяется строением рассматриваемых конкретных молекулярных систем и от изменения величин  $\tilde{\Delta}$  и  $\Delta$ , которое обусловлено разной формой записи разности уровней энергии между состояниями частиц в рассмотренных моделях и проявляется при невырожденных уровнях  $E_2$  и  $E_1$ . Достаточно полное представление относительно проявления характерных случаев таких изменений динамики фотореакции можно составить на основе рассмотрения приведенных ниже двух примеров.

## Сравнение результатов применения двух подходов

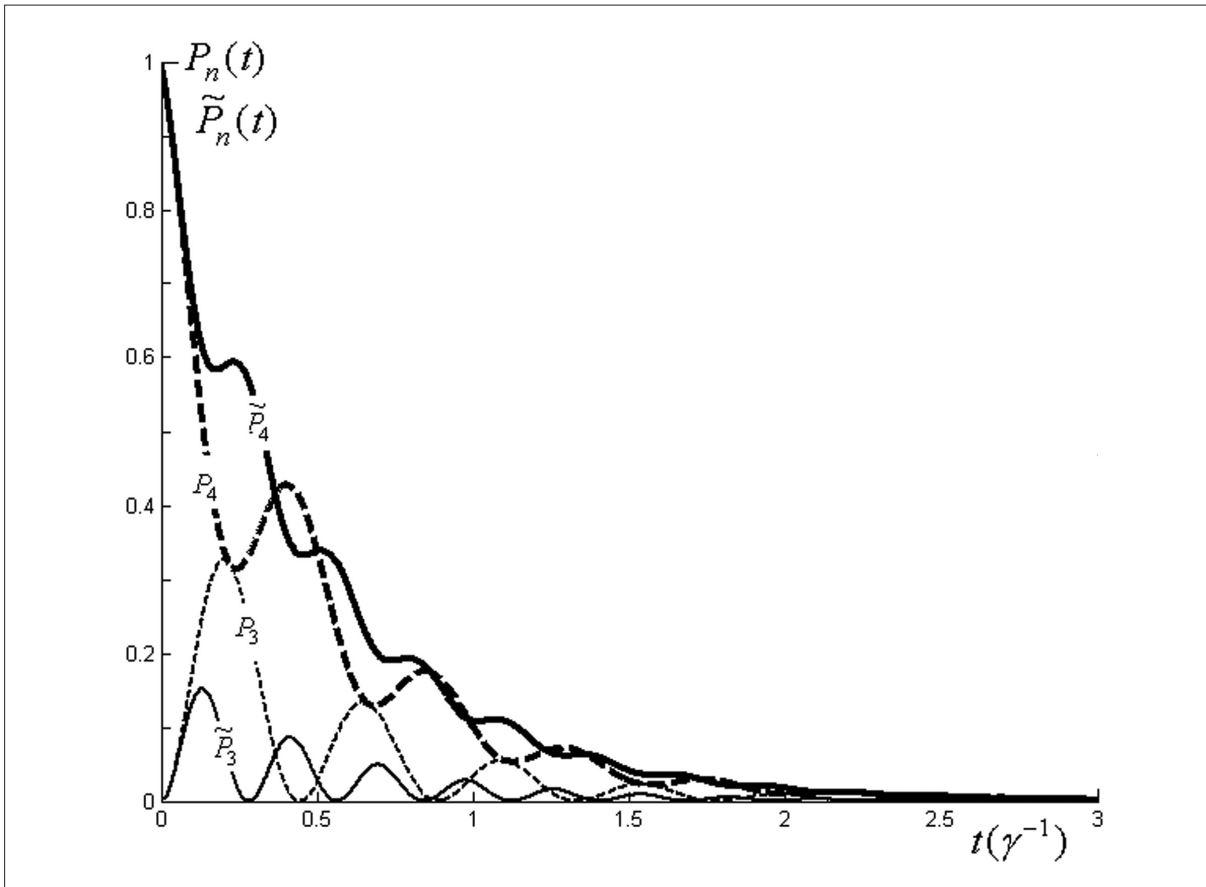
Иллюстрацию отличия результатов моделирования динамики фотореакции, которое обусловлено отличием величины  $\tilde{w}$  от величины  $w$ , демонстрирует Рис. 2. На этом рисунке по оси абсцисс отложено время в единицах  $(\gamma)^{-1}$ , а по оси ординат отложены значения заселенности возбужденных состояний молекулы  $P_n$  при  $n = 40$  и при  $n = 30$ , и состояний заселенности возбужденных состояний атомов  $\tilde{P}_n$  при  $n = 4020$  и при  $n = 1030$ . Сплошными кривыми изображены функции  $\tilde{P}_n(t)$ , а штриховыми кривыми – функции  $P_n(t)$ . Утолщенные кривые изображают зависимости  $P_4(t)$  и  $\tilde{P}_4(t)$ , а тонкие – зависимости  $P_3(t)$  и  $\tilde{P}_3(t)$ . Для краткости, на этом рисунке у кривых, помеченных буквами  $P_n$  или  $\tilde{P}_n$ , приведен только один индекс 4 или 3 вместо полного набора чисел 40 или 30 и, соответственно, 4020 или 1030. Зависимости  $P_n(t)$  соответствуют значениям  $w = 5\gamma$  и  $\Delta = 5\gamma$ , зависимости  $\tilde{P}_n(t)$  – значениям  $\tilde{w} = 7\gamma$  и  $\tilde{\Delta} = 5\gamma = \Delta$ .



Сравнение динамики заселенности возбужденных состояний четырехуровневой молекулы с вырожденными уровнями основного и первого возбужденного состояния и двух двухуровневых атомов при различных значениях константы взаимодействия их возбужденных состояний (пояснения в тексте).

Как видно из этого рисунка, при увеличении значения  $\tilde{w}$  по сравнению со значением  $w$  характер зависимостей  $\tilde{P}_n(t)$  существенно отличается от характера зависимостей  $P_n(t)$ . Так, функции  $\tilde{P}_n(t)$  осциллируют быстрее соответствующих функций  $P_n(t)$  и их осцилляции выражены более четко; значительно различаются моменты времени, при которых  $\tilde{P}_4(t) = \tilde{P}_3(t)$ , от моментов времени, при которых  $P_4(t) = P_3(t)$ ; эффективность реакции увеличивается:  $R(w = 5\gamma, \Delta = 5\gamma, \gamma) \cong 0.25$ , а  $\tilde{R}(\tilde{w} = 7\gamma, \tilde{\Delta} = 5\gamma, \tilde{\gamma} = \gamma) \cong 0.33$ .

Отметим, что Рис. 2 иллюстрирует отличие вида динамики вторичной фотореакции четырехуровневой молекулы и двухуровневой двухатомной системы, характеризующихся значениями  $E_4 - E_3 = 2\Delta$ ,  $E_2 - E_1 = 0$ , т.е. при вырождении основного и первого возбужденного состояния четырехуровневой системы, при котором  $\tilde{\Delta} = \Delta$  и одинаковые значения энергии основных состояний атомов. Заметим, что при снятии этого вырождения рассматриваемая динамика заселенности состояний четырехуровневой частицы не меняется, тогда как динамика заселенности соответствующих состояний двухатомной системы меняется, независимо от соотношения значений параметров частиц  $\tilde{w}$  и  $w$ , как это видно из сравнения полученных выражений  $P_n(w, \gamma, \Delta, t)$  и  $\tilde{P}_n(\tilde{w}, \tilde{\gamma}, \tilde{\Delta}, t)$  при  $\tilde{\Delta} = \Delta$  и  $\tilde{w} = w$ .



Сравнение динамики заселенности возбужденных состояний четырехуровневой молекулы и состояний двух двухуровневых атомов при вырожденных и при невырожденных уровнях

основного и первого возбужденного состояния четырехуровневой молекулы (пояснения в тексте).

На Рис. 3 изображены функции  $P_n(w, \gamma, \Delta, t)$  и  $\tilde{P}_n(\tilde{w}, \tilde{\gamma}, \tilde{\Delta}, t)$ , отражающие различие вида динамики вторичной фотореакции вырожденной и невырожденной четырехуровневой частицы от динамики соответствующей двухуровневой двухатомной системы, характеризующихся значениями  $E_4 - E_3 = 2\Delta$ ,  $E_2 - E_1 = 2\Delta$ , т.е.  $\tilde{\Delta} = 2\Delta$ . Рассмотрен случай  $w = 5\gamma$  и  $\Delta = 5\gamma$ . Все обозначения на этом рисунке совпадают с обозначениями на Рис. 2, кроме зависимости  $\tilde{P}_n(t)$ , которая соответствует значениям  $\tilde{w} = 5\gamma = w$ ,  $\tilde{\Delta} = 2\Delta = 10\gamma$ ,  $\tilde{\gamma} = \gamma$ , тогда как на Рис. 2 она соответствует значениям  $\tilde{w} = 7\gamma$ ,  $\tilde{\Delta} = 5\gamma = \Delta$ ,  $\tilde{\gamma} = \gamma$ .

Как видно из сравнения разных кривых, приведенных на Рис. 3, между собой и с соответствующими кривыми, приведенными на Рис. 2, вследствие снятия вырождения основного и первого уровней четырехуровневой частицы, которое отражается неравенством  $\tilde{\Delta} > \Delta$ , функции  $\tilde{P}_n(t)$  осциллируют быстрее соответствующих функций  $P_n(t)$  – так же, как и вследствие увеличения параметра  $w$  (см. Рис. 2.) – однако их осцилляции значительно меньше выражены; значительно различаются моменты времени, при которых  $\tilde{P}_4(t) = \tilde{P}_3(t)$ , от моментов времени, при которых  $P_4(t) = P_3(t)$ ; эффективность реакции уменьшается:  $R(w = 5\gamma, \Delta = 5\gamma, \gamma) \cong 0.25$ , а  $\tilde{R}(\tilde{w} = 5\gamma, \tilde{\Delta} = 10\gamma, \tilde{\gamma} = \gamma) \cong 0.1$ .

### Заключение

Полученные выражения для зависимости от времени заселенности состояний частиц при рассмотренных вторичных фотопревращениях отражают существенные различия характера динамики этих превращений, описываемой двумя соответственно применявшимися подходами. В случае вырождения двух нижайших уровней частиц эти различия обусловлены различием констант, характеризующих взаимодействие между двумя возбужденными состояниями частиц и их спонтанный распад, а в общем случае невырожденных отмеченных уровней различия характера динамики имеют место независимо от отмеченного различия констант. Различие характеров динамики реакции четырехуровневой частицы и двух двухуровневых частиц отражает различие в описании механизма рассматриваемых фотопревращений наночастиц. Соответствующую разницу характера динамики этих фотопревращений следует иметь ввиду при интерпретации экспериментальных данных изучения динамики фотопревращений наночастиц и определения их структурных параметров.



## Список литературы

1. Грибов Л.А., Баранов В.И. Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. М.: КомКнига, 2006. 474.
2. Федоров А.В., Рухленко И.Д., Баранов А.В., Кручинин С.Ю. Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек. СПб: «Наука», 2011. 188.
3. Нильсен М., Чанг И. Квантовые вычисления и квантовая информация. М.: «МИР», 2006. 822.
4. Ficek Z., Tanas R. Delayed sudden birth of entanglement. // Phys. Rev. 2008. V. A77. P. 054301.
5. Bashkirov E.K. Entanglement between two dipole-coupled qubits interacting with two independent slightly detuned cavity modes. // Internal. J. Of Theor. Physics. 2019. V. 58. P. 2346.
6. Аракелов К.С., Ожигов Ю.И. Моделирование динамики запутанных Квантовых состояний. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 15. Вычисл. матем. и киберн. 2008. №4. С. 34.
7. Менский М.Б. Квантовые измерения и декогеренция. Модели и феноменология. М.: «ФИЗМАТЛИТ», 2001. 232.
8. Weiss U. Quantum Dissipative Systems. World Scientific, Singapore. 2012. 448.
9. Ficek Z. Swain S. Quantum Interference and Coherence: Theory and Experiments. Springer, New York. 2005. 418.
10. Леонов М.Ю., Турков В.К., Рухленко И.Д., Федоров Ф.В. Кинетика термализованной люминесценции одиночной квантовой точки при комнатной температуре. // Оптика и спектр. 2012. Т. 113. С. 288, С. 295.
11. Медведев Э.С. Неэкспоненциальное затухание флуоресценции многоатомных молекул. // Успехи физ. наук. 1991. Т. 161. С. 31.
12. Гайтлер В. Квантовая теория излучения. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. 491.
13. Скалли М.О., Зубайри М.С. Квантовая оптика. М.: «ФИЗМАТЛИТ», 2003. 504.
14. Макомбер Дж. Д. Динамика спектроскопических переходов. М.: МИР, 1979. 347.
15. Морозов В.А. Моделирование квантовых биений заселенности состояний молекулы. // Хим. физика. 2017. Т. 36. №5. С. 3.

## MODELING THE DYNAMICS OF SECONDARY PHOTOREACTIONS

V. A. Morozov

*morozov@mail.ioc.ac.ru*

*Institute of organic chemistry N. D. Zelinsky  
Russian Academy of Sciences, Moscow*

Received 08.10.2019

Two approaches to modeling the dynamics of secondary phototransformations of individual nanoparticles are considered. In one of them, a four-level particle initially excited to the state with the highest energy value is used as a model, and in the other – a model of two two-level particles, one of which is initially excited. For each of the approaches, based on solutions of the Schrödinger equation for the states of the common (composite) system of particles and the spontaneous fluorescence field expressions for the population of 4 particle states of particles as a function of time are obtained, which reflect the dynamics of secondary photoreaction. The differences in the characteristics of reactions dynamics described by the two approaches are established. An explanation of the origin of such differences is given. Examples of the established differences of these characteristics are illustrated by the images the dependences on the time of the population of the states of the particles used in the two models.

Key words: mathematical modeling, composite system, the dynamics of the populations of the states of the nanoparticles, the secondary photoreaction.