

# РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ДЛИННЫХ ОДНОМЕРНЫХ ЦЕПОЧКАХ: ПЕРЕХОД ОТ РЕГУЛЯРНОЙ КВАНТОВОЙ ДИНАМИКИ К СТОХАСТИЧЕСКОЙ

*В. А. Бендерский<sup>a\*</sup>, Е. И. Кац<sup>b\*\*</sup>*

<sup>a</sup> *Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

<sup>b</sup> *Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау Российской академии наук  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 17 мая 2012 г.

Дано аналитическое решение квантовой динамической задачи для одномерной цепочки из  $2N + 1$  узлов ( $N \gg 1$ ) с взаимодействием ближайших соседей и примесным узлом в середине, отличающимся от узлов остальной цепочки энергией и константой связи. Начальное возбуждение примеси сопровождается распространением возбуждения по узлам цепочки и появлением эха Лошмидта (частичным восстановлением населенности примесного узла) в циклах возврата, период которых пропорционален  $N$ . Эхо состоит из основной (наиболее интенсивной) компоненты, модулированной затухающими осцилляциями. С ростом номера цикла и матричного элемента  $C$  взаимодействия примесного узла  $n = 0$  с узлами  $n = \pm 1$  ( $0 < C \leq 1$ , для остальных соседних узлов матричный элемент равен 1) интенсивность осцилляций увеличивается. Перемешивание компонент эха соседних циклов вызывает переход от регулярной эволюции к стохастической. В области регулярной эволюции волновой пакет распространяется по цепочке с почти постоянной групповой скоростью, охватывая периодически изменяющееся во времени число узлов. В стохастическом режиме возбуждение распределяется по близкому к  $2N$  числу узлов, населенности которых иррегулярно изменяются во времени. Модель качественно объясняет экспериментальные данные по баллистическому распространению колебательной энергии в линейных цепочках из  $\text{CN}_2$ -фрагментов и предсказывает возможность бездиссипативной передачи энергии между реакционными центрами, связанными такими цепочками.

DOI: 10.7868/S0044451013010005

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В традиционной теории безызлучательных переходов [1, 2] передача энергии рассматривается как необратимый процесс, характерный для систем с непрерывным спектром, а циклы возврата, присутствующие любой динамической системе с дискретным спектром, не учитываются. Вследствие отсутствия обратных переходов эволюция начального состояния (низшего возбужденного состояния одного из внутримолекулярных колебаний) ограничивается его экспоненциальным распадом. Однако современные экспериментальные исследования показали

[3–5], что эти представления не описывают фемтосекундную динамику больших молекул, в которых совокупность нормальных колебаний (внутримолекулярный резервуар) обладает дискретным спектром. Средние расстояния между соседними уровнями в этом спектре (порядка  $10 \text{ см}^{-1}$ ) соответствуют периодам циклов возврата порядка  $10^{-12}$  с, которые меньше типичных значений времен колебательной релаксации ( $\sim 10^{-11}$  с). При таком соотношении характеристических времен обратными переходами из резервуара в начальное состояние нельзя пренебрегать. Простейшая динамическая модель, в которой учитываются обратные переходы из резервуара в систему, была предложена Цванцигом [6] (см. также [1]). Подробное исследование динамики этой модели [7–10] показало, что в начальном цикле действительно происходит экспоненциальный распад

\*E-mail: bender@icp.ac.ru

\*\*E-mail: efim.i.kats@gmail.com

начального состояния, заканчивающийся распределением населенности по состояниям внутримолекулярного резервуара. Однако в последующих циклах переходы из резервуара частично восстанавливают населенность начального состояния, создавая эхо Лошмидта в каждом цикле. С ростом номера цикла структура эха становится все более сложной, так что при любой точности измерительного прибора существует такой номер цикла, начиная с которого измерения воспроизводят только огрубленные характеристики эволюции начального состояния. Результатом огрубления является нарушение взаимно однозначного соответствия между детерминированным спектром и долговременной стохастической динамикой. Чтобы установить, насколько универсальным является этот механизм перехода от регулярной динамики к стохастической, в настоящей работе рассмотрена модель цепочки с конечным числом одинаковых узлов и взаимодействием ближайших соседей, когда узел в середине цепочки заменен примесным. В отличие от модели Цванцига, в которой начальное состояние одинаково взаимодействует с бесконечным числом эквидистантных уровней резервуара, в модели цепочки спектр резервуара является зонным, а матричные элементы взаимодействия зависят от энергии. Эта модель интересна тем, что многие биологически важные молекулы и реакционные комплексы содержат длинные цепочки одинаковых связей. В их колебательном спектре наблюдаются последовательности Снайдера, описываемые соотношением [11, 12]

$$E_k = E_0 + 2J \cos(k\pi/(N+1)), \quad k = 1, \dots, N, \quad (1.1)$$

где  $E_0$  и  $J$  — некоторые константы. Последовательности (1.1) характерны для полимеров, биополимеров и мембран [12–18]. Многочисленные примеры иррегулярной колебательной динамики фотохромных молекул [19–22] позволяют установить характерные масштабы рассматриваемых процессов по времени эволюции ( $10^{-13}$ – $10^{-11}$  с), длине переноса (10–100 Å) и энергии (0.2–0.3 эВ). Распространение возбуждения по линейной молекуле, состоящей из  $\text{СН}_2$ -фрагментов было недавно продемонстрировано экспериментально [23–26]. Было найдено, что время распространения возбуждения пропорционально длине цепочки и для цепочки из 18–26 фрагментов происходит со скоростью приблизительно 2 пс на один фрагмент. Распространение возбуждения в обратном направлении после отражения от концов цепочки создает эхо (частичное восстановление населенности начального состояния). Эхо затухает с ростом числа прохождений, показывая, что распро-

странение возбуждения сопровождается приходом к равномерному распределению по всем узлам. Ранее задача о распространении теплового импульса по цепочке  $\text{СН}_2$ -фрагментов была рассмотрена в модели теплопроводности, в которой начальное состояние связано с непрерывным резервуаром колебаний узлов [27]. Эта модель описывает диффузионное распространение теплового импульса (теплопроводность) и не согласуется с механизмом баллистического распространения, следующим из эксперимента.

Рассматриваемая ниже динамическая задача отличается от классической задачи о колебаниях цепочки гармонически связанных узлов предположением, что каждый узел может находиться только в двух колебательных состояниях, основном и низшем возбужденном. Высшие возбужденные состояния узлов не учитываются. Такое приближение справедливо, когда энергия возбужденных состояний примеси и узлов цепочки много больше ширины зоны. Этому условию при  $N \rightarrow \infty$  соответствуют колебательные экситонные зоны в молекулярных кристаллах. Задача непосредственно связана с моделями переноса возбуждения в длинных линейных молекулах, в которых в каждом из  $N$  узлов находится фрагмент, обладающий нормальным колебанием с частотой  $E_0$ , а взаимодействие узлов приводит к расщеплению низшего возбужденного состояния этого нормального колебания в зону (1.1).

В настоящей статье дано аналитическое решение динамической задачи для цепочки с примесным узлом и взаимодействием ближайших соседей. Кратко результаты были представлены ранее в работе [28].

Работа имеет следующую структуру. В разд. 2 дано качественное описание модели и оценка параметров. В разд. 3 вековое уравнение для цепочки с примесным узлом в середине выведено с помощью определителей тридиагональных матриц. В разд. 4 базис собственных функций узлов преобразован в базис собственных функций примеси и полуцепочек, что позволило установить соответствие между моделью цепочки и моделью Цванцига. В разд. 5 дано решение уравнений движения Гейзенберга и найдено выражение для зависящей от времени населенности примесного узла. В разд. 6 введено представление парциальных амплитуд циклов возврата и установлена зависимость эволюции этих амплитуд от параметра связи. В разд. 7 рассмотрены распывание и восстановление волнового пакета при его распространении по узлам цепочки. В разд. 8 рассматриваются механизмы перемешивания в зависимости от параметра связи. В заключительном разделе обсуждаются полученные результаты.

## 2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Гамильтониан цепочки с примесным узлом имеет вид

$$H = EQ_0^\dagger Q_0 + E_0 \sum_{n \neq 0} Q_n^\dagger Q_n + \sum_{\pm} C \left( Q_0^\dagger Q_{\pm 1} + Q_0 Q_{\pm 1}^\dagger \right) + J \sum_{n \neq 0, -1} \left( Q_n^\dagger Q_{n+1} + Q_n Q_{n+1}^\dagger \right), \quad (2.1)$$

где  $Q_0^\dagger, Q_0$  — операторы рождения и уничтожения возбуждения на примесном узле  $n = 0$ ,  $Q_n^\dagger, Q_n$  — операторы рождения и уничтожения возбуждения на  $n$ -м узле в однородной цепочке,  $J$  — одинаковые матричные элементы взаимодействия соседних узлов в цепочке,  $C$  — матричный элемент взаимодействия примеси в узле  $n = 0$  с соседними узлами  $n = \pm 1$ ,  $E$  — энергия возбуждения примесного узла, а энергия  $E_0$  задает центр зоны в цепочке регулярных узлов.

Гамильтониан (2.1) принадлежит к типу гамильтонианов начального состояния (в данном случае — примесного узла), связанного с резервуаром (состояниями остальной цепочки). Задача о цепочке отличается от модели Цванцига тем, что спектр (1.1) не является эквидистантным, так что циклы возврата не имеют однозначно определенного периода. Матричные элементы взаимодействия примеси с  $k$ -м собственным состоянием невозмущенного резервуара пропорциональны амплитудам узлов, соседних с примесным, в функции  $k$ -го состояния:

$$C_k = \frac{C}{\sqrt{N+1}} \sin \frac{k\pi}{N+1}. \quad (2.2)$$

Несмотря на эти отличия, задача о цепочке тесно связана с задачей Цванцига. Если примесный уровень расположен в окрестности центра зоны, интервал между соседними уровнями, равный  $\Delta_0 \approx 2\pi J/(N+1)$ , приближенно определяет период цикла возврата, зависящий от длины цепочки:

$$T \approx \frac{N+1}{J}, \quad (2.3)$$

а матричный элемент (2.2) имеет приблизительно одинаковое значение для состояний, энергия которых близка к энергии примеси. Аналогом безразмерного параметра модели Цванцига — вероятности перехода из начального состояния во все состояния резервуара ( $\Gamma_Z = \pi C^2/\Delta_0^2$ ) — для цепочки является константа связи

$$\Gamma \approx \frac{(N+1)C^2}{4\pi J^2}. \quad (2.4)$$

Оба параметра (2.3) и (2.4) пропорциональны длине цепочки и зависят от соотношения матричных элементов  $C$  и  $J$ . Подчеркнем, что, помимо состояний в центре зоны, в эволюции участвуют состояния с увеличивающейся плотностью спектра, расположенные на краях зоны. Вклад этих состояний увеличивается с ростом константы связи (2.4). Если в модели Цванцига переход от регулярной динамики к стохастической обусловлен различиями в сдвигах уровней невозмущенного эквидистантного резервуара, то в цепочке возникает дополнительный механизм стохастизации, обусловленный вкладом состояний более плотного спектра на границах зоны. В модели Цванцига когерентные осцилляции населенности (между начальным состоянием и резонансным с ним состоянием резервуара) превращаются в экспоненциальный распад начального состояния при  $\Gamma_Z \approx 1$ . В модели Цванцига переход от регулярной динамики к стохастической происходит, когда номер цикла превышает критический,  $k \gg k_c^0 = \pi\Gamma_0$ . При том же механизме перемешивания в цепочке критический номер цикла должен расти пропорционально  $N$ , т. е. область регулярной динамики должна расширяться с увеличением длины цепочки. Однако неэквидистантность спектра, как показано в настоящей работе, создает другой механизм перемешивания, ограничивающий рост области регулярной эволюции.

Хотя исследованию спектра цепочки посвящено большое число работ (см. [29–33] и цитированную там литературу), решению динамической задачи уделялось мало внимания, поскольку считалось, что, в силу взаимно однозначного соответствия между спектром и эволюцией во времени, знание совокупности собственных значений энергии автоматически означает возможность построения решений динамической задачи. Однако это утверждение не учитывает появление перемешивания (т. е. динамического хаоса) в системах с плотным дискретным спектром. Приведенные выше оценки показывают, что условия перемешивания выполняются в экспериментально доступной области времен.

## 3. ВЕКОВОЕ УРАВНЕНИЕ: БАЗИС ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ УЗЛОВ

В цепочке из  $2N+1$  одинаковых узлов с номерами  $n = -N, \dots, 0, \dots, N$  узел  $n = 0$  заменен примесным. Энергию невзаимодействующих узлов примем за нуль энергии, а энергию их взаимодействия — за единицу шкалы. Тогда энергия примесного узла равна  $E$ , а энергия его взаимодействия с соседними уз-

лами  $n = \pm 1$  равна  $C$ . Совокупность разностных уравнений для амплитуд узлов определяет спектр собственных значений энергии  $\{\varepsilon\}$ :

$$\begin{aligned} Cb_{-1} + Cb_1 &= (\varepsilon - E)b_0, \\ b_{-2} + Cb_0 &= b_{-1}, \\ b_2 + Cb_0 &= b_1, \\ b_{n-1} + b_{n+1} &= \varepsilon b_n, \quad |n| \geq 2. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Уравнениям (3.1) соответствует  $(2N+1) \times (2N+1)$ -вековой определитель

$$M_{2N+1}(\varepsilon) = \begin{vmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \varepsilon & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & 1 & \varepsilon & C & 0 & 0 & \dots \\ \dots & 0 & C & E + \varepsilon & C & 0 & \dots \\ \dots & 0 & 0 & C & \varepsilon & 1 & \dots \\ \dots & 0 & 0 & 0 & 1 & \varepsilon & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}, \quad (3.2)$$

который можно разложить по строке, относящейся к примесному узлу. Тогда вековое уравнение можно представить в виде

$$M_{2N+1}(\varepsilon) = (\varepsilon + E)D_N^2(\varepsilon) - 2C^2D_N(\varepsilon)D_{N-1}(\varepsilon) = 0, \quad (3.3)$$

где  $N \times N$ -определители  $D_N$  тридиагональных матриц Якоби не зависят от  $C$  и  $E$ :

$$D_N(\varepsilon) = \begin{vmatrix} \varepsilon & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & \varepsilon & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & \varepsilon & 1 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & \varepsilon & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \quad (3.4)$$

Уравнение (3.3) сводится к двум уравнениям, определяющим собственные значения для антисимметричных и симметричных состояний цепочки с примесью:

$$D_N = 0, \quad (\varepsilon + E)D_N - 2C^2D_{N-1} = 0. \quad (3.5)$$

Корни первого уравнения имеют вид

$$\varepsilon_k^A = 2 \cos \frac{k\pi}{N+1}, \quad k = 1, \dots, N. \quad (3.6)$$

Собственные функции антисимметричных состояний равны нулю на примесном узле  $b_0 = 0$ . Уравнение для симметричных состояний имеет очевидные

решения при  $E = 0$  и  $C = 0, 1, \infty$ . При  $C = 0$  цепочка разбивается на две полуцепочки, содержащие по  $N$  узлов, и не связанный с ними примесный узел. Спектры симметричных и антисимметричных состояний полуцепочек совпадают и описываются соотношением (3.6):

$$\varepsilon_k^S|_{C=0} = \varepsilon_k^A. \quad (3.7)$$

Если примесный узел расположен в центре зоны ( $E = 0$ ) и  $N$  — нечетное число, примесный уровень находится в резонансе с двумя уровнями полуцепочек  $k = (N \pm 1)/2$ . При четных  $N$  уровень примеси  $E = 0$  не вырожден, а остальные уровни дважды вырождены. При  $C = 1$  цепочка становится однородной, вырождение уровней снимается. Энергии антисимметричных состояний не изменяются, а энергии симметричных состояний описываются соотношением

$$\varepsilon_k^S|_{C=1} = 2 \cos \frac{(2k+1)\pi}{2(N+1)}, \quad k = 0, \dots, N. \quad (3.8)$$

При  $C = \infty$  примесный узел и два соседних узла цепочки образуют «суперузел» с собственными значениями  $(0, \pm\infty)$ , т. е. два собственных значения расположены вне зоны и соответствуют бесконечно удаленным локальным уровням. Оставшиеся полуцепочки содержат по  $N - 1$  узлу и их спектр имеет вид

$$\varepsilon_k^S|_{C=\infty} = 2 \cos \frac{k\pi}{2N}, \quad k = 1, \dots, 2N - 1. \quad (3.9)$$

Пользуясь рекуррентным соотношением для определителей (3.4) (см., например, [30, 34])

$$D_N(\varepsilon) = \varepsilon D_{N-1}(\varepsilon) - D_{N-2}(\varepsilon), \quad (3.10)$$

второе из уравнений (3.5) можно переписать в виде

$$F(\varepsilon) = D_{N+1}(\varepsilon) + ED_N(\varepsilon) + (1 - 2C^2)D_{N-1}(\varepsilon) = 0. \quad (3.11)$$

Собственные значения тридиагональных матриц и определителей (3.4) равны

$$\varepsilon = 2 \cos \kappa, \quad (3.12)$$

$$D_N(\kappa) = \frac{\sin((N+1)\kappa)}{\sin \kappa}. \quad (3.13)$$

Пользуясь соотношениями (3.10), (3.12) и (3.13), перепишем вековое уравнение (3.5) в виде

$$F(\kappa) = (E + 2(1 - C^2) \cos \kappa) \sin((N+1)\kappa) + 2C^2 \sin \kappa \cos((N+1)\kappa) = 0. \quad (3.14)$$

Уравнение (3.14) является точным для задачи на собственные значения. Оно имеет один корень в каждом интервале между соседними корнями (3.6). Лежащие вне зоны локальные уровни удовлетворяют аналитическому продолжению функций  $\varepsilon(\kappa)$  и  $D_N(\kappa)$  в комплексную область:

$$\varepsilon = 2 \operatorname{ch} \kappa, \quad D_N(\kappa) = \frac{\operatorname{sh}((N+1)\kappa)}{\operatorname{sh} \kappa}, \quad (3.15)$$

$$|\varepsilon| > 2.$$

**4. ВЕКОВОЕ УРАВНЕНИЕ: БАЗИС СОБСТВЕННЫХ ФУНКЦИЙ ПРИМЕСНОГО УЗЛА И ПОЛУЦЕПОЧЕК**

При  $C = 0$  базис симметричных собственных функций состоит из локализованной функции при-

$$F(\varepsilon) = \begin{vmatrix} \varepsilon - \varepsilon_k^0 & \dots & 0 & C_k & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \varepsilon - \varepsilon_1^0 & C_0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & C_1 & \varepsilon - E & C_{-1} & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & C_{-1} & \varepsilon - \varepsilon_{-1}^0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & C_{-k} & 0 & \dots & \varepsilon - \varepsilon_{-k}^0 \end{vmatrix} = 0, \quad (4.2)$$

где

$$\varepsilon_k^0 = 2 \cos \frac{k\pi}{N+1}, \quad C_k = C b_{1k} = C \sin \frac{k\pi}{N+1}. \quad (4.3)$$

Определитель (4.2) равен

$$F(\varepsilon) = \varepsilon + \sum_k \frac{C_k^2}{\varepsilon - \varepsilon_k^0} = 0. \quad (4.4)$$

Из равенства корней определителей (3.2) и (4.2) следует, что

$$\sum_{k=1}^N \frac{\sin^2(k\pi/(N+1))}{\varepsilon - 2 \cos(k\pi/(N+1))} = \frac{D_{N-1}(\varepsilon)}{2D_N(\varepsilon)}, \quad (4.5)$$

таким образом вековой определитель (4.2) сводится к уравнению (3.14).

Для упрощения дальнейших соотношений рассмотрим случай нечетных  $N$  и  $E = 0$ . Случай четных  $N$  можно рассмотреть тем же методом. Асимметрия спектра при  $E \neq 0$  мало влияет на эволюцию состояний, если введенная ниже эффективная константа связи превышает  $E$ . После замены переменной  $\kappa$  на  $\lambda$ ,

$$\kappa = \frac{\pi}{2} - \alpha\lambda, \quad \alpha = \frac{\pi}{N+1}, \quad (4.6)$$

вековое уравнение (3.14) при нечетных  $N$  можно переписать в виде

$$F(\lambda) = f_2(\alpha\lambda) (\lambda - \Gamma f_1(\alpha\lambda) \operatorname{ctg}(\pi\lambda)) = 0, \quad (4.7)$$

месного узла и собственных функций полуцепочек:

$$b_{00} = 1,$$

$$b_{\pm nk} = (N+1)^{-1/2} \sin \frac{nk\pi}{N+1}, \quad (4.1)$$

$$n = 1, \dots, N, \quad k = 1, \dots, N.$$

В этом базисе вековой определитель (3.2) имеет, помимо главной диагонали собственных значений (3.6), один ненулевой столбец и одну ненулевую строку из элементов связи примесного узла с собственными состояниями полуцепочек, пропорциональными амплитудам этих состояний на узлах  $n = \pm 1$ :

где

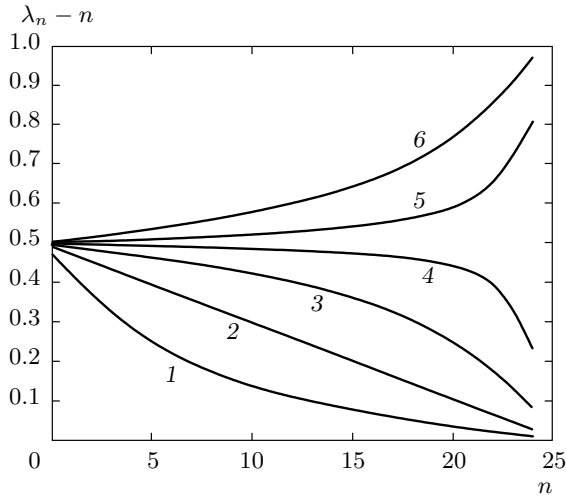
$$\Gamma = \frac{C^2(N+1)}{\pi(1-C^2)}, \quad (4.8)$$

$$f_1(u) = u \operatorname{ctg} u, \quad f_2(u) = \frac{\sin u}{u}. \quad (4.9)$$

Собственные значения энергии связаны с корнями векового уравнения  $\lambda_n$  соотношением

$$\varepsilon_n = 2\alpha\lambda_n f_2(\alpha\lambda_n). \quad (4.10)$$

Как следует из поведения собственных значений при  $C = 0, 1, \infty$  (см. выше), новая переменная  $\lambda$  в этих точках принимает целочисленные значения, а в интервалах между ними изменяется на единицу. Вековой определитель типа (4.2) с ненулевыми столбцом и строкой описывает взаимодействие выделенного состояния (в данном случае — примесного узла) с резервуаром взаимно ортогональных состояний (собственных состояний полуцепочек). Переход к новой переменной (4.6) означает отображение множества  $\{\varepsilon_n\}$  с неэквидистантными интервалами в новое множество  $\{\lambda_n\}$ , в котором интервалы становятся эквидистантными. Этот переход позволяет свести динамическую задачу для цепочки к задаче с резервуаром.



**Рис. 1.** Сдвиги корней векового уравнения (4.7) относительно целочисленных значений,  $\lambda_n - n$ , при матричных элементах связи  $C^2 = 0.25$  (1),  $0.5$  (2),  $0.75$  (3),  $0.95$  (4),  $1.1$  (5),  $1.5$  (6).  $E = 0, N = 24$

Наиболее простую форму определитель имеет в задаче Цванцига [6], где спектр резервуара эквидистантен, а константы связи одинаковы ( $\varepsilon_k = k, C_k = C$ ), так что ряд в уравнении (4.4) суммируется:

$$F_0(\varepsilon) = \lambda - \Gamma_0 \operatorname{ctg}(\pi\varepsilon) = 0. \quad (4.11)$$

В каждом интервале  $[n, n + 1]$  расположено одно собственное значение уравнения (4.11)  $\lambda_n$ . Зависимость сдвигов  $\lambda_n - n$  от  $\lambda_n$  имеет вид лоренциана с полушириной  $\Gamma_0$  и максимумом при  $n = 0$ . Сравнивая уравнения (4.6) и (4.11), видим, что функции  $f_1$  и  $f_2$  в уравнении (4.6) характеризуют неэквидистантность спектра полуцепочек и зависимость матричных элементов связи (4.3) от энергии. Сдвиги корней  $\lambda_n - n$  для уровней, расположенных в зоне ( $|\varepsilon_n| < 2$ ), от  $\lambda_n$  при различных  $C$  представлены на рис. 1. Сдвиги уменьшаются с ростом  $\lambda_n$  при  $0 < C \leq 1/2$ , а в области  $1/2 < C \leq 1$  становятся слабо зависящими от  $n$  для большей части узлов. Когда  $C > 1$ , сдвиги возрастают с ростом  $n$ . При  $E \neq 0$  вековое уравнение имеет вид

$$E + 2\alpha(1 - C^2)f_2(\alpha\lambda)\lambda - 2C^2f_1(\alpha\lambda)f_2(\alpha\lambda)\operatorname{ctg}(\pi\lambda) = 0. \quad (4.12)$$

Область наибольших сдвигов становится несимметричной и смещается в зависимости от  $E$ . Сдвиг максимален для уровней с энергией, близкой к  $E$ , его изменение с ростом  $C$  мало отличается от приведенного на рис. 1 для  $E = 0$ .

### 5. УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ

Волновую функцию произвольного состояния можно представить в виде суперпозиции собственных функций не взаимодействующих примесного узла и резервуара ( $\varphi_0, \{\varphi_n\}$ ) с зависящими от времени амплитудами:

$$\Phi(t) = a_0(t)\varphi_s + \sum_k a_k(t)\varphi_k. \quad (5.1)$$

Вектор состояния  $[a_0, a_{\pm 1}, \dots, a_{\pm[N/2]}]$  удовлетворяет уравнениям Гейзенберга ( $\hbar = 1$ )

$$i\dot{a}_0 = E a_0 + \sum_{k=-[N/2]}^{[N/2]} C_k a_k, \quad i\dot{a}_k = C_k a_0 + \varepsilon_k^0 a_k. \quad (5.2)$$

При начальной населенности примесного узла

$$a_0(0) = 1, \quad a_k(0) = 0 \quad (5.3)$$

преобразование Лапласа функции  $a_0(t)$  имеет вид

$$\tilde{a}_0(s) = \left( s + \sum_k \frac{C_k^2}{s + i\varepsilon_k^0} \right)^{-1}. \quad (5.4)$$

Обратное преобразование Лапласа определяет зависящую от времени амплитуду примесного узла:

$$a_0(t) = (2\pi i)^{-1} \times \int_{-i\infty}^{i\infty} \exp(st) \frac{ds}{s + \sum_k C_k^2 (s + i\varepsilon_k^0)^{-1}}. \quad (5.5)$$

Замена переменной  $s = -i\varepsilon$  преобразует интеграл (5.5) в интеграл по действительной оси, полюсами которого являются корни векового уравнения (4.7). Таким образом, амплитуда примесного узла разлагается в тригонометрический ряд

$$a_0(t) = 2 \sum_{k=0}^{(N-1)/2} \frac{\cos(\varepsilon_k t)}{dF/d\varepsilon|_{\varepsilon=\varepsilon_k}}. \quad (5.6)$$

Дифференцируя соотношения (4.7) и (4.10), находим

$$a_0(t) = 2 \sum_{k=0}^{(N-1)/2} A_k \cos(2t \sin(\alpha\lambda_k)), \quad (5.7)$$

$$A_k = \frac{f_1^2(\lambda_k)}{(1 + \pi\Gamma)f_1^2(\lambda_k) + (\alpha^2 + \pi/\Gamma)\lambda_k^2}.$$

Соотношение (5.7) является точным решением задачи при  $E = 0$ . Оно переходит в решение задачи

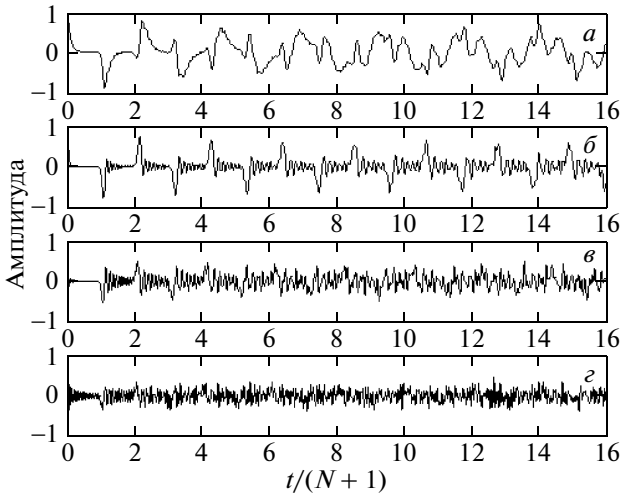


Рис. 2. Эволюция амплитуды примесного узла.  $C^2 = 0.1$  (а),  $0.25$  (б),  $0.75$  (в),  $0.95$  (г).  $N = 49$

Цванцига, когда  $\alpha^2\Gamma \ll 1$  и поправочные функции (4.9) близки к единице. Зависимости коэффициентов  $A_k$  от номера уровня показывают, как изменяется вклад различных состояний резервуара с увеличением константы связи. При  $C^2 < 1/2$  основной вклад в разложение амплитуды вносят уровни почти эквидистантного спектра, расположенные в центре зоны,  $|k| \leq \Gamma \ll N/2$ . В этой области  $C$  сдвиги уровней, участвующих в эволюции, уменьшаются пропорционально  $1/k^2$ . Состояния плотного спектра на краях зоны не участвуют в эволюции. Сдвиги уровней оказываются приблизительно такими же, как и в модели Цванцига. В области  $C^2 \approx 1/2$  сдвиги уровней и амплитуды в разложении (5.7) слабо зависят от  $k$ , т. е. спектр связанных состояний примеси и резервуара в большей части зоны близок к эквидистантному, что, как мы увидим в следующем разделе, обеспечивает наибольшую область регулярной динамики. При  $C^2 > 1/2$  прогрессивно возрастает вклад плотного спектра на краях зоны. С помощью соотношения (5.6) находится решение динамической задачи и при  $E \neq 0$ .

Эволюция амплитуды примесного узла при различных значениях  $C^2$  представлена на рис. 2. В согласии с приближенным соотношением (2.3), период циклов постоянен во всем интервале изменения  $C^2$  от 0.1 до 1, где форма эха резко изменяется. При  $C^2 \leq 0.1$  (рис. 2а) эхо в первых двух циклах состоит из одной компоненты, модулированной слабо затухающими осцилляциями. С ростом номера цикла ширина эха возрастает, и оно разбивается на плохо разрешимые компоненты, число которых растет с

увеличением номера цикла. Эти изменения эха характерны для модели Цванцига в области слабой связи ( $\Gamma_Z \leq 1$ ) [7, 9]. При  $C^2 = 0.25$  (рис. 2б) амплитуда осцилляций возрастает, а ширина основного эха уменьшается. В области  $C^2$  от 0.2 до 0.4 эхо остается регулярным в наибольшем числе циклов. При дальнейшем росте  $C^2$  амплитуда осцилляций продолжает увеличиваться, и осцилляции соседних циклов перемешиваются. При  $C^2 = 0.75$  (рис. 2в) перемешивание осцилляций превращает эхо в иррегулярное. При  $C^2 = 0.95$  (рис. 2г) перемешивание происходит уже в первом цикле возврата. Независимость периода осцилляций от  $C^2$ , означающая, что осцилляции связаны с переходами между соседними узлами цепочки, позволяет качественно объяснить описанные изменения эволюции.

При малых  $C^2$  процессом, ограничивающим скорость передачи возбуждения, является переход от примеси к узлам цепочки с характеристическим временем, приблизительно равным  $2\pi/C^2$ . За время этого перехода возбуждение успевает охватить большое число узлов. Образуется широкий волновой пакет, смещение которого определяет форму эха. В противоположном пределе  $2\pi/C^2 \ll T$  период цикла возврата много больше времени перехода от примесного узла к цепочке, так что образуется узкий волновой пакет, скорость которого не зависит от  $C^2$ . В промежуточной области распространение возбуждения зависит от  $C^2$  и  $T$ .

## 6. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ АМПЛИТУД ЦИКЛОВ ВОЗВРАТА

Тригонометрический ряд (5.7) настолько медленно сходится, что при  $C^2 > 0.1$  необходимо учитывать весь спектр цепочки, т. е. всю совокупность полюсов на действительной оси. При суммировании такого ряда трудно выявить циклы возврата и установить особенности обмена населенностями между примесным узлом и цепочкой. С этой целью проводится переход к представлению парциальных амплитуд циклов возврата, введенному в работах [7–10]. В модели Цванцига переход осуществляется с помощью формулы суммирования Пуассона. В задаче о цепочке удобнее использовать метод производящей функции, поскольку входящая в соотношение (5.7) функция  $\exp(i2t \sin \kappa)$  является производящей для функций Бесселя первого рода и целого порядка. Подставляя равенство (см., например, [35, 36])

$$\cos(2t \sin z) = J_0(2t) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} J_{2m}(2t) \cos(2mz) \quad (6.1)$$

в разложение (5.7) и изменяя порядок суммирования, перепишем (5.7) в виде

$$a_0(t) = \sum_{m=0}^{\infty} J_{2m}(2t) S_m(\{\lambda_k\}), \quad (6.2)$$

где

$$S_0(\lambda_k) = \frac{2}{1-C^2} \sum_k A_k, \quad (6.3)$$

$$S_m(\lambda_k) = \frac{2}{1-C^2} \sum_k A_k \cos(2m\alpha\lambda_k).$$

Суммы (6.3) подобны сумме ряда

$$\frac{2\Gamma}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\cos(k\varphi)}{\Gamma^2 + k^2} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \exp(-\Gamma|\varphi - 2m\pi|), \quad (6.4)$$

которая отлична от нуля только в периодически повторяющихся областях шириной  $\Gamma \ll N$ . Это свойство коэффициентов Фурье определяет периодичность в эволюции амплитуд, т. е. является причиной появления циклов возврата. Поскольку

$$\frac{\pi k}{N+1} < \alpha\lambda_k < \frac{\pi(k+1)}{N+1},$$

период появления областей, в которых коэффициенты Фурье отличны от нуля, соответствует прохождению волны возбуждения от примесного узла до концов полупеочек туда и обратно:

$$T = N + 1. \quad (6.5)$$

Соотношение (6.5) совпадает с соотношением (2.3), связывающим период циклов возврата с интервалом между уровнями резервуара в центре зоны ( $J = 1$  в выбранной нами шкале энергий), где при  $E = 0$  расположен примесный уровень. Если значения  $S_m$  постоянны в узких периодически повторяющихся интервалах

$$[0, m_0], [N+1, N+1+m_0], \dots, [s(N+1), s(N+1)+m_0], \dots, \quad m_0 \ll N+1, \quad (6.6)$$

то  $a_0(t)$  разбивается на парциальные амплитуды циклов возврата:

$$a_0(t) = \sum_s a_0^{(s)}(t - sT). \quad (6.7)$$

В разложении парциальной амплитуды  $a_0^{(s)}$  доминируют функции Бесселя, порядок которых расположен в интервале  $[s(N+1), s(N+1)+m_0]$ . Поскольку  $T \gg 1$ , из соотношений (6.2) и (6.7) следует, что парциальные амплитуды являются суперпозициями функций Бесселя первого рода и большого целого порядка. Функции  $J_{2m}(2t)$  в разложении (6.1) экспоненциально малы при  $t < m$ , имеют экстремум при  $t \approx m$  и осциллируют в области  $t > m$  с периодом, который мал по сравнению с периодом циклов возврата (6.5).

При  $C^2 = 0, 1/2, 1$  суммы (6.3) сводятся к известным суммам косинусов кратных углов, и, как показано в Приложении, значения  $S_m$  не зависят от номера цикла:

$$S_m|_{C^2=0} = 1,$$

$$S_m|_{C^2=1/2} = (-1)^s \begin{cases} (-1)^s, & m = s(N+2), \\ (-1)^s/2, & m = s(N+2) \pm 1, \quad s = 0, 1, \dots, \\ 0, & m = s(N+2) \pm k, \quad k \geq 2, \end{cases} \quad (6.8)$$

$$S_m|_{C^2=1} = \begin{cases} (-1)^s, & m = s(N+1), \\ 0, & m = s(N+1) \pm k, \quad k \geq 1. \end{cases}$$

Из соотношений (6.8) следует, что при малых  $C^2$  число функций Бесселя, входящих в парциальные амплитуды, достаточно велико, их число, уменьшаясь с ростом  $C^2$ , становится меньше 3 при  $1/2 \leq C^2 \leq 1$ . В циклах  $s = 0$  и  $s = 1$  число функций, дающих основной вклад в разложение (6.2), экспоненциально уменьшается с ростом константы связи (4.8):

$$S_m^{(0)} \approx \exp\left(-\frac{2mC^2}{1-C^2}\right),$$

$$S_m^{(1)} \approx \frac{4C^2}{1-C^2}(m-T) \exp\left(-\frac{2(m-T)C^2}{1-C^2}\right), \quad (6.9)$$

$$C^2 < 1/2.$$



Для последующих циклов  $s \geq 2$  коэффициенты являются полиномами степени  $s$  от  $m - sT$ , умноженными на коэффициент  $\exp(2(m - sT)C^2/(1 - C^2))$ .

При  $C^2 > 1/2$  число функций Бесселя в разложении (6.2) уменьшается настолько, что зависимость  $a_0(t)$  при  $1 > C^2 > 1/2$  удовлетворительно аппроксимирует простое соотношение, содержащее только три функции Бесселя:

$$a_0(t) \approx \sum_{s=0}^{[t/(N+1)]} (-1)^s \cdot 2 \{ (1 - C^2) \times \\ \times (J_{2s(N+1)-2}(2t) + J_{2s(N+1)+2}(2t)) + \\ + J_{2s(N+1)}(2t) \}. \quad (6.10)$$

В однородной цепочке ( $C = 1$ )

$$a_0^{(0)}(t) = J_0(2t), \quad a_0^{(s)} = J_{2s(N+1)}(2t). \quad (6.11)$$

Как следует из соотношения (6.9) при  $C^2 \ll 1/2$ , интервал  $m_0$  в соотношении (6.6) возрастает настолько, что в суперпозиции большого числа функций Бесселя подавляются осцилляции отдельной функции. Вместо осцилляций наблюдается экспоненциальное уменьшение парциальных амплитуд. В этой области более удобным становится разложение по функциям Лагерра, которое имеет место в задаче Цванцига [7, 9]. Переход к парциальным амплитудам в области  $C^2 < 1/2$  можно рассматривать тем же методом. Корни векового уравнения, расположенные в интервалах  $[n, n + 1]$ , представим в виде

$$\lambda_k = k + \varphi_k \quad (6.12)$$

и перейдем от дискретных переменных  $\{k\}$  и  $\{\lambda_k\}$  к непрерывным комплексным переменным  $x$  и  $\lambda$ . Расположенные в комплексной плоскости стационарные точки слагаемых суммы (4.7) определяются условием  $dF/dx = 0$ . Дифференцируя вековое уравнение (4.7), находим

$$\left. \frac{d\lambda}{dx} \right|_{x=k} = \frac{\lambda^2 + \Gamma^2 f_1^2(\lambda)}{(1 + \alpha^2 \Gamma/\pi)\lambda^2 + (\Gamma^2 + \Gamma/\pi)f_1^2(\lambda)}, \quad (6.13)$$

$$\exp(i2\pi\varphi) = \frac{\lambda + i\Gamma f_1(\lambda)}{\lambda - i\Gamma f_1(\lambda)}. \quad (6.14)$$

Если амплитуды в конечной сумме (5.7) быстро уменьшаются с ростом  $k$ , сумму можно заменить бесконечным рядом и представить его разложением по парциальным амплитудам, пользуясь формулой суммирования Пуассона (подробности см. в [9]). По-

сле замены переменной  $x$  на  $\lambda$  с помощью соотношения (6.12) находим

$$a_0^{(s)}(\tau_s) = \frac{1}{\pi(1 - C^2)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(i\lambda\tau_s)}{\lambda^2 + \Gamma^2 f_1^2(\lambda)} \times \\ \times \left( \frac{\lambda + i\Gamma f_1(\lambda)}{\lambda - i\Gamma f_1(\lambda)} \right)^s f_1^2(\lambda) d\lambda, \quad (6.15)$$

где введено локальное время  $s$ -го цикла

$$\tau_s = t f_2(\lambda) - 2s\pi. \quad (6.16)$$

При  $C^2 = 0$ , если  $f_1 = f_2 = 1$ , соотношение (6.15) совпадает с соответствующим выражением в модели Цванцига. Из формулы (6.15) следует, что парциальные амплитуды равны вычетам в полюсах порядка  $s + 1$ , определяемых уравнением

$$\lambda^2 + \Gamma^2 f_1^2(\lambda) = 0. \quad (6.17)$$

Уравнение (6.17) имеет полюс в верхней полуплоскости:

$$\lambda^* = -\frac{i}{2\alpha} \ln(1 - 2C^2). \quad (6.18)$$

Полюс (6.18) смещается вдоль мнимой оси с ростом  $C^2$  и при  $C^2 = 1/2$  уходит в бесконечность, так что решение существует только при  $C^2 < 1/2$ .

### 7. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ ПО УЗЛАМ ЦЕПОЧКИ

Разложение волновой функции по ортонормированному базису собственных функций узлов ( $a_0(t), \{b_n(t)\}$ ) приводит к уравнениям движения для амплитуд узлов цепочки:

$$i\dot{a}_0 = Cb_1 + Cb_{-1}, \quad i\dot{b}_{\pm 1} = Ca_0 + b_{\pm 2}, \\ ib_n = b_{n-1} + b_{n+1}, \quad |n| \geq 2, \quad (7.1)$$

с начальными условиями

$$a_0(0) = 1, \quad b_n(0) = 0. \quad (7.2)$$

Преобразования Лапласа для амплитуд имеют вид

$$\tilde{a}_0 = \frac{D_N}{D_{N+1} + (1 - 2C^2)D_{N-1}}, \\ \tilde{b}_n = i(-1)^{N+1-n} \frac{D_{N-n}}{D_N} C\tilde{a}_0. \quad (7.3)$$

Зависящие от времени амплитуды узлов находятся с помощью обратного преобразования Лапласа в виде тригонометрических рядов, аналогичных ряду (5.6).

Переход к представлению парциальных амплитуд приводит к соотношениям типа (6.2):

$$b_n(t) = \frac{1}{1 - C^2} \sum_{m=0}^{\infty} J_{2m}(2t) S_{nm}(\{\lambda_k\}), \quad (7.4)$$

где

$$S_{nm}(\{\lambda_k\}) = i \frac{C\Gamma}{\pi(1 + \alpha^2\Gamma/\pi)} \times \sum_{k=0}^{[N/2]} \frac{\cos(2m\alpha\lambda_k)}{B^2 + \lambda_k^2/f_1^2(\lambda_k)} \times \frac{\sin((N+1-n)\alpha\lambda_k)}{\sin((N+1)\alpha\lambda_k)}, \quad B^2 = \frac{\Gamma}{\pi} \frac{1 + \pi\Gamma}{1 + \alpha^2\Gamma/\pi}. \quad (7.5)$$

Коэффициенты  $S_{nm}$ , как и  $S_m$ , отличаются от нуля только в узких периодически повторяющихся интервалах, так что амплитуды узлов также разделяются на парциальные амплитуды:

$$b_n(t) = \sum_s b_n^{(s)}(t - sT). \quad (7.6)$$

Поскольку суммы (7.6) зависят от углов, кратных  $\pi(1 - (n \pm m)/(N+1))$ , интервал доступных значений  $m$  в  $s$ -м цикле равен

$$[s(N+1) + n, (s+1)(N+1) - n]. \quad (7.7)$$

Из асимптотик функций Бесселя следует, что этому интервалу соответствует временной интервал, уменьшающийся с ростом  $n$ :

$$sT + n = t_{ns}^{(1)} \leq t \leq t_{ns}^{(2)} = (s+1)T - n. \quad (7.8)$$

Характеристические времена  $t_{ns}^{(1)}$  и  $t_{ns}^{(2)}$  определяют моменты прохождения фронтами возбуждения узла  $n$ . При  $t = t_{sn}^{(1)}$  возбуждение распространяется от примесного узла, а при  $t = t_{sn}^{(2)}$  — в противоположном направлении после отражения от конца цепочки. Зависимость парциальных амплитуд от  $|n - t|$  означает, что распространение возбуждения осуществляется волной, бегущей по цепочке.

Характерные изменения населенности узлов во времени при  $C^2 \leq 0.2$  и  $C^2 \geq 0.5$  показаны на рис. 3. При  $C^2 = 0.1$  (рис. 3а) в цикле  $s = 0$  наблюдаются два эха, отвечающие двум прохождениям узла в моменты времени  $t_{ns}^{(1)}$  и  $t_{ns}^{(2)}$ . Внутри интервала (7.8) узел не населен. Интенсивность эха соответствует ширине волнового пакета, охватывающей примерно четыре узла и слабо зависящей от  $n$ , т. е. при первом прохождении полупакетов в обоих направлениях волновой пакет почти не расплывается. В следующих циклах происходит последовательно расплывание и восстановление пакета, причем его ширина оказывается наибольшей в середине цепочки.

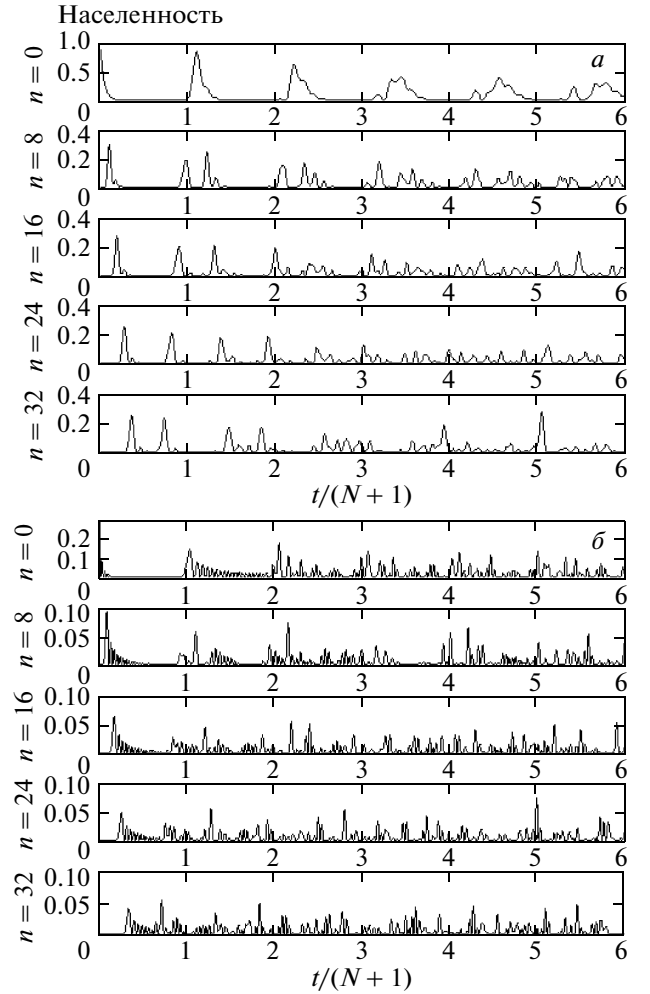


Рис. 3. Распространение возбуждения по узлам цепочки.  $C^2 = 0.1$  (а),  $0.75$  (б).  $N = 49$

При  $C^2 = 0.75$  (рис. 3б) распространение возбуждения в цикле  $s = 0$  сопровождается изменением его формы: основная компонента модулирована слабо затухающими осцилляциями, относительная интенсивность которых возрастает с увеличением номера узла. Благодаря модуляции узлы остаются заселенными в интервале (7.8), так что первоначально узкий пакет с ростом  $n$  расплывается. В следующих циклах интенсивность эха уменьшается за счет расплывания пакета на весь период. Особенность распространения при  $C^2 \geq 0.5$  состоит в том, что заселенность узлов цепочки имеет вид иррегулярных осцилляций в течение почти всего периода. Населенность примесного узла остается регулярной, когда населенность узлов цепочки с большими номерами близка к хаотической. Это означает, что распространение возбуждения от концов цепочки к примесному

узлу приводит как к расплыванию, так и к восстановлению волнового пакета. Распределение населенности по узлам цепочки в момент времени  $t$  определяется  $(2N + 1)$ -мерный вектор

$$U(n, t) = [a_0^2(t), \{b_n^2(t)\}]. \quad (7.9)$$

Длина вектора (7.9), определяемая условием нормировки волновой функции, постоянна,

$$a_0^2(t) + \sum_n b_n^2(t) = 1. \quad (7.10)$$

По аналогии с классической механикой непрерывный аналог вектора  $U(n, t)$  можно рассматривать как решение волнового уравнения, описывающего распространение волнового пакета, состоящего из волн с различными частотами и волновыми векторами. Волны, бегущие с различными скоростями в противоположных направлениях, диспергируют, вследствие чего групповая скорость и ширина пакета зависят от времени. Групповая скорость пакета, его смещение и ширина пакета определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \bar{V}(t) &= \frac{d\bar{n}}{dt}, \quad \bar{n} = \sum_n nU(n, t), \\ D(t) &= \left( \sum_n (n - \bar{n})^2 U(n, t) \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (7.11)$$

Ряды (7.11) можно найти, исходя из соотношений (7.4)–(7.6). Результаты численных расчетов  $\bar{n}(t)$  и  $D(t)$  представлены на рис. 4. При  $C^2 = 0.1$  (рис. 4а) смещение пакета в цикле  $s = 0$  возрастает со временем. Максимальное смещение не превышает  $N/3$  и сопровождается расплыванием пакета почти по всей длине цепочки. Помимо основного периода циклов наблюдается дополнительный период, который примерно в 2 раза больше  $T$ . В конце цикла  $s = 0$  ширина в несколько раз больше, чем в конце цикла  $s = 1$ . При  $T/2 < t < T$  пакет после отражения от конца цепочки смещается к примесному узлу и лишь незначительно сужается, поскольку населенность продолжает поступать от примесного узла. При  $t \approx T$  его населенность составляет приблизительно 0.7 от начальной (верхняя панель рис. 3а), тогда как остальная населенность распределена почти по всем узлам цепочки (рис. 4а). В конце цикла  $s = 1$  пакет сужается до  $\bar{n}(2T) \approx 3$ . Эта картина повторяется, постепенно смазываясь, в последующих парах циклов. При  $C^2 = 0.25$  максимальное смещение пакета в циклах  $s = 0$  и  $s = 1$  возрастает, а его уширение уменьшается. В последующих циклах смещения уменьшаются,

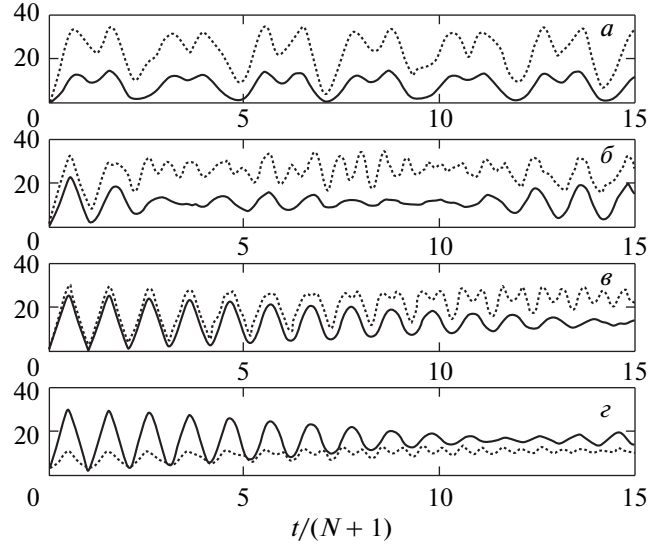


Рис. 4. Смещение (сплошные линии) и изменение ширины (пунктирные линии) волнового пакета в циклах возврата.  $C^2 = 0.1$  (а), 0.25 (б), 0.5 (в), 0.95 (г).  $N = 49$

ширина пакета изменяется в окрестности  $N/2$ . Когда  $C^2 = 0.5$  (рис. 4в), в каждом цикле происходят регулярные смещения пакета от  $\bar{n} \approx 3$  до  $\bar{n} \approx N/2$  с синхронным изменением его ширины в том же интервале. Узкий пакет, расширяясь, движется от примесного узла и сужается при обратном движении. С ростом номера цикла смещение уменьшается, пакет перестает сужаться. Смещение становится меньше ширины при  $s \geq 5$ . При дальнейшем увеличении  $C^2$  регулярные уширения и сужения пакета происходят в каждом цикле вплоть до  $s = 10$ . Ширина пакета становится меньше смещения, которое уменьшается с ростом номера цикла. На рис. 4г показано регулярное расплывание и восстановление пакета в каждом цикле при  $C^2 = 0.95$ . Узкий пакет, расширяясь, движется от примесного узла и сужается при обратном движении.

## 8. МЕХАНИЗМ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

Если амплитуда примесного узла разлагается по функциям Лагерра или Бесселя, при малых  $C^2$  и  $C^2 = 1$  эти разложения содержат только одну функцию, а в промежуточной области  $C^2$  число входящих в разложение функций увеличивается. При малых  $C^2$  механизм перемешивания аналогичен описанному в работах [7, 9] для задачи Цванцига и определяется свойствами функций Лагерра в области ос-

цилляций. Пока область осцилляций меньше периода цикла, компоненты эха соседних циклов не перекрываются ( $4s < T = 4s_c = 4\pi\Gamma$ ), парциальные амплитуды предыдущих циклов в сумме (6.7) экспоненциально малы и эхо зависит только от парциальной амплитуды  $s$ -го цикла. Когда области осцилляций соседних циклов перекрываются, компоненты эха, расположенные на концах соседних циклов, перемешиваются: в интервал  $[sT, (s+1)T]$  переходит часть нулей из предыдущих циклов, а часть нулей  $s$ -го цикла покидает его. Полное число нулей  $s$ -й амплитуды  $n_s$  и число нулей в  $s$ -м цикле  $n_{ss}$  равны

$$n_{ss} \approx \frac{2}{\pi} \sqrt{ss_c}, \quad n_s \approx n_{ss} \sqrt{\frac{s}{s_c}}, \quad s \geq s_c. \quad (8.1)$$

Поскольку нули функций Лагерра рационально независимы от  $T$ , в  $s$ -м цикле появляются дополнительные нули предыдущих циклов. Полное число нулей за период цикла равно

$$N_s = n_{ss} (1 + f(s/s_c)), \quad (8.2)$$

$$f = \sum_{k=1}^{s/s_c} \left( \sqrt{k} + \sqrt{k+1} \right)^{-1}.$$

Соотношение (8.2) показывает, что при незначительном увеличении полного числа нулей (при изменении  $s/s_c$  от 2 до 6 значение  $f$  увеличивается в 1.5 раза) перемешивание приводит к замене регулярной последовательности нулей  $s$ -й парциальной амплитуды последовательностью нулей суммы (6.7) со случайным распределением интервалов между соседними нулями. Процесс аналогичен перемешиванию арифметических прогрессий  $a_n^{(p)} = a_0^{(p)} + n\Delta_p$  с рационально независимыми разностями  $\Delta_p$ . Эта модель описывает, в частности, эволюцию системы, в которой резервуар состоит из  $K$  подрешеток с рационально независимыми периодами  $1, 1 \pm \delta_1, \dots$ :

$$\begin{aligned} \varepsilon^0(nK) &= nK, \\ \varepsilon^0(nK \pm 1) &= (nK \pm 1)(1 \pm \delta_1), \\ \varepsilon^0(nK \pm 2) &= (nK \pm 2)(1 \pm \delta_2), \dots \end{aligned} \quad (8.3)$$

В работе [10] показано, что в резервуаре (8.3) происходит спектральное перемешивание, вследствие которого эволюция амплитуды начального состояния становится иррегулярной.

В однородной цепочке ( $C^2 = 1$ ) число нулей  $s$ -й парциальной амплитуды за период цикла уменьшается с ростом его номера пропорционально  $1/\sqrt{s}$ . Перемешивание происходит во всех циклах  $s \geq 1$ . Поскольку нули функций Бесселя различных порядков

рационально независимы, полное число нулей в  $2s$  раз больше  $n_{ss}$ :

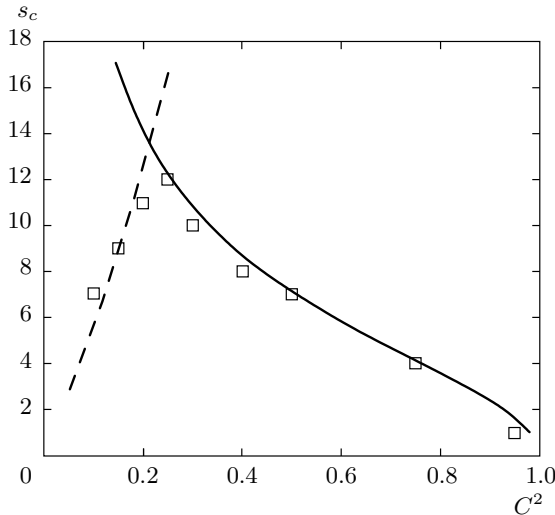
$$n_{ss} = \frac{N+1}{\pi\sqrt{2s}}, \quad N_s = 2sn_{ss}. \quad (8.4)$$

Из соотношений (8.2) и (8.4) следует, что в однородной цепочке механизм перемешивания отличается от модели Цванцига: число нулей возрастает пропорционально  $s$ , а критический номер цикла  $s_c = 1$ . Период цикла заполняется нулями всех предыдущих циклов, подобно заполнению окружности совокупностью точек  $\{n\phi\}$ , угол между которыми  $\phi$  рационально независим от  $2\pi$  и  $n \gg 2\pi/\phi$  [37, 38].

Следует отметить, что определение критического номера цикла, характеризующего начало перемешивания, определяет только масштаб появления хаоса. Эволюция становится стохастической при  $s/s_c \gg 1$ . Кроме этого «внутреннего» условия в реальных системах возникают «внешние» причины стохастичности: точность измерительного прибора [10] и взаимодействие с резервуаром, имеющим непрерывный спектр (в частности, с фононами) [39, 40]. При достаточно большом числе перекрывающихся парциальных амплитуд (т.е.  $s > s_c$ ) их нули настолько плотно заполняют весь цикл возврата, что существует такой номер цикла, при котором разрешающая способность измерительного прибора оказывается недостаточной, чтобы воспроизвести эволюцию населенности. По аналогии с классическим динамическим хаосом, вызываемым перемешиванием (см., например, [37]), указанное перекрывание парциальных амплитуд с рационально независимыми периодами вызывает квантовый динамический хаос. Взаимодействие с низкочастотными фононами, период которых много больше периода цикла возврата, вызывает распад и дефазировку состояний цепочки.

В модели Цванцига о начале перемешивания свидетельствует резкий экстремум усредненных за цикл характеристик населенности: степеней населенности, ее четных моментов и корреляционных функций [9, 10]. Это свойство позволяет определить критический номер цикла. Численные расчеты показали, что экстремумы присущи и усредненным характеристикам амплитуды примесного узла в цепочке. Значение  $s_c$ , отождествленное с первым минимумом усредненных степеней населенности

$$\langle |a_0|^{2l} \rangle_s = T^{-1} \int_{sT}^{(s+1)T} |a_0(t)|^{2l} dt, \quad l = 2, 3, \dots, \quad (8.5)$$



**Рис. 5.** Зависимость от  $C^2$  критического номера цикла  $s_c$ , характеризующего начало перемешивания. Штриховая кривая — зависимость (8.6), сплошная кривая —  $s_c = (N + 1)(1 - C^2)/C^2$ . Значения  $s_c$  определены по максимуму усредненного за цикл квадрата населенности примесного узла (8.5)

зависит от  $C^2$ , как показано на рис. 5. При  $0.1 \leq C^2 \leq 0.25$  значение  $s_c$  увеличивается, как и в модели Цванцига, пропорционально константе связи (4.8):

$$s_c \approx (N + 1) \frac{C^2}{1 - C^2}, \quad C^2 < \frac{1}{4}. \quad (8.6)$$

Дальнейший рост  $C^2$  вызывает уменьшение  $s_c$ . Для однородной цепочки, в согласии с указанным выше механизмом перемешивания,  $s_c \approx 1$ . Рисунок 5 показывает, что механизм перемешивания изменяется в области  $C^2 \approx 1/4$ , где критический номер цикла максимален.

### 9. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе установлено, что вместо ожидаемого монотонного перехода от начальной населенности примесного узла к распределению по всем доступным нормальным колебаниям существует конечное число циклов возврата, в которых происходит накопление энергии на локальных колебаниях нескольких узлов, периодически повторяющееся в каждом цикле. Подобное поведение было обнаружено Ферми, Паста и Уламом (ФПУ) [41] в классической динамической задаче о цепочке с ангармони-

ческой связью между соседними узлами. Решение задачи ФПУ показывает, что энергия не распределяется между всеми нормальными колебаниями, а обменивается с определенной периодичностью между ограниченным числом мод. В дальнейшем было установлено, что этот эффект тесно связан с циклами возврата и восстановлением волновых пакетов и характерен для ряда простых систем (одномерный ангармонический осциллятор, ридберговский атом, двумерный ротатор и т. д.) с неэквидистантным спектром [42, 43]. Представление собственных значений в виде ряда

$$\varepsilon_n = E_0 + \frac{n}{T} + \frac{n^2}{T_1} + \dots \quad (9.1)$$

определяет период цикла возврата  $T$  и более длинные дополнительные периоды  $T_1, T_2, \dots$ :

$$T^{-1} = (2\pi)^{-1} \left. \frac{dE}{dn} \right|_{n=0}, \quad (9.2)$$

$$T_1^{-1} = (4\pi)^{-1} \left. \frac{d^2E}{dn^2} \right|_{n=0}, \dots$$

Наличие дополнительных периодов приводит к неполному восстановлению населенности начального состояния, усложнению формы эха с ростом номера цикла и распределению населенности по всему спектру в долговременной эволюции, т. е. к эффектам, характерным для динамики цепочки. Причина сходства объясняется тем, что разложение (9.1) справедливо и для векового уравнения цепочки (3.11). Различие состоит в том, что в цепочке периоды (9.2) связаны не с ангармонизмом одномерного потенциала, а с неэквидистантностью спектра цепочки (1.1).

Особенностью цепочки по сравнению с перечисленными выше системами, в которых рассматривались циклы возврата, является связь собственных состояний с состояниями узлов (см. разд. 4), благодаря чему возбуждение распространяется по узлам цепочки в виде волнового пакета, который расплывается и сужается в каждом цикле возврата. Поскольку  $T \ll T_1 \ll T_2 \dots$ , распространение происходит баллистически (время переноса пропорционально длине цепочки). Равномерное распределение населенности по узлам достигается только при глубоком перемешивании, когда  $s/s_c \gg 1$ .

При  $C^2 \geq 0.5$  в каждом цикле происходит сужение пакета при его движении от конца цепочки к примесному узлу. Волны с более высокой групповой скоростью проходят до отражения большее расстояние, чем волны с меньшими скоростями. При обратном движении они возвращаются приблизительно в

тот же момент времени, что более медленные волны, проходящие меньшее расстояние. Поскольку  $T \ll T_1$  с ростом  $C^2$  ширина пакета на конце цепочки уменьшается. При  $C^2 \leq 0.2$  значение  $T_1$  приближается к  $T$ , так что в эволюции проявляется удвоенный период, определяемый скоростью поступления населенности от примесного узла. Стохастичность эволюции населенности, обусловленная отражениями от концов цепочки, обнаружена в спиновых цепочках с взаимодействием ближайших соседей [44].

Баллистическое распространение возбуждения обеспечивает возможность бездиссипативной передачи колебательной энергии по молекулярной цепочке на большие расстояния. Такая передача энергии между реактивными центрами является необходимым условием высокой эффективности фундаментальных биологических процессов, в том числе фотосинтеза и энергообмена в клетках. Предполагалось, что такая передача осуществляется солитонами, образование которых обусловлено высоким ангармонизмом внутримолекулярных колебаний (в частности, колебаний в  $\alpha$ -спиралях из молекул белков) [32, 45–47]. Настоящая работа показывает, что для направленной передачи энергии сильный ангармонизм не является необходимым условием. Баллистическая передача энергии может происходить и в молекулах, состоящих из  $\text{CH}_2$ -фрагментов, в которых ангармонизм колебаний мал [26]. Этот результат открывает возможность более широкого поиска новых фоточувствительных материалов и молекулярных проводов, эффективность которых, как и биологических структур определяется возможностью бездиссипативной передачи энергии между реакционно-способными группами.

Участие Е. К. в этой работе было частично выполнено в рамках программ FTP S & SPPIR и TOD Isaac Newton Institute for Mathematical Sciences.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Разложение парциальных амплитуд по функциям Бесселя при $C^2 = 1/2$ и $C^2 = 1$

При  $C^2 = 1/2$  изображение парциальной амплитуды примесного узла (5.4) имеет вид

$$\tilde{a}_0(\varepsilon) = \frac{D_N(\varepsilon)}{D_{N+1}(\varepsilon)}. \quad (\text{A.1})$$

Вычисляя вычеты в простых полюсах функции (A.1), находим

$$\kappa = \frac{n\pi}{N+2}, \quad \frac{dF}{d\varepsilon} = \frac{N+2}{2 \sin^2(n\pi/(N+2))}. \quad (\text{A.2})$$

Из соотношений (5.6) и (A.2) следует, что в цикле  $s = 0$  отличны от нуля два коэффициента

$$S_0 = \frac{2}{N+2} \sum_{n=1}^{N+1} \sin^2 \frac{n\pi}{N+2} = 1, \quad (\text{A.3})$$

$$S_1 = \frac{2}{N+2} \sum_{n=1}^{N+1} \sin^2 \frac{n\pi}{N+2} \cos \frac{2n\pi}{N+2} = \frac{1}{2}.$$

В циклах  $s \geq 1$  отличны от нуля три коэффициента, определенные вторым из соотношений (6.8).

В однородной цепочке при  $C^2 = 1$  имеем

$$\tilde{a}_0(\varepsilon) = \frac{\sin((N+1)\kappa)}{2 \sin \kappa \cos((N+1)\kappa)}. \quad (\text{A.4})$$

Сумма (6.3) отлична от нуля только при  $m = s(N+1)$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. T. User and W. H. Miller, *Phys. Rep.* **199**, 73 (1991).
2. V. M. Kenkre, A. Tokmakoff, and M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.* **101**, 10618 (1994).
3. S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, Oxford Univ. Press, Oxford (1995).
4. C. J. Fesko, J. D. Eaves, J. J. Loparo, A. Tokmakoff, and P. L. Geissler, *Science* **301**, 1698 (2003).
5. D. M. Leitner, *Adv. Chem. Phys. B* **130**, 205 (2005).
6. R. Zwanzig, *Lect. Theor. Phys.* **3**, 106 (1960).
7. В. А. Бендерский, Л. А. Фальковский, Е. И. Кац, *Письма в ЖЭТФ* **86**, 221 (2007).
8. В. А. Бендерский, Е. И. Кац, *Письма в ЖЭТФ* **88**, 387 (2008).
9. В. А. Бендерский, Л. Н. Гак, Е. И. Кац, *ЖЭТФ* **135**, 176 (2009); **136**, 589 (2009).
10. В. А. Бендерский, Е. И. Кац, *Письма в ЖЭТФ* **92**, 410 (2010).
11. R. G. Snyder, *J. Chem. Phys.* **47**, 1316 (1967).
12. T. Ishioka, W. Yan, H. L. Strauss, and R. G. Snyder, *Spectrochimica Acta A* **59**, 671 (2003).

13. K. R. Rodriguez, S. Shah, S. M. Williams, S. Teeters-Kennedy, and J. V. Coe, *J. Chem. Phys.* **121**, 8671 (2004).
14. H. Kuzmany, B. Burger, A. Thess, and R. E. Smalley, *Carbon* **36**, 709 (1998).
15. O. P. Charkin and N. M. Klimenko, Private Communication (2009).
16. O. P. Charkin, N. M. Klimenko, and D. O. Charkin, *Adv. Quant. Chem.* **56**, 69 (2009).
17. M. Ben-Nun, F. Molnar, H. Lu, J. C. Phillips, T. J. Martinez, and K. Schulten, *Farad. Discuss.* **110**, 447 (1998).
18. S. Hayashi, E. Tajkhorshid, and K. Schulten, *Biophys. J.* **85**, 1440 (2003).
19. G. K. Paramonov, H. Naundorf, and O. Kuhn, *Europ. J. Phys. D* **14**, 205 (2001).
20. H. Fujisaki, Y. Zhang, and J. E. Straub, *J. Chem. Phys.* **124**, 14491 (2006).
21. S. Sporlein, H. Carstens, H. Satzger et al., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **99**, 7998 (2002).
22. J. Bredenbeck, A. Ghosh, M. Smits, and M. Bonn, *J. Amer. Chem. Soc.* **130**, 2152 (2008).
23. J. A. Carter, Z. Wang, and D. D. Dlott, *Acc. Chem. Res.* **42**, 1343 (2009).
24. I. V. Rubtsov, *Acc. Chem. Res.* **42**, 1385 (2009).
25. C. Keating, B. A. McClure, J. J. Rack, and I. V. Rubtsov, *J. Chem. Phys.* **133**, 144513 (2010).
26. Z. Lin, P. Keiffer, and I. V. Rubtsov, *J. Phys. Chem. B* **115**, 5347 (2011).
27. M. Galperin, M. A. Ratner, and A. Nitzan, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 103201 (2007).
28. В. А. Бендерский, Е. И. Кац, *Письма в ЖЭТФ* **94**, 494 (2011).
29. P. Mazur and E. Montroll, *J. Math. Phys.* **1**, 70 (1960).
30. C. Domb, *Proc. Roy. Soc. A* **276**, 418 (1963).
31. А. С. Ковалев, *ТМФ* **37**, 135 (1978).
32. D. Hennig, *Phys. Rev. E* **61**, 4550 (2000).
33. Z. Lin and B. Li, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 074003 (2008).
34. Ф. Р. Гантмахер, М. Г. Крейн, *Осцилляционные матрицы и ядра и малые колебания механических систем*, Гостехиздат, Москва (1950).
35. H. Bateman and A. Erdelyi, *Higher Transcendental Functions*, Vol. 2, McGraw Hill, New York (1953).
36. F. W. J. Olver, *Asymptotics and Special Functions*, Acad. Press, New York (1974).
37. Г. М. Заславский, *Стохастичность динамических систем*, Наука, Москва (1984).
38. М. Табор, *Хаос и интегрируемость в нелинейной динамике*, УРСС, Москва (2001).
39. W. H. Zurek, *Phys. Rev. D* **26**, 1862 (1982).
40. P. Grigolini, *Quantum Mechanical Irreversibility*, World Sci., Singapore (1993).
41. E. Fermi, J. R. Pasta, and S. M. Ulam, *Los Alamos Technical Rep.* (1940).
42. Р. Додд, Д. Эйлбек, Д. Гиббон, Х. Моррис, *Солитоны и нелинейные волновые уравнения*, Мир, Москва (1988).
43. R. W. Robinett, *Phys. Rep.* **392**, 1 (2004).
44. E. B. Fel'dman, R. Brushweiler, and R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 297 (1998).
45. A. S. Davydov, *Solitons in Molecular Systems*, Kluwer, Dordrecht (1985).
46. D. Hochstrasser, F. G. Mertens, and H. Buttner, *Phys. Rev. A* **40**, 2602 (1989).
47. A. Campa, A. Giansanti, A. Tenenbaum, D. Levi, and O. Ragnisco, *Phys. Rev. B* **48**, 10168 (1993).