Vilniaus universitetas

Fizikos fakultetas

Cheminės fizikos institutas

Jakov Braver

Kvantinės-klasikinės Liuvilio lygties taikymas elektroninio sužadinimo dinamikos modeliavimui

Bakalauro studijų baigiamasis darbas

Kompiuterinės fizikos ir modeliavimo

studijų programa

Studentas	Jakov Braver
Leista ginti	2019-05-20
Darbo vadovas	dr. Andrius Gelžinis
Instituto direktorius	prof. Valdas Šablinskas

Vilnius 2019

Turinys

Įvadas **3**

1 Vienmatis harmoninis osciliatorius **5**

1.1 Liuvilio ir fon Noimano lygties sprendimas 5

1.2 Sprendimas taikant tankio operatoriaus Vignerio transformaciją 9

2 Dimeras **12**

2.1 Maža sistema su dviem aplinkos osciliatoriais 12

2.1.1 Liuvilio ir fon Noimano lygties sprendimas 13

2.1.2 Sprendimas taikant kvantinę-klasikinę Liuvilio lygtį 15

2.1.2.1 Kvantinės-klasikinės Liuvilio lygties išvedimas 15

2.1.2.2 Kvantinės-klasikinės Liuvilio lygties sprendimas 17

2.1.3 Rezultatų aptarimas 20

2.2 FBTS metodas 21

2.3 FBTS metodo taikymas nagrinėjant mažą sistemą 25

2.3.1 Bepėdsakio hamiltoniano panaudojimas 26

2.3.2 Rezultatų aptarimas 27

2.4 Dimero tolydžioje aplinkoje modeliavimas 29

2.4.1 Temperatūra 30

2.4.2 Spektrinis tankis 31

2.4.3 Modeliavimo rezultatai 35

Išvados **39**

Literatūra **40**

Priedas 1: Klasikinės Liuvilio lygties sprendimas **43**

Priedas 2: Lygčių sistemos tankio matricos elementams išvedimas **45**

Įvadas

Elektroninio sužadinimo pernaša molekulinėse sistemose yra vienas iš pagrindinių cheminių procesų, vykstančių, pavyzdžiui, cheminių ryšių formavimosi metu ar keičiantis molekulės konformacijai [1, 2]. Jeigu po proceso pasikeičia erdvinis krūvio pasiskirstymas, elektroninio sužadinimo pernaša yra neadiabatinė. Tai reiškia, kad elektroninės sistemos aplinkoje, kurią sudaro branduoliai, įvyksta žymūs pasikeitimai toje pačioje laiko skalėje. Tuomet procesas negali būti aprašytas remiantis Borno ir Openheimerio artiniu ir reikalauja įskaityti virpesinę aplinką išreikštai. Tačiau praktikoje aplinkos laisvės laipsniai (koordinatės) negali būti aprašyti tiesiogiai taikant kvantinės mechanikos dėsnius, kadangi tai reikalauja eksponentiškai didėjančių skaičiavimo resursų. Dėl šios priežasties tenka naudoti įvairius artutinius metodus.

Taikomi artutiniai metodai remiasi griežtu pilnos sistemos (metasistemos) suskirstymu į pagrindinę mus dominančią dalį – *sistemą* – ir jos *aplinką*. Įskaitydami aplinką, mes domimės tik jos įtaka sistemos dinamikai, o pačios aplinkos evoliucija mums nėra taip svarbi. Tokiais atvejais yra ypač patogu naudoti tankio operatoriaus formalizmą. Suintegravus šį operatorių pagal aplinkos laisvės laipsnius, gaunamas *redukuotas* tankio operatorius, išreikštai priklausantis tik nuo sistemos laisvės laipsnių, bet išlaikantis informaciją ir apie aplinką. Pastebėsime, kad dėl sistemos ir aplinkos sąveikos, sistemai negali būti priskirta banginė funkcija, priklausanti tik nuo sistemos koordinačių, – egzistuoja tik bendra visos metasistemos banginė funkcija, priklausanti ir nuo sistemos, ir nuo aplinkos laisvės laipsnių.

Taigi, kiekybiškai nagrinėjant sąveikaujančią su aplinka sistemą, siekiama surasti (redukuotą) tankio operatorių, kurio laikinę evoliuciją aprašo Liuvilio ir fon Noimano lygtis. Vienas iš galimų šios lygties sprendimo būdų remiasi trikdžių teorija, kuomet tariama, kad sąveika su aplinka yra palyginus silpna. Apsiribojant antros eilės trikdžių teorija, gaunama turinti praktinį pritaikymą lygtis, vadinama „kvantine kinetine lygtimi[1]“ [1]. Tačiau daugeliu atveju trikdžių teorija neleidžia gauti patenkinamų rezultatų ir tenka naudoti sudėtingesnius metodus, pavyzdžiui, sukonstruojant tam tikrą lygčių hierarchiją [3–5].

Taip pat sistemų sąveikos su aplinka modeliavimui plačiai taikomi mišrūs kvantiniai-klasikiniai metodai. Šie metodai leidžia aprašyti sistemą kvantinės mechanikos pagalba, o aplinką – naudojantis klasikine mechanika. Pats paprasčiausias iš jų yra Erenfesto (arba „vidutinio lauko[2]“) metodas, kuomet hamiltonianas suformuojamas iš dviejų narių (operatorių) – vienas aprašo pačią sistemą, o kitas – sistemos sąveiką su aplinką. Sistemos evoliucija yra aprašoma Šriodingerio lygtimi, o aplinkos laisvės laipsnių dinamika skaičiuojama iš klasikinių Hamiltono lygčių, kuriose naudojama Hamiltono funkcija, papildyta sąveikos operatoriaus kvantiniu vidurkiu [1]. Tai sudaro gana plačiai taikomo „šuoliavimo paviršiais[3]“ metodo pagrindą [6–9], kuriame, skaičiuojant sistemos evoliuciją, po kiekvieno laikinio žingsnelio Δt su tam tikra tikimybe sistema laikoma perėjusi į kitą būseną, kurioje skaičiuojamas sąveikos operatoriaus vidurkis, lemiantis sistemos evoliuciją kitame intervale Δt. Ši stochastinė metodo dedamoji lei-

[1] Angl. *Quantum Master Equation*.
[2] Angl. *Mean-Field*.
[3] Angl. *Surface Hopping*.

džia gauti tikslesnius rezultatus, tačiau reikalauja daug kartų skaičiuoti sistemos evoliuciją ir vidurkinti rezultatus.

Pastaruoju metu vis daugiau dėmesio skiriama kitokiems metodams, paremtiems kvantinės-klasikinės Liuvilio lygties sprendimu [10–17]. Ji gaunama atliekant Liuvilio ir fon Noimano lygties dalinę Vignerio transformaciją, kuri leidžia gauti tankio operatorių, išreikštai priklausantį nuo aplinkos koordinačių ir impulsų. Deja, modeliuojant realias (dideles) sistemas, ši lygtis negali būti tiesiogiai išspręsta ir ją tenka spręsti apytiksliai. Nepaisant to, per pastaruosius 10 metų sukurti artutiniai metodai rodo, kad net ir sprendžiant lygtį apytiksliai, pavyksta gauti geresnius rezultatus sunaudojant mažiau skaičiavimo resursų palyginus su „šuoliavimo paviršiais“ šeimos metodais. Tai demonstruoja mišrių kvantinių-klasikinių metodų pranašumą ir skatina jų tolimesnį vystymą.

Šio darbo tikslas yra sumodeliuoti kvantinių sistemų, sąveikaujančių su aplinka, elektroninio sužadinimo dinamiką. Modeliavimui naudosime kvantinės-klasikinės Liuvilio lygties formalizmą, nagrinėdami šios lygties sprendimo būdus ir jų skaitinių realizacijų ypatybes.

1 Vienmatis harmoninis osciliatorius

Įžangoje trumpai pristatėme kvantinę-klasikinę Liuvilio lygtį (toliau rašydami trumpiau naudosime anglišką trumpinį *QCLE – Quantum-Classical Liouville Equation*), kuri gaunama Vignerio transformacijos pagalba. Siekdami detaliau išsiaiškinti Vignerio transformacijos esmę, panaudosime ją paprastos kvantinės sistemos – vienmačio harmoninio osciliatoriaus – nagrinėjimui. Kitas šio pavyzdinio skaičiavimo tikslas yra tankio operatoriaus formalizmo įsisavinimas. Užsibrėšime tikslą, turėdami pradinį sistemos tankio operatorių, rasti jo laikinę evoliuciją ir, naudodami ją, surasti koordinatės kvantinio vidurkio laikinį kitimą.

Taigi, nagrinėsime vienmatį harmoninį osciliatorių, kurio hamiltonianas

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2, \tag{1}$$

čia $\hat{x}, \hat{p}$ – atitinkamai koordinatės ir impulso operatoriai, m – osciliatoriaus masė, ω – dažnis. Iš pradžių išspręsime uždavinį tiesiogiai ieškodami tankio operatoriaus energetinio atvaizdo evoliucijos. Tuomet panaudosime kitą metodą, atlikdami tankio operatoriaus Vignerio transformaciją, ir palyginsime rezultatus.

1.1 Liuvilio ir fon Noimano lygties sprendimas

Ieškosime tankio operatoriaus $\hat{\rho}$ energinio atvaizdo matricinių elementų. Pradėsime nuo Liuvilio ir fon Noimano lygties, aprašančios tankio operatoriaus evoliuciją,

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}] \tag{2}$$

(kaip įprasta, $[\hat{A}, \hat{B}]$ žymį komutatorių). Išskleisime komutatorių ir užrašysime lygtį energiniame atvaizdavime naudodami hamiltoniano tikrinius vektorius $|a\rangle$ ir $|b\rangle$:

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle a|\,\hat{\rho}\,|b\rangle = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left(\langle a|\,\hat{H}\hat{\rho}\,|b\rangle - \langle a|\,\hat{\rho}\hat{H}\,|b\rangle\right).$$

Hamiltoniano tikriniai vektoriai sudaro pilną bazę, todėl galime pasinaudoti lygybe

$$\sum_c |c\rangle\langle c| = \hat{I}. \tag{3}$$

Čia $\hat{I}$ – vienetinis operatorius, kurį galime įstatyti į ankstesnę išraišką tarp operatorių $\hat{H}$ ir $\hat{\rho}$. Naudodami matricinių elementų žymėjimą $\langle a|\,\hat{\rho}\,|b\rangle = \rho_{ab}$, $\langle a|\,\hat{H}\,|b\rangle = H_{ab}$, gauname ieškomą lygtį

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ab} = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\sum_c (H_{ac}\rho_{cb} - H_{cb}\rho_{ac}).$$

Kadangi ši lygtis užrašyta energiniame atvaizdavime, hamiltoniano operatorius yra diagonalus (kaip ir bet koks operatorius savo paties atvaizdavime), todėl lygtis tampa paprastesnė:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ab} = -\mathrm{i}\frac{H_{aa} - H_{bb}}{\hbar}\rho_{ab}.$$

Pažymėję $\omega_{ab} = (H_{aa} - H_{bb})/\hbar$, galime užrašyti sprendinį

$$\rho_{ab}(t) = \rho_{ab}(0)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_{ab}t}, \tag{4}$$

čia $\rho_{ab}(0)$ yra tankio operatoriaus elementas pradiniu laiko momentu. Diagonalieji hamiltoniano elementai yra osciliatoriaus energijos tikrinės vertės: $H_{aa} = E_a = \hbar\omega(a + 1/2)$, todėl

$$\omega_{ab} = \omega(a - b). \tag{5}$$

Pasirinksime tokį pradinį tankio operatorių, kad osciliatoriaus koordinatės tikimybės tankis būtų aprašomas Gauso funkcija su vidurkiu x_0 ir standartiniu nuokrypiu σ. Natūralu, kad šią sąlygą atitinkantį tankio operatorių paprasčiausia užrašyti naudojant jo koordinatinį atvaizdavimą:

$$\rho(x, x') = \frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma}\exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma^2}\right)\exp\left(-\frac{(x' - x_0)^2}{2\sigma^2}\right). \tag{6}$$

Jeigu $x_0 \neq 0$, šiuo tankio operatoriumi apibūdinamas harmoninis osciliatorius nebus stacionarios būsenos (stacionariosios būsenos užrašytos žemiau, (9) formulė) ir jo koordinatės vidurkis kis laikui bėgant. Patogumo dėlei įvesime bedimensę koordinatę

$$\xi = x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$

ir taip pat pažymėsime

$$\frac{x}{\sqrt{2}\sigma} = \alpha\xi \implies \sigma = \frac{1}{\alpha}\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}. \tag{7}$$

Tuomet pradinė tankio matrica įgyja pavidalą

$$\rho(\xi, \xi') = \alpha\sqrt{\frac{2m\omega}{\pi\hbar}}\mathrm{e}^{-\alpha^2(\xi - \xi_0)^2}\mathrm{e}^{-\alpha^2(\xi' - \xi_0)^2}. \tag{8}$$

Norėdami pereiti prie tankio operatoriaus enerinio atvaizdo, panaudosime harmoninio osciliatoriaus tikrines bangines funkcijas

$$\psi_n(\xi) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\frac{1}{\sqrt{2^n n!}}\mathrm{e}^{-\xi^2/2}H_n(\xi) \tag{9}$$

($H_n(\xi)$ – Ermito polinomai). Tuomet pradinės tankio matricos elementas

$$\rho_{ab}(0) = \langle a|\,\hat{\rho}(0)\,|b\rangle = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \int\limits_{-\infty}^{\infty} \langle a|x\rangle\,\rho(x,x')\,\langle x'|b\rangle\,\mathrm{d}x',$$

čia $\langle x|a\rangle = \psi_a(x)$. Įstatome tankio matricos elementus bedimensiame pavidale:

$$\rho_{ab}(0) = \frac{\alpha}{\pi\sqrt{2^{a+b-1}a!b!}} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\alpha^2(\xi-\xi_0)^2}\mathrm{e}^{-\xi^2/2}H_a(\xi)\,\mathrm{d}\xi \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\alpha^2(\xi'-\xi_0)^2}\mathrm{e}^{-\xi'^2/2}H_b(\xi')\,\mathrm{d}\xi'. \tag{10}$$

Šių integralų skaičiavimui pasinaudosime formule iš žinyno [30, formulė 2.20.3.16]:

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-p(x-y)^2}H_n(cx)\,\mathrm{d}x = \frac{\sqrt{\pi}(p-c^2)^{n/2}}{p^{(n+1)/2}}H_n\left(cy\sqrt{\frac{p}{p-c^2}}\right) \qquad [y, \Re(p) > 0]. \tag{11}$$

Čia simbolis $\Re$ žymi realiąją dalį. Pertvarkydami turimą integralą ir pasinaudodami šia formule, gauname

$$\begin{aligned}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\alpha^2(\xi-\xi_0)^2}\mathrm{e}^{-\xi^2/2}H_a(\xi)\,\mathrm{d}\xi &= \mathrm{e}^{-\xi_0^2\alpha^2/2\beta}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta(\xi-\xi_0\alpha^2/\beta)^2}H_a(\xi)\,\mathrm{d}\xi \\ &= \mathrm{e}^{-\xi_0^2\alpha^2/2\beta}\frac{\sqrt{\pi}(\beta-1)^{a/2}}{\beta^{(a+1)/2}}H_a\left(\frac{\xi_0\alpha^2}{\sqrt{\beta(\beta-1)}}\right),\end{aligned}$$

čia pažymėjome

$$\beta = \alpha^2 + \frac{1}{2}.$$

Atsižvelgdami į (11) formulės keliamą reikalavimą $y > 0$, turime apsiriboti teigiamomis pradinio pasiskirstymo vidurkio vertėmis $\xi_0 > 0$, tačiau tai nekeičia uždavinio esmės. Įstatę integralų vertes į (10), gauname

$$\rho_{ab}(0) = \frac{\alpha\mathrm{e}^{-\xi_0^2\alpha^2/\beta}}{\sqrt{2^{a+b-1}a!b!}}\frac{(\beta-1)^{(a+b)/2}}{\beta^{(a+b+2)/2}}H_a\left(\frac{\xi_0\alpha^2}{\sqrt{\beta(\beta-1)}}\right)H_b\left(\frac{\xi_0\alpha^2}{\sqrt{\beta(\beta-1)}}\right). \tag{12}$$

Taigi, dabar turime visą informaciją apie tankio matricą ir galime ieškoti koordinatės vidurkio laikinės evoliucijos.

Koordinatės kvantinis vidurkis gali būti rastas skaičiuojant jo operatoriaus bei tankio operatoriaus sandaugos pėdsaką:

$$\langle\xi(t)\rangle = \mathrm{Tr}\left(\hat{\rho}(t)\hat{\xi}\right) = \sum_{n=0}^{\infty}\left(\hat{\rho}(t)\hat{\xi}\right)_{nn} = \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty}\rho_{nk}(t)\xi_{kn}.$$

Nenuliniai koordinatės operatoriaus energinio atvaizdo elementai yra tik esantys dviejose dia-

gonalėse – virš ir po pagrindine diagonale – ir jie lygūs

$$\xi_{n-1,n} = \sqrt{\frac{n}{2}}, \quad \xi_{n+1,n} = \sqrt{\frac{n+1}{2}}.$$

Tada

$$\begin{aligned}
\langle \xi(t) \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} \Big(\rho_{n,n-1}(t)\xi_{n-1,n} + \rho_{n,n+1}(t)\xi_{n+1,n} \Big) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \Big(\rho_{n,n-1}(t)\sqrt{n} + \rho_{n,n+1}(t)\sqrt{n+1} \Big) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \Big(\rho_{01}(t)\sqrt{1} + \rho_{10}(t)\sqrt{1} + \rho_{12}(t)\sqrt{2} + \rho_{21}(t)\sqrt{2} + \dots \Big) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \Big(\sqrt{1} \cdot 2\,\Re\Big(\rho_{10}(t)\Big) + \sqrt{2} \cdot 2\,\Re\Big(\rho_{21}(t)\Big) + \dots \Big) \\
&= \sqrt{2} \sum_{n=0}^{\infty} \sqrt{n+1}\,\Re\Big(\rho_{n+1,n}(t)\Big).
\end{aligned}$$

Čia pasinaudojome tankio operatoriaus ermitiškumu. Pradinės tankio matricos elementai realūs, todėl $\Re\Big(\rho_{ab}(t)\Big) = \Re\Big(\rho_{ab}(0)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_{ab}t}\Big) = \rho_{ab}(0)\cos(\omega_{ab}t)$ ir

$$\langle \xi(t) \rangle = \sqrt{2} \sum_{n=0}^{\infty} \sqrt{n+1}\,\rho_{n+1,n}(0)\cos(\omega_{n+1,n}t).$$

Pastebėję, kad pagal (5), $\omega_{n+1,n} = \omega$, ir įrašę (12), turime

$$\langle \xi(t) \rangle = \sqrt{2}\cos(\omega t)\alpha \mathrm{e}^{-\xi_0^2\alpha^2/\beta} \frac{(\beta-1)^{1/2}}{\beta^{3/2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{\beta-1}{2\beta}\right)^n H_{n+1}\left(\frac{\xi_0\alpha^2}{\sqrt{\beta(\beta-1)}}\right) H_n\left(\frac{\xi_0\alpha^2}{\sqrt{\beta(\beta-1)}}\right).$$

Gautą begalinę sumą galima suskaičiuoti panaudojus šitokią formulę iš žinyno [30, formulė 5.12.2.1]:

$$\begin{aligned}
\sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^k}{k!} H_{k+m}(x) H_{k+n}(y) &= (1-4t^2)^{-(m+n+1)/2} \exp\left(\frac{4txy - 4t^2(x^2+y^2)}{1-4t^2}\right) \\
&\times \sum_{k=0}^{\min(m,n)} 2^{2k} k! \binom{m}{k} \binom{n}{k} t^k H_{m-k}\left(\frac{x-2ty}{\sqrt{1-4t^2}}\right) H_{n-k}\left(\frac{y-2ty}{\sqrt{1-4t^2}}\right) \qquad [|t| < 1/2],
\end{aligned} \tag{13}$$

čia $\binom{m}{k} = \frac{m!}{k!(m-k)!}$ – binominiai koeficientai. Mūsų sumos atveju gauname[4]

$$\langle \xi(t) \rangle = \sqrt{2}\cos(\omega t)\alpha \mathrm{e}^{-\xi_0^2\alpha^2/\beta} \frac{(\beta-1)^{1/2}}{\beta^{3/2}} (1-4\tau^2)^{-1} \exp\left(\frac{4\tau\chi^2 - 8\tau^2\chi^2}{1-4\tau^2}\right) \cdot 2\left(\frac{\chi - 2\tau\chi}{\sqrt{1-4\tau^2}}\right)$$

[4]Taikydami formulę (13), turime atsižvelgti į sąlygą $|t| < 1/2$. Mūsų atveju, $t = \frac{\beta-1}{2\beta} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2\alpha^2+1}$, taigi turi galioti $0 < \frac{1}{2\alpha^2+1} < 1$. Kairioji nelygybė akivaizdžiai galioja visoms parametro α reikšmėms, o dešinioji galioja, jei $\alpha \neq 0$. Kadangi parametras α yra dydis, atvirkštinis pradinio koordinačių pasiskirstymo pločiui (žr. (7)), visada $\alpha > 0$.

čia

$$\tau = \frac{\beta - 1}{2\beta}, \quad \chi = \frac{\xi_0 \alpha^2}{\sqrt{\beta(\beta - 1)}}.$$

Atlikus algebrinius veiksmus, rezultatas supaprastėja:

$$\langle \xi(t) \rangle = \xi_0 \cos(\omega t)$$

arba, grįžtant prie dimensinių koordinačių,

$$\langle x(t) \rangle = x_0 \cos(\omega t). \tag{14}$$

Taigi, harmoninio osciliatoriaus, kurio tankio operatorius pradiniu laiko momentu yra užduodamas (6) formule, koordinatės vidurkis harmoniškai kinta (svyruoja) laikui bėgant. Šio svyravimo amplitudė yra lygi pradinio tankio operatoriaus koordinatės vidurkiui.

1.2 Sprendimas taikant tankio operatoriaus Vignerio transformaciją

Spręsdami uždavinį praeitame skyriuje, pradėjome nuo tankio operatoriaus koordinatinio atvaizdo $\rho(x, x')$, ir perėjome prie jo energetinio atvaizdavimo $\rho_{ab} = \langle a | \hat{\rho} | b \rangle$. Be abejo, taip pat galimas ir impulsinis tankio operatoriaus atvaizdavimas $\rho(p, p') = \langle p | \hat{\rho} | p' \rangle$, čia $|p\rangle$, $|p'\rangle$ – impulso operatoriaus tikriniai vektoriai. Tačiau kartais gali būti naudingas mišrus tankio operatoriaus atvaizdavimas, kuriame jis priklauso ir nuo koordinatės, ir nuo impulso. Pereiti nuo koordinatinio prie šio *fazinės erdvės* atvaizdavimo galima įvedus pagalbines koordinates $q = (x + x')/2$ bei $z = x - x'$ ir atlikus Vignerio transformaciją [1, 13], bet kokiam operatoriui $\hat{A}$ apibrėžiamą kaip

$$A^{\mathrm{W}}(q, p) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}pz/\hbar} \langle q - z/2 | \hat{A} | q + z/2 \rangle \, \mathrm{d}z. \tag{15}$$

Iš formulės matyti, jog Vignerio transformacija matematiniu požiūriu yra Furjė transformacija pagal koordinatę z. Ši formulė gali būti nesunkiai apibendrinta bet kokiam laisvės laipsnių skaičiui. Atliekant tankio operatoriaus Vignerio transformaciją, papildomai įvedamas normavimo daugiklis $1/2\pi\hbar$:

$$\rho^{\mathrm{W}}(q, p) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}pz/\hbar} \rho(q - z/2, q + z/2) \, \mathrm{d}z. \tag{16}$$

Svarbu, jo šis tankio operatoriaus Vignerio vaizdas yra daugiau patogus matematinis instrumentas nei gilią fizikinę prasmę turintis dydis, kadangi pagal neapibrėžtumo principą negalime tiksliai žinoti dalelės koordinatės ir impulso vienu metu. Be to, iš (16) apibrėžimo matyti, jog $\rho^{\mathrm{W}} = (\rho^{\mathrm{W}})^*$, taigi ρ^{W} būtinai yra realus dydis, bet apibrėžimas neužtikrina, kad gaunamas Vignerio vaizdas yra teigiamas visoje apibrėžimo srityje [31, §5].

Pagrindinis šio atvaizdavimo privalumas yra tai, kad jis leidžia taikyti mišrų kvantinį-klasikinį sistemos aprašymą, kadangi klasikinėje riboje $\hbar \to 0$ šitaip transformuotas tankio

operatorius gali būti tiesiogiai susietas su klasikine statistinio pasiskirstymo funkcija. Panaudosime tai esamo uždavinio sprendimui. Pradinio tankio operatoriaus (6) transformavimas pagal aukščiau užrašytą formulę susiveda į šitokio integralo skaičiavimą:

$$\rho_0^{\mathrm{W}}(q,p) = \frac{1}{2\pi\hbar\sqrt{\pi}\sigma}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}pz/\hbar}\exp\!\left(-\frac{4(q-x_0)^2+z^2}{4\sigma^2}\right)\mathrm{d}z.$$

Integravimo rezultatas yra

$$\rho_0^{\mathrm{W}}(q,p) = \frac{1}{\pi\hbar}\exp\!\left[-\left(\frac{q-x_0}{\sigma}\right)^2 - \left(\frac{\sigma p}{\hbar}\right)^2\right].$$

Gautas transformuotas tankio operatorius iš tikrųjų yra jau nebe operatorius, o statistinio pasiskirstymo *funkcija*. Todėl jam turi galioti klasikinė Liuvilio lygtis [31, §3] (indekso „W“ neberašysime):

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial q}\frac{\partial\rho}{\partial p} - \frac{\partial H}{\partial p}\frac{\partial\rho}{\partial q}, \tag{17}$$

čia $H(q,p)$ – klasikinė Hamiltono funkcija. Vėliau parodysime, jog ši klasikinė lygtis gali būti gauta atlikus Liuvilio ir fon Noimano lygties Vignerio transformaciją ir perėjus prie klasikinės ribos, taigi jos panaudojimas yra pateisinamas. Dabar įstatysime į šią lygtį klasikinę harmoninio osciliatoriaus Hamiltono funkciją ((1) hamiltoniano klasikinį analogą), gaudami lygtį

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = m\omega^2 q\frac{\partial\rho}{\partial p} - \frac{p}{m}\frac{\partial\rho}{\partial q}. \tag{18}$$

Pereisime prie bedimensių kintamųjų $\tilde\rho, Q, P, T$ ir pažymėsime dvi bedimenses konstantas a ir b:

$$\rho = \frac{1}{\hbar}\tilde\rho, \quad q = \sigma Q, \quad p = \frac{\hbar}{\sigma}P, \quad t = \frac{1}{\omega}T, \quad a = \frac{m\omega\sigma^2}{\hbar}, \quad b = \frac{x_0}{\sigma},$$

tuomet pradinė sąlyga yra

$$\tilde\rho(Q,P) = \frac{1}{\pi}\exp\!\Big(-(Q-b)^2 - P^2\Big), \text{ kai } T = 0,$$

ir lygtis

$$\frac{\partial\tilde\rho}{\partial T} = aQ\frac{\partial\tilde\rho}{\partial P} - \frac{P}{a}\frac{\partial\tilde\rho}{\partial Q}.$$

Šios lygties sprendimas pateikiamas Priede 1, o čia iš karto užrašysime sprendinį, tenkinantį pradinę sąlygą:

$$\tilde\rho(Q,P,T) = \frac{1}{\pi}\exp\!\left[-\left(\frac{P}{a}\sin T - Q\cos T + b\right)^2 - (P\cos T + aQ\sin T)^2\right].$$

Ši (daugiamatė) pasiskirstymo funkcija leidžia skaičiuoti koordinatės ir impulso vidurkius. Norėdami surasti koordinatės vidurkį, turime suintegruoti pasiskirstymo funkciją pagal visas galimas impulso reikšmes, gaudami koordinatės pasiskirstymo funkciją, ir, padauginę ją iš Q,

suintegruoti pagal visas galimas koordinates:

$$\langle Q(T)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}Q \int_{-\infty}^{\infty} Q\tilde{\rho}(Q,P,T)\,\mathrm{d}P = b\cos T.$$

Grįždami prie dimensinių vienetų, turime

$$\langle q(t)\rangle = x_0\cos(\omega t). \tag{19}$$

Čia naudojama koordinatė q atitinka praeitame skyriuje naudotą koordinatę x. Lygindami išraiškas (14) bei (19) matome, kad jos yra identiškos, taigi abu uždavinio sprendimo būdai davė tą patį rezultatą.

Išsprendę šį pavyzdinį uždavinį, galime daryti išvadą, kad sprendimas naudojant Vignerio transformaciją yra paprastesnis už Liuvilio ir fon Noimano lygties sprendimą, kadangi uždavinys susivedė į klasikinės lygties (17) sprendimą. Tačiau, kaip matysime žemiau, nagrinėjant didelės fizikinės sistemos sąveiką su aplinka tenka spręsti panašių lygčių *sistemą*, kurios analizinis sprendimas nebus toks paprastas.

2 Dimeras

Turėdami aiškesnį supratimą apie taikytinus metodus, galime pereiti prie elektroninio sužadinimo modeliavimo. Nagrinėsime dimerą, kurį vadinsime *sistema*, sąveikaujantį su tam tikra *aplinka*. Dimerą aprašysime keliais tarpusavyje sąveikaujančiais elektroniniais lygmenimis, o aplinką modeliuosime harmoniniais osciliatoriais. Pradėsime nuo mažos metasistemos, sudarytos iš dviejų elektroninių lygmenų, iš kurių kiekvienas sąveikauja tik su vienu aplinkos osciliatoriumi.

2.1 Maža sistema su dviem aplinkos osciliatoriais

Nagrinėjamos mažos metasistemos hamiltonianas yra sudarytas iš trijų narių – sistemos, sistemos sąveikos su aplinka ir aplinkos hamiltonianų:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\mathrm{S}} + \hat{H}_{\mathrm{SB}} + \hat{H}_{\mathrm{B}}. \tag{20}$$

(aplinkos hamiltonianą žymime indeksu „B“ nuo angliško žodžio *bath*). Dviejų lygmenų elektroninės sistemos hamiltonianas yra

$$\hat{H}_{\mathrm{S}} = \sum_{n=1}^{2} \varepsilon_n |n\rangle\langle n| + J\Big(|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|\Big) = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & J \\ J & \varepsilon_2 \end{pmatrix}.$$

Čia ε_n yra lygmenų energijos, o J – sąveika tarp jų. Bendresniu pavidalu (N_{el} – elektroninių lygmenų skaičius),

$$\hat{H}_{\mathrm{S}} = \sum_{n=1}^{N_{\mathrm{el}}} \varepsilon_n |n\rangle\langle n| + \sum_{m\neq n} J_{mn} |m\rangle\langle n|. \tag{21}$$

Vektoriai $|n\rangle$ atitinka taip vadinamas *mazgines* būsenas, kurios būtų tikrinės sistemos hamiltoniano būsenomis nesant sąveikos tarp lygmenų ($J = 0$ atveju). Tuo tarpu aukščiau užrašyto sistemos hamiltoniano tikrinės būsenos yra vadinamos *eksitoninėmis* būsenomis.

Aprašydami aplinką, laikysime, kad jos laisvės laipsniai svyruoja aplink pusiausvyros padėtis, ir ji gali būti aprašyta tam tikru skaičiumi osciliatorių (normaliųjų modų). Pradžiai laikysime, kad aplinką sudaro tik du osciliatoriai, tada aplinkos hamiltonianas yra

$$\hat{H}_{\mathrm{B}} = \sum_{n=1}^{2} \frac{\hbar\omega_n}{2}(\hat{X}_n^2 + \hat{P}_n^2) \equiv \sum_{n=1}^{2} \hat{H}_{\mathrm{B}_n}, \tag{22}$$

čia $\hat{X}_n$ ir $\hat{P}_n$ – bedimensiai aplinkos osciliatorių koordinatės ir impulso operatoriai, o ω_n yra osciliatoriaus dažnis. Bedimensių koordinačių X_n ir impulsų P_n sąryšiai su dimensiniais $\tilde{X}_n$ ir $\tilde{P}_n$ yra šitokie (M – aplinkos dalelių masė):

$$\tilde{X}_n = X_n\sqrt{\frac{\hbar}{M\omega_n}}, \quad \tilde{P}_n = P_n\sqrt{\hbar M\omega_n}; \quad \frac{\partial}{\partial\tilde{X}_n}\frac{\partial}{\partial\tilde{P}_n} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial}{\partial X_n}\frac{\partial}{\partial P_n} \tag{23}$$

Užrašydami sistemos sąveiką su aplinka apibūdinantį hamiltonianą, iš esmės nagrinėsime jo

skleidinį Teiloro eilute pagal aplinkos koordinates, kuriame paliktas tik tiesinis narys:

$$\hat{H}_{\mathrm{SB}} = -\sum_{n=1}^{2} \hbar\omega_n d_n \hat{X}_n \left|n\right\rangle\!\left\langle n\right| . \tag{24}$$

Operatorių sandauga $\hat{X}_n \left|n\right\rangle\!\left\langle n\right|$ žymi tenzorinę sandaugą, kadangi dauginami operatoriai veikia skirtingose Hilberto erdvėse; parametras d_n nusako mazginių būsenų sąveikos su atitinkamu osciliatoriumi stiprumą.

Modeliavimui naudojome šiuos parametrus:

$$\begin{gathered}
\varepsilon_1 - \varepsilon_2 \equiv \Delta\varepsilon = 100\,\mathrm{cm}^{-1}, \\
J = 100\,\mathrm{cm}^{-1}, \\
\omega_1 = \omega_2 = 30\,\mathrm{cm}^{-1}, \\
\lambda_n = \hbar\omega_n d_n/2 = 100\,\mathrm{cm}^{-1}.
\end{gathered}$$

Čia λ_n yra reorganizacijos energija, iš kurios galima skaičiuoti tiesiogiai naudojamus dydžius d_n. Pasirinkome santykinai mažo dažnio aplinkos virpesines modas, o kiti parametrai yra tipiniai, pavyzdžiui, molekulinėms fotosintetinėms sistemoms [18].

Tegul pradiniu laiko momentu elektroninė sistema yra $|1\rangle$ būsenoje, o abu osciliatoriai – pagrindinėse būsenose $|0\rangle$. Tuomet pradinė visos sistemos tankio matrica

$$\hat{\rho}(0) = |1\rangle\langle 1| \otimes |0\rangle\langle 0| \otimes |0\rangle\langle 0| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \tag{25}$$

tai yra, pradinė sąlyga tankio matricai – visi elementai lygūs nuliui, išskyrus pirmąjį elementą

$$\rho_{100,100} = 1.$$

2.1.1 Liuvilio ir fon Noimano lygties sprendimas

Pirma, išspręsime uždavinį spręsdami Liuvilio ir fon Noimano lygtį – panašiai, kaip darėme 1.1 skyriuje. Ieškosime tankio operatoriaus matricinių elementų, kadangi jų žinojimas suteikia visą informaciją apie sistemą.

Pasirinksime bazę, kurią sudaro mazginė būsena $|a\rangle$ (kuri atitinka $|1\rangle$ arba $|2\rangle$), pirmo osciliatoriaus stacionari būsena $|\mu_1\rangle$ bei antro osciliatoriaus stacionari būsena $|\mu_2\rangle$:

$$|a\rangle \otimes |\mu_1\rangle \otimes |\mu_2\rangle \equiv |a, \mu_1, \mu_2\rangle$$

ir spręsime Liuvilio ir fon Noimano lygtį (2). Matriciniams elementams gauname:

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle a,\mu_1,\mu_2|\,\hat{\rho}\,|b,\nu_1,\nu_2\rangle &= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\langle a,\mu_1,\mu_2|\,[\hat{H},\hat{\rho}]\,|b,\nu_1,\nu_2\rangle \\ &= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\sum_{c=1}^{N_{\mathrm{el}}}\sum_{k_1=0}^{\infty}\sum_{k_2=0}^{\infty}\langle a,\mu_1,\mu_2|\,\hat{H}\,|c,k_1,k_2\rangle\langle c,k_1,k_2|\,\hat{\rho}\,|b,\nu_1,\nu_2\rangle \\ &\quad+\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\sum_{c=1}^{N_{\mathrm{el}}}\sum_{k_1=0}^{\infty}\sum_{k_2=0}^{\infty}\langle a,\mu_1,\mu_2|\,\hat{\rho}\,|c,k_1,k_2\rangle\langle c,k_1,k_2|\,\hat{H}\,|b,\nu_1,\nu_2\rangle\,.\end{aligned}$$

Čia c prabėga visus N_{el} elektroninius lygmenis, o k_1 ir k_2 prabėga atitinkamai pirmo ir antro osciliatorių energinius lygmenis, kurių iš principo yra be galo daug. Dabar tereikia įrašyti hamiltoniano (20) išraišką ir atlikti keletą algebrinių veiksmų (detalus išvedimas pateikiamas Priede 2). Gaunamas šitoks rezultatas (N – osciliatorių skaičius):

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}\rho_{a\mu_1\mu_2,b\nu_1\nu_2} =& \frac{\mathrm{i}}{\hbar\omega_1}\left((\varepsilon_b-\varepsilon_a)\rho_{a\mu_1\mu_2,b\nu_1\nu_2}-\sum_{c\neq a}^{N_{\mathrm{el}}}J_{ac}\rho_{c\mu_1\mu_2,b\nu_1\nu_2}+\sum_{c\neq b}^{N_{\mathrm{el}}}J_{cb}\rho_{a\mu_1\mu_2,c\nu_1\nu_2}\right)\\ &+\mathrm{i}\frac{\omega_a d_a}{\omega_1\sqrt{2}}\Big(\sqrt{\mu_a+1}\rho_{a\mu_1\ldots\mu_a+1\ldots\mu_N,b\nu_1\ldots\nu_N}+\sqrt{\mu_a}\rho_{a\mu_1\ldots\mu_a-1\ldots\mu_N,b\nu_1\ldots\nu_N}\Big)\\ &-\mathrm{i}\frac{\omega_b d_b}{\omega_1\sqrt{2}}\Big(\sqrt{\nu_b+1}\rho_{a\mu_1\ldots\mu_N,b\nu_1\ldots\nu_a+1\ldots\nu_N}+\sqrt{\nu_b}\rho_{a\mu_1\ldots\mu_N,b\nu_1\ldots\nu_a-1\ldots\nu_N}\Big)\\ &+\mathrm{i}\rho_{a\mu_1\mu_2,b\nu_1\nu_2}\Big((\nu_1-\mu_1)+(\nu_2-\mu_2)\omega_2/\omega_1\Big),\end{aligned}\tag{26}$$

čia įvestas bedimensis laikas τ,

$$t=\frac{\tau}{\omega_1}.\tag{27}$$

Gauta lygtis yra užrašyta vienam tankio matricos elementui. Ši matrica yra begalinė, kadangi turime be galo daug osciliatorių energinių lygmenų. Be to, iš lygties matyti, kad matricos elementai yra tarpusavyje susiję, todėl elementų skaičiavimui reikia spręsti lygčių sistemą. Šią sistemą sprendėme skaitiškai Rungės ir Kutos 4 metodu ir, žinoma, turėjome apsiriboti baigtiniu osciliatorių lygmenų skaičiumi M, tai yra, baigtinio dydžio tankio matrica. Buvo laikoma, kad elementai, esantys už skaičiuojamos matricos ribų (elementai, kurių vienas iš indeksų μ_1, μ_2, ν_1 ar ν_2 yra didesnis už M), išlieka lygiais nuliui visais laiko momentais. Skaičiavimai su įvairiu osciliatorių lygmenų skaičiumi parodė, jog sukonvergavusiam rezultatui gauti reikia įskaityti apie 26 lygmenis. Taigi, matricos elementų indeksai a ir b, nurodantys elektroninius lygmenis, galėjo priimti tik reikšmes 1 arba 2, o osciliatorių lygmenis nurodantys indeksai – reikšmes nuo 0 iki 25 (kadangi osciliatoriaus lygmenys numeruojami nuo 0). Todėl turėjome spręsti $(2\cdot 26\cdot 26)^2\sim 2\cdot 10^6$ diferencialinių lygčių sistemą. Pasinaudodami tankio matricos ermitiškumo sąlyga, galėjome išreikštai propaguoti laike tik viršutinį matricos elementų trikampį ir iš jo ieškoti apatinių verčių trikampį, tačiau tą reikėjo daryti kiekviename laiko žingsnyje.

Aukščiau užrašyta lygtis leidžia rasti *pilnąjį* tankio operatorių, kuris aprašo ir sistemą, ir aplinką. Tačiau mus domina tik tiriamos sistemos evoliucija, todėl tolimesniam nagrinėjimui patogiau naudoti *redukuotąjį* sistemos tankio operatorių, gaunamą suskaičiavus pilnojo opera-

toriaus pėdsaką pagal aplinkos laisvės laipsnius:

$$\hat{\rho}^{\mathrm{S}} = \mathrm{Tr}_{\mathrm{B}}(\hat{\rho}) = \sum_{k_1,k_2} \langle k_1, k_2 | \, \hat{\rho} \, | k_1, k_2 \rangle \, .$$

Funkcijos Tr indeksas nurodo, kad pėdsakas skaičiuojamas pagal aplinkos koordinates. Kadangi mūsų sistemą sudaro du lygmenys, atitinkamas redukuotas tankio operatorius yra vaizduojamas 2×2 dydžio matrica, kurios elementai randami skaičiuojant atitinkamų pilnojo operatoriaus blokų pėdsakus:

$$\rho^{\mathrm{S}}_{a,b} = \sum_{k_1,k_2} \rho_{ak_1k_2,bk_1k_2}.$$

Gautus rezultatus aptarsime šiek tiek vėliau (2.1.3 skyriuje), lygindami juos su gautais sprendžiant uždavinį QCLE metodu.

2.1.2 Sprendimas taikant kvantinę-klasikinę Liuvilio lygtį

2.1.2.1 Kvantinės-klasikinės Liuvilio lygties išvedimas

Praeitame skyriuje suradome ieškomą tankio operatorių naudodami kvantinį aplinkos osciliatorių aprašymą. Dabar spręsime uždavinį kitaip, nagrinėdami aplinkos osciliatorius naudodami klasikinę mechaniką. Tai turėtų supaprastinti skaičiavimus ir, kaip matysime, leis iš karto ieškoti redukuoto tankio operatoriaus. Toks priėjimo būdas remiasi kvantinės-klasikinės Liuvilio lygties (QCLE) sprendimu, todėl iš pradžių parodysime, kaip gaunama ši lygtis (remsimės [13] darbu).

Pirma, įvesime *dalinės* Vignerio transformacijos sampratą. Taikydami (pilnąją) Vignerio transformaciją (15), matėme, jog ji leidžia gauti tam tikrą kvantinio operatoriaus klasikinį analogą, kuris faktiškai leido išnagrinėti kvantinę sistemą remiantis klasikinės mechanikos dėsniais. Tuo tarpu dabar, nagrinėjant sistemos sąveika su aplinka, būtų patogu aprašyti aplinką naudojant klasikinę mechaniką, o sistemą – naudojant kvantinę mechaniką. Tokiam aprašymui ir yra naudojama dalinė Vignerio transformacija. Turėdami metasistemos tankio operatorių $\hat{\rho}(t)$, galime užrašyti jį aplinkos koordinačių X atvaizdavime kaip

$$\hat{\rho}(X, X', t) = \langle X | \, \hat{\rho}(t) \, | X' \rangle \, ,$$

čia $|X\rangle$ atitinka visų aplinkos koordinačių būseną: $|X\rangle = |X_1\rangle \otimes \ldots \otimes |X_N\rangle$. Taip užrašytas tankio operatorius išlieka operatoriumi tik sistemos būsenų erdvėje. Naudodami sistemos hamiltoniano tikrinius vektorius $|a\rangle$, $|b\rangle$, galime užrašyti

$$\rho_{ab}(X, X', t) = \langle a | \, \hat{\rho}(X, X', t) \, | b \rangle \, ,$$

taigi tokiame atvaizdavime tankio operatoriaus elementai yra tolydžiosios aplinkos koordinačių X funkcijos. Norėdami pereiti prie aplinkos aprašymo naudojant koordinates ir impulsus, galime

skaičiuoti dalinę Vignerio transformaciją pagal aplinkos koordinates:

$$\hat{\rho}(X, X', t) \xrightarrow{\mathrm{W}} \hat{\rho}^{\mathrm{W}}(Q, P, t).$$

Taigi, Liuvilio ir fon Noimano lygties (2) dalinę Vignerio transformaciją pagal aplinkos laisvės laipsnius formaliai galime užrašyti šitaip:

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}^{\mathrm{W}}(Q, P, t) = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\Big([\hat{H}, \hat{\rho}]\Big)^{\mathrm{W}} = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\Big((\hat{H}\hat{\rho})^{\mathrm{W}} - (\hat{\rho}\hat{H})^{\mathrm{W}}\Big). \tag{28}$$

Naudojantis apibrėžimu (15) galima parodyti (žr. [1]), jog dviejų operatorių sandaugos Vignerio transformacija yra

$$(\hat{A}\hat{B})^{\mathrm{W}} = \hat{A}^{\mathrm{W}} \mathrm{e}^{\hbar \overleftrightarrow{\Lambda}/2\mathrm{i}} \hat{B}^{\mathrm{W}},$$

čia įvestas operatorius $\overleftrightarrow{\Lambda} = \overleftarrow{\nabla}_P \cdot \overrightarrow{\nabla}_Q - \overleftarrow{\nabla}_Q \cdot \overrightarrow{\nabla}_P$ ir

$$\hat{A}^{\mathrm{W}} \overleftrightarrow{\Lambda} \hat{B}^{\mathrm{W}} = \frac{\partial \hat{A}^{\mathrm{W}}}{\partial P}\frac{\partial \hat{B}^{\mathrm{W}}}{\partial Q} - \frac{\partial \hat{A}^{\mathrm{W}}}{\partial Q}\frac{\partial \hat{B}^{\mathrm{W}}}{\partial P} = -\{\hat{A}^{\mathrm{W}}, \hat{B}^{\mathrm{W}}\},$$

čia $\{,\}$ – Puasono skliaustai. Panaudoję tai, iš (28) gauname

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}^{\mathrm{W}}(Q, P, t) = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\Big(\hat{H}^{\mathrm{W}} \mathrm{e}^{\hbar \overleftrightarrow{\Lambda}/2\mathrm{i}} \hat{\rho}^{\mathrm{W}} - \hat{\rho}^{\mathrm{W}} \mathrm{e}^{\hbar \overleftrightarrow{\Lambda}/2\mathrm{i}} \hat{H}^{\mathrm{W}}\Big).$$

Kitame žingsnyje paskleisime eksponentę Teiloro eilute, palikdami tik du pirmuosius narius. Darbe [13] parodoma, kad eksponentės skleidimas $\mathcal{O}(\hbar)$ tikslumu yra ekvivalentus skleidimui $\mathcal{O}(\mu)$ tikslumu, čia $\mu = \sqrt{m/M}$ (m, M yra atitinkamai sistemos ir aplinkos dalelių charakteringa masė). Taigi yra prasminga apsiriboti tik dviem pirmaisiais eilutės nariais, kai $M \gg m$. Įrašę $\mathrm{e}^{\hbar \overleftrightarrow{\Lambda}/2\mathrm{i}} \approx 1 + \hbar \overleftrightarrow{\Lambda}/2\mathrm{i}$, turėsime

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}^{\mathrm{W}}(Q, P, t) &= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left[\hat{H}^{\mathrm{W}}\left(1 + \frac{\hbar}{2\mathrm{i}}\overleftrightarrow{\Lambda}\right)\hat{\rho}^{\mathrm{W}} - \hat{\rho}^{\mathrm{W}}\left(1 + \frac{\hbar}{2\mathrm{i}}\overleftrightarrow{\Lambda}\right)\hat{H}^{\mathrm{W}}\right] \\
&= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}[\hat{H}^{\mathrm{W}}, \hat{\rho}^{\mathrm{W}}] - \frac{1}{2}(\hat{H}^{\mathrm{W}}\overleftrightarrow{\Lambda}\hat{\rho}^{\mathrm{W}} - \hat{\rho}^{\mathrm{W}}\overleftrightarrow{\Lambda}\hat{H}^{\mathrm{W}}) \\
&= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}[\hat{H}^{\mathrm{W}}, \hat{\rho}^{\mathrm{W}}] - \frac{1}{2}\Big(-\{\hat{H}^{\mathrm{W}}, \hat{\rho}^{\mathrm{W}}\} + \{\hat{\rho}^{\mathrm{W}}, \hat{H}^{\mathrm{W}}\}\Big)
\end{aligned}$$

Taip gauname kvantinę-klasikinę Liuvilio lygtį

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}^{\mathrm{W}}(Q, P, t) = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}[\hat{H}^{\mathrm{W}}, \hat{\rho}^{\mathrm{W}}] + \frac{1}{2}\Big(\{\hat{H}^{\mathrm{W}}, \hat{\rho}^{\mathrm{W}}\} - \{\hat{\rho}^{\mathrm{W}}, \hat{H}^{\mathrm{W}}\}\Big).} \tag{29}$$

Atidžiau pažvelgę į gautą lygtį, galime pastebėti jos sąryšį su klasikine Liuvilio lygtimi (17). Nagrinėjant sistemą be aplinkos, kaip darėme 1 skyriuje, *dalinė* tankio operatoriaus Vignerio transformacija neturi prasmės ir galimà tik pilnoji transformacija, kurią ir atlikome 1.2 skyriuje. Tuomet visi kvantiniai operatoriai tampa funkcijomis. Lygtyje (29) pakeitus operatorius funkcijomis, kvantinis komutatorius tampa lygus nuliui ir išskleidus Puasono skliaustus gaunama

klasikinė lygtis (17). Jeigu išvesdami QCLE paimtume daugiau eksponentės $\mathrm{e}^{\hbar\overleftrightarrow{\Lambda}/2\mathrm{i}}$ narių, vis tiek galėtume gauti klasikinę Liuvilio lygtį perėję prie ribos $\hbar \to 0$.

2.1.2.2 Kvantinės-klasikinės Liuvilio lygties sprendimas

Gavę QCLE, galime pereiti prie jos sprendimo. Pirma, turime suskaičiuoti (20) hamiltoniano dalinį Vignerio vaizdą. Nesunku nuspėti, jog aplinkos bei aplinkos ir sistemos hamiltonianuose esantys operatoriai $\hat{X}$ ir $\hat{P}$ po Vignerio transformacijos tiesiog pereis į funkcijas X ir P (šią prielaidą ir naudojome užrašydami (18) hamiltonianą). Tai galime patikrinti atlikę nesudėtingus skaičiavimus pagal apibrėžimą (15):

$$X^{\mathrm{W}} = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}PZ} \left\langle Q - Z/2 \right| \hat{X} \left| Q + Z/2 \right\rangle \mathrm{d}Z,$$

čia bedimensės koordinatės $Q = (X+X')/2$ ir $Z = X-X'$. Koordinatės operatoriaus matriciniai elementai savo paties atvaizdavime yra $X_{XX'} = X\delta(X - X')$, taigi

$$\left\langle Q - Z/2 \right| \hat{X} \left| Q + Z/2 \right\rangle = (Q + Z/2)\delta\Big(Q + Z/2 - (Q - Z/2)\Big) = (Q + Z/2)\delta(Z)$$

($\delta(Z)$ yra Dirako delta funkcija). Įrašę tai į integralą, gauname, kad

$$X^{\mathrm{W}} = Q.$$

Impulso operatoriaus koordinatinio atvaizdo matriciniai elementai yra $P_{XX'} = \mathrm{i}\frac{\partial}{\partial X}\delta(X - X')$, todėl

$$P^{\mathrm{W}} = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}PZ}\, \mathrm{i}\frac{\partial\delta(Z)}{\partial Z}\,\mathrm{d}Z = \mathrm{i}\delta(Z)\mathrm{e}^{\mathrm{i}PZ}\Big|_{Z=-\infty}^{Z=\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} P\mathrm{e}^{\mathrm{i}PZ}\delta(Z)\,\mathrm{d}Z = P.$$

Turėdami šiuos sąryšius, galime iš karto užrašyti hamiltonianų (22) bei (24) dalinius Vignerio vaizdus:

$$H_{\mathrm{B}}^{\mathrm{W}} = \sum_{n=1}^{2} \frac{\hbar\omega_n}{2}(Q_n^2 + P_n^2), \quad \hat{H}_{\mathrm{SB}}^{\mathrm{W}} = -\sum_{n=1}^{2} \hbar\omega_n d_n Q_n \left|n\right\rangle\left\langle n\right|. \tag{30}$$

Pabrėšime, jog aplinkos hamiltoniano Vignerio vaizdas $H_{\mathrm{B}}^{\mathrm{W}}$ yra nebe operatorius, o tiesiog klasikinė Hamiltono *funkcija*. Tuo tarpu $\hat{H}_{\mathrm{SB}}^{\mathrm{W}}$ išlieka operatoriumi sistemos Hilberto erdvėje, o aplinkos Hilberto erdvėje tampa funkcija.

Taigi, (20) hamiltoniano atveju QCLE (29) atrodys taip (supaprastindami žymėjimus, neberašysime „W“ indeksų):

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}[\hat{H}_{\mathrm{S}} + \hat{H}_{\mathrm{SB}}, \hat{\rho}] + \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{2}\frac{1}{\hbar}\left(\frac{\partial\hat{H}_{\mathrm{SB}}}{\partial Q_n}\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial P_n} + \frac{\partial\hat{\rho}}{\partial P_n}\frac{\partial\hat{H}_{\mathrm{SB}}}{\partial Q_n}\right) + \sum_{n=1}^{2}\frac{1}{\hbar}\left(\frac{\partial H_{\mathrm{B}}}{\partial Q_n}\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial P_n} - \frac{\partial H_{\mathrm{B}}}{\partial P_n}\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial Q_n}\right).$$

Čia daugikliai $1/\hbar$ prie antrojo ir trečiojo narių atsiranda pereinant prie išvestinių pagal bedimensius kintamuosius pagal (23). Pastebėsime, jog pasirinkto aplinkos ir sistemos sąveikos hamiltoniano atveju ši lygtis išlieka visiškai tiksli net ir negaliojant $M \gg m$ sąlygai. Taip yra

todėl, kad pasirinktas $\hat{H}_{\mathrm{SB}}$ hamiltonianas (24) yra tiesinis aplinkos koordinatės operatoriaus atžvilgiu ir visi eksponenčių $\mathrm{e}^{\hbar\overleftrightarrow{\Lambda}/2\mathrm{i}}$ skleidinio nariai, kurie buvo atmesti išvedant QCLE, susiprastina, kadangi jie yra sudaryti iš antros ir aukštesnių eilių išvestinių. Tai ir paaiškina, kodėl 1 skyriuje studijuotą kvantinę sistemą pavyko teisingai išnagrinėti klasikinės mechanikos metodais – tos sistemos atveju iš viso neturime $\hat{H}_{\mathrm{SB}}$ nario, taigi Liuvilio lygtis (17) yra gaunamą iš QCLE net nepereinant prie klasikinės ribos $\hbar \to 0$. Todėl galime teigti, kad 1.2 skyriuje mes sprendėme būtent QCLE.

Užrašysime gautą lygtį matriciniams $\hat{\rho}$ elementams mazginių būsenų $|a\rangle$ bazėje. Pirmasis šios lygties narys kairėje pusėje yra:

$$\begin{aligned}
\langle a|\left[\hat{H}_{\mathrm{S}}+\hat{H}_{\mathrm{SB}},\hat{\rho}\right]|b\rangle &= \sum_{c}^{N_{\mathrm{el}}}\left[\langle a|\,\hat{H}_{\mathrm{S}}+\hat{H}_{\mathrm{SB}}\,|c\rangle\,\rho_{cb}-\rho_{ac}\,\langle c|\,\hat{H}_{\mathrm{S}}+\hat{H}_{\mathrm{SB}}\,|b\rangle\right]\\
=\sum_{c}^{N_{\mathrm{el}}}\Bigg[\langle a|\left(\varepsilon_c\,|c\rangle+\sum_{u,u\neq c}^{N_{\mathrm{el}}}J_{uc}\,|u\rangle-\hbar\omega_c d_c Q_c\,|c\rangle\right)\rho_{cb}-\langle c|\left(\varepsilon_b\,|b\rangle+\sum_{u,u\neq b}^{N_{\mathrm{el}}}J_{ub}\,|u\rangle-\hbar\omega_b d_b Q_b\,|b\rangle\right)\rho_{ac}\Bigg]\\
=\sum_{c}^{N_{\mathrm{el}}}\Big[\Big(\varepsilon_a\delta_{a,c}+J_{ac}(1-\delta_{a,c})-\hbar\omega_c d_c Q_c\delta_{a,c}\Big)\rho_{cb}-\Big(\varepsilon_b\delta_{c,b}+J_{cb}(1-\delta_{c,b})-\hbar\omega_b d_b Q_b\delta_{c,b}\Big)\rho_{ac}\Big]\\
=(\varepsilon_a-\varepsilon_b-\hbar\omega_a d_a Q_a+\hbar\omega_b d_b Q_b)\rho_{ab}+\sum_{c\neq a}^{N_{\mathrm{el}}}J_{ac}\rho_{cb}-\sum_{c\neq b}^{N_{\mathrm{el}}}J_{cb}\rho_{ac}.
\end{aligned}$$

Antrasis narys:

$$\begin{aligned}
\sum_{n=1}^{2}\langle a|\,\frac{1}{\hbar}\left(\frac{\partial\hat{H}_{\mathrm{SB}}}{\partial Q_n}\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial P_n}+\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial P_n}\frac{\partial\hat{H}_{\mathrm{SB}}}{\partial Q_n}\right)|b\rangle &= \sum_{n=1}^{2}\sum_{c}^{N_{\mathrm{el}}}\frac{1}{\hbar}\left(\langle a|\,\frac{\partial\hat{H}_{\mathrm{SB}}}{\partial Q_n}\,|c\rangle\,\frac{\partial\rho_{cb}}{\partial P_n}+\frac{\partial\rho_{ac}}{\partial P_n}\,\langle c|\,\frac{\partial\hat{H}_{\mathrm{SB}}}{\partial Q_n}\,|b\rangle\right)\\
&=\sum_{n=1}^{2}\sum_{c}^{N_{\mathrm{el}}}\frac{1}{\hbar}\left(\langle a|\left(-\hbar\omega_n d_n\,|n\rangle\langle n|\right)|c\rangle\,\frac{\partial\rho_{cb}}{\partial P_n}+\frac{\partial\rho_{ac}}{\partial P_n}\,\langle c|\left(-\hbar\omega_n d_n\,|n\rangle\langle n|\right)|b\rangle\right)\\
&=-\omega_a d_a\frac{\partial\rho_{ab}}{\partial P_a}-\omega_b d_b\frac{\partial\rho_{ab}}{\partial P_b}.
\end{aligned}$$

Trečiasis narys:

$$\sum_{n=1}^{2}\langle a|\,\frac{1}{\hbar}\left(\frac{\partial H_{\mathrm{B}}}{\partial Q_n}\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial P_n}-\frac{\partial H_{\mathrm{B}}}{\partial P_n}\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial Q_n}\right)|b\rangle=\sum_{n=1}^{2}\frac{1}{\hbar}\left(\hbar\omega_n Q_n\frac{\partial\rho_{ab}}{\partial P_n}-\hbar\omega_n P_n\frac{\partial\rho_{ab}}{\partial Q_n}\right).$$

Tuomet galutinė lygtis yra

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ab}=&\,\mathrm{i}\left(\frac{-\varepsilon_a+\varepsilon_b}{\hbar}+\omega_a d_a Q_a-\omega_b d_b Q_b\right)\rho_{ab}-\mathrm{i}\sum_{c\neq a}^{N_{\mathrm{el}}}\frac{J_{ac}}{\hbar}\rho_{cb}+\mathrm{i}\sum_{c\neq b}^{N_{\mathrm{el}}}\frac{J_{cb}}{\hbar}\rho_{ac}\\
&-\frac{\omega_a d_a}{2}\frac{\partial\rho_{ab}}{\partial P_a}-\frac{\omega_b d_b}{2}\frac{\partial\rho_{ab}}{\partial P_b}+\sum_{n=1}^{2}\left(\omega_n Q_n\frac{\partial\rho_{ab}}{\partial P_n}-\omega_n P_n\frac{\partial\rho_{ab}}{\partial Q_n}\right).
\end{aligned}$$

Įvesime bedimensį laiką (27) ir išreikštai užrašysime lygčių sistemą tankio matricos elementams:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial\tau}\rho_{11} = -\dfrac{2J}{\hbar\omega_1}\Im(\rho_{12}) - d_1\dfrac{\partial\rho_{11}}{\partial P_1} + \displaystyle\sum_{n=1}^{2}\left(\frac{\omega_n}{\omega_1}Q_n\frac{\partial\rho_{11}}{\partial P_n} - \frac{\omega_n}{\omega_1}P_n\frac{\partial\rho_{11}}{\partial Q_n}\right), \\ \dfrac{\partial}{\partial\tau}\rho_{12} = \mathrm{i}\left(\dfrac{\varepsilon_2-\varepsilon_1}{\hbar\omega_1} + d_1Q_1 - \dfrac{\omega_2}{\omega_1}d_2Q_2\right)\rho_{12} + \mathrm{i}\dfrac{J}{\hbar\omega_1}(\rho_{11}-\rho_{22}) \\ \qquad\qquad - \dfrac{d_1}{2}\dfrac{\partial\rho_{12}}{\partial P_1} - \dfrac{\omega_2 d_2}{2\omega_1}\dfrac{\partial\rho_{12}}{\partial P_2} + \displaystyle\sum_{n=1}^{2}\left(\frac{\omega_n}{\omega_1}Q_n\frac{\partial\rho_{12}}{\partial P_n} - \frac{\omega_n}{\omega_1}P_n\frac{\partial\rho_{12}}{\partial Q_n}\right), \\ \dfrac{\partial}{\partial\tau}\rho_{22} = \dfrac{2J}{\hbar\omega_1}\Im(\rho_{12}) - \dfrac{\omega_2}{\omega_1}d_2\dfrac{\partial\rho_{22}}{\partial P_2} + \displaystyle\sum_{n=1}^{2}\left(\frac{\omega_n}{\omega_1}Q_n\frac{\partial\rho_{22}}{\partial P_n} - \frac{\omega_n}{\omega_1}P_n\frac{\partial\rho_{22}}{\partial Q_n}\right), \end{cases} \tag{31}$$

čia simbolis $\Im$ žymi menamąją dalį. Dėl tankio matricos ermitiškumo, $\rho_{12} = \rho_{21}^*$, todėl pastarojo nario galima išreikštai neskaičiuoti.

Prieš sprendžiant šią sistemą, reikia užrašyti pradines sąlygas, kurios turi atitikti pasirinktas 2.1 skyriuje. Elektroninės sistemos tankio operatorius yra $|1\rangle\langle 1|$, o osciliatoriams turime skaičiuoti jų tankio operatorių Vignerio transformacijas. Vieno osciliatoriaus tankio operatorius yra

$$\rho_{\mathrm{HO}}(X,X') = \langle X|0\rangle\,\langle 0|X'\rangle = \psi_0(X)\psi_0(X') = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\mathrm{e}^{-X^2/2}\mathrm{e}^{-X'^2/2},$$

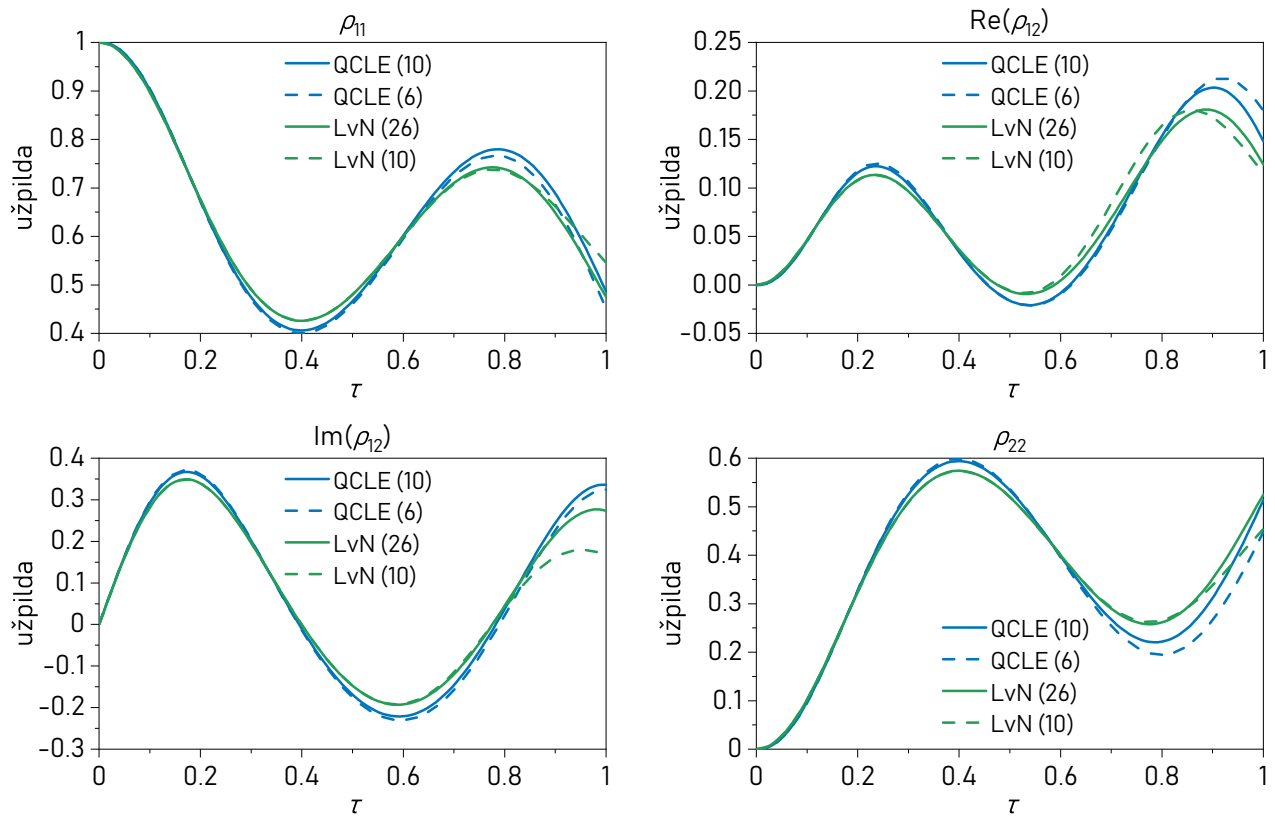
o jo Vignerio transformacija

$$\begin{aligned}\rho^{\mathrm{W}}_{\mathrm{HO}}(Q,P) =& \frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{\mathrm{i}PZ}\rho_{\mathrm{HO}}(Q-Z/2,Q+Z/2)\,\mathrm{d}Z = \frac{1}{2\pi\sqrt{\pi}}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\exp\left(\mathrm{i}PZ - Q^2 - \frac{Z^2}{4}\right)\mathrm{d}Z \\ =& \frac{1}{\pi}\exp(-Q^2-P^2).\end{aligned}$$

Pradinis sistemos tankio operatorius skaičiuojamas kaip sistemos ir aplinkos tankio matricų tenzorinė sandauga:

$$\begin{aligned}\hat\rho_0 =& |1\rangle\langle 1|\otimes\rho^{\mathrm{W}}_{\mathrm{HO}_1}(Q_1,P_1)\otimes\rho^{\mathrm{W}}_{\mathrm{HO}_2}(Q_2,P_2) \\ =& \begin{pmatrix}1&0\\0&0\end{pmatrix}\otimes\frac{1}{\pi}\exp\bigl(-Q_1^2-P_1^2\bigr)\otimes\frac{1}{\pi}\exp\bigl(-Q_2^2-P_2^2\bigr) \\ =& \begin{pmatrix}\dfrac{1}{\pi^2}\exp\left(-Q_1^2-P_1^2-Q_2^2-P_2^2\right) & 0\\ 0 & 0\end{pmatrix}.\end{aligned} \tag{32}$$

Taigi, sprendžiant uždavinį QCLE metodu, gauname trijų lygčių dalinėmis išvestinėmis sistemą, kur ieškomos 5 kintamųjų funkcijos. Nors aplinka yra modeliuojama vos dviem osciliatoriais, jau gaunama pakankamai sudėtinga lygčių sistema, kurią tenka spręsti skaitiškai. Spręsdami (26) lygčių sistemą, turėjome apsiriboti baigtiniu aplinkos osciliatorių energinių lygmenų skaičiumi, o skaitiškai spręsdami (31) sistemą turime imti baigtinį fazinių koordinačių tinklelį. Šią sistemą sprendėme Lakso ir Vendrofo diskretizavimo schema, kuri yra antros eilės ir pagal laiką, ir pagal koordinatę [19, §5.3.3]. Išsprendę ją, integravome gautas funkcijas ρ_{11}, ρ_{12} ir ρ_{22} pagal visas aplinkos koordinates (Q_1,P_1,Q_2,P_2), kad gautume pačią sistemą apibūdinančios



1 pav. Liuvilio ir fon Noimano (LvN) ir kvantinio-klasikinio (QCLE) sprendinių palyginimas. Pateikiamos tankio matricos elementų laikinės evoliucijos, abscisių ašyje atidėtas bedimensis laikas τ (27). $\tau = 1$ atitinka $t \approx 180\,\mathrm{fs}$.

redukuotos matricos elementus.

Skaičiavimo rezultatus aptarsime kitame skyriuje.

2.1.3 Rezultatų aptarimas

1 pav. pateikiami redukuotos tankio matricos elementų, suskaičiuotų dviem skirtingais metodais, laikinė evoliucija. Kreivės, legendoje pažymėtos „LvN“, vaizduoja matricos elementus, gautus sprendžiant Liuvilio ir fon Noimano lygtį (2.1.1 skyrius). Priminsime, jog šis uždavinio sprendimo būdas reikalavo skaitiškai išspręsti (26) diferencialinių lygčių sistemą. Skliausteliuose po užrašo „LvN“ nurodyta, kiek paimta osciliatorių energinių lygmenų. Kreivės, pažymėtos „QCLE“, vaizduoja praeitame skyriuje sudarytos lygčių dalinėmis išvestinėmis sistemos (31), gautos iš kvantinės-klasikinės Liuvilio lygties, sprendinius (suintegruotus pagal aplinkos fazines koordinates). Skliausteliuose po užrašo „QCLE“ nurodytas naudotas fazinės erdvės dydis y – dalinių išvestinių lygtys buvo diskretizuojamos erdvėje $(Q_1, P_1, Q_2, P_2) \in [-y; y]$. Abscisių ašyje atidėtas bedimensis laikas τ.

Abu sprendimo metodai susiveda į $\mathcal{O}(n^{4N_{\mathrm{osc}}})$ kompleksiškumo uždavinio sprendimą (N_{osc} yra aplinkos osciliatorių, sąveikaujančių su kiekvienu mazgu, skaičius). Sprendžiant Liuvilio ir fon Noimano lygtį, n vaizduoja osciliatorių lygmenų skaičių, o QCLE metodo atveju n yra fazinių koordinačių gardelės dydis. Taigi nagrinėjamai mažai sistemai ($N_{\mathrm{osc}} = 1$) padidinus sprendimo erdvę 2 kartus (siekiant gauti tikslesnį rezultatą), skaičiavimo laikas padidėja 16 kartų.

Iš 1 pav. matome, jog sprendžiant abiem metodais, pavyksta gauti panašias laikines evoliucijas. Liuvilio ir fon Noimano lygties atveju kiekvienam osciliatoriui įskaičius 26 energinius lygmenis, gaunami pilnai sukonvergavę rezultatai, kurie pastebimai skiriasi nuo gaunamų 10 lygmenų atveju. Įskaitant didesnę fazinės erdvės dalį sprendžiant QCLE metodu, rezultatai artėja prie Liuvilio ir fon Noimano lygties sprendinio, tačiau visiško sutapimo gauti nepavyksta. Tai yra susiję su skaičiavimo resursų apribojimais – tiek skaičiavimo laiko, tiek atminties prasme. Netikslumai, atsirandantys dėl nepilnos fazinės erdvės įskaitymo, išryškėja tolimesniuose laiko momentuose, todėl norint suskaičiuoti ilgesnę evoliuciją, reikėtų įtraukti didesnę fazinės erdvės dalį.

2.2 FBTS metodas

Praeito skyriaus rezultatai akivaizdžiai parodo, jog tikslus uždavinio sprendimas reikalauja didelių skaičiavimo resursų, ir net įskaitę vos kelis aplinkos osciliatorius jau susiduriame su sunkumais. Tuo tarpu mūsų galutinis tikslas yra sumodeliuoti sistemą, sąveikaujančią su toly-dine aplinka, kurios realistiškam aprašymui būtina įskaityti $\gtrsim 50$ osciliatorių [20, 21]. Dėl šios priežasties tenka taikyti artutinius metodus.

Šiame darbe sistemos, sąveikaujančios su realistiška aplinka, modeliavimui buvo pasirinktas 2012 metais C.-Y. Hsieh ir R. Kapral pasiūlytas FBTS metodas [10] (angl. *Forward-Backward Trajectory Solution*). Remdamiesi [10–12] straipsniais, trumpai pristatysime šį metodą, adaptuodami jį tankio operatoriaus evoliucijos skaičiavimui[5].

FBTS metodo esmė yra apytikslis QCLE sprendimas, todėl pradėsime nuo QCLE (29), užrašytos tokiu pavidalu:

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}^{\mathrm{W}}(Q,P,t) = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left(\overrightarrow{\mathcal{H}}\hat{\rho}^{\mathrm{W}} - \hat{\rho}^{\mathrm{W}}\overleftarrow{\mathcal{H}}\right),$$

čia įvesti taip vadinami „priekinis“ (angl. *forward*) ir „atgalinis“ (angl. *backward*) operatoriai

$$\overrightarrow{\mathcal{H}} = \hat{H}^{\mathrm{W}}\left(1 + \frac{\hbar\overleftrightarrow{\Lambda}}{2\mathrm{i}}\right), \quad \overleftarrow{\mathcal{H}} = \left(1 + \frac{\hbar\overleftrightarrow{\Lambda}}{2\mathrm{i}}\right)\hat{H}^{\mathrm{W}}. \tag{33}$$

Tai leidžia užrašyti formalų lygties sprendinį

$$\hat{\rho}^{\mathrm{W}}(Q,P,t) = \hat{\mathcal{S}}\left(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\overrightarrow{\mathcal{H}}t/\hbar}\hat{\rho}_0^{\mathrm{W}}(Q,P)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\overleftarrow{\mathcal{H}}t/\hbar}\right), \tag{34}$$

čia $\hat{\rho}_0^{\mathrm{W}}(Q,P) = \hat{\rho}^{\mathrm{W}}(Q,P,0)$. Operatorius $\hat{\mathcal{S}}$ apibrėžia, kuria tvarka turi veikti kairysis ir dešinysis operatoriai, kadangi abu jie veikia tą patį operatorių $\hat{\rho}_0^{\mathrm{W}}$, tačiau konkreti šio operatoriaus forma mums nebus svarbi.

Spręsdami QCLE 2.1.2.2 skyriuje, naudojome mazginių būsenų $|n\rangle$ bazę. Šių vektorių bazė yra baigtinė, kadangi nagrinėjama N_{el} elektroninių lygmenų sistema. Sudarant apytikslį QCLE

[5] Straipsniuose lygtys išvedamos laisvai pasirinktam operatoriui, kurio evoliucija aprašoma lygtimi (2), tik su priešingu ženklu. Dėl to mūsų galutinėse išraiškose tankio operatoriui taip pat kai kur skirsis ženklai.

sprendinį, sistemos bazė atvaizduojama baigtine tam tikrų menamų osciliatorių baze [22–25], keičiant tikrinius vektorius $|n\rangle$ tikriniais vektoriais $|\alpha\rangle$, vaizduojamais užpildos skaičiais, kurie gali priimti reikšmes 0 arba 1: $|n\rangle \to |\alpha_n\rangle = |0_1 \dots 1_n \dots 0_{N_{\mathrm{el}}}\rangle$. Pavyzdžiui, dviejų lygmenų sistemos atveju būsenos $|1\rangle$ atvaizdas yra $|\alpha_1\rangle = |1_1 0_2\rangle$ – pirmasis menamas osciliatorius yra pirmoje sužadintoje būsenoje, o antrasis osciliatorius – pagrindinėje. Atitinkamai, kita sistemos būsena $|2\rangle \to |\alpha_2\rangle = |0_1 1_2\rangle$. Kartu su osciliatoriais įvedami aukštinimo ir žeminimo operatoriai

$$\hat{a}_n^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q}_n - \mathrm{i}\hat{p}_n), \quad \hat{a}_n = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q}_n + \mathrm{i}\hat{p}_n),$$

kurių veikimas apibūdinamas kaip $\hat{a}_n^\dagger |0\rangle = |\alpha_n\rangle$ bei $\hat{a}_n |\alpha_n\rangle = |0\rangle$, čia $|0\rangle = |0_1 \dots 0_{N_{\mathrm{el}}}\rangle$ žymi pagrindinę menamų osciliatorių bazės būseną. Šie operatoriai naudojami kitų operatorių atvaizdavimui menamų osciliatorių bazėje, pavyzdžiui,

$$\hat{H}_\alpha = \sum_{n,n'} H^{\mathrm{W}}_{nn'} \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_{n'}.$$

Toks apibrėžimas užtikrina, kad operatorių elementai sistemos bazėje sutaptų su atitinkamais elementais menamų osciliatorių bazėje:

$$\langle n| \hat{H}^{\mathrm{W}} |n'\rangle = \langle \alpha_n| \hat{H}_\alpha |\alpha_{n'}\rangle .$$

Toliau taip pat naudojami žeminimo operatorių tikriniai vektoriai – koherentinės būsenos $|z\rangle = |z_1 \dots z_{N_{\mathrm{el}}}\rangle$ [26]:

$$\hat{a}_n |z\rangle = z_n |z\rangle , \quad z_n = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_n + \mathrm{i}p_n),$$

čia q_n ir p_n yra n-ojo menamojo osciliatoriaus koordinatės ir impulso vidurkiai būsenoje $|z\rangle$, tai yra, $q_n = \langle z| \hat{q}_n |z\rangle$ ir $p_n = \langle z| \hat{p}_n |z\rangle$. Koherentinės būsenos sudaro perpildytą bazę, todėl jos nėra ortogonalios:

$$\langle z|z'\rangle = \exp\Big(-\frac{1}{2}\Big(|z - z'|^2\Big) - \mathrm{i}\Im(zz'^*)\Big), \tag{35}$$

o vienetinis operatorius apibrėžiamas šitaip (išraiškos (3) analogas):

$$\hat{I} = \int \frac{\mathrm{d}^2 z}{\pi^{N_{\mathrm{el}}}} |z\rangle\langle z| , \tag{36}$$

čia $\mathrm{d}^2 z = \mathrm{d}\Re(z)\,\mathrm{d}\Im(z) = \mathrm{d}q\,\mathrm{d}p/\hbar^{N_{\mathrm{el}}}$.

(34) išraiškoje užrašyti eksponentiniai evoliucijos operatoriai aprašo sistemos evoliuciją nuo pradinio laiko momento iki momento t. Suskaidysime šį laiko intervalą į M mažų intervalų Δt_j užrašydami

$$\hat{\rho}^{\mathrm{W}}(Q,P,t) = \hat{\mathcal{S}}\Big(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Delta t_1 \overrightarrow{\mathcal{H}}/\hbar} \hat{\mathcal{S}}\Big(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Delta t_2 \overrightarrow{\mathcal{H}}/\hbar} \dots \hat{\mathcal{S}}\Big(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Delta t_M \overrightarrow{\mathcal{H}}/\hbar} \hat{\rho}_0^{\mathrm{W}}(Q,P) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\Delta t_M \overleftarrow{\mathcal{H}}/\hbar}\Big) \dots \mathrm{e}^{\mathrm{i}\Delta t_2 \overleftarrow{\mathcal{H}}/\hbar}\Big) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\Delta t_1 \overleftarrow{\mathcal{H}}/\hbar}\Big).$$

Pasinaudoję $\overrightarrow{\mathcal{H}}$ ir $\overleftarrow{\mathcal{H}}$ operatorių apibrėžimais (33), (36) sąryšiu bei atlikę keletą pertvarkymų,

tankio operatoriaus Vignerio vaizdo matriciniam elementui (n, n') gauname

$$\begin{aligned}\rho^{\mathrm{W}}_{nn'}(Q,P,t) = \sum_{m,m'} \int \prod_{j=1}^{M} \frac{\mathrm{d}^2 z_j}{\pi^{N_{\mathrm{el}}}} \frac{\mathrm{d}^2 z'_j}{\pi^{N_{\mathrm{el}}}} \langle \alpha_n | z_1 \rangle \langle z'_1 | \alpha_{n'} \rangle \\ \times \mathrm{e}^{\mathrm{i}\hat{\mathcal{L}}_{\mathrm{eff}}(Q,P,z_1,z'_1)\Delta t_1/2} \Big(\langle z_1(\Delta t_1) | z_2 \rangle \\ \times \mathrm{e}^{\mathrm{i}\hat{\mathcal{L}}_{\mathrm{eff}}(Q,P,z_2,z'_2)\Delta t_2/2} \Big(\langle z_2(\Delta t_2) | z_3 \rangle \ldots | z_M \rangle \\ \times \mathrm{e}^{\mathrm{i}\hat{\mathcal{L}}_{\mathrm{eff}}(Q,P,z_M,z'_M)\Delta t_M/2} \Big(\langle z_M(\Delta t_M) | \alpha_m \rangle \\ \times \rho^{\mathrm{W}}_{mm'}(Q,P) \langle \alpha_{m'} | z_M(\Delta t_M) \rangle \Big) \\ \times \langle z'_M | \ldots | z'_2(\Delta t_2) \rangle \Big) \langle z'_2 | z'_1(\Delta t_1) \rangle \Big).\end{aligned} \tag{37}$$

Neperkraudami žymėjimų, šią lygtį užrašėme naudodami tik vieno menamo osciliatoriaus koordinates z. Griežtai kalbant, koordinatės z turėtų būti rašomos su dviem indeksais – vienas nurodytų osciliatoriaus numerį, o kitas – laiko momentą. Tačiau galime naudoti šį paprastesnį užrašymą, o pačioje pabaigoje prisiminsime, kad turime ne vieną, bet N_{el} menamų osciliatorių: $\mathrm{d}z = \mathrm{d}z_1 \ldots \mathrm{d}z_{N_{\mathrm{el}}}$. Lygtyje naudojamas „efektinis“ Liuvilio operatorius

$$\mathrm{i}\hat{\mathcal{L}}_{\mathrm{eff}}(Q,P,z,z') = -\frac{\partial H_{\mathrm{eff}}}{\partial P}\frac{\partial}{\partial Q} + \frac{\partial H_{\mathrm{eff}}}{\partial Q}\frac{\partial}{\partial P},$$

lemiantis šitokią aplinkos koordinačių evoliuciją:

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial H_{\mathrm{eff}}}{\partial P}, \quad \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H_{\mathrm{eff}}}{\partial Q}. \tag{38}$$

Iš esmės tai yra Hamiltono lygtys (tik su priešingais ženklais), kuriuose naudojamas „efektinis“ hamiltonianas

$$H_{\mathrm{eff}}(Q,P,z,z') = \frac{1}{2}\Big(H_{\mathrm{cl}}(Q,P,z) + H_{\mathrm{cl}}(Q,P,z')\Big), \tag{39}$$

čia „klasikinis“ hamiltonianas

$$H_{\mathrm{cl}}(Q,P,z) = H^{\mathrm{W}}_{\mathrm{B}} - \mathrm{Tr}_{\mathrm{S}}(\hat{h}^{\mathrm{W}}) + \sum_{n,n'} h^{\mathrm{W}}_{nn'} z^*_n z_{n'}, \quad \hat{h} = \hat{H}_{\mathrm{S}} + \hat{H}_{\mathrm{SB}}. \tag{40}$$

Išvedimo eigoje taip pat parodoma, jog trajektorijų $z_n(t)$ evoliucija aprašoma lygtimis

$$\frac{\mathrm{d}z_n}{\mathrm{d}t} = \mathrm{i}\frac{\partial H_{\mathrm{cl}}}{\partial z^*_n}. \tag{41}$$

Iš čia pasimato perėjimo prie osciliatorių bazės prasmė. Tai leidžia aprašyti sistemą klasikiniu būdu, nagrinėjant šių osciliatorių fazines trajektorijas, kurios yra tolydžiosios laiko funkcijos. Iš tikrųjų, jos yra tolydžiosios tik Δt_j intervalų, į kuriuos buvo suskirstyta visa evoliucija iki galutinio laiko momento, ribose. Tačiau galima daryti prielaidą, kad būsenos $|z_j(t_j)\rangle$ ir $|z_{j+1}\rangle$ yra ortogonalios, tai yra, $\langle z_j(t_j) | z_{j+1} \rangle \approx \pi^{N_{\mathrm{el}}} \delta\Big(z_{j+1} - z_j(t_j)\Big)$ – tuomet iš (37) gaunami tankio

matricos elementai aprašomi tolydžiosiomis funkcijomis. Šis supaprastinimas yra tuo tikslesnis, kuo toliau viena nuo kitos yra šių būsenų fazinės erdvės koordinatės, kadangi kuo didesnė $|z-z'|$ reikšmė, tuo (35) išraiškos reikšmė (ir būsenų persiklojimas) artimesnė nuliui. Taigi, ši prielaida leidžia atlikti (37) išraiškoje integravimą pagal koordinates $z_k, k > 1$ ir gauti galutinę išraišką (čia $\mathrm{d}q = \mathrm{d}q_1 \ldots \mathrm{d}q_{N_\mathrm{el}}$ ir kiti diferencialai analogiškai)

$$\begin{aligned}\rho^{\mathrm{W}}_{nn'}(Q,P,t) =& \frac{1}{4}\sum_{m,m'}\int \mathrm{d}q\,\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q'\mathrm{d}p'(2\pi)^{-2N_\mathrm{el}}\exp\!\left(-\frac{1}{2}\sum_k(q_k^2+p_k^2+q_k'^2+p_k'^2)\right)\\ &\times(q_n+\mathrm{i}p_n)(q'_{n'}-\mathrm{i}p'_{n'})\rho^{\mathrm{W}}_{mm'}(Q_t,P_t)\Big(q_m(t)-\mathrm{i}p_m(t)\Big)\Big(q'_{m'}(t)+\mathrm{i}p'_{m'}(t)\Big).\end{aligned} \tag{42}$$

Čia $\rho^{\mathrm{W}}_{mm'}(Q_t,P_t)$ yra pradinio tankio operatoriaus elementas (m,m'), į kurį įstatytos aplinkos koordinačių ir impulsų vertės laiko momentu t naudojantis (38). Patogumo dėlei pakartosime šias lygtis žemiau, kartu išreikštai užrašydami lygtis menamų osciliatorių fazinėms trajektorijoms, gaunamoms iš (41):

$$\begin{aligned}
&\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}q_m = -\frac{1}{\hbar}\frac{\partial}{\partial p_m}H_\mathrm{cl}(Q,P,q,p), && \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}p_m = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial}{\partial q_m}H_\mathrm{cl}(Q,P,q,p),\\
&\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}q'_m = -\frac{1}{\hbar}\frac{\partial}{\partial p'_m}H_\mathrm{cl}(Q,P,q',p'), && \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}p'_m = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial}{\partial q'_m}H_\mathrm{cl}(Q,P,q',p'),\\
&\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}Q_m = -\frac{1}{\hbar}\frac{\partial}{\partial P_m}H_\mathrm{eff}(Q,P,q,p,q',p'), && \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}P_m = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial}{\partial Q_m}H_\mathrm{eff}(Q,P,q,p,q',p'),
\end{aligned} \tag{43}$$

daugikliai $1/\hbar$ atsiranda pereinant prie bedimensių Q ir P; hamiltonianai H_cl bei H_eff apibrėžti (39) ir (40).

Taigi, norėdami suskaičiuoti sistemos tankio matricos elementą laiko momentu t fazinės erdvės taške (Q,P) pagal (42) formulę, turime integruoti pagal menamų osciliatorių koordinates q, p, q', p' ir kiekvieną šių kintamųjų verčių rinkinį, kurį prabėgsime integrale, naudoti kaip pradines sąlygas dif. lygčių (43) sprendimui, kad rastume $q_m(t)$, $p_m(t)$, $q'_m(t)$, $p'_m(t)$, $Q_t \equiv \{Q_1(t),\ldots,Q_{N_\mathrm{osc}}(t)\}$ bei $P_t \equiv \{P_1(t),\ldots,P_{N_\mathrm{osc}}(t)\}$.

Kadangi mus domina tik redukuotas tankio operatorius, tai suskaičiavę kiekvieną elementą, turėsime jį suintegruoti pagal visas aplinkos osciliatorių koordinates, tai yra, mus iš tikrųjų domina dydžiai

$$\rho^{\mathrm{S}}_{nn'}(t) = \int \rho^{\mathrm{W}}_{nn'}(Q,P,t)\,\mathrm{d}Q\,\mathrm{d}P. \tag{44}$$

Tačiau šį integravimą patogiau atlikti „vienu metu“ su (42) integravimu pagal menamų osciliatorių koordinates. Turėdami N_el osciliatorių lygmenų, iš kurių kiekvienas sąveikauja su N_osc osciliatoriais, gauname integralą, kurio dimensijų skaičius yra $(N_\mathrm{el}\cdot 4)\cdot(N_\mathrm{el}\cdot N_\mathrm{osc}\cdot 2) = 8N_\mathrm{el}^2 N_\mathrm{osc}$. Tokius integralus patogu skaičiuoti skaitiškai *Monte Carlo* metodu. Šis metodas paremtas iš atsitiktinių dydžių teorijos žinomu faktu, kad atsitiktinio dydžio X, kurio normuotas tikimybės tankis yra $p(X)$, vidurkis (matematinė viltis) apskaičiuojamas pagal formulę

$$\langle X\rangle = \int Xp(X)\,\mathrm{d}X$$

(integruojama pagal visą $p(X)$ apibrėžimo sritį). Bendresniu atveju, bet kokiai funkcijai $f(X)$ galioja

$$\langle f(X)\rangle = \int f(X)p(X)\,\mathrm{d}X.$$

Ši formulė gali būti pritaikyta (42) integralo skaičiavimui, kadangi po integralu esanti eksponentė faktiškai yra Gauso skirstinio tikimybės tankio funkcija. Tam užtenka sugeneruoti N pradinių sąlygų (q, p, q', p') rinkinių, kuriuose dydžiai yra imami iš Gauso skirstinio su vidurkiu 0 ir standartiniu nuokrypiu 1, atitinkamai atlikti N pointegrinės funkcijos (neįskaitant eksponentės) įvertinimų bei rasti šių įvertinimų vidurkį. Galutinis rezultatas bus tuo artimesnis tikrajam, kuo didesnis bus paimtas N. Kaip jau minėta, integravimas pagal aplinkos laisvės laipsnius (44) bus atliekamas kartu su integravimu pagal (q, p, q', p'), todėl integravimo metu bus generuojamas iš karto (q, p, q', p', Q, P) rinkinys, tik Q ir P bus imami iš kito skirstinio. Vėliau matysime, kad juos patogu generuoti iš skirstinio, kurio tikimybės tankis yra po (42) integralu esanti tankio operatoriaus Vignerio transformacija pradiniu laiko momentu $\rho^{\mathrm{W}}_{mm'}(Q, P, 0)$.

2.3 FBTS metodo taikymas nagrinėjant mažą sistemą

Susipažinimui su FBTS metodu, pritaikysime jį mažai sistemai, išnagrinėtai 2.1 skyriuje, ir palyginsime rezultatus su gautais tiksliais metodais. Tam iš pradžių turime užrašyti visų koordinačių evoliucijos lygtis (43) konkrečiai pasirinkto dimero hamiltoniano (20) atveju. Įstatome hamiltonianus $\hat{H}_{\mathrm{S}}$ (21), $\hat{H}_{\mathrm{B}}$ (22) ir $\hat{H}_{\mathrm{SB}}$ (24) į „klasikinio“ hamiltoniano (40) išraišką:

$$\begin{aligned}
H_{\mathrm{cl}}(Q,P,z) &= H^{\mathrm{W}}_{\mathrm{B}} - \sum_n \langle n|\,\hat{H}_{\mathrm{S}} + \hat{H}^{\mathrm{W}}_{\mathrm{SB}}\,|n\rangle + \sum_{n,n'} \langle n|\,\hat{H}_{\mathrm{S}} + \hat{H}^{\mathrm{W}}_{\mathrm{SB}}\,|n'\rangle\, z_n^* z_{n'} \\
&= \sum_n \frac{\hbar\omega_n}{2}(Q_n^2+P_n^2) - \sum_n(\varepsilon_n - \hbar\omega_n d_n Q_n) + \sum_n(\varepsilon_n - \hbar\omega_n d_n Q_n)|z_n|^2 + \sum_{n\neq n'} J_{nn'} z_n^* z_{n'} \\
&= \sum_n \left(\frac{\hbar\omega_n}{2}(Q_n^2+P_n^2) + (\varepsilon_n - \hbar\omega_n d_n Q_n)\Big(|z_n|^2 - 1|\Big)\right) + \sum_{n\neq n'} J_{nn'} z_n^* z_{n'}. \\
&= \sum_n \left(\frac{\hbar\omega_n}{2}(Q_n^2+P_n^2) + (\varepsilon_n - \hbar\omega_n d_n Q_n)\Big(|z_n|^2 - 1|\Big)\right) + \frac{1}{2}\sum_{n\neq n'} J_{nn'}(q_n q_{n'} + p_n p_{n'})
\end{aligned}$$

Dviejų lygmenų atveju, kai $J_{mn} = J_{nm} = J$, turime

$$H_{\mathrm{cl}}(Q,P,q,p) = \sum_{n=1}^{2}\left[\frac{\hbar\omega_n}{2}(Q_n^2+P_n^2) + (\varepsilon_n - \hbar\omega_n d_n Q_n)\left(\frac{q_n^2}{2}+\frac{p_n^2}{2}-1\right)\right] + J(q_1q_2 + p_1p_2).$$

Belieka išdiferencijuoti šį hamiltonianą pagal formulę (43) (čia bedimensis laikas $\tau = t\omega_1$):

$$\begin{aligned}
&\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}q_m = -\frac{p_m}{\omega_1}\mathcal{A}_m - \frac{J}{\hbar\omega_1}\sum_{n\neq m} p_n, \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}p_m = \frac{q_m}{\omega_1}\mathcal{A}_m + \frac{J}{\hbar\omega_1}\sum_{n\neq m} q_n, \\
&\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}q'_m = -\frac{p'_m}{\omega_1}\mathcal{A}_m - \frac{J}{\hbar\omega_1}\sum_{n\neq m} p'_n, \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}p'_m = \frac{q'_m}{\omega_1}\mathcal{A}_m + \frac{J}{\hbar\omega_1}\sum_{n\neq m} q'_n, \\
&\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}Q_m = -\frac{\omega_m}{\omega_1}P_m, \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}P_m = \frac{\omega_m}{\omega_1}\left(Q_m - \frac{1}{4}d_m(q_m^2 + p_m^2 + q_m'^2 + p_m'^2 - 4)\right),
\end{aligned} \tag{45}$$

čia pažymėta

$$\mathcal{A}_m = \frac{\varepsilon_m}{\hbar} - \omega_m d_m Q_m$$

ir dviejų lygmenų sistemos atveju m gali būti tik 1 arba 2.

Tankio operatoriaus elementus skaičiuosime pagal (42) formulę. Tačiau mūsų pasirinktame pradiniame tankio operatoriuje (32) nenulinis yra tik elementas $(1,1)$, todėl sumos pagal m bei m' dingsta ir gaunama kiek paprastesnė išraiška:

$$\begin{aligned}
\rho^{\mathrm{W}}_{nn'}(Q,P,\tau) =& \frac{1}{4(2\pi)^4}\int \mathrm{d}q\,\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q'\mathrm{d}p' \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{2}(q_k^2 + p_k^2 + q_k'^2 + p_k'^2)\right) \\
&\times (q_n + \mathrm{i}p_n)(q'_{n'} - \mathrm{i}p'_{n'})\rho^{\mathrm{W}}_{11}(Q_\tau, P_\tau)\Big(q_1(\tau) - \mathrm{i}p_1(\tau)\Big)\Big(q'_1(\tau) + \mathrm{i}p'_1(\tau)\Big).
\end{aligned} \tag{46}$$

2.3.1 Bepėdsakio hamiltoniano panaudojimas

Iš principo, lygtys (45) tinka uždavinio sprendimui, bet tikslesniems rezultatams gauti patartina (žr. [12]) naudoti tokią hamiltoniano formą, kurioje hamiltonianas $\hat{h} = \hat{H}_{\mathrm{S}} + \hat{H}_{\mathrm{SB}}$ užrašomas bepėdsakiu[6] pavidalu

$$\hat{h} = \hat{\bar{h}} + \frac{1}{N_{\mathrm{el}}}\mathrm{Tr}(\hat{h})\hat{I}, \quad \mathrm{Tr}(\hat{\bar{h}}) = 0.$$

Atliksime šį pertvarkymą (žemiau visur naudojame hamiltonianų dalinius Vignerio vaizdus ir indeksų „W“ nerašome):

$$\begin{aligned}
\hat{h} &= \begin{pmatrix} \varepsilon_1 - \hbar\omega_1 d_1 Q_1 & J \\ J & \varepsilon_2 - \hbar\omega_2 d_2 Q_2 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \varepsilon_1 - \hbar\omega_1 d_1 Q_1 - \mathrm{Tr}(\hat{h})/N_{\mathrm{el}} & J \\ J & \varepsilon_2 - \hbar\omega_2 d_2 Q_2 - \mathrm{Tr}(\hat{h})/N_{\mathrm{el}} \end{pmatrix} + \frac{1}{N_{\mathrm{el}}}\mathrm{Tr}(\hat{h})\hat{I} \\
&\equiv \hat{\bar{h}} + \frac{1}{N_{\mathrm{el}}}\mathrm{Tr}(\hat{h})\hat{I},
\end{aligned}$$

išreikštai užrašysime pėdsaką

$$\mathrm{Tr}_{\mathrm{S}}(\hat{h}) = \sum_{n=1}^{N_{\mathrm{el}}}(\varepsilon_n - \hbar\omega_n d_n Q_n).$$

[6] Angl. *traceless*.

Tuomet pačioje FBTS metodo išvedimo pradžioje galime įtraukti pėdsako narį į aplinkos hamiltonianą:

$$\overline{H}_{\mathrm{B}} = H_{\mathrm{B}} + \frac{1}{N_{\mathrm{el}}}\mathrm{Tr}_{\mathrm{S}}(\hat{h}).$$

Dabar turėtume pakartoti visą išvedimą, bet nesunku matyti, kad tam tereikia visur keisti $\hat{h} \to \hat{\overline{h}}$ ir $H_{\mathrm{B}} \to \overline{H}_{\mathrm{B}}$. Tuomet galutiniai rezultatai (42) bei (43) nepakinta, o pasikeičia tik „klasikinio“ hamiltoniano išraiška:

$$H_{\mathrm{cl}}(Q,P,z) = \overline{H}_{\mathrm{B}} + \sum_{n,n'} \overline{h}_{nn'} z_n^* z_{n'}.$$

Pasirinktų hamiltonianų $\hat{H}_{\mathrm{S}}$ (21), $\hat{H}_{\mathrm{B}}$ (22) ir $\hat{H}_{\mathrm{SB}}$ (24) atveju turime

$$\begin{aligned} H_{\mathrm{cl}}(Q,P,q,p) = &\sum_{n=1}^{N_{\mathrm{el}}} \frac{\hbar\omega_n}{2}(Q_n^2+P_n^2) + \frac{1}{N_{\mathrm{el}}}\mathrm{Tr}_{\mathrm{S}}(\hat{h}) + \sum_{n=1}^{N_{\mathrm{el}}}\left(\varepsilon_n - \hbar\omega_n d_n Q_n - \frac{1}{N_{\mathrm{el}}}\mathrm{Tr}_{\mathrm{S}}(\hat{h})|z_n|^2\right) \\ &+ \sum_{n\neq n'} J_{nn'} z_n^* z_{n'}, \end{aligned}$$

įrašome $\mathrm{Tr}_{\mathrm{S}}(\hat{h})$ išraišką:

$$\begin{aligned} H_{\mathrm{cl}}(Q,P,z) &= \sum_{n=1}^{N_{\mathrm{el}}}\Bigg[\frac{\hbar\omega_n}{2}(Q_n^2+P_n^2) + \frac{1}{N_{\mathrm{el}}}(\varepsilon_n - \hbar\omega_n d_n Q_n) + (\varepsilon_n - \hbar\omega_n d_n Q_n)|z_n|^2 \\ &\qquad - \frac{1}{N_{\mathrm{el}}}\sum_{m=1}^{N_{\mathrm{el}}}(\varepsilon_m - \hbar\omega_m d_m Q_m)|z_n|^2\Bigg] + \sum_{n\neq n'} J_{nn'} z_n^* z_{n'} \\ &= \sum_{n=1}^{N_{\mathrm{el}}}\Bigg[\frac{\hbar\omega_n}{2}(Q_n^2+P_n^2) + (\varepsilon_n - \hbar\omega_n d_n Q_n)\left(\frac{q_n^2}{2}+\frac{p_n^2}{2}+\frac{1}{N_{\mathrm{el}}}\right) \\ &\qquad - \frac{1}{N_{\mathrm{el}}}\left(\frac{q_n^2}{2}+\frac{p_n^2}{2}\right)\sum_{m=1}^{N_{\mathrm{el}}}(\varepsilon_m - \hbar\omega_m d_m Q_m)\Bigg] + \sum_{n\neq n'} J_{nn'} z_n^* z_{n'}. \end{aligned}$$

Diferencijuodami šį hamiltonianą pagal (43) formules, gauname lygtis, panašias į (45), – pasikeičia tik $\mathcal{A}_m$ apibrėžimas

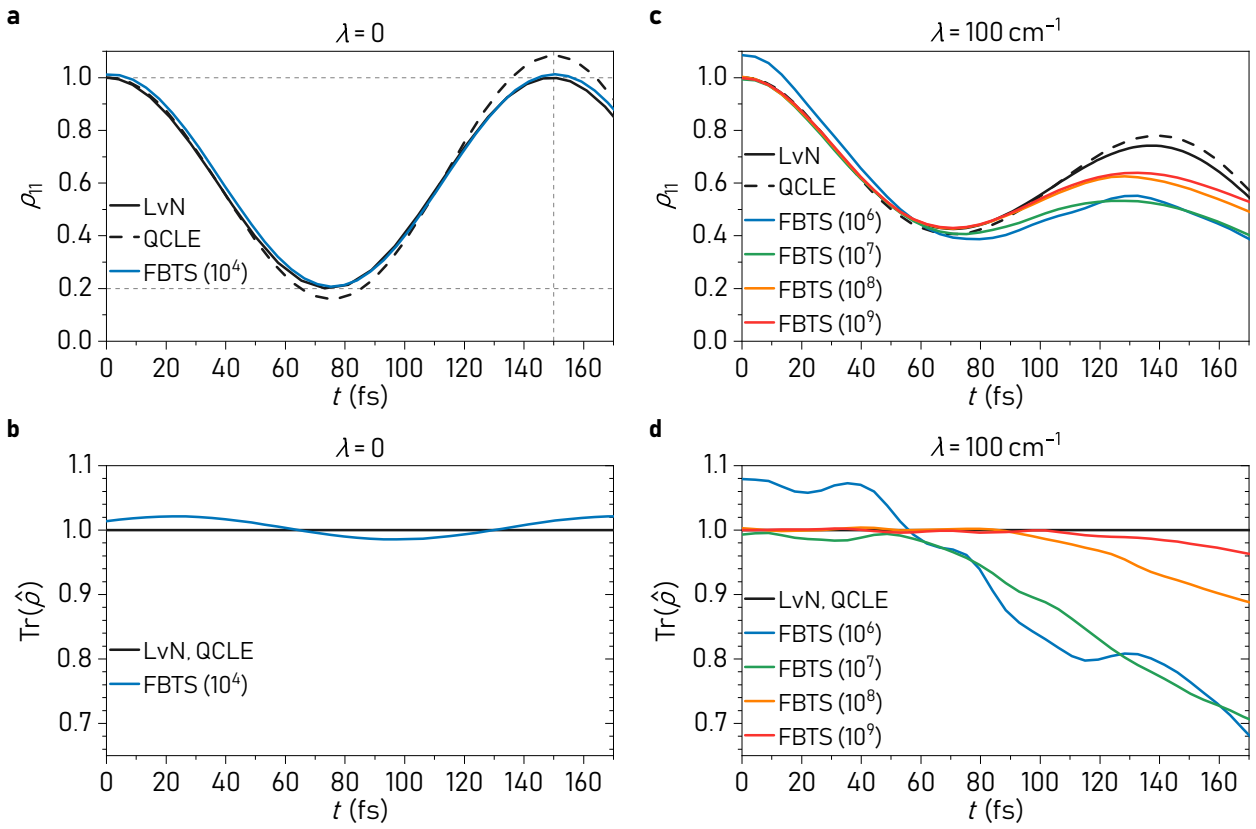
$$\mathcal{A}_m = \frac{\varepsilon_m}{\hbar} - \omega_m d_m Q_m - \frac{1}{N_{\mathrm{el}}\hbar}\mathrm{Tr}(\hat{h})$$

bei lygtis aplinkos osciliatorių impulsams

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}P_m = \frac{\omega_m}{\omega_1}\left[Q_m - \frac{d_m}{4}\left(q_m^2+p_m^2+q_m'^2+p_m'^2+\frac{4}{N_{\mathrm{el}}}\right) + \frac{d_m}{4N_{\mathrm{el}}}\sum_{n=1}^{N_{\mathrm{el}}}(q_n^2+p_n^2+q_n'^2+p_n'^2)\right].$$

2.3.2 Rezultatų aptarimas

Skirtingais metodais suskaičiuotas pirmojo elektroninio lygmens užpildos laikinis kitimas yra pateiktas 2 pav. Paveiksle 2a pavaizduoti rezultatai, gaunami nesant sistemos ir aplinkos sąveikos ($\lambda = 0$). Šiuo atveju uždavinys gali būti išspręstas tiksliai nagrinėjant dviejų lygmenų



2 pav. Liuvilio ir fon Noimano lygites (LvN), kvantinės-klasikinės lygties (QCLE) bei artutinio FBTS sprendinių palyginimas. **(a)** Pirmojo mazgo užpildos laikinė evoliucija, atvejis $\lambda = 0$. **(b)** Tankio matricos pėdsako laikinis kitimas, leidžiantis įvertinti metodų tikslumą, atvejis $\lambda = 0$. **(c)** ir **(d)** – tas pats $\lambda = 100\,\mathrm{cm}^{-1}$ atveju.

sistemą, kurią veikia harmoninis arba pastovus išorinis trikdis. Uždavinio sprendimas duoda žinomą Rabi formulę lygmens užpildos $a(t)$ kitimui (čia užrašytą pastovaus trikdžio $J = \mathrm{const}$ atveju):

$$a(t) = 1 - \frac{J^2}{\omega^2}\sin^2(\omega t), \quad \omega = \frac{1}{2}\sqrt{(\Delta\varepsilon)^2 + 4J^2}.$$

Pasirinktų parametrų $\Delta\varepsilon = J = 100\,\mathrm{cm}^{-1}$ atveju gauname, jog pagal šią formulę osciliacijų periodas turi sudaryti apie 150 fs ir tikimybė rasti sistemą pirmame lygmenyje harmoniškai kinta nuo 0,2 iki 1. Šis laikinis kitimas ir yra stebimas 2a pav. Kaip matyti, skaičiavimai visais trimis metodais leidžia gauti teisingo periodo osciliacijas, tačiau sprendžiant QCLE metodu osciliacijų amplitudė pastebimai skiriasi nuo teorinės vertės. Kaip jau minėta, tai yra susiję su skaitinio lygčių dalinėmis išvestinėmis sprendimo keliamais sunkumais. Naudojant FBTS metodą, šiuo $\lambda = 0$ atveju 10^4 trajektorijų vidurkinimo užtenka tam, kad rezultatai sukonverguotų ir būtų gauta teisingo pavidalo kreivė. Metodo tikslumą galima įvertinti pagal 2b pav. grafiką, kuriame pavaizduotas laikinis suskaičiuoto tankio matricos pėdsako kitimas. Šis dydis vaizduoja suminę visų lygmenų užpildų tikimybę, todėl visais laiko momentais jis turi būti lygus vienetui. Matome, jog FBTS metodo paklaida visais laiko momentais neviršija 0,02 vienetų. Palyginimui, ir Liuvilio ir fon Noimano lygties, ir QCLE sprendimo metodai leidžia pasiekti 10^{-6} eilės santykinį tikslumą, tačiau QCLE rezultatai rodo, kad didelis tikslumas negarantuoja teisingų rezultatų.

Dabar panagrinėkime $\lambda = 100\,\mathrm{cm}^{-1}$ atvejį, kurio analizė pateikta 2c ir 2d pav. Pakan-

kamai stipri sistemos ir aplinkos sąveika (kadangi $\lambda = J$) lemia tai, jog FBTS metodas reikalauja keliomis eilėmis daugiau trajektorijų teisingiems rezultatams gauti. Tačiau panaudojus net 10^9 trajektorijų, teisingai suskaičiuoti pirmojo lygmens užpildos evoliuciją pavyksta vos 100 fs intervale. Pažvelgę į 2d pav., atitinkamai matome, jog po 100 fs nuo pradinio laiko momento tikslumas pradeda staigiai mažėti. Tai yra susiję su gaunamomis aplinkos osciliatorių fazinėmis trajektorijomis. Kai kurios pradinės sąlygos (fazinių koordinačių rinkiniai), sugeneruojamos (46) integravimo metu, lemia palyginus didelės amplitudės aplinkos osciliatorių virpesius, kuomet Q ir P vertės osciliuodamos gali siekti $\sim$10 vienetų. Jeigu tam tikru laiko momentu τ turime, tarkime, $Q_1(\tau) = 10$, tuomet po integralu esantis narys $\rho_{11}^{\mathrm{W}}(Q_\tau, P_\tau) = \frac{1}{\pi^2}\exp\Big(-Q_1^2(\tau) - P_1^2(\tau) - Q_2^2(\tau) - P_2^2(\tau)\Big)$ įgyja nykstamai mažą vertę ($\mathrm{e}^{-100} \sim 10^{-44}$) ir atitinkamai šios trajektorijos (ar net 10^9 tokių trajektorijų) indėlis į galutinį rezultatą laiko momentu τ irgi yra nykstamai mažas. Laikui bėgant, vis daugiau aplinkos osciliatorių yra pastebimai nutolę nuo pusiausvyros padėčių ir atitinkamai vis mažiau skaičiuojamų trajektorijų turi pastebimą indėlį į galutinį rezultatą.

2.4 Dimero tolydžioje aplinkoje modeliavimas

Detaliai išnagrinėję artutinio FBTS metodo veikimo principą, galime pereiti prie dimero, kurio elektroniniai laisvės laipsniai sąveikauja su tolydžia virpesine aplinka, modeliavimo. Tolydžią aplinką ir vėl modeliuosime harmoniniais osciliatoriais, tačiau dabar įskaitysime didesnį jų skaičių.

Bendru atveju, kai kiekvienas elektroninis lygmuo sąveikauja ne su vienu, bet su N_{osc} osciliatorių, turėsime šiuos hamiltonianus:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\mathrm{S}} &= \sum_{n=1}^{N_{\mathrm{el}}} \varepsilon_n |n\rangle\langle n| + J\Big(|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|\Big) = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & J \\ J & \varepsilon_2 \end{pmatrix}, \\
\hat{H}_{\mathrm{B}} &= \sum_{n=1}^{N_{\mathrm{el}}} \sum_{\nu=1}^{N_{\mathrm{osc}}} \frac{\hbar\omega_{n\nu}}{2}(\hat{X}_{n\nu}^2 + \hat{P}_{n\nu}^2), \\
\hat{H}_{\mathrm{SB}} &= -\sum_{n=1}^{N_{\mathrm{el}}} \sum_{\nu=1}^{N_{\mathrm{osc}}} \hbar\omega_{n\nu} d_{n\nu} \hat{X}_{n\nu} |n\rangle\langle n| .
\end{aligned} \tag{47}$$

Atitinkamos lygtys, užrašytos bepėdsakio hamiltoniano formoje, yra analogiškos (45) lygtims:

$$\begin{aligned}
&\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau} q_m = -\frac{p_m}{\gamma}\mathcal{A}_m - \frac{1}{\hbar\gamma}\sum_{n\neq m} J_{mn} p_n, \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau} p_m = \frac{q_m}{\gamma}\mathcal{A}_m + \frac{1}{\hbar\gamma}\sum_{n\neq m} J_{mn} q_n, \\
&\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau} q'_m = -\frac{p'_m}{\gamma}\mathcal{A}_m - \frac{1}{\hbar\gamma}\sum_{n\neq m} J_{mn} p_n, \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau} p'_m = \frac{q'_m}{\gamma}\mathcal{A}_m + \frac{1}{\hbar\gamma}\sum_{n\neq m} J_{mn} q_n, \\
&\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau} Q_{m\mu} = -\frac{\omega_{m\mu}}{\gamma} P_{m\mu}, \\
&\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau} P_{m\mu} = \frac{\omega_{m\mu}}{\gamma}\left[Q_{m\mu} - \frac{d_{m\mu}}{4}\left(q_m^2 + p_m^2 + q_m'^2 + p_m'^2 + \frac{4}{N_{\mathrm{el}}}\right) + \frac{d_{m\mu}}{4N_{\mathrm{el}}}\sum_{n=1}^{N_{\mathrm{el}}}(q_n^2 + p_n^2 + q_n'^2 + p_n'^2)\right],
\end{aligned}$$

čia laikas normuotas į spektrinio tankio parametrą γ (žr. žemiau), $t = \tau/\gamma$, ir pažymėta

$$\mathcal{A}_m = \frac{\varepsilon_m}{\hbar} - \sum_{\nu=1}^{N_{\rm osc}} \omega_{m\nu} d_{m\nu} Q_{m\nu} - \frac{1}{N_{\rm el}\hbar}\mathrm{Tr}(\hat{h}), \quad \mathrm{Tr_S}(\hat{h}) = \sum_{n=1}^{N_{\rm el}} \left(\varepsilon_n - \sum_{\nu=1}^{N_{\rm osc}} \hbar\omega_{n\nu} d_{n\nu} Q_{n\nu} \right),$$

kur, kaip matyti, atsiranda papildomos sumos pagal aplinkos osciliatorius. Tankio operatoriaus elementai bus skaičiuojami pagal (42) formulę, o pradinis tankio operatorius apibrėžtas žemiau (formulės (48) ir (49)).

Tolimesniuose skyriuose aptarsime tolydžią aplinką charakterizuojančius parametrus ir pereisime prie modeliavimo rezultatų.

2.4.1 Temperatūra

Modeliuojant tolydžiąją aplinką, prasminga įvesti aplinkos temperatūros parametrą, kadangi tai leis įskaityti nevienodas osciliatorių energijas. Vieno aplinkos osciliatoriaus energijos tikimybės tankis pagal kanoninį pasiskirstymą yra

$$p(E) \propto \mathrm{e}^{-\beta E},$$

čia $\beta = 1/(k_{\rm B}T)$, $k_{\rm B}$ – Bolcmano konstanta, arba sunormavus

$$p(E) = \beta \mathrm{e}^{-\beta E}.$$

Analogiškai, kvantiniam tankio operatoriui pusiausvyroje turime

$$\hat{\rho}_{\rm HO}^{\rm eq} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \mathrm{e}^{-\beta \hat{H}_{\rm HO}},$$

čia statistinė suma $\mathcal{Z} = \mathrm{Tr}(\mathrm{e}^{-\beta \hat{H}_{\rm HO}})$. Įrašę hamiltoniano išraišką

$$\hat{H}_{\rm HO} = \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{X}^2 + \hat{P}^2),$$

gauname

$$\hat{\rho}_{\rm HO}^{\rm eq} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left(-\frac{\beta\hbar\omega}{2}(\hat{X}^2 + \hat{P}^2) \right).$$

Kadangi aplinkos osciliatoriai yra nepriklausomi, pilnas aplinkos tankio operatorius pradiniu laiko momentu (pusiausvyroje) yra atskirų osciliatorių tankio operatorių tenzorinė sandauga:

$$\hat{\rho}_{\rm B}(0) = \prod_j \hat{\rho}_j^{\rm eq} = \prod_j \frac{1}{\mathcal{Z}_j} \exp\left(-\frac{\beta\hbar\omega_j}{2}(\hat{X}_j^2 + \hat{P}_j^2) \right). \tag{48}$$

Atlikus Vignerio transformaciją, šis operatorius tampa kintamųjų $Q = (X + X')/2$ ir P funkcija ir pradinis visos metasistemos tankio operatorius yra

$$\hat{\rho}(0) = |1\rangle\langle 1| \times \rho_{\rm B}^{\rm W}(0) = \begin{pmatrix} \rho_{\rm B}^{\rm W}(0) & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{49}$$

Skaičiuodami (42) integralą *Monte Carlo* metodu, Q ir P koordinates generuojame pagal (48) skirstinį ir atitinkamai skirtingo dažnio osciliatoriams naudojami skirtingų parametrų skirstiniai.

Dabar galime parodyti, jog pradinė sąlyga, kurią naudojome modeliuodami mažą sistemą su dviem aplinkos osciliatoriais (2.1 skyrius), atitinka absoliutaus nulio temperatūros aplinką. Buvome pasirinkę, kad pradiniu laiko momentu aplinkos osciliatoriai yra pagrindinėse būsenose, todėl vieno osciliatoriaus tankio operatorius buvo

$$\hat{\rho}_{\mathrm{HO}} = |0\rangle\langle 0| \,. \tag{50}$$

Jeigu aprašytume aplinką pusiausvyriniu tankio operatoriumi, turėtume

$$\hat{\rho}^{\mathrm{eq}}_{\mathrm{HO}} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \mathrm{e}^{-\beta \hat{H}_{\mathrm{HO}}} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\nu} \mathrm{e}^{-\beta E_\nu} \, |\nu\rangle\langle\nu|$$

(E_ν – hamiltoniano $\hat{H}_{\mathrm{HO}}$ tikrinės vertės). Taip užrašę, išreikštai turime sumą per visas galimas būsenas, o absoliutaus nulio temperatūroje pusiausvyroje esantis osciliatorius gali būti tik pagrindinėje $|0\rangle$ būsenoje, todėl sumoje lieka vienintelis narys, atitinkantis $\nu = 0$:

$$\hat{\rho}^{\mathrm{eq}}_{\mathrm{HO}} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \mathrm{e}^{-\beta E_0} \, |0\rangle\langle 0| \,.$$

Tuomet statistinė suma irgi yra sudaryta iš vienintelio nario:

$$\mathcal{Z} = \mathrm{e}^{-\beta E_0}.$$

Įrašę ją į ankstesnę išraišką, gauname

$$\hat{\rho}^{\mathrm{eq}}_{\mathrm{HO}} = |0\rangle\langle 0| \,,$$

o tai sutampa su (50) išraiška.

2.4.2 Spektrinis tankis

Jeigu aplinkos ir sistemos sąveikos hamiltonianas gali būti užrašytas kaip suma atskirai nuo sistemos ir aplinkos koordinačių priklausančių dalių,

$$\hat{H}_{\mathrm{SB}} = \sum_j \hat{S}_j(q) \hat{B}_j(X),$$

tuomet aplinkos įtaka sistemos dinamikai gali būti charakterizuojama *koreliacine funkcija* [1], apibrėžiama kaip

$$C_{mn}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \mathrm{Tr}_{\mathrm{B}} \Big(\hat{\rho}^{\mathrm{eq}}_{\mathrm{B}} \hat{B}^{\mathrm{I}}_m(t) \hat{B}^{\mathrm{I}}_n(0) \Big) - \frac{1}{\hbar^2} \mathrm{Tr}_{\mathrm{B}}(\hat{\rho}^{\mathrm{eq}}_{\mathrm{B}} \hat{B}_m) \mathrm{Tr}_{\mathrm{B}}(\hat{\rho}^{\mathrm{eq}}_{\mathrm{B}} \hat{B}_n), \tag{51}$$

čia $\hat{B}_m^{\mathrm{I}}(t) \equiv \mathrm{e}^{\mathrm{i}\hat{H}_{\mathrm{B}}t/\hbar}\hat{B}_m\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\hat{H}_{\mathrm{B}}t/\hbar}$ yra operatoriaus $\hat{B}_m$ sąveikos atvaizdas. Iš šio užrašymo matyti, kad koreliacinė funkcija nurodo ryšį tarp operatorių $\hat{B}_m$ ir $\hat{B}_n$ fliuktuacijų skirtingais laiko momentais, kadangi antrasis narys yra operatorių $\hat{B}_m$ ir $\hat{B}_n$ vidurkių pusiausvyros būsenoje sandauga. Šie operatoriai aprašo skirtingus mazgus, todėl koreliacinė funkcija aprašo koreliacijas tarp mazgų energijų fliuktuacijų.

Hamiltoniano $\hat{H}_{\mathrm{SB}}$ (24) atveju turime

$$\hat{B}_m = -\sum_\nu \hbar\omega_{m\nu}d_{m\nu}\hat{X}_m$$

ir antrasis (51) išraiškos narys tampa lygus nuliui, kadangi harmoninio osciliatoriaus koordinatės operatoriaus vidurkis bet kurioje stacionarioje būsenoje yra lygus nuliui. Suskaičiavę (51) pėdsako funkciją, gauname

$$C_{mn}(t) = \frac{1}{2}\sum_\nu \omega_\nu^2 d_{m\nu}d_{n\nu}\left[\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_\nu}{2}\right)\cos(\omega_\nu t) - \mathrm{i}\sin(\omega_\nu t)\right].$$

Apibrėždami realias funkcijas $C'_{mn}(t)$ ir $C''_{mn}(t)$, gautą kompleksinę koreliacinę funkciją galime užrašyti pavidalu

$$C_{mn}(t) = C'_{mn}(t) + \mathrm{i}C''_{mn}(t)$$

ir rasti Furjė vaizdą, išreikšdami jį per lyginę $C'_{mn}(\omega)$ ir nelyginę $C''_{mn}(\omega)$ funkcijas:

$$C_{mn}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} C_{mn}(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}t \equiv C'_{mn}(\omega) + C''_{mn}(\omega).$$

Gausime, kad

$$C'_{mn}(\omega) = \frac{\pi}{2}\sum_\nu \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_\nu}{2}\right)\omega_\nu^2 d_{m\nu}d_{n\nu}\Big(\delta(\omega-\omega_\nu) + \delta(\omega+\omega_\nu)\Big)$$

ir

$$C''_{mn}(\omega) = \frac{\pi}{2}\sum_\nu \omega_\nu^2 d_{m\nu}d_{n\nu}\Big(\delta(\omega-\omega_\nu) - \delta(\omega+\omega_\nu)\Big) \tag{52}$$

Šios funkcijos yra patogios tuo, kad koreliacinė funkcija gali būti išreikšta per bet kurią vieną iš jų. Pastaroji funkcija $C''_{mn}(\omega)$, kurią toliau ir naudosime, yra vadinama **spektriniu tankiu**.

Pastebėsime, kad šiame darbe pasirinkome operatorių $\hat{H}_{\mathrm{SB}}$ pavidalu, nurodytu (47) formulėje, laikydami, kad kiekvienas osciliatorius sąveikauja tik su vienu mazgu. Tai reiškia, jog galimos koreliacijos tarp mazgų nebus įskaitomos ir

$$C_{mn}(\omega) = \delta_{mn}C_n(\omega) = \frac{\pi}{2}\sum_\nu \omega_\nu^2 d_{n\nu}^2\delta(\omega-\omega_\nu), \tag{53}$$

čia papildomai apsiribojome tik teigiamų dažnių sritimi. Realioje aplinkoje osciliatorių yra tiek daug, kad aplinkai apibūdinti galime naudoti tolydžiąsias spektrinio tankio funkcijas. Vienas iš

galimų variantų [14, 27] yra Debajaus spektrinis tankis

$$C_n''(\omega) = \frac{2\lambda_n \gamma \omega}{\omega^2 + \gamma^2} \tag{54}$$

čia γ (Debajaus dažnis) yra spektrinio tankio parametras, o λ_n yra jau naudota anksčiau reorganizacijos energija, kuri yra spektrinio tankio integralinė charakteristika:

$$\lambda_n = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{C_n''(\omega)}{\omega} \,\mathrm{d}\omega = \sum_\nu \frac{\omega_\nu^2 d_{n\nu}^2}{2}.$$

Vaizdumo dėlei, Debajaus spektrinio tankio su $\gamma = 53\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\lambda = 100\,\mathrm{cm}^{-1}$ grafikas pateiktas 3 pav. Kaip matyti, maksimali spektrinio tankio vertė lygi λ ir maksimumas yra ties $\omega = \gamma$.

Pasirinkę konkretų spektrinį tankį, jį turime diskretizuoti, kadangi skaičiuodami naudosime baigtinį aplinkos osciliatorių skaičių N_{osc}. Dėl to bus įskaitomi tik aplinkos osciliatorių dažniai nuo 0 iki tam tikro $\omega_{\max}$. Tam iš pradžių pasirenkama dažnių pasiskirstymo funkcija $\varrho(\omega)$ (taip pat vadinama *dažnių* ar *būsenų tankiu*), kuri parodo, koks osciliatorių (tai yra skirtingų dažnių arba modų) skaičius tenka vienetiniam dažnio intervalui. Tuomet (53) formulėje galime keisti delta funkciją dažnių tankio funkcija, tuo pačiu keisdami parametrus d tam tikrais $\tilde{d}$, kuriuos dar reikės sunormuoti:

$$C_n''(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_{\nu=1}^{N_{\mathrm{osc}}} \omega_\nu^2 \tilde{d}_{n\nu}^2 \varrho(\omega_\nu).$$

Iš čia užrašome

$$\tilde{d}_{n\nu}^2 = \frac{2C_n''(\omega_\nu)}{\pi \varrho(\omega_\nu)}. \tag{55}$$

Pagal šią formulę galime skaičiuoti parametrus $\tilde{d}$, kai užduotas dažnių tankis $\varrho(\omega_\nu)$. Belieka sunormuoti parametrus $\tilde{d}_{n\nu}$, kad su pasirenkamu osciliatorių skaičiumi būtų teisingai atkartojama reorganizacijos energija:

$$\sum_{\nu=1}^{N_{\mathrm{osc}}} \frac{\omega_\nu^2 d_{n\nu}^2}{2} = \lambda_n.$$

Nenormuotiems $\tilde{d}$ turime

$$\sum_{\nu=1}^{N_{\mathrm{osc}}} \frac{\omega_\nu^2 \tilde{d}_{n\nu}^2}{2} = A_n \implies \frac{\lambda_n}{A_n} \sum_{\nu=1}^{N_{\mathrm{osc}}} \frac{\omega_\nu^2 \tilde{d}_{n\nu}^2}{2} = \lambda_n.$$

Palygindami su ankstesne išraiška, gauname

$$d_{n\nu}^2 = \frac{\lambda_n}{A_n} \tilde{d}_{n\nu}^2 \implies d_{n\nu} = \sqrt{\frac{\lambda_n}{A_n}} \tilde{d}_{n\nu}. \tag{56}$$

Taigi, radome, kaip skaičiuoti sistemos sąveiką su aplinka apibūdinančius parametrus $d_{n\nu}$, kurie yra naudojami hamiltoniane $\hat{H}_{\mathrm{SB}}$. Dabar aptarsime du dažniausiai naudojamus [14, 20, 28, 29] diskretizavimo būdus, kurie priklauso nuo pasirenkamo dažnių tankio.

Pirmas variantas yra diskretizuoti spektrinį tankį tolygiai. Tiesinės diskretizacijos atveju

dažnių tankis yra pastovi funkcija

$$\varrho(\omega) = \frac{1}{\Delta\omega}, \quad \Delta\omega = \frac{\omega_{\max}}{N_{\text{osc}}}.$$

Šio dažnių tankio integralas nuo 0 iki tam tikro ω_ν turi parodyti, kiek tame dažnių intervale yra skirtingų dažnių (būsenų). Jeigu dažnius numeruojame nuo 1 iki ν, tai tame intervale yra ν dažnių:

$$\int_0^{\omega_\nu} \varrho(\omega)\,\mathrm{d}\omega = \nu \implies \int_0^{\omega_\nu} \frac{1}{\Delta\omega}\,\mathrm{d}\omega = \nu$$

Suintegravę gauname dėsnį, pagal kurį turėsime generuoti dažnius:

$$\omega_\nu = \nu\Delta\omega, \quad \nu = 1, \ldots, N_{\text{osc}}. \tag{57}$$

(žinoma, tiesinės diskretizacijos atveju tai buvo iš anksto aišku). Įrašę $\varrho(\omega_\nu)$ išraišką į (55) formulę, gauname

$$\tilde{d}_{n\nu} = \sqrt{\frac{2\Delta\omega C_n''(\omega_\nu)}{\pi}}$$

ir normuotus parametrus $d_{n\nu}$ galime skaičiuoti pagal (56).

Siekiant gauti labiau konkrečiam spektriniam tankiui pritaikytą diskretizavimo būdą, galima pasirinkti dažnių tankį $\varrho(\omega) \propto C''(\omega)/\omega$. Debajaus spektrinio tankio atveju turėsime

$$\varrho(\omega) = \frac{A}{\omega^2 + \gamma^2},$$

čia A – normavimo daugiklis. Kaip darėme tiesinės diskretizacijos atveju, ieškome, kaip turime generuoti dažnius ω_ν, kad jie būtų pasiskirstę pagal $\varrho(\omega)$:

$$\int_0^{\omega_\nu} \varrho(\omega)\,\mathrm{d}\omega = \nu \implies \int_0^{\omega_\nu} \frac{A}{\omega^2 + \gamma^2}\,\mathrm{d}\omega = \nu \implies \frac{A}{\gamma}\arctan\left(\frac{\omega_\nu}{\gamma}\right) = \nu,$$

iš čia

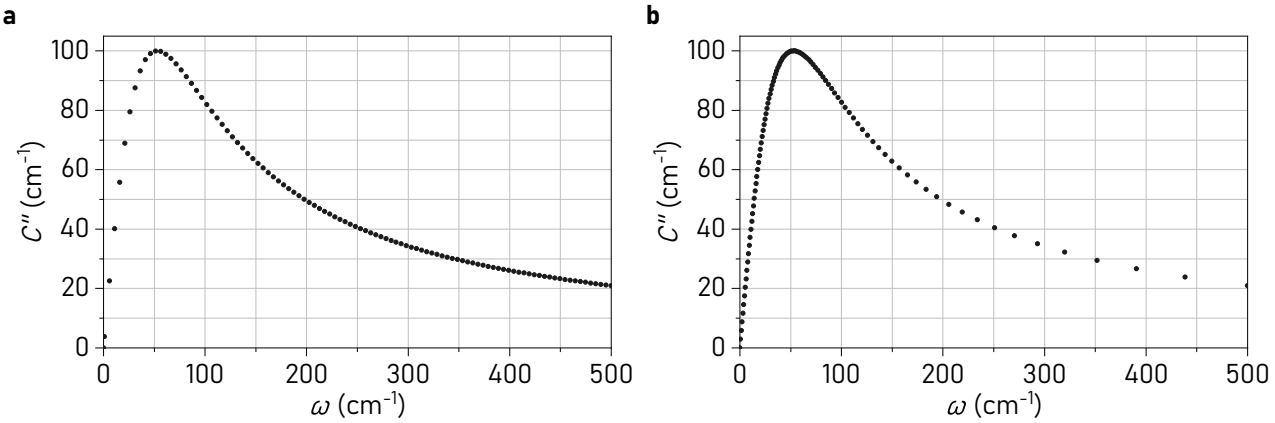
$$\omega_\nu = \gamma\tan\left(\nu\frac{\gamma}{A}\right), \quad \nu = 1, \ldots, N_{\text{osc}}.$$

Normavimo daugiklį surandame išnaudodami tai, kad suintegravę $\varrho(\omega)$ iki paskutinio dažnio $\omega_{\max}$ turime gauti, kiek iš viso yra skirtingų modų:

$$\int_0^{\omega_{\max}} \varrho(\omega)\,\mathrm{d}\omega = N_{\text{osc}} \implies \frac{A}{\gamma}\arctan\left(\frac{\omega_{\max}}{\gamma}\right) = N_{\text{osc}}$$

iš čia

$$A = \frac{N_{\text{osc}}\gamma}{\arctan(\omega_{\max}/\gamma)}.$$



3 pav. Debajaus spektrinio tankio (54) su parametrais $\gamma = 53\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\lambda = 100\,\mathrm{cm}^{-1}$ grafikas, diskretizuotas **(a)** tolygiai (57), **(b)** pagal tangento dėsnį (58).

Taigi, dažnius generuosime pagal tangento dėsnį

$$\omega_\nu = \gamma \tan\left[\frac{\nu}{N_{\mathrm{osc}}} \arctan\left(\frac{\omega_{\max}}{\gamma}\right)\right], \quad \nu = 1, \ldots, N_{\mathrm{osc}}, \tag{58}$$

o parametrus $\tilde{d}_{n\nu}$ skaičiuosime iš

$$\tilde{d}^2_{n\nu} = \frac{4\lambda_n \gamma \omega}{\pi A} = \frac{4\lambda_n \gamma \omega_\nu}{\pi N_{\mathrm{osc}}} \arctan\left(\frac{\omega_{\max}}{\gamma}\right)$$

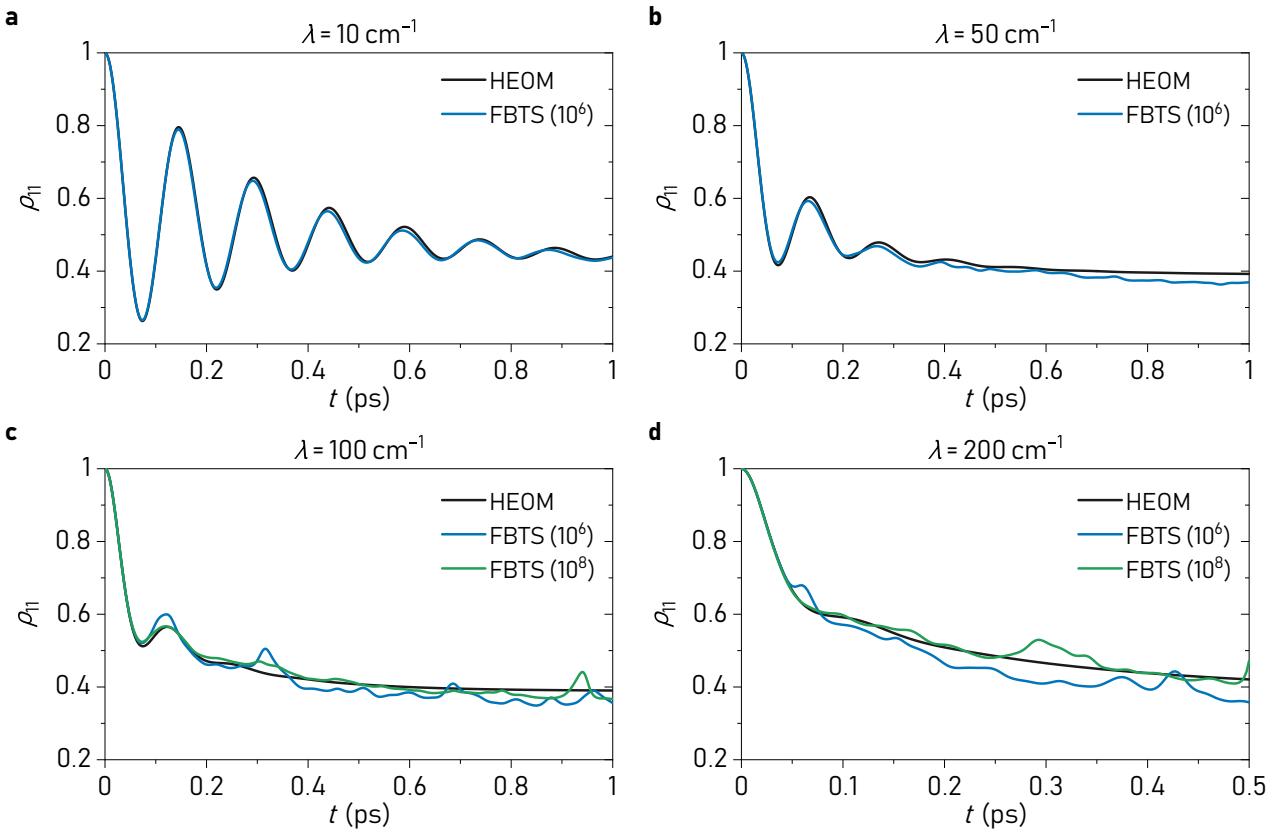
(įrašėme pasirinktus $\varrho(\omega)$ bei $C''_n(\omega_\nu)$ į (55)).

Tiesiškai ir pagal tangento dėsnį diskretizuoti (su parametrais $\omega_{\max} = 500\,\mathrm{cm}^{-1}$ ir $N_{\mathrm{osc}} = 100$) Debajaus spektriniai tankiai parodyti atitinkamai 3a ir 3b pav. Matome, kad tangentinės diskretizacijos atveju pavyksta pasiekti reikiamą rezultatą – didžiausias taškų tankis yra būtent spektrinio tankio maksimumo aplinkoje. Atitinkamai, skaičiavimuose bus naudojama daugiau didesnę įtaką turinčių aplinkos modų.

Tačiau atlikę skaičiavimus pastebėjome, kad gaunami rezultatai beveik nepriklauso nuo naudojamo spektrinio tankio diskretizavimo būdo. Tai yra paaiškinama tuo, kad Debajaus spektrinis tankis gana lėtai artėja į nulį riboje $\omega \to \infty$ (žr. 3 pav.), todėl aukštesnio dažnio modos irgi turi reikšmingą įtaką sistemos dinamikai. Tangentinio diskretizavimo privalumas turėtų labiau pasireikšti *eksponentiškai* gęstančio spektrinio tankio atveju, kuomet aukštesnio dažnio modos turėtų nykstamai mažą įtaką.

2.4.3 Modeliavimo rezultatai

Modeliuodami sistemą, sąveikaujančią su tolydžia aplinka, naudojome sistemos parametrus $\Delta\varepsilon = J = 100\,\mathrm{cm}^{-1}$, o aplinkos sąveika su sistema buvo charakterizuojama Debajaus spektriniu tankiu (54) su parametru $\gamma = 53\,\mathrm{cm}^{-1}$. Spektrinio tankio diskretizavimo parametrai – $\omega_{\max} = 500\,\mathrm{cm}^{-1}$ ir $N_{\mathrm{osc}} = 100$. Paveiksluose 4 ir 5 pateikiamos elektroninės sistemos $|1\rangle$ būsenos užpildos laikinės evoliucijos prie įvairių parametrų λ verčių, suskaičiuotos FBTS metodu. Taip pat parodyti rezultatai, gaunami taikant hierarchinių lygčių metodą



4 pav. Dimero modeliavimo $T = 300\,\mathrm{K}$ aplinkoje FBTS metodu rezultatai: elektroninės būsenos $|1\rangle$ užpildos laikinis kitimas prie įvairių aplinkos ir sistemos sąveikos stiprių λ. Rezultatai palyginti su gautais HEOM metodu (žr. tekstą).

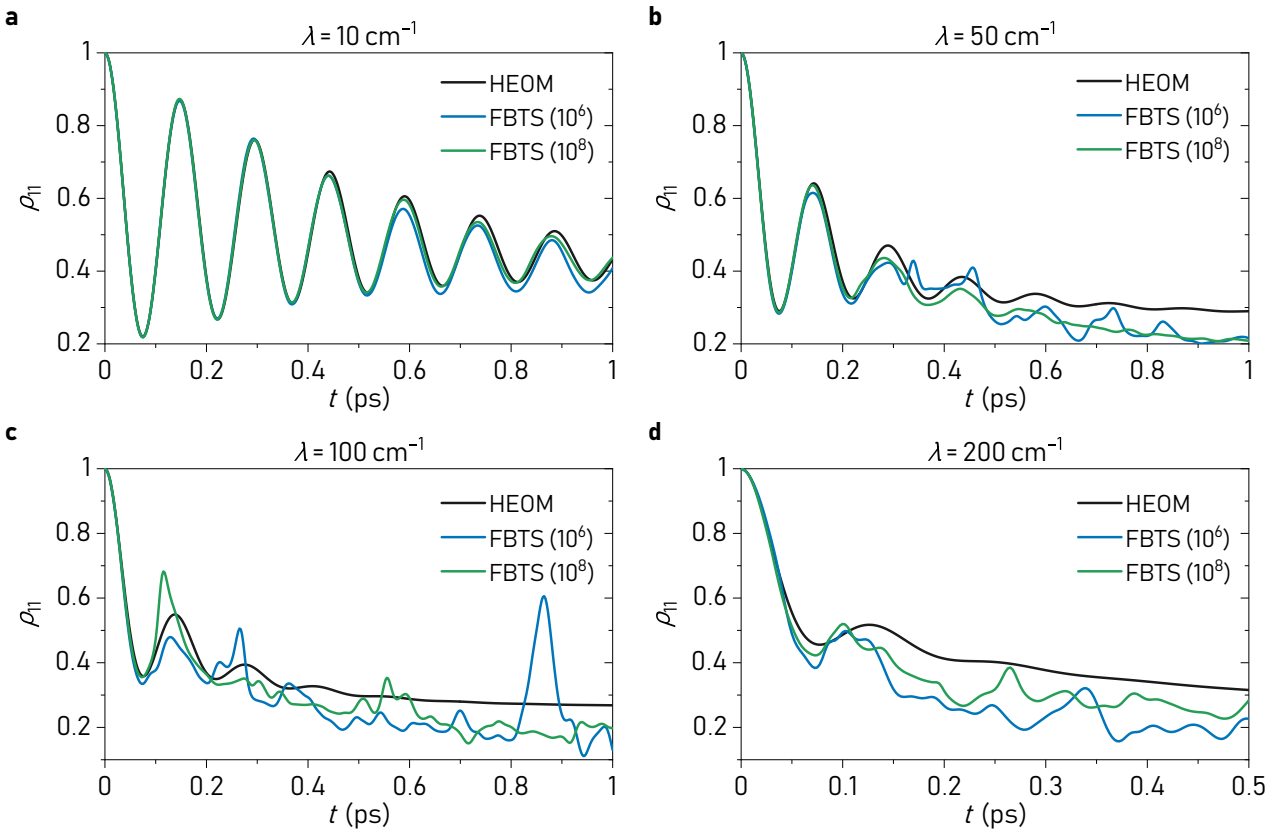
HEOM[7] [3–5]. Šis metodas yra formaliai tikslus – jis nesiremia prielaida, jog sistemos ir aplinkos sąveika yra silpna. HEOM metode tiesiogiai naudojama koreliacinė funkcija, kurią, kaip minėjome, galime išreikšti per spektrinį tankį:

$$C_{mn}(t) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} C''_{mn}(\omega)\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}}{1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}\,\mathrm{d}\omega.$$

Pasirinkus, pavyzdžiui, Debajaus spektrinį tankį, šis integralas gali būti suintegruotas analiziškai, tačiau gaunamas rezultatas išreiškiamas per begalinę eilutę, kurią, atliekant skaičiavimus, tenka nutraukti ties tam tikru nariu. Skaičiuodami naudojome tiek narių, kiek užtenka sukonvergavusiems rezultatams gauti, todėl šiuos rezultatus galime laikyti tiksliais. HEOM skaičiavimai buvo atlikti naudojant jau turimą programą, kurioje realizuotas [5] darbe pasiūlytas šio metodo variantas. Pastebėsime, jog HEOM metodas efektyviai veikia tik tais atvejais, kai koreliacinė funkcija yra išreiškiama per eksponenčių eilutę, kaip ir yra skaičiuojant koreliacinę funkciją iš Debajaus spektrinio tankio. Tuo tarpu FBTS metodas iš principo tinka bet kokio spektrinio tankio atveju.

Skaičiavimai, kai aplinkos temperatūra yra 300 K, yra parodyti 4 pav. Matome, kad didėjant sistemos ir aplinkos sąveikai (didėjant parametrui λ), FBTS metodo rezultatai sutampa su

[7] Angl. *Hierarchical Equations Of Motion*.



5 pav. Dimero modeliavimo $T = 100\,\mathrm{K}$ aplinkoje FBTS metodu rezultatai: elektroninės būsenos $|1\rangle$ užpildos laikinis kitimas prie įvairių aplinkos ir sistemos sąveikos stiprių λ. Rezultatai palyginti su gautais HEOM metodu (žr. tekstą).

gaunamais HEOM metodu vis mažesniame laiko intervale. $\lambda = 200\,\mathrm{cm}^{-1}$ atveju (4d pav.) rezultatai sutampa tik iki $\sim$50 fs nuo pradinio laiko momento, o toliau stebimi akivaizdžiai nesukonvergavę rezultatai. Tuo tarpu iš 4a pav. matyti, jog silpnos sąveikos atveju pavyksta gauti sukonvergavusius rezultatus, sutampančius su HEOM rezultatais, net 1 ps intervale.

Paveiksluose 4c ir 4d papildomai pateiktos kreivės, gautos naudojant FBTS metodą su 10^8 trajektorijų[8]. Tai leido gauti tikslesnį sutapimą su HEOM rezultatais arčiau evoliucijos pradžios bei tikslesnes asimptotines vertes. Tačiau net ir panaudojus dviem eilėmis daugiau trajektorijų, esant stipriai sistemos ir aplinkos sąveikai, FBTS rezultatai dar nėra visiškai sukonvergavę.

[8]Pateiksime laiką, per kurį suskaičiuojama tankio operatoriaus evoliucija 1 ps intervale FBTS metodu (skaičiavimo laikas nepriklauso nuo parametrų λ ir T):

Trajektorijų skaičius	Skaičiavimo laikas (min)
10^6	4
10^7	37
10^8	370

Šie rezultatai patvirtina, kad skaičiavimo laikas tiesiškai priklauso nuo naudojamų trajektorijų skaičiaus. Skaičiavimai buvo atlikti aukšto našumo superkompiuterio „HPC Saulėtekis“ pagalba panaudojus 96 lygiagrečiai veikiančius branduolius. Tai leido pasiekti 30 kartų pagreitėjimą lyginant su vidutiniu 4 branduolių procesoriumi.

Palyginimui, skaičiavimai, atlikti HEOM metodu, truko tik keliasdešimt sekundžių kompiuteryje su 4 branduolių procesoriumi.

Silpnesnės sąveikos atveju ($\lambda \sim 50\,\mathrm{cm}^{-1}$), 10^6 trajektorijų užtenka sukonvergavusiems rezultatams gauti ir taikant daugiau trajektorijų rezultatai jau nebesiskiria, todėl 4a ir 4b pav. jie nėra parodyti.

Skaičiavimų rezultatai rodo, jog lygmenų užpildų osciliacijų dažnis nepakinta dėl aplinkos įtakos, o išlieka lygus Rabi dažniui (periodas sudaro 150 fs). Stipresnė sąveika su aplinka lemia greitesnį osciliacijų slopinimą. Kalbant apie gaunamų kreivių asimptotinį elgesį, galime pastebėti, jog abu metodai duoda artimas užpildų vertes ilgų laikų riboje, kurios nežymiai mažėja stiprėjant sistemos sąveikai su aplinka. Taip pat matome, jog osciliacijos užpildos kinetikose visiškai išnyksta tik prie $\lambda \sim 200\,\mathrm{cm}^{-1}$ sąveikos parametro reikšmės. Tai sutampa su kitų autorių pateikiamais užpildų skaičiavimo įvairiais metodais rezultatais (žr. [27]) ir parodo, jog FBTS metodas perteikia užpildos kitimą geriau, negu antros eilės trikdžių teorija paremtas Redfildo metodas. Esant stipriai sistemos sąveikai su aplinka, pastarasis metodas leidžia įvertinti tik asimptotines užpildų vertes (taip pat žr. [27]).

Sistemos modeliavimo žemesnėje temperatūroje $T = 100\,\mathrm{K}$ rezultatai pateikiami 5 pav. Šiuo atveju stebimos didesnės amplitudės osciliacijos, kadangi aplinkos osciliatorių energija yra mažesnė ir, vadinasi, jų įtaka sistemos dinamikai irgi yra mažesnė. Taip pat matome, jog žemesnė temperatūra lemia maždaug 0,1 vienetu mažesnes užpildos asimptotines vertes, lyginant su $T = 300\,\mathrm{K}$ atveju. Tačiau šią išvadą galime daryti tik nagrinėdami HEOM metodo rezultatus – kaip matome, FBTS metodas blogai konverguoja esant žemai temperatūrai ir dėl to neleidžia daryti vienareikšmių išvadų apie tolimesnę sistemos evoliuciją. Panaudojus net 100 kartų daugiau trajektorijų, $\lambda > 10\,\mathrm{cm}^{-1}$ atvejais vis tiek nepavyksta gauti visiškai sukonvergavusių rezultatų didesniame nei 0,5 ps intervale (žr. 5b–d pav.). Iš 5a pav. matyti, kad kai $t > 0{,}5\,\mathrm{ps}$, FBTS skaičiavimai yra sukonvergavę, tačiau nevisiškai sutampa su gaunamais HEOM metodu.

Išvados

1. Kvantinė-klasikinė Liuvilio lygtis leidžia sujungti kvantinį sistemos aprašymą su klasikiniu aplinkos nagrinėjimu į vientisą metodą, bet gali būti išspręsta tiksliai tik itin mažų (nerealistiškų) sistemų atveju.

2. Artutinis kvantinės-klasikinės Liuvilio lygties sprendimo metodas FBTS pasižymi universalumu ir gali būti taikomas plačiai fizikinių sistemų klasei, tačiau skaičiavimai lėtai konverguoja esant žemai temperatūrai ($T \lesssim 100\,\mathrm{K}$) arba stipriai sistemos ir aplinkos sąveikai ($\lambda \gtrsim 50\,\mathrm{cm}^{-1}$).

3. Jeigu elektroninės sistemos sąveika su virpesine aplinka yra apibūdinama Debajaus spektriniu tankiu, hierarchinių lygčių metodas HEOM leidžia sumodeliuoti šios sistemos dinamiką tiksliau ir žymiai efektyviau nei FBTS metodas.

Padėka

Darbe buvo naudotas Lietuvos nacionalinio fizinių ir technologijos mokslų centro aukšto našumo superkompiuteris Vilniaus universitete Fizikos fakultete („HPC Saulėtekis“).

Literatūra

[1] V. May and O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. Wiley VCH Verlag GmbH, 2011.

[2] R. E. Blankenship, *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*. Chichester: Wiley Blackwell, 2014.

[3] Y. Tanimura and R. Kubo, Time evolution of a quantum system in contact with a nearly Gaussian-Markoffian noise bath, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1989, **58**, 101–114.

[4] R.-X. Xu, B.-L. Tian, J. Xu, Q. Shi, and Y. Yan, Hierarchical quantum master equation with semiclassical Drude dissipation, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 214111.

[5] J.-J. Ding, J. Xu, J. Hu, R.-X. Xu, and Y. Yan, Optimized hierarchical equations of motion theory for Drude dissipation and efficient implementation to nonlinear spectroscopies, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 164107.

[6] S. Nielsen, R. Kapral, and G. Ciccotti, Mixed quantum-classical surface hopping dynamics, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 6543–6553.

[7] J. C. Tully, Mixed quantum-classical dynamics, *Faraday Discuss.*, 1998, **110**, 407–419.

[8] J. E. Subotnik, Augmented Ehrenfest dynamics yields a rate for surface hopping, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 134112.

[9] I. Horenko, C. Salzmann, B. Schmidt, and C. Schütte, Quantum-classical Liouville approach to molecular dynamics: Surface hopping Gaussian phase-space packets, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 11075–11088.

[10] C.-Y. Hsieh and R. Kapral, Nonadiabatic dynamics in open quantum-classical systems: Forward-backward trajectory solution, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 22A507.

[11] C.-Y. Hsieh, J. Schofield, and R. Kapral, Forward-backward solution of quantum-classical Liouville equation in the adiabatic mapping basis, *Mol. Phys.*, 2013, **111**, 3546–3554.

[12] C.-Y. Hsieh and R. Kapral, Analysis of the forward-backward trajectory solution for the mixed quantum-classical Liouville equation, *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 134110.

[13] R. Kapral, Quantum dynamics in open quantum-classical systems, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2015, **27**, 073201.

[14] F. Martinez, N. Rekik, and G. Hanna, Simulation of nonlinear optical signals via approximate solutions of the quantum-classical Liouville equation: Application to the pump-probe spectroscopy of a condensed phase electron transfer reaction, *Chem. Phys. Lett.*, 2013, **573**, 77–83.

[15] A. Kelly, R. van Zon, J. Schofield, and R. Kapral, Mapping quantum-classical Liouville equation: Projectors and trajectories, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 084101.

[16] M. Santer, U. Manthe, and G. Stock, Quantum-classical liouville description of multidimensional nonadiabatic molecular dynamics, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 2001–2012.

[17] H. W. Kim and Y. M. Rhee, Improving long time behavior of Poisson bracket mapping equation: A non-Hamiltonian approach, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 184106.

[18] H. van Amerongen, L. Valkunas, and R. van Grondelle, *Photosynthetic Excitons*. World Scientific, 2006.

[19] J. W. Thomas, *Numerical Partial Differential Equations: Finite Difference Methods*. Springer New York, 2013.

[20] H. Wang, M. Thoss, and W. H. Miller, Systematic convergence in the dynamical hybrid approach for complex systems: A numerically exact methodology, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 2979–2990.

[21] V. Chorošajev, A. Gelzinis, L. Valkunas, and D. Abramavicius, Dynamics of exciton-polaron transition in molecular assemblies: The variational approach, *J. Chem. Phys.*, jun 2014, **140**, 244108.

[22] M. Thoss and G. Stock, Mapping approach to the semiclassical description of nonadiabatic quantum dynamics, *Phys. Rev. A*, 1999, **59**, 64–79.

[23] G. Stock and M. Thoss, Semiclassical description of nonadiabatic quantum dynamics, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 578–581.

[24] G. Stock and M. Thoss, Classical description of nonadiabatic quantum dynamics, in *Advances in Chemical Physics*, 243–375, John Wiley & Sons, Inc., 2005.

[25] L. A. Pachón and P. Brumer, Computational methodologies and physical insights into electronic energy transfer in photosynthetic light-harvesting complexes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 10094.

[26] R. J. Glauber, Coherent and incoherent states of the radiation field, *Phys. Rev.*, 1963, **131**, 2766–2788.

[27] P. Huo and D. F. Coker, Iterative linearized density matrix propagation for modeling coherent excitation energy transfer in photosynthetic light harvesting, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 184108.

[28] N. Makri, The linear response approximation and its lowest order corrections: An influence functional approach, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 2823–2829.

[29] H. Wang, M. Thoss, K. L. Sorge, R. Gelabert, X. Giménez, and W. H. Miller, Semiclassical description of quantum coherence effects and their quenching: A forward-backward initial value representation study, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 2562–2571.

[30] Прудников А. П., Брычков Ю. А., Маричев О. И. Интегралы и ряды: в 3 т. Т. 2. Специальные функции. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.

[31] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: в 10 т. Т. V. Статистическая физика. Ч. I. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002.

Priedas 1: Klasikinės Liuvilio lygties sprendimas

Spręsime klasikinę Liuvilio lygtį

$$\frac{\partial\tilde{\rho}}{\partial T} - aQ\frac{\partial\tilde{\rho}}{\partial P} + \frac{P}{a}\frac{\partial\tilde{\rho}}{\partial Q} = 0$$

su pradine sąlyga

$$\tilde{\rho} = \frac{1}{\pi}\exp\Big(-(Q-b)^2 - P^2\Big), \text{ kai } T = 0 \tag{59}$$

($a, b > 0$). Tai yra homogeninė pirmos eilės lygtis dalinėmis išvestinėmis, kuri gali būti išspręsta charakteristikų metodų. Lygties charakteristinė sistema yra

$$\frac{\mathrm{d}P}{-aQ} = a\frac{\mathrm{d}Q}{P}, \quad \mathrm{d}T = a\frac{\mathrm{d}Q}{P}. \tag{60}$$

Pirmosios lygties

$$-P\,\mathrm{d}P = a^2 Q\,\mathrm{d}Q$$

integravimas duoda

$$P^2 + a^2Q^2 = C_1 \tag{61}$$

($C_1 = \text{const}$). Iš čia išreikšime P,

$$P = \pm\sqrt{C_1 - a^2Q^2}, \tag{62}$$

ir įstatysime į antrąją sistemos (60) lygtį:

$$\mathrm{d}T = \pm a\frac{\mathrm{d}Q}{\sqrt{C_1 - a^2Q^2}}.$$

Suintegravę gauname

$$T \mp \arcsin\left(\frac{aQ}{\sqrt{C_1}}\right) = C_2$$

($C_2 = \text{const}$). Čia perkeldami funkciją arcsin į kairiąją lygybės pusę pakeitėme ženklą „$\pm$“ į „$\mp$“ turėdami omenyje, kad ženklo pasirinkimas priklauso nuo pasirenkamo (62) lygybėje. Paimdami abiejų lygybės pusių sinusą, turime

$$\sin(T)\sqrt{1 - \frac{a^2Q^2}{C_1}} \mp \cos(T)\frac{aQ}{\sqrt{C_1}} = C_2.$$

Pošaknyje įrašę C_1 reikšmę iš (61) ir padauginę visą lygtį iš $\sqrt{C_1}$, gauname

$$|P|\sin T \mp aQ\cos T = C_2, \quad P = \pm\sqrt{C_1 - a^2Q^2}. \tag{63}$$

Šis užrašymas gali būti supaprastintas. Jeigu $P \geq 0$, išreikšdami P (62) išraiškoje, turime pasirinkti ženklą „+“ ir tuomet galutinėje išraiškoje turime imti ženklą „−“, gaudami

$$P \sin T - aQ \cos T = C_2. \tag{64}$$

Jeigu $P < 0$, (62) išraiškoje turime rinktis ženklą „−“ ir atitinkamai (63) formulėje imsime ženklą „+“. Kadangi šiuo atveju $|P| = -P$, gauname tą pačią išraišką, užrašytą aukščiau, taigi ji galioja esant bet kokiam argumento P ženklui.

Išraiškos (61) bei (64) yra pradinės lygties charakteristikos, todėl bendrasis sprendinys yra

$$\tilde{\rho} = f(C_1, C_2),$$

čia f yra bet kokia dviejų argumentų funkcija.

Norėdami surasti atskirąjį sprendinį, tenkinantį pradinę sąlygą (59), užrašome pradinius duomenis parametriškai,

$$T = 0, \;\; Q = y_1, \;\; P = y_2, \;\; \tilde{\rho} = \frac{1}{\pi} \exp\Big(- (y_1 - b)^2 - y_2^2 \Big), \tag{65}$$

ir įstatome į charakteristinės sistemos integralus (61) bei (64). Turėsime:

$$\begin{cases} a^2 y_1^2 + y_2^2 = C_1, \\ a y_1 = C_2, \end{cases} \quad \Longrightarrow \quad \begin{cases} y_1 = \dfrac{C_2}{a}, \\ y_2^2 = C_1 - C_2^2. \end{cases}$$

Įrašę šias parametrų reikšmes į paskutinę (65) formulės lygybę, gauname, kad konkretus funkcijos $f(C_1, C_2)$ pavidalas yra toks, kad

$$\tilde{\rho} = \frac{1}{\pi} \exp\left[- \left(\frac{C_2}{a} - b \right)^2 - (C_1 - C_2^2) \right].$$

Įstatę vietoj C_1 ir C_2 kairiąsias (61) ir (64) lygybių puses, gauname galutinį atsakymą

$$\tilde{\rho}(Q, P, T) = \frac{1}{\pi} \exp\left[- \left(\frac{P}{a} \sin T - Q \cos T + b \right)^2 - (P \cos T + aQ \sin T)^2 \right].$$

Priedas 2: Lygčių sistemos tankio matricos elementams išvedimas

Tankio matricos elementams $|a,\mu_1,\mu_2\rangle$ bazėje turime šią lygtį:

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle a,\mu_1,\mu_2|\,\hat\rho\,|b,\nu_1,\nu_2\rangle &= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\langle a,\mu_1,\mu_2|\,[\hat H,\hat\rho]\,|b,\nu_1,\nu_2\rangle\\ &= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\sum_{c=1}^{N_\mathrm{el}}\sum_{k_1=0}^{\infty}\sum_{k_2=0}^{\infty}\langle a,\mu_1,\mu_2|\,\hat H\,|c,k_1,k_2\rangle\langle c,k_1,k_2|\,\hat\rho\,|b,\nu_1,\nu_2\rangle\\ &\quad+\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\sum_{c=1}^{N_\mathrm{el}}\sum_{k_1=0}^{\infty}\sum_{k_2=0}^{\infty}\langle a,\mu_1,\mu_2|\,\hat\rho\,|c,k_1,k_2\rangle\langle c,k_1,k_2|\,\hat H\,|b,\nu_1,\nu_2\rangle\,,\end{aligned}$$

čia c prabėga visus N_el elektroninius lygmenis, o k_1 ir k_2 prabėga atitinkamai pirmo ir antro osciliatorių energetinius lygmenis. Įrašysime hamiltonianą (20) ir atskirai suskaičiuosime narius su $\hat H_\mathrm{S}$, $\hat H_\mathrm{SB}$ ir $\hat H_\mathrm{B}$. Pirmasis narys:

$$\begin{aligned}&\sum_{c,k_1,k_2}\Big[-\langle a,\mu_1,\mu_2|\,\hat H_\mathrm{S}\,|c,k_1,k_2\rangle\,\rho_{ck_1k_2,b\nu_1\nu_2}+\rho_{a\mu_1\mu_2,ck_1k_2}\langle c,k_1,k_2|\,\hat H_\mathrm{S}\,|b,\nu_1,\nu_2\rangle\Big]\\ &=\sum_{c,k_1,k_2}\Bigg[-\delta_{k_1,\mu_1}\delta_{k_2,\mu_2}\langle a|\left(\varepsilon_c|c\rangle+\sum_{u,u\neq c}^{N_\mathrm{el}}J_{uc}|u\rangle\right)\rho_{ck_1k_2,b\nu_1\nu_2}\\ &\qquad+\delta_{k_1,n_1}\delta_{k_2,n_2}\langle c|\left(\varepsilon_b|b\rangle+\sum_{u,u\neq b}^{N_\mathrm{el}}J_{ub}|u\rangle\right)\rho_{a\mu_1\mu_2,ck_1k_2}\Bigg]\\ &=\sum_{c}^{N_\mathrm{el}}\Big[-\Big(\varepsilon_a\delta_{a,c}+J_{ac}(1-\delta_{a,c})\Big)\rho_{c\mu_1\mu_2,b\nu_1\nu_2}+\Big(\varepsilon_b\delta_{c,b}+J_{cb}(1-\delta_{c,b})\Big)\rho_{a\mu_1\mu_2,c\nu_1\nu_2}\Big]\\ &=-\left(\varepsilon_a\rho_{a\mu_1\mu_2,b\nu_1\nu_2}+\sum_{c\neq a}^{N_\mathrm{el}}J_{ac}\rho_{c\mu_1\mu_2,b\nu_1\nu_2}\right)+\left(\varepsilon_b\rho_{a\mu_1\mu_2,b\nu_1\nu_2}+\sum_{c\neq b}^{N_\mathrm{el}}J_{cb}\rho_{a\mu_1\mu_2,c\nu_1\nu_2}\right)\\ &=(\varepsilon_b-\varepsilon_a)\rho_{a\mu_1\mu_2,b\nu_1\nu_2}-\sum_{c\neq a}^{N_\mathrm{el}}J_{ac}\rho_{c\mu_1\mu_2,b\nu_1\nu_2}+\sum_{c\neq b}^{N_\mathrm{el}}J_{cb}\rho_{a\mu_1\mu_2,c\nu_1\nu_2}.\end{aligned}$$

Antrąjį narį patogiau sutvarkyti parašius jį bendresniu pavidalu su N aplinkos osciliatoriais (čia $\sum_{\{k\}}=\sum_{k_1}\cdots\sum_{k_N}$):

$$\begin{aligned}&\sum_c\sum_{\{k\}}\Big[-\langle a,\mu_1,\ldots,\mu_N|\,\hat H_\mathrm{SB}\,|c,k_1,\ldots,k_N\rangle\,\rho_{ck_1\ldots k_N,b\nu_1\ldots\nu_N}\\ &\qquad+\rho_{a\mu_1\ldots\mu_N,ck_1\ldots k_N}\langle c,k_1,\ldots,k_N|\,\hat H_\mathrm{SB}\,|b,\nu_1,\ldots,\nu_2\rangle\Big]\\ &=\sum_c\sum_{\{k\}}\sum_u\Big[\langle a,\mu_1,\ldots,\mu_N|\left(\hbar\omega_u d_u\hat x_u|u\rangle\langle u|\right)|c,k_1,\ldots,k_N\rangle\,\rho_{ck_1\ldots k_N,b\nu_1\ldots\nu_N}\\ &\qquad-\langle c,k_1,\ldots,k_N|\left(\hbar\omega_u d_u\hat x_u|u\rangle\langle u|\right)|b,\nu_1,\ldots,\nu_2\rangle\,\rho_{a\mu_1\ldots\mu_N,ck_1\ldots k_N}\Big]\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
=&\sum_c \sum_{\{k\}} \sum_u \Big[\delta_{c,a}\delta_{u,a} \left\langle \mu_1, \ldots, \mu_N \right| \hbar\omega_u d_u \hat{x}_u \left| k_1, \ldots, k_N \right\rangle \rho_{ck_1\ldots k_N, b\nu_1\ldots\nu_N} \\
&\qquad - \delta_{c,b}\delta_{u,b} \left\langle k_1, \ldots, k_N \right| \hbar\omega_u d_u \hat{x}_u \left| \nu_1, \ldots, \nu_2 \right\rangle \rho_{a\mu_1\ldots\mu_N, ck_1\ldots k_N} \Big] \\
=&\sum_{\{k\}} \Big[\hbar\omega_a d_a \left\langle \mu_a \right| \hat{x}_a \left| k_a \right\rangle \rho_{ak_1\ldots k_N, b\nu_1\ldots\nu_N} \prod_{v\neq a} \delta_{\mu_v,k_v} - \hbar\omega_b d_b \left\langle k_b \right| \hat{x}_b \left| \nu_b \right\rangle \rho_{a\mu_1\ldots\mu_N, bk_1\ldots k_N} \prod_{v\neq a} \delta_{\nu_v,k_v} \Big] \\
=&\sum_{k_a} \hbar\omega_a d_a \left\langle \mu_a \right| \hat{x}_a \left| k_a \right\rangle \rho_{a\mu_1\ldots k_a\ldots\mu_N, b\nu_1\ldots\nu_N} - \sum_{k_b} \hbar\omega_b d_b \left\langle k_b \right| \hat{x}_b \left| \nu_b \right\rangle \rho_{a\mu_1\ldots\mu_N, b\nu_1\ldots k_b\ldots\nu_N} \\
=&\sum_{k_a} \hbar\omega_a d_a \left(\sqrt{\frac{k_a}{2}} \delta_{\mu_a,k_a-1} + \sqrt{\frac{k_a+1}{2}} \delta_{\mu_1,k_a+1} \right) \rho_{a\mu_1\ldots k_a\ldots\mu_N, b\nu_1\ldots\nu_N} \\
&- \sum_{k_b} \hbar\omega_b d_b \left(\sqrt{\frac{n_b}{2}} \delta_{k_b,\nu_b-1} + \sqrt{\frac{n_b+1}{2}} \delta_{k_b,\nu_b+1} \right) \rho_{a\mu_1\ldots\mu_N, b\nu_1\ldots k_b\ldots\nu_N} \\
=&\frac{\hbar\omega_a d_a}{\sqrt{2}} (\sqrt{\mu_a+1}\rho_{a\mu_1\ldots\mu_a+1\ldots\mu_N, b\nu_1\ldots\nu_N} + \sqrt{\mu_a}\rho_{a\mu_1\ldots\mu_a-1\ldots\mu_N, b\nu_1\ldots\nu_N}) \\
&- \frac{\hbar\omega_b d_b}{\sqrt{2}} (\sqrt{n_b+1}\rho_{a\mu_1\ldots\mu_N, b\nu_1\ldots\nu_a+1\ldots\nu_N} + \sqrt{n_b}\rho_{a\mu_1\ldots\mu_N, b\nu_1\ldots\nu_a-1\ldots\nu_N})
\end{aligned}
$$

Trečiasis narys:

$$
\begin{aligned}
&\sum_{c,k_1,k_2} \Big[- \left\langle a, \mu_1, \mu_2 \right| \hat{H}_{\mathrm{B}} \left| c, k_1, k_2 \right\rangle \rho_{ck_1k_2, b\nu_1\nu_2} + \rho_{a\mu_1\mu_2, ck_1k_2} \left\langle c, k_1, k_2 \right| \hat{H}_{\mathrm{B}} \left| b, \nu_1, \nu_2 \right\rangle \Big] \\
&= \sum_{c,k_1,k_2} \Big[-\delta_{a,c} \left\langle \mu_1, \mu_2 \right| \hat{H}_{\mathrm{B}_1} + \hat{H}_{\mathrm{B}_2} \left| k_1, k_2 \right\rangle \rho_{ck_1k_2, b\nu_1\nu_2} \\
&\qquad + \delta_{c,b} \left\langle k_1, k_2 \right| \hat{H}_{\mathrm{B}_1} + \hat{H}_{\mathrm{B}_2} \left| \nu_1, \nu_2 \right\rangle \rho_{a\mu_1\mu_2, ck_1k_2} \Big] \\
&= \sum_{k_1,k_2} \Bigg[\Big(-\delta_{k_1,\mu_1} \left\langle \mu_2 \right| \hbar\omega_2(k_2 + 1/2) \left| k_2 \right\rangle - \delta_{k_2,\mu_2} \left\langle \mu_1 \right| \hbar\omega_1(k_1 + 1/2) \left| k_1 \right\rangle \Big) \rho_{ak_1k_2, b\nu_1\nu_2} \\
&\qquad + \Big(\delta_{k_1,n_1} \left\langle k_2 \right| \hbar\omega_2(\nu_2 + 1/2) \left| \nu_2 \right\rangle + \delta_{k_2,n_2} \left\langle k_1 \right| \hbar\omega_1(\nu_1 + 1/2) \left| \nu_1 \right\rangle \Big) \rho_{a\mu_1\mu_2, bk_1k_2} \Bigg] \\
&= \left[- \sum_{u=1}^{2} \hbar\omega_u(\mu_u + 1/2) + \sum_{u=1}^{2} \hbar\omega_u(\nu_u + 1/2) \right] \rho_{a\mu_1\mu_2, b\nu_1\nu_2} \\
&= \rho_{a\mu_1\mu_2, b\nu_1\nu_2} \sum_{u=1}^{2} \hbar\omega_u(\nu_u - \mu_u).
\end{aligned}
$$

Įvesdami bedimensį laiką τ, $t = \tau/\omega_1$, gauname galutinę išraišką

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}\rho_{a\mu_1\mu_2, b\nu_1\nu_2} =& \frac{\mathrm{i}}{\hbar\omega_1} \left((\varepsilon_b - \varepsilon_a)\rho_{a\mu_1\mu_2, b\nu_1\nu_2} - \sum_{c\neq a}^{N_{\mathrm{el}}} J_{ac}\rho_{c\mu_1\mu_2, b\nu_1\nu_2} + \sum_{c\neq b}^{N_{\mathrm{el}}} J_{cb}\rho_{a\mu_1\mu_2, c\nu_1\nu_2} \right) \\
&+ \mathrm{i}\frac{\omega_a d_a}{\omega_1\sqrt{2}} \Big(\sqrt{\mu_a+1}\rho_{a\mu_1\ldots\mu_a+1\ldots\mu_N, b\nu_1\ldots\nu_N} + \sqrt{\mu_a}\rho_{a\mu_1\ldots\mu_a-1\ldots\mu_N, b\nu_1\ldots\nu_N} \Big) \\
&- \mathrm{i}\frac{\omega_b d_b}{\omega_1\sqrt{2}} \Big(\sqrt{\nu_b+1}\rho_{a\mu_1\ldots\mu_N, b\nu_1\ldots\nu_a+1\ldots\nu_N} + \sqrt{\nu_b}\rho_{a\mu_1\ldots\mu_N, b\nu_1\ldots\nu_a-1\ldots\nu_N} \Big) \\
&+ \mathrm{i}\rho_{a\mu_1\mu_2, b\nu_1\nu_2} \Big((\nu_1 - \mu_1) + (\nu_2 - \mu_2)\omega_2/\omega_1 \Big).
\end{aligned}
$$

Jakov Braver

Application of Quantum-classical Liouville Equation for Simulation of Electronic Excitation Dynamics

Summary

A large class of physical problems involves studying the interaction of the system of interest with its environment (also called *bath* if temperature is involved) — be it a molecule in a solvent, an excited atom in a cavity resonator or an electron being transferred inside a solar cell. In such cases the system–bath interaction often leads to non-adiabatic dynamics wherein the separation of system and environment timescales is not possible. Consequently, in order to obtain a quantitatively correct description of the dynamics, one is required to model the environment explicitly. However, performing quantum mechanical calculations for the environment comprising a large number of degrees of freedom is not possible due to the associated exponential growth of required computational resources.

One possible solution to this problem is to employ mixed quantum-classical methods which provide a framework for describing the system using quantum mechanics and its environment — using classical mechanics. Recently, a number of such methods based on the quantum-classical Liouville equation (QCLE) have been developed. This equation describes the evolution of a partially Wigner-transformed density operator which depends on the bath coordinates and momenta while acting as an operator only in the phase space of the relevant system. Although QCLE allows to combine quantum and classical mechanics conveniently, for large systems, solving it directly is still a computationally too demanding task. Therefore, most of the methods being developed only present a way of solving QCLE approximately.

The aim of this work is to simulate the electronic excitation dynamics of a system interacting with its environment. We mainly focus on the application of QCLE formalism and study both analytical and numerical approaches to it.

First, we model a two-level electronic system interacting with just two harmonic oscillators (which represent the bath) and find that, although feasible, the direct solving of QCLE already poses a number of difficulties. Next, we simulate the same system placed in a continuous medium which is specified by the spectral density and modelled using a hundred harmonic oscillators. To perform the calculations, the *Forward-Backward Trajectory Solution (FBTS)* method, which provides an approximate solutions of QCLE, is used, and the results are compared with those obtained using the formally exact approach of *Hierarchical Equations Of Motion*. This allows us to trace the main trends in the system dynamics and evaluate the performance of FBTS with different bath parameters. We conclude that while this method is applicable for a wide range of systems, it only performs well for high bath temperatures and small to moderate system–bath interaction strengths. If the system's environment is characterised by the Debye spectral density, HEOM method is able to provide correct results at a much smaller computational cost compared to FBTS algorithm.