

Гауссов бозонный сэмплинг для описания фотофизики молекул

Б. С. Мерзликин, Е. О. Филиппова

Томский политехнический университет, Томск, Россия, e-mail: merzlikin@tpu.ru

В работе рассматривается принципиальная возможность описывать фотофизику молекул, в частности константы скорости безызлучательного перехода, с использованием эмулятора гауссова бозонного сэмплинга.

Ключевые слова: гауссов бозонный сэмплинг, константы скорости, безызлучательный переход, молекулы.

Gaussian boson sampling for describing photophysics of molecules

B. S. Merzlikin, E. O. Filippova

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, e-mail: merzlikin@tpu.ru

The paper examines the fundamental possibility of describing the photophysics of molecules, in particular the rate constants of nonradiative transitions, using a Gaussian boson sampling emulator.

Keywords: Gaussian boson sampling, rate constants, nonradiative transition, molecules.

Введение

Моделирование вибронных спектров поглощения и испускания, а также расчет ключевых фотофизических параметров (сил осцилляторов, скоростей безызлучательных переходов) основываются на факторах Франка–Кондона (ФК). ФК-факторы представляют собой квадраты модулей интегралов перекрывания колебательных волновых функций на двух различных электронных потенциальных энергетических поверхностях (ПЭП) – основном (i) и возбужденном (f) [1, 2].

Фактор Франка-Кондона для перехода между колебательными состояниями $|\chi_{i,m}\rangle$ и $|\chi_{f,n}\rangle$ определяется как:

$$FC_{m \rightarrow n} = |\langle \chi_{i,m} | \chi_{f,n} \rangle|^2, \quad (1)$$

где m и n – наборы колебательных квантовых чисел в начальном и конечном состояниях соответственно.

Для начального и конечного электронных состояний методами квантовой химии решаются определяются равновесные геометрии R_0^i и R_0^f и вычисляются матрицы силовых постоянных (гессианы) H^i и H^f в соответствующих точках минимума. Затем решаются задачи на собственные значения для определения частот нормальных мод ω_k^i , ω_k^f и матриц их форм L^i , L^f . Далее, в рамках гармонического приближения, волновые функции $|\chi_{i,m}\rangle$ и $|\chi_{f,n}\rangle$ являются произведениями волновых функций многомерных гармонических осцилляторов. Прямое численное интегрирование для систем с большим числом степеней свободы ($3N-6$, где N – число атомов) невозможно.

1. Моделирования фотофизических свойств молекул

Для эффективного расчета вводятся параметры, полностью характеризующие изменение колебательной подсистемы при электронном переходе. Вероятность возбуждения колебательной моды определяется смещением её положения равновесия. В нормальных координатах начального состояния Q^i это смещение d задается как:

$$d = (L^i)^T \sqrt{M} (R_0^f - R_0^i), \quad (2)$$

где M – диагональная матрица атомных масс.

Безразмерный фактор Хуанга–Райса (HR-фактор) для k -й моды, представляющий среднее число фононов, возбужденных в данной моде при вертикальном переходе, выражается через смещение:

$$S_k = \frac{1}{2\hbar} \omega_k^f (d_k)^2, \quad (3)$$

где смещение d_k определяется формулой (2) для каждой моды k и вместе образуют вектор смещения $\vec{d}$.

Изменение форм нормальных мод между двумя электронными состояниями учитывается с помощью матрицы поворота Душинского U [4]. Эта унитарная матрица связывает нормальные координаты конечного Q^f и начального Q^i состояний:

$$\vec{Q}^f = U \vec{Q}^i + \vec{d}. \quad (4)$$

Здесь мы не учитываем возможное изменение частот основного и возбужденного состояний, которое выражается фактором

$$\gamma_k = \omega_k^f / \omega_k^i. \quad (5)$$

Зная полный набор параметров $\{\gamma, U, \vec{d}\}$ факторы Франка-Кондона могут быть вычислены непосредственно через многомерные интегралы перекрывания гауссовых волновых пакетов [1]. В векторно-матричной форме интеграл перекрывания между основным колебательным состоянием начальной ПЭП ($m = 0$) и произвольным состоянием n конечной ПЭП может быть выражен через производящую функцию [1, 5]:

$$\langle \chi_{i,m} | \chi_{f,n} \rangle = \sqrt{\det(\Omega)} e^{-\frac{1}{2} d^T \Gamma d} [\dots], \quad (6)$$

где Ω и Γ – матрицы, зависящие от γ , U и частот, а выражение в квадратных скобках $[\dots]$ представляет собой полином Эрмита от компонент вектора $\vec{d}$ и матриц U , индекс которого определяется номером n в левой части.

Этот формализм позволяет проводить эффективные расчеты и моделирование, включая моделирование вибронных спектров и расчет скоростей безызлучательных переходов: По правилу Ферми, скорость внутренней конверсии пропорциональна плотности состояний, которая является суммой ФК-факторов при условии сохранения энергии.

Для повышения точности в расчёты может быть включена ангармоническая поправка [3]. Это может быть достигнуто различными методами, в частности использованием ангармонических потенциалов Морзе или Кэла-Дейзи, а также введением поправочных коэффициентов к гармоническим ФК-факторам, полученных из более точных квантово-химических расчетов или экспериментальных данных.

Ключевым прорывом в моделировании сложных молекул является использование ГБС. Данный подход позволяет эффективно вычислять ФК-факторы и моделировать спектры, представляя колебательные моды как моды бозонного поля (фотоны). При этом параметры $\{\gamma, U, \vec{d}\}$ преобразуются в матрицу ковариации Σ и вектор смещения $\vec{\alpha}$ многомерного гауссового состояния в формализме непрерывных переменных [6]. Это состояние описывает колебательную волновую функцию конечного электронного состояния после вертикального перехода из основного состояния начальной ПЭП.

Моделирование такого состояния на ГБС-устройстве (линейно-оптическом интерферометре с сжатыми источниками на входах) позволяет получать сэмплы выходных конфигураций фотонов $n = (n_1, n_2, \dots, n_k)$. Вероятность получения конкретной конфигурации n пропорциональна соответствующему ФК-фактору для перехода в это колебательное состояние [7]:

$$P(n) \sim FC_{\{0 \rightarrow n\}}. \quad (7)$$

Моделирование спектра: Путем многократного сэмплирования (проведения "экспериментов") строится гистограмма распределения вероятностей по колебательным энергиям $E_n = \sum_k \hbar \omega_k^f n_k$. Эта гистограмма напрямую соответствует форме вибронного спектра поглощения. Преимущество ГБС заключается в том, что он позволяет обойти прямое вычисление множества интегралов (6), которое становится невыполнимым для молекул с большим числом мод.

Заключение

Представленный формализм, основанный на параметрах $\{\gamma, U, \vec{d}\}$, предоставляет мощный аппарат для моделирования фотофизических свойств. Интеграция этого формализма с парадигмой Гауссова Бозонного Сэмплирования открывает путь к моделированию вибронных спектров сложных молекул, недоступных для классических вычислительных методов, обеспечивая квантовое превосходство в задачах молекулярной спектроскопии. Данный материал представляет собой теоретические основы вычисления фотофизики молекул на основе ГБС, реализованный авторами с помощью пакета Strawberry Fields для простейших двух-атомных молекул.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке программы Приоритет-2023- ИСП-036-198-2025.

Библиографические ссылки

1. Medvedev E. S., Osherov V. I. Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules, Springer. 1995. V. 57.
2. Spin-vibronic mechanism for intersystem crossing / T. J. Penfold [et al.] // Chem. Rev. 2018. 118. P. 6975–7025.
3. The role of X–H bonds (X = C, N and O) in internal conversion processes: dibenzoterrylene as an example / R. R. Valiev [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. 2025. Iss. 32.
4. Duschinsky F., The importance of the electron spectrum in multi atomic molecules. Concerning the Franck-Condon principle // Acta Physicochim. URSS. 1937. 7. P. 551–566.
5. Kubo R., Toyozawa Y., Application of the method of generating function to radiative and non-radiative transitions of a trapped electron in a crystal, Prog. Theor. Phys. 1955. 13. P. 160–182.
6. Niu Y. L. Promoting-mode free formalism for excited state radiationless decay process with Duschinsky rotation effect / Y. L. Niu, Q. Peng, Z. G. Shuai // Sci. China Ser. B Chem. 2008. 51 P. 1153–1158.
7. Krivoglaz M. A., Pekar S. I., Proc. Inst. Phys., Acad. Sci. UkrSSR. 1953. 4. P. 37–70.