

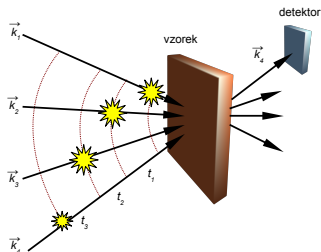
Nelineární spektroskopie na stopě stochastické kvantové dynamiky v Liouvilleově prostoru

František Šanda

4. květen 2011

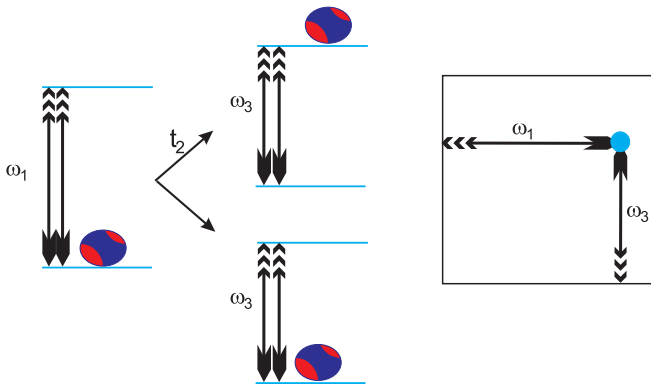
Nelineární odezva (3-tího řádu)

- Tři světelné pulzy budí vzorek
- Výstupní signál ve směrech sfázování $k_4 = -k_1 + k_2 + k_3$ a $k_4 = k_1 - k_2 + k_3$
- 3-tí řád odezvy je izolován



Časová škála: Femtosekundy

Signál sleduje přenosovou frekvenci $\omega(t)$ v prvním a třetím intervalu odezvy $R(t_3, t_2, t_1) \sim e^{-it_1\omega_1} e^{-it_3\omega_3}$



Standardní znázornění frekvence-čas-frekvence

$$R(\omega_3, t_2, \omega_1) = \int_0^\infty dt_3 \int_0^\infty dt_1 e^{it_1\omega_1} e^{it_3\omega_3} R(t_3, t_2, t_1)$$

Módy užitku: Sledování vlastního fotoprocesu

klick on

Módy užitku: Diagnostika spontánních procesů

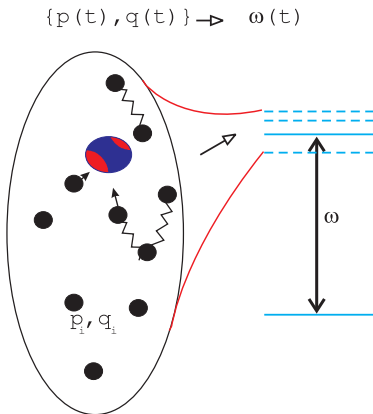
T& J

- Většinu souřadnic uvažujeme klasických
 $H(\hat{P}, \hat{Q}, \{\hat{p}, \hat{q}\}) \Rightarrow H(\hat{P}, \hat{Q}, \{p, q\}(t))$
- Spojení molekulárně dynamických simulací $\{p, q\}$ a kvantově chemického určení spektra

Schéma MD/QC výpočtu

Molekulární dynamika	→	Kvantová chemie	→	Kvantová dynamika
Získáme soubor trajektorií $\{p, q\}(t)$		V každém čase konstrukce Hamiltoniánu $\hat{H}(\{p, q\})$		Pro každou trajektorii řešíme $i\hbar \frac{d}{dt} \psi = \hat{H} \psi$

Kde se bere stochastický proces?



- Dynamika ostatních stupňů volnosti.
- zobrazení $\{p(t), q(t)\} \rightarrow \omega(t)$ výrazně snižuje počet stupňů volnosti

- QM: pravděpodobnost výsledku měření úměrná kvadrátu vlnové funkce
- \Rightarrow statistický popis maticí hustoty $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$
- Evoluční rovnice (Liouville-von Neumann)

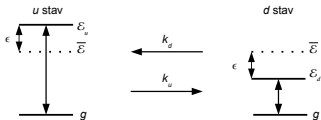
$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = [H_{\{p,q\}(t)}(t), \rho] = H_{-;\{p,q\}(t)}(t)\rho$$

- Liouvilleův prostor: Lineární obal matic hustoty
- Formální řešení $\rho(t) = \left\langle \mathcal{T} e^{(-i/\hbar)H_{-;\{p,q\}(t')}dt'} \right\rangle$
- Pro speciální typy stochastických procesů analytické výsledky

[více viz: D. Abramavicius, B. Palmieri, D. Voronine, F. Š., S. Mukamel, Chem. Rev. 109 (2009) 2350]

Oblíbené profily přenosové frekvence

- Skoky mezi diskrétními frekvencemi (konformační stavy, vodíkové můstky)



- Spojité změny frekvence \Rightarrow Difúze v potenciálovém poli
- Gaussovské procesy (motivace: Centrální limitní věta)

Oblíbené časové profily

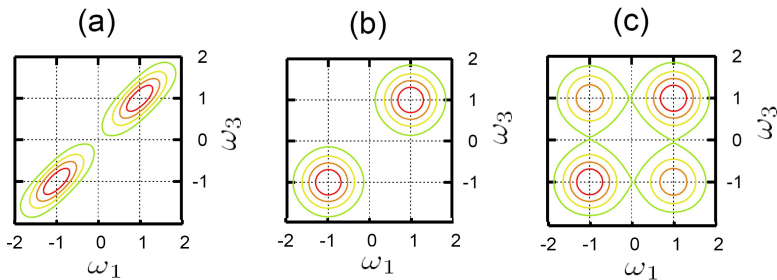
- Markovské procesy
- Continuous time random walks (CTRW), časové odstupy pro skoky mezi stavy řídí Lévyho procesy

2D spektrum dvouhladinové molekuly

- Ohodnocení výrazu

$$R(t_3, t_2, t_1) \propto \left\langle e^{-i \int_{t_1+t_2}^{t_1+t_2+t_3} \omega(\tau) d\tau - i \int_0^{t_1} \omega(\tau) d\tau} \right\rangle_{\omega(\tau)}$$

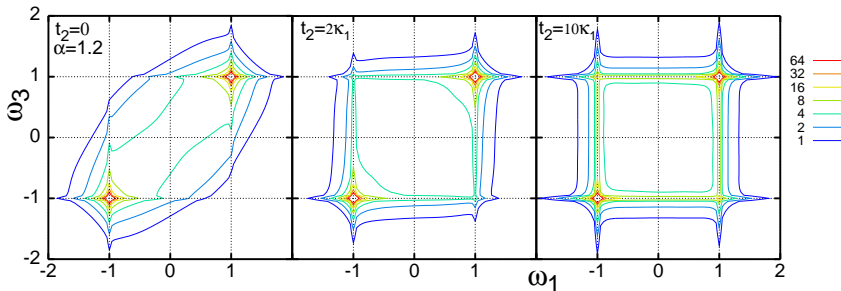
- Markovská teorie: Aplikace na formaci-disociaci vodíkového můstku v systému fenol-benzen



2D spektrum dvouhladinové molekuly

CTRW dvoustavového skoku

- Hustota rozdělení doby pro skok $\phi(t) \sim 1/t^{\alpha+1}$, $\alpha \in (1, 2)$,
- Singulární diagonální píky $R \sim \Delta\omega_{1,3}^{\alpha-3}$
- Regulární nediagonální píky
- Anomální relaxace $\sim 1/t_2^\alpha$ k asymptotickému spektru



- Shaul Mukamel, UC Irvine
- Václav Perlík (animace)