

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

HABILITAČNÍ PRÁCE

**Nelineární spektroskopie
na stopě stochastické kvantové dynamiky
v Liouvilleově prostoru**

František Šanda

Praha, 2010

Obsah

1	Nelineární koherentní spektroskopie	2
2	Stochastická kvantová dynamika	7
3	Markovské procesy	13
4	Anomální spektrální difuze	16
5	Fotonové statistiky	19
6	Závěrem	25
7	Přílohy	28

1 Nelineární koherentní spektroskopie

Spektroskopie je, zhruba řečeno, zviditelnění spektrálního rozkladu operátoru energie (Hamiltoniánu) prostředky fyzikální optiky. Jednoduchá absorpční spektrální čára je souborem Lorenzových rozdělení

$$I(\Omega) = \sum_{a \neq g} \frac{\mu_{ag}^2 \Gamma_{ag} / \hbar}{(\Omega - \varepsilon_a)^2 + \Gamma_{ag}^2} \quad (1)$$

kolem vlastních frekvencí Hamiltoniánu¹

$$\hat{H}_0 = \sum_a \hbar \varepsilon_a |a\rangle \langle a|. \quad (2)$$

Celková intenzita píku² je dána dipólovými momenty μ_{ag} přechodů mezi základním stavem g a některou excitovanou hladinou a , maticovými elementy operátoru

$$\hat{\mu} = \sum_{ab} \mu_{ab} |a\rangle \langle b|. \quad (3)$$

Šířka čáry Γ_{ag} je určena rychlostí dekoherence mezi hladinami g, a (prozatím ji chápeme jako fenomenologický parametr). Z absorpčního spektra (1) ovšem nezjistíme dipóly a šířky přechodů mezi excitovanými hladinami. Najdeme je posléze, v jistém zobecnění spektra do více dimenzí.

Vzorec (1) odpovídá frekvenčnímu obrazu $I(\Omega) = \theta(\Omega) \text{Im}W(\Omega)$; $W(\Omega) = \int_0^\infty W(t) e^{i\Omega t} dt$ funkce lineární odezvy³ [1]

$$W(t) = (i/\hbar) \theta(t) \langle [\hat{\mu}(t), \hat{\mu}(0)] \rangle, \quad (4)$$

kde $\hat{\mu}(t)$ je Dirakův obraz⁴ operátoru (3), a střední hodnota $\langle \rangle$ je vztažena k základnímu stavu tj. $\langle \hat{X} \rangle \equiv \langle g | \hat{X} | g \rangle$. Kubova formule (4) se odvozuje v teorii odezvy jako polarizace vytvořená působením velmi krátkého pulsu elektrického pole

$$\hat{H}' = -\hat{\mu} E(t) \quad (5)$$

na dynamický systém (2).

Ekvivalence mezi běžným absorpčním experimentem (probíhajícím v kontinuálním režimu laseru) a koherentním experimentem [2] budícím vzorek jedním krátkým

¹ Pro jednoduchost volíme referenční hladinu energie v základním stavu g , tj. $\varepsilon_g = 0$.

² Viz frekvenční integraci příspěvků k (1): $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mu_{ag}^2 \Gamma_{ag} / \hbar}{(\Omega - \varepsilon_a)^2 + \Gamma_{ag}^2} d\Omega = \pi \mu_{ag}^2 / \hbar$.

³ Pro jednoduchost ignorujeme tenzorovou strukturu odezvy.

⁴ Dirakův obraz zahrnuje i tlumení koherence Γ_{ab} , tj. $\hat{\mu}(t) = \sum_{ab} \mu_{ab} e^{[i(\varepsilon_a - \varepsilon_b) - \Gamma_{ab}]t} |a\rangle \langle b|$. Dále značíme [... , ...] komutátor a θ Heavisideovu funkci.

pulzem (v souladu s definicí funkce odezvy) platí pro slabá pole a ergodické systémy, ale jinak obecně. Nabízí se tu zobecnění absorpčních spekter: manipulujme s multiplety laserových pulzů a změřme nelineární odezvu.

Než vyložíme teorii spekter nelineární odezvy, připomeneme algebraickou konstrukci, která systematicky zahrne dekoherenci. Statistické kvantové systémy se popisují maticemi hustoty; nad nimi se vztýčí (lineární) Liouvilleův prostor⁵ [3]. Vyložíme některé operace na Hilbertově prostoru v prostoru Liouvilleově. Superoperátory⁶ $\mu^{(L)}\hat{X} \equiv \hat{\mu}\hat{X}$ reprezentují působení operátoru $\hat{\mu}$ zleva a zprava $\mu^{(R)}\hat{X} \equiv \hat{X}\hat{\mu}$. Antikomutátor $\mu^{(+)} = (\mu^{(R)} + \mu^{(L)})/2$ a komutátor $\mu^{(-)} = \mu^{(L)} - \mu^{(R)}$ jsou přirozeně superoperátorové povahy. Středujeme $\langle \dots \rangle = \text{Tr} \dots |g\rangle\langle g|$. Dekoherence se popíše přidáním útlumu k evoluční (Liouvilleově) rovnici

$$\frac{d\hat{\rho}_{ab}}{dt} = i(\varepsilon_b - \varepsilon_a)\rho_{ab} - \Gamma_{ab}\rho_{ab}. \quad (6)$$

Její Greenova funkce $\mathcal{G}_{ab,ab}(t) = e^{i(\varepsilon_b - \varepsilon_a)t - \Gamma_{ab}t}$ definuje Dirakův obraz superoperátorů

$$\mu^{(\pm)}(t) \equiv \mathcal{G}^{-1}(t)\mu^{(\pm)}\mathcal{G}(t).$$

V novém formalizmu má Kubova formule (4) tvar

$$W(t) = (i/\hbar)\theta(t) \langle \mu^{(+)}(t)\hat{\mu}^{(-)}(0) \rangle.$$

Takto vyzbrojení definujeme funkci odezvy třetího řádu⁷

$$R(t_3, t_2, t_1) = (i/\hbar)^3 \theta(t_3)\theta(t_2)\theta(t_1) \langle \mu^{(+)}(t_3 + t_2 + t_1)\mu^{(-)}(t_2 + t_1)\mu^{(-)}(t_1)\mu^{(-)}(0) \rangle \quad (7)$$

jako polarizaci $\mathbf{P}(t) = \langle \hat{\mu}(t) \rangle$ generovanou v čase $\tau_4 = t_1 + t_2 + t_3$ v odezvě na tři krátké elektrické pulzy $E = \delta(t - \tau_i)$, které přijdou v časech $\tau_1 = 0$, $\tau_2 = t_1$, $\tau_3 = t_1 + t_2$. Funkce odezvy třetího řádu se skutečně měří v časové doméně sérií tří laserových pulzů přicházejících na vzorek z různých směrů $\vec{\mathbf{k}}_1, \vec{\mathbf{k}}_2, \vec{\mathbf{k}}_3$

$$E(t) = 2 \sum_{i=1}^3 E_i f(t - \tau_i) \cos(\omega(t - \tau_i) - \vec{\mathbf{k}}_i \cdot \vec{\mathbf{r}}).$$

Formální přechod k infinitezimálnímu profilu pulzů $f(t) \rightarrow \delta(t)$ bude třeba udělat později a s rozvahou.

⁵Formálně: prostor operátorů nad Hilbertovým prostorem kvantových stavů.

⁶Operátory na Liouvilleově prostoru.

⁷Kvadratická odezva na elektrická pole je pro většinu kapalin, amorfních materiálů, či polymerů slabá, neboť nulová pro středově symetrické, prostorově izotropní vzorky.

Polarizace se v prostoru (harmonicky) mění v závislosti na poloze \vec{r} molekuly. Výstupní signál z makroskopického vzorku (tj. souboru identických molekul v prostoru) má proto výrazné směrové charakteristiky. Definujeme⁸ signál ve směru \vec{k} jako příslušnou Fourierovskou komponentu polarizace

$$S_{\vec{k}} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \mathbf{P}(\tau_4, \vec{r}). \quad (8)$$

Rozvineme polarizaci⁹ s ohledem na profil pulzu $f(t)$ a na polohu molekuly \vec{r}

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\tau_4, \vec{r}) &= \sum_{\eta_1, \eta_2, \eta_3 = \pm 1} E_1 E_2 E_3 e^{i\vec{r}\cdot(\eta_3 \vec{k}_3 + \eta_2 \vec{k}_2 + \eta_1 \vec{k}_1)} \int d\tau'_1 d\tau'_2 d\tau'_3 f(\tau'_1) f(\tau'_2 - t_1) \\ &\times f(\tau'_3 - t_2 - t_1) e^{-i\omega[\eta_3(\tau'_3 - t_1 - t_2) + \eta_2(\tau'_2 - t_1) + \eta_1 \tau'_1]} R(\tau_4 - \tau'_3, \tau'_3 - \tau'_2, \tau'_2 - \tau'_1). \end{aligned} \quad (9)$$

Signál se tak soustředí ve směrech $\vec{k} = \pm \vec{k}_3 \pm \vec{k}_2 \pm \vec{k}_1$, kde se scházejí fáze

$$\begin{aligned} S_{\vec{k}}(t_3, t_2, t_1) &= \delta(\vec{k} + \vec{k}_1 - \vec{k}_2 - \vec{k}_3) R_{\mathbf{k}_I}(t_3, t_2, t_1) E_3 E_2 E_1 \\ &+ \delta(\vec{k} - \vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3) R_{\mathbf{k}_{II}}(t_3, t_2, t_1) E_3 E_2 E_1 \\ &+ \delta(\vec{k} - \vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3) R_{\mathbf{k}_{III}}(t_3, t_2, t_1) E_3 E_2 E_1 \\ &+ \delta(\vec{k} - \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3) R_{\mathbf{k}_I}^*(t_3, t_2, t_1) E_3 E_2 E_1 \\ &+ \delta(\vec{k} + \vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3) R_{\mathbf{k}_{II}}^*(t_3, t_2, t_1) E_3 E_2 E_1 \\ &+ \delta(\vec{k} + \vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3) R_{\mathbf{k}_{III}}^*(t_3, t_2, t_1) E_3 E_2 E_1. \end{aligned} \quad (10)$$

Signály $R_{\mathbf{k}_I}$, $R_{\mathbf{k}_{II}}$, $R_{\mathbf{k}_{III}}$ jsou totožné v limitě krátkých pulzů $f(t) \rightarrow \delta(t)$ jen zdánlivě. Integrace přes τ'_1 , τ'_2 , τ'_3 v (9) lze totiž provést až po aplikaci aproximace rotujících vln¹⁰. K vyřazení příliš rychle ($\sim e^{2i\omega\tau}$) oscilujících integrandů se trojitý komutátor v (7) rozvine do jednotlivých časových řazení dipólových operátorů, a po klasifikaci hladin¹¹ na základní g , excitované a , b a dvakrát excitované f lze sledovat některá řazení nepřispívajícími k signálu $R_{\mathbf{k}_I}$, jiná pak k signálům $R_{\mathbf{k}_{II}}$, či $R_{\mathbf{k}_{III}}$. Ke grafické symbolizaci postupu se prosadily dvoustranné Feynmannovy diagramy reprezentující matici hustoty v reálném čase. Jednotlivé příspěvky k (10) rozvinuté k jednotlivým časovým řazením [4]

$$R_{\mathbf{k}_I} = R_{\mathbf{k}_I, \text{ESE}} + R_{\mathbf{k}_I, \text{GSB}} - R_{\mathbf{k}_I, \text{ESA}}$$

⁸ Měřením elektrického pole vystupujícího ze vzorku získáme signál, který je (8) úměrný, jak se lze přesvědčit vyřešením příslušných Maxwellových rovnic např. v 4 kapitole Ref. [2].

⁹ Lokální funkce odezvy R je v (9) vyčíslena z (7) v počátku $\vec{r} = 0$.

¹⁰ Časový profil $f(t)$ reálného laserového pulzu není zas natolik úzký (tj. frekvenční široký), aby rozpoznal i velmi rychle rotující příspěvky, např. $\int e^{2i\omega\tau_1} f(\tau_1) \neq \int e^{2i\omega\tau_1} \delta(\tau_1) = 1$. Viz blíže kapitolu 6 v [2].

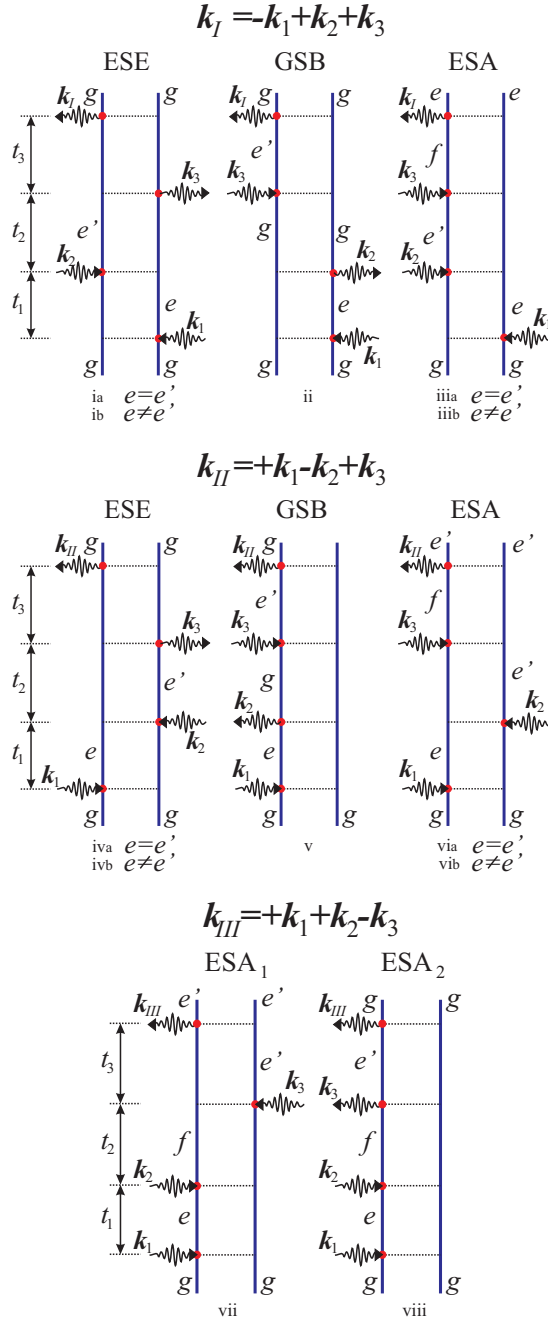
¹¹ Které jsou od sebe vzdáleny zhruba o $\varepsilon_a - \varepsilon_g \sim \varepsilon_f - \varepsilon_a \sim \omega$ a lze tak hrubě odhadnout jejich příspěvek.

$$\begin{aligned}
R_{\mathbf{k}_{\text{II}}} &= R_{\mathbf{k}_{\text{II}},\text{ESE}} + R_{\mathbf{k}_{\text{II}},\text{GSB}} - R_{\mathbf{k}_{\text{II}},\text{ESA}} \\
R_{\mathbf{k}_{\text{III}}} &= R_{\mathbf{k}_{\text{III}},\text{ESE}_i} + R_{\mathbf{k}_{\text{III}},\text{ESE}_{ii}}.
\end{aligned}$$

jsou symbolizovány jsou na obrázku 1. Snadno již provedeme $f(t) \rightarrow \delta(t)$ a ohodnotíme všechny diagramy na obrázku 1

$$\begin{aligned}
R_{\mathbf{k}_{\text{I}},\text{ESE}}(t_3, t_2, t_1) &= (i/\hbar)^3 \theta(t_1) \theta(t_2) \theta(t_3) \sum_{ee'} \mu_{ge'} \mu_{eg} \mu_{e'g} \mu_{ge} \\
&\quad \times \exp [i\varepsilon_e t_1 + i(\varepsilon_e - \varepsilon_{e'}) t_2 - i\varepsilon_{e'} t_3 - \Gamma_{ge} t_1 - \Gamma_{e'e} t_2 - \Gamma_{e'g} t_3] \\
R_{\mathbf{k}_{\text{I}},\text{GSB}}(t_3, t_2, t_1) &= (i/\hbar)^3 \theta(t_1) \theta(t_2) \theta(t_3) \sum_{ee'} \mu_{ge'} \mu_{e'g} \mu_{eg} \mu_{ge} \\
&\quad \times \exp [i\varepsilon_e t_1 - i\varepsilon_{e'} t_3 - \Gamma_{ge} t_1 - \Gamma_{e'g} t_3] \\
R_{\mathbf{k}_{\text{I}},\text{ESA}}(t_3, t_2, t_1) &= (i/\hbar)^3 \theta(t_1) \theta(t_2) \theta(t_3) \sum_{ee'f} \mu_{ef} \mu_{f'e'} \mu_{e'g} \mu_{ge} \\
&\quad \times \exp [i\varepsilon_e t_1 + i(\varepsilon_e - \varepsilon_{e'}) t_2 + i(\varepsilon_e - \varepsilon_f) t_3] \\
&\quad \times \exp [-\Gamma_{ge} t_1 - \Gamma_{e'e} t_2 - \Gamma_{fe} t_3] \\
R_{\mathbf{k}_{\text{II}},\text{ESE}}(t_3, t_2, t_1) &= (i/\hbar)^3 \theta(t_1) \theta(t_2) \theta(t_3) \sum_{ee'} \mu_{ge'} \mu_{eg} \mu_{e'g} \mu_{ge} \\
&\quad \times \exp [-i\varepsilon_e t_1 - i(\varepsilon_e - \varepsilon_{e'}) t_2 - i\varepsilon_{e'} t_3] \\
&\quad \times \exp [-\Gamma_{ge} t_1 - \Gamma_{e'e} t_2 - \Gamma_{eg} t_3] \\
R_{\mathbf{k}_{\text{II}},\text{GSB}}(t_3, t_2, t_1) &= (i/\hbar)^3 \theta(t_1) \theta(t_2) \theta(t_3) \sum_{ee'} \mu_{ge'} \mu_{e'g} \mu_{ge} \mu_{eg} \\
&\quad \times \exp [-i\varepsilon_e t_1 - i\varepsilon_{e'} t_3 - \Gamma_{ge} t_1 - \Gamma_{e'g} t_3] \\
R_{\mathbf{k}_{\text{II}},\text{ESA}}(t_3, t_2, t_1) &= (i/\hbar)^3 \theta(t_1) \theta(t_2) \theta(t_3) \sum_{ee'f} \mu_{e'f} \mu_{fe} \mu_{ge'} \mu_{eg} \\
&\quad \times \exp [-i\varepsilon_e t_1 - i(\varepsilon_e - \varepsilon_{e'}) t_2 + i(\varepsilon_{e'} - \varepsilon_f) t_3] \\
&\quad \times \exp [-\Gamma_{ge} t_1 - \Gamma_{e'e} t_2 - \Gamma_{fe'} t_3] \\
R_{\mathbf{k}_{\text{III}},\text{ESE}_i}(t_3, t_2, t_1) &= (i/\hbar)^3 \theta(t_1) \theta(t_2) \theta(t_3) \sum_{ee'f} \mu_{e'f} \mu_{ge'} \mu_{fe} \mu_{eg} \\
&\quad \times \exp [-i\varepsilon_e t_1 - i\varepsilon_f t_2 + i(\varepsilon_{e'} - \varepsilon_f) t_3] \\
&\quad \times \exp [-\Gamma_{ge} t_1 - \Gamma_{gf} t_2 - \Gamma_{e'f} t_3] \\
R_{\mathbf{k}_{\text{III}},\text{ESE}_{ii}}(t_3, t_2, t_1) &= (i/\hbar)^3 \theta(t_1) \theta(t_2) \theta(t_3) \sum_{ee'f} \mu_{ge'} \mu_{e'f} \mu_{fe} \mu_{eg} \\
&\quad \times \exp [-i\varepsilon_e t_1 - i\varepsilon_f t_2 - i\varepsilon_{e'} t_3 - \Gamma_{ge} t_1 - \Gamma_{gf} t_2 - \Gamma_{ge'} t_3]. \quad (11)
\end{aligned}$$

Signály ve směru \mathbf{k}_{I} (fotonové echo) a \mathbf{k}_{II} (volný indukční útlum) nejčastěji



Obrázek 1: [Adaptován z [4]] Feynmannovy diagramy pro odezvu třetího řádu. Vodorovné čáry značí vývoj ket a bra indexu matice hustoty v reálném čase. Průběh diagramu intervalem t_i ve stavu $|a\rangle\langle b|$ je spojen s příspěvkem $\exp[i(\varepsilon_b - \varepsilon_a)t_i - \Gamma_{ab}t_i]$.

Horní panel: Příspěvky ESE (excited state emission) GSB (ground state bleaching) a ESA (excited state absorption) k signálu ve směru $\mathbf{k}_I = -\vec{\mathbf{k}}_1 + \vec{\mathbf{k}}_2 + \vec{\mathbf{k}}_3$ (fotonové echo).

Střední panel: Příspěvky ESE, GSB, ESA k signálu ve směru $\mathbf{k}_{II} = \vec{\mathbf{k}}_1 - \vec{\mathbf{k}}_2 + \vec{\mathbf{k}}_3$ (free induction decay).

Spodní panel: Příspěvky k signálu ve směru $\mathbf{k}_{III} = \vec{\mathbf{k}}_1 + \vec{\mathbf{k}}_2 - \vec{\mathbf{k}}_3$.

vynášíme ve smíšené časovo-frekvenční reprezentaci

$$R_{\mathbf{k}_I}(\Omega_3, t_2, \Omega_1) = \int_0^\infty dt_1 \int_0^\infty dt_3 e^{i(\Omega_1 t_1 + \Omega_3 t_3)} R_{\mathbf{k}_I}(t_3, t_2, t_1). \quad (12)$$

Inspekci (11) očekáváme ve $R_{\mathbf{k}_{II}}(\Omega_3, t_2, \Omega_1)$ spektru píky jednak na kombinaci frekvencí absorpčního spektra $(\Omega_3, \Omega_1) = (\varepsilon_{e'}, \varepsilon_e)$, ale také (v ose Ω_3) na frekvenci přechodů mezi excitovanými hladinami $(\Omega_3, \Omega_1) = (\varepsilon_f - \varepsilon_{e'}, \varepsilon_e)$. Píky $R_{\mathbf{k}_I}(\Omega_3, t_2, \Omega_1)$ spektra jsou sice v jiném kvadrantu, leč na obdobných frekvencích $(\varepsilon_{e'}, -\varepsilon_e)$ a $(\varepsilon_f - \varepsilon_{e'}, -\varepsilon_e)$. Obvykle proto vynášíme $R_{\mathbf{k}_I}$ signál v retrográdní orientaci $-\Omega_1$ osy, píky $R_{\mathbf{k}_I}$ a $R_{\mathbf{k}_{II}}$ se potom překryjí.

Nelineární signály lze různě kombinovat. Často využíváme tzv. absorptivní signál

$$R_A(\Omega_3, t_2, \Omega_1) = -\text{Im} [R_{\mathbf{k}_I}(\Omega_3, t_2, \Omega_1) + R_{\mathbf{k}_{II}}(\Omega_3, t_2, -\Omega_1)], \quad (13)$$

profil jehož píků který je velmi citlivý na statický nepořádek ve vzorku a jeho relaxaci.

2D spektrum, získané ze směrové nelineární odezvy, tedy představuje přímočarý způsob náhledu vlastností přechodů mezi excitovanými hladinami (jejich dipólu a šířky čáry) a to bez rušivých vlivů saturačního rozšíření čáry znemožňujícím pozorování vysokými dávkami světla v běžném absorpčním experimentu. Ještě výraznějším motivem budování 2D aparatur je ale sledování fluktuací a relaxace přechodových kanálů s vazbou na strukturní změny molekul či jejich agregátů. Jejich modelováním se budeme zabývat ve zbytku tohoto textu.

Nápad na měření 2D spekter vzešel z komunity nukleární magnetické rezonance (2D NMR) [5], aktuálním experimentálním kontextem, ke kterému se budeme vztahovat, jsou ovšem spektroskopie infračervené a optické [2, 6, 7].

2 Stochastická kvantová dynamika

Spektrum (1) či (11) odpovídá kvantové dynamice koherence určené (konstantním) Hamiltoniánem (2), s fenomenologicky přidanou šířkou čáry. Bližší zkoumání reálných absorpčních spekter vedou nicméně ke značně barvitějšímu obrazu optické dynamiky. Molekuly procházejí konformačními změnami, interakcí s okolím a jednoduchý obrázek stabilních elektronových (vibračních hladin) je těžko udržitelný.

Hamiltonián tedy propadá časové závislosti. Základní přístupy k jejímu zachycení jsou shrnuty v tabulce.

Typ modelu	termalizace	časová škála	řešení	typ vazby	profil
Řídící rovnice	ano	rychlá limita	poruchové	libovolný	-
Kumulanty	ano	libovolná	exaktní	diagonální	Gaussův
stochastická QD	$T = \infty$	libovolná	exaktní	libovolný	libovolný

Fluktuační hladiny (2) jsou důsledkem interakce s velmi mnoha vnějšími stupni volnosti. *Řídící rovnice* popisují okamžitý vliv rychlých fluktuací¹² (bílého šumu) na dynamiku hladin $|a\rangle$ [8]. Korelace energií $\varepsilon_a(t)$ mezi různými časovými intervaly nelineární odezvy nelze započíst, podobně jako jiné jevy vykazující vliv časové škály [3]. Profil rychlých fluktuací je irelevantní, spektrální čára je vždy lorentzovská.

Zatímco 2D NMR operovala na mikrosekundové škále a mnohé materiálové fluktuační tak byly vhodně popsány rychlou limitou, cílem 2D spekter v infračervené či optické oblasti jsou procesy femtosekundové, vůči nimž jsou výrazně rychlejší (tj. vystihnutele rychlou limitou) leda fluktuační spontánní emise. Řídící rovnice se proto využijí omezeněji, často jen v kombinaci s metodou kumulantů [4].

Náhrada plné kvantové dynamiky lázně *kumulantem* druhého řádu popisuje gaussovské fluktuační s libovolnou časovou škálou. Je přitom přesným řešením dynamiky lázně z harmonických oscilátorů vázaných na diagonální prvky (2). Gaussův profil je ovšem typický, podpořený funkcionální variantou centrální limitní věty. Omezení na diagonální fluktuační naproti tomu nelze snadno překonat a vesměs se tak kumulanty kombinují s druhými metodami pro popis nediagonálních prvků.

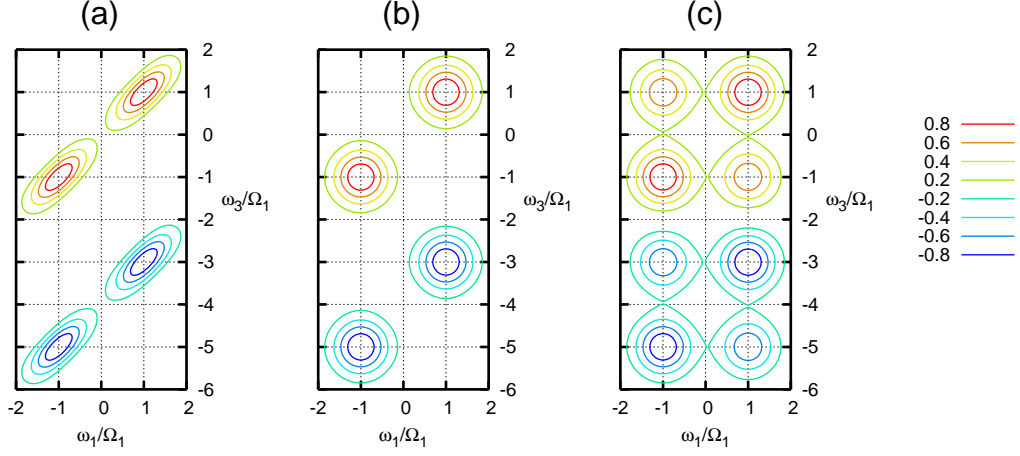
Další text je zaměřen na *stochastickou kvantovou dynamiku* [3]. Vnější stupně volnosti (lázeň) jsou nahrazeny souborem klasických trajektorií parametrů Hamiltoniánu. Jeho maticové elementy tak moduluje stochastická funkce $\xi(t)$

$$\hat{H} = \hat{H}_{\xi(t)}. \quad (14)$$

Experimentální výsledky budiž porovnávány s predikcemi průměru $\langle \rangle_{\xi} = \int \mathcal{D}[\xi(t)]$ přes realizace stochastického procesu $\xi(t)$. Stochastická kvantová dynamika má často netriviální výpočetní nároky, a trpí ještě méně zřejmým nedostakem - termalizací svázaných hladin na nekonečné teplotě [9].

Model zato popisuje libovolné časové i fluktuační profily. Podle typu vazby na Hamiltonián rozlišujeme

¹²Řídící rovnice s netriviálním konvolučním jádrem, nebo jiným projevem paměti, jsou konstruované pro predikci jednointervalových veličin a nedají se použít k výpočtu funkcí nelineární odezvy.



Obrázek 2: [adaptován z [P1]] Spektrální difúze tříhladinového (g, e, f) systému. Kombinace diskrétní dvoustavové modulace přenosové frekvence se spojitou gaussovskou modulací. Kombinovaný absorptivní 2D signál $R_A(\Omega_3, t_2, \Omega_1)$ (viz (13)). Pozitivní píky jsou příspěvkem diagramů $R_{\mathbf{k}_I, \text{ESE}}, R_{\mathbf{k}_I, \text{GSB}}, R_{\mathbf{k}_{II}, \text{ESE}}, R_{\mathbf{k}_{II}, \text{GSB}}$, negativní $R_{\mathbf{k}_I, \text{ESA}}, R_{\mathbf{k}_{II}, \text{ESA}}$.

Vlevo: 2D spektrum před relaxací $t_2 = 0$. Píky jsou podlouhlé a příspěvky diagramů GSB a ESE se přimykají podél diagonály.

Vprostřed: Relaxace spojitě souřadnice. Kruhové kontury upomínají na gaussovský profil šumu. Excentricita konturu slouží k charakterizaci míry relaxace gaussovské koordináty.

Vpravo: Relaxace dvoustavové lázně. Míru relaxace diskrétní souřadnice charakterizuje objem ne-diagonálních piků.

Diagonální fluktuaace Čistá spektrální difúze $\varepsilon_a(t) = \bar{\varepsilon}_a + \delta\varepsilon_a(t)$ nevede ke kvantovým přeskokům mezi hladinami. Odezva je dána kombinací odezvy jednotlivých kombinací hladin jako v (11). Stačí se tak zabývat jednoduchým kvantovým systémem s jednou základní g , jednou excitovanou e a jednou dvakrát excitovanou f hladinou. Absorpční spektrum (v lineárním režimu) má zvlášť jednoduchý recept

$$W(t) = (i/\hbar)\mu_{eg}^2\theta(t)e^{-i\bar{\varepsilon}_e t}e^{-\Gamma_{eg}t}\left\langle \exp\left[-i\int_0^t\delta\varepsilon_e(\tau)d\tau\right]\right\rangle_{\xi}. \quad (15)$$

Funkce odezvy třetího řádu jsou

$$\begin{aligned} R_{\mathbf{k}_I, \text{ESE}} = R_{\mathbf{k}_I, \text{GSB}} &= (i/\hbar)^3\mu_{eg}^4\theta(t_3)\theta(t_2)\theta(t_1)e^{i\bar{\varepsilon}_e(t_1-t_3)-\Gamma_{eg}(t_1+t_3)} \\ &\times \left\langle \exp\left[-i\int_{t_1+t_2}^{t_1+t_2+t_3}\delta\varepsilon_e(\tau)d\tau\right]\exp\left[i\int_0^{t_1}\delta\varepsilon_e(\tau)d\tau\right]\right\rangle_{\xi} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R_{\mathbf{k}_I, \text{ESA}} &= (i/\hbar)^3\mu_{eg}^2\mu_{fe}^2\theta(t_3)\theta(t_2)\theta(t_1)e^{i\bar{\varepsilon}_e t_1 - i(\bar{\varepsilon}_f - \bar{\varepsilon}_e)t_3}e^{-\Gamma_{eg}t_1 - \Gamma_{fe}t_3} \\ &\times \left\langle \exp\left[-i\int_{t_1+t_2}^{t_1+t_2+t_3}\delta\varepsilon_f(\tau) - \delta\varepsilon_e(\tau)d\tau\right]\exp\left[i\int_0^{t_1}\delta\varepsilon_e(\tau)d\tau\right]\right\rangle_{\xi} \end{aligned}$$

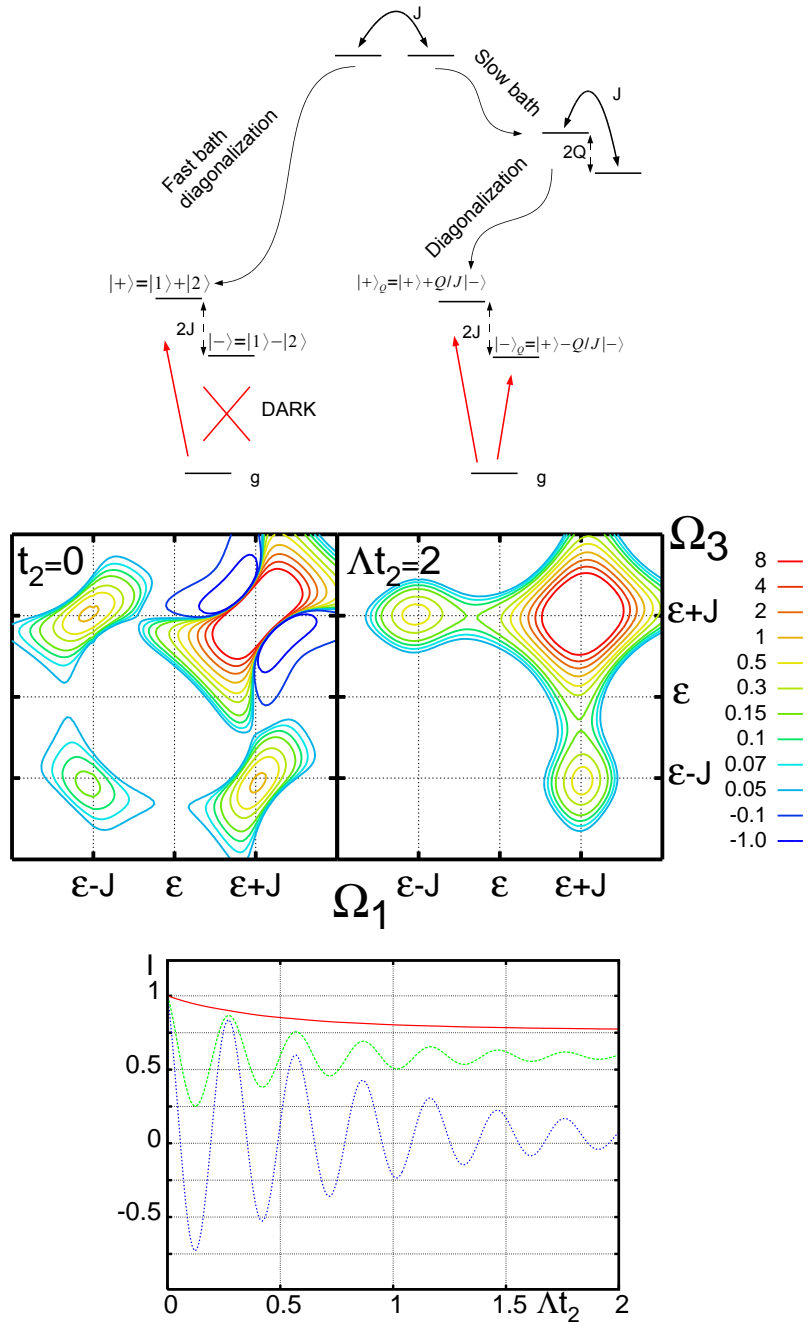
$$\begin{aligned}
R_{\mathbf{k}_{\text{II}},\text{ESE}} = R_{\mathbf{k}_{\text{II}},\text{GSB}} &= (i/\hbar)^3 \mu_{eg}^4 \theta(t_3)\theta(t_2)\theta(t_1) e^{-i\bar{\varepsilon}_e(t_1+t_3) - \Gamma_{eg}(t_1+t_3)} \\
&\times \left\langle \exp \left[-i \int_{t_1+t_2}^{t_1+t_2+t_3} \delta\varepsilon_e(\tau) d\tau \right] \exp \left[-i \int_0^{t_1} \delta\varepsilon_e(\tau) d\tau \right] \right\rangle_{\xi} \\
R_{\mathbf{k}_{\text{II}},\text{ESA}} &= (i/\hbar)^3 \mu_{eg}^2 \mu_{fe}^2 \theta(t_3)\theta(t_2)\theta(t_1) e^{-i\bar{\varepsilon}_e t_1 - i(\bar{\varepsilon}_f - \bar{\varepsilon}_e)t_3 - \Gamma_{eg}t_1 - \Gamma_{fe}t_3} \\
&\times \left\langle \exp \left[-i \int_{t_1+t_2}^{t_1+t_2+t_3} \delta\varepsilon_f(\tau) - \delta\varepsilon_e(\tau) d\tau \right] \exp \left[-i \int_0^{t_1} \delta\varepsilon_e(\tau) d\tau \right] \right\rangle_{\xi}.
\end{aligned} \tag{16}$$

Pokud $\varepsilon_e(t)$ je většinou konstantní na intervalech t_1 (a t_3) ESA a GSB příspěvky k 2D spektru (12) měří Greenovu funkci skoku lázně z $\varepsilon_e(\tau = 0) = \Omega_1$ do $\varepsilon_e(\tau = t_2) = \Omega_3$ za čas t_2 .

Pozorování dynamiky vodíkových můstků v rozpouštědlech skrze vibrační spektra přineslo pěkný příklad jednoduché spektrální difúze [10]. Frekvence vibrací $O \cdots H$ vazby se mění s formací a zánikem vodíkových můstků. 2D infračervená spektra tak monitorují kinetiku vodíkové vazby vyhodnocením dynamiky objemu píků měnících se podle t_2 [10], [P1]. Profil píků má přitom potenciál měřit i detaily komplexace a disociace vazeb včetně nemarkovských efektů [P6].

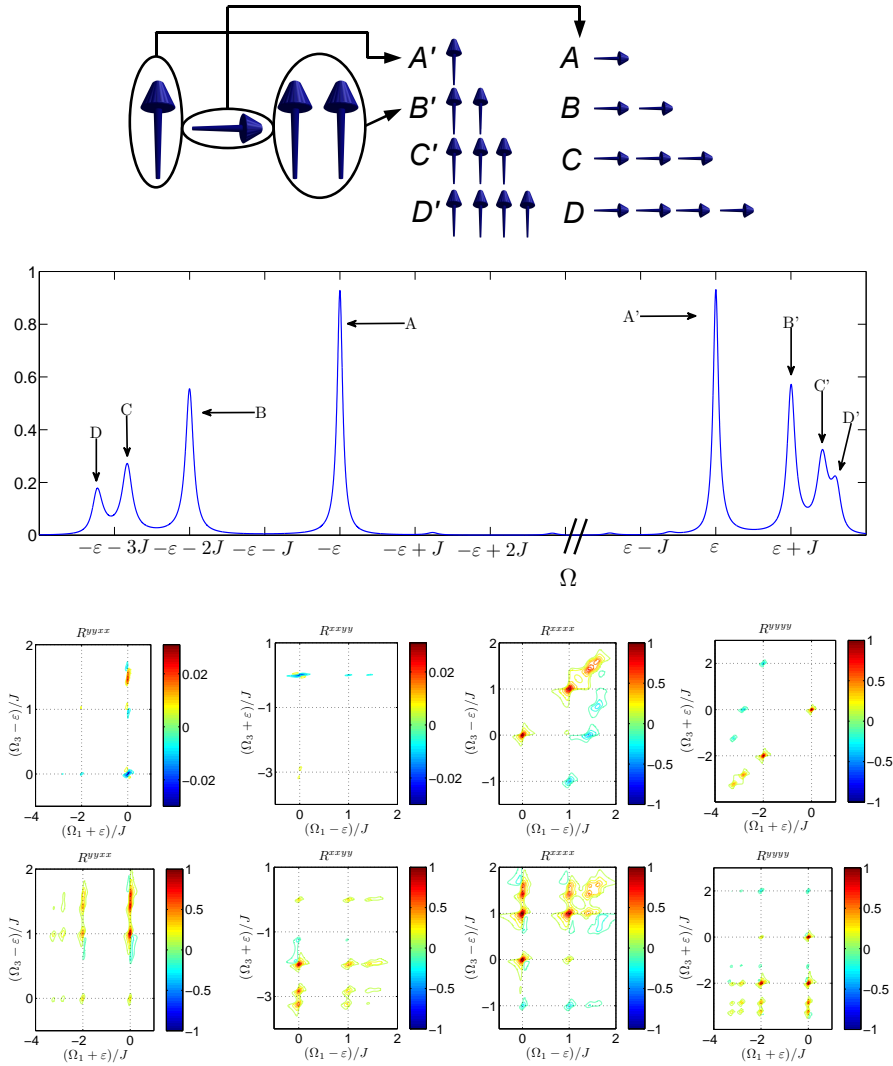
Nediagonální fluktuační $\delta H = \sum_{a \neq b} J_{ab}(t) |a\rangle \langle b|$. Svázání hladin vede vedle k časově závislým vlastním stavům $|a(t)\rangle$ a přeskokům mezi hladinami. Stochastický model vystihne efekt časové škály lázně. Ukažme dva příklady jevů, ve kterých je škála jasně patrná a stochastický model lázně nezbytný

- (a) Pomalé fluktuační narušují výběrová pravidla pro excitaci symetrického dimeru (aktivní je jen přechod do vazebného orbitalu [11], viz obr. 3). Fluktuační vlastního stavu dočasně přenesou část dipólového momentu i na protivazebný orbital. Její 2D spektra přitom ukazují dobu po kterou je symetrie narušena jako útlum (s prodlužující se dobou t_2) diagonálního píku příslušnému k protivazebnému orbitalu [P2].
- (b) Jiným studovaným efektem je orientační fluktuační dipólů v molekulárním agregátu. Optické odezvě dominují domény uspořádaných dipólů [12]. V modelovém lineárním tetrameru s dipóly přeskakujícími mezi paralelní a transverzální orientací k ose řetízku (obr. 4) jsme přiřadili píky spektra uspořádaným doménám z 1-4 molekulových dipólů. Strukturální transformace agregátu lze vystopovat v nediagonálních pících 2D spekter [P3].



Obrázek 3: [Adaptován z [P2]]

Symetrický dimer (tj. Hamiltonián $\hat{H} = (\varepsilon + \delta\varepsilon_1(t))|1\rangle\langle 1| + (\varepsilon + \delta\varepsilon_2(t))|2\rangle\langle 2| + J(|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|)$ i dipól $\hat{\mu} \propto |1\rangle\langle g| + |2\rangle\langle g| + c.c.$ symetrický k záměně $1 \leftrightarrow 2$) s lokální (gaussovsko-markovskou) spektrální difúzí (souřadnice $\delta\varepsilon_1(t)$ a $\delta\varepsilon_2(t)$, šířka rozdělení $\sigma = 0.3J$, relaxační konstanta $\Lambda = 0.1J$). Nahoře: Schematické znázornění efektu pomalých fluktuací na spektrum symetrického dimeru. Zatímco průměrný Hamiltonián připouští excitaci jen do vazebného orbitalu $|+\rangle$, pomalá spektrální difúze propůjčí na omezenou dobu oscilátorovou sílu i protivazebnému orbitalu $|-\rangle$. Vprostřed: Obraz jevu ve R_A spektru. Časová škála narušení symetrie patrná v útlumu píku $(\Omega_1, \Omega_3) = (\varepsilon - J, \varepsilon - J)$. Dole: Detail průběhu magnitudy píků podél délky druhého intervalu t_2 .



Obrázek 4: [Adaptován z [P3]]

Spektra lineárního (homo-) tetrameru, jehož konstituující molekuly ($m = 1, \dots, 4$) mění orientaci $\vec{\mu}_m = \vec{\mu}(\xi_m)$ mezi $\mu = (1, 0, 0)$ (pro $\xi = 1$) a $\mu = (0, 1, 0)$ (pro $\xi = -1$). Proměnný dipól ovlivňuje

- Lokální energii $\varepsilon_{m,\xi} = \varepsilon \xi_m$

- Dipól-dipólovou vazbu mezi sousedními molekulami $J_{mn;\xi} = \frac{\delta_{mn \pm 1}}{4\pi\epsilon} \left\{ \frac{\vec{\mu}_m \cdot \vec{\mu}_n}{d^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_m \cdot \vec{d})(\vec{\mu}_n \cdot \vec{d})}{d^5} \right\}$.

- Interakci (dipólovou) s elektrickým polem.

Nahoře: Příklad prostorové konfigurace tetrameru s náhodnou orientací konstituentů $\vec{\mu}_m = \vec{\mu}(\xi_m)$. Vprostřed: Absorpce modelového tetrameru. Strukturální identifikace píků absorpčního spektra. Klastry N stejně orientovaných molekul kooperují v optickém procesu Dickeho typu a lze jim přiřadit společnou energii $E_N = 2J \sin\left(\frac{\pi(N-1)}{2(N+1)}\right)$

Dole: Průběh jednotlivých tenzorových komponent $R_{kl}(\Omega_3, t_2, \Omega_1)$ spektra podél délky druhého intervalu t_2 . Sledování přírůstku objemu nediagonálních píků $(\Omega_3, \Omega_1) = (E_i, E_j)$ umožňuje určit rychlost transformace j -té struktury v i -tou strukturu.

Výpočetní implementace využívá buď realistických MD/QC simulací¹³ nebo vhodných fenomenologických modelů fluktuací. Molekulární dynamikou (MD) lze zjistit trajektorie molekul $\xi(t)$. Kvantová dynamika elektronových (vibračních, aj.) stavů (14) podél jednotlivé trajektorie $\xi(t)$ je určena časově závislým Hamiltoniánem $\hat{H}(t) \equiv \hat{H}_{\xi(t)}$ zjištěným kvantově chemickým (QC) výpočtem při fixované konfiguraci molekul a je plně zachytitelná v Hilbertově prostoru přímým řešením časově závislé Schrodingerovy rovnice (nejsnáze v adiabatické bázi, viz [P2])

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle_{\xi(t)}}{dt} = \hat{H}_{\xi(t)}|\psi\rangle_{\xi(t)}. \quad (17)$$

Střední hodnoty pozorovatelné $\langle B(t) \rangle_{\xi(t)} = \int \langle \psi_{\xi(t)} | \hat{B} | \psi_{\xi(t)} \rangle \mathcal{D}[\xi(t)]$ zjišťujeme až na závěr výpočtu, společně se zahrnutím dekoherenčního tlumení $e^{-\Gamma_{eg}t}$.

Pro speciální typy fluktuací (markovskou, gaussovskou a CTRW (viz níže) dynamiku) je stochastický proces charakterizován jednodušším způsobem a funkce odezvy lze najít analyticky. Využije se vždy nějaké pravidlo, jak vyjadřovat vyšší korelace nižšími a počítat tak společné úseky trajektorií dohromady. Nezbytné středování vlnových funkcí z různých trajektorií vyžaduje formulaci dynamiky v Liouvilleově prostoru matic hustoty. Od Schrödingerovy rovnice (17) se tak vrátíme k Liouvilleově rovnici (6)

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}_{\xi(t)}}{dt} = H_{\xi(t)}^{(-)} \hat{\rho}_{\xi(t)} - i\hbar \check{\Gamma} \hat{\rho}_{\xi(t)} \quad (18)$$

se stochasticky se měnícím komutátorem¹⁴.

3 Markovské procesy

Markovským procesem rozumíme situaci kdy pravděpodobnost přechodu z $\xi(\tau') = \xi'$ do $\xi(\tau'') = \xi''$ nezávisí na hodnotách $\xi(\tau)$ v $\tau < \tau'$. Dynamika je zcela definována řídicí rovnicí pro hustoty ξ [13]

$$\frac{dP(\xi)}{dt} = \sum_{\xi'} T_{\xi\xi'} P(\xi'). \quad (19)$$

Nejednodušším příkladem stochastického modelu je telegrafní šum¹⁵, když ξ (a tedy i Hamiltonián) nabývá jen dvou hodnot. Řídicí rovnice (symetrického) markovského telegrafního šumu je

$$T_{\xi\xi'} = \begin{pmatrix} -k & k \\ k & -k \end{pmatrix}. \quad (20)$$

¹³molecular dynamics/quantum chemistry

¹⁴Symbol $\check{\Gamma}$ je superoperátorová symbolizace dekoherenčních konstant ($\check{\Gamma}\hat{X} = \sum_{ab} |a\rangle\langle b| \Gamma_{ab} \langle a|\hat{X}|b\rangle$), které můžeme v Liouvilleově prostoru zahrnout přímo do evoluční rovnice.

¹⁵Též dvoustavová lázeň, či „Kubo-Anderson two state sudden jump model“.

Jiným, spojitým a populárním modelem je (Ornstein-Uhlenbeckův) proces difúze v harmonickém potenciálu, zároveň markovský i gaussovský.

Pro markovskou dynamiku lze zavést matici hustoty podmíněnou (pouze) aktuálním stavem stochastického procesu $\hat{\rho}_\xi(t) \equiv \{\hat{\rho}(t)|\xi(t) = \xi\}$ bez ztráty predikční síly¹⁶ [9]. Stochastická Liouvilleova rovnice je kombinací rovnic (18) a (19)

$$\frac{d\hat{\rho}_\xi(t)}{dt} = \frac{-i}{\hbar} H_\xi^{(-)} \hat{\rho}_\xi + \sum_{\xi'} T_{\xi\xi'} \hat{\rho}_{\xi'} - \check{\Gamma} \hat{\rho}_\xi. \quad (21)$$

Nenápadná ztráta časové proměnné ($\hat{\rho}_{\xi(t)} \rightarrow \hat{\rho}_\xi$) v indexu matice hustoty ve (18) je ve skutečnosti radikální změnou výpočtové strategie. Zatímco (18) je jednoduchá Liouvilleova rovnice, kterou ale řešíme pro každou z mnoha trajektorií $\xi(t)$, je (21) (uvnitř intervalů t_1, t_2, t_3) lineární diferenciální rovnicí s konstantními koeficienty v direktním součinu prostorů lázně a Liouvilleově.

Odezvu (16) podléhající dvoustavové spektrální difuzi

$$\delta H_{(eg);\xi\xi'}^{(-)} = \hbar \begin{pmatrix} \delta\varepsilon_e & 0 \\ 0 & -\delta\varepsilon_e \end{pmatrix} \quad \delta H_{(fe);\xi\xi'}^{(-)} = \hbar \begin{pmatrix} \delta\varepsilon_f - \delta\varepsilon_e & 0 \\ 0 & -\delta\varepsilon_f + \delta\varepsilon_e \end{pmatrix} \quad (22)$$

lze reprezentovat v prostoru lázně maticovým součinem¹⁷

$$\begin{aligned} R_{\mathbf{k}_I, \mathbf{ESE}} &= (i/\hbar)^3 \mu_{eg}^4 \theta(t_3) \theta(t_2) \theta(t_1) e^{i\bar{\varepsilon}_e(t_1-t_3)} e^{-\Gamma_{eg}(t_1+t_3)} \\ &\times \left\langle \exp \left[\left(T - \frac{i}{\hbar} \delta H_{(eg)}^{(-)} \right) t_3 \right] \exp[Tt_2] \exp \left[\left(T + \frac{i}{\hbar} \delta H_{(eg)}^{(-)} \right) t_1 \right] \right\rangle_{\mathcal{B}} \\ R_{\mathbf{k}_I, \mathbf{ESA}} &= (i/\hbar)^3 \mu_{eg}^2 \mu_{fe}^2 \theta(t_3) \theta(t_2) \theta(t_1) e^{i\bar{\varepsilon}_e t_1 - i(\bar{\varepsilon}_f - \bar{\varepsilon}_e) t_3} e^{-\Gamma_{eg} t_1 - \Gamma_{fe} t_3} \\ &\times \left\langle \exp \left[\left(T - \frac{i}{\hbar} \delta H_{(fe)}^{(-)} \right) t_3 \right] \exp[Tt_2] \exp \left[\left(T + \frac{i}{\hbar} \delta H_{(eg)}^{(-)} \right) t_1 \right] \right\rangle_{\mathcal{B}} \\ R_{\mathbf{k}_I, \mathbf{GSB}} &= R_{\mathbf{k}_I, \mathbf{ESE}} \\ R_{\mathbf{k}_{II}, \mathbf{ESE}} &= (i/\hbar)^3 \mu_{eg}^4 \theta(t_3) \theta(t_2) \theta(t_1) e^{i\bar{\varepsilon}_e(-t_1-t_3)} e^{-\Gamma_{eg}(t_1+t_3)} \\ &\times \left\langle \exp \left[\left(T - \frac{i}{\hbar} \delta H_{(eg)}^{(-)} \right) t_3 \right] \exp[Tt_2] \exp \left[\left(T - \frac{i}{\hbar} \delta H_{(eg)}^{(-)} \right) t_1 \right] \right\rangle_{\mathcal{B}} \\ R_{\mathbf{k}_{II}, \mathbf{ESA}} &= (i/\hbar)^3 \mu_{eg}^2 \mu_{fe}^2 \theta(t_3) \theta(t_2) \theta(t_1) e^{-i\bar{\varepsilon}_e t_1 - i(\bar{\varepsilon}_f - \bar{\varepsilon}_e) t_3} e^{-\Gamma_{eg} t_1 - \Gamma_{fe} t_3} \\ &\times \left\langle \exp \left[\left(T - \frac{i}{\hbar} \delta H_{(fe)}^{(-)} \right) t_3 \right] \exp[Tt_2] \exp \left[\left(T - \frac{i}{\hbar} \delta H_{(eg)}^{(-)} \right) t_1 \right] \right\rangle_{\mathcal{B}} \\ R_{\mathbf{k}_{II}, \mathbf{GSB}} &= R_{\mathbf{k}_{II}, \mathbf{ESE}}. \end{aligned} \quad (23)$$

¹⁶ Normujeme k $\text{Tr} \hat{\rho}_\xi = P(\xi)$, tj. $\hat{\rho} = \sum_{\xi} \hat{\rho}_\xi$.

¹⁷ Symbol $\langle X_{\xi, \xi'}(\dots) \rangle_{\mathcal{B}} \equiv \sum_{\xi, \xi'} X_{\xi, \xi'}(\dots) P(\xi', t=0)$ znamená průměr přes počáteční a konečné stavy ξ .

Pro nediagonální fluktuační je výpočet složitější pro možné kvantové přeskoky. Greenovy funkce \mathcal{G} stochastické Liouvilleovy rovnice (21) nejsou diagonální v kvantových indexech a počítání maticových exponenciál ve velkém prostoru kombinujícím všechny indexy Liouvilleova prostoru s indexy lázně je proto náročnější. Výpočet nelineární odezvy sleduje (7). Rozklad komutátorů $\mu^{(-)}$ na diagramy obr. 1 (v úplné analogii s (11) včetně přiřazení ke směrům sfázování) je přehlednější v Schrödingerově obrazu

$$S(t_1, t_2, t_3) = (i/\hbar)^3 \theta(t_1)\theta(t_2)\theta(t_3) \langle \text{Tr} \mu^{(+)} \mathcal{G}(t_3) \mu^{(-)} \mathcal{G}(t_2) \mu^{(-)} \mathcal{G}(t_1) \mu^{(-)} |g\rangle \langle g| \rangle_{\mathcal{B}}. \quad (24)$$

Stochastická Liouvilleova rovnice se použila pro interpolaci mezi bílým šumem ($k = \infty$) a statickým nepořádkem ($k = 0$) již při interpretaci běžných absorpčních spekter [14]. Současnou výzvou je implementace pro nelineární odezvu a identifikace relevantní experimentální problematiky. Naše příspěvky k tomuto úsilí jsou soustředěny v přílohách [P1-P3].

V [P1] jsme vystihli experimentální 2DIR spektra fenolu v benzenu kolem frekvence 2650cm^{-1} (streč $O \cdots H$ vazby) [10] stochastickou fluktuační vibrační frekvence podle kombinace dvoustavové lázně (20) (popisuje změnu frekvence při vzniku a zániku vodíkové vazby k rozpouštědлу) a Ornstein-Uhlenbeckovy spektrální difuze (model pro ostatní šum).

Práce [P2] a [P3] jsou teoretické a věnují se fenomenologii stochastického modelu při interpretaci spekter molekulárních agregátů. V [P2] jsme rozebrali dynamiku dimeru podstupujícího diskrétní i spojité typy fluktuační. Rozlišili jsme dynamiku 2D spekter vyvolanou spektrální difuzí a vyvolanou excitonovými stupni volnosti. Upozornili jsme na možnost měření tranzientního narušení výběrových pravidel popsaných na obrázku 3. Vedlejším výstupem bylo vytvoření softwaru, který je k dispozici pro další použití.

V [P3] jsme přeformulovali stochastickou Liouvilleovu rovnici do stochastických nelineárních excitonových rovnic (SNEE), modelu sice matematicky ekvivalentnímu, leč s nestejnou numerickou náročností. Nelineární excitonové rovnice [4] nerozbíjejí výpočet odezvy do jednotlivých diagramů. Vyhýbají se tak jejich negativní interferenci, která často kazí výpočet u mnohoexcitonových systémů. Metodika byla verifikována na simulaci strukturální fluktuační uspořádaných domén v tetrameru, jak jsme ji načrtli na obrázku 4.

4 Anomální spektrální difuze

CTRW¹⁸ model anomální difuze vychází z běžné náhodné procházky ať na nekonečných nebo omezených oblastech, ale rozšiřuje ji o zavedení distribuční funkce doby (WTDF¹⁹) mezi kroky $\psi(t)$ [15, 16].

Exponenciální WTDF $\psi(t) = \lambda e^{-\lambda t}$ odpovídá markovské dynamice. Pro ostatní WTDF se ale pravděpodobnost kroku mění v závislosti od doby, která uplynula od kroku posledního. CTRW dynamika má tedy paměť a při výpočtu funkcí odezvy nelze postupovat dle minulé kapitoly.

Dokud má $\psi(t)$ alespoň první dva momenty $\kappa_n \equiv \int_0^\infty \psi(t)t^n dt$ konečné, odchyluje se od normální difuze jen kvantitativně a odchylky zmizí ve škálovací limitě skrze centrální limitní větu. Raison d'être CTRW modelu jsou případy, kdy WTDF nemá varianci ($n = 2$), nebo dokonce střední hodnotu ($n = 1$). Tabulka shrnuje vlastnosti náhodných procházek podle asymptotického exponentu WTDF ($t \rightarrow \infty : \psi(t) \propto 1/t^{1+\alpha}$)

Exponent	$\int_0^\infty t\psi(t)$	$\int_0^\infty t^2\psi(t)$	difuze	stacionarita ergodicita	spektrum
$\alpha > 2$	κ_1	κ_2	normální	ano	bez singularit
$1 < \alpha < 2$	κ_1	∞	slabě anomální	ano	singulární
$0 < \alpha < 1$	∞	∞	anomální	ne, stárnutí	singulární

Klíčem k vybudování teorie nelineární odezvy pro systém (3) s CTRW šumem je vlastnost obnovení²⁰; funkce $\psi(t)$ je po každém kroku stejná, v okamžiku kroku se paměť ztrácí. Jádrem teorie CTRW fluktuací tak musí být zúžení matice hustoty na trajektorie, které se v daném čase obnovily (η -hustoty). Dokud Hamiltonián \hat{H}_ξ nezávisí na čase (jinak než implicitně skrz $\xi(t)$), lze odvodit integrodiferenciální rovnici pro propagátor [P7], který spojuje η -hustoty ve dvou časových okamžicích²¹

$$\Sigma(t) = \delta(t) + \int_0^t \Psi(t-t')e^{(i/\hbar)(t-t)H_\xi^{(-)}} \Sigma(t')dt'. \quad (25)$$

Přitom prvky matice $[\Psi]_{ij}(t)$ působící v indexech lázně jsou WTDF pro krok ze stavu j do stavu i normované k $\int_0^\infty \sum_i [\Psi]_{ij}(t)dt = 1$.²²

¹⁸continuous time random walk

¹⁹waiting time distribution function

²⁰renewal property

²¹Propagátor opět operuje v direktním součinu prostorů lázně a Liouvilleově.

²²Tedy náhodný CTRW chodec na neomezené 1D mříži je $[\Psi]_{ij}(t) = \psi(t)(\delta_{ij+1} + \delta_{ij-1})/2$. CTRW symetrická dvoustavová ($\xi = u, d$) lázeň $[\Psi]_{ud}(t) = [\Psi]_{du}(t) = \psi(t)$, $[\Psi]_{dd}(t) = [\Psi]_{uu}(t) = 0$.

Vzorec (25) nelze použít pro explicitně časově závislý $\hat{H}_\xi(t)$, tedy ani v okamžiku pulzu. Evoluci mezi posledním krokem před pulzem a prvním po pulzu je třeba vydělit a využít toho, že během této doby je ξ konstantní. Například pro diagram 1 na rozhraní intervalů t_2 a t_3 se jedná o fázový příspěvek $e^{(-i/\hbar)((\varepsilon_{f,\xi} - \varepsilon_{e,\xi})t'' - \varepsilon_{e,\xi}t')}$, pokud t' (t'') označuje dobu mezi pulsem a posledním předchozím (prvním následujícím) krokem.

Nakonec provedeme konvoluci přes všechny myslitelné časy prvního a posledního kroku v intervalech t_1, t_2, t_3 . Tyto základní vhledy je třeba doplnit ve třech směrech

i Nepředpokládat, že v každém intervalu odezvy dojde alespoň k jednomu kroku.

Pak hledáme první či poslední krok ve vzdálenějších intervalech. Výpočet tříintervalové funkce si ale vyžádá separátní vyčíslení 2^3 příspěvků (kombinace je / není krok v t_1, t_2, t_3 intervalu).

ii Zvážit, že počátek optického procesu není spojen s krokem a definovat distribuční funkci prvního kroku $\psi'(t)$.

iii Uvědomit si, že ani na čas $t_1 + t_2 + t_3$ „konec“, v němž zjišťujeme polarizaci nepřipadne krok. Evoluce od posledního kroku je přežitím v konstatním stavu lázně s pravděpodobností $\int_t^\infty \psi(t')dt'$.

Zajímavá je otázka (ii). Pro $\alpha > 1$ je možné definovat WTDF pro první krok (počítáno od příchodu prvního laserového pulzu) stacionárně předpisem²³ [17]

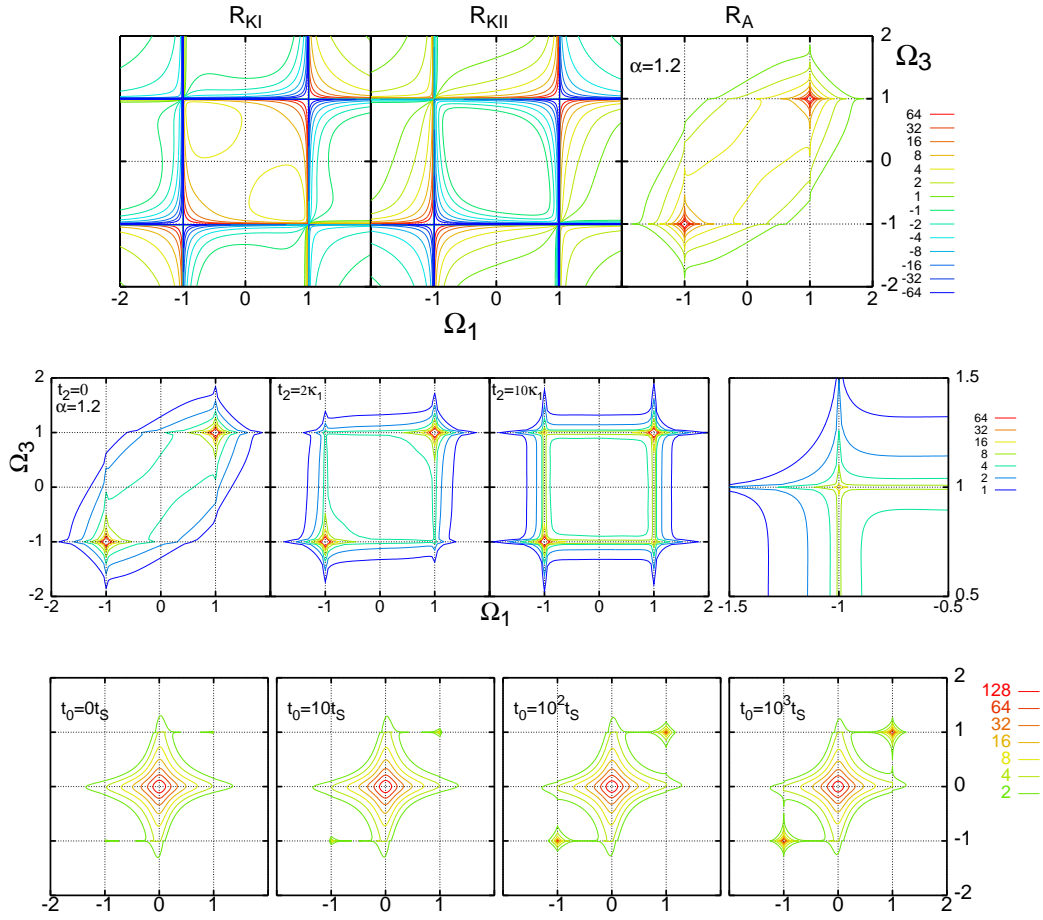
$$\psi'(t) = \frac{1}{\kappa_1} \int_t^\infty \psi(t')dt'. \quad (26)$$

Asymptoticky je $\psi'(t) \propto 1/t^\alpha$, klesá tedy ještě pomaleji než $\psi(t) \propto 1/t^{\alpha+1}$ samotná.

Anomální spektrální čáry molekuly se stacionárním CTRW telegrafním šumem vykazují singulárním chování $I(\Omega) \propto (\Omega - \varepsilon_{e,\xi})^{\alpha-2}$, pokud $\Gamma_{eg} \rightarrow 0$. 2D spektra (na obrázku 5) pak vykazují zajímavou analytickou strukturu singularit kolem $\Omega_{1,3} = \varepsilon_{e,\xi}$ linií shrnutou v tabulce.

fixovaná souřadnice	$\Delta\Omega_3$	$\Delta\Omega_1$
průběžná souřadnice	$\Delta\Omega_1$	$\Delta\Omega_3$
$R_{\mathbf{k}_I}(\Omega_3, -\Omega_1) \sim \frac{\mu^4}{\hbar^3} \sin[\pi(2-\alpha)/2] \times$	$\text{sgn}(\Delta\Omega_1) \frac{ \Delta\Omega_1 ^{\alpha-2}}{\Delta\Omega_3}$	$-\text{sgn}(\Delta\Omega_3) \frac{ \Delta\Omega_3 ^{\alpha-2}}{\Delta\Omega_1}$
$R_{\mathbf{k}_{II}}(\Omega_3, \Omega_1) \sim \frac{\mu^4}{\hbar^3} \sin[\pi(2-\alpha)/2] \times$	$-\text{sgn}(\Delta\Omega_1) \frac{ \Delta\Omega_1 ^{\alpha-2}}{\Delta\Omega_3}$	$\text{sgn}(\Delta\Omega_3) \frac{ \Delta\Omega_3 ^{\alpha-2}}{\Delta\Omega_1}$

²³ Předpis zároveň vyjadřuje podmínku mikroskopické reverzibility.



Obrázek 5: [Adaptován z [P6],[P7]]

Nahoře: R_{KI} , R_{KII} , R_A signál dvouhladinové ($\mu_{ef} = 0$) molekuly se stacionární CTRW ($\alpha = 1.2$) dvoustavovou lázní (22) $\delta\varepsilon_e = \pm 1$, pro $t_2 = 0$.

Vprostřed: Časový (t_2) vývoj $R_A(\Omega_3, t_2, \Omega_1)$ spektra. Vpravo detail nediagonálního píku.

Dole: Stárnutí $R_A(\Omega_3, t_2 = 0, \Omega_1; t_0)$ spektra. WTDF volena jen nepatrně odchylná od markovského modelu a zpočátku připomene spektrum rychlé limity. Se vzrůstajícím t_0 (dobou mezi startem CTRW a prvním pulzem) se ale utváří anomální píky na diagonále kolem $\Omega_3 = \Omega_1 = \pm 1$.

Kombinovaný signál $R_A(\Omega_3, \Omega_1)$ (pravý panel) je spojitý podél os (vyjma singularit na $(\Omega_3, \Omega_1) = (\varepsilon_\xi, \varepsilon_\xi)$), ale nediferencovatelný. S rostoucím t_2 se objevují (regulární) kros-píky, jejichž velikost odpovídá pravděpodobnosti změny ξ během t_2 .

Pro $\alpha < 1$ je $\kappa_1 = \infty$ a $\psi'(t)$ nelze definovat stacionárně. Obvykle se volí $\psi'(t) = \psi(t)$, ale je třeba počítat s tím, že CTRW proces stárne. Funkci lineární odezvy (diverguje jako $I(\Omega) \propto (\Omega - \varepsilon_{e,\xi})^{\alpha-1}$) můžeme pozorovat jen v pulzním experimentu, nikoliv v běžném měření absorpce (jsou úměrné jen pro stacionární procesy).

Stárnutí 2D spektra je zachyceno na spodním panelu obrázku 5. S prodlužováním času t_0 mezi startem CTRW ($\psi'(t) = \psi(t)$) a časem příchodu prvního laserového pulzu se vyvíjí singulární píky. Symptomatické pro CTRW modely anomální difúze je, že rysy pomalé (diagonální píky) i rychlé limity (centrální pík) jsou ve spektrech přítomny zároveň. Představa koexistence dvou fází: částic rychle difundujících a částic statických, chycených ve dlouhých čekacích dobách, je sice jen kvalitativní, ale výstižná.

Detaily teorie nelineární odezvy kvantových systémů zatížených stochastickým CTRW šumem jsme vypracovali v [P4-P7].

V [P4] jsme vyložili strategii výpočtu mnohobodových korelací CTRW difúze (i v potenciálových polích).

V [P5] jsme podobně zpracovali teorii nelineární odezvy, či přesněji, způsob ohodnocení výrazů $\langle \exp(\int_{\tau_{n-1}}^{\tau_n} H_{(eg),\xi(\tau'_n)}^{(-)} d\tau'_n) \dots \exp(\int_{\tau_0}^{\tau_1} H_{(ge),\xi(\tau'_1)}^{(-)} d\tau'_1) \rangle_\xi$ závislém na stochastickém CTRW procesu $\xi(t)$.

V [P6] jsme vyhodnotili projevy CTRW telegrafní spektrální difúze dvouhladinové molekuly ve 2D spektrech. V rozšířené verzi článku, [P7], jsme se dále věnovali projevům stárnutí ve 2D spektrech.

Relevantní je rovněž článek [P10]. Ten sice patří k příští kapitole, neboť se věnuje fotonovým statistikám, použitou strategii implementace CTRW stochastických Blochových rovnic lze ovšem přímočaře použít pro výpočet 2D spekter při nediodagonálních fluktuacích.

5 Fotonové statistiky

Stochastická dynamika v Liouvilleově prostoru popisuje i další spektroskopická měření. Zaměříme se na fotonové statistiky ve spektroskopii jedné molekuly ozařované kontinuálním laserovým polem (CW experiment) [18]

$$E(t) = 2E \cos(\omega t). \quad (27)$$

Měříme buď k -bodovou korelační funkci $g^{(k)}$ fotonové intenzity I

$$g^{(k)}(t_{k-1}, \dots, t_1) \equiv \langle I(t_{k-1} + \dots + t_1) \dots I(t_1) I(0) \rangle_e, \quad (28)$$

anebo statistiku počtu fotonů $N(\tau)$ emitovaných z jednotlivé molekuly během doby τ , zpracovanou do faktoriálových momentů $F^{(k)}(\tau) \equiv \langle N(N-1) \dots (N-k+1) \rangle_e$.

Protože

$$I(\tau) \equiv \frac{N(\tau + \Delta\tau) - N(\tau)}{\Delta\tau}, \quad \Delta\tau \rightarrow 0, \quad (29)$$

faktoriálové momenty a korelační funkce spolu souvisí vztahem [19]

$$F^{(k)}(t) = k! \int_0^t \int_0^{t'} \int_0^{t_{k-1}} \dots \int_0^{t_2} g^{(k)}(t_{k-1}, \dots, t_1) dt_1 \dots dt_{k-2} dt_{k-1} dt' \quad (30)$$

Simulace experimentálních průměrů $\langle \rangle_e$ fotonových statistik vnáší do teoretického uchopení spektroskopie další stochastický rozměr - náhodnou spontánní emisi. Emise z hladiny a na hladinu b je charakterizována rychlostní konstantou $\Gamma_{a \rightarrow b} = (2\pi/\hbar)\mu_{ab}^2$. K Liouvilleově rovnici přidáme Lindbladovu formu pro spontánní emisi [20, 21] ($\hat{S}_{ab} \equiv |b\rangle\langle a|$)

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \frac{-i}{\hbar}[\hat{H}(t), \hat{\rho}] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{a, b \\ (\varepsilon_a > \varepsilon_b)}} \Gamma_{a \rightarrow b} (-\hat{S}_{ab}^\dagger \hat{S}_{ab} \hat{\rho} + 2\hat{S}_{ab} \hat{\rho} \hat{S}_{ab}^\dagger - \hat{\rho} \hat{S}_{ab}^\dagger \hat{S}_{ab}). \quad (31)$$

Lindbladova forma v (31) predikuje vedle změn hustoty na hladinách a , b i dekoherenci zavedenou v (6) čistě fenomenologicky. Pokud je spontánní emise jediným mechanismem dekoherence, jsou rychlostní konstanty spontánní emise a dekoherence spjaty

$$\Gamma_{ab} = (1/2)(\Gamma_{a \rightarrow b} + \Gamma_{b \rightarrow a}),$$

což pro účely tohoto textu předpokládejme.

Dynamiku (31) lze studovat jen v Liouvilleově prostoru, neboť spontánní emise není unitárním vývojem na Hilbertově prostoru molekuly. Akt detekce fotonu je popsán pozitivními příspěvky k Lindbladově členu v (31). Detekční matice²⁴ R je tak superoperátor definovaný akcí [22]

$$R\hat{X} \equiv \sum_{\substack{a, b \\ (\varepsilon_a > \varepsilon_b)}} |b\rangle\langle b| \Gamma_{a \rightarrow b} \text{Tr} |a\rangle\langle a| \hat{X}, \quad (32)$$

který spojuje matici hustoty před emisí (ze stavu $|a\rangle\langle a|$) s podmíněnou maticí hustoty po emisi (do stavu $|b\rangle\langle b|$). Akcí detekční matice (32) vstupuje do formalizmu omezení na jednu molekulu. Pokud je v dohledu molekul více (n), neznamená zachycení fotonu přechod na nižší hladinu u všech molekul. Detekční matice pro n stejných molekul $R_n = [R + (n - 1)]/n$ pak interpoluje mezi ostře nerovnovážnou operací (32) pro jednu molekulu $n = 1$ a neznatelnému narušení stavu emisí z

²⁴resetting matrix

makroskopických vzorků $n \rightarrow \infty$. Označíme-li \mathcal{G}^E evoluční operátor (zahrnující jak Lindbladův člen, tak i působení elektrického pole), pak korelační funkci nalezneme předpisem

$$g^{(k)}(t_{k-1}, \dots, t_1) = Tr [R\mathcal{G}^E(t_{k-1})R \dots \mathcal{G}^E(t_1)R\rho_s], \quad (33)$$

kde ρ_s je matice hustoty ustáleného stavu.

Z hlediska zahrnutí laserového pole rozlišíme poruchové a neporuchové metody výpočtu. Dokud je elektrické pole slabé použijeme diagramatické metody z kapitoly 1, se zavedením přídatného faktoru pro emisi. Okamžiky interakcí ovšem tentokrát neovládáme a musíme přes ně integrovat. První dvě korelační funkce pro emisi z dvouhladinového systému odpovídají diagramům na obrázku 6

$$\begin{aligned} g^{(1)} &= \Gamma_{e \rightarrow g} \frac{E^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^{\tau'_2} e^{\Gamma_{e \rightarrow g} \tau'_2} e^{i\omega(\tau'_2 - \tau'_1)} \langle \mu^{(R)}(\tau'_2) \mu^{(L)}(\tau'_1) \rangle d\tau'_1 d\tau'_2 + c.c. \\ &= \frac{E^2}{\hbar^2} \int_0^{\infty} e^{i\omega\tau'} \langle \mu^{(R)}(\tau') \mu^{(L)}(0) \rangle d\tau' + c.c. \end{aligned} \quad (34)$$

$$\begin{aligned} g^{(2)}(t_1) &= \frac{\Gamma_{e \rightarrow g}^2 E^4}{\mu_{eg}^2 \hbar^4} \int_0^{t_1} d\tau'_5 \int_0^{\tau'_5} d\tau'_4 \int_{-\infty}^0 d\tau'_2 \int_{-\infty}^{\tau'_2} d\tau'_1 e^{-\Gamma_{e \rightarrow g}(t_1 - \tau'_5 - \tau'_2)} e^{i\omega(\tau'_2 - \tau'_1)} \\ &\times \left[e^{i\omega(\tau'_5 - \tau'_4)} \langle \mu^{(R)}(\tau'_5) \mu^{(L)}(\tau'_4) \mu^{(L)}(0) \mu^{(R)}(0) \mu^{(R)}(\tau'_2) \mu^{(L)}(\tau'_1) \rangle \right. \\ &\left. + e^{-i\omega(\tau'_5 - \tau'_4)} \langle \mu^{(L)}(\tau'_5) \mu^{(R)}(\tau'_4) \mu^{(L)}(0) \mu^{(R)}(0) \mu^{(R)}(\tau'_2) \mu^{(L)}(\tau'_1) \rangle \right] + c.c. \end{aligned} \quad (35)$$

Další rozvinutí vzorců (34-35) závisí na modelu lázně. Pro kvantovou dynamiku (2) zjevně $[\mu^{(R)}(t)]_{ee,eg} = e^{-i\varepsilon_e t - \Gamma_{eg} t} \mu_{eg}$. Pokud tedy vlivy okolí započteme jen na úrovni rychlostních konstant $\Gamma_{e \rightarrow g}$, Γ_{eg}

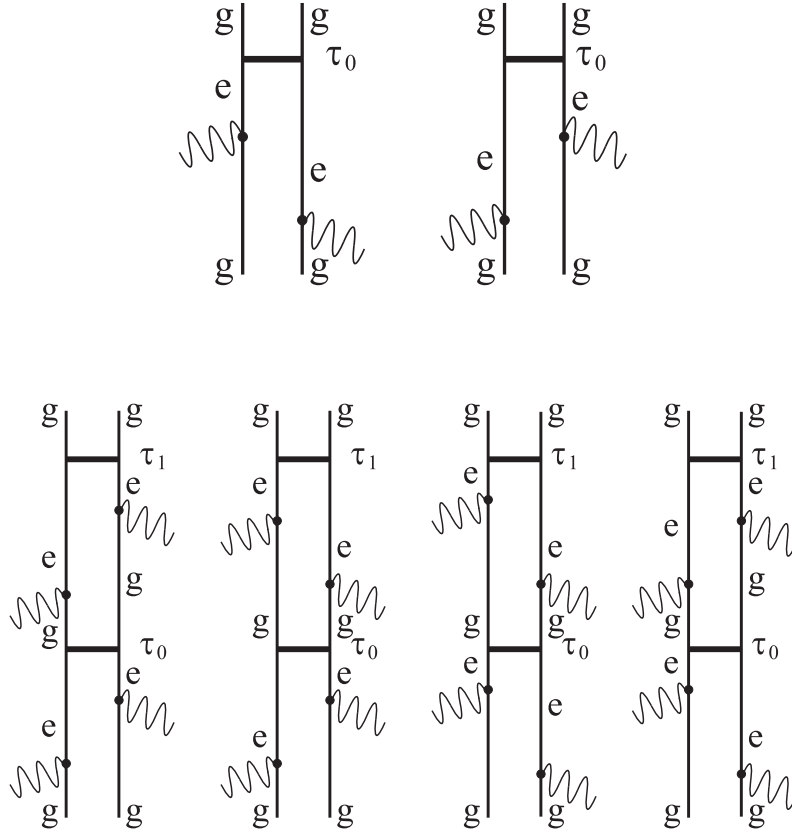
$$g^{(1)} = \frac{E^2 \mu_{eg}^2}{\hbar^2} \int_0^{\infty} e^{(i(\omega - \varepsilon_e) - \Gamma_{eg})\tau'} d\tau' + c.c. = \frac{2E^2 \mu_{eg}^2 \Gamma_{eg} / \hbar^2}{\Gamma_{eg}^2 + (\omega - \varepsilon_e)^2}. \quad (36)$$

Intenzita produkce fotonů (36) odpovídá absorpční čáře (1), za rozdíl ve faktoru $2/\hbar$ je zodpovědná střední hodnota výkonu pole (27) a přepočtení mezi energií a počtem fotonů. Autokorelační funkce ve stejném modelu je

$$\begin{aligned} g^{(2)}(t_1) &= \Gamma_{e \rightarrow g}^2 \frac{E^4 \mu_{eg}^4}{\hbar^4} \int_0^{t_1} d\tau'_5 \int_0^{\tau'_5} d\tau'_4 \int_{-\infty}^0 d\tau'_2 \int_{-\infty}^{\tau'_2} d\tau'_1 e^{-\Gamma_{e \rightarrow g}(t_1 - \tau'_5 - \tau'_2)} \\ &\times e^{(i(\omega - \varepsilon_e) - \Gamma_{eg})t'_2} \left[e^{(i(\omega - \varepsilon_e) - \Gamma_{eg})t'_5} + e^{(-i(\omega - \varepsilon_e) - \Gamma_{eg})t'_5} \right] + c.c. \end{aligned} \quad (37)$$

Stochastický model pak vyjde z dosazení $[\mu^{(R)}(t)]_{ee,eg} = e^{i \int_0^t \delta\varepsilon_e(\tau) d\tau} e^{-i\varepsilon_e t - \Gamma_{eg} t} \mu_{eg}$

$$g^{(1)} = \frac{E^2 \mu_{eg}^2}{\hbar^2} \int_0^{\infty} e^{i\omega\tau'} \left\langle \exp \left[-i \int_0^{\tau'} \delta\varepsilon_e(\tau) d\tau \right] \right\rangle_{\xi}$$



Obrázek 6: Adaptován z [19]. Dvoustranné Feynmannovy diagramy pro poruchový výpočet fotonových statistik. Průběh ee čáry je spojen s faktorem $e^{-\Gamma_{e \rightarrow g} t_i}$. Vodorovná čára pro detekci fotonu je spojena s faktorem $(\Gamma_{e \rightarrow g}/|\mu_{eg}|^2)\mu^{(L)}(\tau)\mu^{(R)}(\tau)$ a převádí vždy ee čáru na ee čáru. Interakce s elektrickým polem nemá fixovaný čas (integrujeme přes něj).

Nahoře: Intenzita produkce fotonů (34).

Dole: Dvoubodová korelační funkce (35).

$$\begin{aligned}
g^{(2)}(t_1) &= \Gamma_{e \rightarrow g}^2 \frac{E^4 \mu_{eg}^4}{\hbar^4} \int_0^{t_1} d\tau'_5 \int_0^{\tau'_5} d\tau'_4 \int_{-\infty}^0 d\tau'_2 \int_{-\infty}^{\tau'_2} d\tau'_1 e^{-\Gamma_{e \rightarrow g}(t_1 - \tau'_5 - \tau'_2)} \\
&\times \left[e^{i(\omega - \bar{\varepsilon}_e)(\tau'_5 - \tau'_4)} \left\langle \exp \left[-i \int_{\tau'_4}^{\tau'_5} \delta\varepsilon_e(\tau) d\tau \right] \exp \left[-i \int_{\tau'_1}^{\tau'_2} \delta\varepsilon_e(\tau) d\tau \right] \right\rangle_{\xi} \right. \\
&\quad \left. + e^{-i(\omega - \bar{\varepsilon}_e)(\tau'_5 - \tau'_4)} \left\langle \exp \left[i \int_{\tau'_4}^{\tau'_5} \delta\varepsilon_e(\tau) d\tau \right] \exp \left[-i \int_{\tau'_1}^{\tau'_2} \delta\varepsilon_e(\tau) d\tau \right] \right\rangle_{\xi} \right] \\
&\times e^{-\Gamma_{eg}(\tau'_5 - \tau'_4)} e^{i(\omega - \bar{\varepsilon}_e) - \Gamma_{eg})(\tau'_2 - \tau'_1)} + c.c. \tag{38}
\end{aligned}$$

V (38) se neprojevil faktor detekce $\mu_{ge}^{(L)}(0)\mu_{eg}^{(R)}(0)$. Pro libovolný stochastický model spektrální difúze je totiž evoluce v základním stavu $|g\rangle\langle g|$ totožná s evolucí v excitovném stavu²⁵ $|e\rangle\langle e|$. Pro markovský proces (19) je tak $\mathcal{G}_{ee,ee}(t) = \mathcal{G}_{gg,gg}(t) =$

²⁵ Až na triviální faktor $e^{-\Gamma_{e \rightarrow g} t}$.

$\exp(Tt)$. Rozlišení mezi pravou a levou komponentou superoperátoru μ je netriviální až pokud má lázeň lázeň nějaký kvantový stupeň volnosti. Fotonová statistika je tak zajímavým příkladem dynamiky, kdy sama volba stochastického modelu vede k redukci složitosti (ze šestibodové [P8] na čtyřbodovou [23] korelační funkci).

Silná elektrická pole, vyžadující neporuchový výpočet jsou ve spektroskopii jednotlivé molekuly mnohem typičtější než u nelineární koherentní spektroskopie. Pro neporuchový výpočet je stochastický model spektrální difúze velmi výhodný, a vlastně jediný možný způsob započtení lázně, protože umožňuje konečnou reprezentaci stochastickou Liouvilleovou rovnicí.

Pro snažší implemetaci je vhodné zbavit se časové závislosti CW pole [18]. Rozdělíme hladiny na základní g , excitované e_i (tj. $\varepsilon_{e_i} \sim \omega$) dvakrát excitované f_i (tj. $\varepsilon_{f_i} \sim \omega$) atd. Definujme rotující matici hustoty $\tilde{\rho}_{e_jg}(t) = e^{i\omega t} \rho_{e_jg}(t)$, $\tilde{\rho}_{f_jg}(t) = e^{2i\omega t} \rho_{f_jg}(t)$ $\tilde{\rho}_{f_je_k}(t) = e^{i\omega t} \rho_{f_je_k}$. Nové proměnné se vyvíjí s časem jen zvolna a tak lze např. v rovnici

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\rho_{gg}}{dt} &= i\hbar \sum_{e_j} \Gamma_{e_j \rightarrow g} \rho_{e_j e_j} + i\hbar \sum_{f_j} \Gamma_{f_j \rightarrow g} \rho_{f_j f_j} + \dots \\ &\quad - E \sum_{e_j} \mu_{ge_j} \tilde{\rho}_{e_jg} (1 + e^{-2i\omega t}) + E \sum_{e_j} \mu_{e_jg} \tilde{\rho}_{ge_j} (1 + e^{2i\omega t}) \\ &\quad - E \sum_{f_j} \mu_{gf_j} \tilde{\rho}_{f_jg} (e^{-i\omega t} + e^{-3i\omega t}) + E \sum_{f_j} \mu_{f_jg} \tilde{\rho}_{gf_j}(t) (e^{i\omega t} + e^{3i\omega t}) \end{aligned}$$

zanedbat všechny rychle rotující členy $\sim e^{\pm i\omega t}, e^{\pm 3i\omega t}$

$$i\hbar \frac{d\rho_{gg}}{dt} = i\hbar \sum_{e_j} \Gamma_{e_j \rightarrow g} \rho_{e_j e_j} + i\hbar \sum_{f_j} \Gamma_{f_j \rightarrow g} \rho_{f_j f_j} + \dots - E \sum_{e_j} \mu_{ge_j} \tilde{\rho}_{e_jg} + E \sum_{e_j} \mu_{e_jg} \tilde{\rho}_{ge_j}.$$

Podobně

$$i\hbar \frac{d\tilde{\rho}_{e_jg}}{dt} = \hbar(\varepsilon_{e_j} - \omega - i\Gamma_{eg}) \tilde{\rho}_{e_jg} - E \mu_{e_jg} \rho_{gg} + E \sum_{e_k} \mu_{e_kg} \rho_{e_j e_k}$$

$$i\hbar \frac{d\rho_{e_j e_k}}{dt} = \hbar [\varepsilon_{e_j} - \varepsilon_{e_k} - i(1 - \delta_{jk})\Gamma_{e_j e_k} - i\delta_{jk}\Gamma_{e_j \rightarrow g}] \rho_{e_j e_k} + E \mu_{ge_k} \tilde{\rho}_{e_jg} - E \mu_{e_jg} \tilde{\rho}_{ge_k}.$$

Evoluce kvantového molekulárního systému s CW ozařováním je tedy výsledně popsána systémem²⁶ Blochových rovnic v rotující soustavě

$$\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = \tilde{L}^{\text{BLC}} \tilde{\rho} \quad (39)$$

²⁶lineárních s konstantními koeficienty

Generátor dynamiky \tilde{L}^{BLC} přitom zahrnuje jak hamiltonovskou část evoluce (v RWA aproximaci) tak Lindbladovu formu (31) pro spontánní emisi.

$$\tilde{L}^{\text{BLC}} \equiv \left[(-i/\hbar)\tilde{H}_-^{\text{RWA}} + (1/2) \sum_{a>b} \Gamma_{a\rightarrow b} (2S_{ab}^{(L)} S_{ab}^{\dagger(R)} - S_{ab}^{\dagger(L)} S_{ab}^{(L)} - S_{ab}^{(R)} S_{ab}^{\dagger(R)}) \right].$$

Lázní indukovaným časovým změnám mohou přitom podléhat parametry obou příspěvků. Stochastickými Blochovými rovnicemi se popíše jak fotonovou statistika jednotlivého chromoforu [24], či dimeru molekul [P9] se spektrální difúzí v silných laserových polích, tak fluktuace $\Gamma_{e\rightarrow g}$ radiativního kanálu [19, 25] v jednomolekulové spektroskopii. V obou případech se užije algebraická reprezentace Markovských fluktuací vybudovaná v kapitole 3 pro hamiltonovské systémy.

Při simulaci fotonových statistik molekul v silných laserových polích je nutné věnovat pozornost konzistentní volbě počáteční podmínky, tj. konstrukci matice hustoty ustáleného stavu. V něm dochází ke korelaci rozdělení souřadnic lázně a molekuly. V případě markovského modelu fluktuací Blochovy dynamiky (39) lze ustálený stav $\tilde{\rho}_s$ najít jako stacionární stav stochastické Blochovy rovnice

$$\tilde{L}_\xi^{\text{BLC}} \tilde{\rho}_{s,\xi} + \sum_{\xi'} T_{\xi\xi'} \tilde{\rho}_{s,\xi'} = 0. \quad (40)$$

Je přitom důležité, že jsme dokázali reprezentovat Blochovy rovnice ve tvaru (39) časově nazávislým superoperátorem $\tilde{L}_\xi^{\text{BLC}}$. V kombinovaném prostoru lázně a matic hustoty je (40) hledáním nulového vlastního vektoru superoperátoru $\tilde{L}^{\text{BLC}} + T$.

Fotonové statistiky molekul s CTRW spektrální difúzí ve slabých polích lze simulovat užitím poruchové teorie [P8], s ohodnocením funkcí odezvy podle [P5]. V neporuchovém výpočtu [P10] nepřekvapí výměna hamiltonovské dynamiky za blochovskou a zavedení detekční matice. Složitější je definice ustáleného stavu, neboť se znovu dotýká problému stanovení rozdělení ψ' prvního kroku CTRW náhodného procesu. Stacionární WTDF (26) definuje počáteční podmínku jen pro lázeň, která není korelovaná s maticí hustoty. Pro silná pole ale má každý stav a molekuly vlastní ψ'_a pro první krok. Ustálený stav se definuje splněním rekonstrukční rovnice

$$\int_0^\infty \Psi(t') e^{\tilde{L}_\xi^{\text{BLC}} t'} dt' \tilde{\eta}_s = \tilde{\eta}_s$$

pro ustálené hustoty příchoďů $\tilde{\eta}_s$. Ustálenou ψ'_a pak získáme evolucí z $\tilde{\eta}_s$ pro $t < 0$. Většinou je ale snazší konstrukci ψ' zcela obejít a sledovat evoluci z posledního skoku před $t = 0$ z hustoty $\tilde{\eta}_s$.

Rovněž je možné uvažovat o CTRW fluktuacích emisní konstanty. Ve skutečnosti je statistika luminiscenčního blikání CdSe kvantových teček vzácným případem systému u něhož byly nalezeny a do detailu (tj. do vyšších korelačních funkcí) ověřeny předpoklady CTRW modelu anomální fluktuace [26].

Vlastní příspěvek k teorii fotonových statistik je doložen v přílohách [P8-P10].

V [P8] jsme formulovali poruchovou teorii fotonových statistik s mikroskopickým (spin-bozonovým) modelem spektrální difúze a porovnali ji se semiklasickou (v principu stochastickou) teorií [23].

V [P9] jsme se zabývali fotonovými statistikami dvouhladinových molekul a molekulárních dimerů v silných laserových polích s využitím neporuchové teorie. Spektrální difúze byla vystižena gaussovskou-markovskou stochastickou souřadnicí.

V [P10] jsme formulovali neporuchovou teorii fotonových statistik dvouhladinové molekuly s CTRW spektrální difúzí. Speciální pozornost jsme věnovali rozbotu self-konzistentní volby počáteční WTDF $\psi'(t)$ CTRW procesu, která je v tomto případě korelovaná se stavem elektronických stupňů volnosti molekul.

6 Závěrem

V úvodních kapitolách je shrnut spektroskopický kontext fenomenologických modelů kvantové stochastické dynamiky. Do něj je vřazen i náš příspěvek k tématu z posledních 5 let. V přílohové části je shromážděno deset prací odkazovaných v hlavním textu spadajících do tří hlavních linií:

P1-P3 Rozvíjejí markovský model stochastické kvantové dynamiky. Zabývají se fenomenologií časové škály fluktuací Hamiltoniánu ve 2D spektrech nelineární koherentní odezvy.

P4-P7 Budují strategii analytického výpočtu funkcí nelineární odezvy pro hamiltonovské dynamiky s CTRW stochastickými fluktuacemi. Aplikace směřovány na 2D spektra nelineární koherentní odezvy.

P8-P10 Zkušenosti s oběma modely stochastické modulace přetaveny do simulací fotonových statistik molekul se stochastickou spektrální difúzí.

Reference

- [1] R. Kubo, M. Toda, N. Hashimume, *Statistical Physics II. Nonequilibrium Statistical Mechanics*, (Springer, 1991)
- [2] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, (Oxford University Press, New York, 1995).
- [3] F. Šanda, *Nerovnovážná statistická fyzika*, (v přípravě pro MatfyzPress).
- [4] D. Abramavicius, B. Palmieri, D. V. Voronine, F. Šanda, S. Mukamel, *Chem. Rev.* **109**, 2350 (2009) .
- [5] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, (Oxford University Press, New York, 1987).
- [6] C. Kolano, J. Helbing, M. Kozinski, W. Sander, P. Hamm, *Nature* **444**, 469 (2006).
- [7] M. Cho, *Two-Dimensional Optical Spectroscopy*, (CRC Press, Boca Ranton, 2009) .
- [8] R. Zwanzig, Statistical Mechanics of Irreversibility, In: *Lectures in Theoretical Physics (Boulder)* **3**, 106 (1960).
- [9] Y. Tanimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 082001 (2006).
- [10] J. Zheng, K. Kwak, J. Asbury, X. Chen, I. R. Piletic, M. D. Fayer, *Science* **309**, 1338 (2005).
- [11] D. C. Harris, M. D. Bertoluci, *Symmetry and Spectroscopy*, (Oxford, New York, 1978).
- [12] R. H. Dicke, *Phys. Rev.* **93**, 99 (1954).
- [13] N. G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, (North Holland, Amsterdam, 1992).
- [14] R. Kubo, In: *Fluctuation, Relaxation and Resonance in Magnetic Systems*, edited by D. ter Haar, (Oliver and Boyd, Edingburgh, 1962), p. 23.

- [15] G. H. Weiss, *Aspects and Applications of the Random Walks*, (North-Holland, Amsterdam, 1994).
- [16] Y. Jung, E. Barkai, R. Silbey, *Chem. Phys.* **284**, 181 (2002).
- [17] W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and its Application*, (Wiley, New York, 1971).
- [18] L. Mandel, E. Wolf, *Optical Coherence and Quantum Optics*, (Cambridge, 1995).
- [19] F. Šanda, S. Mukamel, In: *Theory and Evaluation of Single-Molecule Signals*, E. Barkai, F. L. H. Brown, M. Orrit, H. Yang, Eds. (World Scientific, Singapur, 2008), p.93-137.
- [20] G. S. Agarwal, *Springer tracts in Modern Physics 70*, G. Höhler, Ed. (Springer, New York, 1974)
- [21] G. Lindblad, *Commun. Math. Phys.* **48**, 199 (1976).
- [22] G. C. Hegerfeldt, *Phys. Rev. A* **47**, 449 (1993).
- [23] Y. Jung, E. Barkai, R. Silbey, *Adv. Chem. Phys.* **123**, 199 (2002).
- [24] Y. Zheng, F. L. H. Brown, *J. Chem. Phys.* **121**, 7914 (2004).
- [25] T. Förster, In: *Modern Quantum Chemistry, Part III: Action of Light and Organic Molecules*; Ed. O. Sinanoglu, (Academic, New York, 1965), p. 63.
- [26] X. Brokmann, J.-P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J.-P. Bouchard, M. Dahan, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 120601 (2003).

7 Přílohy

- P1** F. Šanda, S. Mukamel, *Journal of Chemical Physics* **125**, 014507 (2006).
Stochastic Simulation of Chemical Exchange in Two Dimensional Infrared Spectroscopy
- P2** F. Šanda, S. Mukamel, *Journal of Physical Chemistry B* **112**, 14212 (2008).
Stochastic Liouville Equations for Coherent Multidimensional Spectroscopy of Excitons
- P3** F. Šanda, V. Perlík, S. Mukamel, *Journal of Chemical Physics* **133**, 014102 (2010).
Exciton Coherence Length Fluctuations in Chromophore Aggregates Probed by Multidimensional Optical Spectroscopy
- P4** F. Šanda, S. Mukamel, *Physical Review E* **72**, 031108 (2005).
Multipoint Correlation Functions for Continuous-Time Random Walks Models of Anomalous Diffusion
- P5** F. Šanda, S. Mukamel, *Physical Review E* **73**, 011103 (2006).
Anomalous Continuous-Time Random Walk Spectral Diffusion in Coherent Third Order Optical Response
- P6** F. Šanda, S. Mukamel, *Physical Review Letters* **98**, 080603 (2007).
Probing Anomalous Relaxation by Coherent Multidimensional Optical Spectroscopy
- P7** F. Šanda, S. Mukamel, *Journal of Chemical Physics* **127**, 154107 (2007).
Anomalous Lineshapes and Aging Effects in Two-Dimensional Correlation Spectroscopy
- P8** F. Šanda, S. Mukamel, *Physical Review A* **71**, 033807 (2005).
Liouville Space Pathways for Spectral Diffusion in Photon Statistics from Single Molecules
- P9** F. Šanda, S. Mukamel, *Journal of Chemical Physics* **124**, 124103 (2006).
Cooperative Effects in Photon Statistics of Molecular Dimers with Spectral Diffusion
- P10** F. Šanda, *Physical Review E* **80**, 041132 (2009).
Strong Field Line Shapes and Photon Statistics from a Single Molecule under Anomalous Noise