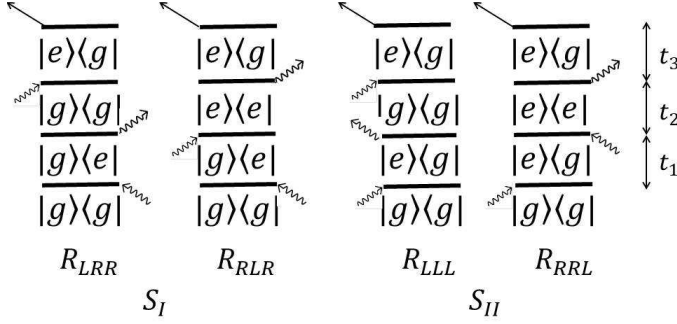




Obrázek 4: Feynmanovy diagramy pro čtyři příspěvky optické odezvy třetího řádu dvouhladinové molekuly. Levá a pravá vertikální čára symbolizují vývoj ket a bra indexu matice hustoty v čase. Vlnkované šipky symbolizují interakce s pulzy elektrického pole. Směry šipek přitom umožňují navrhnout geometrii a určit směr výstupního signálu v technikách sfázování (phase matching) rozlišujících refázovací S_I a nerefázovací S_{II} signály dvoudimenzionální spektroskopie [88, 92].

Přidržíme se modelové dynamiky, která nezahrnuje populační relaxaci a přechody mezi hladinami jsou výhradně vyvolány působením vnějších polí (308). Příspěvky k odezvě jsou pak symbolizovány čtyřmi Feynmanovými diagramy na obrázku 4 s následující interpretací: Indexy matice hustoty se mění jen při excitaci či deexcitaci molekuly vnějšími pulsy přicházejícími v odstupech t_1, t_2 . Uvnitř intervalů zůstávají indexy matice hustoty konstantní.

Zmíněné čtyři diagramy ještě dále seskupíme do dvou signálů. Fáze *refázovacího* signálu

$$S_I(t_3, t_2, t_1) \equiv \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 [R_{LRR}(t_3, t_2, t_1) + R_{RLR}(t_3, t_2, t_1)]$$

kontrarotuje během první a třetí periody $S_I \propto e^{i\omega_{eg}(t_1-t_3)}$ (viz (333)), zatímco fáze *nerefázovacího* signálu

$$S_{II}(t_3, t_2, t_1) \equiv \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 [R_{LLL}(t_3, t_2, t_1) + R_{RRL}(t_3, t_2, t_1)]$$

rotují souhlasně $S_{II} \propto e^{-i\omega_{eg}(t_1+t_3)}$ a i formálně tak mají píky v různých kvadrantech (ω_1, ω_3) funkce odezvy.⁵¹ Důležitější je, že tyto dva signály se dají poměrně snadno oddělit i experimentálně. V závislosti na

⁵¹Signál S_I též zveme fotonové echo. Tím se upomíná na časté zesílení refázovacích signálů kolem $t_1 = t_3$. Zdroj fenoménu nahlédneme, pokud kombinujeme (333) se statickým rozdělením frekvencí $P(\omega_{eg}) \propto e^{-(\omega_{eg}-\bar{\omega}_{eg})^2/(2\sigma^2)}$ a srovnáme signál $S_I \propto e^{-\sigma^2(t_1-t_3)^2/2} e^{-i\omega_{eg}(t_1-t_3)} e^{-\Gamma(t_1+t_3)}$ oproti $S_{II} \propto e^{-\sigma^2(t_1+t_3)^2/2} e^{-i\omega_{eg}(t_1+t_3)} e^{-\Gamma(t_1+t_3)}$.

velikosti vzorků a vlnové délce budícího pole se buď manipuluje s fázemi pulsů (phase cycling) v 2D-NMR [91], v optické oblasti zejména v jednomolekulových experimentech. Nebo využívá přirozené proměny fáze budících vln napříč vzorkem, vytvářející různou směrovou charakteristiku obou signálů - tzv. sfázování (phase matching) vhodné pro 2D-IR, 2D-vis spektroskopii makroskopických vzorků [88, 92].

Nyní již probereme, jak se relaxační teorie popasují s fluktuacemi přenosové frekvence $\omega_{eg}(t)$. Pro přehlednost přepíšeme (331) do Schrödingerova obrazu

$$R_{XYZ}(t_3, t_2, t_1) = \text{Tr } \check{D}_+ \check{\mathcal{U}}(t_3) \check{D}_X \check{\mathcal{U}}(t_2) \check{D}_Y \check{\mathcal{U}}(t_1) \check{D}_Z \hat{\rho}_{\text{eq}} \quad (332)$$

a položíme opět $D = 1$.

Maticové prvky evolučního superoperátoru $\check{\mathcal{U}}$ v intervalech t_1, t_2, t_3 mezi pulzy zjistíme nejříve pro řídicí rovnice. Metody, jak vyčíslit paměťové funkce řídicích rovnic přes hrany intervalů pro pomalé lázně, jsou dosti nepraktické [93], proto se nelineární funkce odezvy počítají z řídicích rovnic pouze v markovské limitě rychlých fluktuací $Z_{eg,eg}(t) = Z_{ge,ge}(t) = \Gamma \delta(t - 0_+)$

$$\frac{d\rho_{eg}}{dt} = (-i\omega_{eg} - \Gamma) \rho_{eg}, \quad \frac{d\rho_{ge}}{dt} = (i\omega_{eg} - \Gamma) \rho_{ge}, \quad \frac{d\rho_{ee}}{dt} = \frac{d\rho_{gg}}{dt} = 0.$$

Oba signály

$$\begin{aligned} S_I(t_3, t_2, t_1) &= 2(i/\hbar)^3 e^{(-i\omega_{eg}-\Gamma)t_3} e^{(i\omega_{eg}-\Gamma)t_1}, \\ S_{II}(t_3, t_2, t_1) &= 2(i/\hbar)^3 e^{(-i\omega_{eg}-\Gamma)t_3} e^{(-i\omega_{eg}-\Gamma)t_1} \end{aligned} \quad (333)$$

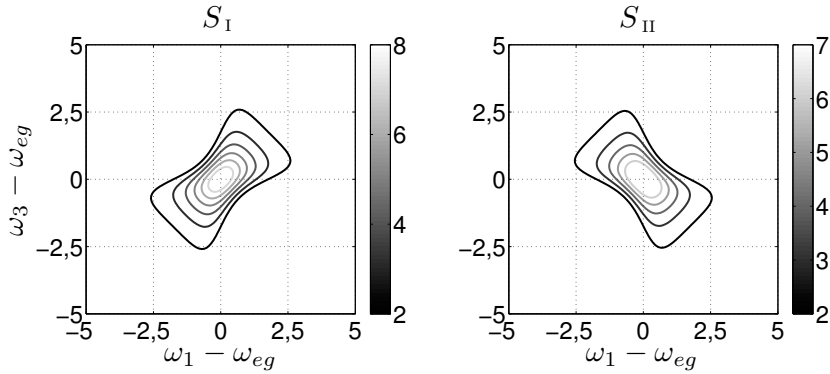
rotují v koherečních intervalech t_1 a t_3 , zatímco v populačním intervalu t_2 nikoliv, definujeme tedy smíšený obraz

$$S(\omega_3, t_2, \omega_1) \equiv \int_0^\infty \int_0^\infty S(t_3, t_2, t_1) e^{i\omega_1 t_1} e^{i\omega_3 t_3} dt_1 dt_3$$

do kterého oba signály převedeme

$$\begin{aligned} S_I(\omega_3, t_2, \omega_1) &= 2(i/\hbar)^3 \frac{1}{\Gamma - i(\omega_3 - \omega_{eg})} \frac{1}{\Gamma - i(\omega_1 + \omega_{eg})} \\ S_{II}(\omega_3, t_2, \omega_1) &= 2(i/\hbar)^3 \frac{1}{\Gamma - i(\omega_3 - \omega_{eg})} \frac{1}{\Gamma - i(\omega_1 - \omega_{eg})} \end{aligned}$$

a zakreslíme jako dvoudimenzionální korelační diagram v proměnných (ω_1, ω_3) při fixované délce populačního intervalu t_2 .



Obrázek 5: 2D signál $-\text{Im } S_I(\omega_3, t_2, -\omega_1)$ a $-\text{Im } S_{II}(\omega_3, t_2, \omega_1)$ dvouhladinové molekuly s rychlou modulací přenosové frekvence, $\Gamma = 1$.

Na obrázku 5 jsme vykreslili⁵² kontury imaginární část spektra obou signálů, které odpovídají

$$\begin{aligned} -\text{Im } S_I(\omega_3, -\omega_1) &= \frac{2}{\hbar^3} \frac{\Gamma^2 - (\omega_3 - \omega_{eg})(\omega_1 - \omega_{eg})}{[\Gamma^2 + (\omega_1 - \omega_{eg})^2][\Gamma^2 + (\omega_3 - \omega_{eg})^2]} \\ -\text{Im } S_{II}(\omega_3, \omega_1) &= \frac{2}{\hbar^3} \frac{\Gamma^2 + (\omega_3 - \omega_{eg})(\omega_1 - \omega_{eg})}{[\Gamma^2 + (\omega_1 - \omega_{eg})^2][\Gamma^2 + (\omega_3 - \omega_{eg})^2]}. \end{aligned} \quad (334)$$

Úhrnem: Zkoumaný signál se nemění s t_2 , a proto se o dvouhladinové molekule s rychlou lázní z kubické odezvy mnoho nového nedozvíme.

Pomalou lázeň nezbyvá než popsat sto hasticou dynamikou $\omega_{eg}(t)$ podle kapitoly 10. Mezi pulzy se Greenova funkce stochastické Liouvillovovy rovnice (273) rozpadá na čtyři matice v prostoru lázně popisující časový vývoj na základní hladině $\mathcal{G}_{gg,gg}$, na excitované hladině $\mathcal{G}_{ee,ee}$ a v koherencích $\mathcal{G}_{eg,eg}$, $\mathcal{G}_{ge,ge}$. Na základní a excitované hladině je $[\hat{H}]_{gg,gg} = 0$, evoluce je tedy zachycena Greenovou funkcí kinetické rovnice pro stochastickou proměnnou ξ

$$\mathcal{G}_{gg,gg}(t) = \mathcal{G}_{ee,ee}(t) = \theta(t) \exp[\mathcal{L}t].$$

Příklady dichotomické (274) a gaussovské (276) stochastické dynamiky byly již rozebrány v oddíle 10.2.

⁵² Osu frekvence ω_1 u signálu S_I vykresluje retrográdně, aby oba grafy vykazovaly píky kolem stejné kombinace frekvencí $(\omega_{eg}, \omega_{eg})$. Můžeme si také všimnout, že součet imaginárních částí obou signálů (334) pak dává jednoduchý součin lineárních spekter v obou osách. Výsledné hvězdicovité kontury jsou symptomatické pro rychlé fluktuační a slouží k praktické kontrole, že fluktuační jsou opravdu rychlé.