

# 1 Stochastická kvantová dynamika, molekulární dynamika a ab initio metody v modelování nelineárních spekter

Reálné systémy v kondenzované fázi jsou příliš složité pro úplný kvantově mechanický výpočet. Rozdělujeme proto jejich souřadnice na systém (molekulu, či její část, kterou spektroskopujeme) a lázeň (ostatní stupně volnosti).

Řídící rovnice:

Zachovávají principálně kvantový charakter souřadnic lázně ale:

- Jejich dynamika je jen modelová (nejčastěji harmonické oscilátory),
- Nepopisují časovou škálu (rychlá limita)
- Chybí vazba k mikroskopické dynamice.

Jiná cesta:

Z vnějších stupňů volnosti uděláme klasické souřadnice (jen parametry pro kvantově chemický výpočet)

$$\hat{H}(\hat{P}_i, \hat{Q}_i; \{\hat{P}, \hat{Q}\}) \rightarrow \hat{H}(\hat{P}_i, \hat{Q}_i, \{p, q\})$$

Literatura:

- P. Hamm, M. Zanni, *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy*, (Cambridge, 2011), kap. 7,8,10.  
F. Šanda, *Nerovnovážná statistická fyzika*, (Matfyzpress, 2011), kapitola 10.  
Y. Tanimura, J. Phys. Soc. Jpn. 75 (2006) 082001 .  
T. I. C. Jansen, J. Knoester, Acc. Chem. Res. 42 (2009) 1405.

Komentáře či dotazy směřujte na adresu: sanda@karlov.mff.cuni.cz

## 1.1 QM/MD simulace

- Vnější stupně volnosti: Molekulární dynamika.  
Newtonovská dynamika s modelovými, empirickými aj. mezimolekulovými potenciály.
- Molekulové stupně volnosti: Kvantová chemie.  
Kvantová chemie při parametrickém fixování některých souřadnic  $\{p, q\}$ .

Příklad (historický): Born-Oppenheimerova aproximace

Fixujeme jádra molekuly a započítáme pouze kinetickou energii elektronů

$$\hat{H}_{\{p,q\}} = \frac{\hat{P}_i^2}{2m} + \sum_{ij} V_{e-e}(\hat{Q}_i - \hat{Q}_j) + V_{eq}(\hat{Q}_i; \{q\})$$

Jindy fixujeme jen část molekuly a kvantově počítáme např. její vibrace.

Schéma výpočtu

Molekulární dynamika	→	Kvantová chemie	→	Kvantová dynamika
získáme soubor trajektorií $\{p, q\}(t)$		V každém čase konstrukce Hamiltoniánu $\hat{H}_{\{p,q\}}(\hat{P}_i, \hat{Q}_i)$		pro každou trajektorii $\{p, q\}(t)$ řešíme Schrodingerovu rovnici $d\psi/dt = \hat{H}_{\{p,q\}(t)}\psi$

Poznámky k jednotlivým krokům:

- Molekulární dynamika: viz kurzy MD

- Kvantová chemie

Konstrukce Hamiltoniánu ve všech konfiguracích je nepraktická  
Zavádíme mapy: Na jisté nepřiliš jemné mříži  $\{p_n, q_n\}$  spočteme  $H_{\{p_n, q_n\}}$  a dodáme aproximační schéma k dopočtení  $H_{\{p,q\}}$  libovolné konfigurace mimo mřížové body.

- Kvantová dynamika (v Hilbertově prostoru!)

Každá trajektorie  $\{p, q\}(t)$  definuje časově závislý  $\hat{H}(t) \equiv H_{\{p, q\}}(t)$ .  
 Přímá integrace Schrödingerovy rovnice se provede v adiabatické bázi  $|\varphi_j(t)\rangle$ , kterou je třeba zjistit v každém bodě

$$\hat{H}(t)|\varphi_j(t)\rangle = \varepsilon_j(t)|\varphi_j(t)\rangle.$$

Evoluční operátor odhadneme diskretizací na segmenty  $\Delta t \equiv t/N$

$$\hat{\mathcal{U}}_{\{p, q\}}(t) \equiv \mathcal{T} \exp \left[ \frac{-i}{\hbar} \int_0^t d\tau \hat{H}(\tau) \right] \approx \mathcal{T} \prod_{n=1}^N \exp \left[ \frac{-i}{\hbar} \hat{H}(t_n) \Delta t \right],$$

kde  $t_n = n\Delta t$ .

Maticově je  $\mathcal{U}_{jk} \equiv \langle \varphi_j(t) | \hat{\mathcal{U}} | \varphi_k(0) \rangle$  reprezentována součinem

$$\mathcal{U}_{\{p, q\}}(t) \approx \mathcal{T} \prod_{n=1}^N A_n S_n$$

adiabatických propagátorů

$$(A_n)_{jj'} = \exp[-i\varepsilon_j(t_n)\Delta t/\hbar] \delta_{jj'}$$

a matic reprezentujících překryvy adiabatických stavů

$$(S_n)_{jj'} = \langle \varphi_j(t_n) | \varphi_{j'}(t_{n-1}) \rangle.$$

Na závěr výpočtu zjistíme polarizaci.

**Phase matching skrze phase cycling.**

## 1.2 Stochastická kvantová dynamika

Zachytíme efekt lázně stochastickou funkcí  $\xi(t)$  modulující maticové elementy Hamiltoniánu

$$\hat{H} = \hat{H}_{\xi(t)}. \quad (1)$$

Vztah mezi MD a stochastickou dynamikou

Molekulární dynamika	→	Stochastická dynamika
deterministická dynamika trajektorií $\{p, q\}(t)$	silně kontrahující zobrazení : ke každé hodnotě H mnoho konfigurací $\{p, q\}$	časová změna Hamiltoniánu je náhodný skok v Hilbertově prostoru popsaný jen statistickými vlastnostmi

Modelové (fenomenologické) stochastické dynamiky

- Gaussovské procesy

Motivace: Centrální limitní věta: „ Je li výsledný stochastický proces součtem mnoha nezávislých procesů, je Gaussovým procesem. K jeho specifikaci stačí zadat korelační funkci  $\langle \xi(t)\xi(0) \rangle$ “

- Skokové procesy

Motivace: Strukturální změny na molekule: Konformační přesmyky. Vznik/disociace vodíkových můstků.

Markovké procesy: Budoucí rozdělení  $\xi$  lze určit z rozdělení v libovolném čase (tj. žádná paměť). Definovány řídicí rovnicí pro hustoty

$$\frac{dW(\xi)}{dt} = \sum_{\xi'} \mathcal{L}_{\xi\xi'} W(\xi').$$

Příklady

- Ornstein-Uhlenbeckův proces

Jediný zároveň markovský a Gaussov proces.

$$\frac{dW(\xi)}{dt} = \left[ \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{m\Omega^2 \xi}{kT} \right] W(\xi)$$

- Telegrafní proces

Dvoustavový  $\xi = u, d$  markovský skokový proces.

$$\begin{aligned} \frac{dW_u}{dt} &= -\Lambda_d W_u + \Lambda_u W_d \\ \frac{dW_d}{dt} &= \Lambda_d W_u - \Lambda_u W_d \end{aligned}$$

$\Lambda_d, \Lambda_u$  jsou rychlostní konstanty.

Modelování:

(a) Vygenerování stochastických trajektorií (Gillespie algoritmus). Dále postup stejný jako v MD/QC simulaci, fáze 3.

(b) Stochastická Liouvilleova rovnice (pro markovké procesy) v kombinovaném prostoru Liouvilleově a lázně

$$\frac{d\hat{\rho}_\xi(t)}{dt} = \frac{-i}{\hbar}[H_\xi; \hat{\rho}_\xi(t)] + \sum_{\xi'} \mathcal{L}_{\xi\xi'} \hat{\rho}_{\xi'}(t).$$

Hamiltonián v rozšířeném prostoru není časově závislý.

Příklad: Kubo-Andersonův model

Telegrafní proces mezi frekvencemi elektronické mezery  $\omega_d, \omega_u$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_u}{dt} &= -(\Lambda_d + i\omega_u)\rho_u + \Lambda_u\rho_d \\ \frac{d\rho_d}{dt} &= \Lambda_d\rho_u - (\Lambda_u + i\omega_d)\rho_d \end{aligned} \quad (2)$$

Lineární odezva je dána posčítáním Greenovy funkce pro koherenci  $\mathcal{G}_{eg,eg}(t)$  (tj. řešení (2)) přes počáteční  $|0\rangle$  a finální  $\langle\tilde{0}|$  stavy lázně

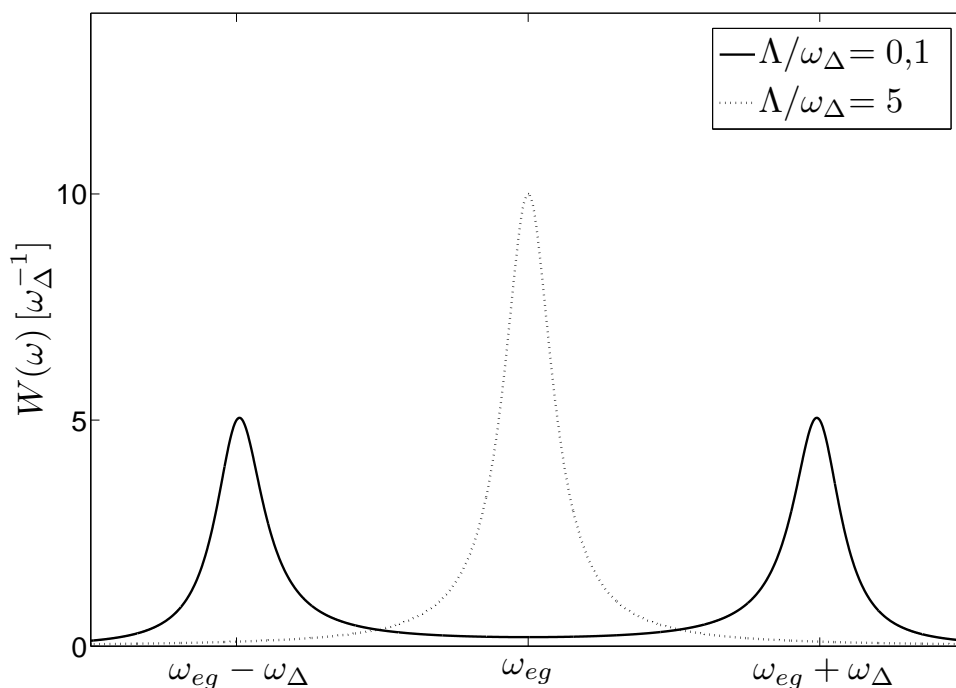
$$R(t) = (i/\hbar)\mu^2\langle\tilde{0}|\mathcal{G}_{eg,eg}(t)|0\rangle$$

Snadno se měří její imaginární část, totiž absorpční spektrum

$$I(\omega) \equiv \text{Im} \int_0^\infty R(t)e^{i\omega t} dt$$

Příklad: Dvoustavová lázeň  $\Lambda_u = \Lambda_d \equiv \Lambda$ ,  $\omega_{u,d} = \omega_{eg} \pm \omega_\Delta$

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \frac{\mu^2}{\hbar} \text{Re} \left\{ (1 \ 1) \tilde{\mathcal{G}}_{eg,eg}(\omega) \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix} \right\} = \\ &= \frac{\mu^2}{\hbar} \text{Re} \left\{ (1 \ 1) \left[ i(\omega - \omega_{eg}) + \begin{pmatrix} -i\omega_\Delta - \Lambda & \Lambda \\ \Lambda & i\omega_\Delta - \Lambda \end{pmatrix} \right]^{-1} \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix} \right\} \\ &= \frac{\mu^2}{\hbar} \frac{2\Lambda\omega_\Delta^2}{[(\omega - \omega_{eg})^2 - \omega_\Delta^2]^2 + 4\Lambda^2(\omega - \omega_{eg})^2} \end{aligned}$$



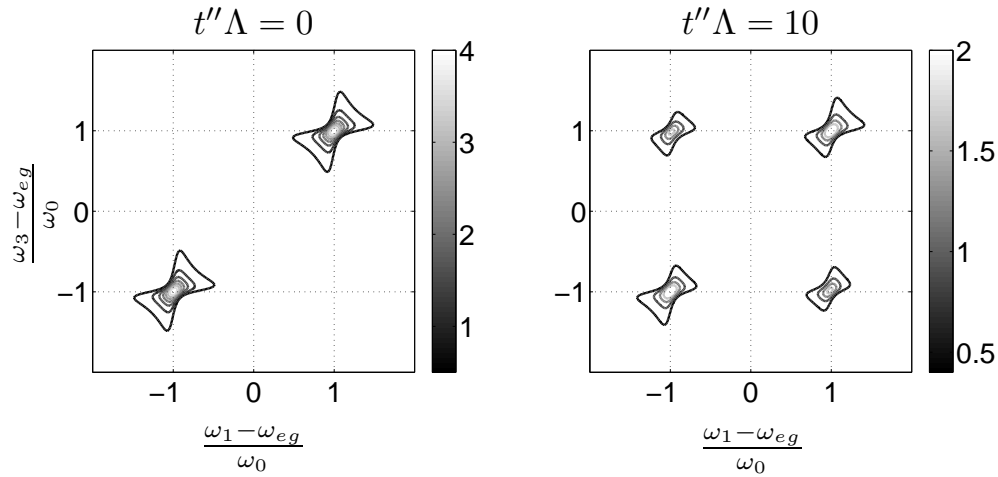
Obrázek 1: Absorpční spektrum dvouhladinové molekuly modulované dvoustavovou lázní. Pomalá  $\Lambda/\omega_\Delta = 0,1$  (plná linka) a rychlá  $\Lambda/\omega_\Delta = 5$  (tečkovaná linie) modulace přenosové frekvence.

Nelineární odezva: Řešením (2) je Greenova funkce koherence  $\mathcal{G}_{eg,eg}(t)$ . Dále  $\mathcal{G}_{ge,ge}(t) = \mathcal{G}_{eg,eg}^*(t)$ . Evoluce na základní a excitované hladině je zachycena Greenovou funkcí

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

Funkce odezvy získáme maticovým součinem Greenových funkcí, počítáním přes počáteční  $|0\rangle$  a finální  $\langle\tilde{0}|$  stavy lázně

$$\begin{aligned} S_I(\omega_3, t'', \omega_1) &= (i/\hbar)^3 \mu^4 \\ &\quad \times \langle\tilde{0}|\tilde{\mathcal{G}}_{eg,eg}(\omega_3)[\mathcal{G}_{ee,ee}(t'') + \mathcal{G}_{gg,gg}(t'')]\tilde{\mathcal{G}}_{ge,ge}(\omega_1)|0\rangle \\ S_{II}(\omega_3, t'', \omega_1) &= (i/\hbar)^3 \mu^4 \\ &\quad \times \langle\tilde{0}|\tilde{\mathcal{G}}_{eg,eg}(\omega_3)[\mathcal{G}_{ee,ee}(t'') + \mathcal{G}_{gg,gg}(t'')]\tilde{\mathcal{G}}_{eg,eg}(\omega_1)|0\rangle. \end{aligned}$$



Obrázek 2: Fotonové echo. 2D signál  $-\text{Im } S_I(\omega_3, t'', -\omega_1)$  dvouhladinové molekuly modulované telegrafním procesem  $\omega_u = \omega_{eg} + \omega_0$  a  $\omega_d = \omega_{eg} - \omega_0$  (Kubo-Andersonův model) Vývoj spektra se zvětšováním prostředního časového intervalu  $\Lambda t'' = 0$  (levý panel)  $\Lambda t'' = 10$  (pravý panel) při pomalé modulaci přenosové frekvence  $\Lambda/\omega_0 = 0.1$ .