

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Cheminės fizikos institutas

Gediminas Ringys

Molekulinių kompleksų daugiafotoninių spektrų modeliavimas

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Teorinės fizikos ir astrofizikos programa

Studentas

Gediminas Ringys

Leista ginti

2021-05-20

Darbo vadovas

Prof. Darius Abramavičius

Instituto direktorius

prof. Vladas Šablinskas

Vilnius 2021

Turinys

Įvadas	4
1 Teorinis įvadas	5
1.1 Elektroninio dipolio artinys	5
1.2 Koherentinė spektroskopija	5
1.2.1 Tiesinė sugerties spektroskopija	6
1.2.2 Netiesinė spektroskopija	7
1.2.3 Feinmano diagramos	8
1.2.4 Dvimatė spektroskopija	9
1.3 Daugiafotoninių signalų spektroskopija	10
1.4 Kvantinė informacija	11
1.4.1 Kvantinės informacijos pagrindai	11
1.4.2 Kvantiniai raktai	13
1.4.3 Kvantinės grandinės ir kontroliuojami raktai	14
1.4.4 Kvantinio kompiuterio realizavimas	15
2 Darbo metodika	16
2.1 Kvantmechaninis keturių molekulių komplekso aprašymas	16
2.1.1 Molekulių sistemos hamiltoniano matrica	17
2.1.2 Vienos sužadintos būsenos matrica	17
2.1.3 Dviejų sužadintų būsenų matrica	18
2.1.4 Trijų sužadintų būsenų matrica	18
2.1.5 Elektroninio dipolio matrica	19
2.2 Molekulių komplekso atsako funkcijos	19
2.2.1 Dvigubų eksitoninių sužadinimų atsako funkcijos	19
2.2.2 Trigubų eksitoninių sužadinimų atsako funkcijos	20
2.2.3 Keturgubų eksitoninių sužadinimų atsako funkcijos	20
2.2.4 Keturių sukinių sistema	21
2.3 Orientacinis vidurkis	21
3 Rezultatai	22
3.1 Homogeninė sistema	22
3.1.1 Sugerties spektrai	22
3.1.2 Dvigubų eksitoninių sužadinimų koreliacinis spektras	23
3.1.3 Trigubų eksitoninių sužadinimų koreliacinis spektras	23
3.1.4 Keturgubų eksitoninių sužadinimų koreliacinis spektras	24
3.2 Nehomogeninė sistema	24
3.2.1 Nehomogeniniai Sugerties spektrai	25
3.2.2 Nehomogeninis dvigubų eksitoninių sužadinimų koreliacinis spektras	25
3.2.3 Nehomogeninis trigubų eksitoninių sužadinimų koreliacinis spektras	26

3.2.4	Nehomogeninis keturgubų eksitoninių sužadinių koreliacinis spektras . . .	26
3.3	Koherentiškumo trukmių palyginimas	28
	Išvados	29
	Literatūra	30

Įvadas

Kvantinė mechanika kaip ir kitos fizikos teorijos, aprašančios fizikinius reiškinius, susiduria su dviem problemomis: naujų įdėjų atradimu, kurios paaiškina fizikinius reiškinius, ir reiškinio apskaičiavimo sudėtingumu. Dar 1982 metais Ričardas Feinmanas pastebėjo, kad kvantinėms sistemoms simuliuoti labiau būtų tinkamas kvantinis kompiuteris [1]. Paskutiniaisiais dešimtmečiais ši sritis susilaukė daug dėmesio ir vykdoma daug tyrimų, tačiau tai daug iššūkių inžinerijoje reikalaujantis procesas. Kvantinis valdymas buvo realizuotas atomo sukinių ansambliams, Bozės-Einšteino kondensatui, o taip pat kvantinėje optikoje ir kitose srityse. Susiformavo nauja disciplina - kvantinio valdymo teorija, kuri bando pritaikyti sistemų valdymo metodus kvantinėms sistemoms [2]. Pagrindinis kvantinės informacijos vienetas yra kubitas - kvantinė (koherentinė) dviejų būsenų sistema. Kvantinių kompiuterių kūrimo iškyla daug problemų bandant sukurti ir efektyviai valdyti daugelio kubitų sistemas [3] [4]. Viena iš esminių problemų - dekoherencija. Tai yra visos sistemos banginės funkcijos fazės informacijos praradimas dėl sąveikos su išorine aplinka. Šią problemą galima apvėiti naudojant pvz. atomų sukinius kaip kvantines sistemas. Jų valdymas atliekamas branduolinio magnetinio rezonanso (BMR) eksperimente. Tačiau, tada iškyla kita - pradinės būsenos paruošimo - problema, nes netgi 77 K temperatūroje visi branduolių sukiniai dėl aplinkos yra atsitiktiniai. Vietoj sukinių naudojant elektroninius atomų arba molekulių sužadinius pradinės būsenos paruošimo uždavinys yra neaktualus, bet tada dekoherencija yra esminis kliuvinys.

Šiame darbe buvo pasirinkta modelinė sistema - vandenyje tirpaus chlorofilus rišančio baltymo (VTCB) kaip kubitų sistemos modelis [5] [6]. Tokios sistemos atskirų molekulių sužaditimai atitinka kvantinės informatikos kubitus. Molekulių sužaditimams valdyti buvo pasirinktas daugkartinio sužadavimo lazerių spinduliuote metodas, kurio pagalba būtų galima perjunginėti molekulinės sistemos, kaip kubitų sistemos, būseną [7].

Šio darbo tikslas yra skaitmeniškai sumodeliuoti daugiafotoninius koreliacinius spektrus modelinės sistemos - VTCB. Gavus spektrus nustatyti molekulių komplekso sužadintų būsenų (eksi-tonų), kurie šiame darbe prilyginti kubitams, koherentiškumo trukmes. Įvertinus koherentiškumo trukmes, įvertinti fizikinę realizaciją šios sistemos.

1 Teorinis įvadas

1.1 Elektroninio dipolio artinys

Elektromagnetinio lauko ir molekulinės sistemos sąveika apibrėžiama elektrodinamikoje kaip osciliuojančio elektromagnetinio lauko, kuris rezonantiškai sąveikauja su dalelėmis molekulinėje sistemoje, turinčiomis krūvį [8]. Kvantmechaniškai elektromagnetinis laukas susieja dalelių, turinčių krūvį, kvantines būsenas. Elektromagnetinio lauko ir molekulinės sistemos sąveikos hamiltonianas užrašomas tokiu pavidalu:

$$H = H_M + H_E + H_{ME}, \quad (1)$$

čia H_M - molekulinės sistemos hamiltonianas, H_E - elektromagnetinio lauko hamiltonianas, H_{ME} - molekulinės sistemos ir elektromagnetinio lauko sąveikos hamiltonianas. Molekulinės sistemos hamiltonianas gali priklausyti nuo laiko, tačiau nuo laiko priklausantis dydis, kuris mus domina - elektromagnetinis laukas ir jo sąveika su molekuline sistema. Darbe nagrinėjamą sistemą, užrašoma (1) formule, bus tiriama pusiau klasiškai - molekulinę sistemą laikysime kvantine sistema, o elektromagnetinį lauką - klasikiniu lauku. Mes tariame, kad elektromagnetinio lauko poveikis molekulinei sistemai yra nuo laiko priklausantis potencialas, o molekulinė sistema neturi įtakos elektromagnetiniam laukui. Mums reikalinga tiktais elektromagnetinio lauko įtaka molekulinei sistemai, todėl mes galime atmesti H_E narį, tada hamiltonianas užrašomas

$$H \approx H_M + H_{ME} = H_0 + V(t), \quad (2)$$

čia H_M atitinka H_0 , o H_{ME} atitinka $V(t)$.

Naudojantis elektroninio dipolio artiniu sąveikos potencialas užrašomas

$$V(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}, \quad (3)$$

čia $\vec{\mu}$ yra dipolio operatorius, \vec{E} - išorinis elektromagnetinis laukas, veikiantis molekulinę sistemą.

1.2 Koherentinė spektroskopija

Koherentinė netiesinė spektroskopija matematiškai aprašoma skaičiuojant elektromagnetinio lauko indukuotą medžiagos poliarizuotumą [9]. Išoriniai elektromagnetiniai laukai, veikiantis molekulinę sistemą, sukuria makroskopinį koherentiškai osciliuojantį surištų krūvių persiskirstymą. Molekulinės sistemos dinaminis poliarizuotumas yra išeinančio iš molekulinės sistemos elektromagnetinio lauko šaltinis. Išeinantį elektromagnetinį lauką iš molekulinės sistemos žymime \vec{E}_{sig} , čia *sig* santrupa reiškia signalą, kurį matuojame eksperimente. Pasinaudoję elektroninio dipolio artiniu ir išsprendę Maksvelo lygtis, gauname, kad poliarizuotumo sprendiniai aprašomi taip

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = P(t) \exp\left(i\vec{k}_{sig} \cdot \vec{r} - i\omega_{sig}t\right) + k.j., \quad (4)$$

čia \vec{k}_{sig} žymi elektromagnetinio lauko bangos, išeinančios iš sistemos, vektorių, ω_{sig} - išeinančio iš molekulinės sistemos elektromagnetinio lauko dažnį. Poliarizuotumo sukeltas ir išeinantis elektromagnetinio lauko bangos vektorius ir dažnis priklauso nuo išorinių elektromagnetinių lauko bangų vektorių \vec{k}_n ir dažnių ω_n

$$\vec{k}_{sig} = \sum_n \pm \vec{k}_n, \quad (5)$$

$$\omega_{sig} = \sum_n \pm \omega_n. \quad (6)$$

Lygybės (5) ir (6) užtikrina momento ir energijos tvermės dėsnius. Osciliuojantis krūviai išspinduliuoja koherentinį elektromagnetinį lauką \vec{E}_{sig} , kuris atitinka vektoriaus \vec{k}_{sig} kryptį. Išeinantis elektromagnetinis laukas-signalas užrašomas lygybe

$$\vec{E}_{sig}(\vec{r}, t) = E_{sig}(\vec{r}, t) \exp\left(i\vec{k}_{sig} \cdot \vec{r} - i\omega_{sig}t\right) + k.j. \quad (7)$$

Mes gauname poliarizuotumą, apskaičiavę kvantmechaninį dipolio operatoriaus vidurkį

$$\vec{P}(t) \Rightarrow \langle \mu(t) \rangle \quad (8)$$

1.2.1 Tiesinė sugerties spektroskopija

Sugertis yra pavyzdys paprasčiausios koherentinės spektroskopijos. Pusiau klasikinėje teorijoje, išorinio elektromagnetinio lauko indukuotas poliarizuotumas išspinduliuoja elektromagnetinį lauką. Tiesinės sugerties atveju, sistemos poliarizuotumas yra tiesiai proporcingas krentančios spinduliuotės amplitudei. Informaciją apie molekulinės sistemos sąveikos su įeinančių elektromagnetiniu lauku ir indukuoto poliarizuotumo sukeltų išeinančių elektriniu lauku aprašoma tiesinio atsako funkcija $R(\tau)$, čia τ laiko skirtumas tarp sužadavimo ir išspinduliuavimo įvykių. Matematiškai šie sąryšiai užrašomi sąsūkos formoje

$$\vec{P}(t) = \int_0^\infty d\tau R(\tau) \vec{E}(t - \tau), \quad (9)$$

čia $R(\tau)$ yra tiesinė atsako funkcija, $\vec{E}(t - \tau)$ - išorinis elektrinis laukas, $\vec{P}(t)$ - poliarizuotumas. Mes galime suskaičiuoti poliarizuotumą taip

$$\vec{P}(t) = \text{Tr} \left(\vec{\mu}_{sav}(t) \rho_{sav}^{(1)}(t) \right), \quad (10)$$

čia Tr žymi matricos pėdsaką, $\mu_{sav}(t)$ - elektroninio dipolio operatorių sąveikos atvaizdavime, $\rho_{sav}^{(1)}(t)$ pirmos eilės tankio matricos skleidinys sąveikos atvaizdavime [10]. Tankio matricos pirmos eilės skleidinį užrašome taip

$$\rho_{sav}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 \left[\vec{\mu}_{sav}(t_1), \rho_{pb} \right], \quad (11)$$

čia ρ_{pb} - tankio matrica pusiausvyros būsenoje. Tada atsako funkcija užrašoma tokiu pavidalu:

$$R(\tau) = \frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \text{Tr} \left(\left[\vec{\mu}_{sqv}(\tau), \vec{\mu}_{sqv}(0) \right] \rho_{pb} \right), \quad (12)$$

čia $\theta(\tau)$ Heavisaido funkcija, užtikrinanti įvykių priežastingumą. Taigi tiesinė atsako funkcija yra suma dviejų koreliacinių funkcijų:

$$R(\tau) = \frac{i}{\hbar} \theta(\tau) (C(\tau) - C^*(\tau)), \quad (13)$$

$$C(\tau) = \text{Tr} \left(\vec{\mu}_{sqv}(\tau) \vec{\mu}_{sqv}(0) \rho_{pb} \right). \quad (14)$$

Sugerties spektrą gauname atlikę Furjė transformaciją tiesinės atsako funkcijos iš laiko srities į dažnių sritį.

1.2.2 Netiesinė spektroskopija

Mes užrašysime netiesinį poliarizuotumą pasinaudoję skleidiniu, kuriame laipsnių reikšmės (15) formulėje žymi įeinančių elektromagnetinių laukų kiekį. Taigi $P^{(1)}$ narys žymi koherentinę tiesinę spektroskopiją, nes priklauso nuo vieno įeinančio elektromagnetinio lauko. Aukštesni nariai (15) lygybėje žymi netiesines poliarizuojamumo pataisas, kai turime daugiau negu vieną elektromagnetinį lauką sąveikaujanti su molekuline sistema.

$$\vec{P}(t) = P^{(0)} + P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots \quad (15)$$

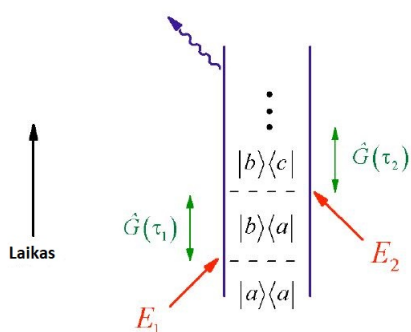
Taigi $P^{(2)}$ ir aukštesnės eilės nariai yra netiesiniai. Mes apskaičiuojame \vec{P} kvantmechaninį vidurkį

$$\vec{P}(t) = \text{Tr} \left(\vec{\mu}_{sqv} \rho_{sqv}^{(0)} \right) + \text{Tr} \left(\vec{\mu}_{sqv} \rho_{sqv}^{(1)} \right) + \text{Tr} \left(\vec{\mu}_{sqv} \rho_{sqv}^{(2)} \right) + \text{Tr} \left(\vec{\mu}_{sqv} \rho_{sqv}^{(3)} \right) \dots \quad (16)$$

Taigi n – tos eilės netiesiniam signalui, išeinančiam iš molekulinės sistemos, mes turime n sąveikų su įeinančiais elektromagnetiniais laukais, kurie sužadina išeinatį iš molekulinės sistemos signalą. Jei įskaičiuosime išeinantį signalą, tada turime $n+1$ lauką ($n+1$ elektromagnetinio lauko ir molekulinės sistemos sąveiką). N – tos eilės spektroskopija yra dar vadinama $n+1$ bangų maišymusi. Taigi kaip ir sugerties spektroskopijos atveju galime užrašyti n – tos eilės poliarizuotumą (17) formule ir n – tos eilės atsako funkciją (18) formule:

$$P^{(n)}(t) = \int_0^\infty d\tau_n \dots \int_0^\infty d\tau_1 R^{(n)}(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n) \vec{E}_1(t - \tau_n - \dots - \tau_1) \dots \vec{E}_n(t - \tau_n), \quad (17)$$

$$R^{(n)}(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n) = \left(\frac{i}{\hbar} \right)^n \theta(\tau_1) \theta(\tau_2) \dots \theta(\tau_n) \times \text{Tr} \left\{ \left[\dots \left[\vec{\mu}_{sqv}(\tau_n + \tau_{n-1} + \dots + \tau_1), \vec{\mu}_{sqv}(\tau_{n-1} + \dots + \tau_1) \right], \dots \right] \vec{\mu}_{sqv}(0) \right] \rho_{pb} \right\}. \quad (18)$$



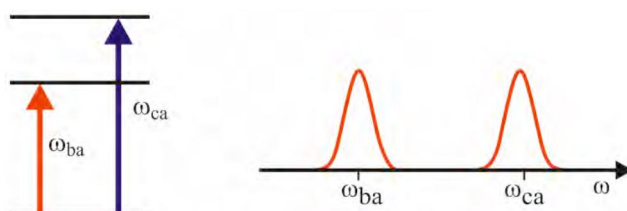
1 pav. Feinmano diagramos pavyzdys. Paveikslėlis paimtas iš [9].

1.2.3 Feinmano diagramos

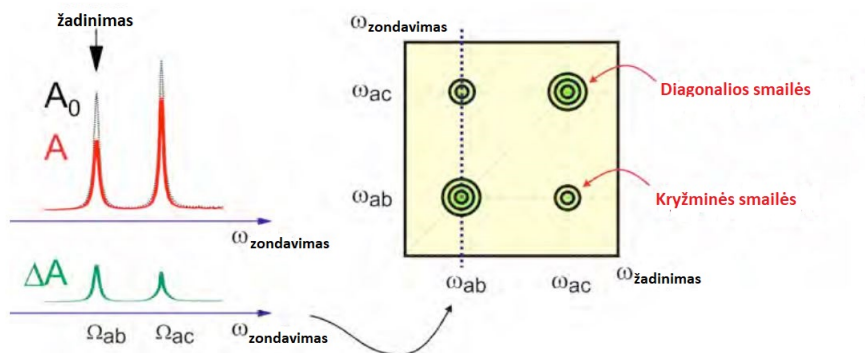
Praktiškai antros ir aukštesnės eilės atsako funkcijos atskleidžia mažai įžvalgų apie molekulių struktūros ir dinamikos įtaką netiesiniam signalui [9]. Iš (18) formulės matome, kad vienas į kitą įeinantis komutatoriai su dipolio operatoriais ir šių narių sąveika su tankio matrica - sunkiai suprantama. Kadangi didėjant sąveikų skaičiui tarp molekulinės sistemos ir išorinių elektrinių laukų, tai tap pat didėja komutatorių įeinančių į (18) formulę skaičius. Taigi, kai atliekame eksperimentus su sistema, turinčią daug kvantinių būsenų, tai skirtingi atsako funkcijos nariai gali duoti aibę skirtingų netiesinių signalų, kurie gali kisti ne tik mikroskopiškai, t.y. molekulinės sistemos hamiltoniano evoliucija, bet taip pat duoti skirtingus dažnius ir bangos vektorius išeinančio elektrinio lauko.

Trikdžių teorija išreikšta diagramomis yra supaprastintas būdas sekti įnašus į tam tikrą netiesinį signalą, kai žinomas tam tikras sistemos hamiltonianas. Šiame metode naudojamos paprastos diagramos aprašo tankio matricos evoliuciją molekulinės sistemos hamiltonianui. Žiūrint iš praktinės pusės šios diagramos leidžia interpretuoti mikroskopines priežastis išeinančio signalo, kuris turi tam tikrą dažnį ir bangos vektorius, kurių mes matuojame, kai turime duomenis tiriamos kvantinės sistemos ir duomenis įeinančių elektrinių laukų, kurie sąveikauja su šia sistema. Feinmano diagramos taip pat yra lengviausias būdas sekti koherencijas skirtingais laiko intervalais. Feinmano diagrama pavaizduotą 1 pav.

1. Kairėje esanti linija reprezentuoja ket vektorių tankio matricos ρ , o dešinė - bra vektorių.
2. Laiko kryptis yra nukreipta į viršų.
3. Rodyklės įeinančios ir išeinančios į diagramą tiek iš kairės, tiek iš dešinės pusės, žymi išorinių elektrinių laukų sąveiką su molekuline sistema. Įeinanti rodyklė žymi fotono sugertį, o išeinanti rodyklė fotono emisiją. Kairėje pusėje vingiuota rodyklė žymi poliarizuotumo indukuotą išeinantį signalą.
4. Sistema laisvai evoliucionuoja laiko tarpais tarp skirtingų išorinio elektrinio lauko ir molekulinės sistemos sąveikų. Pirmame paveikslelyje raide $\hat{G}(\tau)$ pažymėtas molekulinės sistemos evoliucijos operatorius.



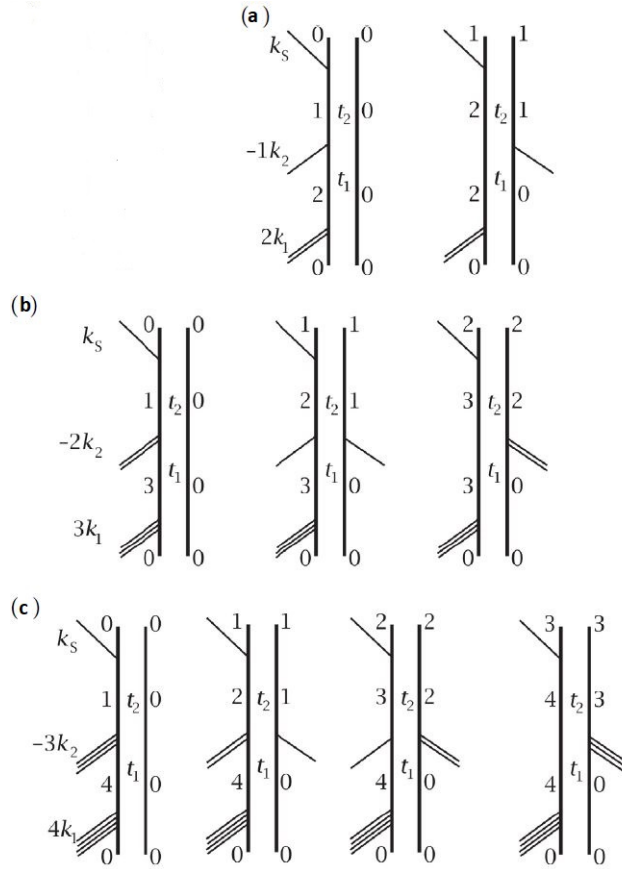
2 pav. Du sužadintimai. Paveikslėlis paimtas iš [9].



3 pav. Dvimatis koreliacinis spektras. Paveikslėlis paimtas iš [9].

1.2.4 Dvimatė spektroskopija

Daugiamačiai Furjė transformacijos metodai pirmiausia buvo išvystyti branduolio magnetinio rezonanso spektroskopijai 1970-1980 metais [11]. Dabar šis metodas transformuoja sparčiųjų lazerių spektroskopiją. Pavyzdžiui, pasinaudojant šiuo metodu mes galime aprašyti koreliacijas tarp dviejų skirtingų spektrinių požymių. Kaip pavyzdį, mes galime paimti sistemą su dviem sužadintomis būsenomis, kuriai sugerties spektras rodo du skirtingus spektrinius požymius esančius prie skirtingų dažnių ω_{ba} ir ω_{ca} (žr. 2 pav.). Tarkime, turime dvigubą rezonancinį (žadavimo-zondavimo) eksperimentą, kuriame mes galime keisti sužadavimo dažnį $\omega_{\text{žad}}$, ir kiekvienam zondavimo dažniui mes matuojame pokyčius sugerties spektre, kuris užduotas kaip funkcija, priklausančią nuo ω_{zon} . Mes galime paklausti: kokius pokyčius mes stebėsime, jei sužadinsime sistemą dažniu ω_{ba} ir zonduosime sistemą kitu dažniu ω_{ca} ? Jei neaptiksime jokių pokyčių sugerties spektre, tai mes galime prieiti išvados, kad mikroskopiškai nėra jokių sąveikų tarp laisvės laipsnių, kurie sužadina molekulinės sistemos šuolius iš pradinės būsenos a į būsenas b ir c. Tačiau jei stebėsime sugerties spektro pokyčius matuojant dažnį ω_{ca} , kai sužadinsime sistemą prie dažnio ω_{ba} , tai tada šios dvi molekulinės sistemos būsenos yra koreliuotos. Jei šiame eksperimente dažnių reikšmėms ω_{zon} , $\omega_{\text{sužad}}$ leisime kisti ir atvaizduosime funkciją, priklausančią nuo šių dviejų kintamųjų, tai gausime dvimatį koreliacinį spektrą (žr. 3 pav.), kuris parodo koreliacijas tarp spektrinių požymių, stebimų sugerties spektre. Diagonaliuos smailės parodo atvejį, kai tas pats osciliatorius gali būti rezonansiškai sužadintas ir zondotas. Nediagonalūs nariai, vadinami kryžminėmis smailėmis, parodo koreliacijas, kai sužadintas vienas požymis ir stebimas pokytis kitame spektriniame požymyje. Kryžminės smailės tam tikrais atvejais parodo dviejų kvantinių būsenų koherencijas.



4 pav. Feinmano diagramos, kai turime du, tris, keturius sužadinius. Paveikslėlis paimtas iš [7].

1.3 Daugiafotoninių signalų spektroskopija

Aprašytame skyrelyje 1.2.4 eksperimente, parinkdami skirtingus uždelsimo laiko intervalus tarp sužadavimo ir zondavimo impulsų, eksperimento matavime gausime molekulinės sistemos indukuotus atsako pokyčius kintančius laike. Mes galime pridėti daugiau lazerio impulsų ir sukonstruoti įvairių spektroskopinių eksperimentų, kurie padėtų tirti įvairius molekulinės sistemos požymius.

Buvo pasiūlytas daugiafotoninių netiesinių spektrinių matavimų metodas, kurio pagalba galima matuoti iki n – tos eilės sužadintų būsenų sąvybes [7]. Gautas dvimatis spektras naudojams potencialiam paviršiui gauti, kuris yra reikalingas, kad būtų galima rekonstruoti tam tikros molekulės potencialinį paviršių.

Aukštesnės eilės netiesiniams spektroskopijos eksperimentams gauti nebūtinai reikia daug lazerio impulsų, kurie sąveikauja su molekuline sistema. Tarkime, mes turime sužadavimo elektrinį lauką. Prieš sąveiką su molekuline sistema, laukas gali būti matematiškai išskaidomas į aibę sužadavimo laukų:

$$E(t) = \sum_r^n E_r(t) = \sum_r^N A_r(t) \exp(ik_r r - i\omega t) + k.j., \quad (19)$$

čia $A_r(t)$ yra lėtai besikeičianti amplitudė r – tosios komponentės, kurios bangos vektorius lygus k_r . Iš tiesų, sandauga elektrinių laukų iš (19) lygties sukuria superpoziciją bangos vektorių, kurių

suma lygi molekulinės sistemos išeinančiam signalui su bangos vektoriumi k_s :

$$k_s = n_1 k_1 + n_2 k_2 + \dots + n_N k_N, \quad (20)$$

čia N yra skaičius įeinančių elektrinių laukų, n_1, \dots, n_N yra sveikieji skaičiai, kuriu reikšmės yra sveikieji skaičiai iš intervalo $-j, -j + 1 \dots j - 1, j$, čia $-j$ netiesiškumo eilė. Be to, mes turime papildomą sąlygą:

$$|n_1| + |n_2| + \dots + |n_N| = j. \quad (21)$$

Patogus naudojimui būtų metodas, kuris naudotų kuo mažesnių skaičių sužadintų impulsų, kad gauti informaciją apie n kvantų energijos lygmenis - toks būdas buvo pasiūlytas [7]. Impulsų sekos procesas vykstantis tarp molekulinės sistemos ir išorinio elektrinio lauko gali būti sukonstruotas naudojantis dviem lazerio impulsais - pirmo lazerio impulso pagalba lipamą aukštesnių energijos lygmenų laiptais, o antro lazerio pagalba - žemesnių energijos lygmenų laiptais. Tarkime, atsako funkcija yra indukuota dviem įeinančiais lazerio impulsais. Pirmas impulsas atitinka bangos vektorius k_1 , o antras impulsas atitinka bangos vektorius k_2 . Tada mes galime užrašyti molekulinėje sistemoje indukuoto poliarizuotumo sukeltą išeinantį elektrinį lauką su bangos vektoriumi, kuris užrašomas taip

$$k_s = n k_1 - (n - 1) k_2, \quad (22)$$

čia n tam tikras sveikasis skaičius. Feinmano diagramos atitinkančios procesus iki keturių sužadintų yra pateiktos (žr. 4 pav.). Šiame eksperimente per pirmą laiko intervalo užvėlinimą t_1 sistemos būseną yra duota kaip koherentinė superpozicija pradinės būsenos ir n -tos sužadintos būsenos, kuri yra pasiekama sugeriant n fotonų. Sekančios $n - 1$ sąveikos tiek iš kairės, tiek iš dešinės, pavaizduotos diagramose (žr. 4 pav.), su antru impulsu po laiko intervalo t_1 , generuoja tarpjuostines energijų koherencijas, kurios yra tarp $|1\rangle\langle 0|$ ir $|n\rangle\langle n - 1|$. Taigi diagramos atvaizduoja informaciją apie $1, 2, \dots, n$ kvantų sužadintų būsenų. Imant signalo amplitudę, kaip vėlinimo trukmių funkciją, turime dviejų kintamųjų funkciją, priklausančią nuo kintamųjų t_1 ir t_2 . Tada atliekame Furjė transformaciją ir gauname dvimatę atsako funkciją priklausančią nuo dviejų dažnių $R(\omega_1, \omega_2)$.

Šis pasiūlytas metodas taip pat gali būti panaudotas kvantinės informacijos tyrimuose.

1.4 Kvantinė informacija

1.4.1 Kvantinės informacijos pagrindai

Informacijos ir skaičiavimo tyrinėjimas turėtų būti susietas su fizikiniais procesais [3]. Fundamentalus skirtumas tarp kvantinės informacijos ir klasikinės informacijos buvo atskleistas Džono Belo darbe [3] [12]. Jis parodė, kad kvantinės mechanikos nuspėjimai negali būti atgaminti lokaliai paslėptų kintamųjų teorijos pagalba. Belas parodė, kad kvantinė informacija gali būti užkoduota nelokaliuose koreliacijose tarp skirtingų fizikinės sistemos dalių.

Kvantinės informacijos vienetas yra kvantinis bitas arba kubitas. Kubitas yra vektorius dvima-

tėje kompleksinėje vektorinėje erdvėje su vidine sandauga (Euklido erdvėje skaliarinė sandauga). Ortonormuota bazė šioje erdvėje laikoma:

$$|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (23)$$

Tada normuotas vektorius gali būti užrašomas taip

$$|\psi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle, \quad |a|^2 + |b|^2 = 1, \quad (24)$$

čia $a, b \in \mathbb{C}$. Informacijos nuskaitymas atitinka matavimą, kuris atvaizduoja $|\psi\rangle$ į bazinius vektorius $|0\rangle, |1\rangle$. Gautas atsakymas nėra deterministinis - tikimybė, kad gauname $|0\rangle$ lygi $|a|^2$, o tikimybė gauti $|1\rangle$ lygi $|b|^2$.

N kubitų kvantinę būseną galime užrašyti kaip vektorių 2^N dimensijų erdvėje. Mes galime pasirinkti tokią ortonormuotą bazę šiai erdvei, kurioje kiekvieno kubito būsenos turi apibrėžtą reikšmę: $|0\rangle$ arba $|1\rangle$. Tai gali būti pažymėta kaip atskirų kubitų būsenų tiesioginė sandauga

$$|x\rangle = |01110010\dots1001\rangle. \quad (25)$$

Apibendrintas normuotas vektorius gali būti išskleistas šiuoje bazėje kaip

$$\sum_{x=0}^{2^N-1} a_x |x\rangle, \quad (26)$$

čia mes sutapatiname bazines funkcijas su dvejetainiu skaičiumi, kurio reikšmės kinta nuo 0 iki $2^N - 1$. Čia a_x 's yra kompleksiniai skaičiai, tenkinantis lygybę $\sum_x |a_x|^2 = 1$. Jei atliekame matavimą visiems N kubitams atvaizduodami į $\{|0\rangle, |1\rangle\}$ bazę, tai tikimybė gauti $|x\rangle$ yra $|a_x|^2$.

Dabar mes galime atlikti kvantinį skaičiavimą. Paimame N kubitų ir paruošiamo juos pradinėje būsenoje: $|0000\dots0\rangle$. Tada atliekame unitarinę transformaciją U su N kubitų. Po šios transformacijos, atliekame matavimą visus kubitus atvaizduodami į $\{|0\rangle, |1\rangle\}$ bazę. Gauti matavimo duomenys yra skaičiavimo atsakymas, kuris yra klasikinė informacija. Kvantiniu kompiuteriu atliktas algoritmas yra tikimybinis, t.y. atlikę matavimą du kart - gautume skirtingus atsakymus, nes kvantinis matavimas yra atsitiktinis procesas. Kvantinis algoritmas generuoja galimų atsakymų tikimybinį pasiskirstymą. Taigi kvantinis kompiuteris nors ir veikia kitais principais negu klasikinis kompiuteris, tačiau kvantinis kompiuteris negali nieko padaryti ko negalėtų klasikinis kompiuteris. Vis dėlto, kiek trunka kubitų simuliacija klasikiniu kompiuteriu? Tarkime, turime 100 kubitų, tada užrašyti tipinę kvantinę būseną prireiktų $2^N = 2^{100} \sim 10^{30}$ kompleksinių skaičių. Nėra jokių numatomų klasikinių kompiuterių, kurie gali tai padaryti. Taigi, tiesa, kad klasikinis kompiuteris gali simuliuoti kvantinį kompiuterį, bet didėjant kubitų skaičiui simuliacija tampa neefektyvi. Tai rodo, kad kvantinis kompiuteris galėtų atlikti tam tikras užduotis, kurių negali atlikti klasikinis kompiuteris.

1.4.2 Kvantiniai raktai

Raktai gali būti įsivaiduojami kaip abstrakcija, kuri reprezentuoja informacijos apdorojimą [13]. Kvantiniame kompiuteryje informacija irgi yra apdorojama naudojant raktus, tačiau šiuo atveju raktai yra unitarinės transformacijos. Kvantiniai operatoriai gali būti užrašomi matricomis. Kvantiniai raktai su n įveinančių ir išveinančių duomenų išreiškiami 2^n eilės matrica. Vienam kubitui mes turime 2^1 eilės matricą, t.y. kvantinis raktas veikiantis vieną kubitą bus 2×2 matmenų unitarinė matrica. Dviejų kubitų raktai tada bus užrašomi 4×4 matrica, nes $2^2 = 4$.

Imant pavyzdį iš klasikinės loginių elementų teorijos, pradėsime nuo paprasčiausių raktų - NOT. Kvantinėje mechanikoje šiuos raktus atitinka X Pauli matrica. Paimkime bazinius vektorius

$$|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (27)$$

ir atlikime transformacijas aprašytas formulėse (28) ir (29), gauname

$$X|0\rangle = U_{NOT}|0\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |1\rangle, \quad (28)$$

$$X|1\rangle = U_{NOT}|1\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |0\rangle. \quad (29)$$

Likusios Pauli matricos irgi yra vieno kubito raktai. Be šių raktų dar turime Hadamardo - H , fazės - S , $\frac{\pi}{8}$ - T , kurių išraiška matriciniu būdu užrašoma:

$$H = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}, \quad T = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{\frac{i\pi}{8}} \end{pmatrix}. \quad (30)$$

Mes galime sukonstruoti daugiau vieno kubito raktų pasinaudodami eksponente. Jei matrica U yra unitarinė ir Ermitinė, tai turime

$$\exp(-i\theta U) = \cos\theta I - i \cdot \sin\theta U, \quad (31)$$

čia I vienitinė matrica. Iš tiesų, mes galime gauti posūkio operatorius apie x, y, z ašis Bloko sferai, įstatę Pauli matricas į (31) formulę, pavyzdžiui:

$$R_z(\gamma) = \begin{pmatrix} e^{-\frac{i\gamma}{2}} & 0 \\ 0 & e^{\frac{i\gamma}{2}} \end{pmatrix}. \quad (32)$$

Galima atkreipti dėmesį, kad šios unitarinės operacijos iš esmės atitinka kvantinės mechanikos evoliucijos arba sąveikos su lauku operatorius, ko pasekoje kvantines operacijas iš principo galima atlikti naudojantis kvantinės optikos metodais.

1.4.3 Kvanitinės grandinės ir kontroliuojami raktai

Mes galime pavaizduoti kvantinių raktų veiksmą nupiešdami grandinių diagramas [13] [4]. Kiekvienas unitarinis operatorius ar raktai pavaizduojami kaip blokas su linijomis (arba “laidais“), kurie parodo įeinančius ir išeinančius duomenis(žr. 5 pav.).

Tarkime, turime kontroliuojamus klasikinius raktus. Mes pridėdame kontroliuojamą bitą C . Jei $C = 0$, tai raktas nieko nedaro, bet jei $C = 1$, tai raktas atlieka specifinį veiksmą su veikiamu bitu. Kontroliuojami kvantiniai raktai veikia panašiu principu, tiktais vietoje bito turime kubitą. Kai mes naudojame dviejų kubitų raktus, tai mes atliekame veiksmą su dviejų kubitų būsenomis, kurias užrašome per tenzorinę sandaugą $|a\rangle \otimes |b\rangle$ arba $|ab\rangle$. Jei mes žinome, kaip operatorius veikia būseną $|ab\rangle$, tai mes galime rasti matricos reprezentaciją, kurią galima gauti naudojantis

$$U \doteq \begin{pmatrix} \langle 00|U|00\rangle & \langle 00|U|01\rangle & \langle 00|U|10\rangle & \langle 00|U|11\rangle \\ \langle 01|U|00\rangle & \langle 01|U|01\rangle & \langle 01|U|10\rangle & \langle 01|U|11\rangle \\ \langle 10|U|00\rangle & \langle 10|U|01\rangle & \langle 10|U|10\rangle & \langle 10|U|11\rangle \\ \langle 11|U|00\rangle & \langle 11|U|01\rangle & \langle 11|U|10\rangle & \langle 11|U|11\rangle \end{pmatrix}. \quad (33)$$

Mes aptarsime dviejų kubitų raktą - $CNOT$. Pirmas kubitas veikia kaip kontrolinis kubitas. $CNOT$ raktas gali būti užrašytas pasinaudojant XOR operacija:

$$|a, b\rangle \mapsto |a, b \otimes a\rangle. \quad (34)$$

Jei pirmas kubitas yra $|0\rangle$, tai antras kubitas nepasikeičia. Jei pirmas kubitas yra $|1\rangle$, tai tada NOT arba Pauli X matrica transformuoja antrą kubitą. Galimos įeinančios būsenos $CNOT$ rakto: $|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle$, tada $CNOT$ raktas transformuoja šias būsenas:

$$\begin{aligned} |00\rangle &\mapsto |00\rangle \\ |01\rangle &\mapsto |01\rangle \\ |10\rangle &\mapsto |11\rangle \\ |11\rangle &\mapsto |10\rangle \end{aligned} \quad (35)$$

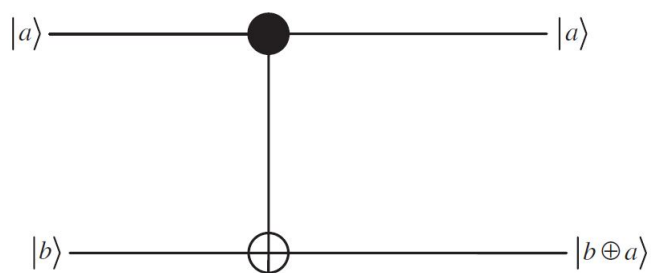
Norėdami užrašyti matricinę reprezentaciją $CNOT$ rakto, tai atliekame atžvilgiu būsenų:

$$|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle. \quad (36)$$

Taigi matricos reprezentacija $CNOT$ rakto yra

$$CN = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (37)$$

Galima įrodyti, kad bet kokia n dimensinė unitarinė matrica Hilberto erdvėje gali būti užrašyta kaip sandauga dviejų lygmenų unitarinių matricių [4]. Taip pat galima parodyti, kad vieno kubito ir $CNOT$ raktai gali būti panaudoti kartu, kad implementuoti bet kokią dviejų lygmenų unitarinę



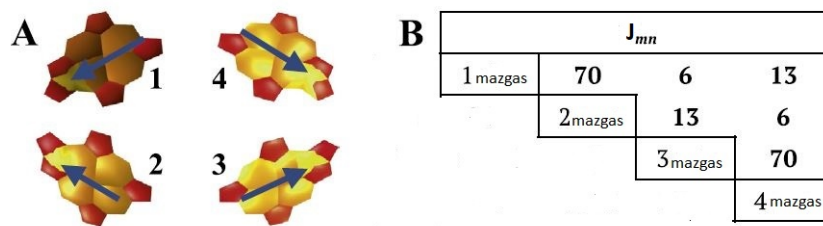
5 pav. CNOT grandinė

operaciją į n kubitų būsenų erdvę. Apjungę šiuos rezultatus gauname, kad vieno kubito ir *CNOT* raktai gali būti panaudoti implementuoti bet kokią unitarinę operaciją su n kubitų, ir todėl šie raktai yra universalūs kvantiniams skaičiavimams.

1.4.4 Kvantinio kompiuterio realizavimas

Norint realizuoti kvantinį kompiuterį neužtenka vien tik duoti kubitams tam tikrą fizikinę realizaciją, kurioje jie išlaiko kvantinės mechanikos požymius. Reikia parinkti tokią sistemą, kurioje jie galėtų kisti tam tikrų parametrų ribose. Be to, mes turime sugebėti paruošti kubitus tam tikroje specifinėse pradinėse būsenose ir atlikti matavimą galutinės sistemos būsenos. Eksperimentinis išūkis kubitų realizacijos yra, kad elementarūs pradiniai reikalavimai dažniausiai įgyvendinami tik dalinai. Paprastas branduolio sukinyš gali būti geras kubitas, nes superpozicija būti orientuotam į ar prieš išorinį magnetinį lauką gali trukti ilgai. Vis dėlto, gali būti sunku pagaminti kvantinį kompiuterį naudojant branduolio sukinius, nes jų sąveika su aplinka yra tokia maža, kad sunku pamatuoti orientaciją vieno branduolio. Iš eksperimentinių bandymų seka bendros išvados - kvantinis kompiuteris turi būti gerai izoliuotas, kad išlaikytų savo kvantines savybes. Bet tuo pačiu metu kubitai turi būti lengvai pasiekiami, kad būtų galima jais manipuluoti ir nuskaityti galutinį skaičiavimų rezultatą. Taigi kvantinio kompiuterio įgyvendinimas turi laviruoti tarp šių dviejų apribojimų. Svarbu ne kaip sukurti kvantinį kompiuterį, bet kokio gerumo gali būti sukurtas kvantinis kompiuteris. Raktinė idėja kvantinio kompiuterio įgyvendinimo yra kvantinis triukšmas arba kitaip dekoherencija. Tai seka iš ilgiausio įmanomo kvantinio kompiuterio skaičiavimo laiko, kuris apytikriai lygus santykiui laiko, per kurį sistemą išlieka kvantmechaniškai koherentinė, su laiku per kurį galima atlikti elementarias unitarines transformacijas, kurios būtų atliktos bent su dviem kubitais. Šie du laikai yra tarpusavyje susiję, nes jie abu yra determinuoti sistemos susietumo su aplinka stiprumu.

Elektroniniai molekulių sužadainimai turi vieną svarbų privalumą lyginant su sukinine atomų posisteme. Kadangi molekulių pigmentų elektroninių šuolių energija yra matomos srities diapazone, molekulių pusiausviroji būsena yra lygi elektroninei pagrindinei būsenai. Taigi, pradinė būsena prieš matavimą yra griežtai apibrėžta, kas yra neįmanoma sukinių pagrindu naudojamiems kubitams. Dviejų kubitų sistemai, kur gali būti realizuota CNOT operacija, būtina tokia sistema, kurioje būtų išskirti bent du elektroniniai šuoliai. Viena iš tokių gamtoje esančių sistemų yra vandenyje tirpus chlorofilus rišantis baltymas. Jis nagrinėjamas sekančiame skyriuje.



6 pav. A) VTCP sudaro keturios molekules. Rodyklės žymi poliarizacijos vektorius. B) Matricoje J_{nm} pateiktos sąveikų energijos tarp molekulių atvirkštiniais centimetrais. Paveikslėlis paimtas iš [5]

2 Darbo metodika

2.1 Kvantmechaninis keturių molekulių komplekso aprašymas

Šiame darbe nagrinėjamas keturių molekulių pigmentinis agregatas - vandenyje tirpus chlorofilus rišantis baltymas (VTCP) (žr. 6 pav.). VTCP suriša keturis chlorofilo a molekules į konkrečią struktūrą [5, 6, 14]. Pigmentų struktūrą sudaro dvi pigmentų poros: pirma ir antra molekulė, trečia ir ketvirta molekulė. Mes turime stiprią sužadinių sąveiką poros viduje ir reliatyviai silpna sąveiką tarp porų (žr. 6 pav.). Taigi, ši sistema iš esmės atitinka keturių kubitų modelį, su sąlyga, kad būtų stebimos keturios atskiros spektrinės smailės.

Sistemos būseną, kai turime tik vieną sužadinių, užrašoma Foko erdvėje

$$|n\rangle = |0, 0, 0, 0 \dots 1 \dots 0\rangle, \quad (38)$$

čia n atitinka n -tojo pigmento sužadintą būseną, o skaičiai 0 ir 1 (38) formulėje žymi atitinkamai tam tikro pigmento pagrindinę ir sužadintą būseną. Sistemos hamiltonianas yra Frenkelio eksitoninis hamiltonianas, kuris aprašo molekulinę sistemą:

$$H_0 = \sum_{n,m} \varepsilon_0 b_n^\dagger b_n + \sum_{n,m} J_{n,m} b_n^\dagger b_m, \quad (39)$$

čia ε_0 yra sistemos lygmens energija, o $J_{n,m}$ žymi rezonansinės kuloninės (eksitoninės) sąveikos tarp lygmenų n ir m (kitap tariant, tarp pigmentų n ir m) stiprį. Frenkelio eksitonai yra kvazidalelės, kurias sudaro elektrono ir skylės surištoji būseną ant to paties pigmento, t. y. elektroninė sužadinta būseną. Ši sistema susideda iš keturių molekulių, todėl molekulinės sistemos hamiltoniano bazė susideda iš šių būsenų, kai turime vieną sužadinių, du sužadinius, tris sužadinius, keturis sužadinius:

$$\begin{aligned} &|0000\rangle, |1000\rangle, |0100\rangle, |0010\rangle, |0001\rangle, |1100\rangle, |1010\rangle, |1001\rangle, \\ &|0101\rangle, |0110\rangle, |0011\rangle, |1110\rangle, |0111\rangle, |1101\rangle, |1011\rangle, |1111\rangle \end{aligned} \quad (40)$$

2.1.1 Molekulių sistemos hamiltoniano matrica

Būsenų (40) bazėje sistemos Hamiltoniano matricos elementas gaunamas, pavyzdžiui,

$$\langle 1000 | H_0 | 1000 \rangle = \varepsilon_0 + J_{11}. \quad (41)$$

H_0 yra blokinė matrica, susidedanti iš penkių matricių:

1. 1×1 matrica, kai nulis sužadintų būsenų. Ši matrica lygi nuliui;
2. 4×4 – viena sužadinta būsena;
3. 6×6 – dvi sužadintos būsenos;
4. 4×4 – trys sužadintos būsenos;
5. 1×1 – keturios sužadintos būsenos, kurių energija lygi 56000 cm^{-1} .

Visi kiti H_0 matricos nariai, kurie randasi neblokinėse matricose – lygus nuliui.

2.1.2 Vienos sužadintos būsenos matrica

	$ 1000\rangle$	$ 0100\rangle$	$ 0010\rangle$	$ 0001\rangle$	
$\langle 1000 $	$\varepsilon_0 + J_{11}$	J_{12}	J_{13}	J_{14}	
$\langle 0100 $	J_{21}	$\varepsilon_0 + J_{22}$	J_{23}	J_{24}	(42)
$\langle 0010 $	J_{31}	J_{32}	$\varepsilon_0 + J_{33}$	J_{34}	
$\langle 0001 $	J_{41}	J_{42}	J_{43}	$\varepsilon_0 + J_{44}$	

Pažymime tipinę chlorofilo molekulės sužadintos būsenos energiją $\varepsilon_1 = \varepsilon_0 + J_{nn} = 14000 \text{ cm}^{-1}$. J_{nm} yra sąveika tarp molekelių, kurių reikšmes gauname iš matricos (žr. 6 pav. B).

	$ 1000\rangle$	$ 0100\rangle$	$ 0010\rangle$	$ 0001\rangle$	
$\langle 1000 $	14000	70	6	13	
$\langle 0100 $	70	14000	13	6	(43)
$\langle 0010 $	6	13	14000	70	
$\langle 0001 $	13	6	70	14000	

Stacionariame eksperimente stebimos šios kvantinės sistemos būsenos, gaunamos išsprendus Šrodingerio lygtį. Tai atitinka tikrinių verčių uždavinio matricoms sprendimą:

$$[13923; 13937; 14051; 14089], \quad (44)$$

$$\begin{bmatrix} -0.5000; 0.5000; -0.5000; 0.5000 \\ 0.5000; -0.5000; -0.5000; -0.5000 \\ -0.5000; -0.5000; 0.5000; 0.5000 \\ 0.5000; 0.5000; 0.5000; 0.5000 \end{bmatrix}. \quad (45)$$

Gauname, kad sužadinių amplitudės ant skirtingų mazgų yra visiškai identiškos. Tai rodo visišką sužadinių delokalizaciją. Tai yra pirmas požymis, rodantis kad šioje sistemoje gali būti išreikšti

elektroniniai koherentiškumai.

2.1.3 Dviejų sužadintų būsenų matrica

Atliekame analogiškus veismus, kaip ir atlikome matricai su viena sužadinta būsena, tada gauname:

$$\begin{array}{cccccc}
 & |1100\rangle & |1010\rangle & |1001\rangle & |0101\rangle & |0110\rangle & |0011\rangle \\
 \langle 1100| & 28000 & 13 & 6 & 13 & 6 & 0 \\
 \langle 1010| & 13 & 28000 & 70 & 0 & 70 & 13 \\
 \langle 1001| & 6 & 70 & 28000 & 70 & 0 & 6 \\
 \langle 0101| & 13 & 0 & 70 & 28000 & 70 & 13 \\
 \langle 0110| & 6 & 70 & 0 & 70 & 28000 & 6 \\
 \langle 0011| & 0 & 13 & 6 & 13 & 6 & 28000
 \end{array} \quad (46)$$

Čia turime $\varepsilon_2 = \varepsilon_0 + J_{nn} + J_{ss} = 28000\text{cm}^{-1}, n \neq s$.

Stacionariame eksperimente stebimos šios kvantinės sistemos būsenos, gaunamos išsprendus Šriodingerio lygtį. Tai atitinka tikrinių verčių uždavinio matricoms sprendimą:

$$[27859; 27996; 28000; 28000.; 28000.; 28145.], \quad (47)$$

$$\begin{array}{l}
 [-0.0505; 0.5021; -0.4953; 0.5021; -0.4953; -0.0505] \\
 [0.6934; -0.0555; -0.1271; -0.0555; -0.1271; -0.6934] \\
 [0.2753; -0.6010; 0.2510; 0.6010; -0.2510; -0.2753] \\
 [-0.6391; -0.3018; -0.0216; 0.3018; -0.0216; 0.6391] \\
 [-0.1255; 0.2185; 0.6607; -0.2185; -0.6607; 0.1255] \\
 [-0.1291; -0.4948; -0.4884; -0.4948; -0.4884; -0.1291]
 \end{array} \quad (48)$$

Šiuo atveju gauname nesimetrinę sistemą, t.y. kur visi dvigubi sužadainimai yra nevienodi.

2.1.4 Trijų sužadintų būsenų matrica

Čia turime $\varepsilon_3 = \varepsilon_0 + J_{nn} + J_{ss} + J_{ll} = 42000\text{cm}^{-1}, n \neq s \neq l$.

$$\begin{array}{cccc}
 & |1110\rangle & |0111\rangle & |1101\rangle & |1011\rangle \\
 \langle 1110| & 42000 & 13 & 70 & 6 \\
 \langle 0111| & 13 & 42000 & 6 & 70 \\
 \langle 1101| & 70 & 6 & 42000 & 13 \\
 \langle 1011| & 6 & 70 & 13 & 42000
 \end{array} \quad (49)$$

Stacionariame eksperimente stebimos šios kvantinės sistemos būsenos, gaunamos išsprendus Šriodingerio lygtį. Tai atitinka tikrinių verčių uždavinio matricoms sprendimą:

$$[41923; 41937; 42051; 42089], \quad (50)$$

$$\begin{aligned}
& [0.5000; -0.5000; -0.5000; 0.5000] \\
& [-0.5000; -0.5000; 0.5000; 0.5000] \\
& [-0.5000; 0.5000; -0.5000; 0.5000] \\
& [0.5000; 0.5000; 0.5000; 0.5000]
\end{aligned} \tag{51}$$

Iš sprendinio gauname, kad visi tikriniai vektoriai vėl rodo visišką simetriją kaip ir vieneksitoniniams sužadiniams - net tikrinės vertės visiškai vienodos (tik kitas atskaitos lygis). Tas rodo beje įdomu dalyką, kad šiai konkrečiai sistemai vieneksitoniniai sužadiniams visiškai atitinka trieksitoninius sužadinius. Galbūt to galima ir tikėtis: vieneksitoniniu atveju pas mus yra viena dalelė, o trieksitoniu atveju - viena eksitoninė „skylė“. Eksitonai ir jų skylės yra visiškai vienodi.

2.1.5 Elektroninio dipolio matrica

Formulėje (2) mes turime sąveikos narij, kuris yra užrašomas (3) formule. Šioje formulėje elektroninis dipolis yra elektroninio dipolio matrica, susidedančią iš elektroninio dipolio vektorių keturioms molekulėms, kurią galima išreikšti tokioje formoje (46):

$$V = \sum_n \mu_n (b_n^\dagger + b_n), \tag{52}$$

čia šiuo atveju V reiškia elektroninio dipolio matricą, kuri apibūdina sistemos sąveiką su išoriniu elektriniu lauku. Suskaičiuotas vienas matricinis elementas kaip pavyzdys:

$$\langle 0000 | \sum_{n=1}^4 \mu_n (b_n^\dagger + b_n) | 1000 \rangle = \mu_1, \tag{53}$$

čia $\vec{\mu}_1$ reiškia pirmos molekulės elektroninio šuolio dipolio vektorių. VTCB komplekso molekulių koordinatas ir elektroninio dipolio vektorius yra nustatyti kristalografiais metodais [15]. Remiantis šiais duomenimis užpildome atitinkamas elektroninio dipolio matricas. Po to pasinaudoję H_0 hamiltoniano tikrinių vektorių baze diagonalizuojame elektroninio dipolio matricas, kurios naudojamos skaičiuojant atsako funkcijas.

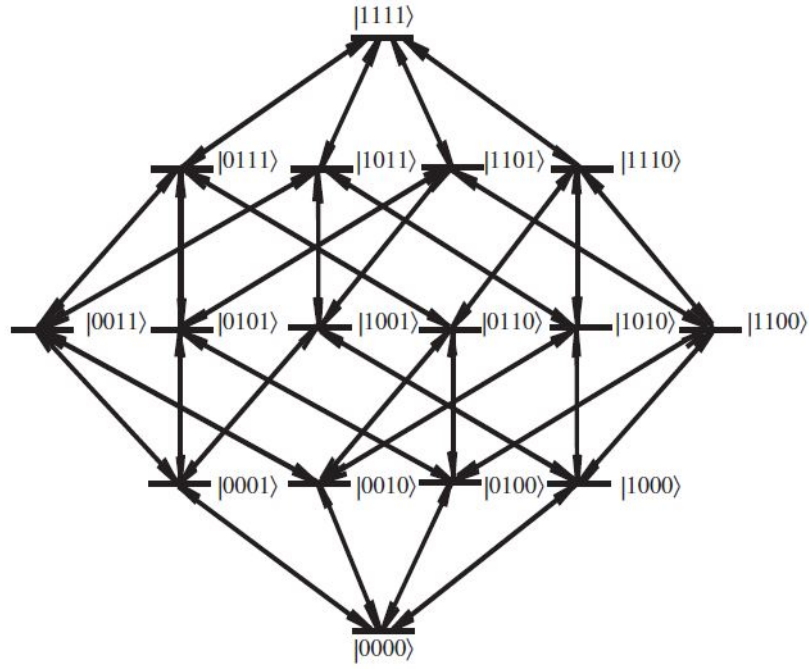
2.2 Molekulių komplekso atsako funkcijos

2.2.1 Dvigubų eksitoninių sužadinių atsako funkcijos

Pasinaudoję 1.2.3 skyrelyje aprašyta metodika, užrašome atsako funkcijas $2k_1 - k_2$ signalui (dvejiems eksitoniniams sužadiniams), kurie atitinka 4 paveikslėlio (a) dalies diagramas:

$$\begin{aligned}
R_1(t_1, t_2) &= \sum_{1_s 2_j 1_i} V_{g1_s} V_{1_s 2_j} V_{2_j 1_i} V_{1_i g} e^{-i\omega_{2_j g} t_1 - \gamma_{2_j g} t_1} \times e^{-i\omega_{1_s g} t_2 - \gamma_{1_s g} t_2}, \\
R_2(t_1, t_2) &= - \sum_{1_s 2_j 1_i} V_{1_s 2_j} V_{1_s g}^* V_{2_j 1_i} V_{1_i g} e^{-i\omega_{2_j g} t_1 - \gamma_{2_j g} t_1} \times e^{-i\omega_{2_j 1_s} t_2 - \gamma_{2_j 1_s} t_2}.
\end{aligned} \tag{54}$$

Čia suma žymi sumavimus, o $1_s 2_j 1_i$ žymi eksitonines juostas (1, 2 sužadiniams), o i, j, s skirtingas eksitonines būsenas tose juostose. Šiuo atveju nariai $V_{1_s 2_j}, V_{2_j 1_i} \dots$ atitinka sumavimus per elektroninio dipolio matricos elementus, o $\omega_{2_j g}, \omega_{1_s g} \dots$ žymi energijų skirtumus. Parametrai $\gamma_{2_j 1_s} \dots$ aprašo



7 pav. Keturių sukinių sistema aprašoma Izingo hamiltonianu. Paveikslėlis paimtas iš [2].

sužadintos sistemos slopinimą, ir yra atsakingi už homogeninių spektrinių linijų plotį. Elektroninio dipolio matricos elementai apibrėžia elektroninio šuolio dipolio amplitudes.

Atlikę Furjė transformaciją iš laiko srities į dažnių sritį, gausime dvimačius koreliacinius spektrus dažnių srytyje.

2.2.2 Trigubų eksitoninių sužadinimų atsako funkcijos

Atlikę analogiškus veiksmus kaip prieš tai einančiame skyrelyje, gausime atsako funkcijas $3k_1 - 2k_2$ signalui (trejiems eksitoniniams sužadinimams), kurie atitinka 4 paveikslėlio (b) Feinmano diagramas:

$$\begin{aligned}
 R_1(t_1, t_2) &= \sum_{1_m 2_n 3_s 2_j 1_i} V_{g1_m} V_{1_m 2_n} V_{2_n 3_s} V_{3_s 2_j} V_{2_j 1_i} V_{1_i g} e^{-i\omega_{3_s g} t_1 - \gamma_{3_s g} t_1} \times e^{-i\omega_{1_m g} t_2 - \gamma_{1_m g} t_2} \\
 R_2(t_1, t_2) &= - \sum_{1_m 2_n 3_s 2_j 1_i} V_{1_m 2_n} V_{1_m g}^* V_{2_n 3_s} V_{3_s 2_j} V_{2_j 1_i} V_{1_i g} e^{-i\omega_{3_s g} t_1 - \gamma_{3_s g} t_1} \times e^{-i\omega_{2_n 1_s} t_2 - \gamma_{2_n 1_s} t_2} \\
 R_3(t_1, t_2) &= \sum_{1_m 2_n 3_s 2_j 1_i} V_{2_n 3_s} V_{2_n 1_m}^* V_{1_m g}^* V_{3_s 2_j} V_{2_j 1_i} V_{1_i g} e^{-i\omega_{3_s g} t_1 - \gamma_{3_s g} t_1} \times e^{-i\omega_{3_s 2_n} t_2 - \gamma_{3_s 2_n} t_2}
 \end{aligned} \quad (55)$$

2.2.3 Keturgubų eksitoninių sužadinimų atsako funkcijos

Atlikę analogiškus veiksmus kaip prieš tai einančiame skyrelyje, gausime atsako funkcijas $4k_1 - 3k_2$ signalui (keturiems eksitoniniams sužadinimams), kurie atitinka 4 paveikslėlio (c) Feinmano diagramas:

$$\begin{aligned}
R_1(t_1, t_2) &= \sum V_{g1e} V_{1e2f} V_{2f3m} V_{3m4n} V_{4n3s} V_{3s2j} V_{2j1i} V_{1ig} e^{-i\omega_{4ng}t_1 - \gamma_{4ng}t_1} \times e^{-i\omega_{1eg}t_2 - \gamma_{1eg}t_2} \\
R_2(t_1, t_2) &= - \sum V_{1e2f} V_{1eg}^* V_{2f3m} V_{3m4n} V_{4n3s} V_{3s2j} V_{2j1i} V_{1ig} e^{-i\omega_{4ng}t_1 - \gamma_{4ng}t_1} \times e^{-i\omega_{2f1e}t_2 - \gamma_{2f1e}t_2} \\
R_3(t_1, t_2) &= \sum V_{2f3m} V_{2f1e}^* V_{1eg}^* V_{3m4n} V_{4n3s} V_{3s2j} V_{2j1i} V_{1ig} e^{-i\omega_{4ng}t_1 - \gamma_{4ng}t_1} \times e^{-i\omega_{3m2f}t_2 - \gamma_{3m2f}t_2} \\
R_4(t_1, t_2) &= - \sum V_{3m4n} V_{3m2f}^* V_{2f1e}^* V_{1eg}^* V_{4n3s} V_{3s2j} V_{2j1i} V_{1ig} e^{-i\omega_{4ng}t_1 - \gamma_{4ng}t_1} \times e^{-i\omega_{1eg}t_2 - \gamma_{1eg}t_2}
\end{aligned} \tag{56}$$

2.2.4 Keturių sukinių sistema

Mes galime prilyginti vandenyje tirpaus chlorofilus rišančio baltymo molekulių sistemą, aprašoma Frenkelio hamiltonianu, su keturių sukinių sistema, aprašoma Izingo hamiltonianu, kurią galime pavaizduoti diagrama iš 7 paveikslėlio.

2.3 Orentacinis vidurkis

Kadangi mes eksperimente matuojame ne vieną molekulę, o jų ansamblį, tai mes turime suvidurkinti per orientacijas. Mes vidurkiname skalarines vektorių sandaugas, įeinačias į atsako funkcijas. Jas sudaro elektroninio dipolio vektorių ir elektrinio lauko vienetinių vektorių sandaugos. Tam mes naudojame Eulerio kampus, kurie užrašomi matrica:

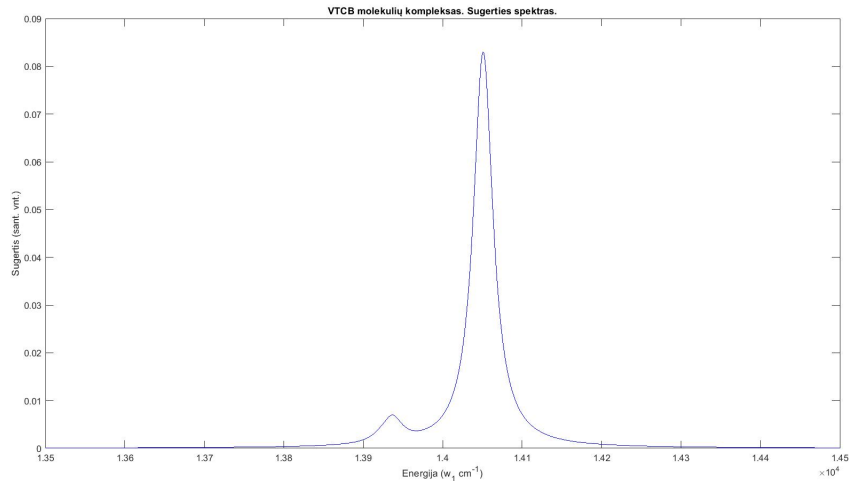
$$\begin{aligned}
\Phi &= \begin{bmatrix} c\phi c\theta c\chi - s\phi s\chi & s\phi c\theta c\chi + c\phi s\chi & -s\theta c\chi \\ -c\phi c\theta s\chi - s\phi s\chi & -s\phi c\theta c\chi + c\phi c\chi & s\theta s\chi \\ c\phi s\theta & s\phi s\theta & c\theta \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} \Phi_{X_x} & \Phi_{Y_x} & \Phi_{Z_x} \\ \Phi_{X_y} & \Phi_{Y_y} & \Phi_{Z_y} \\ \Phi_{X_z} & \Phi_{Y_z} & \Phi_{Z_z} \end{bmatrix}.
\end{aligned} \tag{57}$$

Šioje matricoje "c" žymi kosinusą, o "s" - sinusą, θ, ϕ, χ - Eulerio kampai. Pažymime matricos Φ narių $\Phi_{X_i} \dots$ koeficientus $X_x \dots$ bendru simboliu F_i , čia F žymi laboratorinės sistemos X, Y, Z koordinates ir i žymi molekulės koordinatčių sistemos x, y, z koordinates. Taigi kiekvienas narys Φ_{F_i} yra funkcija, priklausanti nuo Eulerio kampų: θ, ϕ, χ .

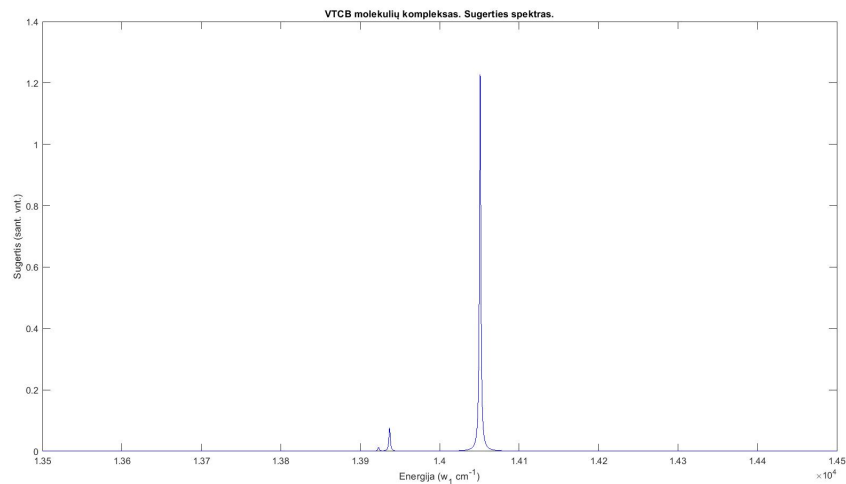
Orientacinis vidurkinimas yra standartinė spektroskopijos operacija ir yra suskaičiuota analiziškai [16]. Bendra formulė, kai išorinio lauko poliarizacijos yra kolinearos yra tokios formos:

$$\langle \Phi_{F_{i_1}} \Phi_{F_{i_2}} \dots \Phi_{F_{i_n}} \rangle = \begin{cases} 0 & n \text{ nelyginis} \\ \frac{\delta_{i_1} \delta_{i_2} \delta_{i_3} \delta_{i_4} \dots \delta_{i_{n-1}} \delta_{i_n}}{(n+1)!} & n \text{ lyginis} \end{cases} (n-1)!! \tag{58}$$

Ši formulė ir naudojama gauti orientacinį vidurkinimą šiame darbe.



8 pav. VTCB sugerties spektras. Visiems atsako funkcijos intervalams laikoma, kad atsako funkcija gęsta su ta pačia sparta $\gamma = 15cm^{-1}$.



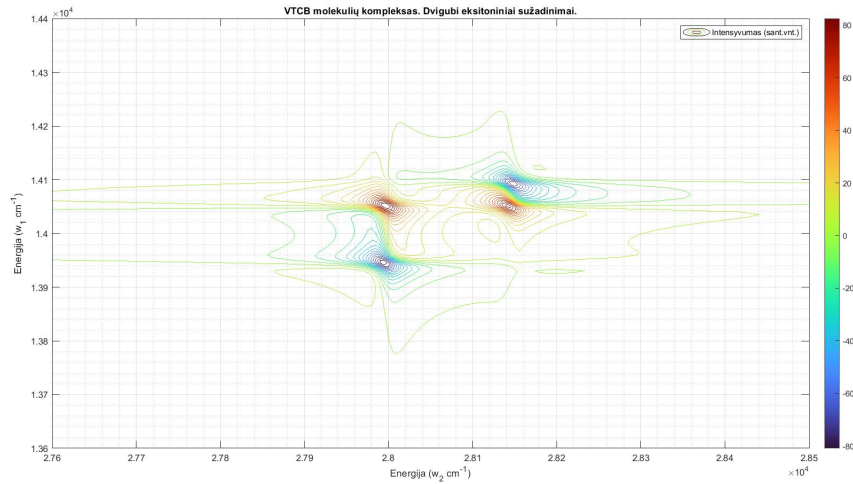
9 pav. VTCB sugerties spektras. Visiems atsako funkcijos intervalams laikoma, kad atsako funkcija gęsta su ta pačia sparta $\gamma = 1cm^{-1}$.

3 Rezultatai

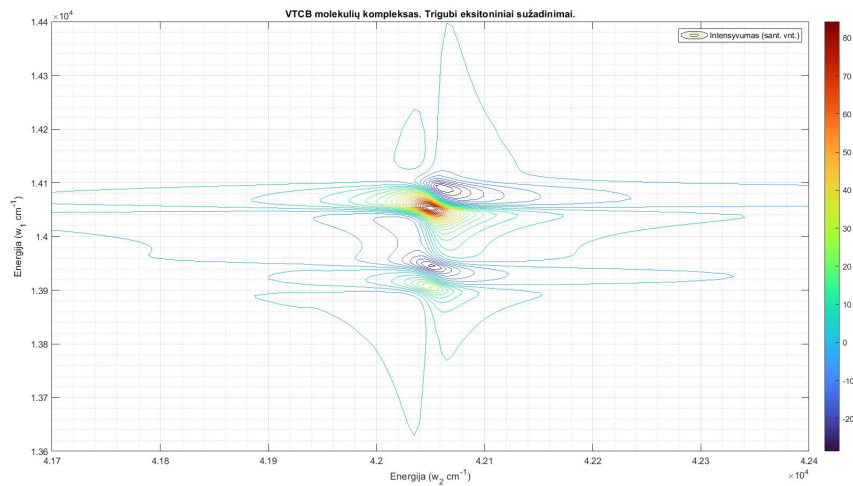
3.1 Homogeninė sistema

3.1.1 Sugerties spektrai

Rezultatai buvo sumodeliuoti skaitmeniškai. Šiame darbe pirmiausia buvo paskaičiuoti nagrinėjamo molekulių komplekso VTCB sugerties suvidurkintas spektras, esant dviejoms slopinimo reikšmėms: $\gamma = 15cm^{-1}$ ir $\gamma = 1cm^{-1}$ (žr. 8 ir 9 pav.). Iš abiejų grafikų matome vieną dominuojančią smailę tiek esant $\gamma = 1cm^{-1}$, tiek $\gamma = 15cm^{-1}$, kai energijos vertė apytikriai yra $14050 cm^{-1}$. Kai $\gamma = 1cm^{-1}$ turime dar dvi nedidelių intensyvumo verčių smailes, atitinkančias energijas $13923cm^{-1}$, $13937cm^{-1}$, o kai $\gamma = 15cm^{-1}$ galime išskirti tik dvi smailes. Dvi smailės rodo, kad iš principo būtų įmanoma valdyti du šios sistemos rezonansus ir realizuoti dviejų kubitų operacijas.



10 pav. VTCB molekulių kompleksas. Dvigubi eksitoniniai sužadainimai. Visiems atsako funkcijos intervalams laikoma, kad atsako funkcija gęsta su ta pačia sparta $\gamma = 15\text{cm}^{-1}$



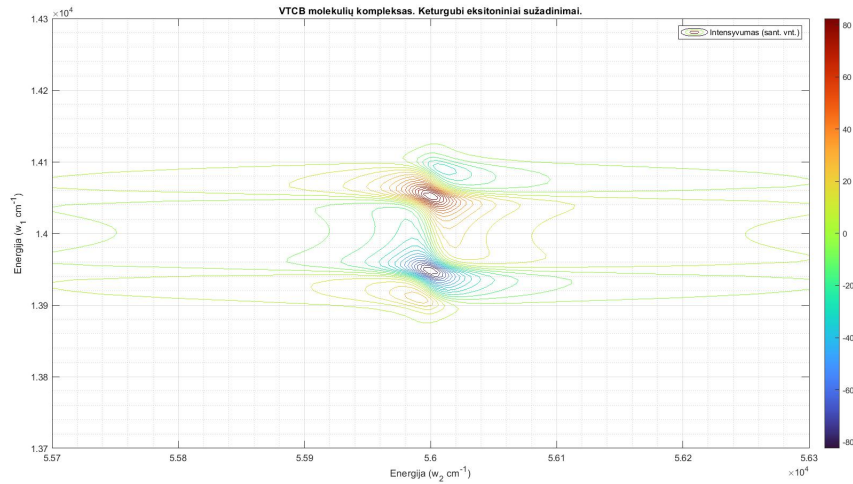
11 pav. VTCB molekulių kompleksas. Trigubi eksitoniniai sužadainimai. Visiems atsako funkcijos intervalams laikoma, kad atsako funkcija gęsta su ta pačia sparta $\gamma = 15\text{cm}^{-1}$

3.1.2 Dvigubų eksitoninių sužadainimų koreliacinis spektras

Šis suvidurkintas koreliacinis spektras atitinka signalą $2k_1 - k_2$ (dvejiems eksitoniniams sužadainimams), kurie atitinka 4 paveikslėlio (a) dalies diagramas. Spektre stebimos keturios smailės. Iš smailių išplitimo mes galime įvertinti dviejų kubitų koherentiškumo trukmę. Galima imti smailės išplitimą tiek vertikaliai, tiek horizontaliai. Paimkimę smailę, spektre pažymėta raudona į geltoną pereinančią spalvą, esančia apytikriai energijų 28000cm^{-1} ir 14050cm^{-1} sankirtoje (žr. 10 pav.). Šios smailės horizontalus išplitimas apytikriai lygus 70cm^{-1} , kas transformavus į laiko skalę apytiksliai lygu $4.76 \cdot 10^{-13}\text{s}$.

3.1.3 Trigubų eksitoninių sužadainimų koreliacinis spektras

Šis suvidurkintas koreliacinis spektras atitinka signalą $3k_1 - 2k_2$ (trejiems eksitoniniams sužadainimams), kurie atitinka 4 paveikslėlio (b) dalies diagramas. Spektre stebimos keturios smailės.



12 pav. VTCB molekulių kompleksas. Keturgubi sužaditimai. Visiems atsako funkcijos intervalams laikoma, kad atsako funkcija gęsta su ta pačia sparta $\gamma = 15\text{cm}^{-1}$

Paimkimę smailę, spektre pažymėta raudona į geltoną pereinančią spalvą, esančia apytikriai energijų 42050cm^{-1} ir 14050cm^{-1} sankirtoje (žr. 11 pav.). Šios smailės horizontalus išplitimas apytikriai lygus 60cm^{-1} , kas transformavus į laiko skalę apytiksliai lygu $5.56 \cdot 10^{-13}\text{s}$.

3.1.4 Keturgubų eksitoninių sužadimų koreliacinis spektras

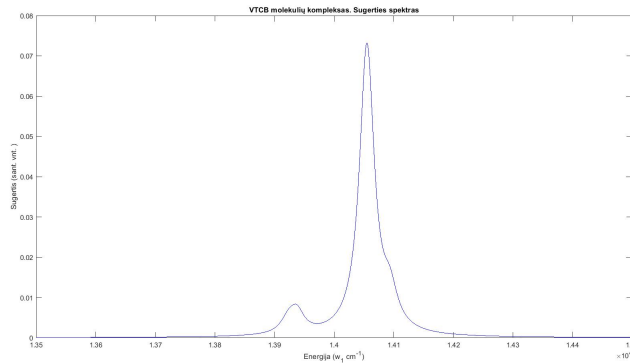
Šis suvidurkintas koreliacinis spektras atitinka signalą $4k_1 - 3k_2$ (keturiems eksitoniniams sužadimams), kurie atitinka 4 paveikslėlio (c) dalies diagramas. Spektre stebimos keturios smailės. Paimkimę smailę, spektre pažymėta raudona į geltoną pereinančią spalvą, esančia apytikriai energijų 56000cm^{-1} ir 14050cm^{-1} sankirtoje (žr. 12 pav.). Šios smailės horizontalus išplitimas apytikriai lygus 70cm^{-1} , kas transformavus į laiko skalę apytiksliai lygu $4.76 \cdot 10^{-13}\text{s}$.

3.2 Nehomogeninė sistema

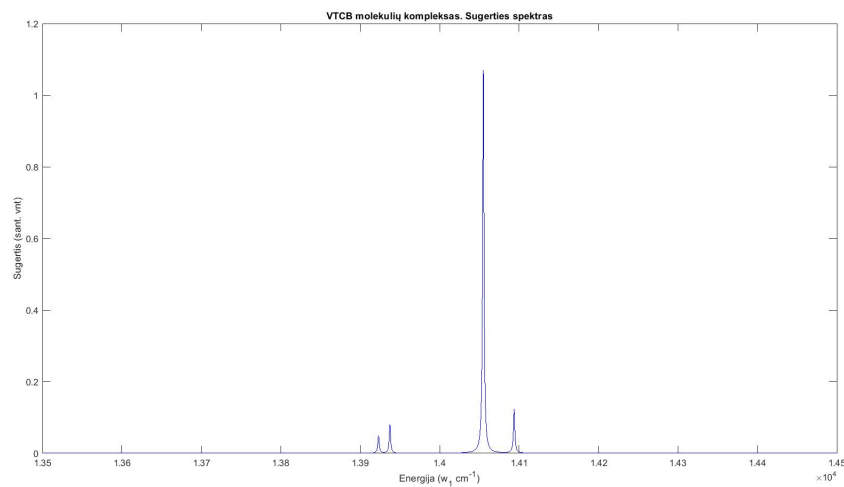
Realios sistemos yra nehomogeninės, todėl bus stebimas spektrų išplitimas. Modeliuojant skaitmeniškai nehomogeniškas sistemas reikia įvesti sistemų statistinį ansamblį, kur skirtingų pigmentų šuolių energijos yra atsitiktinės, pasiskirščiusios pagal tam tikrą skirstinį. Šiame darbe buvo naudojamas Gausinis skirstinys. Skyrelyje 2.1 pigmentų šuolio energijos buvo paimtos atitinkamai 14000cm^{-1} viengubam sužadimui, dvigubam - 28000cm^{-1} , trigubam - 42000cm^{-1} , keturgubam - 56000cm^{-1} . Skyrelyje 2.1.2 pažymėjome tipinę chlorofilo molekulės sužadintos būsenos energiją taip

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 + J_{nn} = 14000\text{cm}^{-1}. \quad (59)$$

Dabar įvesikimę lygybėje (59) atsitiktinius skaičius J_{nn} iš Gausinio skirstinio, kai $\sigma = 35\text{cm}^{-1}$, ε_0 lygus 14000cm^{-1} . Naudodamiesi ta pačia metodika tą patį padarome ir dvigubam, trigubam ir keturgubam sužadimui. Atlikę šiuos veiksmus, gausime sistemos ansamblį atitinkamiems atvejams.



13 pav. VTCB nehomogeninis sugerties spektras. Visiems atsako funkcijos intervalams laikoma, kad atsako funkcija gęsta su ta pačia sparta $\gamma = 15\text{cm}^{-1}$



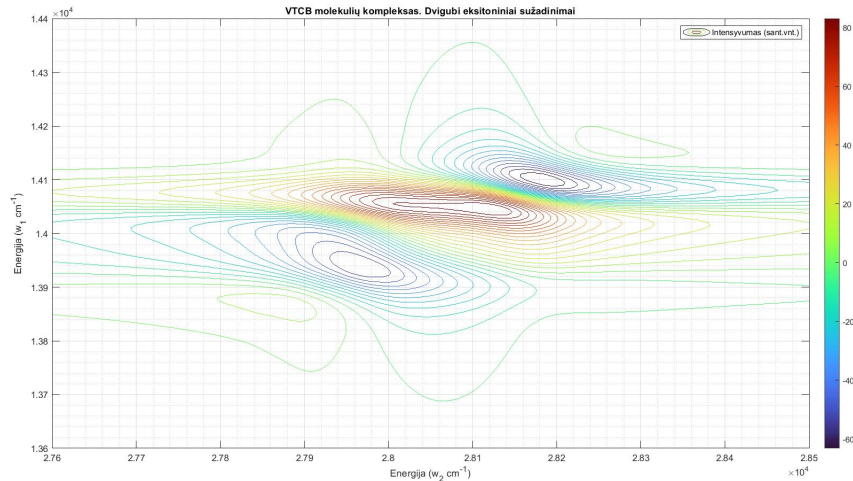
14 pav. VTCB nehomogeninis sugerties spektras. Visiems atsako funkcijos intervalams laikoma, kad atsako funkcija gęsta su ta pačia sparta $\gamma = 1\text{cm}^{-1}$

3.2.1 Nehomogeniniai Sugerties spektrai

Skirtingai negu homogeniniu atveju, dabar yra matomos keturios smailės, kai slopinimo parametras lygus $\gamma = 1\text{cm}^{-1}$ (žr. 14 pav.). Šios smailės apytikriai atitinka skyrelyje 2.1.2 gautas tikrines vertes, išsprendus stacionarią Šriodingerio lygtį: [13923; 13937; 14051; 14089]. Kai turime slopinimo parametro vertę $\gamma = 15\text{cm}^{-1}$, tai stebime sugerties spektro nedidelį praplatėjimą palyginus su sugerties spektru homogeninei sistemai (žr. 13 pav.). Tačiau kaip ir homogeniniu atveju, tai taip pat ir nehomogeniniu atveju stebime dvi smailes, kai $\gamma = 15\text{cm}^{-1}$, kurios rodo, kad iš principo būtų įmanoma valdyti du šios sistemos rezonansus ir realizuoti dviejų kubitų operacijas.

3.2.2 Nehomogeninis dvigubų eksitoninių sužadinių koreliacinis spektras

Šis nehomogeniškas suvidurkintas per orientacijas koreliacinis spektras atitinka signalą $2k_1 - k_2$ (dvejiems eksitoniniams sužadiniams), kurie atitinka 4 paveikslėlio (a) dalies diagramas. Stebime spektro išplatėjimą palyginus su homogenišku atveju. Iš viso turime 20000 realizacijų šiai



15 pav. VTCB molekulių kompleksas. Dvigubi eksitoniniai sužadainimai, kai turime 20000 realizacijų ir $\sigma = 35\text{cm}^{-1}$. Visiems atsako funkcijos intervalams laikoma, kad atsako funkcija gęsta su ta pačia sparta $\gamma = 15\text{cm}^{-1}$.

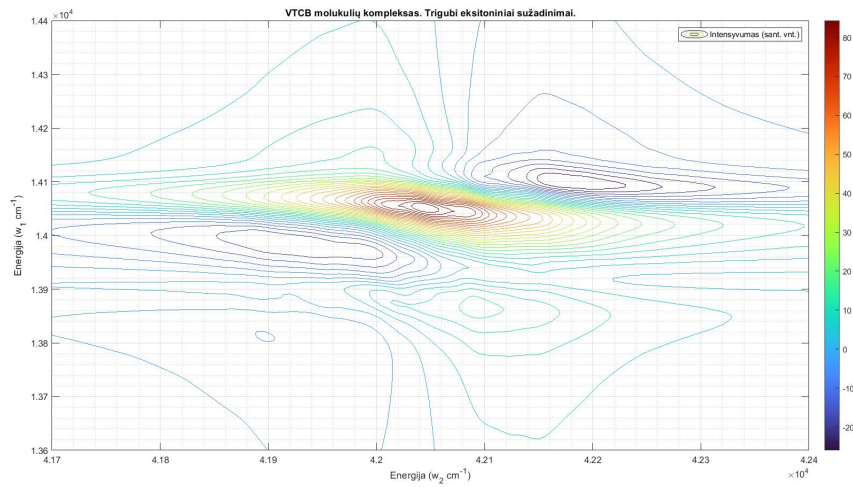
sistamai, gautų metodu aprašytų 3.2 skyrelyje. Iš smailių išplitimo mes galime įvertinti dviejų kubitų koherentiškumo trukmę. Galima imti smailės išplitimą tiek vertikaliai, tiek horizontaliai. Paimekimę smailę, spektre pažymėta raudona pereinančią į geltoną spalvą (žr. 15 pav.). Šios smailės horizontalus išplitimas apytikriai lygus 200cm^{-1} , kas transformavus į laiko skalę apytiksliai lygu $1.67 \cdot 10^{-13}\text{s}$.

3.2.3 Nehomogeninis trigubų eksitoninių sužadainimų koreliacinis spektras

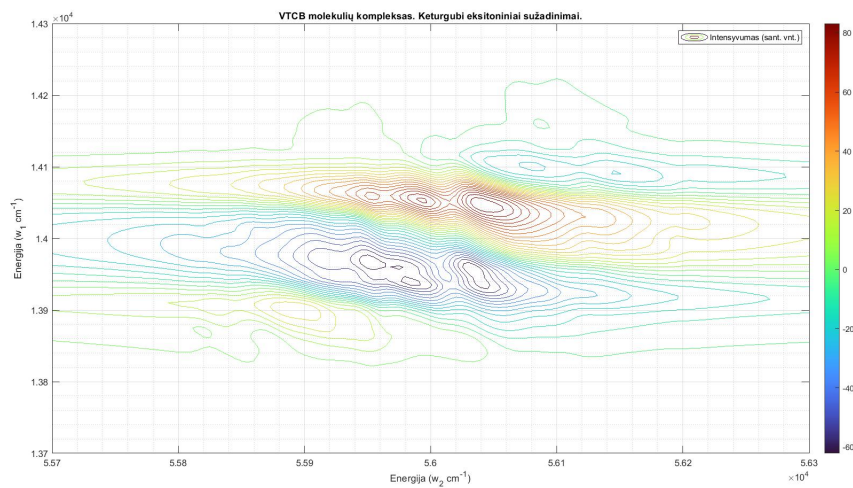
Šis nehomogeniškas suvidurkintas per orientacijas koreliacinis spektras atitinka signalą $3k_1 - 2k_2$ (trejiems eksitoniniams sužadainimams), kurie atitinka 4 paveikslėlio (b) dalies diagramas. Stebime spektro išplatėjimą palyginus su homogenišku atveju. Iš viso turime 1000 realizacijų šiai sistemai, gautų metodu aprašytų 3.2 skyrelyje. Iš smailių išplitimo mes galime įvertinti trijų kubitų koherentiškumo trukmę. Iš 16 paveikslėlio matome, kad horizontalus išplatėjimas centre grafiko, kur dominuoja raudona spalva, ilgis yra apie 180cm^{-1} , kas apytikriai yra $1.85 \times 10^{-13}\text{s}$.

3.2.4 Nehomogeninis keturgubų eksitoninių sužadainimų koreliacinis spektras

Šis nehomogeniškas suvidurkintas per orientacijas koreliacinis spektras atitinka signalą $4k_1 - 3k_2$ (trejiems eksitoniniams sužadainimams), kurie atitinka 4 paveikslėlio (c) dalies diagramas. Stebime spektro išplatėjimą palyginus su homogenišku atveju. Iš viso turime 100 realizacijų šiai sistemai, gautų metodu aprašytų 3.2 skyrelyje. Grafike su daug realizacijų mes matome, pavyzdžiui, horizontaliuoje juostoje, pažymėta raudona spalva, persidengiančias tris smailes. 17 paveikslėlyje galima paimti horizontalų smailės išplatėjimą tarp 55980cm^{-1} ir 56100cm^{-1} , kuris apytikriai lygus $2.56 \times 10^{-13}\text{s}$. Tačiau, kadangi turime mažai realizacijų, tai šie duomenys nėra patikimi šiam atvejui.



16 pav. VTCB molekulių kompleksas. Trigubi eksitoniniai sužadiniai, kai turime 1000 realizacijų ir $\sigma = 35\text{cm}^{-1}$. Visiems atsako funkcijos intervalams laikoma, kad atsako funkcija gęsta su ta pačia sparta $\gamma = 15\text{cm}^{-1}$.



17 pav. VTCB molekulių kompleksas. Keturgubi eksitoniniai sužadiniai, kai turime 100 realizacijų ir $\sigma = 35\text{cm}^{-1}$. Visiems atsako funkcijos intervalams laikoma, kad atsako funkcija gęsta su ta pačia sparta $\gamma = 15\text{cm}^{-1}$.

3.3 Koherentiškumo trukmių palyginimas

Spektroskopiniai eksperimentai	Koherentiškumo trukmė
Dvigubas sužadimas homogeniškai sistemai	$4.76 \cdot 10^{-13} s$
Trigubas sužadimas homogeniškai sistemai	$5.56 \cdot 10^{-13} s$
Keturgubas sužadimas homogeniškai sistemai	$4.76 \cdot 10^{-13} s$
Dvigubas sužadimas nehomogeniškai sistemai	$1.67 \cdot 10^{-13} s$
Trigubas sužadimas nehomogeniškai sistemai	$1.85 \times 10^{-13} s$
Keturgubas sužadimas nehomogeniškai sistemai	$2.56 \times 10^{-13} s$

1 lentelė. Koherentiškumo trukmių palyginimas

Realius procesus atitinka nehomogeniškos sistemos. Keturgubų nehomogenišku eksitoninių sužadimų nelaikome patikimais, nes per mažai realizacijų. Taigi turime laiko intervalą, kada galime stebėti koherentiškumus $1.67 - 1.85 \cdot 10^{-13} s$. Tačiau, kadangi sugerties spektre stebime tik du rezonansus, tai atitinkantis šią skaitmeniškai sumodeliuotą sistemą yra dviejų kubitų koherentiškumas, kuris gali trukti apytikriai $1.67 \cdot 10^{-13} s$. Tokiose laiko intervaluose galima naudoti femtosekundinius lazerius [17].

Išvados

1. VTCB kompleksas, aprašomas Frenkelio hamiltonianu, atitinka keturių sukinių sistemą, kuri aprašoma Izingo hamiltonianu.
2. Mes galime šios sistemos keturis sužadintus eksitonus laikyti kubitais. Dvimačių koreliacinių smailių pločiai atitinka koherencijos laiko intervalus, per kuriuos naudojant femtosekundinį lazerį yra įmanoma atlikti unitarines operacijas. Tačiau sugerties spektre išskiriami du rezonansai rodo, kad realiai galima būtų atlikti tik dviejų kubitų kvantines operacijas.
3. Femtosekundinis lazeris gali būti naudojamas laiko skalėje iki 50 fs šiai kubitų sistemai, kad atlikti kvantines dviejų kubitų operacijas.

Literatūra

- [1] R. P. Feynman, Simulating physics with computers, *International Journal of Theoretical Physics*, 1982, **21**, 467–488.
- [2] S. Cong, *Control of Quantum Systems*. Wiley, 2014.
- [3] J. Preskill, “Quantum computation.” Lecture notes, 2019.
- [4] I. L. C. M. A. Nielsen, *Quantum Computation and Quantum Information*. Cambridge, 2016.
- [5] L. V. D. A. O. Rancova, M. Jakučionis, Origin of non-gaussian site energy disorder in molecular aggregates, *Chemical Physics Letters*, 2017, **674**, 120–124.
- [6] N. I. K. M. I. O. A. N. D. Horigome, H. Satoh, Structural mechanism and photoprotective function of water-soluble chlorophyll-binding protein, *The Journal of Biological Chemistry*, 2007, **282**, 6525–6531.
- [7] D. Abramavičius, Revealing a full quantum ladder by nonlinear spectroscopy, *Lithuanian Journal of Physics*, 2020, **60**, 154–166.
- [8] A. Tokmakoff, “Time dependent quantum mechanics and spectroscopy.” Lecture notes, Dec. 2014.
- [9] A. Tokmakoff, “Nonlinear and two-dimensional spectroscopy.” Lecture notes, June 2011.
- [10] N. Zettili, *Quantum Mechanics Concepts and Applications*. Wiley, 2009.
- [11] T. Engel, *Quantum Chemistry and Spectroscopy*. Pearson, 2010.
- [12] J. S. Bell, *The Foundations of Quantum Mechanics*. World Scientific, 2001.
- [13] D. McMahon, *Quantum Computing Explained*. Wiley, 2008.
- [14] G. Ringys, “Kvantinių sužadinių valdymas molekulių komplekse.” Mokslo tiriamasis darbas, Jan. 2021.
- [15] P. D. Bank, “<https://www.rcsb.org/>”.
- [16] S. S. Andrews, Using rotational averaging to calculate the bulk response of isotropic and anisotropic samples from molecular parameters, *Journal of Chemical Education*, 2004, **81**, 877–885.
- [17] D. J. Tannor, *Introduction to Quantum Mechanics a Time-Dependent Perspective*. University Science Books, 2007.

Modeling of Multiphotonic Spectra of Molecular Complexes

Gediminas Ringys

Summary

The description of the nature by quantum mechanics is conceptually and computationally challenging. There is an unfulfillment in quantum technologies - it's hard to simulate and control quantum systems. With classical computers it is impossible to simulate quantum systems. In 1982 it was suggested by Richard Feynman and other people, that quantum systems should be simulated by quantum computers [1]. Nevertheless, till this day we have a little progress to achieve this goal. There are different approaches how to build quantum computer, but still there is no practical use of it [4].

The purpose of this work is to investigate water-soluble chlorophyll binding protein (WSCP) as a model for qubit system. WSCP consists of four pigments, which are described by Frenkel excitons [5]. We interpret these excitons as four qubits. The main tool for this work is multiphotonic spectroscopic techniques with help of them we can draw two-dimensional correlation spectra of molecular complexes [7]. We can use a laser to excite two, three or four excitons and observe from spectra their correlations. From broadening of peaks in the spectra we can find out the times of coherence between qubits. We found out that there is coherence between two qubits, which can be manipulated by femtosecond laser. In addition we can equate our system of four excitons (qubits) which is described by Frenkel Hamiltonian to four spin system described by Ising Hamiltonian.