

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Cheminės fizikos institutas

Domas Norkūnas

MOLEKULIŲ KOMPLEKSO NETIESINIŲ OPTINIŲ SPEKTRŲ MODELIAVIMAS EKSITONŲ
SKLAIDOS METODU

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Teorinės fizikos ir astrofizikos studijų programa

Studentas

Domas Norkūnas

Leista ginti

2021-05-20

Darbo vadovas

prof. Darius Abramavičius

Instituto direktorius

prof. Valdas Šablinskas

Vilnius 2021

Turinys

Įvadas	3
1 Indukuotas poliarizuotumas ir atsako funkcija	4
2 Relaksacijos procesai	6
2.1 Spektrinis tankis	8
3 Kvazidalelinis optinio atsako atvaizdavimas	11
3.1 Netiesinės eksitonų lygtys	11
3.2 Pirmos eilės atsakas.....	14
3.3 Trečios eilės atsakas ir sklaidos matrica	14
3.4 Kvazidalelių optinis atsakas	17
4 Dvimatės spektroskopijos savybės	19
4.1 Koherentinių dvimačių spektrų savybės	19
4.2 Homogeninis ir nehomogeninis išplitimai	19
5 Rezultatai	21
5.1 Spektrų modeliavimas bei optimizavimas	21
5.2 Modeliuojama sistema	22
5.3 Rezultatų aptarimas	23
Išvados	27
Literatūros sąrašas	28

Įvadas

Optinė dvimatė (toliau 2D) koherentinė spektroskopija yra plėtojama pastaruosius 20 metų. Pasielkiant netiesinę spektroskopiją, galima tirti medžiagų struktūras ir jose vykstančius dinامينius mikroskopinius procesus. Medžiaga yra sužadinama koherentine impulsų seka, o po to matuojamas jos atsakas. Laiko tarpai tarp impulsų yra reguliuojami. Rezonansiniai sistemos dažniai 2D spektre sukuria įvairias smailes. Kai sužadinimo fotono dažnis sutampa su detektoriuje registruotu dažniu, 2D spektre turime diagonaliąsias smailes. Sužadintos sistemos atsakas kitokiu dažniu nei jis buvo sužadintas, 2D spektre sukurs nediagonaliąsias smailes. Jas toliau darbe vadinsime kryžminėmis smailėmis, pagal anglišką terminą „cross-peaks“. Kryžminės smailės parodo sistemos skirtingų energetinių lygmenų surištumą.

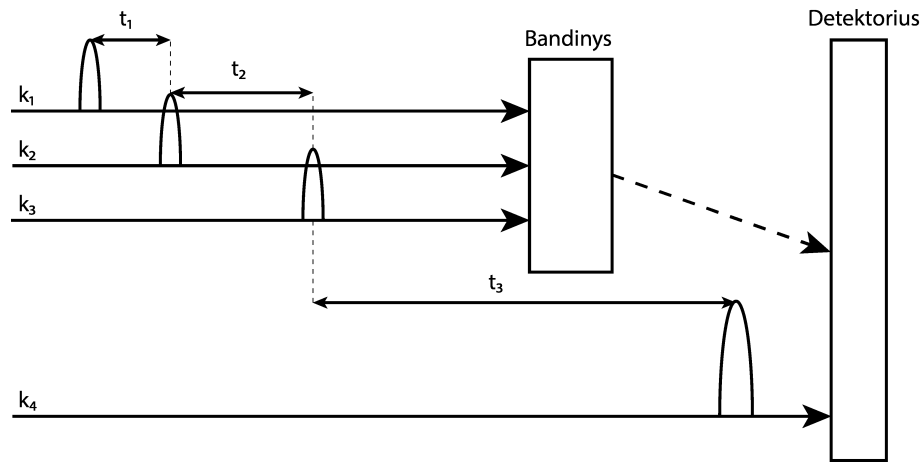
Modeliuojant 2D matavimus, reikia atsižvelgti į visus įmanomus sistemos šuolius tarp energetinių lygmenų, kurių didėjant sistemai pasidaro be galo daug. Cheminės fizikos institute yra sukurtas 2D spektrus skaičiuojantis paketas QCFP [1–3]. Paketo pagalba modeliuojami molekulinų sistemų 2D spektrai puikiai sutinka su eksperimentu diagonaliųjų smailių srityje, tačiau yra gana sunku tiksliai sumodeliuoti kryžmines smailes [4]. Ankstesniame darbe mes tyrėme Markovines relaksacines lygtis sekuliariniame artinyje ir patikrinome ar teisingai įskaitoma dvigubų sužadinimų relaksacija [5]. Paskui QCFP programos paketo pagalba sumodeliavome tipinius probleminius 2D spektrus, kur modelis akivaizdžiai nesutapo su eksperimentiniais tyrimais [6]. Net ir nesąveikaujančioms sistemos dalims buvo gaunamos kryžminės smailės. Galiausiai, pasinaudoję eksitonų sklaidos metodu mes gavome 2D spektrus, kuriuose probleminių kryžminių smailių nebeliko [7]. Šiame darbe pritaikomas išvystytas modelis sudėtingai realiai sistemai, kur galima modeliavimo rezultatus lyginti su eksperimentu.

Viena iš mus dominančių struktūrų yra fotosintetiniai reakciniai centrai. Tai pagrindinis komponentas fotocheminiame procese, kurio metu šviesa paverčiama į cheminę energiją [8]. Moksliniai darbai rodo, kad gamtoje vykstantys fotosintezės procesai, kurie valdomi skirtingų reakcinių centrų, yra aukšto efektyvumo [9, 10]. Geresnis šių procesų supratimas galimai leistų mums patiems sukurti našesnes saules baterijas. Yra gauta heliobakterijos *Heliobacterium modesticaldum* reakcinio centro struktūra [11]. Kimura ir Itoh pasinaudojant struktūriniais duomenimis, sukūrė eksitoninį modelį heliobakterijai aprašyti, kurio pagalba jiems pavyko gauti sugerties spektrus. Šie sugerties spektrai ko-kybiškai atitiko eksperimentinius [12]. Neseniai, naudojantis 2D spektroskopijos metodais, buvo gauti šios heliobakterijos eksperimentiniai 2D spektrai [13]. Galime pasinaudoti Kimuros ir Itoh modeliu bei apskaičiuoti šio reakcinio centro 2D spektrus, pasinaudojant eksitonų sklaidos metodu.

Šio darbo tikslas yra patikrinti galimą eksitonų sklaidos metodo, išpildyto QCFP programoje, optimizavimą pasitelkus eksitonų banginių funkcijų sanklotos parametru. Taip pat sumodeliuoti ir išnagrinėti heliobakterijos 2D spektrus.

1 Indukuotas poliarizuotumas ir atsako funkcija

2D koherentinis spektras skaičiuojamas pasinaudojant atsako funkcija ir keturbangiu maišos metodu (angliškai „four-wave mixing“ toliau tekste – FWM). Naudojantis pusiau klasikiniu artiniu, ateinantys sužadavimo laukai, išeinantys signalų laukai yra laikomi klasikiniiais elektriniais laukais, o molekulinė sistema yra kvantinis objektas [14]. Išorinio lauko impulsais kvantinė sistema yra žadinama, sukuriant nepusiausvirą būseną, taip indukuodami joje poliarizuotumą. Kaip sistema reaguoja, atspindi indukuotas poliarizuotumas. Proceso schema parodyta 1 paveiksle.



1 pav. FWM matavimo schema

Pasinaudodami trikdžių teorija impulsų atžvilgiu, indukuotą poliarizuotumą galime skleisti trikdžių teorijos eilute:

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

kur kiekvienas $P^{(n)}$ atspindi n sąveikų su išoriniu elektriniu lauku. Pagal bendrą kvantmechaninę formuluotę, poliarizuotumas Šriodingerio atvaizdavime yra:

$$P(t) = \text{Tr} \left[\hat{P} \hat{W}(t) \right], \quad (2)$$

čia \hat{P} yra poliarizacijos operatorius, o \hat{W} – tankio operatorius. Tr žymi pėdsako operaciją. Pasinaudoję (1) formule, galime užrašyti n -tos eilės poliarizuotumą:

$$P^{(n)}(t) = \int_0^\infty d\tau_n \int_0^\infty d\tau_{n-1} \dots \int_0^\infty d\tau_1 S^{(n)}(t_n, t_{n-1}, \dots, t_1) \\ \times E(t - \tau_n) E(t - \tau_n - \tau_{n-1}) \dots E(t - \tau_n - \tau_{n-1} - \dots - \tau_1). \quad (3)$$

Čia

$$S^{(n)}(t_n, t_{n-1}, \dots, t_1) = i^n \text{Tr} \left[\hat{P} \mathcal{U}_{mat}(\tau_n) \mathcal{V} \mathcal{U}_{mat}(\tau_{n-1}) \mathcal{V} \dots \mathcal{U}_{mat}(\tau_1) \mathcal{V} \hat{\rho}_{eq} \right] \quad (4)$$

yra n -tos eilės atsako funkcija [14]. $\hat{W}(t_0) = \hat{\rho}_{eq}$ yra nuo laiko nepriklausoma pusiausviroji tankio matrica. \mathcal{U}_{mat} – Liuvilio erdvės propagatorius ir \mathcal{V} – dipolinę sąveiką aprašantis superoperatorius, kuris apibrėžiamas kaip komutatorius, $\mathcal{V}X = [V, X]$.

Šią lygtį interpretuojame taip: sistemą, esančią pusiausviroios būsenos, paveikiame Liuvilio erdvės propagatoriais bei dipolinę sąveiką aprašančiais superoperatoriais vienas po kito. Pabaigoje turime emisiją, aprašomą indukuoto poliarizuotumo operatoriumi \hat{P} . Galiausiai atliekama pėdsako operacija. Optinis laukas ir poliarizuotumas yra vektoriniai dydžiai, todėl atsako funkcija yra tenzorinis dydis. Tačiau tenzorines savybes galime ignoruoti, kai visi atvykstantys laukai yra apytiksliai kolinearūs ir tiesiškai poliarizuoti, o jų elektriniai vektoriai visi lygiagretūs, bandinys homogeniškas. Toliau susipažinsime su relaksacijos procesais ir jų teoriniu aprašu naudojantis trikdžių teorija virpesių atžvilgiu.

2 Relaksacijos procesai

Elektroniniai molekulių sužaditimai stipriai sąveikauja su molekuliniais virpesiais ir aplinkos fononais. Naudodamiesi trikdžių teorija virpesių atžvilgiu mes galime aprašyti iš to kylančius elektroninių sužaditimų relaksacijos procesus.

Pasižymėję bendrą hamiltonianą, sudarytą iš sistemos \hat{H}_S , aplinkos \hat{H}_A ir sąveikos tarp sistemos bei aplinkos \hat{H}_{SA} hamiltonianų:

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_A + \hat{H}_{SA}, \quad (5)$$

sąveikos atvaizdavime galime užrašyti pagrindinę kvantinę judėjimo lygtį tokia forma:

$$\frac{d}{dt}\hat{W}(t) = - \int_{t_0}^t d\tau \left[\hat{H}_{SA}(t), \left[\hat{H}_{SA}(\tau), \hat{W}(\tau) \right] \right], \quad (6)$$

čia \hat{W} yra pilna sistemos tankio matrica.

Mes laikome, jog aplinką sudaro harmoniniai osciliatoriai ir kad sistemos-aplinkos sąveika yra tiesinė. Tuomet pradinės t_0 sąlygos nebeturi įtakos, todėl šį laiko momentą galime nukelti į begalybę. Atlikę pėdsako operaciją aplinkos atžvilgiu, gauname redukuotos tankio matricos lygtį:

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}(t) = - \int_{-\infty}^t d\tau \text{Tr}_A \left\{ \left[\hat{H}_{SA}(t), \left[\hat{H}_{SA}(\tau), \hat{W}(\tau) \right] \right] \right\}, \quad (7)$$

čia $\hat{\rho}(t) = \text{Tr}_A \hat{W}(t)$.

Laikydami, jog mūsų aplinka yra pastovios temperatūros ir pasinaudoję Born'o aproksimacija $\hat{W}(\tau) \approx \hat{\rho}(\tau)\hat{v}$, kur \hat{v} yra aplinkos laisvės laipsnius aprašantis tankio operatorius, gauname kompaktišką judėjimo lygtį:

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}(t) = - \int_{t_0}^t d\tau \mathcal{R}(t, \tau)\hat{\rho}(\tau). \quad (8)$$

Lygtyje $\mathcal{R}(t, \tau)$ apibrėžtas relaksacijos operatorius

$$\begin{aligned} \mathcal{R}(t, \tau)\hat{\rho}(\tau) = & \sum_{mn} \left[\hat{Z}_m(t)\hat{Z}_n(\tau)\hat{\rho}(\tau)C_{mn}(t - \tau) \right. \\ & - \hat{Z}_m(t)\hat{\rho}(\tau)\hat{Z}_n(\tau)C_{mn}(\tau - t) \\ & - \hat{Z}_n(\tau)\hat{\rho}(\tau)\hat{Z}_m(t)C_{mn}(t - \tau) \\ & \left. + \hat{\rho}(\tau)\hat{Z}_n(\tau)\hat{Z}_m(t)C_{mn}(\tau - t) \right]. \end{aligned} \quad (9)$$

Čia $C_{mn}(t) = \text{Tr}_A(\hat{q}_m(t)\hat{q}_n(0)\hat{\sigma})$ yra aplinkos osciliatoriaus koordinatės koreliacinė funkcija, o \hat{Z}_i yra

sistemą apibūdinantis operatorius, įeinantis į sistemos-aplinkos sąveikos hamiltonianą.

Galime pastebėti, jog relaksacijos operatorius yra funkcija nuo laiko skirtumo tarp t ir τ . Todėl $\mathcal{R}(t, \tau) \rightarrow \mathcal{R}(t - \tau)$. Galiausiai lygčiai supaprastinti naudojama Markovo aproksimacija [15], teigiant, kad sistemos ir aplinkos sąveika yra silpna, o sistemos tankio matricos sąveikos atvaizdas keičiasi lėtai, lyginant su relaksacijos tenzorius gyvavimo trukme. Tuomet (8) lygtį galime supaprastinti:

$$\int_{t_0}^t d\tau' \mathcal{R}(t - \tau') \hat{\rho}(\tau') \approx \int_0^\infty d\tau \mathcal{R}(\tau) \hat{\rho}(t) \quad (10)$$

Čia mes įsivedėme pradinę sąlygą $t_0 \rightarrow \infty$ taip pat pakeitėme integravimo režius į delsimo trukmę: $\tau = t - \tau'$. Taip Šriodingerio atvaizdavime gaunama Redfield'o relaksacinė lygtis:

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) = -i [\hat{H}_s, \hat{\rho}(t)] - \mathcal{K} \hat{\rho}(t). \quad (11)$$

$\mathcal{K} = \int_0^\infty d\tau \mathcal{R}(\tau)$ yra relaksacijos superoperatorius.

Užrašome hamiltonianą jo paties tikrinių funkcijų bazėje:

$$\hat{H} = \sum_{ab} (h_{ab} + \tilde{h}_{ab} \hat{q}_{ab}) |a\rangle \langle b| + \hat{H}_A(\hat{p}, \hat{q}), \quad (12)$$

kur h_{ab} yra sistemos hamiltoniano narys, \hat{H}_A reprezentuoja aplinkos fliktuacijas, \tilde{h}_{ab} yra sistemos-aplinkos sąveikos amplitudė, o \hat{q}_{ab} yra sistemos, surištos su hamiltoniano ab elementu, koordinatė. Gauname relaksacijos superoperatorių matriciniame pavidale [5]:

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_{ab,a'b'} = & \int_0^\infty d\tau \left(\delta_{bb'} \sum_e \tilde{h}_{ae} \tilde{h}_{ea'} C_{ae,ea'}(\tau) G_e(\tau) G_{a'}(-\tau) \right. \\ & - \tilde{h}_{aa'} \tilde{h}_{b'b} C_{aa',b'b}(-\tau) G_{b'}(\tau) G_b(-\tau) \\ & - \tilde{h}_{aa'} \tilde{h}_{b'b} C_{aa',b'b}(\tau) G_a(\tau) G_{a'}(-\tau) \\ & \left. \delta_{aa'} \sum_e \tilde{h}_{b'e} \tilde{h}_{eb} C_{b'e,eb}(-\tau) G_{b'}(\tau) G_e(-\tau) \right). \quad (13) \end{aligned}$$

Čia $C_{ae,ea'}(\tau) = \text{Tr}_A(\hat{q}_{ae}(t) \hat{q}_{ea'}(0) \hat{\sigma})$ yra koreliacinė funkcija. Ši koreliacinė funkcija aprašo fliktuacijas tarp hamiltoniano elementų ae ir ea' . $G_n(\tau)$ yra banginės funkcijos propagatorius matriciniame pavidale.

Dar paprastesnes lygtis galime gauti panaudoję sekuliarinę aproksimaciją, kai $a = c$ ir $b = d$ arba $a = b$ ir $c = d$ [5]. Įsivedame funkciją

$$M_{abcd}(\omega) = \int_0^\infty d\tau e^{i\omega\tau} C_{abcd}(\tau) \quad (14)$$

Tankio matricos gesimo sparta vieno sekuliarinio nario ge tankio matricos elementams yra $\gamma_{ge,ge}$

$$\gamma_{ge,ge} = \sum_n \tilde{h}_{en} \tilde{h}_{ne} M_{en,ne}^* (\omega_n - \omega_e) \quad (15)$$

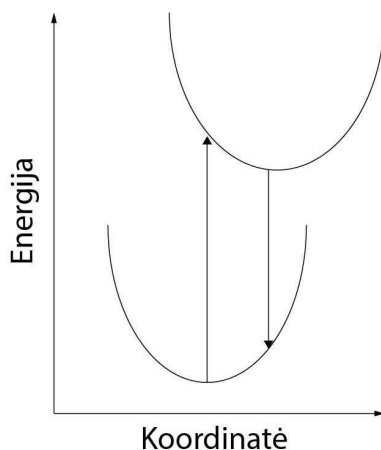
užpildos relaksacijos sparta iš c į a ($c \neq a$) yra

$$\gamma_{aa,cc} = -2Re \left\{ \tilde{h}_{ac} \tilde{h}_{ca} M_{ac,ca} (\omega_a - \omega_c) \right\}. \quad (16)$$

Šios išraiškos įeina kaip relaksacinės įvairių tankio matricos elementų gesimo spartos atsako funkcijų išraiškose. Įvesta funkcija (14) dar vadinama yra spektriniu tankiu. Darbe spektrinis tankis naudojamas sąveikai su aplinka aprašyti.

2.1 Spektrinis tankis

Mes aplinką apsirąšome pasinaudodami kvantinių harmoninių osciliatorių modeliu. Molekulė pusiausvyros padėtyje yra elektroniniame pagrindiniame lygmenyje. Sugertis arba spinduliavimas perkelia molekulę iš vienos būsenos į kitą. Per optinius procesus (sužadimą ar sugertį), branduoliniai laisvės laipsniai lieka įšaldyti (nes jie yra lėtos sąveikos), todėl molekulinė branduolinė konfigūracija tampa nebepusiausvyros būsenos naujai elektronei būsenai. Tai yra Franko-Kondono šuolis [16]. Taigi dviem elektroninėms būsenoms (pagrindinei ir sužadintai) mes gauname pastumto harmoninio osciliatoriaus modelį (2 pav.). Taip aprašyta mūsų aplinka įskaito molekulinės virpesines modas ir fononų modas.



2 pav. Vieno aplinkos osciliatoriaus energiniai lygmenys - pastumto osciliatoriaus modelis

Virpesinė dinamika harmoniniame potenciale atitinka harmoninių osciliatorių modelį. Vienas iš parametrų, kuris charakterizuoja elektroninės-virpesinės sąveikos stiprumą, yra reorganizacijos energija. Ji atitinka energijų skirtumą tarp sužadintos būsenos potencialo minimumo bei vietos, kur yra

pagrindinės būsenos minimumas. Baigtinėje temperatūroje mūsų aplinkos osciliatoriai virpa, mes turime fliktuacijas. Mums užtenka suskaičiuoti kiekvieno osciliatoriaus reorganizacijos energijas ir jas susumuoti. Geriausias būdas tai padaryti yra pastovioje temperatūroje pasinaudojant koreliacine funkcija pusiausvyroms sistemos - aplinkos fliktuacijoms. Koreliacinės funkcijos ir spektrinis tankis yra susiję per Furjė transformaciją [17]. Matematiškai spetrinis tankis gali būti bet kokia realios vertės tolydi funkcija, kuri tenkina Furjė transformacijos sąlygas ir šią lygtį:

$$C''_{xx}(\omega) = -C''_{xx}(-\omega). \quad (17)$$

Taip pat ji turi artėti į 0 greičiau nei ω^{-1} .

Vienas iš spektrinio tankio pavyzdžių, kurį naudosime ir darbe, yra stipriai slopinamo Brauni-
nio osciliatoriaus modelis dar vadinamas Drude modeliu. Šį modelį atitinka eksponentiškai gestanti
klasikinė koreliacinė funkcija:

$$C_{cl}(t) = 2\lambda k_B T \exp(-\gamma |t|). \quad (18)$$

Čia λ yra reorganizacijos energija, k_B – Bolcmano konstanta, T – temperatūra. Jos Furjė transformacija duoda:

$$C_{cl}(\omega) = 4k_B T \frac{\lambda \gamma}{\omega^2 + \gamma^2}. \quad (19)$$

Ši funkcija yra reali. Aukštos temperatūros srityje klasikinė koreliacijos funkcija turi sutikti su kvantine koreliacine funkcija:

$$C'(\omega)|_{HT} = C_{cl}(\omega). \quad (20)$$

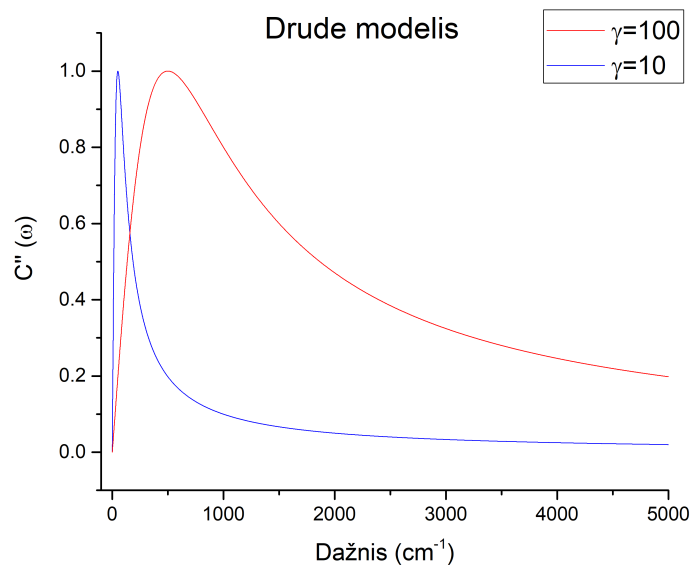
Pritaikome tokį sąryšį:

$$C''(\omega) = C'(\omega) \frac{\beta \omega}{2} = C_{cl}(\omega) \frac{\beta \omega}{2}. \quad (21)$$

Iš čia gauname Drude modelio spektrinį tankį:

$$C''(\omega) = 2\lambda \frac{\gamma \omega}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (22)$$

su reorganizacijos energija λ bei relaksacijos greičiu γ . Darbe naudojamas yra greitos aplinkos $\gamma = 100 \text{ cm}^{-1}$ modelis. Jį atitinka klasikinės koreliacinės funkcijos gesimo trukmė 53 fs, kas eksitoniniams sužadanimams matomoje srityje atitinka Markovinį modelį. Pats spektrinis tankis su skirtingais γ parametrais atrodo taip (3 pav.).



3 pav. Drude modelio spektrinis tankis. Grafike $\gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$ pažymėta mėlyna linija ir $\gamma = 100 \text{ cm}^{-1}$ pažymėta raudona linija. Spektrinio tankio amplitudė sunormuota į vienetą.

Toliau aptarsime kvazidalelinį optinio atsako atvaizdavimą.

3 Kvazidalelinis optinio atsako atvaizdavimas

Kvazidalelinis eksitonų būsenų atvaizdavimas yra gana patogus modeliuojant didelius J - agregatus. Jis tiesiogiai seka iš netiesinių eksitono lygčių (toliau NEE iš angliško pavadinimo „The Nonlinear-Exciton Equations“) [18–20]. Spano ir Mukamel yra parodę, kaip optinio jautrio teorija naudojant NEE dažnių srityje suderintinio lauko artinyje gali aprašyti ir dvigubų eksitonų rezonansus [21, 22]. Netiesinis atsakas yra tuomet priskiriamas eksitonų - eksitonų sklaidai [23]. Papildomai galima įskaityti ir eksitonų relaksacinius procesus per surištumą su fononais [24]. Naudojant Markovo aproksimaciją, fononų laisvės laipsniai ateina tik per relaksacijos spartas.

Spręsdami NEE lygtis atsako funkciją gauname Green'o funkcijų pavidale optiniam atsakui, kuris išlaiko chronologiškai išdėstytas sąveikų sekas. Tai buvo pritaikyta modeliuojant J agregatus [25], sužadavimo - zondavimo eksperimentuose, fotoninio aido ir kituose keturbangės maišos metoduose [26–28].

3.1 Netiesinės eksitonų lygtys

Netiesinės eksitonų lygtys aprašo dinaminių kintamųjų, tiesiogiai susijusių su medžiagos poliarizuojamumu, dinamiką. Tarkime molekulių agregatą sudaro N dviejų lygmenų chromoforų. Kiekvienas chromoforas gali būti dviejų būsenų: pagrindinės būsenos $\phi_m^{(g)}$ ir sužadintas $\phi_m^{(e)}$. Heitler - London artinyje [29] agregato pagrindinė būsena yra visų chromoforų pagrindinių būsenų tiesioginė sandauga:

$$\Phi_g = \prod_m^N \phi_m^{(g)}. \quad (23)$$

Viengubai sužadinta būsena gaunama sužadinant vieną iš chromoforų:

$$\Phi_{e_m} = \phi_m^{(e)} \prod_{k \neq m}^N \phi_k^{(g)}. \quad (24)$$

Dvigubą sužadinimą gausime, kai du chromoforai yra sužadinami (laikant, kad chromoforai gali būti tik dvejose (pagrindinėje ir sužadintoje) būsenose):

$$\Phi_{f_{mn}} = \phi_m^{(e)} \phi_n^{(e)} \prod_{k \neq m, k \neq n}^N \phi_k^{(g)}. \quad (25)$$

Tuomet galime įvesti eksitonų sukūrimo operatorių m molekulėje:

$$\hat{B}_m^\dagger = |\phi_m^{(e)}\rangle \langle \phi_m^{(g)}|. \quad (26)$$

Operuojant šiais operatoriais galime aprašyti viengubai ir dvigubai sužadintas agregato būsenas. Vien-
gubai sužadinta būsena gaunama paveikiant (26) operatoriumi pagrindinės būsenos agregato chromo-

forą:

$$\left| \Phi_{e_m} = \hat{B}_m^\dagger \Phi_g \right\rangle \quad (27)$$

ir dvigubai sužadinta būseną gaunama paveikiant sukūrimo operatoriumi pagrindinės būsenos agregato du skirtingus chromoforus:

$$\left| \Phi_{f_{mn}; m \neq n} = \hat{B}_m^\dagger \hat{B}_n^\dagger \Phi_g \right\rangle. \quad (28)$$

Ermityškai jungtinis sužadinimo sunaikinimo operatorius žymimas \hat{B}_m . Operatoriai, kurie atitinka skirtingus chromoforus, komutuoja, o komutaciniai sąryšiai tam pačiam chromoforui atitinka antikomutavimą. Sąryšiai atrodo taip [30]:

$$\left[\hat{B}_n, \hat{B}_m^\dagger \right] = \delta_{mn} \left(1 - 2\hat{B}_m^\dagger \hat{B}_m \right). \quad (29)$$

Šių operatorių užtenka aprašyti tiesiniams ir trečios eilės netiesiniams optiniams signalams, kurie gali sukurti iki dvigubų sužadinimų. Į trigubus ir aukštesnius sužadinimus šiame darbe nebus atsižvelgiama.

Taigi mums užtenka nagrinėti tokios formos Frenkelio eksitonų hamiltonianą:

$$\hat{H}_0 = \hbar \sum_{mn} h_{mn} \hat{B}_m^\dagger \hat{B}_n + \hbar \sum_{mnlk} U_{mn,kl} \hat{B}_m^\dagger \hat{B}_n^\dagger \hat{B}_k \hat{B}_l, \quad (30)$$

čia pirmas narys atitinka vieno eksitono peršokimą iš vieno chromoforo į kitą. Antrasis narys duoda mums dviejų sužadintų chromoforų sąveiką.

Dipolinis operatorius, kurio kiekviena sąveika su lauku gali sukurti arba sunaikinti sužadinimą užrašomas tokia forma:

$$\hat{P} = \sum_m \mathbf{p}_m \hat{B}_m^\dagger + h.c., \quad (31)$$

čia $h.c.$ žymi ermitiškai jungtinę dalį. Sąveika su lauku duoda tokias nuo laiko priklausančias šuolių amplitudes:

$$p_{m,j}^-(t) = -\hbar^{-1} \mathbf{p}_m \cdot \mathbb{E}_j(t - \tau_j) \exp(i\mathbf{k}_j \mathbf{r} - i\omega_j t), \quad (32)$$

$$p_{m,j}^{(2)-}(t) = -\hbar^{-1} \mathbf{p}_m^{(2)} \cdot \mathbb{E}_j(t - \tau_j) \exp(i\mathbf{k}_j \mathbf{r} - i\omega_j t). \quad (33)$$

Čia $p^- \equiv (p^+)^*$. p^- sunaikina fotoną ir yra jungtinis eksitono sukūrimui, kai p^+ sukuria fotoną, ko pasekoje sunaikina eksitoną.

Eksitono dinamiką gausime pasinaudodami Heisenbergo judėjimo lygtimis:

$$i\hbar \frac{d\hat{A}}{dt} = \left[\hat{A}, \hat{H} \right]. \quad (34)$$

Imdami $\hat{A} = \hat{B}_m$ vienam eksitonui ir $\hat{A} = \hat{B}_m \hat{B}_n$ dviems eksitonams gauname tokias operatorines

lygtis iš begalinės surištų lygčių eilutės:

$$i \frac{d}{dt} \hat{B}_m = \sum_{m'} h_{mm'} \hat{B}_{m'} + \sum_{m'kl} V_{mm',kl} \hat{B}_{m'}^\dagger \hat{B}_k \hat{B}_l + \sum_j \left[p_{m,j}^- + 2p_{m,j}^{(2)-} \hat{B}_m^\dagger \hat{B}_k \right], \quad (35)$$

$$i \frac{d}{dt} \hat{B}_m \hat{B}_n = \sum_{m'n'} h_{mn,m'n'}^{(Y)} \hat{B}_{m'} \hat{B}_{n'} + \sum_j \left[p_{m,j}^- \hat{B}_n + p_{n,j}^- \hat{B}_m + 2\delta_{mn} p_{m,j}^{(2)-} \hat{B}_m + 2p_{n,j}^{(2)-} \hat{B}_n^\dagger \hat{B}_n \hat{B}_m + 2p_{m,j}^{(2)-} \hat{B}_m^\dagger \hat{B}_m \hat{B}_n \right], \quad (36)$$

čia

$$h_{mn} = J_{mn} (1 - \delta_{mn}) + \delta_{mn} \varepsilon_m, \quad (37)$$

$$h_{mn,m'n'}^{(Y)} = h_{mm'} \delta_{nn'} + h_{nn'} \delta_{mm'} + V_{mn,m'n'} \quad (38)$$

ir $V_{mn,kl} = U_{mn,kl} + U_{nm,kl}$.

Kai sistema yra aprašoma bangine funkcija (grynoji statistinė būseną), įskaitant viengubus ir dvigubus sužadinius, $\Phi = \sum_m c_m \hat{B}_m^\dagger |0\rangle + C_{mn} \hat{B}_m^\dagger \hat{B}_n^\dagger |0\rangle$, operatorių konfigūracijos $\langle \hat{B}_m \rangle$ ir $\langle \hat{B}_m \hat{B}_n \rangle$ pilnai aprašo sistemą ir mišrios sandaugos gali būti faktorizuojamos: $\langle \hat{B}_m^\dagger \hat{B}_n \rangle = \langle \hat{B}_m^\dagger \rangle \langle \hat{B}_n \rangle$ ir $\langle \hat{B}_m^\dagger \hat{B}_n \hat{B}_k \rangle = B_m^* Y_{nk}$, čia $B = \langle B \rangle$ ir $Y_{mn} = \langle \hat{B}_m \hat{B}_n \rangle$. Kvantmechaniniai vidurkiai lygtims (35) ir (36) mums duoda NEE trečios eilės atsakui išoriniame lauke [19]:

$$i \frac{d}{dt} B_m = \sum_{m'} h_{mm'} B_{m'} + \sum_{m'kl} V_{mm',kl} B_{m'}^* Y_{kl} + \sum_j \left[p_{m,j}^- + 2p_{m,j}^{(2)-} B_m^* B_m \right], \quad (39)$$

$$i \frac{d}{dt} Y_{mn} = \sum_{m'n'} h_{mn,m'n'}^{(Y)} Y_{m'n'} + \sum_j \left[p_{m,j}^- B_n + p_{n,j}^- B_m + 2\delta_{mn} p_{m,j}^{(2)-} B_m \right]. \quad (40)$$

Naudodamiesi šiomis lygtimis išsivesime pirmos eilės ir trečios eilės atsako funkcijas.

3.2 Pirmos eilės atsakas

Tiesiniame režime indukuotas poliarizuotumas yra lygus:

$$\mathbf{P}^{(1)}(t) = \sum_m \mathbf{p}_m^* B_m^{(1)}(t) + c.c. \quad (41)$$

$B_m^{(1)}$ kintamojo priklausomybę nuo laiko gauname iš (39) lygties atmetus Y nari:

$$i \frac{d}{dt} B_m^{(1)} = \sum_{m'} h_{mm'} B_{m'}^{(1)}. \quad (42)$$

Naudosime Green'o funkcijų metodą. Eksitonų sklidimas aprašomas tokia Green'o funkcija:

$$\frac{d}{dt} G_{mn} = -i \sum_{m'} h_{mm'} G_{m'n} + \delta(t) \delta_{mn}, \quad (43)$$

kurios sprendinys yra $G(t) = \theta(t) \exp(-iht)$, čia h yra matrica su elementais h_{mn} . Taigi (42) lygties sprendinys yra $B_m^{(1)} = G_{mn}(t) B_n^{(1)}(0)$.

Pirmos eilės nariai iš (39) lygties yra:

$$i \frac{d}{dt} B_m^{(1)} = \sum_{m'} h_{mm'} B_{m'}^{(1)} + \sum_j p_{m,j}^- \quad (44)$$

Šios lygties Green'o funkcijos sprendinys:

$$B_m^{(1)}(t) = -i \int_{-\infty}^t d\tau \sum_{n,j} G_{mn}(t-\tau) p_{m,j}^-(\tau). \quad (45)$$

Įsistačius (45) sprendinį į (41) lygtį, gaunama pirmos eilės tiesinio atsako funkcija:

$$S^{(1)}(t) = \frac{i}{\hbar} \sum_{m,n} \mathbf{p}_m^* \mathbf{p}_n G_{mn}(t) + c.c. \quad (46)$$

3.3 Trečios eilės atsakas ir sklaidos matrica

Iš (31) galime išsireikšti trečios eilės indukuotą poliarizuotumą tokia forma:

$$\mathbf{P}^{(3)}(t) = \sum_m \mathbf{p}_m^* \langle \hat{B}_m \rangle^{(3)} + c.c. \quad (47)$$

Siekiant rasti $\langle \hat{B}_m \rangle^{(3)}$ ir pilnai atsižvelgti į dviejų dalelių statistiką, mes pasinaudosime NEE iš 3.1 skyrelio. Kol kas į sąveiką su aplinka mes neatsižvelgsime. Tuomet mūsų sistema išlieka grynos

būsenos ir išlieka apibūdinama vienos banginės funkcijos. Tuomet (39) ir (40) lygtys tinkamai aprašo koherentines trumpo laiko dinamikas.

Poliarizuotumą vėl galime reikšti pasinaudojant Green'o funkcijų sąryšiais. Tam pirmiausiai reikia Green'o funkcijos Y kintamajam rasti. Green'o funkcija $Y_{mn}(t) = \mathbb{G}_{mn,kl}(t)Y_{kl}(0)$, tenkina

$$\frac{d}{dt}\mathbb{G}_{mn,kl} = -i \sum_{m'n'} h_{mn,m'n'}^{(Y)} \mathbb{G}_{m'n',kl} + \delta(t)\delta_{mk}\delta_{nl}. \quad (48)$$

Sprendinys, $\mathbb{G}(t) = \theta(t) \exp(-ih^{(Y)}t)$, reikalauja tetradinės matricos $h^{(Y)}$ diagonalizavimo. Vietoj to mes įvesime eksitonų sklaidos matricą Γ , kuri mums leidžia interpretuoti dvigubų eksitonų rezonansus kaip eksitonų sklaidą.

Pirmiausia įvedame Green'o funkcijos Furjė transformacijas. Dažniniame atvaizdavime ji apibrėžiama taip:

$$G(\omega) = -i \int dt G(t) \exp(i\omega t) \quad (49)$$

su atvirkštine transformacija

$$G(t) = i \int \frac{d\omega}{2\pi} G(\omega) \exp(-i\omega t). \quad (50)$$

Vieneksitoninei dinamikai tuomet mes turime:

$$G(\omega) = \frac{1}{(\omega - h + i\eta)}, \quad (51)$$

čia $\eta \rightarrow 0$ yra slopimo parametras, atitinkantis sužadavimo juostos plotį (taip jis gali būti susietas su Redfield'o relaksacijos tenzorius konkrečiu elementu). Du eksitonus aprašančią Green'o funkciją, esančią (48) lygtyje, taip pat galime užrašyti dažniniame atvaizdavime:

$$\mathbb{G}(\omega) = \frac{1}{(\omega - h^{(Y)} + i\eta)}. \quad (52)$$

Atskiriame eksitonų sąveikos narį $h^{(Y)} = h^{(0)} + V$, iš čia:

$$h_{mn,m'n'}^{(0)} = h_{mm'}\delta_{nn'} + h_{nn'}\delta_{mm'}. \quad (53)$$

Taip pat įvedame Green'o funkciją atitinkančią nesąveikaujančių eksitonų hamiltonianui $h^{(0)}$

$$\mathbb{G}^{(0)}(\omega) = \frac{1}{(\omega - h^{(0)} + i\eta)}, \quad (54)$$

o dviejų eksitonų Green'o funkciją užsirašome taip:

$$\mathbb{G}^{(0)}(\omega) = \frac{1}{(\omega - h^{(0)} - V + i\eta)}. \quad (55)$$

Pasinaudojant operatorių sąryšiais mes galime užrašyti Dyson'o lygtį:

$$\mathbb{G}(\omega) = \mathbb{G}^{(0)}(\omega) + \mathbb{G}^{(0)}(\omega)V\mathbb{G}(\omega). \quad (56)$$

Toliau įsivedame sklaidos matricą $\Gamma(\omega)$:

$$V\mathbb{G}(\omega) = \Gamma(\omega)\mathbb{G}^{(0)}(\omega). \quad (57)$$

Sugretinę (56) ir (57) lygtis mes galiausiai gauname:

$$\Gamma(\omega) = [1 - V\mathbb{G}^{(0)}(\omega)]^{-1}V. \quad (58)$$

Laikiniame atvaizdavime turime tokios formos dviejų nepriklausomų eksitonų propagatorių:

$$\mathbb{G}_{nm,n'm'}^{(0)}(t) = G_{nn'}(t)G_{mm'}(t). \quad (59)$$

Eksitonų sąveikos potencialas yra be galo aukštas dviems sužadiniams ant to paties mazgo. Tokiu atveju sklaidos matricos išraiška supaprastėja [1]:

$$\Gamma_{mm,nn}(\omega) = - [\mathbb{G}_{mm,nn}^{(0)}(\omega)]^{-1}. \quad (60)$$

Vieneksitonines evoliucijas gausime iš anksčiau aprašytos lygties (45), o dvi eksitonines evoliucijas gausime pasinaudoję (48) lygtimi:

$$Y_{mn}^{(2)}(t) = -2i \int_{-\infty}^t d\tau \mathbb{G}_{mn,m'n'}(t-\tau) \times \\ \left[p_{m',j}^-(\tau)B_{n'}^{(1)}(\tau) + \delta_{m'n'} p_{m',j}^{(2)-}(\tau)B_{m'}^{(1)}(\tau) \right], \quad (61)$$

čia mes pasinaudojome simetriškumu $\mathbb{G}_{mn,m'n'} \equiv \mathbb{G}_{mn,n'm'}$. Dabar iš (39) lygties gauname:

$$B_m^{(3)}(t) = -i \int_{-\infty}^t d\tau G_{mn}(t-\tau) \left[V_{nn',kl} B_n^{(1)*}(\tau) Y_{kl}^{(2)}(\tau) + \right. \\ \left. 2p_{n,j}^{(2)-}(\tau)B_n^{(1)*}(\tau)B_n^{(1)}(\tau) \right]. \quad (62)$$

Atsižvelgus į fazinio sinchronizmo sąlygą trims įeinančioms bangoms su bangos vektoriais $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ ir \mathbf{k}_3 turime tris skirtingus signalus:

$$\mathbf{k}_I = -\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 \quad (63)$$

$$\mathbf{k}_{II} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 \quad (64)$$

$$\mathbf{k}_{III} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 \quad (65)$$

Visi trys signalai gali būti matuojami 2D spektroskopijoje. Toliau skaičiuosime tik \mathbf{k}_I , kuris atitinka heliobakterijos eksperimentinį matavimą [13]. Taigi, įsistatę (62) į (41) gausime trečios eilės atsako funkciją:

$$S_{k_I}(t_3, t_2, t_1) = 2i\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^3 \mathbf{p}_{n_4}^* \mathbf{p}_{n_3} \mathbf{p}_{n_2} \mathbf{p}_{n_1}^* \int_0^{t_3} d\tau V_{n_4 n_1, n_3 n_2} \times \\ G_{n_4 n_4'}(t_3 - \tau) \mathbb{G}_{n_3 n_2, n_3 n_2'}(\tau) G_{n_2 n_2'}(t_2) G_{n_1 n_1}^*(t_1 + t_2 + \tau). \quad (66)$$

Sugretinus su bendresne atsako funkcijos išraiška (4), Green'o funkcijos atitinka Liuvilio erdvės propagatorius \mathcal{U}_{mat} , o dipolinio šuolio momentai su sąveikos matrica V atitinka dipolinę sąveiką aprašanti superoperatorių \mathcal{V} . Šioje vietoje matome operatorių sandaugą $V\mathbb{G}$, kuri pagal (57) išraišką gali būti užrašyta per sandaugą $\Gamma\mathbb{G}$. Pasinaudoję sklaidos matrica ir (59) lygtimi, gauname trečios eilės atsako funkciją, išreikštą per sklaidos matricą:

$$S_{k_I}(t_3, t_2, t_1) = 2 \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \mathbf{p}_{n_4}^* \mathbf{p}_{n_3} \mathbf{p}_{n_2} \mathbf{p}_{n_1}^* \int_0^{t_3} d\tau \times \\ \int_0^{\tau} d\tau' G_{n_4 n_4'}(t_3 - \tau) \Gamma_{n_4 n_1, n_3 n_2'}(\tau - \tau') \times \\ G_{n_3 n_3}(\tau') G_{n_2 n_2'}(t_2 + \tau') G_{n_1 n_1}. \quad (67)$$

Šią išraišką (67) transformavę į eksitonų atvaizdavimą ir panaudosime siekdami gauti kvazidalelių optinį atsaką.

3.4 Kvazidalelių optinis atsakas

Siekiant išsivest kvazidalelių optinį atsaką pereisime iš mazginio atvaizdavimo (67) į eksitoninį. Eksitonų pernašos vykstančios intervale t_2 šiame darbe neįskaitome.

Vieneksitoniniame atvaizdavime, Green'o funkcija įgauna paprastesnę formą:

$$G_e(t) \equiv \sum_{mn} \psi_{em}^* \psi_{en} G_{mn}(t) = \theta(t) \exp(-i\varepsilon_e t - \gamma_e t), \quad (68)$$

čia γ_e yra vieno eksitono išsifazavimas. Dažniniame atvaizdavime Green'o funkcija atrodo taip:

$$G_e(\omega) \equiv \frac{1}{\omega - \varepsilon_e + i\gamma_e}. \quad (69)$$

Eksitonų sklaida taip pat labai gerai apibrėžiama eksitonų atvaizdavime [18, 20, 31]. Tai leidžia apibrėžti daugelio pigmentų sistemoms dominuojančias sklaidos matricos dedamąsias ir taip sumažinti skaičiavimų resursus.

Eksitonų atvaizdavime Γ funkcijai gaunama tokia išraiška:

$$\Gamma_{e_4e_3,e_2e_1} = \sum_{n_4n_3n_2n_1} \psi_{e_4n_4}^* \psi_{e_3n_3}^* \psi_{e_2n_2} \psi_{e_1n_1} \Gamma_{n_4n_3,n_2n_1} \quad (70)$$

(58) lygtis duoda mums sklaidos matricą, išreikštą tetradinėmis, nesąveikaujančių eksitonų Green'o funkcijomis. Tikrinių verčių atvaizdavime pastarosios matricos yra diagonalios, todėl:

$$\mathbb{G}_{e_4e_3,e_2e_1}^{(0)} \equiv \mathbb{G}_{e_2e_1}^{(0)} \delta_{e_4e_2} \delta_{e_3e_1}, \quad (71)$$

$$\begin{aligned} \mathbb{G}_{e_2e_1}^{(0)}(\Omega) &= \sum_{n_4n_3n_2n_1} \psi_{e_2n_4}^* \psi_{e_1n_3}^* \psi_{e_2n_2} \psi_{e_1n_1} \mathbb{G}_{n_4n_3,n_2n_1}^{(0)}(\Omega) \\ &= \frac{1}{\Omega - \varepsilon_{e_2} - \varepsilon_{e_1} + i\gamma_{e_2} + i\gamma_{e_1}} \end{aligned} \quad (72)$$

ir yra susijusios su vieneksitonine Green'o funkcija per sąsūką [1]:

$$\mathbb{G}_{e'e}^{(0)}(\omega) = i \int \frac{d\omega'}{2\pi} G_e(\omega') G_{e'}(\omega - \omega'). \quad (73)$$

Galiausiai pasinaudoję (67) gauta atsako funkcijos išraiška ir (3) funkcija, gauname kompaktišką spektrinės funkcijos išraišką sklaidos matricos metodui:

$$S_{k_1}^{(3)}(\omega_3, \omega_1) = \sum_{e_4e_3e_2e_1} \frac{\mathbf{p}_{e_4} \mathbf{p}_{e_3} \mathbf{p}_{e_2} \mathbf{p}_{e_1} \Gamma_{e_4e_1,e_3e_2}(\omega_3 + s_{e_1}^*)}{(\omega_3 - s_{e_4})(\omega_1 + s_{e_1}^*)(\omega_3 - s_{e_3} - s_{e_2} + s_{e_1}^*)} \quad (74)$$

čia \mathbf{p}_e – šuolio dipolinio vektoriaus amplitudė, $s_e = \varepsilon_e - i\gamma$ yra kompleksinis eksitonų dažnis. γ šioje formulėje atitinka anksčiau išsireikštas (15) ir (16) relaksacijos spartas.

4 Dvimatės spektroskopijos savybės

Norint geriau aptarti ir suprasti pačius 2D spektrus, trumpai apsirrašysime, kokie jie būna ir kokios yra jų savybės.

4.1 Koherentinių dvimačių spektrų savybės

Mūsų darbe naudojama sužadavimo impulsų kombinacija, kuri atitinka fazinio sinchronizmo sąlygą (63). Supaprastintai 2D spektrą galime užrašyti taip:

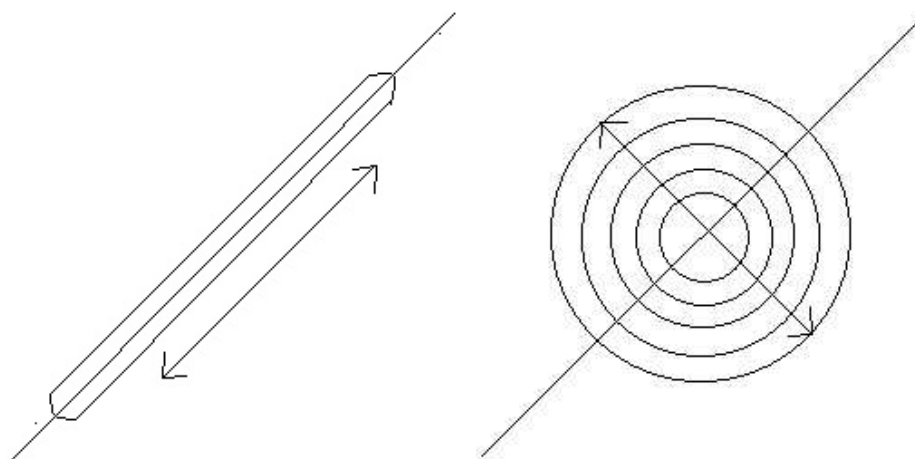
$$\mathcal{S}(\omega_3, t_2, \omega_1) = \int_0^{\infty} dt_3 \int_0^{\infty} dt_1 S^{(3)}(t_3, t_2, t_1) e^{i\omega_3 t_3 + i\omega_1 t_1}. \quad (75)$$

Siekiant gauti iš trečios eilės atsako funkcijos 2D spektrą, mes pasinaudojame Furjė transformacija laiko tarpams $t_1 \rightarrow \omega_1$ bei $t_3 \rightarrow \omega_3$. t_2 yra fiksuota delsos trukmė. Paprasčiausia 2D spektro interpretacija atitinka žadinimo-zondavimo schemą, t. y. sistema rezonansiškai sužadinama dažnyje ω_1 , o po delsos t_2 detektoriuje registruojamas signalas dažniu ω_3 . Formaliai taip galime sukonstruoti 2D spektrą, kurio x ašis yra ω_1 dažnis, o y ašis atitinka ω_3 dažnį.

4.2 Homogeninis ir nehomogeninis išplitimai

Visos molekulės matuojamoje medžiagoje niekada nebūna vienodos. Kadangi mūsų dvimatis spektras susideda iš individualių molekulių įnašų, kuriuos susumuojame, nehomogeniškumą 2D spektre turėtume pastebėti kaip išplitimą diagonalės kryptimi (4a pav.). Paprasčiausiu atveju nehomogeninės fliuktuacijos yra statinės. Skaičiavimuose tai įgyvendiname pridėjus gausinę netvarką diagonalėms hamiltoniano nariams. Todėl gauname, kad nehomogeninės spektrinės linijos forma yra gauso funkcijos tipo.

Dinaminės fliuktuacijos, kylančios dėl šiluminių fliuktuacijų yra greitos: per matavimo trukmę molekulių sąveikos susividurkina, o bendras tokių fliuktuacijų rezultatas gaunamas pasinaudojus Markovine Redfield'o relaksacijos teorija, kuri aprašyta 2 skyrelyje. Homogeninės sistemos sugerties spektras yra Lorencio formos. Šis formos skirtumas atsispindi 2D spektre. Dėl greitųjų fliuktuacijų sistemą išvedus iš pusiausvyros vienu dažniu, mes turime vienodą tikimybę aptikti signalą bet kokių kitu dažniu, dėl to turime išplitimą ne tik diagonalės kryptimi, bet ir skersai diagonalės (4b pav.). Realios sistemos savyje turi homogeniškumą ir nehomogeniškumą. Iš to seka, kad 2D spektras skirtingomis kryptimis gali išskirti skirtingus išplitimo tipus.



(a) Nehomogeninis 2D spektro išplitimas (b) Homogeninis 2D spektro išplitimas

4 pav. Schematinis homogeninio ir nehomogeninio išplitimo vaizdavimas

5 Rezultatai

5.1 Spektrų modeliavimas bei optimizavimas

2D spektrus modeliuojame pasinaudodami QCFP paketu, kur buvo papildomai įdiegtas sklaidos matricos metodas. Vienas iš skaičiavimų pasitelkus sklaidos matrica metodo privalumų yra jos greitis. Sistema, sudarytas iš mažiau nei 15 molekulių, programa suskaičiuoja greičiau nei per minutę. Tačiau didinant hamiltoniano dydį, skaičiavimo laikas ilgėja kvadratine priklausomybe. Taigi, skaičiuojant jau realias sistemas, kurios būna sudarytos iš 50 ir daugiau molekulių, skaičiavimo trukmė tampa valandine.

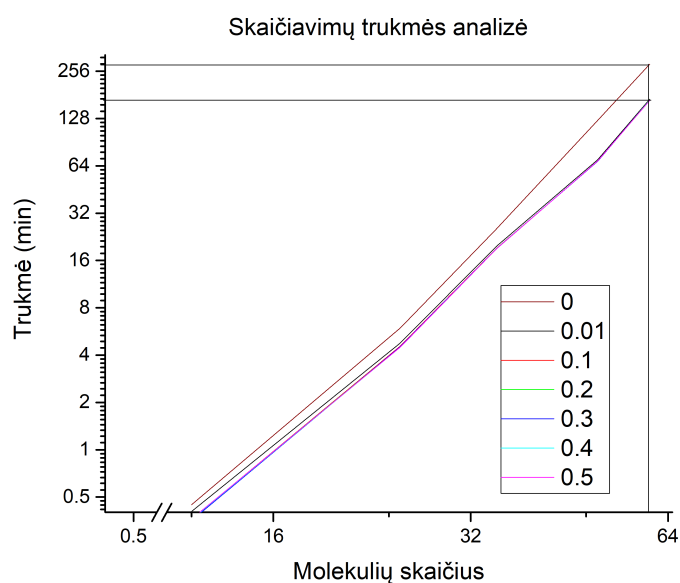
Siekiant sumažinti skaičiavimų trukmę darbe buvo bandoma programinį paketą optimizuoti. Vienas iš būdų yra mažos sanklotos amplitudžių atrinkimas ir atmetimas, įskaitant tik didžiausias amplitudes, pasiremiant eksitonų sanklotos integralais. (70) formulėje yra sumavimas per 4 indeksus. Čia mes išskiriame 2 skirtingas sandaugas: $\psi_{e_4 n_4}^* \psi_{e_3 n_3}^*$ bei $\psi_{e_2 n_2} \psi_{e_1 n_1}$. Jeigu sandaugos rezultatas yra mažesnis už mūsų parinktą eksitonų sanklotos parametą, tuomet tą skaičiavimo ciklą mes praleidžiame. Toli esančių eksitonų sąveikos yra per silpnos, jų galime neįskaityti.

Eksitonų sanklotos parametras yra normuotas į vienetą, todėl juo galime varijuoti intervale $[0; 1]$. Mažos sanklotos amplitudžių atrinkimas ir atmetimas leidžia ženkliai sutaupyti skaičiavimo laiką nepadarant įtakos skaičiavimo rezultatams. Optimizavimui patikrinti naudojome paprastą J agregato sistemą, kurio hamiltonianas yra tokios formos atvirkštiniais centimetrais:

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} 12000 + x & 300 & 0 \\ 300 & 12000 + x & 300 \\ 0 & 300 & 12000 + x \end{bmatrix} \quad (76)$$

Diagonalės nariai yra molekulių sužadavimo energijos, pačios molekulės sąveikauja tarpusavyje su parametru $J = 300 \text{ cm}^{-1}$. Taip pat pridėjome statinę gausinę netvarką diagonaliniams nariams. x buvo paimtas iš Gausinio skirstinio su standartiniu nuokrypiu $\sigma = 100 \text{ cm}^{-1}$. Skaičiavimų laikas matuotas programiškai, pasitelkus procesoriaus matuojamą laiką.

(5 pav.) pateikta skaičiavimų trukmės priklausomybė nuo molekulių skaičiaus. Ašys yra logaritminės su 2 baze. Galime pastebėti, jog tuomet priklausomybė nuo laiko yra tiesinė. Gaunamas skaičiavimų pagreitis su parametru didesniu už 0. Tačiau didinant parametą tarp 0.01 ir 0.5 skaičiavimo trukmė nors ir trumpėjo, bet apčiuopiamos naudos nesuteikė. Panaudojus per didelį parametą, (apie 0.5 ir daugiau), rezultatai gali prarasti esmę. Suskaičiuotas 2D spektras tampa panašus į vienos molekulės sistemos, kuris yra tiksliai suskaičiuotas [32]. Mūsų eksitonai tampa stipriai lokalizuoti.



5 pav. Skaičiavimų trukmės analizė. Vaizduojama skaičiavimo laiko priklausomybė nuo molekulių skaičiaus esant skirtingiems eksitonų sanklotos parametrams. Ašys yra logaritminės su 2 baze.

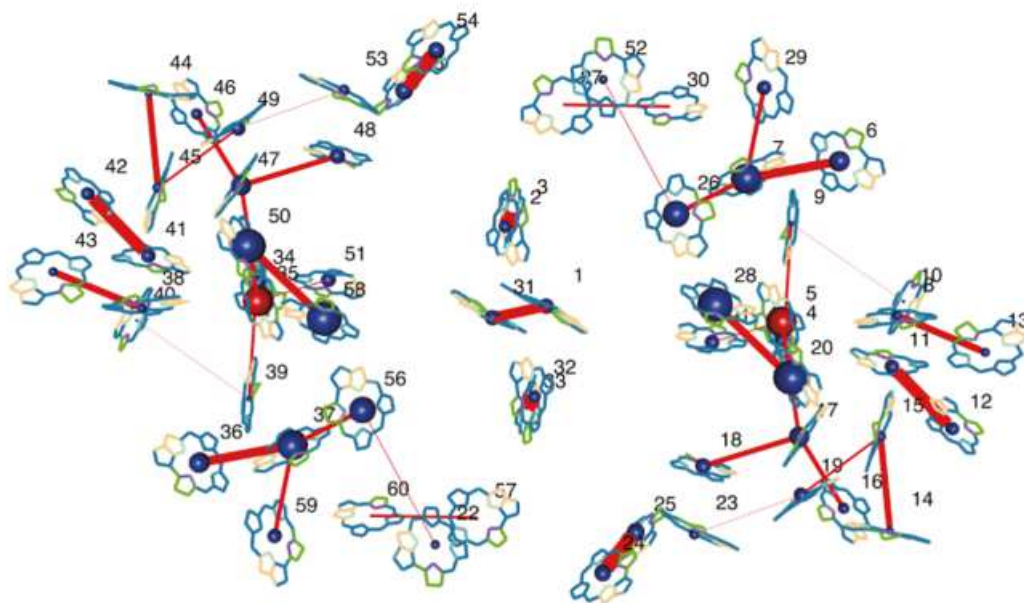
5.2 Modeliuojama sistema

Norint įvertinti, kaip šis metodas tinka realių molekulių agregatų modeliavimui, modeliuosime *Heliobacterium modesticaldum* heliobakterijos reakcinį centrą [11, 12]. Jis sudarytas iš identiškų polipeptidų homodimerų ir iš 54 bakteriochlorofilų (BChl) *g*, 4 bakteriochlorofilų (BChl-*g'*), ir 2 hidroksichlorofilų *a* (Chl-*a_F*). Šios sistemos hamiltonianas buvo gautas pasitelkus Frenkelio eksitonų modelių. Naudojant šį modelį tampa įmanoma įvertinti sužadintų būsenų dinamikas, taip pat reakcinio centro charakteristikas.

Frenkelio eksitonų modelio pagrindiniai parametrai yra molekulių sužadinimo energijos ir rezonansinės tarmolekulinės sąveikos. Pastarosios buvo apskaičiuotos naudojantis dipolinės sąveikos modeliu. Šuolių energijos visiems pigmentams priskirtos vienodos (12738.85 cm^{-1}), išskyrus du Chl-*a_F* (14925.37 cm^{-1}). Siekiant įvertinti nehomogeninį spektrinių linijų išplitimą, darbe mes įvedėme ir statinės netvarkos modelį. Standartinis nuokrypis lygus $\sigma = 75 \text{ cm}^{-1}$. Buvo atlikta 100 iteracijų, rezultatai suvidurkinti. Reakcinio centro struktūrą galima pamatyti (6) paveikslėlyje. Molekulių orientacija seka iš rentgenografijos eksperimento [11].

Skaičiavimams parinkome dvi skirtingas aplinkos temperatūras, $T = 6 \text{ K}$ ir $T = 77 \text{ K}$. Žemesnėje temperatūroje mes turime labai mažas fliuktuacijas su aplinka, taip siekiame išryškinti atskirus sistemos bruožus. 77 K temperatūra mus domina dėl siekio palyginti su eksperimentiniais rezultatais [13]. Aplinka parinkta greita ($\gamma = 100 \text{ cm}^{-1}$), o pigmentų reorganizacijos energija lygi ($\lambda_A = 50 \text{ cm}^{-1}$). 2D spektrų delsos trukmė t_2 buvo nustatyta lygi 0.

Visa mus dominanti dažninė sritis yra intervale $[12100 : 15200] \text{ cm}^{-1}$. Kadangi sritis yra gana plati, norint išgauti kokybiškus rezultatus, mes padalinome visą intervalą į tris skirtingas sritis: pagrin-

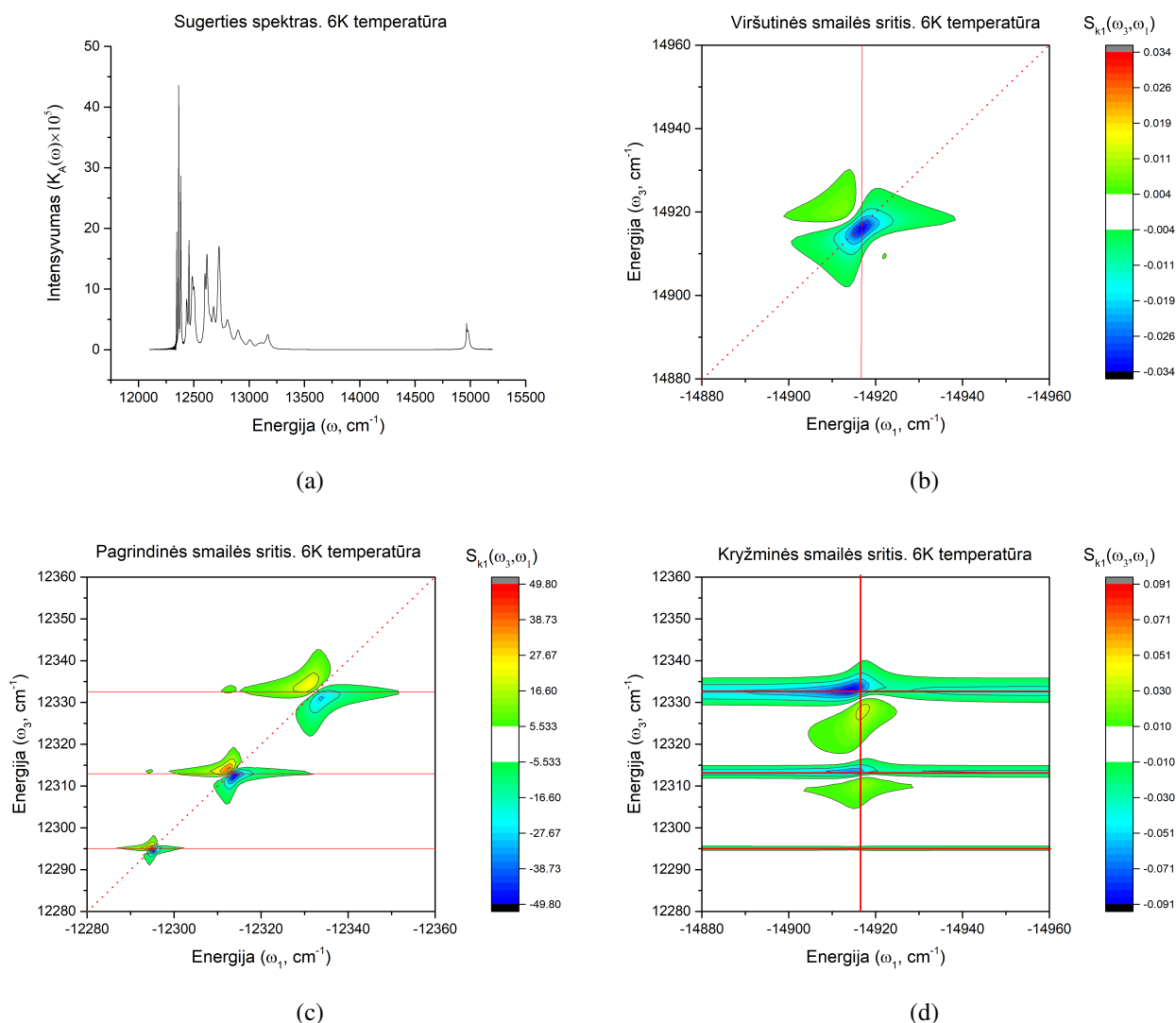


6 pav. *Heliobacterium modesticaldum* reakcinio centro struktūra ir sužadinių pasiskirstymas [12]. Sferų dydžiai pigmentų centruose atitinka sužadintos būsenos pasiskirstymo tikimybes. Raudonos linijos parodo didžiausios energijos sužadinių pernašos tikimybes tarp pigmentų. Skaičiukai atitinka struktūrinį duomenų failą [11].

dinės (mažos energijos) smailės sritį $[12100 : 12900] \text{ cm}^{-1}$, viršutinės (aukštos energijos) smailės sritį $[14600 : 15200] \text{ cm}^{-1}$ bei apatinės kryžminės smailės sritį $[12100 : 12900] \text{ cm}^{-1}$ ir $[-14600 : -15200] \text{ cm}^{-1}$. Prie žemesnės temperatūros, dėl mažų aplinkos fliktuacijų, mes turime labai siaurus spektrus, todėl dažninės sritys atitinkamai buvo susiaurintos. Pagrindinės smailės sritis: $[12280 : 12360] \text{ cm}^{-1}$, viršutinės smailės sritis $[14880 : 14960] \text{ cm}^{-1}$ bei apatinės kryžminės smailės sritis $[12280 : 12360] \text{ cm}^{-1}$ ir $[-14880 : -14960] \text{ cm}^{-1}$.

5.3 Rezultatų aptarimas

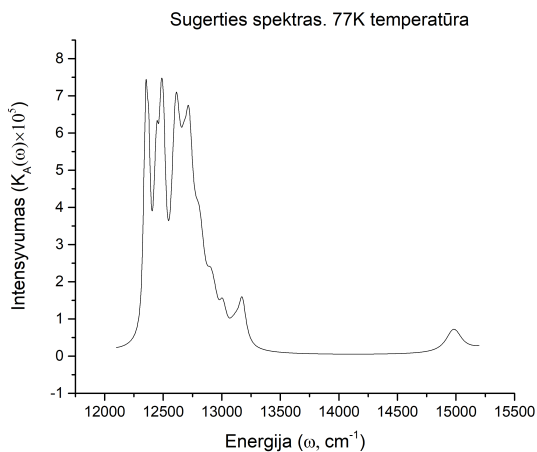
Iš pradžių apžvelgsime gautus rezultatus 6 K temperatūroje. Šioje temperatūroje aplinkos fliktuacijos yra gana silpnos. Dėl to turime mažą homogeninį plotį. Tai galima pastebėti sugerties spektre (7a pav.). 2D spektro pagrindinės smailės srityje matome 3 atskiras smailes (7c pav.). Jos skiriasi savo išplitimu ir intensyvumais. Viršutinės smailės srityje pastebime daug mažesnio intensyvumo smaile, kuri atitinka Chl-a_F (7b pav.). Kryžminės smailės srityje matyti, jog viršutinė smailė susijusi su kiekviena iš pagrindinės srities pastebimomis smailėmis (7d pav.). Intensyviausia kryžminė smailė sutinka su mažiausio intensyvumo pagrindine smaile, kuri turi didžiausią išplitimą.



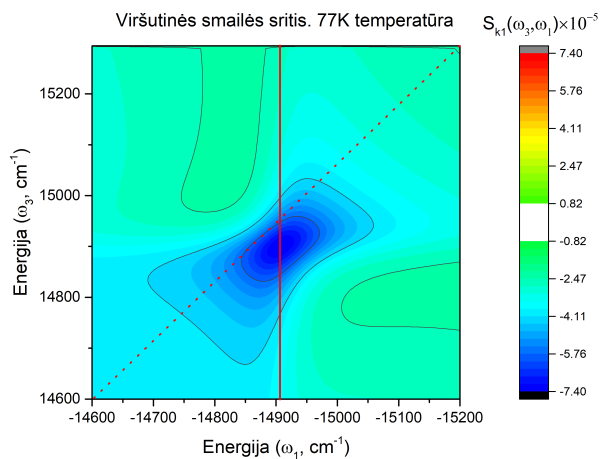
7 pav. a) Sugerties spektras; b) Viršutinės smailės sritis; c) Pagrindinės smailės sritis; d) Kryžminės smailės sritis. Aplinkos temperatūra 6 K. Raudonos linijos žymi vienodos energijos vietas. Raudona taškuota linija žymi diagonalę.

Toliau apžvelgsime rezultatus gautus 77 K temperatūroje. Kaip minėta anksčiau, šioje temperatūroje buvo atliktas ir eksperimentas [13]. Matome stiprų viršutinės ir apatinės smailių išplitimus su intensyvumų sumažėjimu (8b pav., 8c pav.). To pasekoje kryžminės smailės srityje atsiranda stiprus fonas, dėl kurio kryžminių smailių nebesimato (8d pav.).

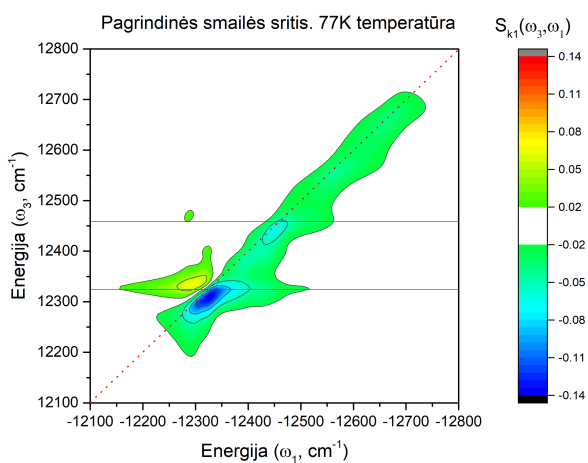
Stiprus fonas kryžminių smailių srityje susidaro dėl diagonalinių smailių Lorencio formų, kylančių iš homogeninio išplitimo modelio. Gausinės spektrinės linijos pasižymi daug labiau koncentruotų smailės maksimumu. Todėl, norint sumažinti kryžminių smailių srityje esantį foną, įvedėme statinę gausinę netvarką (9 pav.).



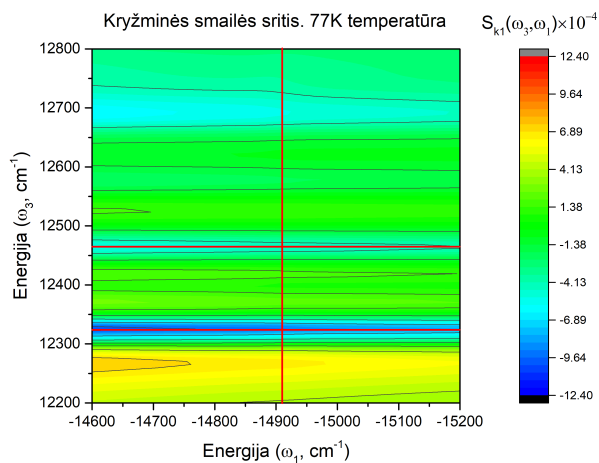
(a)



(b)

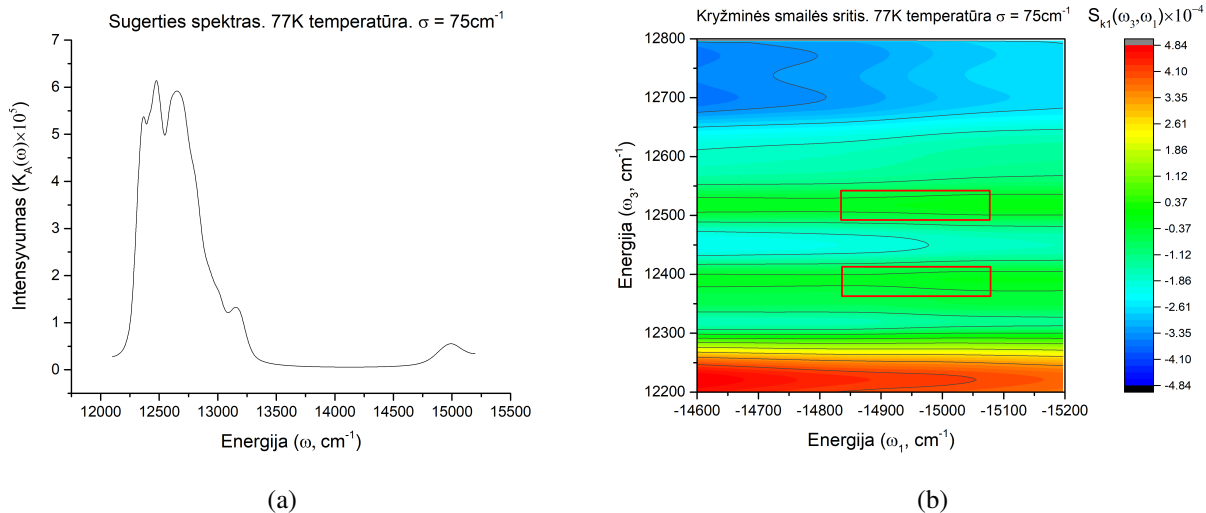


(c)



(d)

8 pav. a) Sugerties spektras; b) Viršutinės smailės sritis; c) Pagrindinės smailės sritis; d) Kryžminės smailės sritis. Aplinkos temperatūra 77 K. Raudonos linijos žymi vienodos energijos vietas. Raudona taškuota linija žymi diagonalę.



9 pav. a) Sugerties spektras; b) Kryžminių smailių sritis. Kryžminių smailių sritis suskaičiuota su pritaikyta gausine netvarka diagonaliems hamiltoniano nariams. Parinktas standartinis nuokrypis $\sigma = 75\text{cm}^{-1}$, suvidurkinta 100 skirtingų iteracijų. Raudonai pažymėtos dvi sritys, kur pastebimas nežymūs kryžminių smailių požymiai

Įsivedus statinę netvarką, nediagonalės aplinkoje sumažėja fono, galime pastebėti nežymius kryžminių smailių požymius (9b pav.). Matome vienodo intensyvumo linijų prasiplėtimą. Sugerties spektaras (9a pav.) tapo panašus į sumodeliuotą Kimuro bei Itoh [12], tačiau eksperimentinės kryžminės smailės yra daug ryškesnės negu mūsų skaičiavimuose. Su Kimuro Itoh modelio parametrais atliekami skaičiavimai duoda per didelį homogeninį išplitimą ir kryžminės smailės uždengiamos pagrindinių smailių fonu.

Išvados

- 2D spektrų skaičiavimus daugelio pigmentų eksitoninėms sistemoms galima paspartinti panaudojant sklaidos metodą ir įvedant eksitonų persiklojimo atranką, neprarandant tikslumo;
- Pritaikius heliobakterijos reakciniam centrui eksitonų sklaidos metodą, diagonalinės smailelės teisingai atvaizduojamos ir sutampa su eksperimentu. Tačiau diagonalinių smailelių fonas užgožia kryžminių smailelių amplitudes. Kimuro ir Itoh modelis nėra tinkamas modeliuoti 2D spektrų kryžmines smaileles.

Literatūros sąrašas

- [1] D. Abramavičius, B. Palmieri, D. V. Voronine, F. Šanda, S. Mukamel, Coherent multidimensional optical spectroscopy of excitons in molecular aggregates; quasiparticle versus supermolecule perspectives, *Chem. Rev.* **109**, **6**, 2350–2408 (2009).
- [2] V. Butkus, L. Valkunas, D. Abramavicius, Vibronic phenomena and exciton–vibrational interference in two-dimensional spectra of molecular aggregates, *J. Chem. Phys.* **140**(3), 034306 (2014).
- [3] V. Chorosajev, O. Rancova, D. Abramavicius, Polaronic effects at finite temperatures in the b850 ring of the LH2 complex, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**(11), 7966–7977 (2016).
- [4] D. Abramavičius, S. Mukamel, Exciton dynamics in chromophore aggregates with correlated environment fluctuations, *J. Chem. Phys.* **134**(17), 174504 (2011).
- [5] D. Norkūnas, Relaxation ratios of double excitations, *Mokslo tiriamasis darbas* (2020).
- [6] D. Norkūnas, Interference phenomena in electronic two-dimensional coherent spectra of weakly coupled systems, *Mokslo tiriamasis darbas* (2020).
- [7] D. Norkūnas, Modeling of exciton scattering processes in nonlinear optical processes, *Mokslo tiriamasis darbas* (2021).
- [8] J. Allen, J. Williams, Photosynthetic reaction centers, *FEBS Letters* **438**(1-2), 5–9 (1998).
- [9] D. Abramavicius, S. Mukamel, Exciton delocalization and transport in photosystem i of cyanobacteria *synechococcus elongates*: Simulation study of coherent two-dimensional optical signals, *J. Phys. Chem. B* **113**(17), 6097–6108 (2009).
- [10] S. Vaitekūnis, G. Trinkūnas, L. Valkunas, Red chlorophylls in the exciton model of photosystem i, *Photosynth Res* **86**(1-2), 185–201 (2005).
- [11] C. Gisriel, I. Sarrou, B. Ferlez, J. H. Golbeck, K. E. Redding, R. Fromme, Structure of a symmetric photosynthetic reaction center–photosystem, *Science* **357**(6355), 1021–1025 (2017).
- [12] A. Kimura, S. Itoh, Theoretical model of exciton states and ultrafast energy transfer in heliobacterial type i homodimeric reaction center, *J. Phys. Chem. B* **122**(50), 11852–11859 (2018).
- [13] Y. Song, R. Sechrist, H. H. Nguyen, W. Johnson, D. Abramavicius, K. E. Redding, J. P. Ogilvie, Excitonic structure and charge separation in the heliobacterial reaction center probed by multispectral multidimensional spectroscopy, *Nat Commun* **12**(1) (2021).
- [14] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* (Oxford University Press, 1999).
- [15] A. G. Redfield, On the theory of relaxation processes, *IBM J. Res. Dev.* **1**(1), 19–31 (1957).

- [16] S. Kallush, B. Segev, A. V. Sergeev, E. J. Heller, Surface jumping: franck-condon factors and condon points in phase space, *J. Phys. Chem. A* **106**(25), 6006–6016 (2002).
- [17] S. Korsakas, J. Bučinskas, D. Abramavicius, Long memory effects in excitonic systems dynamics: Spectral relations and excitation transport, *J. Chem. Phys.* **152**(24), 244114 (2020).
- [18] D. Abramavicius, S. Mukamel, Chirality-induced signals in coherent multidimensional spectroscopy of excitons, *J. Chem. Phys.* **124**(3), 034113 (2006).
- [19] S. Mukamel, R. Oszwaldowski, D. Abramavicius, Sum-over-states versus quasiparticle pictures of coherent correlation spectroscopy of excitons in semiconductors: Femtosecond analogs of multidimensional NMR, *Phys. Rev. B* **75**(24), 245305 (2007).
- [20] H.-P. Breuer, F. Petruccione, *The Theory of Open Quantum Systems* (Oxford University Press, 2007).
- [21] F. C. Spano, S. Mukamel, Cooperative nonlinear optical response of molecular aggregates: Crossover to bulk behavior, *Phys. Rev. Lett.* **66**(9), 1197–1200 (1991).
- [22] F. C. Spano, V. Agranovich, S. Mukamel, Biexciton states and two-photon absorption in molecular monolayers, *J. Chem. Phys.* **95**(2), 1400–1409 (1991).
- [23] J. A. Leegwater, S. Mukamel, Exciton-scattering mechanism for enhanced nonlinear response of molecular nanostructures, *Phys. Rev. A* **46**(1), 452–464 (1992).
- [24] V. Chernyak, W. M. Zhang, S. Mukamel, Multidimensional femtosecond spectroscopies of molecular aggregates and semiconductor nanostructures: The nonlinear exciton equations, *J. Chem. Phys.* **109**(21), 9587–9601 (1998).
- [25] J. Knoester, S. Mukamel, Transient gratings, four-wave mixing and polariton effects in nonlinear optics, *Phys. Rep.* **205**(1), 1–58 (1991).
- [26] V. Chernyak, S. Mukamel, Two-exciton collective photon echoes in disordered molecular nanostructures, *Phys. Rev. Lett.* **74**(24), 4895–4898 (1995).
- [27] T. Meier, V. Chernyak, S. Mukamel, Multiple exciton coherence sizes in photosynthetic antenna complexes viewed by pump-probe spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* **101**(37), 7332–7342 (1997).
- [28] O. Kühn, V. Chernyak, S. Mukamel, Two-exciton spectroscopy of photosynthetic antenna complexes: Collective oscillator analysis, *J. Chem. Phys.* **105**(19), 8586–8601 (1996).
- [29] A. Davydov, *A Theory of Molecular Exciton* (Mc.Graw-Hill: New York, 1962).
- [30] M. Combescot, W. V. Pogosov, Composite boson many-body theory for frenkel excitons, *Eur. Phys. J. B* **68**, 161 (2009) (2008).

- [31] D. Abramavicius, S. Mukamel, Time-domain chirally-sensitive three-pulse coherent probes of vibrational excitons in proteins, *Chem. Phys.* **318**(1-2), 50–70 (2005).
- [32] D. Abramavičius, Exciton-exciton scattering in a one-dimensional j aggregate, *EPL* (2013).

Modeling of nonlinear optical spectral of molecular complexes using exciton scattering approach

Summary

Optical two-dimensional (2D) coherent spectroscopy has been developed as a new method over the last 20 years. It probes the structure and dynamics of materials by exciting them with a sequence of phase-coherent pulses and recording their response as two or more delays are varied. It excels at determining if resonances are coupled, overcoming the effects of inhomogeneous broadening and disentangling congested resonances by spreading them in two dimensions.

Objective of this work is to try the optimization of the exciton scattering method with the exciton overlap parameter. Likewise, attempt using the exciton scattering approach to model 2D spectra of the heliobacterial (hBc) reaction center.

We have implemented the quasiparticle representation of the optical response as a computer package. The quasiparticle picture naturally emerges out of equations of motion for exciton variables, the nonlinear-exciton equations (NEE), that were derived and gradually developed at different levels. The nonlinear response is then attributed to exciton-exciton scattering. The scattering process let's us simplify the NEE's that are being solved and saves us tremendous computational time when applying to the 2D spectroscopy.

In this work we used the simple J-aggregate system in order to test additional optimisations. We introduced the exciton overlap parameter. With it we could cut off some of the calculation cycles when excitonic overlaps are too low. When comparing the computational time between setting this parameter as 0 and setting it as 0.01 we saved considerable amount of time without affecting the spectres themselves. However, by increasing the parameter furthermore, the amount of time we win becomes negligible. And taking this parameter too big will start to affect the resulting 2D spectra.

The exciton scattering approach was applied to model 2D spectra of a realistic system - the heliobacterial reaction center. The system chosen was, the hBc reaction center. The structure was characterized by Gisriel and coworkers [11]. We used the excitonic model of Kimura Itoh for our calculations [12]. While absorption spectrum coincided nicely with experimental data, the cross-peaks in the 2D spectrum do not compare to experiments [13]. The homogenous broadening of the main peaks was too large and the cross-peaks in our calculations was hardly to be seen.

In conclusion, usage of the exciton overlap parameter can optimize 2D spectra calculations for many pigment excitonic systems, while not loosing the precision of the results. Furthermore, our modelled diagonal peaks agreed nicely with the experiment. However, diagonal peak background covers the cross-peak amplitudes. Thus, Kimura and Itoh model is not viable to model cross-peaks of the 2D spectra.