

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

VYTAUTAS BUTKUS

VIBRONINIŲ EKSITONŲ IŠSIFAZAVIMAS IR
DEKOHERENCIJA

Daktaro disertacijos santrauka

Fiziniai mokslai, Fizika (02P)

Vilnius, 2015

Disertacija rengta 2011–2015 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas –

prof. habil. dr. Leonas Valkūnas (*Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P*)

Disertacija ginama Vilniaus universiteto Fizikos mokslo krypties taryboje:

Pirmininkas –

prof. dr. Gintaras Valušis (*Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P*)

Nariai:

prof. dr. Oliver Kühn (*Rostoko universitetas, Vokietija, fiziniai mokslai, fizika – 02P*)

prof. habil. dr. Valdas Šablinskas (*Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P*)

dr. Audrius Alkauskas (*Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P*)

habil. dr. Gediminas Niaura (*Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P*)

Disertacija bus ginama viešame Fizikos mokslo krypties tarybos posėdyje 2015 m. rugsėjo mėn. 30 d. 15 val., Fizikos fakulteto 215 auditorijoje.

Adresas: Saulėtekio al. 9-III, 10222 Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2015 m. rugpjūčio mėn. 30 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Fizinių ir technologijos mokslų centro ir Vilniaus universiteto bibliotekose, ir VU interneto svetainėje adresu:

www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

VYTAUTAS BUTKUS

DECOHERENCE AND DEPHASING
OF VIBRONIC EXCITONS

Summary of doctoral dissertation

Physical sciences, Physics (02P)

Vilnius, 2015

Dissertation was prepared at Vilnius University in 2011–2015.

Scientific supervisor –

prof. habil. dr. Leonas Valkūnas (*Vilnius University, Physical sciences, Physics – 02P*)

Dissertation will be defended in the Council of Physics of Vilnius University:

Chairman –

prof. dr. Gintaras Valušis (*Center for Physical Sciences and Technology, Physical sciences, Physics – 02P*)

Members:

prof. dr. Oliver Kühn (*Rostock University, Germany, Physical sciences, Physics – 02P*)

prof. habil. dr. Valdas Šablinskas (*Vilnius University, Physical sciences, Physics – 02P*)

dr. Audrius Alkauskas (*Center for Physical Sciences and Technology, Physical sciences, Physics – 02P*)

habil. dr. Gediminas Niaura (*Center for Physical Sciences and Technology, Physical sciences, Physics – 02P*)

The official defence of the dissertation will be held at 3 p.m. on 30th of September, 2015, in 215 auditorium at the Faculty of Physics.

Address: Saulėtekio al. 9-III, 10222 Vilnius, Lietuva.

Summary of the dissertation was distributed on 30th of August, 2015.

The dissertation is available for preview at the libraries of Vilnius University and of Center for Physical Sciences and Technology, and at the VU website, www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

Įvadas

Eksitonas – tai delokaluotas kolektyvinis elektroninis sužadimas molekulių ar kietųjų kūnų sistemose. Toks sužadimas dažnai yra *koherentiškas*, t. y., kvantinio banginio paketo, sukurto dviejose ar daugiau erdviškai atskirtose molekulėse ar atomuose, faziniai sąryšiai išlieka pastovūs tam tikroje erdvėje bei tam tikrą laiką. Deja, tokia kvantinės superpozicijos būseną nėra apsaugota nuo *išsifazavimo*, atsirandančio dėl daugybės priežasčių, dažniausiai dėl sąveikos su aplinka.

Dauguma elektroninės prigimties spektroskopinių efektų, tokių kaip J-agregatų superspinduliavimas^{1,2} ar juostų formavimasis sugerties spektre,³ buvo paaiškinti naudojant Frenkel eksitonų modelį.⁴ Frenkel eksitonas – tai elektrono ir skylės pora, lokalizuota viename molekulinio kristalo mazge (molekulėje).⁵ Toks „nulinio spindulio“ eksitonas skiriasi nuo Wannier–Mott eksitono, kuris dėl elektroninio kietojo kūno kristalo sužadimo yra delokaluotas dideliu spinduliu.⁶

Priešingai nei kietiesiems kūnams, kurie yra statiški bei tvarkūs, eksitonų dinamikai (pavyzdžiui, šviesa sukeltai energijos pernašai^{6–8}) molekulių sistemose didelę įtaką turi statinė ir dinaminė tinkle bei molekulių virpesiai. Taigi, eksitonų dinamika molekulėse yra neatsiejama nuo sąveikos su virpesiniais laisvės laipsniais. Dėl šios vibroninės sąveikos įtraukimo, *vibroninių eksitonų* teorija yra sudėtingesnė nei Frenkel eksitonų.⁹ Esti daug fizikinių reiškinių, kurie gali būti paaiškinti tik naudojant vibroninius eksitonus. Pavyzdžiui, virpesinis osciliatoriaus stiprio pasiskolinimo mechanizmas, dėl kurio draustiniai elektroniniai šuoliai tampa leistini esant tam tikram asimetrinių virpesinių modų sužadimui.¹⁰ Arba Jahn–Teller efektas, kuris aprašo virpesinį išsigimusios elektroninės būsenos nestabilumą. Tai tik pora gerai žinomų pavyzdžių, kuriems eksitonų ir virpesių sąveika, teoriniame aprašyme įskaitoma nenaudojant adiabatinio artinio, tampa itin svarbi.¹¹

Šiuolaikinės lazerinės sistemos geba sugeneruoti itin trumpus, pikosekundinius ar net femtosekundinius, impulsus. Tai atvėrė dideles itin greitų koherentinių vyksmų molekulinėse sistemose tyrimų galimybes. Turint aukštos erdvinę skiriamosios gebos informaciją apie molekulių sistemų sandarą, tapo įmanoma tiesiogiai įvertinti koherentinių eksitonų dinamiką.^{12–14} Pavyzdžiui, panaudojus femtosekundinius impulsus, galima sukurti tikrinių sistemos energijų superpoziciją bei tokį kvantinį banginį paketą tiesiogiai stebėti kaip kvantinius mušimus skirtuminės suger-

ties^{15–17} ar dvimatės elektroninės spektroskopijos signaluose.^{18,19} Dėl sąveikos su aplinka (kuri molekulėms dažniausiai yra baltymų apvalkalas), tokia kvantinė superpozicijos būseną turi būti nagrinėjama naudojant atvirųjų kvantinių sistemų teoriją.^{20,21} Deja, šioje teorijoje yra parodoma, kad koherentinė būseną yra itin trapi dėl šiluminių aplinkos sukeltų energijos fliktuacijų. *Dekoherencija* yra reiškinys, kai sukurtas pagrindinės ir elektroninės būsenos koherentiškumas nyksta dėl sąveikos (kvantinio supainiojimo, angl. *quantum entanglement*) su aplinka. Na o bendrai, koherentinių būsenų fazinių sąryšių praradimas yra vadinamas *išsifazavimu*. Nors *išsifazavimo* ir *dekoherencijos* sąvokos yra itin panašios, šioje disertacijoje mes naudojame jas abi turėdami omenyje, kad išsifazavimas dar apima ir harmoninių laikinių spektro signalų gesimą dėl fazių neatitikimo, statinės tinkle ir vidurkinimo per energetiškai skirtingų molekulių ansamblį.

Išsifazavimo ir dekoherencijos vyksmų molekulių sistemose tyrimai sulaukė itin didelio susidomėjimo, kai dvimačiuose elektroniniuose Fenna–Matthews–Olson pigmentų ir baltymų komplekso spektruose buvo eksperimentiškai užfiksuoti kvantiniai mušimai.^{18,22} Šis kompleksas yra fotosintezės anteninė sistema, atliekanti krūvio pernašos funkciją žaliųjų sieros bakterijų membranose.²³ Visų nuostabi, užfiksuotų mušimų gesimo trukmė viršijo teorines dekoherencijos procesų trukmes. Dar nėra sutarta, kokia yra šių kvantinių mušimų prigimtis: virpesinė^{24–27} ar elektroninė.²² Taipogi nesutariama, koks yra ilgai gyvuojančių kvantinių mušimų vaidmuo energijos^{28–31} ir krūvio^{32,33} pernašoje. Tikėtina, kad ilgai gyvuojantys koherentiškumai yra palaikomi aplinkos virpesių dėl vibroninių eksitonų susidarymo.^{25,31,34–36}

Pagrindinis disertacijos tikslas ir uždaviniai

Pagrindinis šios disertacijos **tikslas** yra nustatyti dekoherencijos ir išsifazavimo reiškinų įtaką vibroniniams eksitonams molekulinėse sistemose bei įvertinti elektroninių ir virpesinių laisvės laipsnių sąveikos požymius dvimatės elektroninės spektroskopijos metodu stebimų eksitonų dinamikos ir kvantinio koherentiškumo vyksmuose.

Šiam tikslui pasiekti buvo suformuluoti keturi pagrindiniai **uždaviniai**:

1. Perturbacinės atsako funkcijos teorijos pagrindu sukurti aprašymą teoriniam sistemų, sudarytų iš bet kokio skaičiaus molekulių, spektroskopinių signalų skaičiavimui su skirtingu aplinkos aprašymo sudėtingumu.
2. Praplėsti teorinį aprašymą vibroninei molekulių sąveikai bei įvertinti sąveikos požymius dvimačiuose spektruose.

3. Rasti metodą arba požymius, kaip būtų galima spektruose atskirti, kokios prigimties – virpesinės ar elektroninės – koherentiniai reiškiniai yra dominuojantys.
4. Pritaikyti įgautas žinias eksperimentinių iš šešių porfirino molekulių sudaryto nanožiedo spektrų analizei.

Darbo naujumas ir aktualumas

Adiabatiniame, arba Born–Oppenheimer, artinyje elektronų judėjimas molekulese yra atskirtas nuo lėtų tarpmolekulinių ir vidujmolekulinių virpesių. Dėl to tampa galima potencinės energijos paviršiaus abstrakcija. Joje neadiabatiniai reiškiniai vyksta tik tuomet, kai dėl molekulių virpesių sistema atsiduria tokioje potencinės energijos paviršiaus srityje, kurioje adiabatinis artinys negalioja. Tai gali būti kūginė sankirta (*conical intersection*) arba lygmenų prasilenkimas (*avoided crossing*) dėl virpesinių ir elektroninių būsenų (elektroninio–virpesinio) rezonanso. Šie efektai yra itin svarbūs fotocheminiams procesams,³⁷ todėl jiems paaiškinti buvo sukurta daugybė teorinių metodų.³⁸ Deja, vibroninės sąveikos teorija naujam eksperimentiniam dvimatės elektroninės spektroskopijos metodui yra dar tik kuriama. Šioje disertacijoje yra aprašoma nauja vibroninių eksitonų teorija, skirta sistemų, sudarytų iš bet kokio molekulių skaičiaus, dvimačių spektrų skaičiavimui. Ji paremta perturbacine atsako funkcijos teorija Frenkel eksitonams ir sekuliariąja Redfield relaksacijos teorija.

Tai, kaip dvimačiuose spektruose pasireiškia statinė energijos netvarka, taipogi nėra gerai suprasta. Yra žinoma, kad netvarka daro įtaką spektrinių linijų (dvimačio spektro smailių) formai ir pasireiškia kaip ištemptumas išilgai diagonalės, dar vadinamas nevienalyčiu išplitimu. Verta paminėti, kad pats dvimatės spektroskopijos metodas leidžia spektruose iš dalies atskirti vienalytį ir nevienalytį spektrinius išplitimus.³⁹ Šioje disertacijoje mes parodome, kaip statinė energijos netvarka veikia skirtingos prigimties molekulių sistemų koherentiškumus: dėl išsifazavimo, elektroniniai koherentiškumai gęsta daug greičiau nei virpesiniai.⁴⁰ Tačiau mes pirmą kartą pademonstruojame ir priešingą efektą – esant tam tikram sistemos parametrų rinkiniui ir pakankamai didelei statinei energijos netvarkai, sistema pereina į tokį režimą, kuriame spektrų išsifazavimas dėl statinės energijos netvarkos efektyviai yra sumažinamas ir koherentiškumo gyvavimo trukmė reikšmingai pailgėja. Pasinaudoję šiais naujais principais, galime paaiškinti kvantinių mušimų prigimtį kai kurių neseniai paskelbtų eksperimentinių darbų rezultatuose.^{32, 41–44}

Tam, kad būtų galima atskirti virpesinės ir elektroninės prigimties kvantinius mušimus, labai svarbu yra rasti kriterijų arba metodą, leidžiantį tai nustatyti iš

spektrų. Anksčiau buvo pasiūlyta, kad toks atskyrimas gali būti atliktas nagrinėjant skirtumus vadinamuosiuose refazuotuosiuose ir nerefazuotuosiuose spektruose,⁴⁵ tiriant spektrų priklausomybę nuo temperatūros⁴⁶ ir taikant laike apribotą (*short-time*) Fourier transformaciją.⁴⁷ Mes pasiūlėme metodą, kaip galima atskirti elektroninės ir virpesinės prigimties koherentiškumus pagal vadinamuosius koherentiškumo žemėlapius, kurie yra išvedami iš nuo laiko priklausančių dvimačių spektrų rinkinio.^{36,48,49} Tai jau pasitarnavo mokslui – naudojantis juo, buvo identifikuota koherentiškumų prigimtis augalų membranine fotosistemos reakcijų centre.³² Vėliau remiantis tuo buvo nustatyta koherentiškumų įtaką krūvio atskyrimo pagreitinimui.^{32,33}

Vibroninių eksitonų teorijoje nėra apribojimų tam, kad skirtingos prigimties koherentiškumai būtų tuo pačiu metu aktyvūs. Šioje disertacijoje įrodoma, kad iš šešių porfirino molekulių sudarytame nanožiede tokia koherentiškumų vienalaikė evoliucija yra išties galima. Tai buvo neseniai pirmą kartą patvirtinta eksperimentiškai.⁵⁰ Tuo pačiu mes pademonstravome naują koherentiškumų analizės principą, leidžiantį nustatyti nežinomas arba nežinomos kilmės energijos būsenas.⁵¹

Ginamieji teiginiai

1. Elektroninės, virpesinės ar mišrios prigimties kvantiniai koherentiškumai gali būti atskirti analizuojant mušimus dvimačiuose elektroniniuose spektruose. Skirtingo tipo koherentiškumams galioja skirtingi amplitudžių ir fazių dėsniniai koherentiškumų žemėlapiuose.
2. Statinės energijos netvarkos įtaka kvantiniams koherentiškumams priklauso nuo koherentiškumų prigimties. Elektroninės prigimties koherentiškumų amplitudė ir gyvavimo trukmė drastiškai mažėja dėl statinės energijos netvarkos, o netvarkos įtaka virpesinės prigimties koherentiškumams yra nedidelė. Visgi, esant didelei statinei energijos netvarkai, elektroninės prigimties koherentiškumų gyvavimo trukmė gali itin pailgėti.
3. Vibroniškai sąveikaujančių sistemų koherentiškumų gyvavimo trukmę lemia sąveikos su diskrečiomis virpesinėmis modomis stiprumas ir sistemos parametrų nutolimas nuo elektroninio–virpesinio rezonanso.
4. Iš šešių porfirino molekulių sudaryto žiedo elektroninių ir vibroninių būsenų savybės yra paremtos netrivialiu suminiu statinės energijos netvarkos, vibroninės sąveikos ir mažų geometrijos deformacijų efektu. Šios savybės gali būti tiesiogiai nustatytos iš kvantinių koherentiškumų dvimačiuose spektruose analizės.

Disertacijos santrauka

Disertacijos sandara

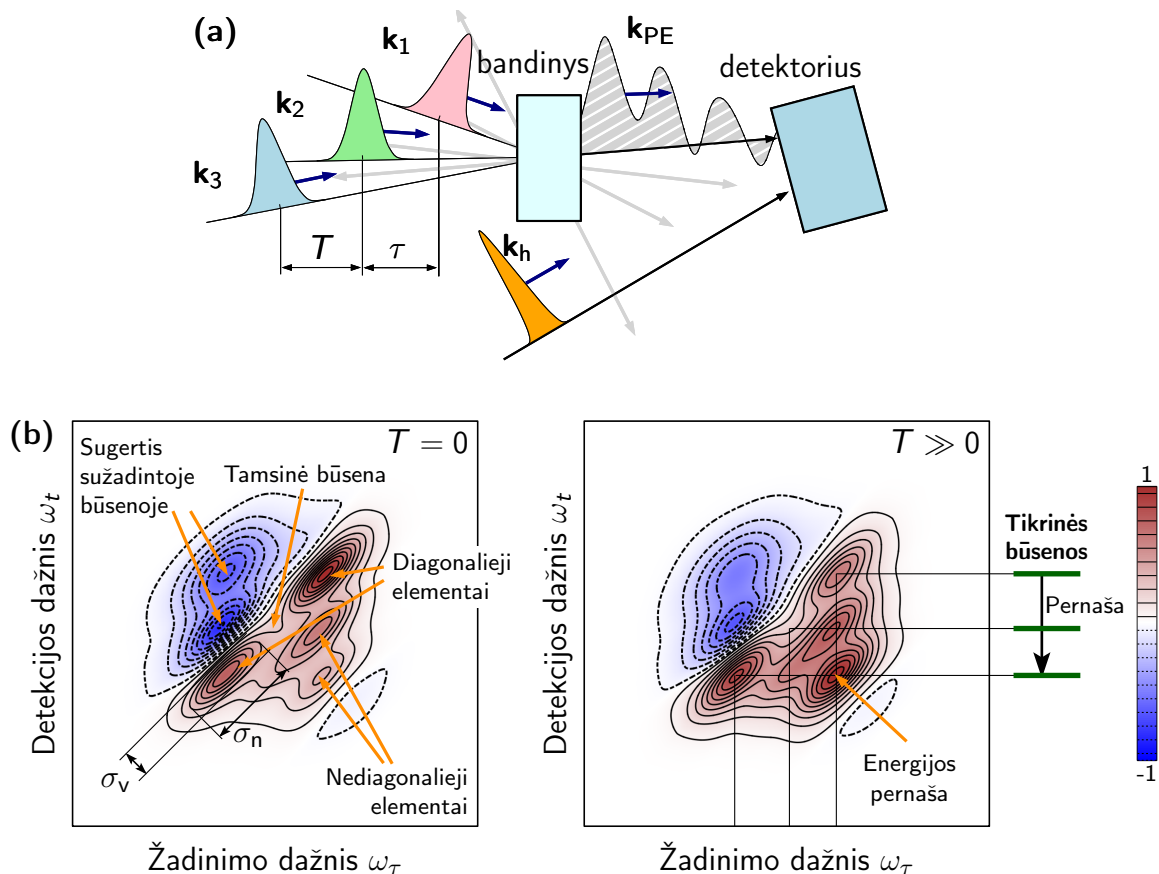
Disertaciją sudaro įvadas, keturi skyriai, literatūros sąrašas, keturi priedai ir rodyklė. Įvade pristatoma disertacijos tematika ir mokslinis kontekstas, suformuluojamas pagrindinis darbo tikslas ir jam pasiekti keliami uždaviniai, disertacijos rezultatų naujumas ir aktualumas, ginamieji teiginiai ir darbo aprobacija. Pirmajame skyriuje pristatoma literatūros apžvalga ir darbo metodologija: apžvelgiami jau ištirti objektai ir naudojami teoriniai artiniai, pateikiami pagrindiniai darbe vystomos teorijos principai. Antrajame, trečiajame ir ketvirtajame skyriuose pateikiamas plėtojamos teorijos aprašymas ir pristatomi originalūs tyrimų rezultatai. Ketvirtojo skyriaus pabaigoje pateikiamas rezultatų apibendrinimas.

Dvimatė elektroninė spektroskopija

Pirmajame disertacijos skyriuje aprašoma dvimatė elektroninė spektroskopija. Tai – pagrindinis darbe nagrinėjamas išsifazavimo ir dekoherencijos įtakos vibroniniams eksitonams tyrimo įrankis. Skyriuje detaliam aptariami klausimai, susiję su signalo (elektromagnetinės spinduliuotės, kurios šaltinis yra bandinyje lazerio impulsais sukurtas trečiosios eilės poliarizuotumas) registravimu, teoriniu aprašymu; suformuluojami pagrindiniai perturbacinės atsako teorijos principai. Šio skyriaus pagrindas – trys disertanto ir bendraautorių publikacijos.^{52–54}

Eksperimento schema. Principinė dvimatės elektroninės spektroskopijos eksperimento schema parodyta 1 pav. Bandinys yra žadinamas trimis mažos energijos, itin trumpais, sufazuotais lazeriniais impulsais skirtingomis kryptimis, kurias nurodo banginiai vektoriai \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}_2 ir \mathbf{k}_3 . Laiko tarpai tarp lazerinių impulsų yra valdomi, o netiesinis atsakas išspinduliuojamas $\pm\mathbf{k}_1 \pm \mathbf{k}_2 \pm \mathbf{k}_3$ kryptimis. Fotonų aidas stebimas fazinio sinchronizmo kryptimi $\mathbf{k}_{PE} = -\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3$.

Tarkime, femtosekundinio lazerio impulso spektras yra platus bei galimi šuoliai į visas eksitonines būsenas. Aprašymui naudodami tankio operatoriaus formalizmą ir terminiją, galime sakyti, kad po pirmosios sąveikos su lazerine spinduliuote yra



1 pav. (a) Dvimatės elektroninės spektroskopijos eksperimento principinė schema. **(b)** Pavyzdinis dvimatis spektras. σ_v – vienalytis ir σ_n – nevienalytis spektro linijos pločiai.

sukuriamas koherentiškumas tarp sužadintos bei pagrindinės būsenos. Antrasis impulsas, sąveikaudamas su sistema po laiko τ , gali sukurti užpildą pagrindinėje arba sužadintoje būsenoje, arba sužadintos būsenos koherentiškumą. Trečiasis impulsas, sąveikaujantis su sistema po laiko intervalo T , sukuria dar kitokią koherentinę būseną, kuri slopsta dėl sąveikos su aplinka; dėl savaiminės emisijos yra išspinduliuojamas elektromagnetinis laukas. Kadangi žadinančios spinduliuotės bangos ilgis yra daug didesnis už bandinio dydį, išspinduliuojamo elektromagnetinio lauko intensyvumas yra tiesiogiai proporcingas bandinio trečios eilės poliarizuotumui.⁵⁵

Iš bandinio išeinančio elektrinio lauko bei heterodino k_h impulso (kuris neina per bandinį) superpozicijos signalas registruojamas detektoriumi. Užregistruoto signalo realią ir menamą dalis galima atskirti, nes registravimui naudojamo heterodino impulso fazė yra valdoma.

Spektre išskiriami dviejų tipų – diagonaleji ir nediagonaleji – elementai. Spektras nėra simetriškas diagonales atžvilgiu, o nediagonalūs elementai (kai $T = 0$) atsiranda tik kai molekulės sąveikauja tarpusavyje. Nediagonaleji elementai taip pat gali atsirasti esant ilgoms vėlinimo trukmėms T dėl energijos, koherentiškumo ar krūvio pernašos, cheminių reakcijų ar fizinių struktūros pakitimų.

Spektrinių smailių orientacija diagonalės atžvilgiu (nevienalytis plotis σ_n) priklauso nuo statinės ir dinaminės energijos netvarkos, o vienalytis plotis σ_v – nuo dinaminės netvarkos, pvz., spektrinės difuzijos.

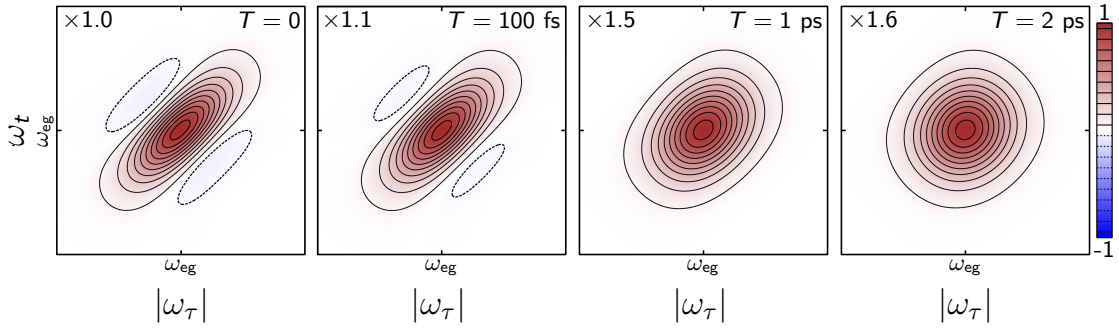
Atsako funkcijos teorija. Dvimačių spektrų teoriniams skaičiavimams gali būti naudojama atvirųjų kvantinių sistemų perturbacinė atsako funkcijos teorija.^{20,55} Joje sistema aprašoma naudojant kvantinio redukuoto tankio operatoriaus formalizmą, o išorinė lazerinė spinduliuotė – kaip klasikinė elektromagnetinė banga. Sąveika tarp sistemos ir spinduliuotės bei tarp sistemos ir jos aplinkos yra įskaitoma perturbaciškai. Laikant, kad lazeriniai impulsai yra nykstamai trumpi, dvimačio spektro signalą galima užrašyti kaip atsako funkcijos dvimatę Fourier transformaciją. Šis teorinis aprašymas yra išspausdintas disertanto ir bendraautorių apžvalginiame straipsnyje⁵² bei knygos skyriuje.⁵³

Disertacijoje pateiktame teoriniame aprašyme taip pat aptariama ir galima sąveika su baigtinės trukmės lazeriniais impulsais. Disertacijoje, nelendant į subtilybes, atskirai aprašytas disertanto ir bendraautorių publikacijoje,⁵⁴ parodoma, kad tokiu atveju turi būti atliekama sistemos atsako funkcijos sąsūka su lazerinių impulsų gaubtinių funkcijomis.

Paprastų elektroninių sistemų spektroskopiniai signalai

Antrajame disertacijos skyriuje atsako funkcijos teorija pritaikoma elektroninių sistemų aprašymui bei pateikiami originalūs skaičiavimų rezultatai. Pirmajame disertacijos skyriuje suformuluota teorija iš pradžių pritaikoma pačiai paprasčiausios – dviejų elektroninių lygmenų – sistemos dvimačių ir sugerties spektrų skaičiavimui. Tokie skaičiavimai, nors nėra reikšmingi mokslinė prasme, puikiai iliustruoja pagrindinius dvimatės spektroskopijos ir nesąveikaujančio elektroninio sužadavimo evoliucijos principus. Toliau teorinis aprašymas išplečiamas iš bet kokio skaičiaus sąveikaujančių molekulių sudarytos sistemos spektrams, yra įskaitoma ir užpildų relaksacija. Išvesta teorija panaudojama eksitonų dinamikos iš dviejų molekulių sudarytos sistemos – elektroninio dimero – tyrimams. Detaliai išanalizuojamos elektroninio dimero spektrų koherentinės savybės ir jų priklausomybė nuo energijos netvarkos.

Dviejų lygmenų sistema. Disertacijoje dviejų lygmenų sistemos sąveika su aplinka yra įskaitoma fenomenologiškai, t. y. tariama, kad sąveika su virpesiniais laisvės laipsniais lemia eksponentinį sistemos atsako funkcijos gesimą. Tokiam aprašymui panaudojome vadinamąjį Kubo modelį,⁵⁶ kuris leidžia gauti analitines dvimačių spektrų išraiškas.



2 pav. Dvimačiai spektrai, suskaičiuoti naudojant Kubo modelį ($\tau_c = 1$ ps, $\Delta\omega = 5$ ns $^{-1}$), kai vėlinimo trukmė T lygi 0, 100 fs, 1 ps ir 2 ps. Spektrų spalvinė skalė sunormuota pagal $T = 0$ spektrą, visiems kitiems normalizavimo konstantos nurodomos spektro viršuje, kairėje pusėje.

Dviejų elektroninių lygmenų sistemos abstrakcija gali reprezentuoti paprastą molekulę tirpiklyje arba atomą su viena sužadinta būseną nagrinėjamoje spektro srityje. Pritaikę Born–Oppenheimer aproksimaciją, tokios molekulės uždavinį galime užrašyti kaip sužadinimo evoliuciją pagrindinės ir sužadintos būsenų harmoniniuose potencialuose. Sužadinta ir pagrindinė būsena modelyje nesąveikauja, nes reiškiniai, stebimi dėl tokios sąveikos, vyksta keliomis eilėmis ilgesnėje laikų skalėje, negu mus domina.

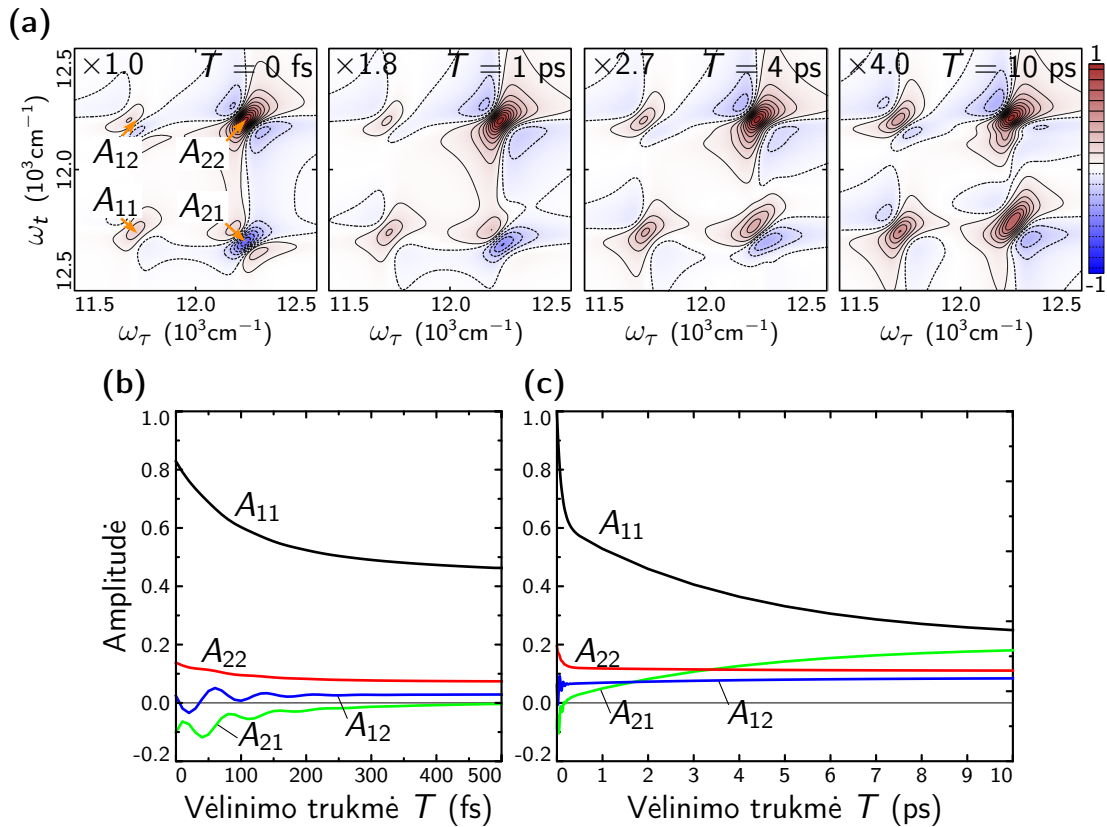
Kubo modelyje dviejų lygmenų energijos tarpo koreliacinė funkcija yra

$$C_{\text{Kubo}}(t) = \Delta\omega^2 e^{-\frac{t}{\tau_c}}. \quad (1)$$

Čia $\Delta\omega$ – energijos fliktuacijų amplitudė, o τ_c – koreliacijos trukmė. Jei energijos tarpo fliktuacijos yra nekoreliuotos arba itin sparčios koreliacijos trukmės atžvilgiu ($\tau_c \ll \Delta\omega^{-1}$), koreliacijos funkcija gali būti aproksimuota kaip Dirac δ funkcija. Tokia situacija – *vienalyčio* išsifazavimo riba – sugerties spektre stebima Lorentz funkcijos pavidalo kreivė. Priešingas artinys – *nevienalyčio* išsifazavimo riba – pasiekiamas tada, kai energijos fliktuacijos yra daug ilgesnės nei koreliacijos trukmė ($\tau_c \gg \Delta\omega^{-1}$). Tokiu atveju sugerties spektre stebima Gauss funkcijos pavidalo kreivė. Tarpiniu atveju spektro linijos forma yra sudėtinga, o dvimačiuose spektruose stebima vienos diagonaliosios smailės evoliucija, parodyta 2 pav.

Daugialygmenės eksitoninės sistemos. Daugialygmenė eksitoninė sistema aprašoma naudojant Frenkel eksitono modelį.^{5,12} Tuomet sistemos hamiltonianas yra

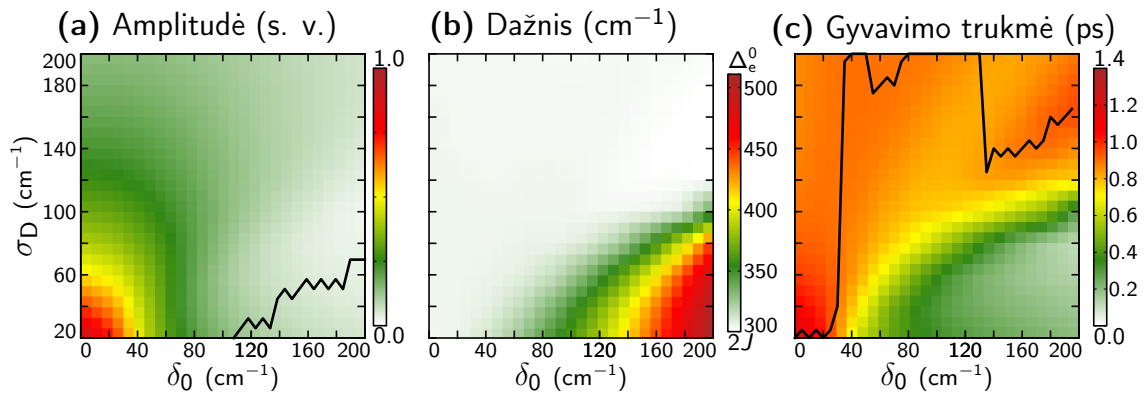
$$\hat{H} = \sum_{m=1}^N \epsilon_m |m\rangle \langle m| + \sum_m^N \sum_{n \neq m}^N J_{nm} |n\rangle \langle m|. \quad (2)$$



3 pav. (a) Dvimačiai elektroninio dimero spektrai $T = 0, 1 \text{ ps}, 4 \text{ ps}$ ir 10 ps vėlinimo trukmėms. Spektų spalvinė skalė sunormuota pagal $T = 0$ spektrą, visiems kitiems normalizavimo konstantos nurodomos spektro viršuje, kairėje pusėje. **(b–c)** Diagonaliųjų (A_{11} ir A_{22}) ir nediagonaliųjų (A_{21} ir A_{12}) smailių amplitudžių priklausomybė nuo vėlinimo trukmės laiko skalėje iki 1 pikosekundės **(c)** ir iki 10 ps **(d)**.

Čia ϵ_m yra m -osios molekulės energija, J_{mn} – rezonansinės sąveikos tarp m -osios ir n -osios molekulių konstanta, $|m\rangle$ – tikrinės būsenos mazginėje bazėje. Tam, kad būtų pilnai aprašyta daugialygmėnė sistema, turi būti įtraukta užpildos relaksacija tarp tikrinių (eksitoninių) būsenų. Tokiam aprašymui šioje disertacijoje buvo naudojamas spektrinio tankio formalizmas⁸ ir sekuliarieji Redfield relaksacijos teorija.⁵⁷

Elektroninio dimero modelis. Daugialygmėnės eksitoninės sistemos teorija disertacijoje iliustruojama analizuojant paprasčiausios sistemos – iš dviejų sąveikaujančių sistemų sudaryto elektroninio dimero – atvejį. Jame rezonansinė sąveikos konstanta J priklauso nuo molekulių tarpusavio orientacijos ir atstumo. Elektroninio dimero dvimačiai spektrai pateikti 3 pav., a dalyje. Spektro evoliucijoje stebimi tiek per kelis šimtus femtosekundžių užgęstantys kvantiniai mušimai (3 pav., b), tiek dėl užpildų pernašos vykstantis spektro diagonaliųjų ir nediagonaliųjų elementų amplitudžių persiskirstymas pikosekundinėje laiko skalėje (3 pav., c).



4 pav. Elektroninio dimero kvantinių mušimų amplitudės **(a)**, dažnio **(b)** ir gyvavimo trukmės **(c)** priklausomybės nuo netvarkos dydžio (σ_D) ir molekulių energijų skirtumo δ_0 . Juoda linija žymi mažiausią amplitudę **(a)** ir ilgiausią gyvavimo trukmę **(c)**.

Pats reikšmingiausias antrame disertacijos skyriuje pademonstruotas rezultatas seka iš koherentinės spektrų evoliucijos priklausomybės nuo energijos netvarkos tyrimo. Nors tikėtina, kad dėl energijos netvarkos įtakoto itin stipraus išsifazavimo elektroninės prigimties koherentiškumai užges labai greitai, mes parodome, kad kvantinių mušimų gyvavimo trukmė gali drastiškai padidėti jei netvarka yra didelė. Panašus efektas jau buvo pademonstruotas dvispalvėje fotonų aido spektroskopijoje.⁵⁸ Tam, kad šis efektas dominuotų spektruose, reikalinga, kad nevienalytis spektrinių linijų išplitimas skirtingoms tikrinėms būsenoms sugerties spektre persiklotų. Tuomet daliai sistemų ansamblyje eksitonai bus visiškai delokaluoti, dėl to koherentiškumai slops lėčiau. Darbe buvo ištirta, kaip kvantinių mušimų amplitudė, gyvavimo trukmė ir dažnis priklauso tiek nuo energetinės netvarkos (jos parametras yra netvarkos vienos molekulės energijos Gauss skirstinio standartinis nuokrypis σ_D), tiek nuo vidutinio molekulių energijos skirtumo δ_0 .

Elektroninio dimero kvantinių mušimų amplitudės, dažnio ir gyvavimo trukmės priklausomybės, suskaičiuotos iš dvimačių spektrų esant įvairioms statinės energijos netvarkos σ_D ir molekulių energijos skirtumo δ_0 vertėms, kai rezonansinės sąveikos konstanta yra fiksuota ir lygi $J = -150 \text{ cm}^{-1}$, pateiktos 4 pav. Iš šių rezultatų seka daug svarbių išvadų:

1. Kvantiniai mušimai bus intensyviausi tada, kai tiek statinė energijos netvarka, tiek molekulių energijų skirtumas bus mažas (4 pav., a), dėl minimalaus išsifazavimo vidurkinant per vienalytį ansamblį.
2. Kai energijos netvarka viršija $\sigma_D \approx 100 \text{ cm}^{-1}$, kvantinių mušimų dažnis lygus dvigubai rezonansinės sąveikos vertei, $2J$, o ne eksitoniniam energijos skirtumui $\Delta_e = \sqrt{\delta_0^2 + 4J^2}$ (4 pav., b).
3. Ilgai gyvuojantys kvantiniai koherentiškumai bus stebimi esant specifiniams

sistemos parametrų. Trumpai (< 200 fs) gyvuojančių koherentiškumų parametrų sritis sutampa su sritimi, kur stebimi ne $2J$ dažnio koherentiškumai (palyginkite 4 pav., b ir c). Tokius rezultatus galima reziumuoti taip:

- (a) Esant nedidelei energijos netvarkai, išsifazavimas dėl vidurkinimo spektrose yra dominuojantis kvantinių mušimų slopinimo mechanizmas. Tada, kuo didesnis molekulių energijų skirtumas, tuo labiau eksitonai lokalizuojasi atskirose molekulėse bei jų sąveika su aplinka yra mažiau koreliuota ir koherentiškumai gyvuoja trumpai.
- (b) Esant pakankamai didelei energijos netvarkai (kai nevienalytiškai išplitusios spektrinės linijos užsikloja sugerties spektre), nevienalyčiame molekulių ansamblyje stiprius koherentinius signalus lemia tie ansamblio nariai, kuriuose eksitonai yra visiškai delokaluoti. Jų indėlis didėja didinant netvarką, tad koherentiškumo gyvavimo trukmė auga (žr. juodą liniją 4 pav., c)

Molekuliniai vibroniniai eksitonai

Elektroniniai sužadėjimai molekulinuose kristaluose gali būti aprašomi kaip vibroniniai eksitonai. Tai yra lokalizuoti Frenkel tipo eksitonai, kuriuos sudaro vibroniškai sužadinta (sužadintas virpesinis sužadintos elektroninės būsenos lygmuo) molekulė ir vibraciškai sužadintos aplinkinės molekulės. Pastarųjų branduolių geometrija yra sutrikdyta išilgai tam tikrų simetriškų virpesinių koordinačių. Tokio poliarono judėjimą molekuliname kristale arba J-agregate galima įsivaizduoti kaip boulingo kamuolio judėjimą ant spyruoklinio čiužinio: po kamuoliu esanti spyruoklė atitinka vibroniškai sužadintą molekulę, o gretimos – vibraciškai (tiesa, esant vibraciniam sužadėjimui, cheminės jungtys pailgėja, o ne sutrumpėja kaip čiužinio spyruoklės). Tokio vibroninio eksitono sklidimas yra sudėtingas ir dažnai lemia netrivialius rezultatus. Nors vibroninių eksitonų teorija buvo intensyviai plėtojama siekiant išaiškinti efektus, stebimus tiesiniuose molekulinų kompleksų spektrose, jų aprašymas netiesinei spektroskopijai (o ypač dvimatei elektroninei) yra ribotas. Trečiojo disertacijos skyriaus pagrindinis tikslas būtent ir yra išplėtoti vibroninių eksitonų teoriją bei ištirti jų savybes molekulėse analizuojant dvimačius spektrus. Šiame skyriuje pristatomi rezultatai detaliau aptarti disertanto ir bendraautorių publikacijose.^{36, 40, 48, 49, 59}

Šio skyriaus dėstymo logika yra analogiška antrajam skyriui. Iš pradžių nagrinėjama vienos molekulės, sąveikaujančios su viena diskrečia virpesine moda ir aprašomos teoriniu pastumtų harmoninių osciliatorių modeliu, sistema ir jos spektroskopiniai signalai. Vėliau suformuluojama vibroninių eksitonų teorija virpesiniam

agregatui, sudarytam iš bet kokio skaičiaus molekulių. Galiausiai vibroninių ek-
sitonų savybės yra pademonstruojamos paprastesnei, vibroniškai sąveikaujančių
molekulių poros – virpesinio dimero – sistemai.

Harmoninis vienos molekulės virpesių modelis. Elektroninius molekulių su-
žadinius aproksimuojame kaip Franck–Condon šuolius, t. y. teigiame, kad sis-
temos būseną branduolinių laisvės laipsnių atžvilgiu nepakinta elektroninio šuolio
metu, o po šuolio buvusi pagrindinės būsenos branduolinė konfigūracija sužadin-
tos būsenos atžvilgiu nėra termodinaminėje pusiausvyroje. Harmoniniame artėjime
pagrindinės ir sužadintos būsenų potencialai aprašomi kaip parabolės branduolinės
koordinatės atžvilgiu. Vienos molekulės virpesinis modelis gali būti aprašomas kaip
dviejų pastumtų harmoninių osciliatorių sistema.⁸

Šioje disertacijoje bei atitinkamose publikacijose^{48,49} dvimatės spektroskopijos
teorija molekulei, sąveikaujančiai su viena diskrečia virpesine moda, buvo išvesta
ir spektrai suskaičiuoti dviem metodais: (i) įskaitant virpesinę modą ir sąveiką
su ja tiesiogiai sistemos hamiltoniane ir (ii) įtraukiant vieną virpesinį rezonansą į
spektrinio tankio funkciją. Antrasis metodas yra pranašesnis tuo, kad reguliuoda-
mi rezonanso spektrinio tankio funkcijos plotį galime keisti virpesių slopimą dėl
išsifazavimo, tuo pačiu įskaitant ir virpesinę relaksaciją. Tačiau, kai virpesys yra
įtrauktas į hamiltonianą, galime nesunkiai gauti analizes koherentiškumų amp-
litudžių ir fazių išraiškas dvimačiams spektrams. Atlikę skaičiavimus parodėme,
kad vienos molekulės kvantiniai mušimai priklausys nuo Huang–Rhys faktoriaus –
parametro, proporcingo sužadintos ir pagrindinės būsenos potencialų koordinačių
poslinkio kvadratui, ir įvertinančio sąveikos su virpesine moda stiprumą.

Palyginę gautus rezultatus su koherentiškumų elektroniniame dimere analizės
rezultatais, galėjome padaryti šias išvadas:

1. Diagonaliųjų ir nediagonaliųjų dvimačių spektro elementų osciliacijų faziniai
sąryšiai virpesinės ir elektroninės prigimties kvantiniams mušimams yra skir-
tingi. Jei spektre nėra diagonaliųjų elementų mušimų, atitinkamas koherentiš-
kumas bus elektroninės prigimties. Virpesiniams koherentiškumams mušimų
fazės gali būti 0 arba π , priklausomai nuo sistemos sąveikos su virpesiais
stiprumo.
2. Realistiškesnis sistemos sąveikos su virpesiais (arba molekulės sąveikos su tir-
pikliu) ir virpesinių koherentiškumų išsifazavimo mechanizmas yra gaunamas
tada, kai į spektrinį tankį įtrauktas virpesinis rezonansas yra baigtinio pločio.
Dėl tokios pataisos sugerties spektre atsiranda nevienalytis spektrinių linijų
išplėtimas ir nedidelis atsiskyrimas, o dvimačiuose spektruose – virpesinės
prigimties kvantinių mušimų slopimas.

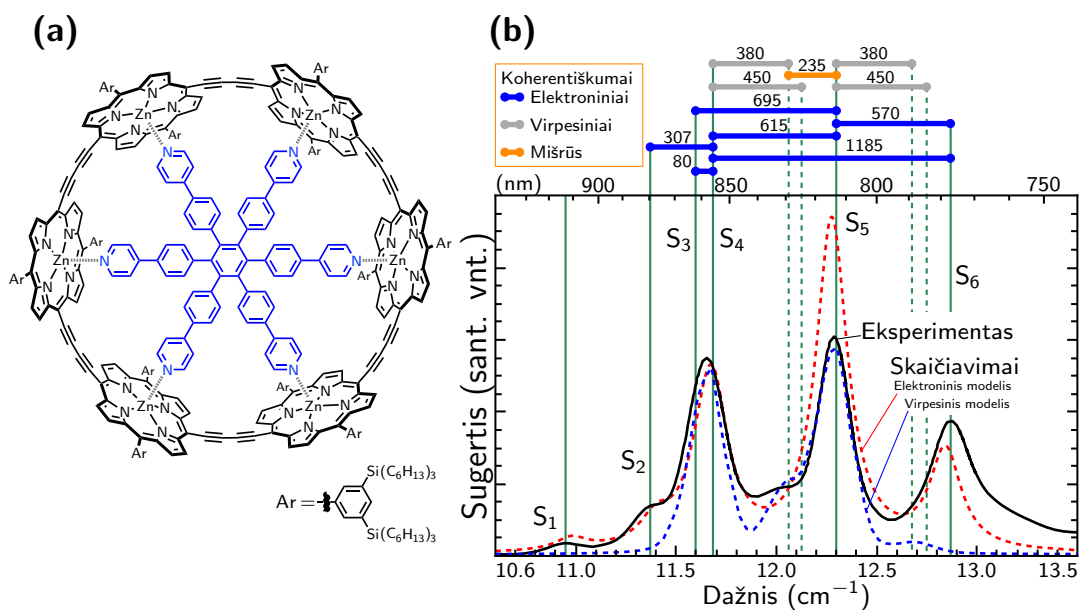
3. Mūsų pasiūlytas *perslopinas kvantinis* spektrinis tankis, išvestas iš kvantinės koreliacijos funkcijos, o ne klasikinių lygčių (kaip, pavyzdžiui, Brown dalelės perslopinimo judėjimo spektrinis tankis), yra tinkamesnis teoriniams skaičiavimams, nes priklausomybės nuo dažnio ω asimptotikoje slopsta kaip ω^{-3} , o ne kaip ω^{-1} perslopinimo Brown spektrinio tankio atveju.

Virpesinio agregato modelis. Vienas iš šios disertacijos uždavinių buvo sukurti virpesinio agregato, sudaryto iš bet kokio skaičiaus sąveikaujančių molekulių, modelį. Tai atlikome papildę vienos molekulės harmoninį modelį, kuriame sąveika su virpesiais yra įskaitoma tiesiogiai hamiltoniane. Metodo, kai sąveika su virpesiais įskaitoma per spektrinį tankį, naudoti nebūtų korektiška, nes taip būtų atmesti visi mums įdomiausi virpesinės ir elektroninės posistemių sąveikos efektai: nebūtų kvantinio elektroninių ir vibroninių būsenų maišymosi bei realistiškos relaksacijos.

Aprašymui panaudojome vadinamąją dvidalelę aproksimaciją, kurioje įskaitomos būsenos, kai viena molekulė yra vibroniškai sužadinta, o likusios – vibraciškai. Nors literatūroje dažnai naudojama viendalelis artinys (jame tėra tokios būsenos, kurioje viena molekulė yra vibroniškai sužadinta, o likusios yra pagrindinėje nevirpesinėje būsenoje), mes parodėme,⁵⁹ kad šis artinys yra per grubus virpesinės ir elektroninės posistemės aprašymui ir dvimačių spektrų skaičiavimams. Virpesinio agregato modelyje, detaliau pristatytame mūsų publikacijoje,³⁶ įskaitėme dvi-tiesę sistemos ir termostato sąveiką ir relaksaciją, panaudojant sekuliariąją Redfield teoriją tiek sužadintiems, tiek pagrindinės būsenos virpesiniams lygmenims.

Virpesinis dimeras. Šiame skyriuje virpesinio agregato spektrų teorijos savybes iliustravome paprastesnės modelinės sistemos – virpesinio dimero – skaičiavimais. Buvo pasirinkti net 4 parametrų rinkiniai ir detaliai išnagrinėtos koherentiškumą savybės. Taipogi, buvo ištirta išsifazavimo ir dekoherencijos įtaka, priklausomai nuo statinės energijos netvarkos. Iš šios analizės, kuri detaliau pristatyta disertanto ir bendraautorių publikacijoje,³⁶ gautos tokios išvados:

1. Virpesinės ir elektroninės prigimtys koherentiškumai gali būti atskirti analizuojant koherentinių mušimų dėsningumus vadinamuosiuose koherentiškumą žemėlapiuose. Tačiau šis atskyrimas galimas tik tada, kai elektroninės ir virpesinės posistemių susimaišymas yra silpnas. Bet net tokiu atveju egzistuoja tam tikros rezonanso sąlygos, kurioms net itin silpna sąveika su virpesiais visiškai sumaišo lygmenų prigimtį.
2. Vibroninių eksitonų koherentiškumą gyvavimo trukmė priklauso nuo sąveikos su virpesiais. Rezonanso atveju, paprastai trumpai gyvuojantys elektroniniai



5 pav. (a) Cheminė porfirino nanožiedo ir šoninės 3,5-di(tri-heksilsilan)benzeno grupės struktūra. **(b)** Sugerties spektrai: išmatuoti eksperimentiškai (juoda linija), apskaičiuoti remiantis teoriniu elektroniniu (raudona punktyrinė linija) ir virpesiniu (mėlyna punktyrinė linija) modeliais. Virš spektro nurodyti segmentai iliustruoja stebėtus koherentiškumus ir priskirtas jų prigimtis

koherentiškumai gali įgauti ilgesnę trukmę, ją „pasiskolindami“ iš virpesinės posistemės.

- Elektroninės prigimties kvantiniai koherentiškumai yra itin jautrūs energijos netvarkai, o virpesinės prigimties – nuo netvarkos priklauso nedaug. Todėl, esant statinei netvarkai, dažniau bus stebimi virpesinės, o ne elektroninės, prigimties kvantiniai mušimai, nebent yra aktyvus 2.3.3 disertacijos skyriuje aptartas ilgai gyvuojančių elektroninių koherentiškumų dėl statinės energijos netvarkos modelis.

Vibroniniai eksitonai porfirino nanožiede

Mes pasirinkome iš šešių porfirino molekulių sudarytą žiedą (jo cheminė struktūra parodyta 5 pav., a dalyje) kaip sistemą, kurioje dėl aiškių smailių sugerties spektre turėtų būti stebimi tiek elektroninės, tiek virpesinės prigimties mušimai. Šioje disertacijoje pristatomi teoriniai skaičiavimai bei palyginimas su eksperimentiniais rezultatais, gautais Lundo universitete.⁵⁰ Eksperimente stebimų osciliacijų dėsningumai, panaudojus mūsų ankstesnę analizę, rodė, kad tam tikri koherentiškumai yra elektroninės arba virpesinės prigimties. Buvo gauti ir dar vieno tipo koherentiškumo žemėlapiai.

Tam, kad patvirtintume arba paneigtume šias prielaidas, atlikome tiek šešių mo-

lekulių elektroninio, tiek dviejų molekulių virpesinio modelio skaičiavimus. Abiejų jų rezultatai (sugerties spektrai) parodyti 5 pav, b dalyje. Taipogi buvo gautas puikus koherentiškumų žemėlapių sutapimas, tai yra pademonstruota disertacijoje. Taip mes ne tik įrodėme, kad elektroniniai, virpesiniai ir dėl kvantinio būsenų susimaišymo esantys mišrūs koherentiškumai gali vienu metu egzistuoti ir būti detektuoti molekulių sistemose, bet ir pademonstravome naują principą, kaip iš koherentiškumų analizės galima nusakyti, kokios prigimties rezonansai yra stebimi sugerties spektre.

Literatūra

- [1] E. W. Knapp, Lineshapes of molecular aggregates. Exchange narrowing and intersite correlation, *Chem. Phys.* **85**, 73–82 (1984).
- [2] V. A. Malyshev, F. Domínguez-Adame, Motional narrowing effect in one-dimensional Frenkel chains with configurational disorder, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 255–260 (1999).
- [3] M. R. Philpott, Theory of the coupling of electronic and vibrational excitations in molecular crystals and helical polymers, *J. Chem. Phys.* **55**, 2039 (1971).
- [4] J. Frenkel, On the transformation of light into heat in solids. II, *Phys. Rev.* **37**, 1276–1294 (1931).
- [5] A. Davydov, *A Theory of Molecular Excitations* (Mc.Graw–Hill, New York, 1962).
- [6] L. Valkunas, D. Abramavicius, T. Mančal, *Molecular Excitation Dynamics and Relaxation* (Wiley-VCH, Weinheim, 2013).
- [7] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electron Processes in Organic Crystals* (Oxford University Press, New York, 1999).
- [8] V. May, O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems* (Wiley-VCH, Weinheim, 2011).
- [9] R. L. Fulton, M. Gouterman, Vibronic coupling. II. Spectra of dimers, *J. Chem. Phys.* **41**, 2280–2286 (1964).
- [10] J. N. Murrell, J. A. Pople, The intensities of the symmetry-forbidden electronic bands of benzene, *Proc. Phys. Soc. A* **69**, 245 (1956).
- [11] I. B. Bersuker, *The Jahn–Teller Effect* (Cambridge University Press, 2006).
- [12] H. van Amerongen, L. Valkunas, R. van Grondelle, *Photosynthetic Excitons* (World Scientific, Singapore, 2000).
- [13] G. R. Fleming, G. D. Scholes, Y.-C. Cheng, Quantum effects in biology, *Procedia Chem.* **3**, 38–57, 22nd Solvay Conference on Chemistry (2011).
- [14] M. Mohseni, Y. Omar, G. S. Engel, M. B. Plenio, *Quantum Effects in Biology* (Cambridge University Press, 2014).
- [15] M. H. Vos, F. Rappaport, J.-C. Lambry, J. Breton, J.-L. Martin, Visualization of coherent nuclear motion in a membrane protein by femtosecond spectroscopy, *Nature* **363**, 320–325 (1993).
- [16] M. Chachisvilis, T. Pullerits, M. Jones, C. Hunter, V. Sundström, Vibrational dynamics in the light-harvesting complexes of the photosynthetic bacterium *Rhodobacter sphaeroides*, *Chem. Phys. Lett.* **224**, 345–354 (1994).

- [17] S. Savikhin, D. R. Buck, W. S. Struve, Oscillating anisotropies in a bacteriochlorophyll protein: Evidence for quantum beating between exciton levels, *Chem. Phys.* **223**, 303–312 (1997).
- [18] G. Engel, T. Calhoun, E. Read, T. Ahn, T. Mančal, Y.-C. Cheng, R. Blankenship, G. Fleming, Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems, *Nature* **446**, 782–786 (2007).
- [19] A. Nemeth, F. Milota, T. Mančal, V. Lukeš, J. Hauer, H. Kauffmann, J. Sperling, Vibrational wave packet induced oscillations in two-dimensional electronic spectra. I. Experiments, *J. Chem. Phys.* **132**, 184514 (2010).
- [20] H.-P. Breuer, F. Petruccione, *The Theory of Open Quantum Systems* (Oxford University Press, New York, 2002).
- [21] M. Schlosshauer, *Decoherence and the Quantum-to-Classical Transition*, The frontiers collection (Springer, Berlin Heidelberg, Berlin, 2007).
- [22] G. Panitchayangkoon, D. Hayes, K. A. Fransted, J. Caram, E. Harel, J. Wen, R. Blankenship, G. Engel, Long-lived quantum coherence in photosynthetic complexes at physiological temperature, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107**, 12766–12770 (2010).
- [23] R. E. Blankenship, *Molecular Mechanisms of Photosynthesis* (John Wiley & Sons, 2013).
- [24] N. Christensson, F. Milota, J. Hauer, J. Sperling, O. Bixner, A. Nemeth, H. Kauffmann, High frequency vibrational modulations in two-dimensional electronic spectra and their resemblance to electronic coherence signatures, *J. Phys. Chem. B* **115**, 5383–5391 (2011).
- [25] V. Tiwari, W. K. Peters, D. M. Jonas, Electronic resonance with anticorrelated pigment vibrations drives photosynthetic energy transfer outside the adiabatic framework, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110**, 1203–1208 (2013).
- [26] A. Chenu, N. Christensson, H. F. Kauffmann, T. Mančal, Enhancement of vibronic and ground-state vibrational coherences in 2D spectra of photosynthetic complexes, *Sci. Rep.* **3**, 2029 (2013).
- [27] R. Tempelaar, T. L. C. Jansen, J. Knoester, Vibrational beatings conceal evidence of electronic coherence in the FMO light-harvesting complex, *J. Phys. Chem. B* **118**, 12865–12872 (2014).
- [28] J. M. Womick, S. A. Miller, A. M. Moran, Probing the dynamics of intraband electronic coherences in cylindrical molecular aggregates, *J. Phys. Chem. A* **113**, 6587–6598 (2009).
- [29] G. Panitchayangkoon, D. Voronine, D. Abramavicius, J. Caram, N. Lewis, S. Mukamel, G. Engel, Direct evidence of quantum transport in photosynthetic light-harvesting complexes, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108**, 20908–20912 (2011).
- [30] A. Kollo, E. O'Reilly, G. Scholes, A. Olaya-Castro, The fundamental role of quantized vibrations in coherent light harvesting by cryptophyte algae, *J. Chem. Phys.* **137**, 174109 (2012).

- [31] A. W. Chin, J. Prior, R. Rosenbach, F. Caycedo-Soler, S. F. Huelga, M. B. Plenio, The role of non-equilibrium vibrational structures in electronic coherence and re-coherence in pigment–protein complexes, *Nature Phys.* **9**, 113–118 (2013).
- [32] F. D. Fuller, J. Pan, A. Gelzinis, V. Butkus, S. S. Senlik, D. E. Wilcox, C. F. Yocum, L. Valkunas, D. Abramavicius, J. P. Ogilvie, Vibronic coherence in oxygenic photosynthesis, *Nature Chem.* **6**, 706–711 (2014).
- [33] E. Romero, R. Augulis, V. I. Novoderezhkin, M. Ferretti, J. Thieme, D. Zigmantas, R. van Grondelle, Quantum coherence in photosynthesis for efficient solar-energy conversion, *Nature Phys.* **10**, 676–682 (2014).
- [34] P. Rebentrost, M. Mohseni, I. Kassal, S. Lloyd, A. Aspuru-Guzik, Environment-assisted quantum transport, *New J. Phys.* **11**, 033003 (2009).
- [35] N. Christensson, H. Kauffmann, T. Pullerits, T. Mančal, Origin of long-lived coherences in light-harvesting complexes, *J. Phys. Chem. B* **116**, 7449–7454 (2012).
- [36] V. Butkus, L. Valkunas, D. Abramavicius, Vibronic phenomena and exciton–vibrational interference in two-dimensional spectra of molecular aggregates, *J. Chem. Phys.* **140**, 034306 (2014).
- [37] M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules* (Wiley-VCH, New York, 1995).
- [38] D. R. Yarkony, Conical intersections: The new conventional wisdom, *J. Phys. Chem. A* **105**, 6277–6293 (2001).
- [39] D. M. Jonas, Two-dimensional femtosecond spectroscopy, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 425–63 (2003).
- [40] V. Butkus, D. Zigmantas, D. Abramavicius, L. Valkunas, Distinctive character of electronic and vibrational coherences in disordered molecular aggregates, *Chem. Phys. Lett.* **587**, 93–98 (2013).
- [41] S. Westenhoff, D. Paleček, P. Edlund, P. Smith, D. Zigmantas, Coherent picosecond exciton dynamics in a photosynthetic reaction center, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 16484–16487 (2012).
- [42] D. Hayes, G. B. Griffin, G. S. Engel, Engineering coherence among excited states in synthetic heterodimer systems, *Science* **340**, 1431–1434 (2013).
- [43] A. Halpin, P. J. M. Johnson, R. Tempelaar, R. S. Murphy, J. Knoester, T. L. C. Jansen, R. J. D. Miller, Two-dimensional spectroscopy of a molecular dimer unveils the effects of vibronic coupling on exciton coherences, *Nature Chem.* **6**, 196–201 (2014).
- [44] J. Alster, H. Lokstein, J. Dostál, A. Uchida, D. Zigmantas, 2D spectroscopy study of water-soluble chlorophyll-binding protein from *Lepidium virginicum*, *J. Phys. Chem. B* **118**, 3524–3531 (2014).
- [45] Y.-C. Cheng, G. R. Fleming, Coherence quantum beats in two-dimensional electronic spectroscopy, *J. Phys. Chem. A* **112**, 4254–4260 (2008).

- [46] V. Perlík, C. Lincoln, F. Šanda, J. Hauer, Distinguishing electronic and vibronic coherence in 2D spectra by their temperature dependence, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 404–407 (2014).
- [47] C. Kreisbeck, T. Kramer, A. Aspuru-Guzik, Disentangling electronic and vibronic coherences in two-dimensional echo spectra, *J. Phys. Chem. B* **117**, 9380–9385 (2013).
- [48] V. Butkus, D. Zigmantas, L. Valkunas, D. Abramavicius, Vibrational vs. electronic coherences in 2D spectrum of molecular systems, *Chem. Phys. Lett.* **545**, 40–43 (2012).
- [49] V. Butkus, L. Valkunas, D. Abramavicius, Molecular vibrations-induced quantum beats in two-dimensional electronic spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **137**, 044513 (2012).
- [50] V. Butkus, J. Alster, E. Bašinskaitė, R. Augulis, P. Neuhaus, H. L. Anderson, L. Valkunas, D. Abramavicius, Z. D., Diversity of coherences in electronic spectra of supermolecular nanoring, arXiv preprint 1503.00870 (2015).
- [51] V. Butkus, A. Gelzinis, R. Augulis, A. Gall, C. Büchel, B. Robert, D. Zigmantas, L. Valkunas, D. Abramavicius, Coherence and population dynamics of chlorophyll excitations in FCP complex: Two-dimensional spectroscopy study, *J. Chem. Phys.* **21**, 212414 (2015).
- [52] V. Butkus, D. Abramavicius, A. Gelzinis, L. Valkunas, Two-dimensional optical spectroscopy of molecular aggregates, *Lith. J. Phys.* **50**, 267–303 (2010).
- [53] D. Abramavicius, V. Butkus, L. Valkunas, *Semiconductors and Semimetals, v. 85, Quantum Efficiency in Complex Systems, part II* (Academic Press, San Diego, 2011), chapter Interplay of Exciton Coherence and Dissipation in Molecular Aggregates, 3–46.
- [54] D. Abramavicius, V. Butkus, J. Bujokas, L. Valkunas, Manipulation of two-dimensional spectra of excitonically coupled molecules by narrow-bandwidth laser pulses, *Chem. Phys.* **372**, 22–32 (2010).
- [55] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* (Oxford University Press, New York, 1995).
- [56] R. Kubo, A stochastic theory of line shape, *Adv. Chem. Phys.* **15**, 101–127 (1969).
- [57] A. G. Redfield, On the theory of relaxation processes, *IBM J. Res. Dev.* **1**, 19–31 (1957).
- [58] H. Dong, G. R. Fleming, Inhomogeneous broadening induced long-lived integrated two-color coherence photon echo signal, *J. Phys. Chem. B* **118**, 8956–8961 (2014).
- [59] E. Bašinskaitė, V. Butkus, D. Abramavicius, L. Valkunas, Vibronic models for nonlinear spectroscopy simulations, *Photosynth. Res.* **121**, 95–106 (2014).

Disertanto mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas

1. D. Abramavicius, V. Butkus, L. Valkunas, *Interplay of Exciton Coherence and Dissipation in Molecular Aggregates. Semiconductors and Semimetals, Volume 85. Quantum Efficiency in Complex Systems, Part II: From Molecular Aggregates to Organic Solar Cells* (redaktoriai Uli Würfel, Michael Thorwart ir Eicke R. Weber) San Diego: Academic Press, 2011, pp. 3–46. ISBN: 978-0-12-391060-8.
2. D. Abramavicius, V. Butkus, J. Bujokas, L. Valkunas. *Manipulation of two-dimensional spectra of excitonically coupled molecules by narrow-bandwidth laser pulses*, *Chemical Physics* **372**, 22–32 (2010).
3. V. Butkus, D. Abramavicius, A. Gelzinis, L. Valkunas. *Two-dimensional optical spectroscopy of molecular aggregates*, *Lithuanian Journal of Physics* **50**, 267–303 (2010).
4. V. Butkus, L. Valkunas, D. Abramavicius. *Molecular vibrations-induced quantum beats in two-dimensional electronic spectroscopy*, *The Journal of Chemical Physics* **137**, 044513 (2012).
5. V. Butkus, D. Zigmantas, L. Valkunas, D. Abramavicius. *Vibrational vs. electronic coherences in 2D spectrum of molecular systems*, *Chemical Physics Letters* **545**, 40-43 (2012).
6. V. Butkus, D. Zigmantas, L. Valkunas, D. Abramavicius. *Phase relationships of spectral oscillations in 2D molecular spectroscopy*, *EPJ Web of Conferences* **41**, 05021 (2013).
7. V. Butkus, D. Zigmantas, D. Abramavicius, L. Valkunas. *Distinctive character of electronic and vibrational coherences in disordered molecular aggregates*, *Chemical Physics Letters* **387**, 93–98 (2013).
8. V. Butkus, L. Valkunas, D. Abramavicius. *Vibronic phenomena and exciton-vibrational interference in two-dimensional spectra of molecular aggregates*, *The Journal of Chemical Physics* **140**, 034306 (2014).
9. E. Bašinskaitė, V. Butkus, D. Abramavicius, L. Valkunas. *Vibronic models for nonlinear spectroscopy simulations*, *Photosynthesis Research* **121**, 95–106 (2014).
10. V. Butkus, A. Gelzinis, R. Augulis, A. Gall, C. Büchel, B. Robert, D. Zigmantas, L. Valkunas, D. Abramavicius. *Coherence and population dynamics of chlorophyll excitations in FCP complex: Two-dimensional spectroscopy study*, *The Journal of Chemical Physics* **21**, 212414 (2015).

Kitos mokslinės publikacijos

1. T. Vasiliauskas, V. Butkus, E. Šermukšnis, V. Palenskis, J. Vyšniauskas. *Computer simulation of transient processes in DFB semiconductor lasers*, Lithuanian Journal of Physics **47**, 397–402 (2007).
2. V. Butkus, T. Mančal. *Electron–phonon coupling in coherent two-dimensional electronic spectroscopy*. *WDS'10 Proceedings of Contributed Papers: Part III – Physics*, Prague: Matfyzpress, 2010, 7–12. ISBN 978-80-7378-141-5.
3. V. Butkus, A. Gelzinis, L. Valkunas. *Quantum coherence and disorder-specific effects in simulations of 2D optical spectra of one-dimensional J-aggregates*, The Journal of Physical Chemistry A **115**, 3876–3885 (2011).
4. E. Songaila, R. Augulis, A. Gelzinis, V. Butkus, A. Gall, C. Büchel, B. Robert, D. Zigmantas, D. Abramavicius, L. Valkunas. *Ultrafast energy transfer from chlorophyll c_2 to chlorophyll a in fucoxanthin–chlorophyll protein complex*, Journal of Physical Chemistry Letters **4**, 3590–3595 (2013).
5. F. D. Fuller, J. Pan, A. Gelzinis, V. Butkus, S. S. Senlik, D. E. Wilcox, C. F. Yocum, L. Valkunas, D. Abramavicius, J. P. Ogilvie. *Vibronic coherence in oxygenic photosynthesis*, Nature Chemistry **6**, 706–711 (2014).
6. A. Gelzinis, V. Butkus, E. Songaila, R. Augulis, A. Gall, C. Büchel, B. Robert, D. Zigmantas, D. Abramavicius, L. Valkunas. *Mapping energy transfer pathways in fucoxanthin–chlorophyll protein complex by two-color two-dimensional electronic spectroscopy*, Biochimica et Biophysica Acta **1847**, 241–247 (2015).

Mokslinėse konferencijose pristatyti tyrimų rezultatai

1. V. Butkus, T. Mančal. *Electron–phonon coupling in coherent two-dimensional electronic spectroscopy*, 19th Annual Conference of Doctoral Students – WDS 2010 (Praha, Čekijos Respublika, 2010).
2. V. Butkus, A. Gelzinis, L. Valkunas. *Two-dimensional spectroscopy of excitonically coupled molecular aggregates*, 14th International Symposium on Ultrafast Phenomena in Semiconductors (Vilnius, Lietuva, 2010).
3. A. Gelzinis, V. Butkus, L. Valkunas. *Two-dimensional optical spectroscopy of linear J-aggregates of pseudoisocyanine*, 53rd Scientific Conference for Young Students of Physics and Natural Sciences Open Readings 2010 (Vilnius, Lietuva, 2010).

4. V. Butkus, D. Abramavicius, L. Valkunas. *Evidences of vibrational and electronic coherences in two-dimensional spectra of molecular complexes*, Frontiers in Optics 2011 / Laser Science XXVII (San Chose, JAV, 2011).
5. V. Butkus, D. Abramavicius, L. Valkunas. *Evidences of vibrational and electronic coherences in two-dimensional spectra of molecular complexes*, Vilnius Workshop on Non-Linear Spectroscopy and Open Quantum Systems (Vilnius, Lietuva, 2011).
6. V. Butkus, D. Abramavicius, A. Gelzinis, L. Valkunas. *Quantum coherence in simulations of 2D optical spectra of excitonically-coupled molecular aggregates*, 54th Scientific Conference for Young Students of Physics and Natural Sciences Open Readings 2011 (Vilnius, Lietuva, 2011).
7. V. Butkus, D. Abramavicius, D. Zigmantas, R. Augulis, L. Valkunas. *Intramolecular vibrations and quantum coherence dynamics in 2D spectra simulations of porphyrin hexamer*, 12th International Conference Electronic and Related Properties of Organic Systems (Vilnius, Lietuva, 2011).
8. V. Butkus, D. Zigmantas, D. Abramavicius, L. Valkunas. *Vibracinės ir elektroninės prigimties koherentiniai reiškiniai molekulinių agregatų dvimačiuose spektruose*, LNFK39 programa ir pranešimų tezės (Vilnius, Lietuva, 2011).
9. V. Butkus, D. Zigmantas, D. Abramavicius, L. Valkunas. *Vibrational and electronic coherences in 2D spectrum of molecular systems*, 10th Nordic Femtochemistry Conference (Hovs Hallar, Švedija, 2012).
10. V. Butkus, D. Zigmantas, L. Valkunas, D. Abramavicius. *Coherent electronic and vibronic processes in 2D molecular spectroscopy*, XVIII International Conference on Ultrafast Phenomena (Lozana, Šveicarija, 2012).
11. V. Butkus, D. Zigmantas, D. Abramavicius, L. Valkunas. *Signatures of molecular vibrations in two-dimensional electronic spectroscopy*, The Sixth International Conference on Coherent Multidimensional Spectroscopy (Berlynas, Vokietija, 2012).
12. V. Butkus, D. Abramavicius, L. Valkunas. *Coherent electronic and vibrational dynamics in the electronic 2D spectra of molecular dimers*, 2013 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe and International Quantum Electronics Conference (Miunchenas, Vokietija, 2013).
13. V. Butkus, D. Zigmantas, D. Abramavicius, L. Valkunas. *Electronic, vibronic and mixed coherences observed in 2D spectroscopy of molecular systems*, Quantum Effects in Biological Systems Workshop (Viena, Austrija, 2013).

14. V. Butkus, D. Zigmantas, D. Abramavicius, L. Valkunas. *Elektroninės ir virpesinės prigimties koherentiniai reiškiniai dvimačiuose molekulinų kompleksų spektruose*, LNFK40 programa ir pranešimų tezės (Vilnius, Lietuva, 2013).
15. V. Butkus, L. Valkunas, D. Abramavicius. *Manifestation of vibronic coupling in two-dimensional spectroscopy of molecular aggregates*, The Seventh International Conference on Coherent Multidimensional Spectroscopy (Judžinas, JAV, 2014).
16. V. Butkus, A. Gelzinis, F. D. Fuller, J. P. Ogilvie, L. Valkunas, D. Abramavicius. *Vibronic coherence in photosynthetic molecular complexes*, Naujametė fizikos konferencija LTΦ 2015 (Vilnius, Lietuva, 2015).
17. V. Butkus, H. Dong, G. R. Fleming, D. Abramavicius, L. Valkunas. *Dephasing-limited and decoherence-limited quantum coherences in disordered molecular complexes*, LNFK41 programa ir pranešimų tezės (Vilnius, Lietuva, 2015).
18. V. Butkus. *Signatures of exciton–vibrational interference in 2D spectra of supermolecules*, Quantum Effects in Biological Systems Workshop (Florencija, Italija, 2015).

Apie autorių

Vytautas Butkus gimė 1987 m. Kretingoje. 2005 m. su pagyrimu baigė Kretingos rajono Salantų vidurinę mokyklą. 2005 m. įstojo į Vilniaus universitetą, Fizikos fakultetą, Kompiuterinės fizikos studijų programą, kurią baigė 2009 m. su „Cum Laude“ diplomu. Tais pačiais metais įstojo į Vilniaus universiteto, Fizikos fakulteto, Teorinės fizikos ir astrofizikos magistrantūros studijų programą, kurią baigė 2011 m. su „Magna Cum Laude“ diplomu. 2010 m. kovo–birželio mėnesiais stažavosi Prahos Karolio universitete, Čekijos Respublikoje, Tomáš Mančal mokslinėje grupėje. 2011 m. priimtas į doktorantūros studijas Vilniaus universitete. 2012 m. lapkričio mėn. – 2013 m. vasario mėn. stažavosi Lundo universitete, Švedijoje, Donato Zigmanto mokslinėje grupėje; 2014 m. gegužės–rugsėjo mėnesiais stažavosi Kalifornijos universitete Berklyje, JAV, Graham R. Fleming mokslinėje grupėje.

Summary

The concept of exciton defines a collective and delocalized electronic excitation in the solid state or molecular systems. Such excitations are *coherent*, that is, the phase relationship of the quantum wavepackets, established on two or more spatially separated atoms or molecules, is maintained to some extent both in space and time. However, the quantum superposition state is not immune from the *dephasing*, that might be caused by many different factors, usually related to the interaction with the surrounding.

Coupling to vibrational degrees of freedom is often a dominating factor in the description of the exciton dynamics. This vibronic interaction introduces a distinct complexity into the (vibronic) exciton theory.⁹ The effects of vibrational borrowing, which allows forbidden electronic transitions through simultaneous excitation of certain asymmetric vibration,¹⁰ or the Jahn–Teller effect, regarding nuclear instability of the degenerate electronic states,¹¹ are just a few physical situations, where the excitonic–vibrational interference beyond the adiabatic approximation becomes very important.

The topic of dephasing and decoherence in open quantum systems received a significant boost when the coherent beatings persisting beyond the characteristic time scales of decoherence at given conditions were reported for the monumental Fenna–Matthews–Olson complex,^{18,22} which is a photosynthetic antenna, involved in excitation transfer to the reaction center of membranous photosynthetic apparatus of the green sulfur bacteria.²³ The nature (whether electronic²² or vibrational^{24,26,27}) and role (in energy^{28–31} and charge^{32,33} transfer) of the long-lived dynamic coherences are still being debated along with the suggestions, that electronic–vibrational mixing^{25,31,34–36} could maintain it for as long as a few picoseconds.

The **main goal** of this thesis is to determine significance of dephasing and decoherence of vibronic excitons in molecular systems and define the signatures of electronic–vibrational interaction in the two-dimensional electronic spectra regarding evolution of molecular excitation and quantum coherences.

In an adiabatic framework (i.e. assuming the Born–Oppenheimer approximation), the motions of electrons in molecules is decoupled from the slow intramolecular and intermolecular vibrations. That gives us the picture of the potential energy surface of an electronic state; nonadiabatic changes in occur only when the molecules vibrate to a place on the potential surface where the adiabatic approximation breaks down, for example, at a conical intersection or an avoided-crossing region at the electronic–vibrational resonance of vibronic excitons. Such effects play an important role in photochemistry³⁷ and various theoretical methods have

been developed to account for it.³⁸ However, the theory of vibronic coupling and its implications in the novel method of the two-dimensional electronic spectroscopy is still being developed.^{24,25} In this thesis, the perturbative response function theory of the two-dimensional spectroscopy for Frenkel excitons is derived and extended to describe vibronic excitons with the two-particle description of vibrational states and Redfield relaxation theory for molecular aggregate consisting of an arbitrary number of chromophores.

Knowledge about signatures of static energy disorder in two-dimensional spectra is limited; the best understood is the formation of lineshapes in spectra and separation of inhomogeneous and homogeneous lineshapes, a virtue, inherently given by the experimental technique itself. In this thesis we show, how the static energy disorder influences coherences of molecular systems: the effect on electronic, vibrational and mixed coherences is essentially different⁴⁰ and the presence of decoherence and dephasing, controlled by the static disorder, can provide both short-lived and long-lived quantum coherences.

Regarding the discussion of a possible role of electronic versus vibrational coherences, it is crucial to find a strong criterion for identification of the nature of experimentally observed coherences. It was proposed, that the distinction can be done by analysis of the so-called rephasing and nonrephasing two-dimensional spectra,⁴⁵ temperature dependence of the spectra,⁴⁶ or by application of the short-time Fourier transform.⁴⁷ Here, we propose the method of distinction between electronic and vibrational coherences by means of the so-called coherence maps, which are constructed from a set of time-dependent two-dimensional spectra.^{36,48,49} Our method has already aided in identification of experimentally observed vibrational and mixed coherences which were shown to be responsible for the speed-up of the charge transfer in photosynthesis.³²

Vibronic exciton theory does not restrict the electronic and vibrational coherences to simultaneously co-exist in the same system. Here provided theoretical considerations and simulations prove, that it is indeed true for the supermolecule of six-porphyrin nanoring, for which the co-existence of electronic, vibrational and mixed coherences was recently demonstrated for the first time.⁵⁰ Analysis of the coherences in the two-dimensional spectra also shows a novel principle, how analysis of coherences can determine the energy states of the system.⁵¹

The conclusions of the thesis are

1. Quantum coherences of electronic, vibrational or mixed nature can be discriminated by analyzing coherent oscillations in the two-dimensional spectrum. For each type of coherence, these differences appear as typical amplitude and phase patterns in the constructed coherence maps.

2. The effect of static energy disorder on the coherences depends on the nature of the states involved in the quantum superposition. The amplitude and the lifetime of the coherences of purely electronic origin is dramatically reduced by the disorder; coherences of vibrational origin weakly depend on the disorder. However, the lifetime of the electronic coherences can be extremely enhanced if the conditions for the decoherence-limited quantum beats are fulfilled.
3. For vibronically coupled systems, the lifetime of excitonic coherences are determined by the coupling to discrete modes of intramolecular vibrations and by the proximity of the system parameters to the electronic–vibrational resonance, as it leads to the coherence lifetime borrowing phenomenon.
4. The electronic and vibronic energy level structure of the six-porphyrin nanoring is determined by the non-trivial combined effect of the static energy disorder, vibronic coupling and small geometric deformations of the nanoring. These properties can be directly assessed from the analysis of quantum coherences in the two-dimensional spectra.

About the author

Vytautas Butkus was born in 1987 in Kretinga. In 2005, graduated from the Salantai Secondary School. In 2009 he received his Cum Laude Bachelor degree in Physics at Vilnius University, in 2011 – obtained Master’s Magna Cum Laude diploma in Theoretical Physics and Astronomy at Vilnius University. Have been a short-term (3-5 months) visiting scholar in Lund University (Sweden), Charles University in Prague (Czech Republic) and University of California, Berkeley (USA) in 2010-2014. His scientific interests include nonlinear optical spectroscopy, disordered molecular systems and photoinduced phenomena in photosynthesis.