

Vilniaus universitetas  
Fizikos fakultetas  
Cheminės fizikos institutas

Vytautas Bubilaitis

MOLEKULINIŲ AGREGATŲ ŽADINIMO ZONDAVIMO SPEKTRŲ, ŽADINANT DIDELIO  
INTENSYVUMO LAZERIO IMPULSAIS, MODELIAVIMAS: EKSITONŲ ANIHILIACIJOS  
REIŠKINIAI

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Teorinės fizikos ir astrofizikos  
studijų programa

Studentas

Vytautas Bubilaitis

Leista ginti

2019-05-

Darbo vadovas

prof. dr. Darius Abramavičius

Instituto direktorius

prof. dr. (HP) Valdas Šablinskas

Vilnius 2019

# Turinys

Įvadas . . . . .	3
1 Eksitonų dinamika . . . . .	4
2 Relaksacijos ir eksitono-eksitono annihilacijos nariai . . . . .	9
3 NEE lygčių taikymas molekuliniam dimerui . . . . .	15
4 Rezultatų ir papildomų aproksimacijų aptarimas . . . . .	20
Išvados . . . . .	23
Literatūra . . . . .	24
Santrauka (anglų k.) . . . . .	27

## Įvadas

Sistemos indukuotą norimos eilės poliarizaciją galima suskaičiuoti atlikus tankio operatoriaus skleidimą pagal sąveikos su elektriniu lauku narį [1, 2]. Tuo remiantis sudaryta optinio atsako teorija yra naudinga ir tiksliems skaičiavimams, ir, kartu su Feinmano diagramomis, leidžia atrasti ir aprašyti įvairius procesus. Feinmano diagramos yra taikomos aprašyti: pagrindinės būsenos praskaidrėjimo, sužadintos būsenos spinduliavimo ir sužadintos būsenos sugerties procesams [1]. Šios diagramos yra svarbus įrankis analizuojant žadinimo-zondavimo ir kitus daugiabangius koherentinius spektrus.

Elektrinio lauko atžvilgiu, žemiausios eilės netiesinis optinis signalas, kuris yra sukuriamas izotropinėje medžiagoje, yra trečios eilės signalas [3, 4]. Šios eilės signale pasireiškia vieno eksitono būsenų savybės. Sužadintos būsenos pernaša yra viena iš svarbiausių tarp šių savybių. Ši pernaša yra svarbi tiriant energijos konversiją sintetiniuose bei natūraliuose molekulinuose dariniuose, ypač kuriuose pasireiškia fotosintezės reiškiniai [5–7]. Žadinimo zondavimo spektrai leidžia tirti sužadinimų migracijos kelius ir energijos konversijos problemas [8, 9].

Tačiau, kai sekame sužadinimų dinamikas tik žemiausios (trečios) eilės artiniu lauko atžvilgiu mes neatsižvelgiame į priklausomybę nuo žadinimo intensyvumo. O ši priklausomybė gali būti svarbi, ypač turint omenyje, kad lazerio impulso intensyvumas yra vienas iš parametrų, kuris derinamas siekiant geresnio signalo-triukšmo santykio. Fotosintezėje vykstanti fotoapsauga yra gerai žinomas reiškinys, kuris pasireiškia esant dideliame žadinimo intensyvumui ir slopina sužadinimus [6, 10, 11]. Kitas reiškinys, kuris pasireiškia esant dideliame žadinimo intensyvumui, yra eksitono-eksitono anihilacija (EEA) [8, 12–14]. EEA yra procesas, kai iš dviejų skirtingų molekulių sužadinimų, vienoje iš molekulių, susiformuoja trumpai gyvuojanti didelės energijos būseną. Po šios būsenos susiformavimo staigiai įvyksta vidinė konversija ir išlieka tik vienas sužadinimas, o kito sužadinimo energija išsisklaido į virpesinę aplinką. EEA procesas molekulinuose agregatuose neleidžia susikaupti keliems sužadinimams, bet gali būti panaudotas tirti eksitonų migracijai [8, 13, 15–17].

Šiame darbe skaičiavimams buvo naudojamos netiesinės eksitonų lygtys (NEE) [18]. Ankstesniame darbe [19] jau buvo atlikti spektrų skaičiavimai remiantis šiomis lygtimis su EEA nariais, bet relaksacijos modelis buvo labai primityvus ir lygčių sistema nepakankama. Todėl šiame darbe lygčių sistemą išplėtėme: įtraukėme aukštesnius nei trečios eilės narius, įtraukėme sekuliarios relaksacijos narius ir fenomenologiškai įtraukėme EEA. Skaitmeniškai spręsdami NEE lygčių sistemą suskaičiavome žadinimo-zondavimo spektrus esant įvairiems žadinimo intensyvumams. Esant mažam žadinimo intensyvumui stebimi relaksacijos procesai, o esant dideliame žadinimo intensyvumui pasireiškia ir EEA procesui būdingi reiškiniai: sužadinimų gesimas ir spektro kitimas.

**Darbo tikslas** yra išplėsti NEE lygčių sistemą: įtraukti aukštesnius nei trečios eilės narius ir įtraukti relaksacinius ir EEA reiškinius bei suskaičiuoti žadinimo-zondavimo spektrus.

# 1 Eksitonų dinamika

Naudojame Frenkelio eksitonų hamiltonianą [2] dviejų lygmenų molekulėms:

$$H_0 = \sum_{m,n} J_{mn} \hat{b}_m^\dagger \hat{b}_n + \sum_m \mu_m^- \hat{b}_m^\dagger + \sum_m \mu_m^+ \hat{b}_m. \quad (1)$$

Čia  $J_{mn}$  yra mazgų energijos ( $m = n$ ) ir rezonansinės sąveikos ( $m \neq n$ ) matrica,  $b_m^\dagger$  ( $b_m$ ) yra sužadavimo sukūrinimo (išnykimo) operatorius  $m$  mazgui,  $\mu_m^\pm$  yra sąveikos su elektriniu lauku nariai  $m$  mazgui. Dėl paprastumo laikome, kad dalelėms galioja paulioniniai komutaciniai sąryšiai:

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

Tai lemia, kad viename mazge gali būti tik vienas sužadavimas.

Sąveikos su elektriniu lauku narys:

$$\mu_m^\pm(t) = \sum_l \boldsymbol{\mu}_m \cdot \mathbf{E}_l(t - t_{0l}) \exp(\pm i\omega_l(t - t_{0l})). \quad (3)$$

Čia  $\boldsymbol{\mu}_m$  yra  $m$  molekulės šuolio dipolinis momentas,  $\mathbf{E}_l(t - t_{0l})$  yra  $l$ -tojo elektrinio lauko impulso gaubtinė, kuri yra centruota ties  $t_{0l}$  laiku, su nešančiuoju dažniu  $\omega_l$ . Ši sąveika yra atsakinga už sužadavimų sukūrimą ir išnykimą. Sąveikos amplitudė tarp  $m$  molekulės ir  $l$  elektrinio impulso  $\boldsymbol{\mu}_m \cdot \mathbf{E}_l \equiv \boldsymbol{\mu}_m \cdot \mathbf{o}_l E_l = \mu_{ml}$  yra apibūdinama  $m$  molekulės šuolio dipolinio momento  $\boldsymbol{\mu}_m$  ir impulso elektrinio lauko  $\mathbf{E}_l$  skaliarine sandauga, čia  $\mathbf{o}_l$  yra  $l$  impulso elektrinio lauko poliarizacija.

Optinį atsaką galima suskaičiuoti išrašant visas galimas būsenas ir jų šuolių amplitudes. Išskleidus atsaką pagal sąveiką su elektriniu lauku, galima pasirinkti dominamos eilės netiesinį signalą. Aukštesnės eilės sąveikos su elektriniu lauku narius galima suskaičiuoti skaitmeniškai sprendžiant lygtis. Užrašome indukuotos poliarizacijos apibrėžimą:

$$\mathbf{P}(t) = \boldsymbol{\mu}_m \sum_m b_m(t) + c.c. \quad (4)$$

Čia  $b_m(t)$  yra operatoriaus vidutinė vertė  $b_m(t) = Tr(\hat{b}_m \rho(t)) \equiv \langle \hat{b}_m(t) \rangle$ . Pasirinktam operatoriui  $\hat{A}$  galima užrašyti judėjimo lygtį panaudojus Heisenbergo judėjimo lygtį:

$$i \frac{d\hat{A}}{dt} = [\hat{A}, \hat{H}_0], \quad (5)$$

čia ir toliau laikome  $\hbar = 1$ .

Taip išrašius lygtis gaunama lygčių sistema, kuri literatūroje [18] yra vadinama, netiesinėmis eksitonų lygtimis (*Nonlinear exciton equations*) NEE. Šios lygtys leidžia laisvai pasirinkti norimą elektrinį lauką ir leidžia išvengti multieksitoninių būsenų skaičiavimo. Su šiomis lygtimis galime suskaičiuoti indukuotą poliarizaciją ir optinį spektrą su laisvai pasirinktu žadinimo intensyvumu. Poliarizacijos operatorius yra sudarytas iš vieno sužadavimo sukūrimo ir išnykimo operatorių, todėl vieno sužadavimo sukūrimo ar išnykimo įvykis yra susijęs su viena eile atžvilgiu su lauku. Turint tai omenyje galima suriktuoti NEE kintamuosius pagal svarbą skaičiuojant sukūrimo ir išnykimo

operatorius, pavyzdžiui  $\hat{b}_u^\dagger \hat{b}_u \hat{b}_n$  yra mažiausiai trečios eilės narys. Literatūroje paprastai nariai tik iki trečios eilės būna paliekami, kintamieji:  $b_n$ ,  $\sigma_{mn} \equiv \langle \hat{b}_m^\dagger \hat{b}_n \rangle$ ,  $y_{mn} \equiv \langle \hat{b}_m \hat{b}_n \rangle$ ,  $z_{kmn} \equiv \langle \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_m \hat{b}_n \rangle$  yra laikomi nepriklausomi ir sudaroma uždara sistema [18, 20, 21]. Šiame darbe mes išlaikome narius iki penktos eilės taip atsižvelgdami į aukštesnės eilės efektus. Įvedame sužadinių skaičiaus operatorių  $\hat{\sigma}_{nn} = \hat{b}_n^\dagger \hat{b}_n$  ir užrašome lygtis:

$$i \frac{d\hat{b}_u}{dt} = \sum_n J_{un} \hat{b}_n - 2 \sum_n J_{un} \zeta_{nu} \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_u \hat{b}_n + \mu_u^-(t)(1 - 2\hat{\sigma}_{uu}), \quad (6)$$

$$i \frac{d\hat{b}_u \hat{b}_v}{dt} = \zeta_{uv} \left\{ \sum_n \left( J_{un} \zeta_{nv} (1 - 2\hat{\sigma}_{uu}) \hat{b}_n \hat{b}_v + J_{vn} \zeta_{nu} (1 - 2\hat{\sigma}_{vv}) \hat{b}_u \hat{b}_n \right) + \mu_u^-(t)(1 - 2\hat{\sigma}_{uu}) \hat{b}_v + \mu_v^-(t)(1 - 2\hat{\sigma}_{vv}) \hat{b}_u \right\}, \quad (7)$$

$$i \frac{d\hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v}{dt} = \sum_n J_{vn} \hat{b}_u^\dagger (1 - 2\hat{\sigma}_{vv}) \hat{b}_n - \sum_n J_{nu} \hat{b}_n^\dagger (1 - 2\hat{\sigma}_{uu}) \hat{b}_v + \mu_v^-(t) \hat{b}_u^\dagger (1 - 2\hat{\sigma}_{vv}) - \mu_u^+(t) (1 - 2\hat{\sigma}_{uu}) \hat{b}_v, \quad (8)$$

$$i \frac{d\hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v \hat{b}_w}{dt} = \zeta_{vw} \left\{ \sum_n \left( J_{vn} \zeta_{nw} \hat{b}_u^\dagger (1 - 2\hat{\sigma}_{vv}) \hat{b}_n \hat{b}_w + J_{wn} \zeta_{nv} \hat{b}_u^\dagger (1 - 2\hat{\sigma}_{ww}) \hat{b}_v \hat{b}_n \right) - \sum_n J_{nu} \hat{b}_n^\dagger (1 - 2\hat{\sigma}_{uu}) \hat{b}_v \hat{b}_w + \mu_v^-(t) \hat{b}_u^\dagger (1 - 2\hat{\sigma}_{vv}) \hat{b}_w + \mu_w^-(t) \hat{b}_u^\dagger (1 - 2\hat{\sigma}_{ww}) \hat{b}_v - \mu_u^+(t) (1 - 2\hat{\sigma}_{uu}) \hat{b}_v \hat{b}_w \right\}. \quad (9)$$

Čia  $\zeta_{nm} = 1 - \delta_{nm}$ . Reikia atkreipti dėmesį:  $\hat{b}^\dagger \hat{\sigma} \hat{b} \hat{b} \equiv \hat{b}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{b} \hat{b} \hat{b}$ , užrašytos lygtys nėra uždaros. Aukštesnės eilės lygtis užrašysime operatoriams:  $\hat{b}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{b} \hat{b}$ ,  $\hat{b}^\dagger \hat{b} \hat{b} \hat{b}$  ir  $\hat{b}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{b} \hat{b} \hat{b}$ . O visus likusius narius su šešiais ir daugiau operatorių atmetame su prielaida, kad aukštos eilės sužadiniams yra mažai tikėtini dėl nekoherentinių relaksacijos procesų. Užrašome likusias lygtis:

$$i \frac{d\hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v \hat{b}_w \hat{b}_z}{dt} = \zeta_{wz} \zeta_{vz} \zeta_{vw} \left\{ \sum_n \left( J_{vn} \zeta_{nw} \zeta_{nz} \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_n \hat{b}_w \hat{b}_z + J_{wn} \zeta_{nv} \zeta_{nz} \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v \hat{b}_n \hat{b}_z \right) + J_{zn} \zeta_{nv} \zeta_{nw} \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v \hat{b}_w \hat{b}_n - J_{nu} \hat{b}_n^\dagger \hat{b}_v \hat{b}_w \hat{b}_z \right\} + \mu_v^-(t) \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_w \hat{b}_z + \mu_w^-(t) \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v \hat{b}_z + \mu_z^-(t) \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v \hat{b}_w - \mu_u^+(t) \hat{b}_v \hat{b}_w \hat{b}_z, \quad (10)$$

$$\begin{aligned}
i \frac{d\hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v^\dagger \hat{b}_w \hat{b}_z}{dt} &= \zeta_{uv} \zeta_{vw} \left\{ \sum_n \left( J_{wn} \zeta_{nz} \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v^\dagger \hat{b}_n \hat{b}_z + J_{zn} \zeta_{nw} \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v^\dagger \hat{b}_w \hat{b}_n \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - J_{nu} \zeta_{nv} \hat{b}_n^\dagger \hat{b}_v^\dagger \hat{b}_w \hat{b}_z - J_{nv} \zeta_{nu} \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_n^\dagger \hat{b}_w \hat{b}_z \right) \right. \\
&\quad \left. + \mu_w^- \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v^\dagger \hat{b}_z + \mu_z^- \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v^\dagger \hat{b}_w \right. \\
&\quad \left. - \mu_v^+ \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_w \hat{b}_z - \mu_u^+ \hat{b}_v^\dagger \hat{b}_w \hat{b}_z \right\}, \tag{11}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
i \frac{d\hat{b}_y^\dagger \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v \hat{b}_w \hat{b}_z}{dt} &= \zeta_{uy} \zeta_{wz} \zeta_{vz} \zeta_{vw} \left\{ \sum_n \left( J_{vn} \zeta_{nw} \zeta_{nz} \hat{b}_y^\dagger \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_n \hat{b}_w \hat{b}_z + J_{wn} \zeta_{nv} \zeta_{nz} \hat{b}_y^\dagger \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v \hat{b}_n \hat{b}_z \right) \right. \\
&\quad \left. + J_{zn} \zeta_{nv} \zeta_{nw} \hat{b}_y^\dagger \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v \hat{b}_w \hat{b}_n - J_{yn} \zeta_{nu} \hat{b}_n^\dagger \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v \hat{b}_w \hat{b}_z - J_{nu} \zeta_{ny} \hat{b}_y^\dagger \hat{b}_n^\dagger \hat{b}_v \hat{b}_w \hat{b}_z \right) \\
&\quad \left. + \mu_v^- \hat{b}_y^\dagger \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_w \hat{b}_z + \mu_w^- \hat{b}_y^\dagger \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v \hat{b}_z + \mu_z^- \hat{b}_y^\dagger \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v \hat{b}_w \right. \\
&\quad \left. - \mu_y^+ \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v \hat{b}_w \hat{b}_z - \mu_u^+ \hat{b}_y^\dagger \hat{b}_v \hat{b}_w \hat{b}_z \right\}. \tag{12}
\end{aligned}$$

Taip sudaroma pilna lygčių sistema nariais iki penktos eilės. Lyginant su lygčių sistema iki trečios eilės [18], mes turime papildomus daugiklius sąveikoms ir molekulinėms šuolio amplitudėms:  $(1 - 2\hat{\sigma}_{uu})$ , kur  $\hat{\sigma}_{uu}$  yra sužadavimo buvimo mazge  $u$  tikimybė. Dar lyginant su trečios eilės lygčių sistema turime papildomus kintamuosius  $\langle \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v \hat{b}_w \hat{b}_z \rangle$ , kurie yra koherentiškumas tarp viengubų ir trigubų sužadinių juostų,  $\langle \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v^\dagger \hat{b}_w \hat{b}_z \rangle$ , kuris yra dvigubų sužadinių juostos koherentiškumas ir populiacijos bei  $\langle \hat{b}_y^\dagger \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v \hat{b}_w \hat{b}_z \rangle$  - koherentiškumas tarp dvigubų ir trigubų sužadinių juostų.

Tačiau tikruose molekulinuose agregatuose, dėl įvairių galimų nekoherentinių disipacijos kanalų didelis sužadinių skaičius yra mažai tikėtinas. Todėl mes galime atmesti koherentiškumus susijusius su daugiau nei dviem dalelėmis, nes jie gęsta labai sparčiai, pavyzdžiui, nuo eksitonų anihilacijos proceso, kuris bus ištrauktas į lygtis. Tuo remiantis atmetame  $\langle \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v \hat{b}_w \hat{b}_z \rangle$  ir  $\langle \hat{b}_y^\dagger \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v \hat{b}_w \hat{b}_z \rangle$  narius ir lieka penkios lygtys vietoj septynių ir sumažėja netiesinių narių skaičius. Pažymėjus  $x_{uvmn} \equiv \langle \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v^\dagger \hat{b}_m \hat{b}_n \rangle$  turime mažesnę 5 lygčių sistemą:

$$\begin{aligned}
i \frac{db_u}{dt} &= \sum_n J_{un} b_n - 2 \sum_n J_{un} \zeta_{nu} z_{uun} \\
&\quad + \mu_u^-(t) (1 - 2\sigma_{uu}) - i\Gamma_u^{(b)}, \tag{13}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
i \frac{dy_{uv}}{dt} &= \zeta_{uv} \left\{ \sum_n (J_{un} \zeta_{nv} y_{nv} + J_{vn} \zeta_{nu} y_{un}) \right. \\
&\quad \left. + \mu_u^-(t) (b_v - 2z_{uuv}) + \mu_v^-(t) (z_u - 2z_{vuv}) - i\Gamma_{uv}^{(bb)} \right\}, \tag{14}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
i \frac{d\sigma_{uv}}{dt} &= \sum_n J_{vn} (\sigma_{un} - 2x_{uvvn}) - \sum_n J_{nu} (\sigma_{nv} - 2x_{nuuv}) \\
&\quad + \mu_v^-(b_u^* - 2z_{vuv}^*) - \mu_u^+(b_v - 2z_{uuv}) - i\Gamma_{uv}^{(b^{\dagger}b)}, \tag{15}
\end{aligned}$$

$$i \frac{dz_{uvw}}{dt} = \zeta_{vw} \left\{ \sum_n (J_{vn} \zeta_{nw} z_{unw} + J_{wn} \zeta_{nv} z_{uwn} - J_{nu} z_{nvw}) + \mu_v^- (\sigma_{uw} - 2x_{uvw}) + \mu_w^- (\sigma_{uv} - 2x_{uvw}) - \mu_u^+ y_{vw} - i\Gamma_{uvw}^{(b^\dagger bb)} \right\}, \quad (16)$$

$$i \frac{dx_{uvw}}{dt} = \zeta_{uv} \zeta_{wz} \left\{ \sum_n (J_{wn} \zeta_{nz} x_{uwnz} + J_{zn} \zeta_{nw} x_{uwnn} - J_{nu} \zeta_{nv} x_{nvwz} - J_{nv} \zeta_{nu} x_{nvwz}) + \mu_w^- z_{zvu}^* + \mu_z^- z_{wvu}^* - \mu_v^+ z_{uwz} - \mu_u^+ z_{vzw} - i\Gamma_{uvw}^{(b^\dagger b^\dagger bb)} \right\}. \quad (17)$$

Papildomai prirašome slopinimo parametrą  $\Gamma$  (šis parametras bus aprašytas sekančiuose skyriuose, jo funkcija yra įtraukti relaksacinius ir EEA reiškinius į lygčių sistemą) ir pasirūpiname, kad Pauli draudimo principas būtų išlaikomas,  $x_{uvw} = x_{uvw} \zeta_{uv} \zeta_{wz}$ .

Atidžiai peržiūrėjus lygtis (13-17) galima pastebėti, kad kintamųjų  $x$  ir  $\sigma$  lygtyse kintamasis  $x$  visada pasireiškia specifine forma  $x_{uwn} \equiv \langle \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v^\dagger \hat{b}_v \hat{b}_n \rangle$  su  $u \neq v$  ir  $v \neq n$ , kadangi skirtingų molekulių operatoriai yra nepriklausomi, mes galime perrašyti  $\langle \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_v^\dagger \hat{b}_v \hat{b}_n \rangle = \langle \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_n \hat{b}_v^\dagger \hat{b}_v \rangle \equiv \langle \hat{\sigma}_{un} \hat{\sigma}_{vv} \rangle$ . Jei viengubų sužadinių koreliacijos dominuoja ir  $u, n \neq v$  tada galima teigti  $x_{uwn} \approx \zeta_{uv} \zeta_{vn} \sigma_{un} \sigma_{vv}$  ir sumažinti lygčių. Bet  $x_{uwn} \neq y_{uv} y_{vn}$ , nes jeigu atkreiptume dėmesį į narį  $\langle \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_2 \hat{b}_1 \rangle$ , galima matyti, kad šis yra lygus tikimybei turėti kombinaciją dviejų sužadinių, o  $y$  narys yra koherentiškumas tarp pagrindinės ir dvigubų sužadinių juostų. Kintamųjų  $y$  ir  $\sigma$  relaksacijos yra visiškai skirtingos,  $\sigma$  kintamojo relaksacija yra artimesnė  $x$ , nes abu kintamieji aprašomo sužadinių skaičių. Taip eliminuojame lygtį (17) ir liekame tik su keturiomis lygtimis.

Kadangi dabar jau NEE lygtys yra uždaroje formoje, jas galima spręsti su pasirinktomis pradinėmis sąlygomis bei specifiniais optinio lauko parametrais (galima atkreipti dėmesį, kad lauko parametrai nebuvo paliesti lygčių analizėje, todėl lauko forma yra laisvai pasirenkama: gali būti bet kokios formos impulsai ar pastovus laukas). Indukuotą poliarizaciją galima skaičiuoti pagal lygtį (4), taikant trikdžių teoriją norimai eilei arba skaitmeniškai sprendžiant lygtis.

Iš indukuotos poliarizacijos galime suskaičiuoti spektroskopiškai stebimus dydžius [1]. Žadinimo zondavimo spektrus skaičiuosime skaitmeniškai spęsdami judėjimo lygtis. Sugertį nuo zondavimo impulso galima suskaičiuoti su Furjė transformacija (su sąlyga, kad zondavimo impulsas yra platus):

$$S(\omega) = \Im \int dt \mathbf{P}(t) \cdot \mathbf{E}_{probe}(t) \simeq \Im \int dt \exp(i\omega t) \mathbf{P}(t) \cdot \mathbf{o}_{probe}. \quad (18)$$

Čia  $\mathbf{E}_{probe}(t)$  yra impulsas, kuris indukuoja poliarizaciją NEE lygtyse bei atlieka detektavimą, o  $\mathbf{o}_{probe}$  yra elektrinio lauko poliarizacija.

Pilno žadinimo zondavimo spektroskopinio signalo modeliavimui taikomi du gausiniai impulsai: žadinimo ir zondavimo, zondavimo impulsas yra vėlinimas lyginant su žadinimo impulsu  $t_{0pump} - t_{0probe}$ . Netiesiniam signalui atskirti yra reikalinga suskaičiuoti trijų tipų indukuotos po-

liarizacijos signalus: A - su abiem žadinimo ir zondavimo impulsais, B - tik su žadinimo impulsu bei C - tik su zondavimo impulsu. Žadinimo zondavimo netiesinis laukas sukonstruojamas iš superpozicijos A-B-C izoliuojant netiesinius narius:

$$S_{pump-probe}(\omega) \simeq \Im \int dt \exp(i\omega t) (\mathbf{P}_{pump+probe}(t) - \mathbf{P}_{pump}(t) - \mathbf{P}_{probe}(t)) \cdot \mathbf{o}_{probe}. \quad (19)$$

Lyginant su eksperimentais mes papildomai atimame žadinimo impulso poliarizaciją, nes skaičiavimuose visi impulsai yra laikomi kolinieriais, tuo tarpu eksperimentuose impulsai paprastai yra leidžiami kampu taip, kad tik zondavimo impulsas patenka į detektorių. Ši procedūra leidžia suskaičiuoti spektrą tam tikrai agregato orientacijai lazerio poliarizacijos atžvilgiu. Skaičiuojant spektrus izotropiniams ansambliams reikia atlikti orientacinį vidurkinimą [22].



## 2 Relaksacijos ir eksitono-eksitono annihilacijos nariai

Taikant NEE lygtis molekulinėms sistemoms reikia atsižvelgti į eksitonų relaksacijos efektus. Hamiltonianas  $\hat{H}_0$ , kai elektrinio lauko nėra, išlaiko pastovų eksitonų skaičių. Todėl energijos ir fazės gesimui gesimui aprašyti yra reikalinga įtraukti nekoherentinius narius. Vykstant relaksacijos procesams turi būti išlaikomi tam tikri reikalavimai. Pirmas, kadangi eksitonų gyvavimo trukmė yra žymiai ilgesnė už trukmę susietą su vieno sužadavimo juostos vidine relaksacija, juostoje turi išsilaikyti suminė užpilda. O antras reikalavimas yra Pauli draudimo principo išlaikymas.

Pirmiausiai įvertiname relaksaciją juostos viduje dėl papildomų virpesinių laisvės laipsnių [23]. Išsifazavimui ir energijos relaksacijai aprašyti nagrinėjame relaksacijos procesus, kai optinis laukas išjungtas ir laikome, kad stebima sistema sąveikauja su termostatu ir mazgų energijos fluktuuoja dėl tiesinės sąveikos su termostatu. Tam pridedame papildomus narius prie hamiltoniano (1):

$$\hat{H}' \equiv \sum_{n\alpha} c_{n\alpha} \hat{\sigma}_{nn} \hat{q}_\alpha, \quad (20)$$

$$\hat{H}_R = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} \omega_{\alpha} (\hat{p}_{\alpha}^2 + \hat{q}_{\alpha}^2). \quad (21)$$

Čia  $\hat{H}'$  yra sistemos-termostato sąveikos narys,  $\hat{H}_R$  yra termostato narys,  $\omega_{\alpha}$  yra termostato osciliaatoriaus dažnis,  $\hat{p}_{\alpha}$  ir  $\hat{q}_{\alpha}$  yra jo judesio kiekio ir koordinatės operatoriai, o  $c_{n\alpha}$  yra sąveikos amplitudė. Taikome įprastą antros eilės relaksacijos teoriją [2, 24], kuri leidžia užrašyti relaksacijos matricas įvairioms NEE lygtims. Aprašymą pradedame nuo kombinuoto sistemos+termostato tankio operatoriaus  $W$ . Redukuotoms dinamikoms  $\hat{\rho} = \text{Tr}_B(\hat{W})$ , pritaikius Borno ir Markovo aproksimacijas (termostatas yra termodinaminėje pusiausvyroje ir fluktuacijų koreliacijos gęsta greitai), galime užrašyti lygtį:

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = -i [\hat{H}_0, \hat{\rho}(t)] - R^{(\rho)} \hat{\rho}. \quad (22)$$

Čia  $R^{(\rho)}$  yra relaksacijos superoperatorius, kuris mazginėje bazėje gali būti užrašytas taip [2]:

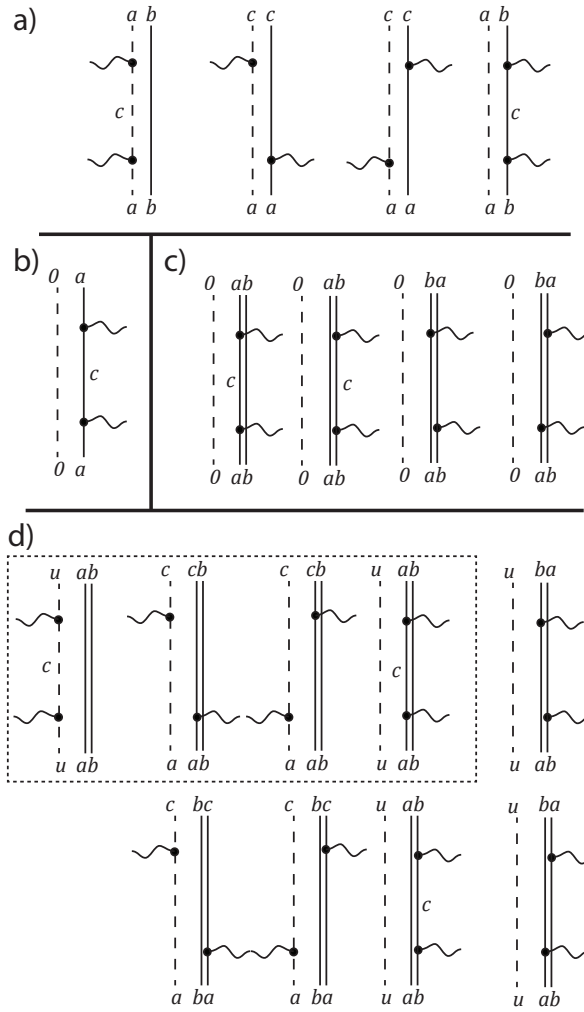
$$\begin{aligned} R^{(\rho)} \hat{\rho} = \int_0^{\infty} d\tau \sum_n \{ & \hat{\sigma}_{nn} \mathcal{G}(\tau) \hat{\sigma}_{nn} \mathcal{G}(-\tau) \hat{\rho} C_n(\tau) \\ & + \hat{\rho} \mathcal{G}(\tau) \hat{\sigma}_{nn} \mathcal{G}(-\tau) \hat{\sigma}_{nn} C_n^*(\tau) \\ & - \hat{\sigma}_{nn} \hat{\rho} \mathcal{G}(\tau) \hat{\sigma}_{nn} \mathcal{G}(-\tau) C_n^*(\tau) \\ & - \mathcal{G}(\tau) \hat{\sigma}_{nn} \mathcal{G}(-\tau) \hat{\rho} \hat{\sigma}_{nn} C_n(\tau) \}. \end{aligned} \quad (23)$$

Čia  $\mathcal{G}(\tau) = \exp(-i\hat{H}_0\tau)$  yra propagatorius susijęs su  $\hat{H}_0$ .

Mazgo  $n$  fluktuacijų koreliacijos funkcija:

$$C_n(\tau) = \sum_{\alpha} \frac{c_{n\alpha}^2}{2} \left( \coth \frac{\beta\omega_{\alpha}}{2} \cos \omega_{\alpha}\tau - i \sin \omega_{\alpha}\tau \right). \quad (24)$$

Išraiškoje (23) taikome molekuliniam agregatams įprastą prielaidą: skirtingų mazgų fluktuacijos



1 pav. Feinmano diagramos atspindinčios sistemos ir termostato sąveikos konfigūracijos: a- redukuotai tankio matricai( $\sigma$ ), b -  $b$  kintamajam, c -  $y$  kintamajam bei d -  $z$  kintamajam.

yra nekoreliuotos. Šio relaksacijos superoperatoriaus perrašymas į tikrinę eksitoninę bazę supaprastina propagatorių išraiškas ir leidžia išskirti sekulinius relaksacijos narius.

1a) paveiksle yra pateiktos visos Feinmano diagramos, kurios grafiškai atvaizduoja operatoriaus veikimą tankio operatoriumi lygtyje (23). Visose diagramose laikas eina vertikaliai iš apačios į viršų. Apačioje diagramos yra pradinė būseną, viršuje galutinė būseną. Pradedant nuo pradinio tankio matricos elemento  $ab$  ar  $aa$  esančio apačioje diagramos turime skirtingas sąveikas su fononais (žymima vingiuota linija), skirtingas sąveikas atitinka skirtingos diagramos. Kadangi antros eilės trikdžių teorijoje turime 2 sąveikas ir tankio matrica turi 2 indeksus turime 4 diagramas atitinkančias 4 skirtingas sąveikas. Šios diagramos skaitomos taip: pradinė būseną propaguoja iki pirmos sąveikos, dėl sąveikos gali pakisti tankio elementas, pavyzdžiui pradedame nuo elemento  $ab$  propaguojame iki sąveikos, dėl sąveikos pasikeičia į  $cb$ , kur  $c$  yra visi galimi indeksai, tada propaguojame iki antros sąveikos čia vėl elementas gali pakisti pavyzdžiui į  $db$ , čia  $d$  yra visi galimi indeksai, ir šį propaguojame iki galutinės būsenos. Kadangi pasirenkame tik sekulinius narius galutiniai elementai yra apribojami pradinės būsenos. Sekuliniams nariams pradinės ir galutinės būsenos „energijos“

turi sutapti. „Energija“ šiuo atveju yra indeksus atitinkančių tikrinių energijų suma, kur brūkšninės linijos energija imama su priešingu ženklu, pavyzdžiui  $\rho_{ab} \longleftrightarrow \rho_{ab}$  arba  $\rho_{aa} \longleftrightarrow \rho_{bb}$ . Dvi vidurinės diagramos aprašo energijos pernašą, o kitos dvi energijos ir koherentiškumą gesimą.

NEE lygčių kintamuosius galima susieti su atitinkamais sistemos tankio operatorius blokais. Pavyzdžiui,  $b$  kintamasis atitinka projekcijos operatorius  $|0\rangle\langle e|$ ,  $|e\rangle\langle f|$ ,.. čia  $|e\rangle$  yra viengubai sužadintos būsenos, o  $|f\rangle$  - dvigubai. Panašiai mažiausia eilė kintamajame  $\hat{\sigma} = \hat{b}^\dagger \hat{b}$  yra vieno eksitono  $|e\rangle\langle e'|$  tankio matrica. Todėl galime taikyti bendras relaksacijos superoperatoriaus išraiškas atitinkamiems blokams, kurie yra susieti NEE lygčių kintamaisiais.

Tačiau norint suskaičiuoti pilną propagatorių rinkinį lygtis (23), reikia įvertinti daugiaeksitoninius hamiltoniano blokus. Vieno eksitono blokas yra santykinai paprastas. Mazginėje bazėje šis blokas yra aprašomas  $J$  matrica ir vieno eksitono būsenos yra šios matricos tikrinės būsenos:

$$\sum_n J_{mn} \psi_{an} = \varepsilon_a \psi_{am}. \quad (25)$$

Čia  $\varepsilon_a$  yra  $a$  eksitono energija, o  $\psi_{an}$  yra eksitono banginė funkcija. Daugiaeksitoninių būsenų tikrinių būsenų skaičiavimas yra sunkus, ypač, kai mazgų skaičius didelis. Kadangi NEE kintamieji aprašo begalinį rinkinį blokų su vis didėjančiu sužadinimų skaičiumi, mes taikome papildoma apromsimacija: sistemos anharmoniškumai (šiuo atveju Pauli blokavimas) yra atmetami skaičiuojant relaksacijos superoperatorius (Pauli draudimo principas jau yra įtrauktas pačiose judėjimo lygtyse). Su šia aproksimaciją koherentiški (be termostato) daugiadaleliai propagatoriai  $\hat{H}_0$  (lygtys (13-17),  $\zeta_{mn} \rightarrow 1$ ) tada tampa lygūs viendalelinių propagatorių sandaugai. O relaksacija ir daugiaeksitoniniai blokai redukuojasi iki vieneksitoninių blokų  $|0\rangle\langle e|$  ir  $|e\rangle\langle e'|$ . Todėl galime užrašyti taip:

$$b(t) = \mathcal{G}_1^{(b)}(t)b(0), \quad (26)$$

$$\mathcal{G}_{1,2}^{(bb)} = \mathcal{G}_1^{(b)} \mathcal{G}_2^{(b)}, \quad (27)$$

$$\mathcal{G}_{1,2}^{(b^\dagger b)} = \mathcal{G}_1^{(b)*} \mathcal{G}_2^{(b)}, \quad (28)$$

$$\mathcal{G}_{1,2,3}^{(b^\dagger bb)} = \mathcal{G}_1^{(b)*} \mathcal{G}_2^{(b)} \mathcal{G}_3^{(b)} \quad (29)$$

ir taip toliau. Apatinis indeksas yra eksitono numeris kombinuotoje daugiaeksitoninėje būsenoje. Atvaizdavime diagramomis tam tikros linijos dviejų ar daugiau dalelių 1a) paveiksle suskyla į dvi dėl propagatoriaus faktorizavimo, dvieksitoninė būseną yra atvaizduojama kaip dvi eksitoninės dalelės. Vieneksitoninėje tikrinėje bazėje  $b$  kintamajam (1b pav.) iš vienos diagramos mes randame atitinkama sekuliaros relaksacijos narį:

$$R_{aa}^{exc(b)} = \sum_c X_{acca} M(\omega_{ca}). \quad (30)$$

Čia apatinis indeksas nurodo eksitono tikrinę bazę,  $X_{abcd} = \sum_n \psi_{an} \psi_{bn} \psi_{cn} \psi_{dn}$  yra keturių eksitonų persiklojimo amplitudės,

$$M(\omega) = \int_0^\infty dt e^{i\omega t} C(t) \quad (31)$$

yra fliktuacijų koreliacijų funkcijos Furjė-Laplaso transformacija. Ši funkcija yra susieta su spekt-riniu tankiu:

$$M(\omega) = -i \lim_{\eta \rightarrow 0} \int \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{1 + \coth(\beta\omega'/2)}{\omega' - \omega - i\eta} C''(\omega'). \quad (32)$$

Atskyrus funkcijos realią ir menamą dalį turime:

$$M(\omega) = -i \int \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{1 + \coth(\beta\omega'/2)}{\omega' - \omega} C''(\omega') + \frac{1}{2}(1 + \coth(\beta\omega/2))C''(\omega). \quad (33)$$

Galima matyti, kad reali dalis susijusi su relaksacijos ir pernašos sparta, o menama dalis yra susijusi su juostų poslinkiu dėl pernormuotų eksitonų dažnių.

Kintamajam  $y$  diagramos yra pateiktos 1c) paveiksle. Iš diagramų galime iškart įvertinti visus narius ir užrašyti išraišką sekuliariems relaksacijos nariams:

$$R_{ab,ab}^{exc(bb)} = R_{aa}^{exc(b)} + R_{bb}^{exc(b)} + 2X_{aabb}M(0), \quad a \neq b. \quad (34)$$

$$R_{ab,ba}^{exc(bb)} = X_{abba} (M(\omega_{ab}) + M(\omega_{ba})), \quad a \neq b. \quad (35)$$

$$R_{aa,aa}^{exc(bb)} = 2R_{aa}^{exc(b)} + 2X_{aaaa}M(0). \quad (36)$$

Gali pasirodyti keista, kad  $R_{ab,ab}^{exc(bb)}$  ir  $R_{ab,ba}^{exc(bb)}$  yra skirtingi, bet tai yra eksitonų propagatoriaus faktorizavimo pasekmė. Galutinėse išraiškose šie nariai yra visada kartu  $R_{ab,ab}^{exc(bb)} + R_{ab,ba}^{exc(bb)}$ , todėl  $y_{ab} = y_{ba}$  yra išlaikoma.

Kintamasis  $\sigma \equiv \langle \hat{b}^\dagger \hat{b} \rangle$  atitinka pilną vieneksitoninį tankio matricos bloką, todėl jame yra užpildų pernašos ir koherentiškumo gesimo nariai. Kai  $a \neq b$  turime:

$$R_{aa,bb}^{exc(b^\dagger b)} = -k_{ab}, \quad (37)$$

$$R_{ab,ab}^{exc(b^\dagger b)} = R_{aa}^{exc(b)^*} + R_{bb}^{exc(b)}. \quad (38)$$

Čia  $k_{ab} = 2X_{abba} \Re M(\omega_{ba})$  yra užpildos iš  $b$  į  $a$  pernašos sparta, o diagonaliems užpildos nariams turime  $R_{aa,aa}^{(b^\dagger b)} \equiv k_{aa} = \sum_{c \neq a} k_{ca}$ .

Kintamasis  $z \equiv \langle \hat{b}^\dagger \hat{b} \hat{b} \rangle$  yra faktorizuojamas, kaip parodyta 1d) paveiksle, taip relaksacijai turime įnašą iš devynių diagramų. Šios diagramos gali būti sugrupuotos pagal tai ar nariai panašūs į narius  $y$  ir  $\sigma$  kintamuosiuose. Pavyzdžiui, taškuota linija apsuptos diagramos 1a) paveiksle, kur vienas iš eksitonų nėra paveikiamas sąveikos. Mes sugrupuojame galutines išraiškas į atitinkamas grupes:

$$R_{uua,vva}^{exc(b^\dagger bb)} = R_{uua,vav}^{exc(b^\dagger bb)} = R_{uau,vav}^{exc(b^\dagger bb)} = R_{uau,vva}^{exc(b^\dagger bb)} = -k_{uv} \quad , \quad u \neq v \quad (39)$$

$$R_{uua,uua}^{exc(b^\dagger bb)} = R_{uau,uau}^{exc(b^\dagger bb)} = k_{uu} + R_{aa}^{exc(b)} \quad , \quad u \neq a \quad (40)$$

$$R_{uua,uau}^{exc(b^\dagger bb)} = R_{uau,uua}^{exc(b^\dagger bb)} = X_{uuua} (M(\omega_{au}) + M(\omega_{ua})) \quad , \quad u \neq a \quad (41)$$

$$R_{uuu,uuu}^{exc(b^\dagger bb)} = k_{uu} + R_{uu}^{(b)}, \quad (42)$$

ir kai  $u \neq a$ ,  $u \neq b$

$$R_{uab,uab}^{exc(b^\dagger bb)} = R_{uu}^{exc(b)^*} + R_{aa}^{exc(b)} + R_{bb}^{exc(b)} + 2(X_{aabb} - X_{uuua} - X_{uubb})M(0), \quad (43)$$

$$R_{uab,uba}^{exc(b^\dagger bb)} = X_{abba} (M(\omega_{ab}) + M(\omega_{ba})). \quad (44)$$

Galiausiai, kadangi NEE lygtis sprendžiame mazginėje bazėje, yra reikalinga relaksacijos narius transformuoti į mazginę bazę:

$$R_{nm}^{(b)} = \sum_a \psi_{an} \psi_{am} R_{aa}^{exc(b)} \quad (45)$$

$$R_{nm,n'm'}^{(bb)} = \sum_{a,b,c,d} \psi_{an} \psi_{bm} \psi_{cn'} \psi_{dm'} R_{ab,cd}^{exc(bb)} \quad (46)$$

$$R_{nm,n'm'}^{(b^\dagger b)} = \sum_{a,b,c,d} \psi_{an} \psi_{bm} \psi_{cn'} \psi_{dm'} R_{ab,cd}^{exc(b^\dagger b)} \quad (47)$$

$$R_{nml,n'm'l'}^{(b^\dagger bb)} = \sum_{a,b,c,d,f,g} \psi_{an} \psi_{bm} \psi_{cl} \psi_{dn'} \psi_{fm'} \psi_{gl'} R_{abc,dfg}^{exc(b^\dagger bb)} \quad (48)$$

Relaksaciją tarp juostų (iš vieno sužadavimo į nulį, iš dviejų į vieną, ir t.t.) aprašysime fenomenologiškai [19]. Kaip buvo minėta skyriuje 1 esant dideliame sužadavimo intensyvumui turėtų susidaryti daugiadaleliniai sužadavimai, bet EEA procesas juos nugesina. EEA procesas atspindi molekulinės vidinės konversijos procesą, kai molekulė yra dvigubai sužadinama į aukštas būsenas. Esant greitam, lyginant su molekulinio tarpeksitoninio šuolio sparta, vidinės konversijos procesui, mes galime taikyti mūsų formalizmą. EEA procesas gali būti aprašytas kaip nekoherentiškas nuo atstumo priklausantis perėjimas  $\alpha(|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n|) \hat{b}_m^\dagger \hat{b}_m \hat{b}_n^\dagger \hat{b}_n \rightarrow \hat{b}_n^\dagger \hat{b}_n$ , kur  $m \neq n$ ,  $\alpha(|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n|) \equiv \alpha(r_{mn})$  yra proceso amplitudė priklausanti nuo atstumo. Esant silpnai molekulinei sąveikai funkciją  $\alpha(r_{mn})$  galime laikyti Förster sužadavimo pernašos sparta [25, 26]. Jei galime nustatyti atstumus tarp mazgų, tada galime susieti šio proceso spartą ant mazgo su šio mazgo artimiausiais kaimynais. Šio proceso sparta mazgui  $m$  tada:  $k_{mm} = \kappa_0 \sum_{n \neq m} \sigma_{nn}$ , kur suma yra per  $m$  mazgo artimiausius kaimynus.

Reikia atkreipti dėmesį, šis gesimo kanalas prisideda prie „gyvavimo trukmės“ tipo išplitimo visiems susijusiems koherentiškumams. Koherentiškumo  $mn$  gesimo trukmė yra susijusi su sparta pagal gerai žinomą išraišką taip:  $\tau_{mn}^{-1} = (k_{mm} + k_{nn})/2$  [2]. Mes pridėdame šį narį prie lygčių koherentiškumams ir sudaromos galutinės lygtys:

$$\Gamma_u^{(b)} = \sum_{u'} R_{u,u'}^{(b)} b_{u'} + \sum_n \left( \frac{1}{2} \kappa_{nu} \sigma_{nn} \right) b_u. \quad (49)$$

Čia  $\kappa_{nu} = \kappa_0$ , kai  $n$  ir  $u$  yra artimiausi kaimynai ir 0 visais kitais atvejais.

Kadangi EEA procesas yra aprašomas mazginėje bazėje, todėl šį aprašymą galime tiesiogiai taikyti išrašytoms judėjimo lygtims.

Reikia atkreipti dėmesį,  $\sigma_{nn}b_u$  yra panašios eilės dydis kaip ir  $z_{nnu}$ . Todėl žadinimo-zondavimo eksperimente, kur pirmos eilės nariai išsiprastina, jei  $\kappa$  yra palyginamo su  $J$  dydžio, tada gali būti ženklus efektas, lyginant su atveju, kai nėra EEA narių, spektrui net ir mažo žadinimo intensyvumo atveju. Sužadintos būsenos sugertis yra susijusi su dviejų eksitonų savybėmis, todėl EEA nariai prisideda prie sužadintos būsenos sugerties linijos išplitimo. Kintamajam  $\sigma$  EEA nariai įeina, kaip ketvirtos eilės nariai:

$$\Gamma_{uv}^{(b^\dagger b)} = \sum_{u',v'} R_{uv,u'v'}^{(b^\dagger b)} \sigma_{u'v'} + \left( \frac{1}{2} \sum_n (\kappa_{nu} + \kappa_{nv}) \sigma_{nn} \right) \sigma_{uv} \quad (50)$$

Relaksacija kintamiesiems  $y$  ir  $z$  (bei  $x$ ) analogiškai suskaičiuojama faktorizuojant kintamuosius kaip pateikta 1 paveiksle:

$$\Gamma_{uv}^{(bb)} = \sum_{u',v'} R_{uv,u'v'}^{(bb)} y_{uv} + \sum_n \left( \frac{1}{2} (\kappa_{nu} + \kappa_{nv}) \sigma_{nn} y_{uv} \right) \quad (51)$$

$$\Gamma_{uvw}^{(b^\dagger bb)} = \sum_{u',v',w'} R_{uvw,u'v'w'}^{(b^\dagger bb)} z_{uvw} + \left( \frac{1}{2} \sum_n (\kappa_{nu} + \kappa_{nv} + \kappa_{nw}) \sigma_{nn} \right) z_{uvw} \quad (52)$$

Reikia pastebėti,  $\sigma z$  yra susijęs su penktos eilės relaksacijos procesu, o  $\sigma\sigma$  su ketvirtos eilės procesu.

Taip turime NEE lygčių sistemą su relaksacijos ir EEA procesais, kurią galima taikyti pasirinktai molekuliniai sistemai su laisvai pasirenkamu elektriniu lauku.

### 3 NEE lygčių taikymas molekuliniam dimerui

NEE lygtims kaip bandomąją sistemą buvo pasirinktas molekulinis dimeras. Molekulinis dimeras yra paprasčiausia sistema, kurioje pasireiškia užpildų pernaša ir EEA. Ankstesniame darbe [19] buvo tiriama sudėtingesnė sistema, bet relaksacijos modelis buvo labai primityvus ir buvo tik 2 lygčių sistema su faktorizuotu  $z$  kintamuoju, kaip bus parodyta tokia lygčių sistema buvo per paprasta. Dimero parametrai buvo parinkti atsižvelgus į J agregatų ir fotosintetinių pigmentų-baltymų sistemas [5, 17, 27–29]. Turint omenyje, kad spektro padėtis yra santykinė atžvilgiu su molekulės sužadavimo energija, paslenkame centrinę energiją į nulį ir parenkame  $J_{11} = -200$   $J_{22} = 200$   $\text{cm}^{-1}$ , o sąveiką tarp molekulių  $J_{12} = J_{21} = -200$   $\text{cm}^{-1}$ . Visiško J tipo agregato sugerties spektuose aukštesnės energijos juostos nesimatyti, todėl ir pasirinkome nevienodas mazgų energijas, kad nebūtų pilnos simetrijos ir matytųsi daugiau efektų. Šuolio dipoliniai momentai parenkami lygiagretūs:  $\boldsymbol{\mu}_1 = \boldsymbol{\mu}_2 = (1, 0, 0) \mu_0$ , kur  $\mu_0$  yra amplitudė. Tai yra visi parametrai reikalingi aprašyti koherentiškoms dimero savybėms.

Relaksacijos procesams mes naudojame Debajaus tipo spektrinį tankį, kuris vienodas abiemis mazgams:

$$C''(\omega) = 2\lambda \frac{\omega\Lambda}{\omega^2 + \Lambda^2}, \quad (53)$$

čia reorganizacijos energija  $\lambda = 20$   $\text{cm}^{-1}$  ir  $\Lambda = 50$   $\text{cm}^{-1}$ . Dėl paprastumo mes naudosime tik realią koherentiškumą gesimo dalį,  $M$  funkcijos realią dalį, nes linijos poslinkiai, kai sistemos-aplinkos sąveika silpna, yra paprastai menki:

$$M(\omega) = \frac{1}{2}(1 + \coth(\beta\omega/2))C''(\omega). \quad (54)$$

Pasirenkame pakankamai žemą temperatūrą (77K temperatūra), kurioje beveik visa sužadavimo energijos relaksacija vyksta į mažiausios energijos būseną, su pasirinktais parametrai relaksacijos sparta yra 1.75  $\text{cm}^{-1}$  (3  $\text{ps}^{-1}$ ). EEA parametras buvo  $\kappa_0 = 20$   $\text{cm}^{-1}$ .

Žadinimo-zondavimo spektro skaičiavimui parenkame realistiškas eksperimento sąlygas: pradinio laiko momentu sužadinių nėra, tai yra visi NEE kintamieji yra lygūs nuliui. Sistemoje sužadiniai atsiranda dėl sąveikos su žadinimo ir zondavimo impulsų optiniais laukais. Optinis laukas yra aprašytas taip:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(t) = & \mathbf{o}_{pump} \frac{\varepsilon_{pump}}{s_{pump}\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{t^2}{2s_{pump}^2}\right) \exp(-i\omega_{pump}t) \\ & + \mathbf{o}_{probe} \frac{\varepsilon_{probe}}{s_{probe}\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(t-\Delta t)^2}{2s_{probe}^2}\right) \exp(-i\omega_{probe}(t-\Delta t)), \end{aligned} \quad (55)$$

čia  $\mathbf{o}_{pump}$  ir  $\mathbf{o}_{probe}$  yra žadinimo ir zondavimo impulsų elektrinių laukų poliarizacijos,  $\varepsilon_{pump}$  ir  $\varepsilon_{probe}$  yra amplitudės,  $s_{pump}$  ir  $s_{probe}$  yra standartiniai gausinių apvalkalų nuokrypiai,  $\Delta t$  yra vėlinimo trukmė tarp impulsų,  $\omega_{pump}$  ir  $\omega_{probe}$  yra atitinkamo impulso nešantieji dažniai. Kadangi visi šuolio dipoliniai momentai yra lygiagretūs, skaliarines sandaugas galime pakeisti amplitudžių sandaugo-

mis, visi elektriniai laukai laikomi kolinearūs ir juda viena kryptimi, todėl banginis vektorius  $\mathbf{k}$  atmetamas. Kryptinis vidurkinimas, tokioje konfigūracijoje, yra lygus pastoviam daugikliui, todėl galima šį atmetsti. Atveju, kai šuolio dipoliniai momentai nėra vienoje tiesėje tada reikia atlikti kryptinį vidurkinimą. Su pasirinktais parametrais,  $\mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\mu}_1$  išraišką atrodo taip:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(t) \cdot \boldsymbol{\mu}_1 = & \frac{\mu_0 \varepsilon_{pump}}{s_{pump} \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{t^2}{2s_{pump}^2}\right) \exp(-i\omega_{pump}t) \\ & + \frac{\mu_0 \varepsilon_{probe}}{s_{probe} \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(t - \Delta t)^2}{2s_{probe}^2}\right) \exp(-i\omega_{probe}(t - \Delta t)). \end{aligned} \quad (56)$$

Tuo remiantis mes galime įvesti dydį apibūdinantį žadinimo intensyvumą  $g = \mu_0 \varepsilon$  (dydis bedimensinis), žinant, kad  $\int \frac{\exp(-\frac{t^2}{2s^2})}{s\sqrt{2\pi}} dt = 1$ , čia  $s$  yra laiko dimensijos dydis. Su šiuo apibrėžimu mes galime palyginti skirtingų impulsų intensyvumus. Toliau skaičiavimuose tariame, kad  $g_{probe}$  yra mažas lyginant su  $g_{pump}$ , todėl skaičiavimuose visada yra  $g_{probe} = g_{pump}/100$ . Mes galime išskirti du kraštinius atvejus, didelio ir mažo žadinimo intensyvumo atvejus, didelis žadinimo intensyvumas yra atvejis, kai eksitonų užpildos  $\sigma$  yra arti įsisotinimo ir EEA nariai turi stiprų efektą, o mažas žadinimo intensyvumas laikomas, kai praktiškai nėra skirtumo ar yra EEA nariai ar ne. Didelio žadinimo intensyvumo atvejui parenkame  $g_{pump} = 2.0$  su kuriuo  $\sigma$  yra 1 eilės, o mažam intensyvumui  $g_{pump} = 0.0002$  su kuriuo  $\sigma$  yra eilės  $10^{-8}$ . Impulsų standartinis nuokrypis laike gali būti susietas su FWHM (pilnas plotis ties puse aukščio) gaubtinės dažniuose:

$$s^2 = \frac{8 \log(2)}{\text{FWHM}^2}. \quad (57)$$

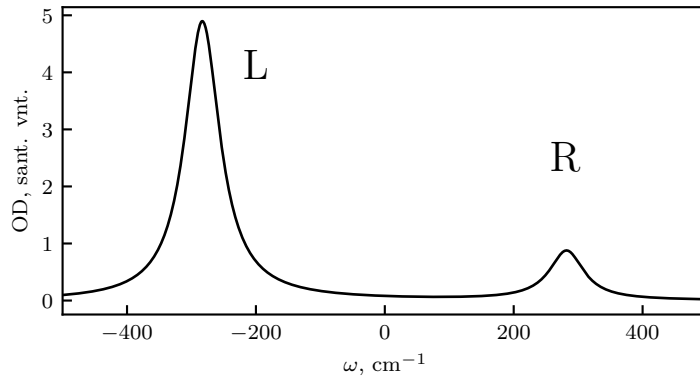
Žadinimo impulsui parenkame  $\text{FWHM} = 120 \text{ cm}^{-1}$  ( $s = 0.1 \text{ ps}$ ) ir galime pasirinkti, bet kokį nešantįjį dažnį (mes pasirenkame vieną iš eksitoninių dimero sugerties juostų).

Žadinimo impulsas sukuria pokyčius NEE kintamuosiuose, kurie yra skaitmeniškai propaguojami. Zondavimo impulsas yra idealizuotas labai trumpas gausinis impulsas, kurio  $\text{FWHM} = 2000 \text{ cm}^{-1}$  ( $s = 6 \text{ fs}$ ) ir yra centruotas ties viduriu tarp abiejų sugerties juostų. Tokius parametrus parenkame tam, kad žadinimo impulsas būtų siauras ir apgautų tik tam tikrą sugerties juostą, o zondavimo impulsas būtų platus ir apgautų abi juostas. Pagal lygtį (19) mes suskaičiuojame tris signalus: tik su žadinimo, tik su zondavimo impulsais ir su abiemis kartu ir paimame skirtumą. Šis skirtumas turi indėlius tik nuo trečios eilės ir aukštesnių narių ir sudaro žadinimo-zondavimo lauką. Žadinimo-zondavimo spektras išgaunamas atlikus Furjė transformaciją šiam laukui.

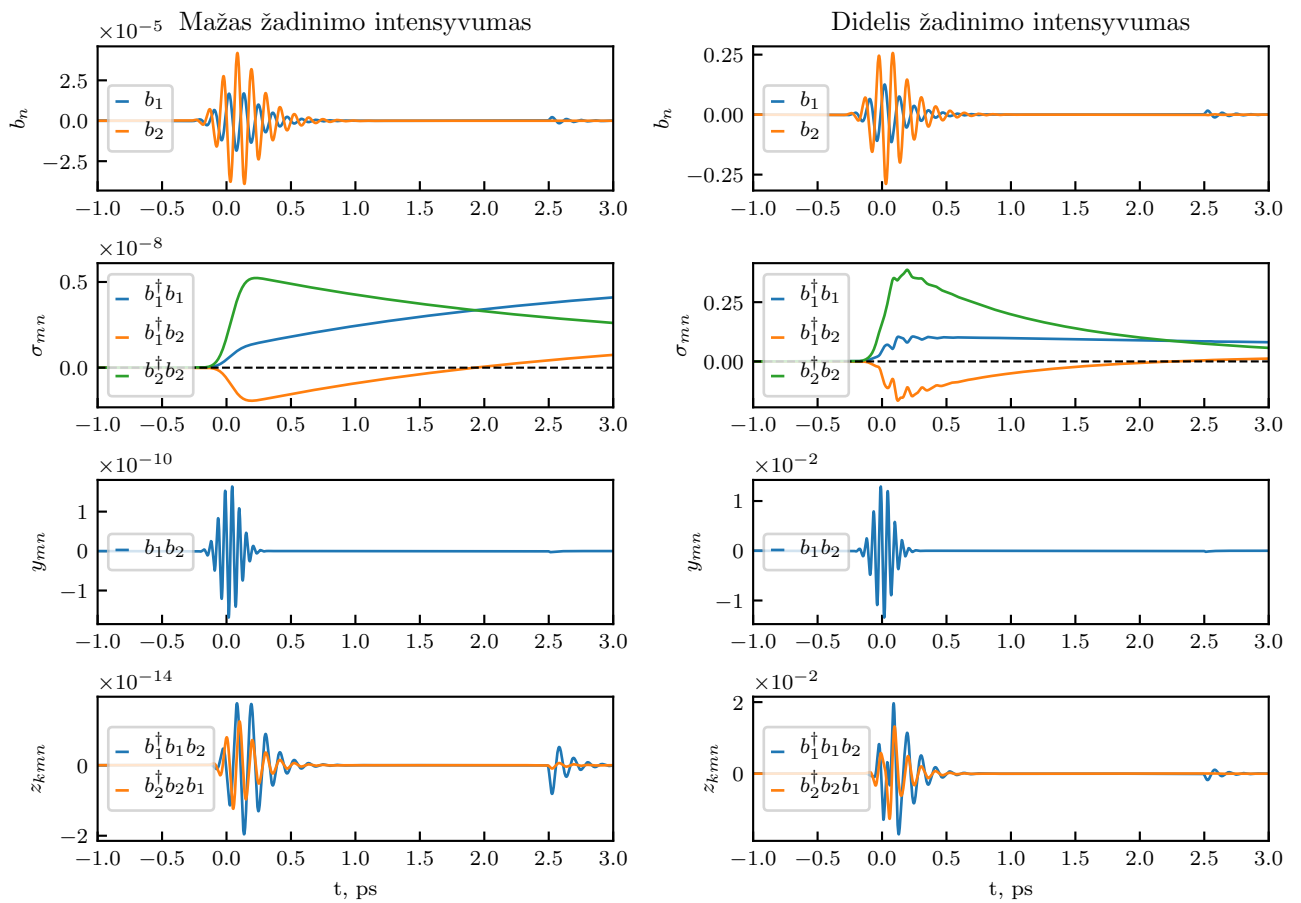
Suskaičiavus poliarizaciją tik nuo zondavimo impulso ir pritaikius lygtį (18) turime sugerties spektrą. Suskaičiuotas sugerties spektras su pasirinktu modeliu (2 pav.) turi dvi sugerties juostas ties  $-283 \text{ cm}^{-1}$  ir  $283 \text{ cm}^{-1}$ . Šias juostas pažymime atitinkamai kaire juosta (L-juosta) ir dešinė juosta (R-juosta). Kaip matyti šiame modelyje L juosta yra daug stipresnė už R juostą, kas atitinka J tipo agregatą.

NEE kintamųjų dinamikos su žadinimo ir zondavimo impulsais (ties laikais 0 ir 2.5 ps) yra pateiktos 3 paveiksle. Žadinimo impulsas yra siauras ir sužadina aukštesnės energijos R juostą. Su mažu žadinimo intensyvumu abu  $b$  ir  $z$  kintamieji gyvuoja trumpai, truputį ilgiau nei optinis





2 pav. Sugerties spektras modeliniam molekuliniam dimerui.

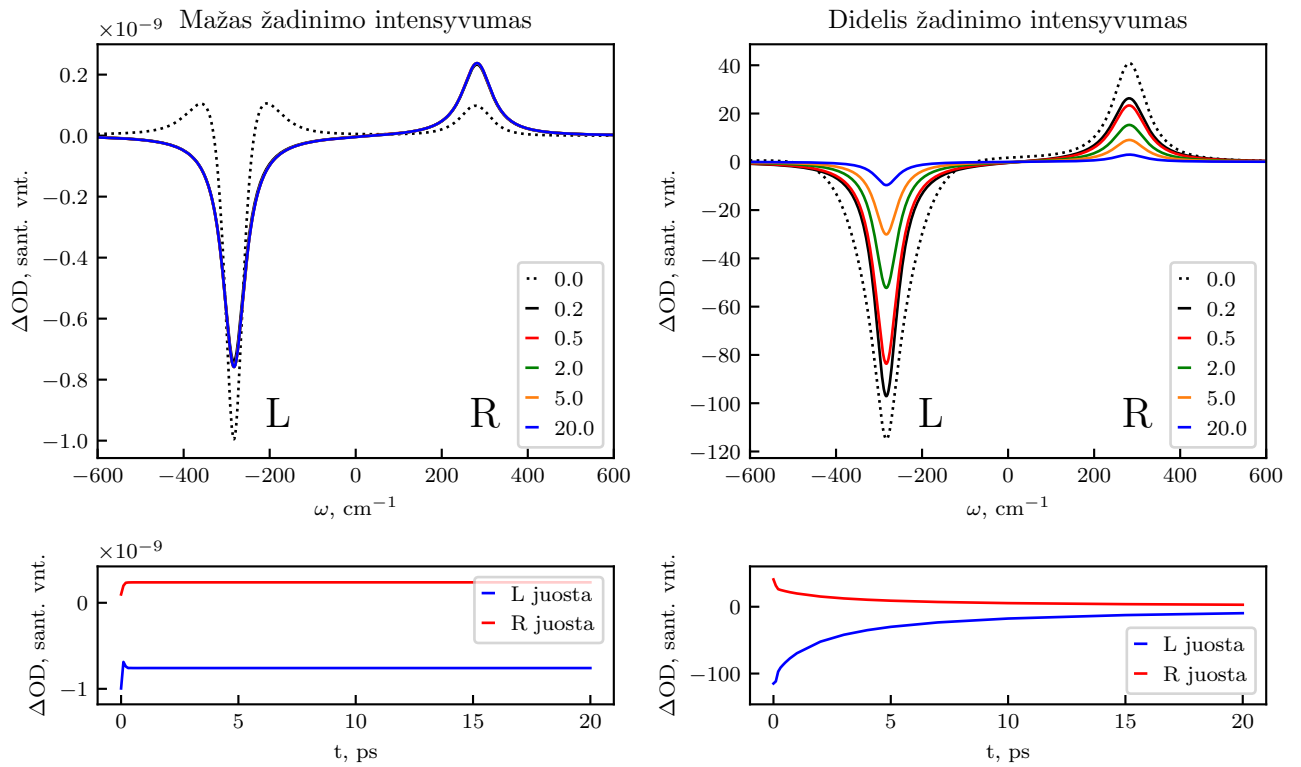


3 pav. NEE kintamųjų laikinės dinamikos esant mažam ir dideliam žadinimo intensyvumams.

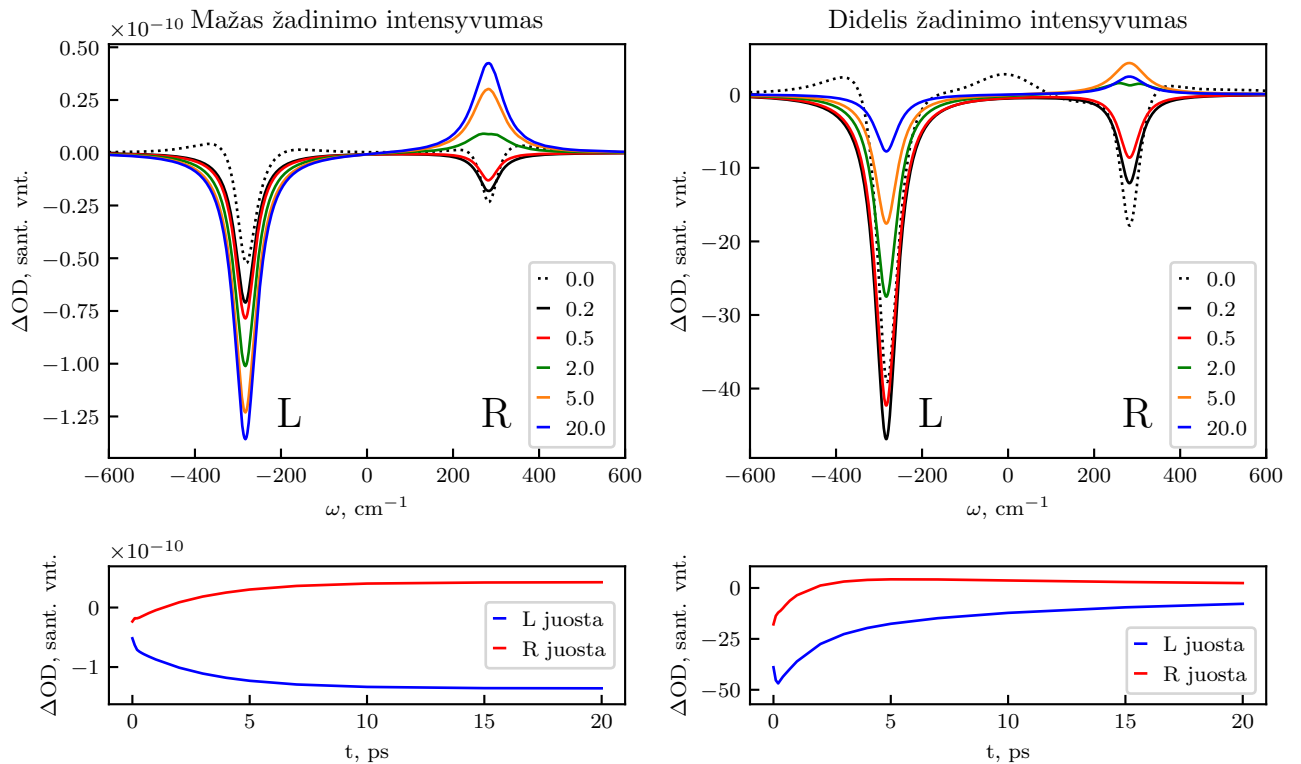
impulsas. Ties 2.5 ps galima matyti atsaką nuo zondavimo impulso, kaip mažus pavingiavimus  $b$  ir  $z$  kintamuosiuose, esant didesniai žadinimo intensyvumui šis atsakas yra santykinai mažesnis lyginant su mažo intensyvumo atveju, nes didelio žadinimo intensyvumo atveju  $\sigma$  sparčiai gęsta. Kintamasis  $y$  gyvuoja trumpiausiai ir gęsta kartu su žadinimo impulsu. Esant mažam žadinimo intensyvumui užpildų elgsena kintamajame  $\sigma$  atitinka Redfieldo relaksaciją. Taip pat išsilaiko ir koherentiškumai mazginėje bazėje, nes eksitonų delokalizacija išlaikoma. Padidinus žadinimo intensyvumą visų kintamųjų amplitudės išauga. Taip pat visi kintamieji gęsta greičiau, tai geriausiai matosi  $\sigma$  kintamajam, kuriame užpildos ir koherentiškumai gęsta neeksponentiškai į nulį.

Žadinimo-zondavimo spektrai buvo suskaičiuoti keturiems skirtingiems atvejams, esant mažam arba dideliui žadinimo intensyvumui, kai žadinama L arba R juosta. 4 paveiksle yra pateikti žadinimo-zondavimo spektrai, kai yra žadinama mažesnės energijos L sugerties juosta. Žadinimo impulsas sužadina tik L juostą, todėl ties šia juosta matome L juostos pagrindinės būsenos praskaidrėjimą ir R-juostos sužadintos būsenos sugertį. Reikia atkreipti dėmesį, kad L juostos sužadintos būsenos sugertis yra ties R juosta, o R juostos ties L juosta. R juostos užpilda, šiuo atveju, yra labai maža ir šios juostos pagrindinės būsenos praskaidrėjimą uždengia L juostos sužadintos būsenos sugertis, todėl matomas tik L juostos pagrindinės juostos praskaidrėjimas ir sužadintos būsenos sugertis. Esant mažam žadinimo intensyvumui nėra didelio kitimo nuo laiko, nes yra žadinama L juosta, o šios juostos energija yra žemiausia ir relaksacija vyksta link žemesnės energijos, todėl sistema yra jau nusistovėjusi. Tuo tarpu esant dideliui žadinimo intensyvumui matome, kaip dėl EEA narių greitai gęsta L juostos pagrindinės būsenos praskaidrėjimas ir sužadintos būsenos sugertis. Po žadinimo-zondavimo spektrais yra pateiktos abiejų juostų kinetikos (4 pav.), L juostą atitinka taškas  $-283 \text{ cm}^{-1}$ , o R juostą  $283 \text{ cm}^{-1}$ . Čia matyti juostų neeksponentinis gesimas esant dideliui žadinimo intensyvumui.

Atvejis, kai yra žadinama R juosta, yra parodytas 5 paveiksle. Šiuo atveju, kai žadinimo intensyvumas mažas, matoma užpildos pernaša iš didesnės energijos būsenos (R juosta) į mažesnės energijos būseną (L juosta), todėl ties R juosta iš pagrindinės būsenos praskaidrėjimo pereinama į sužadintos būsenos sugertį didėjant vėlinimo laikui, o ties L juosta matomas pagrindinės būsenos praskaidrėjimo augimas. Esant didesniai žadinimo intensyvumui pagrindinės būsenos praskaidrėjimas yra stipresnis, nes dėl EEA užpildų santykis tarp eksitonų trumpam nukrypta nuo eksitoninių savybių. Kai užpildos pakankamai užgęsta EEA pasidaro silpnas tada turime, kas ir buvo mažo žadinimo atveju tik intensyvumas skiriasi. Atkreipkite dėmesį, kad EEA procesas yra apibrėžtas mazginėje bazėje, todėl kai EEA dominuoja, eksitoninės savybės yra mažiau svarbios ir pasireiškia ypatybės ties mazgų energijomis ( $0 \text{ cm}^{-1}$  juosta ties nuliniu laiku esant aukštam žadinimo intensyvumui, kai EEA procesas yra intensyviausias) bei stiprūs pagrindinės būsenos praskaidrėjimai ties abejomis L ir R juostomis. Juostų kinetikos po spektrais taip pat rodo juostų neeksponentinį greitą gesimą.



4 pav. Žadinimo-zondavimo spektrai, mažo ir didelio žadinimo intensyvumo atvejais, kai žadinamas L sugerties juosta, su skirtingom vėlinimo trukmėmis. Legendoje yra pateiktos vėlinimo trukmės pikosekundėmis. Žemiau pateiktos juostų priklausomybės nuo vėlinimo trukmės (L juostą atitinka taškas  $-283 \text{ cm}^{-1}$ , o R juostą taškas  $283 \text{ cm}^{-1}$ ).



5 pav. Taip pat kaip ir 4 paveiksle, bet žadinama R juosta.

## 4 Rezultatų ir papildomų aproksimacijų aptarimas

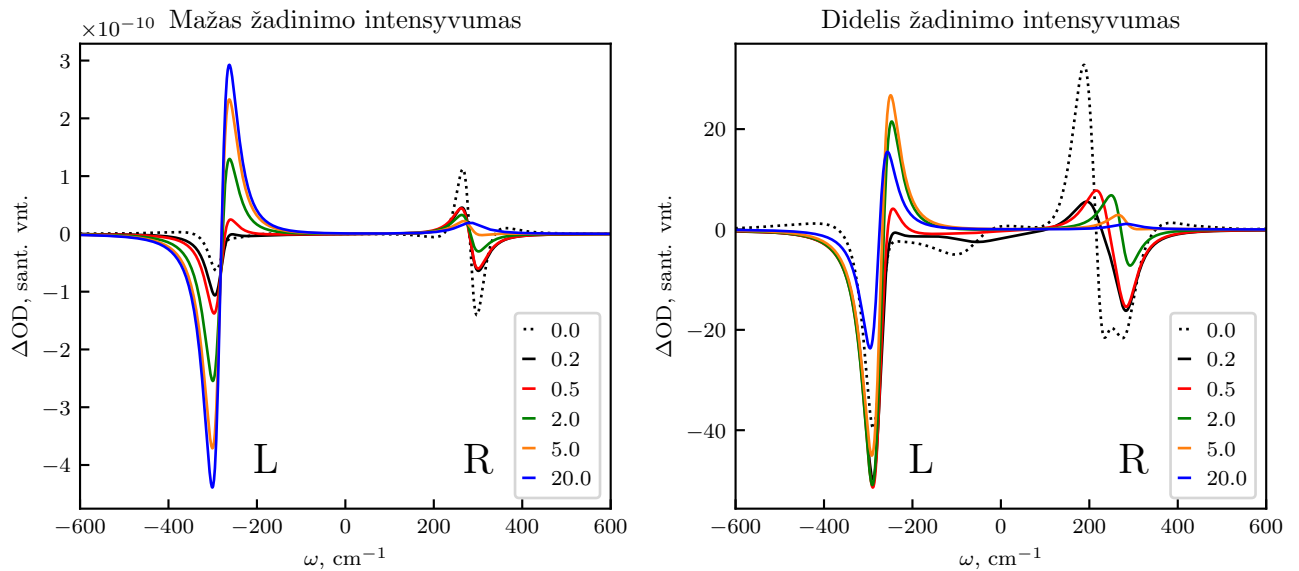
Aprašytas skaitmeninis žadinimo-zondavimo spektrų skaičiavimo metodas leidžia aprašyti spektrą pasirinktam žadinimo intensyvumui. Tai yra svarbus išplėtimas lyginant su trečios eilės artutiniai metodais, kur priklausomybė nuo žadinimo intensyvumas yra tik daugiklis spektrui. Skaičiavimai, kurie buvo atlikti esant mažam žadinimo intensyvumui turi atitikti trečios eilės artutinius skaičiavimus.

Procesas, kuris pasireiškia esant didesniai žadinimo intensyvumui yra EEA. Šiam procesui įvykti du sužadainimai turi susitikti erdvėje, kad įvyktų vidinė konversija. Todėl šis procesas yra svarbus ne tik kaip sužadainimų slopintojas, bet ir kaip žymeklis eksitonų migracijai. Dideliuose molekulinuose tinkluose EEA procesas atspindi eksitonų difuziją [8, 12, 14, 16, 17].

Šio proceso aprašymui koherentinėje spektroskopijoje mes išplėtėme NEE įtraukdami aukštesnės eilės indėlius. Pristatytos judėjimo lygtys gali aprašyti įvairaus dydžio molekulinės sistemos. Dėl paprastumo naudojame paulioninį aprašymą, bet šis metodas gali būti lengvai perrašytas bozonams. Paulioniniame aprašyme netiesiškumai yra įtraukti į dvi-eksitoninės sąveikos energijos (anharmoniškumą) matricą. Tuo tarpu bozoninei sistemai reikia ženkliai daugiau papildomų parametrų: mazgų anharmoniškumai, sąveikos tarp mazgų energijos, šuolio dipolinio momento anharmoniškumai. Paulioninis aprašymas yra ypač patrauklus turint omenyje, kad dvi-eksitoninėje juostoje dominuoja tarpmolekulinės savybės (sužadintų būsenų kombinacijos) [16, 30].

Mes išrašėme visus sekuliarios relaksacijos narius NEE lygtims. Paprastai ankstesniuose taikymuose buvo naudojami labai paprasti relaksacijos modeliai NEE lygtims [21]. Kintamojo  $z$  relaksacijos ypatybės šiame darbe aprašome atidžiau. Atkreipkite dėmesį, kintamasis  $z_{kmn} = \langle \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_m \hat{b}_n \rangle$  yra komplikotas: jį galima laikyti koherentiškumu tarp viengubų ir dvigubų sužadainimų juostų, bet jei  $k = m$  ir sąveika tarp  $n$  ir  $k$  mazgų silpna, tada  $z_{kkn}$  yra artimesnis  $k$  mazgo užpildai padaugintai iš  $n$  mazgo koherentiškumo tarp pagrindinės ir viengubų sužadainimų juostų. Todėl  $z$  kintamojo relaksacija priklauso ir nuo užpildų pernašos, ir nuo sužadainimo slopinimo, taip kaip buvo parodyta lygtyse (39)-(44).

NEE lygtys savo redukuotoje formoje (lygtys (13)-(17)) sudaro sistemą į kurią įeina keturių dalelių nariai, todėl skaičiavimo komplikuotumas auga kaip  $N^4$ , kur  $N$  yra mazgų skaičius. NEE sistema galima apytiksliai supaprastinti užrašant aukštesnės eilės narius kaip mažesnės eilės narių sandaugą. Mes jau panaudojome  $x_{uvvn} \approx \sigma_{un}\sigma_{vv}$  paprastinimą. Tokie paprastinimai yra patrauklūs, nes gali palengvinti sistemą sumažinant lygčių skaičių eilėmis. Žinoma tam tikri eksitoniniai koherentiškumai prarandami ir tai gali privesti prie klaidingo rezultato. Paprasčiausia schema yra vidutinio lauko metodas. Šioje schemoje visi operatorių produktai yra faktorizuojami:  $y_{mn} \approx b_n b_m$ ,  $\sigma_{nm} \approx b_n^* b_m$ ,  $z_{nmk} \approx b_n^* b_m b_k$ . Ši schema apytiksliai įvertina dvi-eksitonines energijas, o užpildos yra traktuojamos kaip koherentiškumai. Užpildų ir koherentiškumų sąryšis gali būti išlaikytas labai silpno eksitoninio išsifazavimo atveju. Šioje schemoje išsifazavimo nariai atmetami, o kintamojo  $\sigma$  lygtis savaime faktorizuojasi į  $b^* b$  ir turime  $\sigma_{nm} = b_n^* b_m$ . Tačiau dvi-eksitoninės energijos nėra teisingos net ir kai nėra išsifazavimo. Aukštesnių sužadainimų lygmenys gali būti atstatyti su  $\langle \hat{b}^\dagger \dots \hat{b}^\dagger \hat{b} \dots \hat{b} \rangle \approx \langle \hat{b}^\dagger \dots \hat{b}^\dagger \rangle \langle \hat{b} \dots \hat{b} \rangle$ . Tokiu būdu, kai išsifazavimas yra nykstamas, koherentiški eksitoniniai koherentiškumai yra teisingai aprašomi pasirinktam sužadainimų lygiui. Esant dideliame išsifa-



6 pav. Suskaičiuoti žadinimo-zondavimo spektrai esant mažam ir dideliam žadinimo intensyvumui su „maksimalios entropijos“ faktorizavimu, kai žadinama R juosta, su skirtingom vėlinimo trukmėmis. Legendoje yra pateiktos vėlinimo trukmės pikosekundėmis.

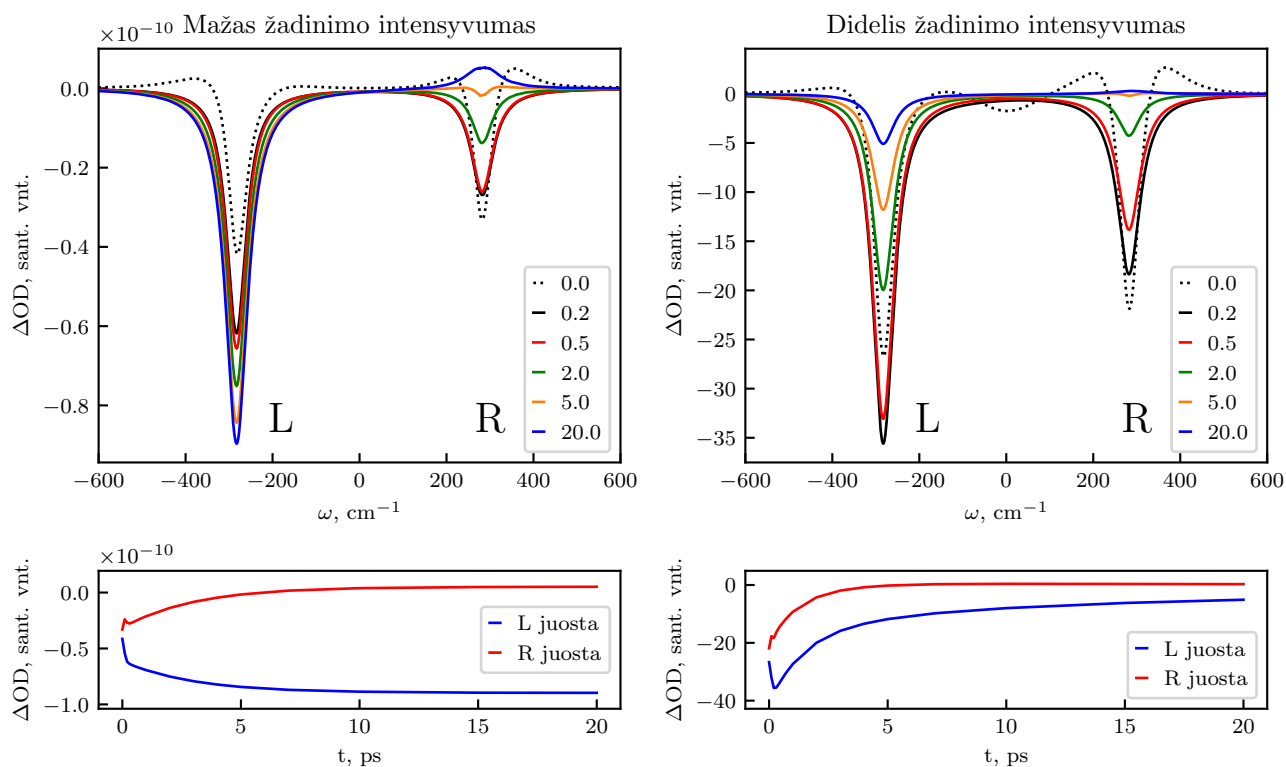
zavimui užpildos bus slopinamos, nes jas pakeičia koherentiškumai.

Kaip galima matyti, reikia vengti faktorizavimo  $y$  ir  $\sigma$  kintamiesiems. Kintamajam  $z$  faktorizavimą galima jau svarstyti. Vadinamas „maksimalios entropijos“ faktorizavimas, kuris postuluojamas iš apytikslės maksimalios entropijos formos tankio matricai [31] yra užrašomas taip:

$$\langle \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_u \hat{b}_n \rangle = \langle \hat{b}_u^\dagger \rangle \langle \hat{b}_u \hat{b}_n \rangle + \langle \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_u \rangle \langle \hat{b}_n \rangle + \langle \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_n \rangle \langle \hat{b}_u \rangle - 2 \langle \hat{b}_u^\dagger \rangle \langle \hat{b}_u \rangle \langle \hat{b}_n \rangle. \quad (58)$$

Ši forma leidžia manyti, kad dvigubų sužadintųjų koherentiškumai išsaugomi  $\langle \hat{b}_u^\dagger \rangle \langle \hat{b}_u \hat{b}_n \rangle$ , tuo tarpu į eksitonų užpildas atsižvelgia  $\langle \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_u \rangle \langle \hat{b}_n \rangle + \langle \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_n \rangle \langle \hat{b}_u \rangle$ , o likęs narys yra atsakingas už teisingą normavimą. Suskaičiuoti žadinimo-zondavimo spektrai su šia aproksimacija yra pateikti 6 paveiksle. Čia spektras atrodo kitaip nei nefaktorizuotu atveju, nors juostų dinamikos kokybiškai panašios. Šis faktorizavimas sukuria netikrą juostų poslinkį, kuris sužadintos būsenos sugertį paslenka nuo jos teisingos spektrinės padėties. Bendra spektrinė forma ir sužadintos būsenos sugerties padėtis primena tiesinio J agregato (L juosta) ir H agregato (R juosta), tokių rezultatų būtų tikimasi iš sistemos su daugiau mazgų nei dimere, pavyzdžiui cilindrinio agregato [32]. Todėl ši faktorizacija galbūt gali būti taikoma, kai mazgų skaičius yra didžiulis ir spektre dominuoja dvigubai sužadintos tarpmolekulinės kombinacijų juostos.

Galiausiai įvertiname vadinama „grynosios būsenos“ faktorizaciją  $\langle \hat{b}_u^\dagger \hat{b}_u \hat{b}_v \rangle = \langle \hat{b}_u^\dagger \rangle \langle \hat{b}_v \hat{b}_u \rangle$ . Suskaičiuoti žadinimo-zondavimo spektrai su šia faktorizacija yra pateikti 7 paveiksle. Šiuo atveju populiacijos nėra išlaikomos  $z$  kintamajame, bet jos vis dar yra  $\sigma$  kintamajame, kuris paliekamas nefaktorizuotas. Suskaičiuoti žadinimo zondavimo spektrai su šia faktorizacija yra labai panašūs į spektrus suskaičiuotus su lygčių sistema, kur  $z$  yra nefaktorizuotas. Pagrindinis matomas skirtumas yra santykinai stipresnis pagrindinės būsenos praskaidrėjimas lyginant su sužadintos būsenos sugertimi, o juostų dinamos yra irgi labai panašios į nefaktorizuotos formos dinamikas. Šiuo atveju šios faktorizacijos rezultatai yra teisingi, net ir naudojant paprastesnę NEE lygčių forma.



7 pav. Suskaičiuoti žadinimo-zondavimo spektrai esant mažam ir dideliam žadinimo intensyvumui su „grynosios būsenos“ faktorizavimu, kai žadinama R juosta, su skirtingom vėlinimo trukmėmis. Legendoje yra pateiktos vėlinimo trukmės pikosekundėmis. Žemiau pateiktos juostų priklausomybės nuo vėlinimo trukmės (L juostą atitinka taškas  $-283 \text{ cm}^{-1}$ , o R juostą taškas  $283 \text{ cm}^{-1}$ ).

Apibendrinant mes išplėtėme NEE lygtis įtraukdami narius iki penktos eilės. Su dvigubų eksitonų slopinimo prielaida, mes ženkliai sumažiname kintamųjų iki keturių lygčių grupių. Nors lygtys yra panašios į tradicinę NEE sistemą [18], mes turime papildomus netiesinius narius susijusius su mazgų sužadinių išsotiniu bei EEA procesu. Tam, kad pritaikyti šią lygčių sistemą skaičiavimams realiam dimero spektrui, mes papildome NEE lygtis su relaksacijos nariais palaikančiais eksitonų užpildų ir koherentiškumą dinamikas  $\approx$  kintamajame. Pristatyti rezultatai molekuliniam dimerui rodo, kad spektrinės linijos ir smailių intensyvumai atitinka dinamikas skirtingiems žadinimo intensyvumams kartu su eksitonų relaksacija ir EEA elgsena.

## Išvados

1. Išplėsta NEE lygčių sistema įtraukiant aukštesnės nei trečios eilės narius bei įtraukiant eksitonų relaksacijos ir EEA reiškinius. Išplėsta lygčių sistema gali būti naudojama skaičiuoti eksitoninių sistemų spektrus prie įvairių žadinimo intensyvumų.
2. Suskaičiuoti žadinimo-zondavimo spektrai molekuliniam kompleksui atspindi eksitonų relaksacijos ir EEA procesus: esant mažam žadinimo intensyvumui žadinimo-zondavimo spektrai vaizduoja sužadavimo pernašą, o esant dideliame žadinimo intensyvumui, spektrų amplitudės gęsta neeksponentiškai.
3. Taikant trečios eilės kintamojo „maksimalios entropijos“ faktorizavimą žadinimo zondavimo spektrai primena J agregatų spektrus, tačiau iš principo sužadintų būsenų juostų poslinkiai yra nefizikiniai ir rezultatai yra klaidinantys. Taikant „grynosios būsenos“ faktorizavimą žadinimo-zondavimo spektrai gerai sutampa su tiksliais rezultatais - šio tipo faktorizavimas gali būti labai naudingas kompiuteriniam spektrų modeliavimui

## Literatūra

- [1] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. New York : Oxford University Press, 1995.
- [2] L. Valkunas, D. Abramavicius, and T. Mančal, *Molecular Excitation Dynamics and Relaxation*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- [3] L. Barron, *Molecular Light Scattering and Optical Activity*. Cambridge university press, 2004.
- [4] D. P. Craig and T. Thirunamachandran, *Molecular Quantum Electrodynamics*. Academic Press Inc., 1984.
- [5] H. van Amerongen, L. Valkunas, and R. van Grondelle, *Photosynthetic Excitons*. Singapore, New Jersey, London, Hong Kong: World Scientific, 2006.
- [6] R. E. Blankenship, *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*. Oxford, UK, Chichester, UK, Hoboken, USA: Wiley Blackwell, 2nd ed. ed., 2014.
- [7] J. D. Roscioli, S. Ghosh, A. M. LaFountain, H. A. Frank, and W. F. Beck, Quantum coherent excitation energy transfer by carotenoids in photosynthetic light harvesting, *J. Phys. Chem. Lett*, 2017, **8**, 5141–5147.
- [8] J. Chmeliov, J. Narkeliunas, M. W. Graham, G. R. Fleming, and L. Valkunas, Exciton–exciton annihilation and relaxation pathways in semiconducting carbon nanotubes, *Nanoscale*, 2016, **8**, 1618–1626.
- [9] R. van Grondelle, J. P. Dekker, T. Gillbro, and V. Sundström, Energy transfer and trapping in photosynthesis, *Biochim. Biophys. Acta*, 1994, **1187**, 1–65.
- [10] J. Chmeliov, A. Gelzinis, E. Songaila, R. Augulis, C. D. P. Duffy, A. V. Ruban, and L. Valkunas, The nature of self-regulation in photosynthetic light-harvesting antenna, *Nat. Plants*, 2016, **2**, 16045.
- [11] A. Ruban, *The Photosynthetic Membrane*. Wiley, Chichester, 2013.
- [12] V. May, Kinetic theory of exciton–exciton annihilation, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 054103.
- [13] W. Den Hollander, J. Bakker, and R. Van Grondelle, Trapping, loss and annihilation of excitations in a photosynthetic system. I. Theoretical aspects, *Biochim. Biophys. Acta*, 1983, **725**, 492–507. cited By 78.
- [14] V. Gulbinas, L. Valkunas, and R. Gadonas, Exciton annihilation and local heating in molecular aggregates., *Lith. J. Phys.*, 1994, **34**, 348–360.
- [15] J. Larsen, B. Brüggemann, T. Khoury, J. Sly, M. J. Crossley, V. Sundström, and E. Åkesson, Structural induced control of energy transfer within Zn(II)-porphyrin dendrimers, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 10589–10597.



- [16] J. Knoester and F. C. Spano, *Theory of Pump-Probe Spectroscopy of Molecular J-Aggregates*, 111–160. WORLD SCIENTIFIC, 1996.
- [17] V. Sundström, T. Gillbro, R. A. Gadonas, and A. Piskarskas, Annihilation of singlet excitons in J aggregates of pseudoisocyanine (PIC) studied by pico- and subpicosecond spectroscopy, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 2754–2762.
- [18] V. Chernyak, W. M. Zhang, and S. Mukamel, Multidimensional femtosecond spectroscopies of molecular aggregates and semiconductor nanostructures: The nonlinear exciton equations, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 9587–9601.
- [19] V. Bubilaitis, *Netiesinių reiškinių modeliavimas molekulinėse sistemose prie didelių žadinimo intensyvumų: eksitonų anihiliacija*. Vilniaus Universitetas, Vilnius, 2019.
- [20] W. M. Zhang, T. Meier, V. Chernyak, and S. Mukamel, Exciton-migration and three-pulse femtosecond optical spectroscopies of photosynthetic antenna complexes, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 7763–7774.
- [21] D. Abramavicius, B. Palmieri, D. V. Voronine, F. Šanda, and S. Mukamel, Coherent multi-dimensional optical spectroscopy of excitons in molecular aggregates; quasiparticle versus supermolecule perspectives, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 2350–2408.
- [22] M. F. Gelin, R. Borrelli, and W. Domcke, Efficient orientational averaging of nonlinear optical signals in multi-chromophore systems, *J. Chem. Phys.*, 2017, **147**, 044114.
- [23] M. Schröter, S. Ivanov, J. Schulze, S. Polyutov, Y. Yan, T. Pullerits, and O. Kühn, Exciton–vibrational coupling in the dynamics and spectroscopy of Frenkel excitons in molecular aggregates, *Phys. Rep.*, 2015, **567**, 1 – 78.
- [24] H.-P. Breuer and F. Petruccione, *The theory of open quantum systems*. Oxford University Press, 2007.
- [25] T. Yonehara, K. Goushi, T. Sawabe, I. Takasu, and C. Adachi, Comparison of transient state and steady state exciton–exciton annihilation rates based on Förster-type energy transfer, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2015, **54**, 071601.
- [26] F. Fennel and S. Lochbrunner, Exciton–exciton annihilation in a disordered molecular system by direct and multistep Förster transfer, *Phys. Rev. B*, 2015, **92**.
- [27] F. C. Spano and C. Silva, H- and J-aggregate behavior in polymeric semiconductors, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2014, **65**, 477–500.
- [28] A. Liess, A. Arjona-Esteban, A. Kudzus, *et al.*, Ultranarrow bandwidth organic photodiodes by exchange narrowing in merocyanine H- and J-aggregate excitonic systems, *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 1805058.

- [29] M. E. Ziffer, S. B. Jo, Y. Liu, *et al.*, Tuning H- and J-aggregate behavior in  $\pi$ -conjugated polymers via noncovalent interactions, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 18860–18869.
- [30] G. Juzeliūnas and J. Knoester, Pump–probe spectrum of molecular assemblies of arbitrary structure and dimension, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 2325–2338.
- [31] O. Dubovsky and S. Mukamel, Exciton coherence-size and phonon-mediated optical nonlinearities in restricted geometries, *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**, 7828–7845.
- [32] M. Bednarz and J. Knoester, The linear absorption and pump-probe spectra of cylindrical molecular aggregates, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 12913–12923.

# MODELING OF PUMP-PROBE SPECTRA OF MOLECULAR AGGREGATES AT THE REGIME OF HIGH EXCITATION INTENSITY: EXCITON ANNIHILATION EFFECTS

Vytautas Bubilaitis

## Summary

Polarization of an arbitrary order can be calculated by expanding density operator in powers of interaction with the excitation field [1, 2]. The resulting optical response theory is not only useful for precise calculations, but also allows one to discover and describe various processes with the help of Feynman diagrams.

The lowest order optical signal that is generated in isotropic media is third order [3, 4]. At this order, the one exciton states and excited state energy transfer can be observed.

When excitation dynamics are followed at the lowest (third) power of interaction to excitation field, dependence on excitation intensity is often ignored. This dependence can be important as laser pulse intensity is one of parameters that is tuned for better signal-noise ratio. At high excitation intensity exciton-exciton annihilation (EEA) takes place [8, 12–14]. The EEA process in molecular aggregates has the effect of limiting the number of excitations, and can be used to observe exciton migration [8, 13, 15–17].

Nonlinear exciton equations (NEE) were used for calculations in this work [18]. In previous work [19] spectra were calculated with these equations with EEA terms, but the relaxation model was too primitive and the system of equations was too small. Therefore in this work NEE system of equations is expanded beyond the third order. Secular relaxation and phenomenologic EEA terms were added to the equations. Also pump-probe spectra at various excitation intensities were calculated by numerically solving NEE.

The goal of this work is to expand the nonlinear exciton equations: include higher than third order terms and include exciton relaxation and EEA effects and calculate pump-probe spectra.

The results are: (1) The NEE system of equations was expanded: higher than third order and secular relaxation and EEA terms were added. Expanded equations can be used for calculations of spectra at arbitrary excitation intensity; (2) Calculated pump-probe spectra for molecular complex show expected relaxation and EEA dynamics: at low excitation intensity pump-probe spectra show excitation transfer, at high excitation intensity spectra amplitudes decay non-exponentially; (3) application of third order variable „full entropy“ factorization gives pump-probe spectra that look like J aggregate spectra, but actually introduce a nonphysical shift for excited state bands and are misleading. Application of „pure state“ factorization gives pump-probe spectra that is very similar to correct calculations - this factorization could be very useful to computer based spectra modeling.