

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Cheminės fizikos institutas

Svajūnas Korsakas

NEMARKOVINĖ SUŽADINIMŲ PERNAŠA MOLEKULINIUOSE AGREGATUOSE

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Teorinės fizikos ir astrofizikos studijų programa

Studentas	Svajūnas Korsakas
Leista ginti	2019-05-24
Darbo vadovas	prof. dr. Darius Abramavičius
Instituto direktorius	prof. dr. Valdas Šablinskas

Vilnius 2019

Turinys

Įvadas	3
1 Teorija	4
1.1 Eksitonų relaksacijos lygtis	4
1.2 Fliktuacijos	6
1.3 Aplinkos spektrinio tankio modeliai	8
1.4 Pirmos eilės atsako funkcija ir dielektrinis jautris	9
1.5 Energijos tarpo operatorius	11
2 Rezultatai	13
Išvados	20
Literatūra	21

Įvadas

Eksitonų relaksacija ir pernaša kondensuotose medžiagose yra kompleksinė problema, sujungianti kvantinės mechanikos, statistikos ir termodinamikos principus. Pagrindinis dydis, įeinantis į eksitonų pernašos dinamikos modeliavimą, yra šiluminių fononų indukuotas eksitonų Hamiltoniano fliuktuacijų spektrinis tankis arba jo Furjė atvaizdas - fliuktuacijų koreliacinė funkcija. Eksitonų relaksacija ir pernaša fotosintetiniuose kompleksuose yra svarbi tuo, kad fotosintetinius kompleksus galima efektyviai panaudoti saulės energijos surinkimo ir konvertavimo įrenginiuose [1]. Fotosintetinių molekulinų kompleksų įvairovė leidžia fotosintezei vykti įvairioms aplinkos sąlygoms, kas leistų plačiai panaudoti tokius įrenginius. Viena iš problemų, su kuria susiduriama modeliuojant fotosintetinių sistemų relaksacijos dinamiką yra nemarkovinių efektų įskaitymas dinamikoje, kas reiškia, kad relaksacijos procese įskaitoma „atmintis“. Fotosintetinių molekulinų agregatų dinamiškai modeliuoti dažniausiai naudojamuose metoduose priimamas supaprastinimas - jei koreliacinė funkcija kinta greičiau negu pati dinamika, galima neįskaityti nemarkovinių efektų. Tačiau nemarkoviniai efektai yra svarbūs sužadinimų pernašai molekulinuose kompleksuose, kai fliuktuacijų koreliacinė funkcija gęsta lėtai [2–4].

Fliuktuacijų spektrinis tankis $C''(\omega)$ yra netiesioginis eksperimentais stebimas dydis. Jis apibūdina eksitonų perdavimą ir linijos formą sugerties, fluorescencijos spektruose. Iš eksperimentinių duomenų spektriniai tankiai keičiasi skirtingose fotosintetinėse sistemose. Eksperimentiškai spektrinius tankius galima gauti žemoje temperatūroje iš skirtuminės fluorescencijos linijos siaurinimo spektroskopijos eksperimentų (angl. *delta fluorescence line narrowing spectroscopy*) [5–8]. Teoriniam spektrų ir dinamikų modeliavimui dažnai naudojamos matematiškai apibrėžtos koreliacinės funkcijos. Tačiau daugumą tokių matematinių spektrinio tankio funkcijų galima naudoti tik atitinkamų dažnių ribose, nes plačiame dažnių ruože jos stipriai skiriasi nuo eksperimentiškai gautų spektrinio tankio funkcijų.

Šio darbo tikslas - ištirti, kaip keičiasi molekulinų sužadinimų pernaša įskaitant nemarkovinius efektus, kai keičiama aplinkos koreliacinė funkcija.

1 Teorija

1.1 Eksitonų relaksacijos lygtis

Eksitonų dinamika molekulinėse sistemose yra laikoma, kad tenkina atvirų kvantinių sistemų teorijos su silpna sistemos - aplinkos sąveika, sąlygas. Pilną Hamiltonianą sudaro trys atskiros dalys: \hat{H}_S dalis priklausanti nuo sistemos laisvės laipsnių, \hat{H}_B - šiluminė aplinka, kurioje tik aplinkos laisvės laipsniai, bei bendrinė dalis sąveikai tarp jų \hat{H}_{SB} . Pilnojo Hamiltoniano išraiška [1]:

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_B + \hat{H}_{SB}. \quad (1)$$

Pastarąją sąveiką tarp sistemos ir aplinkos dalį galima išskaidyti į sistemos \hat{S} ir aplinkos operatorius \hat{Q} :

$$\hat{H}_{SB} = \hat{S}\hat{Q}. \quad (2)$$

Tokiu atveju galima atskirti aplinkos laisvės laipsnius ir gauti redukuotus sistemos parametrus, kurie priklauso tik nuo sistemos charakteristikų bei aplinką įvesti per relaksacijos vertes. Pagal Borno aproksimaciją aplinka sudaryta iš begalinio skaičiaus modų ir jos nėra veikiamos sistemos būsenų. Toliau išvesime pagrindinę kvantinę lygtį tankio operatoriu. Pradedame nuo Liuvilio lygties pilnam tankio operatoriumi [9]

$$\frac{d\hat{W}(t)}{dt} = -i [\hat{H}, \hat{W}(t)]. \quad (3)$$

Pastarąją lygtį transformuojame į sąveikos atvaizdavimą pasinaudojus

$$\hat{W}^s(t) = e^{\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_S + \hat{H}_A)t} \hat{W}(t) e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_S + \hat{H}_A)t}. \quad (4)$$

Tuomet gauname tokią Liuvilio lygties išraišką:

$$\frac{d\hat{W}^s(t)}{dt} = -i [\hat{H}_{SB}^s(t) \hat{W}^s(t)], \quad (5)$$

čia $\hat{H}_{SB}^s(t)$ - sistemos - aplinkos sąveikos Hamiltonianas sąveikos atvaizdavime:

$$\hat{H}_{SB}^s(t) = e^{\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_S + \hat{H}_A)t} \hat{H}_{SB} e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_S + \hat{H}_A)t}. \quad (6)$$

Liuvilio lygtį sąveikos atvaizdavime (5) suintegravus nuo 0 iki t gauname:

$$\hat{W}^s(t) = \hat{W}^s(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau [\hat{H}_{SB}^s(\tau), \hat{W}^s(\tau)]. \quad (7)$$

Pastarąją lygtį įsistatome į (5) lygtį:

$$\frac{d\hat{W}^s(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_{SB}^s(t), \hat{W}^s(0)] - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau [\hat{H}_{SB}^s(t), [\hat{H}_{SB}^s(\tau), \hat{W}^s(\tau)]] . \quad (8)$$

Pasinaudojus Borno aproksimacija [9] $\hat{W}(t) = \hat{\rho}(t) \odot \hat{\sigma}_0$, kur $\hat{\rho}(t)$ - sistemos tankio operatorius, $\hat{\sigma}_0$ - aplinkos tankio operatorius, ir paėmus pedsaką per aplinką dešinės pusės pirmasis lygties narys lygus nuliui:

$$-\frac{i}{\hbar} \text{Tr}_B [\hat{H}_{SB}^s(t), \hat{W}^s(0)] = 0 \quad (9)$$

Atlikus keitimą $\tau = t - t_1$ gauname:

$$\frac{d\hat{\rho}^s(t)}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt_1 \text{Tr}_B [\hat{H}_{SB}^s(t), [\hat{H}_{SB}^s(t - t_1), \hat{W}^s(t - t_1)]] \quad (10)$$

Transformacija iš sąveikos atvaizdavimo į Šriodingerio atvaizdavimą:

$$\hat{\rho}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S t} \hat{\rho}^s(t) e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S t} \quad (11)$$

Tuomet sistemos tankio operatoriaus laikinės išvestinės transformacija į Šriodingerio atvaizdavimą:

$$\frac{d\hat{\rho}^s(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S t} [\hat{H}_S, \hat{\rho}(t)] e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S t} + e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S t} \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S t} . \quad (12)$$

Pastarąją lygtį įsistačius į (10) išraišką gauname:

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_S, \hat{\rho}(t)] - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt_1 e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S t} \text{Tr}_B [\hat{H}_{SB}^s(t), [\hat{H}_{SB}^s(t - t_1), \hat{W}^s(t - t_1)]] e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S t} . \quad (13)$$

Dešinės pusės antrąjį narį transformavus į Šriodingerio atvaizdavimą, bei naudojant Borno aproksimaciją ir (2) lygtį gauname antros eilės laikinės konvoliucijos (angl. *Time convolution second order*) modelį, kurį toliau vadinsime TC2 [10] modeliu:

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_S, \hat{\rho}(t)] - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt_1 R(t_1) \hat{\rho}(t - t_1) . \quad (14)$$

Papildomai tariame, kad $\hat{\rho}(t)$ kinta labai lėtai ($\hat{\rho}(t - t_1) \approx \hat{\rho}(t)$), tokiu atveju gauname antros eilės be konvoliucijos (angl. *Time convolutionless second order*) modelį, kurį toliau vadinsime TCL2 [10] modeliu:

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_S, \hat{\rho}(t)] - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt_1 R(t_1) \hat{\rho}(t) . \quad (15)$$

Čia R yra relaksacijos superoperatorius, kurio išraiška [11]:

$$\begin{aligned}
R(t_1)\hat{A} &= \sum_{mn} \hat{S}_m \hat{G}(t_1) \hat{S}_n \hat{G}(-t_1) \hat{A} C_{mn}(t_1) \\
&\quad - \sum_{mn} \hat{S}_m \hat{A} \hat{G}(t_1) \hat{S}_n \hat{G}(-t_1) C_{nm}(-t_1) \\
&\quad - \sum_{mn} \hat{G}(t_1) \hat{S}_m \hat{G}(-t_1) \hat{A} \hat{S}_n C_{mn}(t_1) \\
&\quad + \sum_{mn} \hat{A} \hat{G}(t_1) \hat{S}_m \hat{G}(-t_1) \hat{S}_n C_{nm}(-t_1).
\end{aligned} \tag{16}$$

Lygtį (16) galima lengvai pertvarkyti į sistemos Hamiltoniano \hat{H}_s eksitoninę bazę, kur propogatoriai yra diagonalinės matricos. Molekuliniams agregatas yra taikomos dar dvi aproksimacijos: skirtingos molekulės patiria nekoreliuotas fliuktuacijas - aplinka lokali realioje erdvėje ir tik molekulių eksitonų pernašos energijos patiria fliuktacijas. Laikant sistemos operatorių \hat{S}_m kaip realios erdvės atvaizdavimą $|m\rangle \langle m|$ eksitoninėje bazėje turime $(\hat{S}_m)_{ab} = \sum_n \psi_{an} \psi_{bn} |m\rangle \langle m|$ pasinaudoje tuo transformuojame relaksacijos operatorių ir gauname paprastą matricinį skleidinį:

$$\left(R^{(e)}(\tau) \hat{A}^{(e)} \right)_{ab} \equiv R_{ab,cd}^{(e)}(\tau) \hat{A}_{cd}^{(e)}, \tag{17}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{R}_{ab,cd}^{(e)}(\tau) &= \delta_{db} \sum_e X_{ae,ec} e^{i\omega_{ce}\tau} C(\tau) \\
&\quad - X_{ac,db} \left(e^{i\omega_{bd}\tau} C^*(\tau) + e^{i\omega_{ca}\tau} C(\tau) \right) \\
&\quad + \delta_{ac} \sum_e X_{de,eb} e^{i\omega_{ed}\tau} C^*(\tau).
\end{aligned} \tag{18}$$

Čia $X_{ab,cd} = \sum_n \psi_{an} \psi_{bn} \psi_{cn} \psi_{dn}$ yra eksitonų sanklotos integralas realioje erdvėje. Visos relaksacijos sąrybės priklauso nuo kvantinių fliuktuacijų koreliacinės funkcijos $C(\tau)$.

1.2 Fliuktuacijos

Bet kokią sistemą baigtinėje temperatūroje veikia fliuktuacijos. Kaip pavyzdį imkime mažą dalelę, judančią klampioje terpėje. Brauno dalelė po relaksacijos turėtų būti ramybės būsenoje dėl trinties jėgų pagal klasikinės mechanikos dėsnius. Tačiau eksperimentiškai gauta, kad dalelė patiria fliuktuacijas, kurios atsiranda dėl chaotinių susidurimų su kitomis dalelėmis klampioje terpėje. Makroskopiniame lygmenyje fliuktuacijų poveikis mažas, tačiau jis dominuoja mikroskopiniame lygmenyje ir yra svarbus biologinėse ląstelėse [11, 12]. Brauno dalelės atveju fliuktuacijas apibūdina stochastinė jėga. Paimkime Brauno dalelės patiriamas fliuktuacijas dėl stochastinės jėgos. Pradedame nuo klasikinės Lanževeno lygties Brauno dalelei [12]:

$$m\ddot{x} + \int_0^t dt' \gamma(t-t') \dot{x}(t') + U'(x) = F(t). \tag{19}$$

Čia m - Brauno dalelės masė, $U'(x)$ - išorinis ribojantis potencialas, $F(t)$ - greitai besikeičianti triušmo fliuktuacinė jėga, su vidurkiu $\langle F(t) \rangle = 0$. Priėmus, kad nėra išorinio ribojančio potencialo galime gauti fliuktuacinę - disipacinę sąryšį tarp triukšmo koreliacinės funkcijos ir trupmeninio branduolio [12]:

$$\langle F(t)F(t') \rangle = k_b T \gamma(t - t'). \quad (20)$$

Kai koreliacinė funkcija yra greitai gęstanti $\gamma(t) \rightarrow g\delta(t)$, kitu atveju, kai koreliacinė funkcija yra lėtai gęstanti gauname koreliacinę funkciją su atmintimi ir Lanžaveno lygtis tampa nelokali. Ilgos koreliacijos atveju $\gamma(t)$ artėja link Hevisaido (angl. *Heaviside*) funkcijos $\gamma(t) \rightarrow g\theta(t)$.

Galima išskirti tris skirtingus atminties efekto atvejus. Atlikdami Laplaso transformaciją, $t \rightarrow s$,

$$\tilde{\gamma}(s) = \int_0^{\infty} dt e^{-st} \gamma(t) \quad (21)$$

Lanžaveno lygties trumpai koreliacinei funkcijai gauname $\tilde{\gamma}(s) = g/s^0$. Priešingu atveju turime pilnos atminties koreliacinę funkciją, kuriai atlikus furjė transformaciją gauname $\tilde{\gamma}(s) = g/s^1$. Interpoliacija tarp šių dviejų atminties atvejų galima apibrėžti naudojant tokią funkciją

$$\tilde{\gamma}(s) = g/s^\mu. \quad (22)$$

Čia μ - atminties nuotolio parametras. Atlikus atvirkštinę Laplaso transformaciją gauname nuo laiko priklausančią ilgą atminties koreliacinę funkciją

$$\gamma(t) = \frac{g}{\Gamma(\mu)t^{1-\mu}}. \quad (23)$$

Pasinaudojant (20) ir (23) galima gauti fliuktuacijų koreliacinę funkciją, kuri yra trupmeninė laiko funkcija, kai $0 < \mu < 1$ ir $t > t'$:

$$\langle F(t)F(t') \rangle \equiv C_{cl}^{fr}(t - t') = \frac{g}{\beta \Gamma(\mu) (t - t')^{1-\mu}}, \quad (24)$$

čia $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_b - Bolcmano konstanta, T - temperatūra.

Alternatyvi interpoliuojanti funkcija turinti tokias pat sąvybes yra eksponentinė funkcija:

$$C_{cl}^{ex}(t - t') = \frac{2\lambda}{\beta} \exp(-(t - t')/\tau), \quad (25)$$

Čia τ - relaksacijos laikas, λ - reorganizacijos energija. Eksponentinis modelis apibūdina greitai gęstančią koreliacinę funkciją, kai $\tau \rightarrow 0$ ir priešingu atveju, ilgai gęstančią koreliacinę funkciją, kai $\tau \rightarrow \infty$. Šis modelis (Drudė) yra plačiai naudojamas ir yra tuo geras, kad galima laisvai apibrėžti ilgio parametą τ ir yra apibrėžtas kai $t \rightarrow 0$, tačiau nėra jokio fizikinio pagrindo naudoti eksponentinę funkciją ir trupmeninė funkcija yra taip pat matematiškai atitinkanti funkcija.

1.3 Aplinkos spektrinio tankio modeliai

Koreliacinės funkcijos (24) ir (25) yra realios klasikinės koreliacinės funkcijos, kai lygtyje (18) įeina kvantinės koreliacinės funkcijos. Jas galima susieti pilnojoje kvantmechaninėje statistinėje fizikoje atskyrus realią dalį nuo menamos $C(t) = C_r(t) + iC_{im}(t)$, apibrėžiant spektrinį tankį $C''(\omega)$ kaip Furjė transformaciją nuo realios koreliacinės funkcijos dalies $C_r(t)$ kuri priklauso nuo temperatūros.

$$C''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \coth(\beta\omega/2) C_r(t) e^{i\omega t} \quad (26)$$

Iš pastarojo sąryšio galima gauti pilną kvantinę koreliacinę funkciją:

$$C(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} (1 + \coth(\beta\omega/2)) C''(\omega). \quad (27)$$

Priėmus aukštos temperatūros ribą $\coth(\beta\omega/2) \approx 2/\beta\omega$, kurioje koreliacinė funkcija yra lyginė laike, galime apibrėžti spektrinį tankį iš koreliacinės funkcijos:

$$C''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \frac{\beta\omega}{2} C_{cl}(t) e^{i\omega t}. \quad (28)$$

Kaip pavyzdį imant eksponentinę interpoliuojančią funkciją (25), pasinaudojus $\gamma = 1/\tau$ ir priėmus $t' = 0$ gauname

$$C''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \lambda \omega e^{-\gamma t} e^{i\omega t}. \quad (29)$$

Furjė transformacija duoda Drudė spektrinį tankį

$$C_D''(\omega) = 2\lambda \frac{\omega\gamma}{\omega^2 + \gamma^2}. \quad (30)$$

Be Drudė modelio [2] taip pat plačiai naudojami super-ominis [13, 14] ir lognormalusis spektriniai tankiai [14, 15]. Super-ominio spektrinio tankio išraiška:

$$C_O''(\omega) = \frac{S\pi\omega^3}{\omega_c^2} e^{-\omega/\omega_c} \quad (31)$$

Čia S - Huang-Rhys parametras, apibūdinantis sąveikos stiprumą, ω_c - nukirtimo dažnis. Taip pat kitas plačiai naudojamas spektrinis tankis - lognormalusis, kuris gerai atitinka iš skirtuminės fluorescencijos linijos siaurinimo (angl. *delta fluorescence line narrowing*) eksperimento gautus spektrinius tankius [14]. Lognormaliojo spektrinio tankio išraiška:

$$C_L''(\omega) = \frac{S\omega\pi}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-[\ln(\omega/\omega_c)]^2/2\sigma^2} \quad (32)$$

Čia σ - standartinis nuokrypis. Šios lygties privalumas toks, kad ji turi du parametrus, su kuriais galima keisti smailės maksimumo padėtį ir smailės išsiplėtimą, lyginant su Drudė ir super-ominiu, kurie turi tik po vieną parametą.

Taip pat svarbus parametras yra reorganizacijos energija, kuri apibrėžia sistemos - aplinkos sąveikos stiprumą bei reikalingą energiją molekuliniam kompleksui persiorganizuoti po sužadavimo. Reorganizacijos energiją galima suskaičiuoti iš spektrinio tankio pasinaudojus tokiu sąryšiu:

$$\lambda = \int_0^{\infty} \frac{C''(\omega)}{\omega} d\omega \quad (33)$$

Dinamikos ir sugerties spektrams skaitmeniškai skaičiuoti pastarosios trys spektrinio tankio funkcijos tinka, tačiau trupmeninės išraiškos neturime. Ją galima gauti pasinaudojus išraiška (28), tačiau trupmeninė koreliacinė funkcija (24) turi polių, kai $t \rightarrow t'$, todėl jos negalima naudoti skaitmeniniame integravime. Dėl šios priežasties modifikuojame pastarąją funkciją taip [11]:

$$C_{cl}^{fr}(t) = \frac{2A}{\beta} \left(\frac{\tanh(t/d)}{t/d} \right)^{\alpha} \quad (34)$$

Čia A - konstanta, d - laiko narys, kuris vėlina koreliacinės funkcijos greitą kitimą, kol $t < d$. Su šia forma gauname reikalingą simetriją $C_{cl}(-t) = C_{cl}(t)$. Narys $\tanh(t/d)/(t/d)$ užtikrina, kad funkcija būtų apibrėžta, kai $t \rightarrow 0$. Tokiu atveju gauname

$$C(0) = \frac{2A}{\beta} \quad (35)$$

Kai $t \gg d$ gauname trupmeninę priklausomybę:

$$C(t) = \frac{2A}{\beta} \frac{d^{\alpha}}{|t|^{\alpha}} \quad (36)$$

Pasinaudojant, kad $0 < \mu < 1$, bei pakeitus $\mu = 1 - \alpha$ gauname, kai $\alpha = 1$ koreliacinė funkcija pasižymi trumpa atmintimi, bei kai $\alpha = 0$ be galo ilga atmintimi.

Pačios relaksacijos dinamikos negalima tiesiogiai stebėti eksperimentiniais metodai, tačiau ją galima panaudoti modeliuojant sugerties spektrus, kuriuos galima gauti eksperimentiniais metodais. Toliau išsivesime pilną sugerties spektro kvantinę lygtį.

1.4 Pirmos eilės atsako funkcija ir dielektrinis jautris

Pirmos eilės poliarizacija susijusi su paprasčiausiais spektroskopiniais eksperimentais, kaip tiesinės sugerties matavimo eksperimentai. Būtent tiesinės sugerties teorijoje pirmos eilės poliarizacija $P^{(1)}(r, t)$ yra svarbus dydis, kuris yra proporcingas elektriniam laukui E . Bendrinę pirmos eilės poliarizacijos išraišką galima apibrėžti taip [9]:

$$P^{(1)}(r, t) = \int_V dr' \int_{-\infty}^{\infty} dt' S^{(1)}(r - r', t - t') E(r', t') \quad (37)$$

Čia $S^{(1)}(r - r', t - t')$ - pirmos eilės atsako funkcija, kuri priklauso nuo laiko ir koordinačių erdvėje. Pareikalaujame, kad atsako funkcija būtų lygi nuliui, kai $t - t' < 0$ kas leistų tik prieš tai buvusias lauko reikšmes įtakoti poliarizaciją šiuo laiko momentu. Iš to seka, kad atsako funkcija yra proporcinga Hevisaido funkcijai $\theta(t)$. Fotosintetinius kompleksus galima laikyti kaip ansamblį identiškų sistemų, kurios sąveikauja su elektriniu lauku. Tokiu atveju atsako funkcijos priklausomybė nuo erdvinės koordinatės galima pakeisti į $\delta(r)$ funkcija. Tuomet sąryšis tarp poliarizacijos ir išorinio lauko E duotame erdvės taške

$$P(t) = \int_{-\infty}^t dt' S^{(1)}(t - t') E(t'), \quad (38)$$

įvedus keitinį $t_1 = t - t'$:

$$P(t) = \int_0^{\infty} dt_1 S^{(1)}(t_1) E(t - t_1). \quad (39)$$

Atlikus Fourier transformacijas galima išreikšti poliarizacijos priklausomybę nuo dažnio:

$$P^{(1)}(\omega) = S^{(1)}(\omega) E(\omega). \quad (40)$$

Įvedame dielektrinį jautrį:

$$P^{(1)}(\omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) E(\omega). \quad (41)$$

Sulyginus lygtis (40) ir (41) gauname jautrio išraiška:

$$\chi(\omega) = \frac{1}{\epsilon_0} S^{(1)}(\omega). \quad (42)$$

Išskaidome jautrį į realią ir menamą dalis:

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega). \quad (43)$$

Jautris su lūžio rodikliu susietas taip:

$$n(\omega) = \sqrt{1 + \chi'(\omega)}. \quad (44)$$

Reali dalis jautrio apibrėžia lūžio rodiklį, menama dalis duoda sugerties koeficientą [9, 16], kurio išraiška:

$$k_a(\omega) = \frac{\omega}{n(\omega)c} \chi''(\omega). \quad (45)$$

Pastarosios išraiškos bus naudingos pilnėjai sugerties spektro kvantinei lygčiai gauti. Toliau panagrinėsime pirmos eilės atsako funkciją.

1.5 Energijos tarpo operatorius

Pirmos eilės atsako funkcija yra gaunama naudojant pirmos eilės trikdžių teoriją ir kvantmechaniškai išreiškiama taip [17]:

$$S^1(t) = \frac{i}{\hbar} \theta(t) \text{Tr}_B \left[\hat{U}_0^\dagger(t) \hat{\mu} \hat{U}_0(t) \hat{\mu} \hat{W}_{eq} \right]. \quad (46)$$

Ši išraiška kartu su išraiškomis (40), (41) ir (45) suformuoja sugerties spektro kvantinės mechanikos teoriją. Pritaikome šią išraišką dviejų lygmenų sistemai - apibrėžiame sistemos Hamiltonianą, kuris atvaizduoja pagrindinę ir sužadintą būseną. Tokiu atveju sistemos Hamiltonianas:

$$\hat{H}_s = \hat{H}_g |g\rangle \langle g| + \hat{H}_{exc} |e\rangle \langle e|. \quad (47)$$

Tuomet pėdsaką operatoriui \hat{A} galima taip išskleisti Hilberto erdvėje:

$$\text{Tr} \hat{A} \equiv \text{Tr}_B \left(\sum_{a=g,e} \langle a| A |a\rangle \right). \quad (48)$$

Pasinaudojus pastarąja išraiška gauname tokią atsako funkciją:

$$S^1(t) = \frac{i}{\hbar} \theta(t) \text{Tr}_B \left[\langle g| \hat{U}_0^\dagger(t) \hat{\mu} \hat{U}_0(t) \hat{\mu} |g\rangle \hat{\sigma}_b \right]. \quad (49)$$

Kai sistemos Hamiltonianas \hat{H}_s diagonalus atitinkamai ir evoliucijos operatorius $\hat{U}_0(t)$ yra diagonalus. Dipolinio momento operatoriui tik nediagonalieji elementai nelygus nuliui t.y. $d_{eg} = \langle e| \mu |g\rangle$ ir $e \neq g$. Gauname, kad atsako funkcija:

$$S^{(1)}(t) = \frac{i}{\hbar} \theta(t) |d_{eg}|^2 \text{Tr}_B \left[\hat{U}_e^\dagger(t) \hat{U}_g(t) \hat{\sigma}_b \right]. \quad (50)$$

Apibrėžiame evoliucijos operatorius pagrindinei ir sužadintoms būsenoms:

$$\hat{U}_g(t) = \exp(-i\hat{H}_g t), \quad (51)$$

$$\hat{U}_e(t) = \exp(-i\hat{H}_e t). \quad (52)$$

Lygtyje (50) esančius narius $\hat{U}_e^\dagger(t) \hat{U}_g(t)$ diferencijuojame pagal laiką

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\hat{U}_e^\dagger(t) \hat{U}_g(t) \right) = \hat{U}_g^\dagger(t) \left(\hat{H}_e - \hat{H}_g \right) \hat{U}_g(t) - \hbar \omega_{eg}. \quad (53)$$

Apibrėžiame energijos tarpo operatorių [9]:

$$\Delta \hat{V}(t) = \hat{U}_g^\dagger(t) (\hat{H}_e - \hat{H}_g) \hat{U}_g(t) - \hbar \omega_{eg}, \quad (54)$$

kur $\omega_{eg} = \text{Tr}_B \left[(\hat{H}_e - \hat{H}_g) \hat{\sigma}_B \right]$. Tuomet (50) lygties sprendinys:

$$\hat{U}_g^\dagger(t)\hat{U}_e(t) = e^{-i\omega_{eg}t} \exp_+ \left(-i \int_0^t dt' \Delta \hat{V}(t') \right). \quad (55)$$

Pagrindinis uždavinys sprendžiant lygtį (50) yra pėdsako per aplinką suskaičiavimas. Vienas iš būdų yra pasinaudojus (55) lygtimi pėdsako per aplinką išraišką suskaičiuoti naudojant kumuliantinį skleidinį, kuomet (55) išraiškos logaritmas skleidžiamas Teiloro eilute. Kitas būdas yra skaičiuojant tankio matricą, kuri yra neišreikšta (50) išraiškoje. Išreiškiame (46) lygtį taip

$$S^{(1)}(t) = \frac{i}{\hbar} \theta(t) \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{\sigma}_{red}(t)) = i\theta(t) d_{eg} \rho_{eg}(t), \quad (56)$$

kur $\hat{\sigma}_{red}$ yra redukuotas operatorius

$$\hat{\sigma}_{red}(t) = \text{Tr}_B \left(\hat{U}_0(t) \hat{\rho} \hat{W}_0 \hat{U}_0^\dagger(t) \right) = |e\rangle d_{eg} \rho_{eg}(t) \langle g|. \quad (57)$$

Sistemos tankio operatoriaus išraiška gaunama taip:

$$\hat{\rho}(t) = \text{Tr}_B(\hat{W}(t)) \quad (58)$$

Pradinė sąlyga sistemos tankio matricai

$$\hat{\rho}(t_0) = |e\rangle \langle g|. \quad (59)$$

Tokiu atveju galima užrašyti atsako funkciją sistemos tankio matricos elementui:

$$S^{(1)}(t) = \frac{i}{\hbar} \theta(t) |d_{eg}|^2 \rho_{eg}(t). \quad (60)$$

Atlikus Furjė transformaciją:

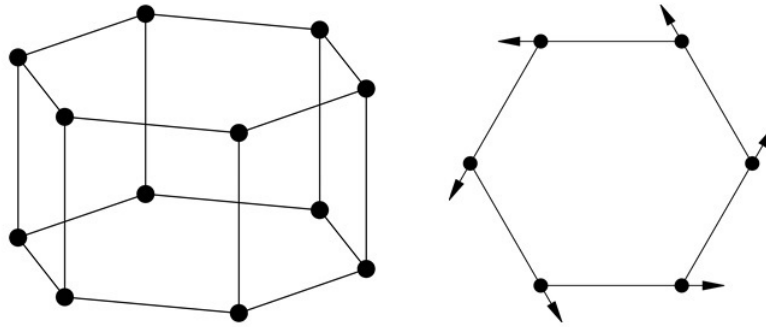
$$S^{(1)}(\omega) = \frac{i}{\hbar} \int_0^{+\infty} dt \theta(t) |d_{eg}|^2 \rho_{eg}(t) e^{i\omega t} \quad (61)$$

ir pasinaudojus išraiškomis (40), (41) ir (45) galime gauti pilną sugerties spektro išraišką.

2 Rezultatai

Modeliavimui naudotas atvirų kvantinių sistemų grupės C++ programinis paketas „QCFP- quantum correlation functions and propagators“, kuris papildytas TC2 (14) ir TCL2 (15) dinamikos modeliais bei sugerties spektro nemarkoviniaus skaičiavimo algoritmais, parašyta pilna spektrinių tankių generavimo funkcija su galimybe iš klasikinės aplinkos koreliacinės funkcijos gauti spektrinį tankį.

Modeliuota cilindro tipo gardelė, kuri sudaryta iš dviejų žiedų (1 pav). Kiekvienas gardelės mazgas atitinka vieną molekulę. Kiekviename žiede išsidėstę šešios molekulės, kurios susietos tik su artimiausiais dviem kaimynais žiede taip sudarydamos H-tipo agregatą, taip pat kiekviena žiedo molekulė susieta su atitinkama kito žiedo molekule statmenai žiedo plokštumai ir sudaro J- tipo agregatą (1 pav.). Šį agregatą toliau vadinsime H-J molekulinio agregatu. Bendrai H-J agregatą sudaro 12 molekulių.



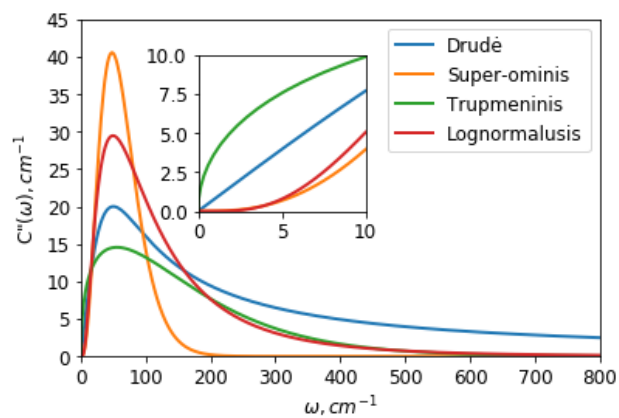
1 pav. H-J molekulinis agregatas: kairėje - molekulių išsidėstymas ir sąveika; dešinėje - dipoliai žiede.

Tokio tipo H-J molekulinio agregato sistemos Hamiltonianas yra toks:

$$\hat{H}_S = \begin{bmatrix} 12000 & 100 & \dots & 0 & 100 & -100 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 100 & 12000 & \dots & 0 & 0 & 0 & -100 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 12000 & 100 & 0 & 0 & \dots & -100 & 0 \\ 100 & 0 & \dots & 100 & 12000 & 0 & 0 & \dots & 0 & -100 \\ -100 & 0 & \dots & 0 & 0 & 12000 & 100 & \dots & 0 & 100 \\ 0 & -100 & \dots & 0 & 0 & 100 & 12000 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & -100 & 0 & 0 & 0 & \dots & 12000 & 100 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & -100 & 100 & 0 & \dots & 100 & 12000 \end{bmatrix}$$

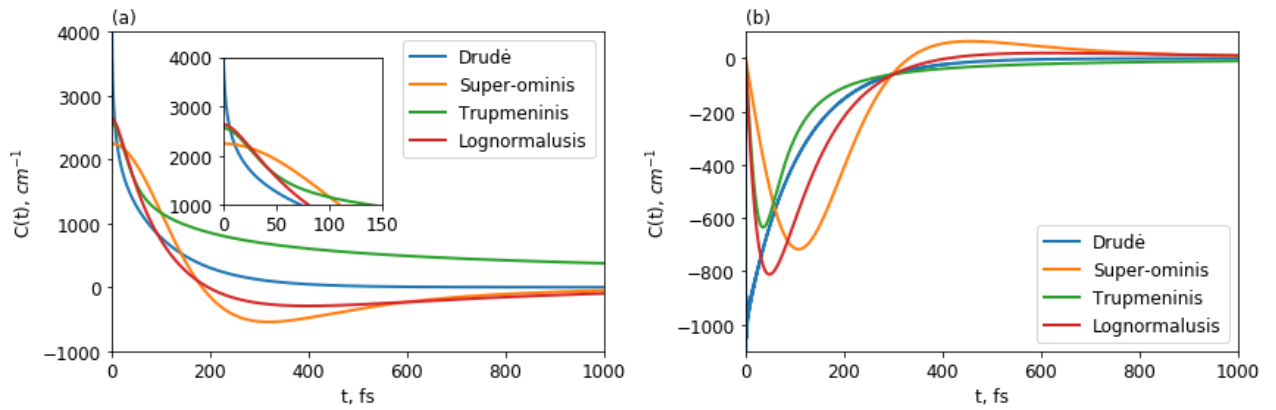
H-J molekulinio komplekso dinamikai skaičiuoti naudoti keturi skirtingi spektriniai tankiai (2 pav.) su vienodomis reorganizacijos energijomis ir smailių padėtimis. Super-omniam spektriniam tankiui naudotas parametras $\omega_c = 16\text{cm}^{-1}$, trupmeniniam modeliui naudoti parametrai $\alpha = 0.5$,

$d = 0.0125\text{cm}^{-1}$ ($\sim 66\text{fs}$), lognormaliajam $\omega_c = 24\text{cm}^{-1}$, $\sigma = 0.85$. Suskaičiuoti spektriniai tankiai skiriasi jų formą (2 pav.). Lyginant spektrinius tankius mažuose dažniuose (2 pav. interptinis paveikslas) drudė spektrinis tankis tiesiškai priklauso nuo dažnio, super-ominis ir lognormalusis spektriniai tankiai kaip eksponentinės funkcijos, trupmeninis spektrinis tankis atvirkščiai super-ominiui elgiasi panašiai kaip logaritminė funkcija. Lyginant smailes - super-ominio spektrinio tankio smailės amplitudė didžiausia su siauriausiu dažniu intervalu, kitaip elgiasi trupmeninis spektrinis tankis, kuris duoda mažiausią amplitudę su didesnių dažnių intervalu lyginant su super-ominiu spektriniu tankiu. Pastarieji du spektriniai tankiai labiau atitinka realias sistemas lyginant su Drudė arba super-ominiu modeliu. Lognormalusis spektrinis tankis yra kombinacija tarp trupmeninio ir super-ominio spektrinių tankių. Aukštuose dažniuose lognormalusis modelis atitinka super-ominių modelį ir pereina į trupmeninį modelį.



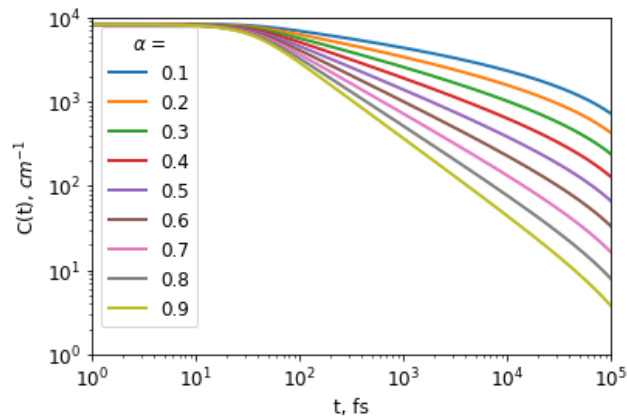
2 pav. Spektriniai tankiai, reorganizacijos energija 20cm^{-1} .

Pereinant prie koreliacinių funkcijų realių dalių (3 pav. a) lognormalusis modelis iki $\sim 50\text{fs}$ atitinka trupmeninį po to pereina į super-ominių modelį dideliuose laikuose. Lyginant Drudė modelį su kitais pastarasis nepasižymi lėtai kintančia pradžia kaip kitos koreliacinės funkcijos ir gęsta eksponentiškai laike. Lyginant koreliacinių funkcijų gęsimą - lėčiausiai gęsta trupmeninė koreliacinė funkcija, dėl to negalime taikyti markovinės aproksimacijos dinamikos skaičiavimams. Kalbant apie menamas dalis (3 pav. b) visų koreliacinių funkcijų išskyrus Drudė modelį menamos dalys yra tolydinės funkcijos, t.y. menama dalis laike mažėja iki atitinkamo laiko po kurio grįžta į 0. Trupmeninio modelio menama dalis skaitine verte mažiausia už visų kitų modelių menamas dalis, kas rodo, kad trupmeninio modelio fliktuacijoms geriausiai tinka klasikinių fliktuacijų įvaizdis.



3 pav. Koreliacinės funkcijos, $T = 77\text{K}$: a) reali dalis b) menama dalis.

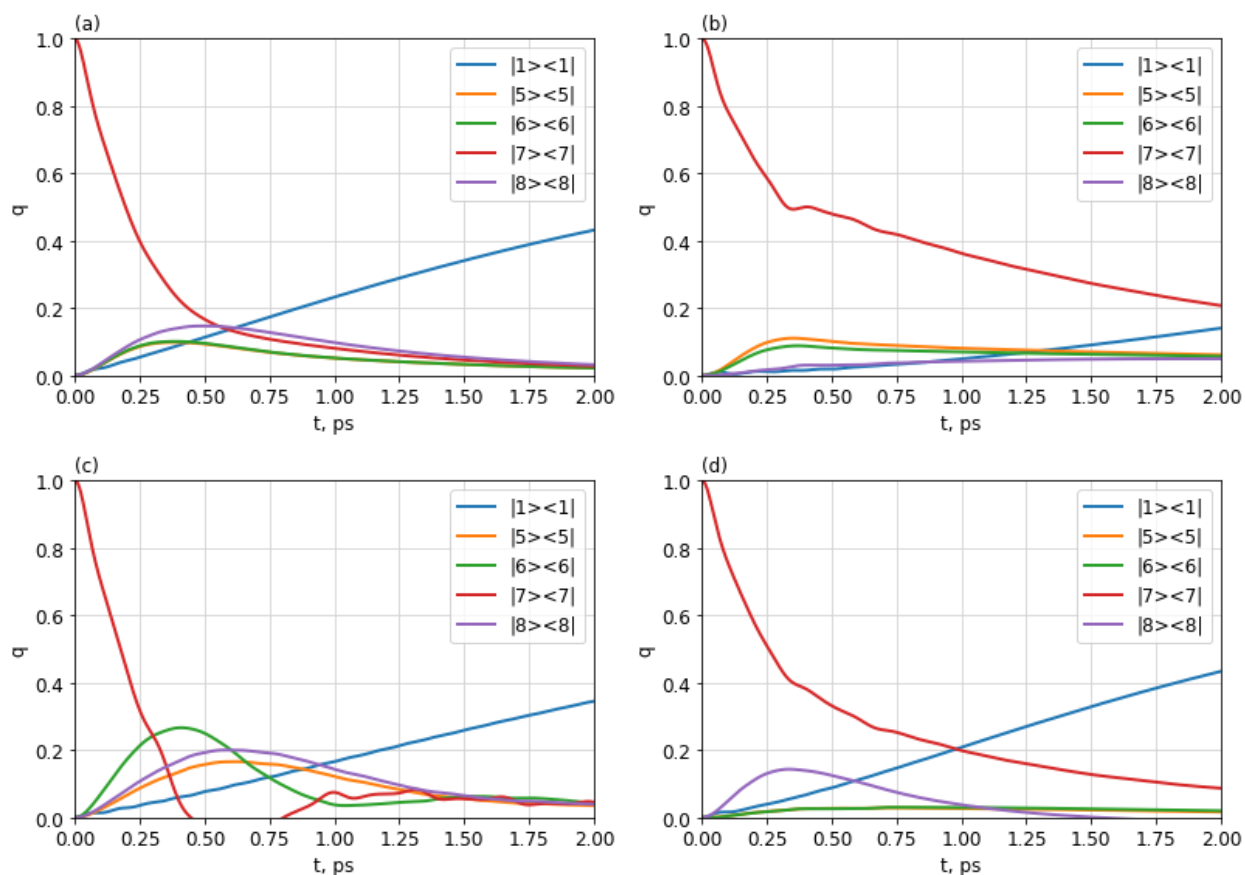
4 paveiksle pateiktos trupmeninės koreliacinės funkcijos su skirtingomis atminties parametro reikšmėmis, parametras $d = 0.0125\text{cm}^{-1}$ ($\sim 66\text{fs}$), $T = 77\text{K}$. Iš paveikslo matyti, kad trupmeninę koreliacinę funkciją sudaro dvi dalys. Pirmoji - nekintanti dalis, kuri atitinkamai duoda relaksacijos proceso vėlinimą, kuris priklauso nuo parametro d . Antroji - relaksacijos procesas, kuris priklauso nuo parametro α . Mažėjant α parametrai atminties nuotolis didėja- koreliacinė funkcija tampa ilgai gėstančia laike, iš to turėtume tikėtis išreikštų nemarkovinių efektų. Dideliuose laikuose, $\sim 10^5\text{fs}$, matomas užsilenkimas atsiranda dėl Furjė transformacijoje naudojamo baigtinio laiko intervalo.



4 pav. Trupmeninės koreliacinės funkcijos realios dalys logaritminėje skalėje su skirtingomis atminties parametro reikšmėmis.

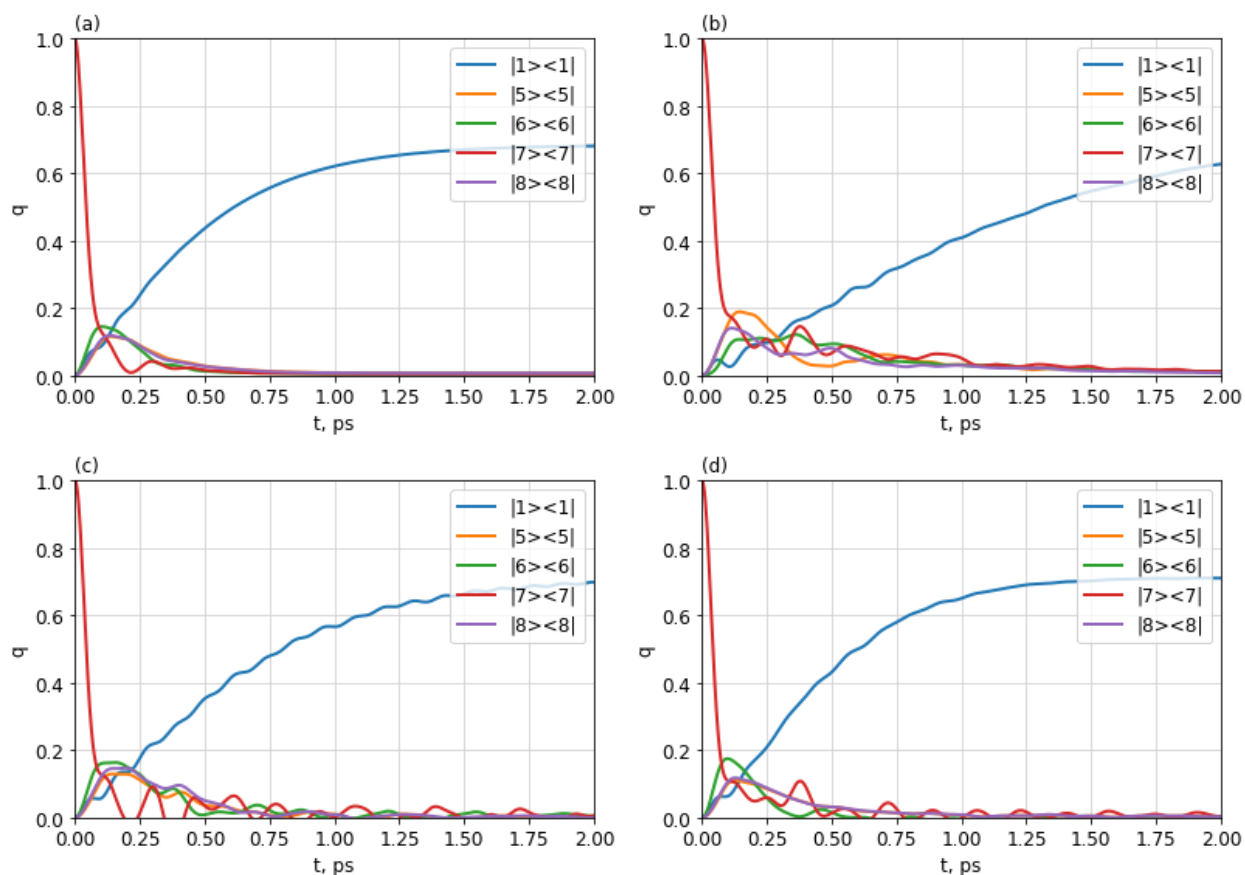
Spektriniai tankiai (3 pav.) buvo naudojami H-J molekulinio komplekso dinamikai modeliuoti naudojant TC2 (14) modelį, kuriame yra įskaitomi nemarkoviniai reiškiniai. Pradinė būseną pasirinkta septinta $|7\rangle\langle 7|$ pagal sugerties spektro didžiausios smailės energiją (9 pav.), taip pat penktos, šeštos ir aštuntos būsenų energijos vienodos, pirma būseną yra mažiausios energijos.

Lyginant dinamikas (5 pav.) žemiausios eksitoninės būsenos $|1\rangle\langle 1|$ užpildos dinamikos panašios, išskyrus super-ominio metodo, kur ši būseną lėčiausiai kinta. Kitos keturios būsenos yra vienodos energijos, tačiau trijų būsenų (penktos, šeštos ir aštuntos) užpildų dinamika trupmeniniame ir super-ominiame modeliuose skiriasi, kituose modeliuose penktos ir šeštos būsenos užpildos kinta laike taip pat. Koherentiškumai didžiausią įtaką turi trupmeniniame modelyje, nykstamai mažą įtaką super-ominiame ir lognormaliajame modelyje.



5 pav. H-J molekulinio komplekso dinamika, reorganizacijos energija 20cm^{-1} : a) Drudė spektrinis tankis b) super-ominis spektrinis tankis c) trupmeninis spektrinis tankis d) lognormalusis spektrinis tankis.

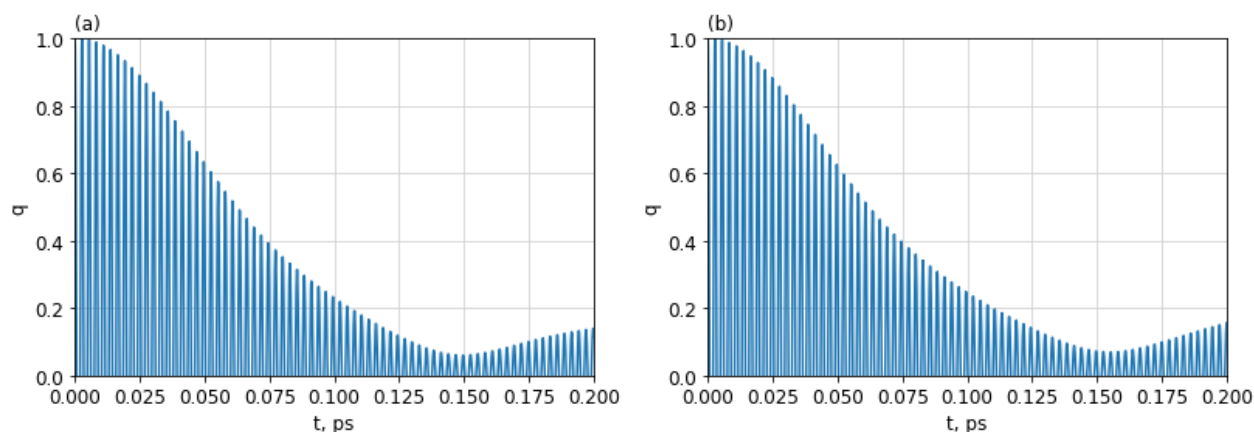
Padidinus reorganizacijos energiją (6 pav.) koherentiškumų įtaka užpildų dinamikai padidėja. Drudė atveju koherentiškumai įtakoja užpildų laikinę evoliuciją, ko nėra su mažesne reorganizacijos energija. Trupmeninis modelis duoda didžiausią koherentiškumų įtaką dinamikai kaip ir su mažesne reorganizacijos energija. Lyginant dinamikas, užpildų laikinės evoliucijos su skirtingomis aplinkos koreliacinėmis funkcijomis supanašėja, daug greičiau didėja žemiausios energijos lygmens $|1\rangle\langle 1|$ užpilda, visų kitų keturių lygmenų užpildos tampa nykstamai mažos.



6 pav. H-J molekulinio komplekso dinamika, reorganizacijos energija 100cm^{-1} : a) Drudė spektrinis tankis b) super-omnis spektrinis tankis c) trupmeninis spektrinis tankis d) lognormalusis spektrinis tankis.

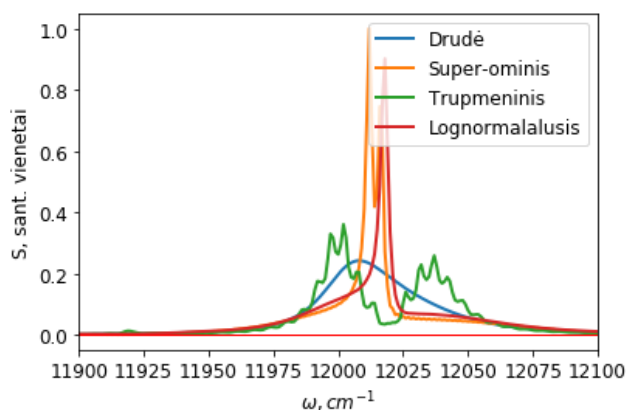
Sugerties spektrams skaičiuoti naudojama atsako funkcija (61) į kurią įeina sistemos tankio operatorius. Sugerties spektrą duoda pagrindinės būsenos (angl. *ground state*) ir sužadintos būsenos (angl. *excited state*) koherentiškumą dinamikos, toliau vadinsime 0-1 bloko koherentiškumą dinamika. Pagrindinės - sužadintos būsenų koherentiškumą dinamikai (7 pav.) skaičiuoti kaip pradinė sąlyga laiko momentu 0 buvo priskirta, kad $|0\rangle\langle 7|$ tankio matricos elemento amplitudė lygi vienetui, visi kiti elementai šiame bloke lygūs nuliui.

Suskaičiavus 0-1 bloko koherentiškumą dinamikas gauta, kad naudojant visus spektrinius tankius koherentiškumai dideli tik tarp pagrindinės būsenos ir sužadintos būsenos septinto eksitoninio lygmens $|0\rangle\langle 7|$ (7 pav.), visi kiti koherentiškumai nykstamai maži, kas parodo, kad sistemai galima taikyti sekuliarinę aproksimaciją, pagal kurią galima neįskaityti sąveikos tarp koherentiškumą bei koherentiškumą ir populiacijų.



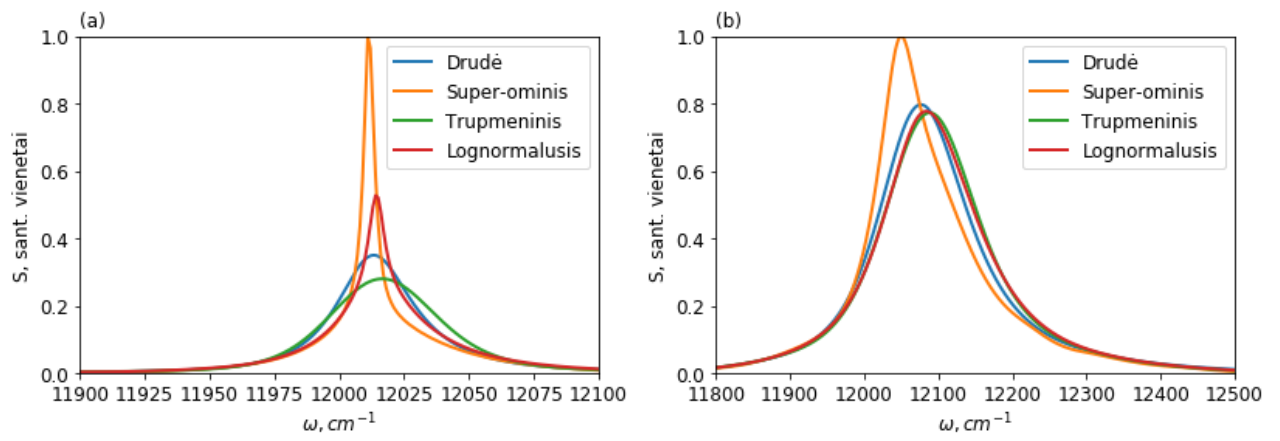
7 pav. H-J molekulinio komplekso 0-1 bloko $|0\rangle\langle 7|$ koherentiškumą dinamika, reorganizacijos energija 100cm^{-1} : a) super-omnis spektrinis tankis b) trupmeninis spektrinis tankis. Kiti spektriniai tankiai duoda tokia pačią elgseną.

H-J molekulinio komplekso sugerties spektrai suskaičiuoti naudojant TC2 (8 pav.) ir TCL2 (9 pav.) modelius. TC2 atveju gauta, kad naudojant super-omnių, trupmeninių ir lognormaliųjų modelių smailės suskyla į dvi. TC2 modelis lemia nefizikinį smailių suskilimą kaip ir žinoma iš literatūros [10]. Pagal straipsnį, TC2 modelio relaksacijos konstantos yra pervertinamos lyginant su markovinio Redfieldo ir Forsterio modeliu, kas įtakoja sugerties spektro smailės. Sugerties spektrai gauti super-omniu ir lognormaliuoju modeliu pasižymi nedideliu smailių suskilimu. Kitaip yra su trupmeniniu - matomas labai didelis suskilimas. Sugerties spektras gautas naudojant Drudė spektrinį tankį nerodo smailės suskilimo.



8 pav. H-J molekulinio komplekso sugerties spektrai gauti naudojant TC2 modelį, reorganizacijos energija 20cm^{-1} .

Lyginant TC2 (8 pav.) ir TCL2 (9 pav. a) metodais gautus sugerties spektrus TCL2 metodu negunami smailių suskilimai - nefizikinės smailės sugerties spektre. Lyginant sugetries spektrus su skirtingais dinamikos smaičiavimo metodais TCL2 ir TC2 Drudė, superominio ir lognormaliojo metodų smailių formos skiriasi. Pagal straipsnį [10] TCL2 modelis duoda relaksacijos konstantas, kurios nedaug skiriasi nuo nemarkovinio Redfieldo modelio duodamų reikšmių. Padidinus reorganizacijos energiją smailės išsiplėčia didesniame dažnių intervale. Trupmeninis, lognormalusis ir Drudė modelių spektrai tampa panašūs.



9 pav. H-J molekulinio komplekso sugerties spektras (TCL2), kai reorganizacijos energija a) 20cm^{-1} b) 100cm^{-1} .

Išvados

1. Trupmeninis spektrinis tankis duoda didžiausią koherentiškumą įtaką užpildų laikinei evoliucijai. Be to, didinant reorganizacijos energiją didėja koherentiškumą įtaka užpildų dinamikai.
2. Visų spektrinių tankių atveju sugerties spektrams skaičiuoti galima taikyti sekuliarinę aproksimaciją.
3. TC2 modelis lemia nefizikinius smalių suskilimus spektre.

Literatūra

- [1] S. Korsakas, Redfieldo relaksacinės lygties taikymas paprastai eksitoninei sistemai, mokslo tiriamasis darbas, Vilniaus universitetas, 2018.
- [2] X.-T. Liang, Excitation energy transfer: Study with non-markovian dynamics, *Phys. Rev. E*, 2010, **82**, 051918.
- [3] H.-B. Chen, J.-Y. Lien, C.-C. Hwang, and Y.-N. Chen, Long-lived quantum coherence and non-Markovianity of photosynthetic complexes, *Phys. Rev. E*, Apr 2014, **89**, 042147.
- [4] H.-G. Duan, M. Frey, M. Thorwart, and P. Nalbach, Two-dimensional photon echoes reveal non-markovian energy transfer in an excitonic dimer, *Phys. Rev. E*, Nov 2016, **94**, 052146.
- [5] M. Reppert, V. Naibo, and R. Jankowiak, Accurate modeling of fluorescence line narrowing difference spectra: Direct measurement of the single-site fluorescence spectrum, *The Journal of Chemical Physics*, 2010, **133**, 014506.
- [6] O. Rancova, R. Jankowiak, and D. Abramavičius, Role of bath fluctuations in the double-excitation manifold in shaping the 2DES of bacterial reaction centers at low temperature, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2018, **122**, 1348–1366. PMID: 29172525.
- [7] C. Lin, M. Reppert, X. Feng, and R. Jankowiak, Modeling of fluorescence line-narrowed spectra in weakly coupled dimers in the presence of excitation energy transfer, *The Journal of Chemical Physics*, 2014, **141**, 035101.
- [8] M. Najafi, N. Herascu, G. Shafiei, R. Picorel, and V. Zazubovich, Conformational changes in pigment–protein complexes at low temperatures—spectral memory and a possibility of cooperative effects, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2015, **119**, 6930–6940. PMID: 25985255.
- [9] L. Valkūnas, D. Abramavičius, and T. Mančal, *Molecular Excitation Dynamics and Relaxation: Quantum Theory and Spectroscopy*. Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [10] A. Ishizaki, T. R. Calhoun, G. S. Schlau-Cohen, and G. R. Fleming, Quantum coherence and its interplay with protein environments in photosynthetic electronic energy transfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 7319–7337.
- [11] S. Korsakas, Atminties efektai molekulių agregatų sužadavimo dinamikoje, mokslo tiriamasis darbas, Vilniaus universitetas, 2019.
- [12] J. Klafter, S. Lim, and R. Metzler, *Fractional Dynamics: Recent Advances*. World Scientific Publishing Co., 2011.
- [13] G. Ritschel and A. Eisfeld, Analytic representations of bath correlation functions for ohmic and superohmic spectral densities using simple poles, *The Journal of Chemical Physics*, 2014, **141**, 094101.

- [14] A. Kell, X. Feng, M. Reppert, and R. Jankowiak, On the shape of the phonon spectral density in photosynthetic complexes, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, **117**, 7317–7323. PMID: 23718713.
- [15] A. Kell, R. E. Blankenship, and R. Jankowiak, Effect of spectral density shapes on the excitonic structure and dynamics of the Fenna–Matthews–Olson trimer from *Chlorobaculum tepidum*, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016, **120**, 6146–6154.
- [16] H. van Ameronger, L. Valkūnas, and R. van Grondelle, *Photosynthetic Excitons*. World Scientific Publishing Co., 2000.
- [17] S. Korsakas, Dvimatės Fenna-Matthews-Olson molekulinio komplekso spektroskopijos modeliavimas: šiluminiai reiškiniai, mokslo tiriamasis darbas, Vilniaus universitetas, 2018.

Non-Markovian transport of excitations in molecular aggregates

Svajūnas Korsakas

Summary

Exciton relaxation and transport in condensed matter is a complex problem combining principles of quantum mechanics, statistics and thermodynamics. The main characteristics that enters into exciton relaxation dynamics is thermal phonon induced exciton Hamiltonian fluctuation spectral density or its Fourier transform - fluctuation correlation function. Exciton relaxation and transport in photosynthetic complexes is important, as it can be used for effective light harvesting and conversion mechanisms in synthetic systems. One of the problems to consider when we model photosynthetic complex dynamics is the importance of non-Markovian effects, which defines if there is memory in relaxation process. When modeling photosynthetic molecular aggregate dynamics there is often assumed that if correlation function decays faster than the dynamics, then non-Markovian effects can be neglected. But non-Markovian effects may be important for molecular excitation transfer in molecular complexes.

The fluctuation spectral density $C''(\omega)$ is indirectly experimentally observed quantity. It defines exciton transfer and line shape for absorption, fluorescence spectra. From experiments spectral densities varies with different photosynthetic complexes. Experimentally spectral density can be obtained using delta fluorescence line narrowing at low temperature. For theoretical modeling of dynamics and spectra spectral density is often used as defined mathematical expressions, which only is suitable for use in certain frequency range or deviates significantly from experimentally obtained spectral density.

In this work we study a cylindrical aggregate dynamics including non-Markovian effects using different types of spectral density functions to define fluctuation correlation functions. We obtain that at low and high reorganization energy fractional model gives largest influence of coherences on population dynamics and by increasing reorganization energy the coherence influence increases. For all cases we get that coherences are small and we can use secular approximation. From absorption calculations follows that TC2 model gives non-physical peak splitting in absorption spectrum.