

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRO
FIZIKOS INSTITUTAS

VYTAUTAS BALEVIČIUS

KVANTINIS KOHERENTIŠKUMAS MOLEKULIŲ SUŽADINIMO ENERGIJOS
PERNAŠOS IR RELAKSACIJOS VYKSMUOSE

Daktaro disertacijos santrauka

Fiziniai mokslai, fizika (02P)

Vilnius, 2013 metai

Disertacija rengta 2009 – 2013 metais Vilniaus universitete

Mokslinis vadovas:

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

Disertacija ginama Vilniaus universiteto Fizikos mokslo krypties taryboje:

Pirmininkas – doc. dr. Gediminas Trinkūnas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

Nariai:

prof. habil. dr. Antanas Čenys (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

prof. habil. dr. Vidmantas Gulbinas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

dr. Vytautas Karpus (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

prof. dr. Rimantas Vaišnoras (Lietuvos edukologijos universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

Oponentai:

prof. habil. dr. Egidijus Anisimovas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

prof. habil. dr. Eugenijus Šatkovskis (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Disertacija bus ginama viešame Fizikos mokslo krypties tarybos posėdyje 2013 m. lapkričio mėn. 22 d. 15 val. Fizikos fakulteto 510 auditorijoje.

Adresas: Saulėtekio al. 9, Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2013 m. spalio mėn. 22 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose.

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY
INSTITUTE OF PHYSICS

VYTAUTAS BALEVIČIUS

QUANTUM COHERENCE IN MOLECULAR EXCITATION ENERGY
TRANSFER AND RELAXATION

Summary of doctoral dissertation

Physical sciences, physics (02P)

Vilnius, 2013

Doctoral dissertation was prepared at Vilnius University in 2009 – 2013, Vilnius, Lithuania

Scientific supervisor:

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

Doctoral dissertation will be defended in the Council of Physics of Vilnius University:

Chairman – doc. dr. Gediminas Trinkūnas (Center for Physical Sciences and Technology, Physical sciences, physics – 02P)

Members:

prof. habil. dr. Antanas Čenys (Vilnius Gediminas Technical University, Physical sciences, physics – 02P)

prof. habil. dr. Vidmantas Gulbinas (Center for Physical Sciences and Technology, Physical sciences, physics – 02P)

dr. Vytautas Karpus (Center for Physical Sciences and Technology, Physical sciences, physics – 02P)

prof. dr. Rimantas Vaišnoras (Lithuanian University of Educational Sciences, Physical sciences, physics – 02P)

Opponents:

prof. habil. dr. Egidijus Anisimovas (Vilnius University, Physical sciences, physics – 02P)

prof. habil. dr. Eugenijus Šatkovskis (Vilnius Gediminas Technical University, Physical sciences, physics – 02P)

The official defense of the dissertation will be held at 3 p.m. on 22 November 2013 in 510 auditorium at the Faculty of Physics of Vilnius University.

Address: Saulėtekio ave. 9, bldg. 3, Vilnius, Lithuania.

Summary of the dissertation was distributed on 22 October 2013.

The dissertation is available at the libraries of Vilnius University and Institute of Physics of Center for Physical Sciences and Technology.

Padėka

Norėčiau padėkoti daugeliui žmonių, kurie buvo šalia manęs visais studijų metais ir kurie tiesiogiai ar netiesiogiai prisidėjo prie šios disertacijos atsiradimo.

Visų pirma, dėkoju savo darbo vadovui profesoriui Leonui Valkūnui, kuris mane supažindino su tyrimų sritimi, kantriai ir rūpestingai dalijosi savo žiniomis, visada motyvavo, įkvėpė ir palaikė. Taip pat esu dėkingas profesoriui Tomašui Mančalui už jo pagalbą bei patarimus man žengiant pirmuosius žingsnius atvirųjų kvantinių sistemų teorijos srityje bei už nuostabų laiką, praleistą Prahoje. Dėkoju profesoriui Dariui Abramavičiui už turiningas diskusijas įvairiais aktualiais klausimais, už konsultacijas bei vaisingą bendradarbiavimą. Taip pat esu dėkingas Vytautui Balevičiui vyresniajam už buvimą pavyzdžiu ir už atrastą Fizikos pasaulį.

Noriu padėkoti visai Teorinės fizikos katedrai, ypatingai kolegoms studentams, doktorantams, už visokeriopą pagalbą, palaikymą ir įdomiai praleistą laiką mūsų grupėje: Andriui, Vytautui, Juliui, Jevgenijui, Svetai, Stepui. Dėkoju ir tiems, kurių, deja, nepaminėjau asmeniškai.

Galiausiai, noriu nuoširdžiai padėkoti savo šeimai, kurios palaikymą visada jatau, ypač žmonai Eglei.

Vytautas Balevičius jaun.



Įvadas

Molekulinių kompleksų ir agregatų tyrimų istorija ilga ir turtinga. Ji siekia 1930-uosius metus, kuomet Y. Frenkelis suformulavo nelaidaus elektroninio sužadavimo, dabar vadinamo nulinio spindulio arba tiesiog Frenkelio eksitonu, koncepciją [1]. Eksitono požymiai buvo aptikti ne tik molekuliniuose kristaluose, bet ir didelės koncentracijos pseudoizocianino dažo tirpaluose, kurie pirmą kartą atskleidė savaiminių molekulių agregavimąsi į vadinamuosius J-tipo agregatus [2]. Šiandien tai yra sritis, sulaukianti daug dėmesio tiek iš eksperimentuotojų, tiek iš teoretikų dėl ypatingų optinių savybių, kuriomis pasižymi molekuliniai agregatai ir kurios smarkiai skiriasi nuo pavienių molekulių ar molekulinių kristalų. Eksitonų teorija taip pat buvo sėkmingai pritaikyta aprašant fotosintetinančius pigmentų ir baltymų kompleksus [3, 4]. Šioje srityje pakilimas prasidėjo nustatant tikslią molekulinę fotosintetinančių kompleksų struktūrą, kurių pirmoji buvo purpurinės bakterijos reakcijų centras 1984-ais metais [3]. Didelė tiek augalų, tiek bakterijų fotosintetinių antenų įvairovė, turint omenyje ribotą skaičių skirtingų sudedamųjų molekulių, yra sąveikų tarp tankiai supakuotų chromoforų rezultatas.

Sužadavimo energijos pernaša, arba eksitonų dinamika, yra labai aktyvi molekuli-
nių darinių tyrimų sritis. Ankstyvieji bandymai aprašyti sužadavimo pernašą sietini su T. Försterio darbais, kuriuose pernaša aprašoma kinetinėmis lygtimis. Försterio išraiška pernašos spartai, gauta 1948-aisiais [5], pasižymi tuo, jog susieja spartą su tokiais žinomais fizikiniais dydžiais, kaip Kulono sąveikos stipris bei donoro fluorescencijos ir akceptoriaus sugerties spektrų sanklota. Gautoji išraiška ne tik sėkmingai aprašo sužadavimo dinamiką daugeliu atvejų, bet ir sulaukė įvairių netikėtų pritaikymų, tokių kaip atstumų matavimas tarp chromoforų, remiantis eksperimentiškai nustatoma pernašos sparta tarp jų. Vis dėlto, remiantis šiuo požiūriu eksitonų transportas yra nekoherentinis procesas: lokalizuoti sužadavimai sklinda (taip pat sakoma, „šuoliuoja“; angl. „hopping“) difuziškai. Tokie lokalizuoti sužadavimai kartais dar vadinami nekoherentiniais eksitonais. Šis aprašymas yra tinkamas esant silpnai sąveikai tarp chromoforų, tačiau stiprių Kulono sąveikų atveju situacija yra iš esmės kitokia. Priklausomai nuo chromoforų sąveikos su aplinka, vienas optinis molekulių komplekso sužadavimas gali apimti kelis ar net visus chromoforus. Banginių funkcijų terminologija, sužadavimas yra delokaliziuotas ir komplekso sužadintoji būseną yra koherentinė chromoforų sužadintųjų būsenų superpozicija. Delokalizacijos laipsnis bei koherentinis eksitono pernašos pobūdis priklauso nuo chromoforų sąveikos su termostatu, pavyzdžiui, su molekulės branduolių judesiais. Lyginant vidinės molekulės relaksacijos ir tarpmolekulinių šuolių laiko skales galima išskirti du kraštinius atvejus: esant greitai vidinei relaksacijai sužadavimas yra lokalizuotas ir energijos pernaša yra nekoherentinė, o jei vidinė relaksacija lėta – sužadavimas išlieka delokaliziuotas ir pernaša yra koherentinė.

Pastaraisiais dešimtmečiais vykstantis netiesinių spektroskopijos metodų, tokių kaip dvimatė fotonų aido spektroskopija [6–9], tobulinimas tapo paskata aktyviems eksitonų koherentiškumo molekulinuose dariniuose tyrimams [10,11]. Dvimatė spektroskopija buvo esminis įrankis atskleidžiant sudėtingą energijos pernašos kelių tinklą purpurinių bakterijų išoriniuose šviesorankos kompleksuose LH2 [12] bei LH3 [13], taip pat pademonstruojant ilgai gyvuojantį koherentiškumą Fenna–Matthews–Olson (FMO) kompleksuose [7,14] bei LHCII, pagrindiniame šviesorankos komplekse augalų antroje fotosistemoje (PSII) [15]. Neseniai buvo užregistruoti bakterijų fotosintetinių reakcijų centrų dvimačiai spektrai [16], taip pat ir kitų molekulinų darinių, pavyzdžiui, polimerų grandinių [17] arba cilindrinų (bi-vamzdinių) J-tipo agregatų [18]. Eksperimentuose buvo stebėta eksitono pernaša tarp molekulių ar jų spiečių, kartu stebint kvantinių koherentiškumų ir užpildų osciliacijas. Nauji duomenys įkvėpė atsiradimą tyrimų šakos, kartais pavadinamos „kvantine biologija“, kurios tikslas – įvertinti kvantinio koherentiškumo, pinties ir triukšmo įtaką energijos pernašai molekulinuose kompleksuose biologinėse terpėse [19–24].

Teorinis eksitonų molekulinuose agregatuose aprašymas dažniausiai remiasi apytikriais metodais. Tokių sistemų ypatumai yra nulemti sistemos dydžio, kuris yra tarpinis tarp pavienių chromoforų ir molekulinio kristalo. Tai yra, šiuo atveju nebeįsėina pasinaudoti periodiškumu būdingu kristalui, nei sąlyginiu pavienės molekulės paprastumu. Trikdžių teorijos požiūriu, elektroninių sužadinių sąveika su molekulės vidiniais ar tarpmolekuliniais virpesiais suardo fazinius sąryšius tarp molekulių sužadintų būsenų molekulinuose dariniuose. Tokia sąveika daro pagrindinę įtaką eksitonų dinamikos koherentiškumui ir vaidina lemiamą vaidmenį formuojant eksitonų relaksacijos kanalus. Kaip jau minėta, konkrečias sužadavimo evoliucijos detales nulemia konkuruojančios tarpchromoforinės ir sistemos bei termostato sąveikos, kurios fotosintetinančiuose agregatuose yra panašios eilės. Todėl trikdžių teorijos taikymas vienos iš šių sąveikų atžvilgiu yra svarstytinai kiekvienai konkrečiai sistemai atskirai. Pavyzdžiui, Redfieldo teorija [25], kuri yra populiarus instrumentas, nagrinėjant eksitonų dinamiką fotosintetinančiuose kompleksuose [3], savaime įveda apribojimų, neleidžiančių gauti ilgai trunkančių koherentinių osciliacijų, kaip kad pademonstruota molekulinų dimerų atveju [26–28]. Nepriklausomai nuo tikrosios osciliacijų, stebimų dvimatės spektroskopijos eksperimentuose, prigimties, dėl kurios kol kas nėra vienareikšmės nuomonės, kvantinio koherentiškumo įtaka energijos pernašai molekulinuose kompleksuose yra savaime įdomus ir svarbus klausimas. Šis klausimas šioje disertacijoje yra nagrinėjamas tiriant paprasčiausią molekulinį darinį – molekulinį dimerą. Viena vertus, tai dar gana paprasta modelinė sistema, tačiau kita vertus, dimeras jau leidžia pademonstruoti eksitoninius efektus, nulemtus kvantinio koherentiškumo, bei jų galimą konkurenciją su relaksacijos vyksmu [29,30].

Pagrindinis disertacijos tikslas ir uždaviniai

Disertacijos **pagrindinis tikslas**: ištirti kvantinio koherentiškumo apraiškas energijos pernašoje molekulinuose dariniuose, atsižvelgiant į relaksacijos procesų molekuliname dimere hierarchiją: virpesinę relaksaciją, energijos persiskirstymą vieneksitoninėje juostoje ir relaksaciją į pagrindinę būseną.

Šiam tikslui pasiekti turi būti atlikti šie uždaviniai:

- Išvesti judėjimo lygtis redukuotam tankio operatoriui bei analizes išraiškas trečios eilės atsako funkcijai silpnos rezonansinės chromoforų sąveikos artiniu.
- Ištirti sužadavimo evoliucijos eksitoniniame heterodimere priklausomybę nuo modelio parametrų asimetrijos, vidutinio stiprumo sąveikos tarp chromoforų ir stipraus sistemos ryšio su termostatu atveju.
- Ištirti relaksaciją į pagrindinę būseną rezonansiškai sąveikaujančiame dimere koherentiniame ir nekoherentiniame režimuose, kai vieno iš sudedamųjų monomerų sužadimas yra labai trumpai gyvuojantis.

Darbo naujumas ir aktualumas

Nagrinėjant įvairius eksitonų dinamikos ir relaksacijos aspektus dažniausiai yra pasitelkiamas molekulinis homodimeras – tai yra, pora rezonansiškai sąveikaujančių identišku molekulių. [27, 28, 31, 32]. Net ir tais atvejais, kai nagrinėjamas hetero-dimeras (pora skirtingų molekulių), sudedamųjų monomerų skirtumai dažnai apsiriboja tik sužadavimo energija [11, 29]. Nors kai kurie aspektai, priskirtini išimtinai heterodimerui, buvo nustatyt nagrinėjant eksitonų ir atskirto krūvio būsenų maišymąsi [33, 34], dimero parametrų asimetrija esant įvairiems rezonansinės sąveikos ir sistemos sąveikos su termostatu režimams dar nebuvo tirta sistemingai. Be to, silpnos rezonansinės sąveikos artiniu išvesto judėjimo lygtys bei evoliucijos operatorių skleidimas šios sąveikos eilute yra nauji metodai koherentiniams reiškiniams tirti.

Gautieji rezultatai bei išvados gali būti taikomi ir tiriant didesnes sistemas, nes eksitoninis dimeras pats būdamas paprasčiausia sistema turi daug savybių būdingų ir didesniems kompleksams. Reiktų pabrėžti, jog fotosintetinantys molekuliniai agregatai dažnai yra netvarkūs molekulių rinkiniai ir eksitono delokalizacijos ilgis yra kelių molekulių eilės. Todėl savo eksitoninėmis savybėmis dimeras turėtų būti gana artimas realiams fotosintetiniams eksitonams. Taip pat, heterodimeras buvo pasiūlytas, kaip galimas kandidatas į gesinimo centrus, atsakingus už energijos disipaciją fotosintetiniame apsauginiame mechanizme, vadinamajame nefotocheminiame gesime. Pristatomi rezultatai teikia įžvalgų apie galimą pigmentų dimero vaidmenį nefotocheminiame gesime bei paaiškina eksperimentinius rezultatus, gautus tiriant sintetines diadų molekules [35–37].

Ginamieji teiginiai

1. Metodas, išplėtotas laikant rezonansinę sąveiką trikdžiu, tiek judėjimo lygčių pavidalu, tiek tiesiogiai skaičiuojant laikinės skyros fluorescencijos spektrus, įskaito visus reikšmingus eksitoninius efektus, išliekant lokalizuotų būsenų bazėje.
2. Koherentinės sužadavimo pernašos režime esant tam tikroms reorganizacijos energijų vertėms eksitoninės būsenos gali būti energetiškai sukeistos vietomis, lyginant su molekulinėmis (monomerinėmis) būsenomis. Tai leidžia atskirti koherentinį ir nekoherentinį energijos pernašos režimus.
3. Vieningas koherentinio ir nekoherentinio pernašos režimų aprašymas, įskaitant relaksaciją į pagrindinę būseną, leidžia pademonstruoti, jog rezonansiškai sąveikaujančių būsenų evoliucijos asimptotikoje nėra esmingai naujų eksitoninio maišymosi nulemtų bruožų. Nors eksitoninių būsenų formavimasis kartais yra išskiriamas, kaip atskiras sužadavimo gesinimo režimas, dėl eksitonų sąveikos su fononais, sužadavimo gesimas koherentinėje ir nekoherentinėje, donoro–gesiklio, sistemoje yra iš principo ekvivalentūs.

Darbo aprobacija

Disertacinio darbo rezultatai pristatomi penkiose mokslinėse publikacijose. Trys iš jų yra straipsniai žurnaluose, referuojamuose ir turinčiuose citavimo indeksą Mokslinės informacijos instituto duomenų bazėje „ISI Web of Science“. Iš dviejų likusių publikacijų viena yra priimta, o dar viena – ruošiama spaudai. Rezultatai taip pat pristatyti septyniose mokslinėse konferencijose Lietuvoje ir užsienyje. Straipsnių ir konferencijų sąrašas pateikiamas Santraukos gale.

Disertacijos santrauka

Disertacijos sandara

Disertaciją sudaro šeši skyriai, iš kurių pirmasis yra įvadinis, o šeštasis reziumuoja darbą ir pateikia išvadas. Įvadiniam skyriuje pristatoma nagrinėjama problema, darbo tikslas ir uždaviniai, aptariamas darbo naujumas ir aktualumas. Antrajame skyriuje apžvelgiama tyrimų srityje taikoma teorija ir metodologija. Trečias, ketvirtas ir penktas skyriai pristato originalius tyrimų rezultatus. Disertacijos pabaigoje pateikiamas cituojamos literatūros sąrašas.

Kvantinis energijos pernašos molekulinuose dariniuose aprašas

Antrajame disertacijos skyriuje aptariamos pagrindinės su molekuliniais kompleksais bei agregatais susijusios sąvokos ir taikyti metodai. Pirmiausiai yra apibrėžiamas Frenkelio eksitonas, pateikiamas jį aprašantis hamiltonianas. Taip pat pateikiami hamiltonianai aprašantys termostatą bei sistemos ir termostato sąveiką. Skyriuje didelis dėmesys skiriamas tankio matricai, kaip pagrindiniam darbo instrumentui: yra pateikiama kvantinė Liouvilleio lygtis, bei jos sprendimo ypatumai. Šiame skyriuje yra aprašomi trys standartiniai sprendimo metodai — tai kinetinė lygtis naudojant Försterio rezonansinės energijos pernašos (FREPP) teoriją spartoms, Redfieldo lygtys bei hierarchinės tankio matricos lygtys (HTML). Detaliau pateikiama kvantinės kinetinės lygties (angl., „Quantum Master Equation“) išvedimo schema. Nors darbe naudojama ne pati kvantinė kinetinė lygtis, o iš jos gaunamos artutinės Redfieldo lygtys, pateikta schema svarbi tuo, jog ji galioja ir išvedant judėjimo lygtis trečiajame skyriuje. Galiausiai yra apžvelgiamas tankio matricos taikymas spetroskopiniams eksperimentams modeliuoti.

Energijos pernaša silpnos rezonansinės sąveikos artiniu

Trečiajame skyriuje yra pristatomas naujas, mūsų išplėtotas, metodas, skirtas aprašyti eksitonų dinamiką silpnos rezonansinės sąveikos artiniu. Sąveikos stiprumas šiuo atveju lyginamas su sistemos (molekulinio agregato) ir termostato (aplinkos, pavyzdžiui, tirpiklio) sąveikos stiprumu. Tokios teorijos poreikis kyla iš to, jog Försterio teorija, kuri taip pat remiasi trikdžių teorijos taikymu rezonansinės sąveikos atžvilgiu, neaprašo pradinio, koherentinio, tankio matricos evoliucijos intervalo. Tai, remiantis FREP teorija, nėra galimybių aprašyti koherentinės energijos pernašos dalies bei iš to sekančių eksitoninių efektų, tokių kaip linijos suskilimas ar osciliatorių stiprio persiskirstymas. Mūsų pasiūlytame metode trikdžių teoriją rezonansinės sąveikos atžvilgiu taikoma dvejopai: išvedant judėjimo lygtis arba skleidžiant evoliucijos operatorius. Pirmoje ir antroje skyriaus dalyse aprašomos judėjimo lygtys ir iš jų gaunami rezultatai, o trečiojoje dalyje pateikiamas evoliucijos operatorių skleidimas ir modeliuojami laikinės skyros fluorescencijos spektrai.

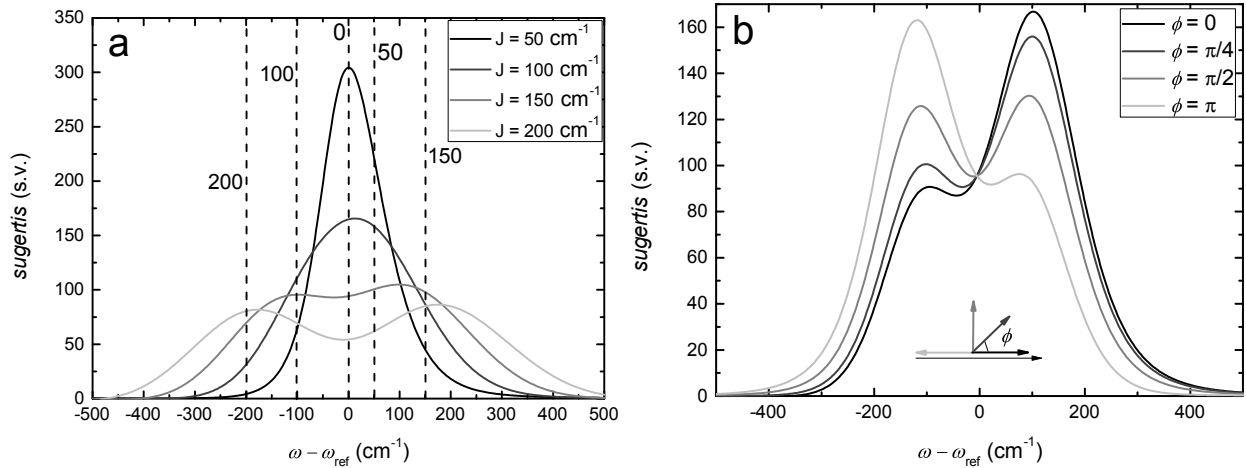
Judėjimo lygtys silpnos sąveikos artiniu

Molekulinio komplekso hamiltonianą galima užrašyti, kaip atitinkamų dėmenų sumą:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_J + \hat{H}_T + \hat{H}_{ST}. \quad (1)$$

Pirmasis dėmuo žymi pavienių izoliuotų molekulių (chromoforų) hamiltonianą, antrasis dėmuo – rezonansinę sąveiką tarp chromoforų. Trečias ir ketvirtas dėmenys žymi, atitinkamai, termostato hamiltonianą bei sistemos ir termostato sąveikos hamiltonianą. Izoliuotam nuo aplinkos agregatui pirmieji du nariai apibrėžia Frenkelio eksitono hamiltonianą. Šio hamiltoniano tikrinės būsenos, vadinamos eksitoninėmis, neblogai aprašo molekulinio agregato sužadimą ir tuo atveju, kai sistema sąveikauja su aplinka (\hat{H}_{ST}), tačiau ši sąveika yra silpna. Remiantis šia prielaida yra išvedamos, pavyzdžiui, Redfieldo teorijos lygtys. Kitas kraštinis atvejis yra, kuomet sąveika tarp chromoforų (\hat{H}_J) yra silpnesnė, nei sąveika su aplinka. Galiojant šiai sąlygai yra išvedama Försterio išraiška tarpmolekulinės energijos pernašos spartai. Ši sparta tuomet naudojama kinetinėje lygtyje tankio matricos užpildoms (diagonaliesiems elementams). Norėdami gauti lygtis ne tik užpildoms, bet ir koherentiškumams (nediagonaliesiems elementams), mes taikome tą pačią procedūrą, kuri naudojama kvantinei kinetinei lygčiai arba Redfieldo lygtims išvesti [9, 38], tik trikdžiu laikome ne sistemos ir termostato, o rezonansinę sąveiką [39].

Išvestų lygčių ypatumus pademonstruojame suskaičiuodami eksitoninio dimero sugerties spektrus bei užpildų evoliuciją. Sugerties spektrai pavaizduoti 1 pav. Paveikslas 1a vaizduoja eksitoninės sugerties linijos suskilimą dėl rezonansinės sąveikos. Vertikalios linijos žymi maksimumų padėtis, kurias numato standartinė eksitonų teo-



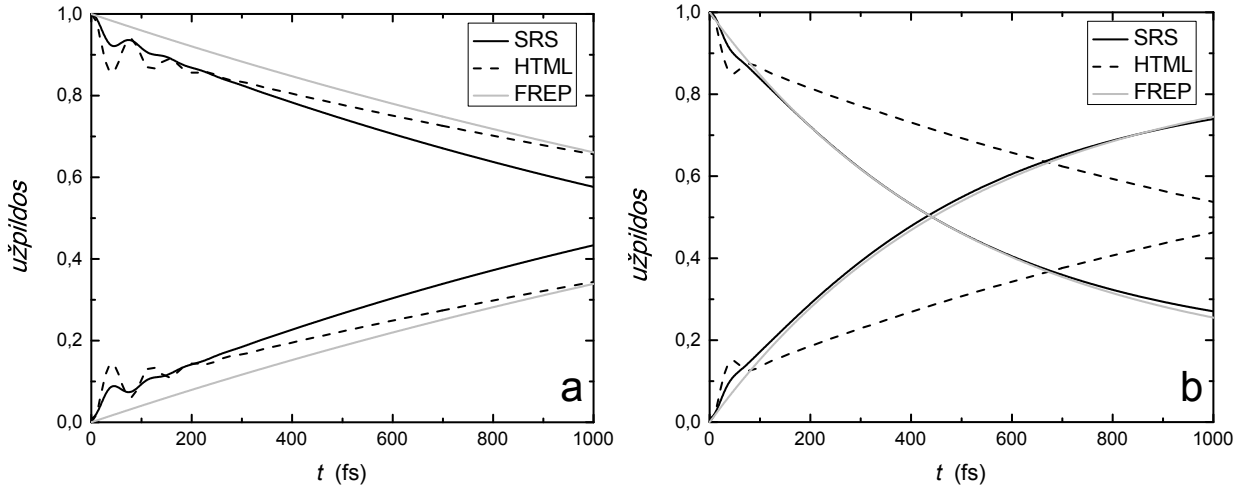
1 pav. Eksitoninio dimero sugerties spektrai. Paveikslas (a) vaizduoja sugerties spektro priklausomybę nuo rezonansinės sąveikos, J . Paveikslas (b) vaizduoja sugerties spektro priklausomybę nuo kampo tarp chromoforų šuolio dipolinių momentų, ϕ .

rija. Kaip matome, mūsų metodu gaunamuose spektruose eksitoninis suskilimas yra mažesnis, o to priežastis – rezonansinės sąveikos įskaitymas trikdžio pavidalu, o ne tiksliai. Paveiksle 1b pavaizduotas eksitoninių būsenų osciliatorių stiprio persiskirstymas priklausomai nuo kampo tarp molekulių šuolio dipolinių momentų. Esant kampo vertėms $\phi = 0, \pi$ vieno iš pikų, remiantis standartine eksitonų teorija, turėtų nesimatyti, tačiau šiuo atveju maksimalus efektas nėra pasiekiamas taip pat dėl rezonansinė sąveikos įskaitymo ne tiksliai.

Norėdami įvertinti mūsų metodą kitų metodų kontekste, apskaičiavome eksitoninio dimero užpildų evoliuciją trimis metodais: mūsų išvestuoju, HTML bei FRET teorija. Pastarasis metodas pasirinktas, kaip standartas aprašant silpnai sąveikaujančius chromoforus, o HTML – kaip tikslus metodas. Rezultatai pavaizduoti paveiksle 2, esant žemai (70 K; 2a pav.) ir aukštai (300 K; 2b pav.) temperatūroms. Kaip matome, trumpais laikais mūsų metodas kokybiškai gerai atkartoja tikslus rezultatus: matome osciliuojančią užpildų evoliuciją, kas šiuo atveju yra koherentinės dinamikos požymis. Ilgais laikais esant žemoms temperatūroms mūsų metodu gaunami rezultatai smarkiai skiriasi tiek nuo HTML, tiek nuo FRET teorijos rezultatų – tai rodo, jog mūsų teorija gerai galioja ankstyvais evoliucijos laikais. Tiesa, esant aukštai temperatūrai mūsų rezultatai tiek kokybiškai, tiek ir kiekybiškai gerai sutampa su FRET teorijos rezultatais, iš ko galima spręsti, jog ilgais laikais esant aukštoms temperatūroms mūsų metodas aprašo difuzinę lokalizuotų eksitonų pernašą. Eksitono lokalizaciją, kuri būdinga mūsų teorijai, patvirtina ir tas faktas, jog šiluminė užpildų pusiausvyra nusistovi monomerinio, o ne eksitoninio, energijos tarpo atžvilgiu.

Silpnai sąveikaujančių agregatų laikinės skyros fluorescencija

Norėdami ištirti koherentiškumo apraiškas sužadintos būsenos dinamikoje, taip pat dinaminę lokalizaciją, nustatytą ilgų laikų riboje, sumodeliavome eksitoninio dimero laikinės skyros fluorescencijos (LSF) spektrus. Šiems spektrams gauti buvo



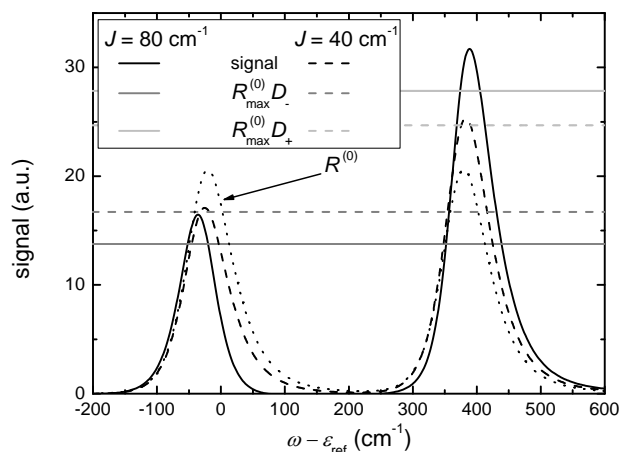
2 pav. Eksitoninio dimero užpildų evoliucija. Evoliucijos apskaičiuotos esant 70 K (a) bei 300 K (b) temperatūroms. Juodos ištisinės linijos vaizduoja silpnos rezonansinės sąveikos (SRS) artinio rezultatus, punktyrinės linijos – HTML, o pilkos linijos – FREP rezultatus.

naudojamas trečios eilės atsako funkcijos formalizmas [30,40], atsako funkcija apskaičiuota skleidžiant evoliucijos operatorius rezonansinės sąveikos laipsniais iki antros eilės. Eksitoninio dimero LSF spektras nuliniu laiko momentu pavaizduotas 3 pav., esant skirtingoms rezonansinės sąveikos vertėms. Šuolio dipoliniai momentai pasirinkti lygūs ir lygiagretūs. Pikai yra eksitoniskai atsistūmę vienas nuo kito, lyginant su nesąveikaujančių monomerų spektrais (taškinė linija). Aukštesnio dažnio pikas yra intensyvesnis, kaip ir tikėtumėmės iš eksitoninės teorijos; pastarosios numatomas osciliatorių stiprio persiskirstymas pavaizduotas horizontaliomis linijomis (tamsiai pilkos – apatiniam pikui, šviesiai pilkos – viršutiniam pikui). Dimero eksitoninių būsenų osciliatoriaus stipris, D_{\pm} , šiuo atveju apskaičiuojamas pagal formulę [4]:

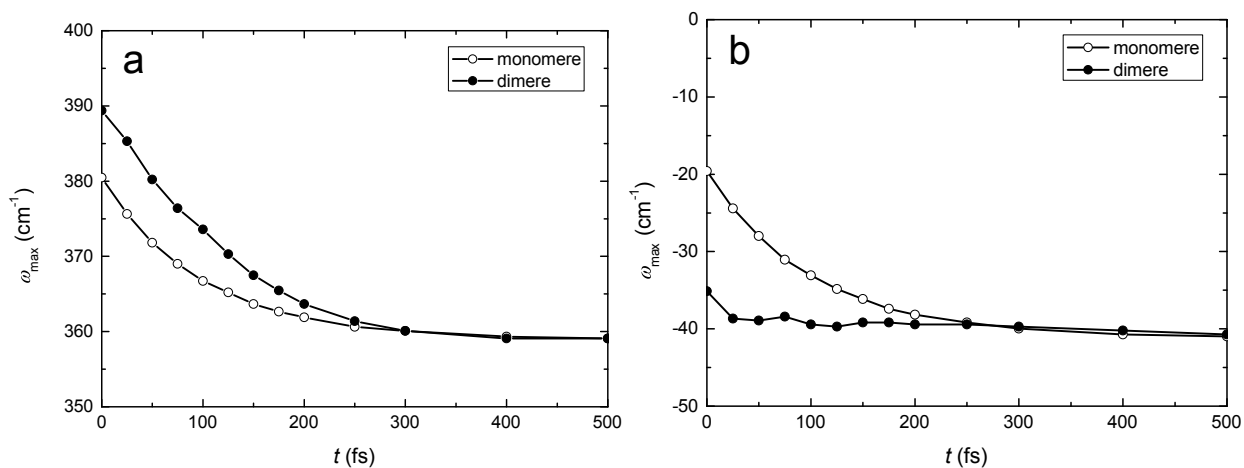
$$D_{\pm} = d \left(1 \pm \frac{1}{\sqrt{1 + (\delta\varepsilon/J)^2}} \right), \quad (2)$$

kur d yra monomerinės būsenos osciliatoriaus stipris, J – rezonansinės sąveika, o $\delta\varepsilon$ – monomerų energijos tarpas. Kaip matome iš 3 pav., mažesnės rezonansinės sąveikos atveju mūsų teorija gerai dera su standartine eksitonų teorija.

LSF evoliucijai nagrinėti 4 pav. pavaizduota maksimumų padėties priklausomybė nuo laiko viršutiniam (4a pav.) ir apatiniam (4b pav.) pikams. Tuščiaviduriai taškai žymi piko padėtį, kai rezonansinė sąveika lygi nuliui. Laikui bėgant maksimumai slenka į raudonąją spektro pusę, tai yra, stebime dinaminį Stokeso poslinkį. Matome, jog ankstyvais laikais aukštesnysis pikas paslinktas į mėlynąją sritį, o žemesnysis – į raudonąją, tai yra, fluorescuoja eksitoninės būsenos. Tačiau ilgais laikais monomerinių būsenų ir eksitoninių būsenų fluorescencija vyksta ties tuo pačiu banginiu skaičiumi, vadinasi, būsenos yra lokalizuojamos. Ši lokalizacija iš dalies randasi dėl



3 pav. TRF signalo priklausomybė nuo rezonansinės sąveikos pradiniu laiko momentu. $R^{(0)}$ žymi nulinės eilės (monomerų) LSF spektrą.

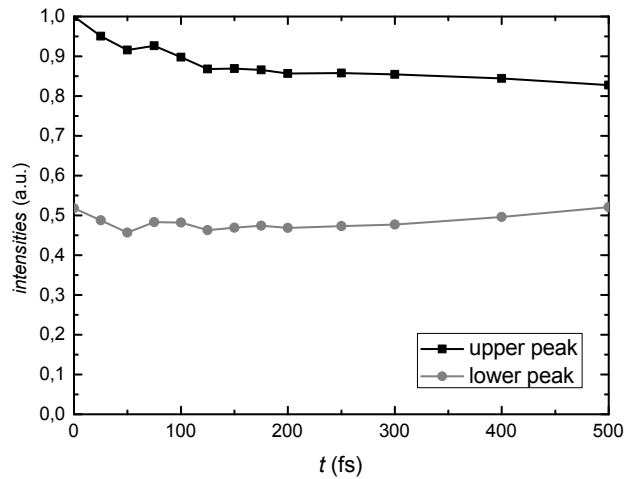


4 pav. LSF spektrų maksimumo padėties priklausomybė nuo laiko.

rezonansinės sąveikos įskaitymo pobūdžio.

Maksimumo padėties laikinė priklausomybė teikia informaciją apie sužadintos būsenos reorganizacijos dinamiką, tai yra, virpesinę relaksaciją, jos amplitudę ir laiko skalę. Savo ruožtu pikų intensyvumų laikinė priklausomybė, 5 pav., nusako energijos pernašą tarp būsenų. Pradinė priklausomybės dalis yra osciliuojanti, kas rodo, jog fluorescencija vyksta iš koherentinės abiejų būsenų superpozicijos. Osciliacijos periodas atitinką energijos tarpą tarp būsenų. Ilgainiui, veikiant termostatui, osciliacijos nuslopsta ir stebime tolygią pernašą. Pastaroji šiuo atveju yra lėta dėl žemos temperatūros, sąlygiškai didelio energijos tarpo ir silpnos rezonansinės sąveikos.

Šiame skyriuje gauti rezultatai pagrindžia disertacijos pirmą ginamąjį teiginį. Išplėtotas metodas įgalina modeliuoti silpnai rezonansiškai sąveikaujančias sistemas, išliekant monomerinių būsenų bazėje, bet kartu kokybiškai gerai aprašant eksitoninius efektus, tokius kaip energijų atsistūmimas ar osciliatorių stiprio persiskirstymas, bei kvantinio koherentiškumo sąlygotą mūšą laikinės skyros fluorescencijos spektre. Kadangi metodas pritaikytas tiek tankio matricos evoliucijai generuoti, tiek skaičiuo-



5 pav. LSF spektrų intensyvumo priklausomybė nuo laiko. Abiejų – viršutinio (juoda linija) ir apatinio (pilka linija) – pikų intensyvumai sunormuoti į viršutinio piko intensyvumą pradiniu laiko momentu.

ti evoliucijos operatorius tiesiogiai, jis gali būti efektyviai pritaikytas kitiems optiniams spektroskopijos eksperimentams modeliuoti, tokiems kaip žadinimo–zondavimo ar dvimatė fotonų aido spektroskopijos.

Vidutinio stiprumo rezonansinės sąveikos režimas

Ketvirtajame skyriuje nagrinėjamas eksitoninis heterodimeras vidutinio rezonansinės sąveikos stiprio atveju. Iš tiesų, biologinėse sistemose, tokiose kaip fotosintetinantys pigmentų ir baltymų kompleksai, tarpmolekulinė sąveika ir chromoforų sąveika su aplinka yra panašaus stiprio. Modeliavimo prasme tai yra nedėkingas režimas, nes įvairios trikdžių teorija paremtos teorijos dėl sąveikų lygiavertiškumo tampa nebe patikimos, o kartais ir apskritai netenka prasmės. Dėl to šiame skyriuje daugiausia remiamasi HTML metodu, kuris tiek rezonansinę sąveiką, tiek sistemos ir termostato sąveiką įskaito tiksliai. Pirmoje skyriaus dalyje nagrinėjami skirtingos chromoforų sąveikos su aplinka, apibūdinamos reorganizacijos energijomis, ypatumai. Antroje dalyje aptariamas termostato poveikis eksitoninėms sistemos būsenoms. Trečioje dalyje aptariamas nenulinio energijos tarpo optimalaus sužadavimo pernašai egzistavimas. Galiausiai, ketvirtoje dalyje palyginami įvairūs tankio matricos propagavimo metodai vidutinio stiprio rezonansinės sąveikos sąlygomis.

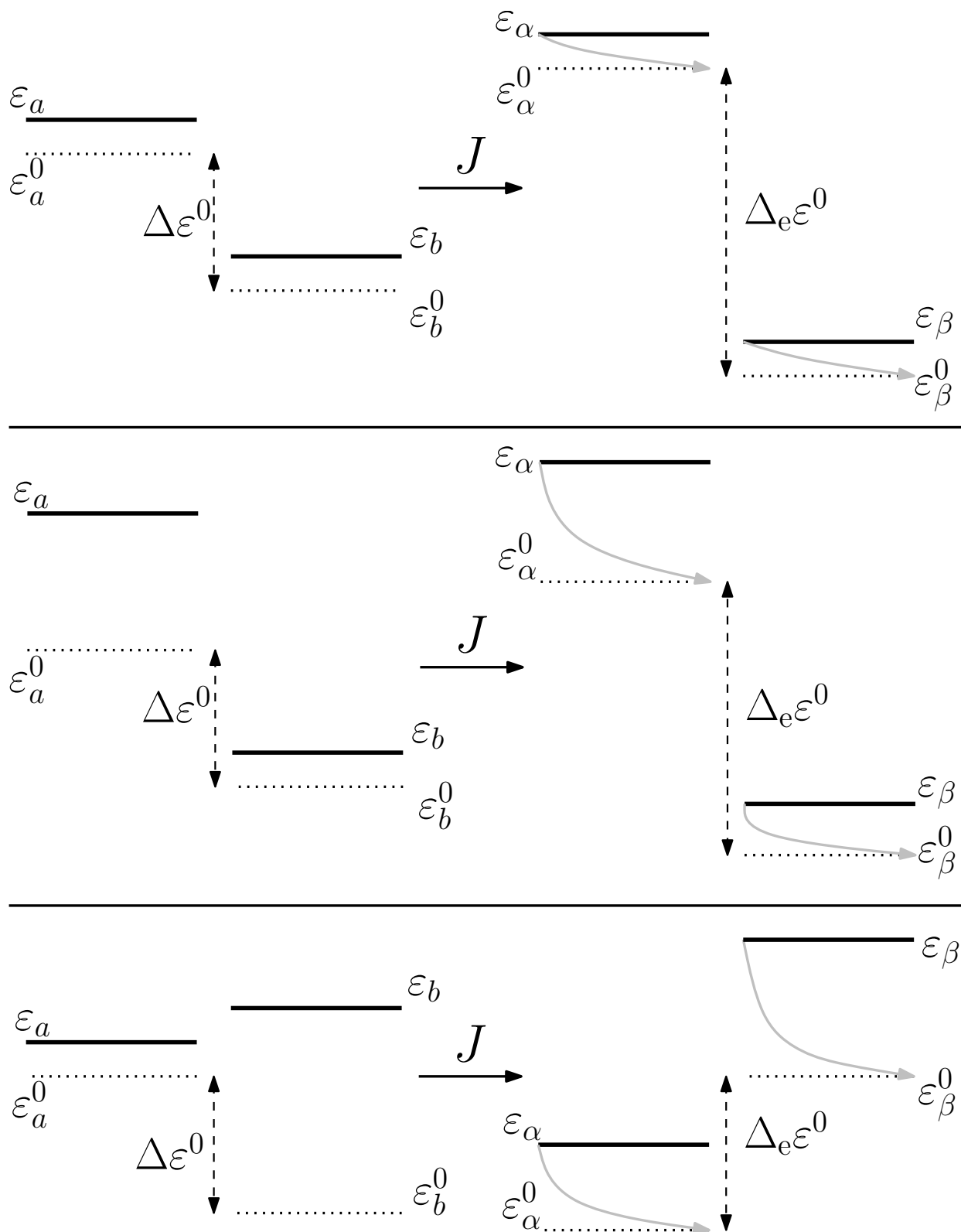
Reorganizacijos energijų asimetrijos įtaka eksitonų dinamikai

Esant nevienodoms reorganizacijos energijoms, galime apibrėžti du energijos tarpus tarp monomerinių lygmenų. Tai tarpas tarp potencinės energijos paviršių vertikalios optinio šuolio aplinkoje, $\Delta\varepsilon$, bei tarpas tarp potencinių paviršių minimumų – $\Delta\varepsilon^0$. Energijos tarpą $\Delta\varepsilon$ vadiname optiniu; kartu su rezonansine sąveika jis lemia eksitoninio būsenų maišymosi laipsnį. Savo ruožtu, energijos tarpas $\Delta\varepsilon^0$ nykstantos rezonansinės sąveikos atveju lemia šiluminę pusiausvyrą tarp būsenų užpildų. Jei reorganizacijos energijos būtų identiškos, abu šie tarpai sutaptų, tačiau esant skirtingoms reorganizacijos energijoms reikalingas aiškus įvardijimas, kuris iš tarpų konkrečiame uždavinyje yra apibrėžiamas ar fiksuojamas.

Netriviali situacija susiklosto nagrinėjant fiksuotą energijos tarpą $\Delta\varepsilon^0$ esant skirtingoms reorganizacijos energijoms, 6 pav. Esant silpnai rezonansinei sąveikai ir vykstant nekoherentinei sužadavimo pernašai, šiluminė pusiausvyra nusistovi tarpo $\Delta\varepsilon^0$ atžvilgiu, nepriklausomai nuo reorganizacijos energijų skirtumo. Tačiau esant stipriai rezonansinei sąveikai, reorganizacijos energijos yra perskirstomos. Tai yra, koherentiškos pernašos atveju gali susiklostyti situacija, kuomet eksitoninių būsenų potencinės energijos paviršių minimumai susikeičia vietomis lyginant su monomerinėmis būsenomis (6 pav. apatinė schema). Šiuo atveju, būsenos, kuri nesant rezonansinei sąveikai būtų termodinamiškai aukštesnė, pusiausviroji užpilda esant eksitoninam maišymuisi yra didesnė, kas pagrindžia antrą ginamąjį teiginį.

Eksitoninių būsenų modifikacija

Nagrinėjant tankio matricos evoliucijos, apskaičiuotos HTML metodu, asimptotiką pastebėta, jog eksitoninėje bazėje tankio matricos koherentiškumai nusistovi ties baigtinėmis vertėmis. Kadangi HTML yra tikslus metodas tankio *operatoriui*, gautą sprendinį galima atvaizduoti bet kokioje bazėje, kurios visos HTML požiūriu yra ly-



6 pav. Eksitoninio heterodimero energijos tarpų schema. Energijos ϵ_i žymi šuolio energijas (padėtis spektre), o energijos ϵ_i^0 žymi potencinės energijos paviršių minimumo vertes. Schemoje fiksuotas energijos tarpas $\Delta\epsilon^0 = \epsilon_a^0 - \epsilon_b^0 > 0$, o $\Delta_e\epsilon^0$ žymi $\Delta\epsilon^0$ atitikmenį eksitoninėms būsenoms. Viršutinėje schemoje reorganizacijos energijos lygios, $\lambda_a = \lambda_b$, vidurinėje – $\lambda_b < \lambda_a$, apatinėje – $\lambda_b > \lambda_a + \Delta\epsilon^0$.

giavertės. Remiantis dekoherencijos teorija [41], negestantys koherentiškumai reiškia, jog operatorius atvaizduotas ne stebimų būsenų bazėje. Tai yra, eksitoninės būsenos dėl termostato poveikio sistemai nėra būsenos, kurias būtų galima aptikti sistemoje eksperimentu. Diagonalizuodami tankio matricą nusistovėjus pusiausvyrai randame šias tikrąsias būsenas, kurias remdamiesi analogija iš elektrono pernašos, vadiname eksitoniniu poliaronu. Nustatyta, jog eksitoninį poliaroną gerai charakterizuojantis parametras yra efektinė rezonansinė sąveika, kuri yra pradinės rezonansinės sąveikos, reorganizacijos energijų ir temperatūros funkcija. Lyginant su pradine, efektinė rezonansinė sąveika yra mažesnė, kas atitinka dalinę sužadavimo lokalizaciją.

Optimalus energijos tarpas nemarkovinio termostato režimo atveju

Nagrinėjant sužadavimo pernašą esant lėtai virpesinei relaksacijai, kas atitinka lėtai gėstančias termostato koreliacijas ir nemarkovinę sistemos dinamiką, buvo nustatyta jog egzistuoja nelygus nuliui energijos tarpas, atitinkantis sparčiausią energijos pernašą iš donorinės būsenos į akceptorinę. Ši reiškinį gerai paaikškina FREP schema. Esant lėtai virpesinei relaksacijai chromoforas demonstruoja ryškų Stokeso poslinkį. Kadangi, pagal FREP, pernašos spartą lemia donoro fluorescencijos ir akceptoriaus sugerties spektrinių kontūrų sanklota, o fluorescencija vyksta iš relaksavusios sužadintos būsenos, geriausia sanklota užtikrinama tada, kai donoro lygmuo yra paslinktas per energijos skirtumą, kurį nurelaksuoja. Esant greitai virpesinei relaksacijai, Stokeso poslinkis yra nykstamai mažas ir geriausia kontūrų sanklota užtikrinama ties artimais nuliui energijos tarpais.

Relaksacija į pagrindinę būseną eksitoninėje sistemoje

Penktajame skyriuje nagrinėjama kvantinio koherentiškumo įtaka relaksacijai į pagrindinę būseną eksitoniniame dimere. Šis uždavinys dažnai nėra aktualus, nes koherentiniai vyksmai paprastai vyksta skalėje trukmių, trumpesnių už energijos pernašą, ar termodinamikos požiūriu – šiluminę relaksaciją (ŠR), tarp eksitoninių būsenų. Savo ruožtu, relaksacija į pagrindinę būseną (RPB) vyksta dar eilėmis ilgesnių trukmių skalėje. Tačiau natūraliai kyla klausimas, kokios įtakos gali turėti eksitoninis maišymasis būsenų, vienos iš kurių gyvavimo trukmė yra labai trumpa, tai yra, palyginama su ŠR trukme. Šis klausimas yra aktualus nagrinėjant fotosintezėje svarbią nefotocheminio gesinimo problemą, kuri aprašoma šio skyriaus pirmoje dalyje. Būtent, yra iškelta hipotezė, kad fotosintetinančiuose kompleksuose esančios karotenoido molekulės galėtų būti „apsauginiais vožtuvais”, disipuojančiais perteklinę sužadino energiją iš antenos didelio apšviestumo sąlygomis [42]. Tokios hipotezės pagrindas – itin trumpa, ≈ 10 ps eilės, žemiausios karotenoido sužadintos būsenos gyvavimo trukmė. Antroje skyriaus dalyje aprašomas modelis aptariamai problemai spręsti. Gautas modelis trečiojoje ir ketvirtojoje dalyse pritaikomas eksperimentiškai nustatytoms sintetinių karotenoido ir ftalocinanino diadų spektrinėms kinetikoms [35, 37] paaiškinti.

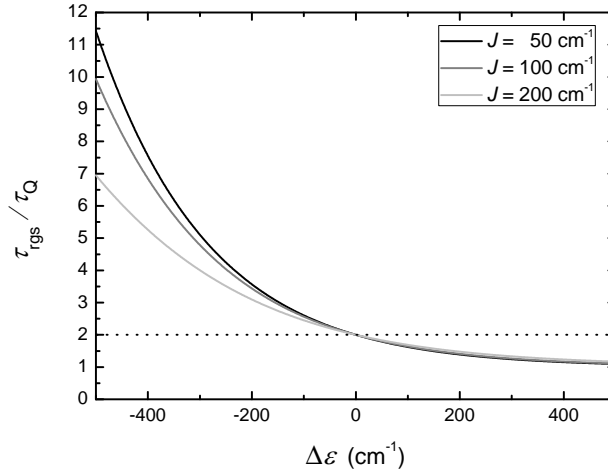
Energijos pernaša ir gesimas eksitoniniame heterodimere

Relaksaciją į pagrindinę būseną galima įskaityti tankio matricos judėjimo lygtyse fenomenologiškai įvedant narį su monomerinių būsenų gesimo spartomis. Dimero iš donoro ir gesiklio (tai yra, trumpai gyvuojančio akceptoriaus) atveju mes tariame, jog donoro gyvavimo trukmė yra begalinė, o gesiklio – tam tikras parametras τ_g . Tuomet galime spręsti tokias papildytas judėjimo lygtis įprastais metodais, pavyzdžiui, HTML, ir nustatyti, kokios yra ŠR ir RPB trukmės.

Norėdami gauti analizes šių trukmių išraiškas nagrinėjame tokio pavidalo *efektinę* kinetinę lygtį tankio matricos užpildoms:

$$\begin{cases} \dot{\rho}_{11} = - (k_{12} + \kappa \cos^2 \theta) \rho_{11} + k_{21} \rho_{22}; \\ \dot{\rho}_{22} = k_{12} \rho_{11} - (k_{21} + \kappa \sin^2 \theta) \rho_{22}. \end{cases} \quad (3)$$

Šioje lygtyje k_{ij} žymi sužadino pernašos iš būsenos $|i\rangle$ į būseną $|j\rangle$ spartą, $\kappa \equiv \tau_g^{-1}$ yra gesiklio gesimo sparta, o $\cos^2 \theta$ ir $\sin^2 \theta$ – eksitoninio maišymosi koeficientai, kuriuose θ yra vadinamasis maišymosi kampas. Lygtis pavadinta efektine, nes spartos k_{ij} gaunamos sprendžiant tankio matricos judėjimo lygtis, šiuo atveju HTML, be relaksacijos ir aproksimuojant gautus sprendinius eksponentiniu gesimu. Lygties (3) tikrinės vertės – tai ŠR ir RPB procesų spartos. Padarius prielaidą, jog ŠR yra daug spartesnė už RPB, kas gerai galioja įprastiniais atvejais, gaunama sąlygiškai paprasta sužadino gesimo trukmės išraiška:



7 pav. Sužadavimo gesimo trukmės eksitoniname dimere priklausomybė nuo energijos tarpo tarp donoro ir gesiklio. Gesimo trukmė sunormuota į gesiklio sužadintos būsenos gyvavimo trukmę.

$$\tau_{rpb} = \frac{2\tau_g}{1 + \Phi(J, \Delta\varepsilon)}, \quad (4)$$

kurioje $\Phi(J, \Delta\varepsilon) \in [-1; 1]$ yra tam tikra rezonansinės sąveikos, energijos tarpo ir temperatūros funkcija, keičianti savo ženklą priklausomai nuo energijos tarpo $\Delta\varepsilon$. Gautoji gesimo trukmės priklausomybė pavaizduota 7 pav.

Kaip matome, jei gesiklis yra energetiškai aukštesnė būsena, $\Delta\varepsilon < 0$, tai sistemoje sužadavimo gesimo trukmė bus $\tau_{rpb} > 2\tau_g$; priešingu atveju, $\Delta\varepsilon > 0$, gesimo trukmė $\tau_g < \tau_{rpb} < 2\tau_g$. Iš 7 pav. galime pasakyti du dalykus. Pirmia, tam kad sužadavimas sistemoje būtų efektyviai gesinamas nėra būtina, kad gesiklis būtų žemiau už donorą. Antra, gesimo sparta nuo energijos tarpo kokybiškai priklauso vienodai tiek artimoje $\Delta\varepsilon = 0$ aplinkoje, kur eksitoninis susimaišymas yra stiprus, tiek srityse $\Delta\varepsilon > J$, kur būsenos eksitoniškai sumaišytos nežymiai.

Sužadavimo relaksacija sintetinėse karotenoido ir ftalocianino diadose

Aprašytasis modelis buvo sėkmingai panaudotas aiškinant žadinimo–zondavimo spektroskopines kinetikas, gautas tiriant sintetines karotenoido ir ftalocianino diadas [35, 37]. Eksperimentuose buvo tiriama ftalocianino signalo gesimo trukmės priklausomybė nuo karotenoido cheminės grupės dvigubų ryšių skaičiaus, kitaip tariant, nuo konjuguotos grandinės ilgio. Keičiant konjuguotos grandinės ilgį, keičiama karotenoido pirmosios sužadintos energijos lygmens padėtis ftalocianino atžvilgiu. Pirmoji sužadinta karotenoido būsena yra optiškai tamsi, todėl tiksli jos energijos padėtis nėra žinoma. Pirmas dvi nustatytas trukmes mes aiškiname, kaip ŠR ir RPB laikus. Parinkę modelio parametrus taip, kad gautume artimas trukmes vienam dvigubų ryšių (DR) skaičiui, mes nesunkiai gauname trukmes esant kitam DR skaičiui keisdami vien tik energijos tarpą tarp karotenoido ir ftalocianino sužadintųjų būsenų. Karotenoido sužadavimo gyvavimo trukmė parinkta 10 ps. Rezultatai karboniline grupe

1 lentelė. Eksperimentiškai ir teoriškai gautų trukmių palyginimas karboniline grupe sujungtoms diadoms tetrahidrofurane. DR žymi dvigubų ryšių skaičių karotenoido cheminėje grupėje; τ_1 žymi trumpią trukmę rezultatuose pateiktuose 2 pav. šaltinyje [35], o τ_2 – antrą pagal ilgumą trukmę.

Eksperimentas			Teorija		
DR	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	$\Delta\varepsilon^0$ (cm ⁻¹)	τ_{SR} (ps)	τ_{rpb} (ps)
9	1.25	3000	-1100	2.7	2700
10	(1 – 8)*	300	-650	2.7	311
11	3.8	56	-200	3.7	49.9

*šios trukmės šaltinyje [35] įvardijamos, kaip atskiros; žr. komentarą tekste.

2 lentelė. Eksperimentiškai ir teoriškai gautų trukmių palyginimas fenilaminine grupe sujungtoms diadoms toluene. Žymėjimas toks pat, kaip ir lentelėje 1; eksperimentiniai duomenys paimti iš 2 pav. šaltinyje [37].

Eksperimentas			Teorija		
DR	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	$\Delta\varepsilon^0$ (cm ⁻¹)	τ_{SR} (ps)	τ_{rpb} (ps)
10	0.4	67	-300	0.42	52
11	0.5	29	-150	0.53	31

sujungtoms diadoms tetrahidrofurane pateikiami lentelėje 1, o fenilaminine grupe sujungtoms diadoms toluene – lentelėje 2. Pirmuoju atveju, eksperimento rezultatuose 10 DR diadai priskiriamos dvi atskiros gesimo skalės – 1 ps ir 8 ps, tačiau dėl mažos 1 ps proceso amplitudės, mes esame linkę laikyti šiuos du procesus vienu, turinčiu tarpinę trukmę.

Kaip matome, mūsų pateiktas modelis keičiant tik vieną parametą gerai atkartoja eksperimente gaunamus rezultatus. Šiuo modeliu aiškindami rezultatus, teigiame, jog didinant DR skaičių karotenoido cheminėje grupėje, pirmoji sužadintoji karotenoido būseną artėja prie ftalocianino sužadintosios būsenos iš viršaus indukuodama stiprų gesimą. Kaip matome, pavyzdžiui, lentelėje 1, sužadintosioms būsenoms nebūtina susikeisti vietomis, kad gesimo sparta išaugtų eilėmis. Šio skyriaus rezultatai pagrindžia trečią ginamąjį teiginį.

Disertanto mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas

1. V. Balevičius Jr., D. Abramavicius, L. Valkunas. *Ultrafast time-resolved fluorescence in weakly coupled aggregates* (ruošiamas).
2. V. Balevičius Jr., L. Valkunas, D. Abramavicius *Exciton dynamics in photosynthesis* Proceedings of the ICMAT 2013 symposium (priimtas spausdinti).
3. V. Balevičius Jr., A. Gelzinis, D. Abramavicius, L. Valkunas. *Excitation energy transfer and quenching in a heterodimer: applications to the carotenoid-phthalocyanine dyads* J. Phys. Chem. B **117**, 11031–11041 (2013).
4. V. Balevičius Jr., A. Gelzinis, D. Abramavicius, T. Mančal, L. Valkunas. *Excitation dynamics and relaxation in a molecular heterodimer* Chem. Phys. **404**, 94–120 (2012).
5. T. Mančal, V. Balevičius Jr., L. Valkunas. *Decoherence in weakly coupled excitonic complexes* J. Phys. Chem. A **115**, 3845–3858 (2011).

Tyrimų rezultatai pristatyti šiose mokslinėse konferencijose:

1. V. Balevičius (jaun.), D. Abramavicius, L. Valkunas (2013). *Laikinės skyros fluorescencijos spektroskopija silpnos rezonansinės sąveikos artiniu* 40-osios Lietuvos nacionalinės fizikos konferencijos programa ir pranešimų tezės, p. 220. Vilnius.
2. V. Balevičius Jr., A. Gelzinis, D. Abramavicius, L. Valkunas (2012). *Excitation energy transfer and quenching in phthalocyanine-carotenoid dyads* Abstracts of Vilnius Workshop on Non-Linear Spectroscopy and Open Quantum Systems, p. 12 Vilnius.
3. V. Balevičius Jr., A. Gelzinis, D. Abramavicius, L. Valkunas (2012). *Excitonic dimer as a quenching centre in photosynthetic pigment-protein complexes* Abstracts of the tenth International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter, Nanostructured and Molecular Materials, p. 28. Groningen.
4. V. Balevičius Jr., A. Gelzinis, D. Abramavicius, T. Mančal, L. Valkunas (2011). *Exciton Dynamics and Relaxation in Heterodimer* Abstracts of Vilnius Workshop on Non-Linear Spectroscopy and Open Quantum Systems, p. 9. Vilnius.
5. V. Balevičius (jaun.), A. Gelžinis, D. Abramavičius, L. Valkūnas (2011). *Eksitonų dinamika ir relaksacija heterodimere* 39-osios Lietuvos nacionalinės fizikos konferencijos programa ir pranešimų tezės, p. 220. Vilnius.

-
6. V. Balevičius Jr., A. Gelzinis, D. Abramavicius, L. Valkunas (2011). *Exciton Dynamics and Relaxation in a Heterodimer* Abstracts of the 12th International Conference on Electronic and Related Properties of Organic Systems, p. 77. Vilnius.
 7. V. Balevičius Jr., T. Mančal and L. Valkunas (2010). *Decoherence in Weakly Coupled Excitonic Complexes* Abstracts of the 14th International Symposium on Ultrafast Phenomena in Semiconductors, p. 29. Vilnius.

Literatūra

- [1] A. Davydov, *A Theory of Molecular Excitations* (McGraw-Hill, New York, 1962).
- [2] T. Kobayashi (ed.), *J-Aggregates* (World Scientific, Singapore, 1996).
- [3] R. E. Blankenship, *Molecular Mechanisms of Photosynthesis* (Wiley-Blackwell, Oxford, UK, 2002).
- [4] H. van Amerongen, L. Valkunas, R. van Grondelle, *Photosynthetic Excitons* (World Scientific, Singapore, 2000).
- [5] T. Förster, Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz, *Ann. Phys.* **437**, 55–75 (1948).
- [6] M. Cho, H. M. Vaswani, T. Brixner, J. Stenger, G. R. Fleming, Exciton analysis in 2D electronic spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* **109**, 10542–10556 (2005).
- [7] T. Mančal, L. Valkunas, E. L. Read, G. S. Engel, T. R. Calhoun, G. R. Fleming, Electronic coherence transfer in photosynthetic complexes and its signatures in optical spectroscopy, *Spectroscopy* **22**, 199–211 (2008).
- [8] M. Cho, *Two-Dimensional Optical Spectroscopy* (CRC Press, Boca Raton, 2009).
- [9] L. Valkunas, D. Abramavicius, T. Mančal, *Molecular Excitation Dynamics and Relaxation* (Wiley-VCH, Weinheim, 2013).
- [10] G. D. Scholes, G. R. Fleming, A. Olaya-Castro, R. van Grondelle, *Nature Chem.* **3**, 763–722 (2011).
- [11] G. S. Schlau-Cohen, A. Ishizaki, G. R. Fleming, Two-dimensional electronic spectroscopy and photosynthesis: Fundamentals and applications to photosynthetic light-harvesting, *Chem. Phys.* **386**, 1–22 (2011).
- [12] E. Harel, G. S. Engel, Quantum coherence spectroscopy reveals complex dynamics in bacterial light-harvesting complex 2 (LH2), *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **109**, 706–711 (2012).
- [13] D. Zigmantas, E. L. Read, T. Mančal, T. Brixner, A. T. Gardiner, R. J. Cogdell, G. R. Fleming, Two-dimensional electronic spectroscopy of the B800-B820 light-harvesting complex, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **103**, 12672–12677 (2006).

-
- [14] G. S. Engel, T. R. Calhoun, E. L. Read, T. K. Ahn, T. Mančal, Y. C. Cheng, R. E. Blankenship, G. R. Fleming, Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems, *Nature* **446**, 782–786 (2007).
- [15] G. S. Schlau-Cohen, T. R. Calhoun, N. S. Ginsberg, E. L. Read, M. Ballottari, R. Bassi, R. van Grondelle, G. R. Fleming, Pathways of energy flow in LHCII from two-dimensional electronic spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* **113**, 15352–15363 (2009).
- [16] H. Lee, Y.-C. Cheng, G. R. Fleming, Coherence dynamics in photosynthesis: Protein protection of excitonic coherence, *Science* **316**, 1462–1465 (2007).
- [17] E. Collini, G. D. Scholes, Coherent intrachain energy migration in a conjugated polymer at room temperature, *Science* **323**, 369–373 (2009).
- [18] F. Milota, J. Sperling, A. Nemeth, H. Kauffmann, Two-dimensional electronic photon echoes of a double band J-aggregate: Quantum oscillatory motion versus exciton relaxation, *Chem. Phys.* **357**, 45–53 (2009).
- [19] F. Caruso, A. W. Chin, A. Datta, S. F. Huelga, M. B. Plenio, Highly efficient energy excitation transfer in light harvesting complexes: the fundamental role of noise-assisted transport, *J. Chem. Phys.* **131**, 105106 (2009).
- [20] P. Rebentrost, M. Mohseni, A. Aspuru-Guzik, Role of quantum coherence and environmental fluctuations in chromophoric energy transport, *J. Phys. Chem. B* **113**, 9942–9947 (2009).
- [21] F. Fassioli, A. Nazir, A. Olaya-Castro, Quantum state tuning of energy transfer in a correlated environment, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2139–2143 (2010).
- [22] P. Nalbach, J. Eckel, M. Thorwart, Quantum coherent biomolecular energy transfer with spatially correlated fluctuations, *New. J. Phys.* **12**, 065043 (2010).
- [23] G. R. Fleming, S. F. Huelga, M. B. Plenio, Focus of quantum effects and noise in biomolecules, *New. J. Phys.* **12**, 065002 (2010).
- [24] M. Sarovar, A. Ishizaki, G. R. Fleming, Quantum entanglement in photosynthetic light-harvesting complexes, *Nat. Phys.* **6**, 462 (2010).
- [25] A. G. Redfield, On the theory of relaxation processes, *IBM J. Res. Dev.* **1**, 19–31 (1957).
- [26] D. Abramavicius, L. Valkunas, S. Mukamel, Transport and correlated fluctuations in the nonlinear optical response of excitons, *Europhys. Lett.* **80**, 17005 (2007).

-
- [27] P. Kjellberg, B. Brüggemann, T. Pullerits, Two-dimensional electronic spectroscopy of an excitonically coupled dimer, *Phys. Rev. B* **74**(2), 024303 (2006).
- [28] A. V. Pisliakov, T. Mančal, G. R. Fleming, Two-dimensional optical three-pulse photon echo spectroscopy. ii. signatures of coherent electronic motion and exciton population transfer in dimer two-dimensional spectra, *J. Chem. Phys.* **124**, 234505 (2006).
- [29] A. Ishizaki, G. R. Fleming, Unified treatment of quantum coherent and incoherent hopping dynamics in electronic energy transfer: Reduced hierarchy equation approach, *J. Chem. Phys.* **130**(23), 234111 (2009).
- [30] A. Gelzinis, D. Abramavicius, L. Valkunas, Non-Markovian effects in time-resolved fluorescence spectrum of molecular aggregates: Tracing polaron formation, *Phys. Rev. B* **84**, 245430 (2011).
- [31] M. Cho, G. R. Fleming, The Integrated Photon Echo and Solvation Dynamics. II. Peak Shifts and 2D Photon Echo of a Coupled Chromophore, *J. Chem. Phys.* **123**, 114506 (2005).
- [32] D. Abramavicius, V. Butkus, J. Bujokas, L. Valkunas, Manipulation of two-dimensional spectra of excitonically coupled molecules by narrow-bandwidth laser pulses, *Chem. Phys.* **372**, 22–32 (2010).
- [33] T. Renger, Theory of optical spectra involving charge transfer states: Dynamic localization predicts a temperature dependent optical band shift, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 188101 (2004).
- [34] T. Mančal, L. Valkunas, G. R. Fleming, Theory of exciton–charge transfer state coupled systems, *Chem. Phys. Lett.* **432**, 301–305 (2006).
- [35] R. Berera, C. Herrero, I. H. M. van Stokkum, M. Vengris, G. Kodis, R. E. Palacios, H. van Amerongen, R. van Grondelle, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, J. T. M. Kennis, A simple artificial light-harvesting dyad as a model of excess energy dissipation in oxygenic photosynthesis, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **103**, 5343–5348 (2006).
- [36] P.-N. Liao, S. Pillai, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, P. J. Walla, Two-photon study on the electronic interactions between the first excited singlet states in carotenoid-tetrapyrrole dyads, *J. Phys. Chem. A* **115**, 4082–4091 (2011).
- [37] M. Kloz, S. Pillai, G. Kodis, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, R. van Grondelle, J. T. M. Kennis, Carotenoid photoprotection in artificial photosynthetic antennas, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 7007–7015 (2011).

-
- [38] V. May, O. Kühn, *Charge and Energy Transfer in Molecular Systems* (Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2004).
- [39] T. Mančal, J. V. Balevičius, L. Valkunas, Decoherence in weakly coupled excitonic complexes, *J. Phys. Chem. A* **115**, 3845–3858 (2011).
- [40] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* (Oxford University Press, New York, 1995).
- [41] M. Schlosshauer, *Decoherence and the Quantum-to-Classical Transition* (Springer-Verlag, Berlin, 2007).
- [42] A. V. Ruban, M. P. Johnson, C. D. Duffy, The photoprotective molecular switch in the Photosystem II antenna, *Biochim. Biophys. Acta* **1817**, 167–181 (2012).

Apie autorių

Vytautas Balevičius gimė 1984 metais Vilniuje. 2003 metais baigęs Vilniaus licėjų įstojo į Vilniaus universiteto Fizikos fakultetą. Baigė Fizikos studijų programą (programos kodas 61202P105) 2007 metais. 2009 metais Vilniaus universiteto Fizikos fakultete baigė Teorinės fizikos ir astrofizikos magistrantūros studijų programą (programos kodas 62402P105). 2008 metų rudenį stažavosi Prahos Karolio universitete gavęs Europos fizikų draugijos stipendiją. 2009 metais priimtas į doktorantūros studijas Vilniaus universitete. 2010 metais pakartotinai stažavosi Prahos Karolio universitete pagal Lietuvos mokslo tarybos Doktorantų stažuočių užsienio mokslo centruose programą. Dominančios tyrimų kryptys: atvirų kvantinių sistemų dinamika, fotosintezės fizikiniai procesai, netiesinė optinė spektroskopija.

Summary

QUANTUM COHERENCE IN MOLECULAR EXCITATION ENERGY TRANSFER AND RELAXATION

In the dissertation, the excitation energy transfer was studied in an excitonic dimer under various conditions of inter-chromophore resonance interaction and in different regimes of the system–bath coupling. The main goal of the research work is to examine the manifestation of quantum coherence in the energy transfer in molecular complexes, concentrating on the hierarchy of the relaxation processes within a molecular dimer: vibrational relaxation, energy redistribution within single exciton manifold and the relaxation to the ground state.

In order to capture the coherence effects in the limit of weak resonance interaction a novel technique has been presented. While it is based on the perturbative expansion in terms of the resonance coupling in apparent similarity to the Förster resonance energy transfer (FRET) theory, unlike in the FRET approach, we are able to reproduce the coherence effects in the simulation of both static and dynamic spectroscopic experiments. Namely, we can reproduce the excitonic splitting and dipole strength redistribution in the linear absorption and early time-resolved fluorescence spectra, as well as the coherent oscillations in the evolution of the time-resolved fluorescence spectra. The coherent component of the population evolution of the reduced density operator can be reproduced at early times in a good agreement with the results of the Hierarchical equations of motion, which is a non-perturbative method. Thus, we are able to capture the excitonic effects while working in the base of the monomeric, i.e. localized, states. The drawback of the perturbative treatment of the resonance coupling is that the system is driven towards the equilibrium with respect to the monomeric states, and the overall dynamics is best described in short times, approximately as $J \cdot t \leq 1$.

The study of an excitonic heterodimer under various system–bath coupling conditions revealed both coherent and incoherent excitation evolutions. The dynamics in the case of the hetero-dimer are rich in non-trivial effects, several of which are distinguished. Perhaps the most prominent effect arising in the situation of different reorganization energies, in the case of strong excitonic mixing, is the swapping of the vibrationally relaxed excited state energy levels with respect to the monomeric counterparts. The novel results regarding the influence of the bath upon the system dynamics are the following. Firstly, in the case of non-Markovian bath correlations, there exists an optimal energy gap for the excitation energy transfer both in the weak and the intermediate resonance coupling regimes. Secondly, the bath acts upon the system reducing the energy gap that defined the thermal equilibrium. This effect

is recognized as the formation of an “excitonic polaron”, a state different than the conventional Frenkel exciton, and can be quantitatively described by introducing an effective resonance coupling.

Lastly, the study of the relaxation of the excitonic dimer to the ground state revealed that the resonant coupling strength and the energy gap between the states — the parameters, which determine the excitonic mixing — only control the rate of the process but not the character. This demonstrates that there is no substantial difference in the relaxation mechanism in the coherent and incoherent regimes. By the same token, it is demonstrated that a short-lived state can efficiently quench the excitation within the dimer even if it is above the long-lived state. This finding helped us explain the dissipation mechanism and time scales in the artificial carotenoid–phthalocyanine dyads, and may be helpful in determining the mechanism(s) of energy dissipation during photosynthesis, known as the non-photochemical quenching (NPQ).

The obtained results and conclusions can be extended to larger systems since the excitonic dimer is the simplest system having all ingredients inherent in larger systems. It has to be emphasized that the photosynthetic molecular aggregates are often disordered assemblies of molecules and the exciton delocalization length is of the order of a few molecules. Thus, the excitonic properties of a dimer must be quite close to the realistic properties of photosynthetic excitons. Moreover, the heterodimers have been proposed as possible candidates for the quenching centres in the protective mechanism of the non-photochemical quenching in photosynthesis.

About the author. Vytautas Balevičius was born in 1984 in Vilnius, Lithuania. He received his Bachelor degree in Physics at Vilnius University in 2007. In 2009 he received his Master degree in Theoretical Physics and Astrophysics at Vilnius University. The current research interests include the dynamics of open quantum systems, physical processes in photosynthesis and non-linear optical spectroscopy.