

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

VYTAUTAS ABRAMAVIČIUS

ENERGIJOS IR KRŪVIO PERNAŠOS TEORIJA
ORGANINĖSE MOLEKULINĖSE SISTEMOSE

Daktaro disertacijos santrauka

Fiziniai mokslai, Fizika (02P)

Vilnius, 2017

Disertacija rengta 2013–2017 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas –

prof. Darius Abramavičius (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

Disertacija ginama viešame disertacijos gynimo tarybos posėdyje:

Pirmininkas –

prof. habil. dr. Gintautas Tamulaitis (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

Nariai:

prof. habil. dr. Vytautas Balevičius (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

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

prof. dr. Michael Thorwart (Hamburgo universitetas, Vokietija, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

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

Disertacija bus ginama viešame Fizikos mokslo krypties tarybos posėdyje 2017 m. lapkričio mėn. 9 d. 15 val., Nacionalinio fizinių ir technologijos mokslų centro A101 auditorijoje.

Adresas: Saulėtekio al. 3, LT 10257, Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2017 m. spalio mėn. 9 d.

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

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

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

VYTAUTAS ABRAMAVIČIUS

THEORY OF ENERGY AND CHARGE TRANSPORT
IN ORGANIC MOLECULAR SYSTEMS

Summary of doctoral dissertation

Physical sciences, Physics (02P)

Vilnius, 2017

Dissertation was prepared at Vilnius University in 2013–2017.

Scientific supervisor –

prof. dr. Darius Abramavičius (Vilnius University, Physical sciences, Physics – 02P)

Dissertation will be defended in a public meeting of the dissertation defence council:

Chairman –

prof. habil. dr. Gintautas Tamulaitis (Vilnius University, Physical sciences, Physics – 02P)

Members:

prof. habil. dr. Vytautas Balevičius (Vilnius University, Physical sciences, Physics – 02P)

prof. habil. dr. Kęstutis Pyragas (Center for Physical Sciences and Technology, Physical sciences, Physics – 02P)

prof. dr. Michael Thorwart (Hamburg University, Germany, Physical sciences, Physics – 02P)

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

The official defence of the dissertation will be held at 3 p.m. on 9th of November, 2017, in A101 auditorium at the National Center for Physical Sciences and Technology.

Adress: Saulėtekio ave. 3, LT 10257, Vilnius, Lithuania.

Summary of the dissertation was distributed on 9th of October, 2017.

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

Įvadas

Pernašos reiškiniai užima ypatingai svarbią vietą fizikoje. Didžiulėje fizikinių reiškinų įvairovėje galima rasti daugybę pavyzdžių, kaip energija (bangų sklidimas) arba medžiaga (rašalo lašelio išsisklaidymas vandenyje) yra pernešama iš vieno taško į kitą. Iš esmės bet kokios rūšies pernaša yra neatsiejama nuo judėjimo, taigi aprašant energijos ir medžiagos pernašą įvairiose sistemose visų pirma reikia kruopščiai ištyrinėti kolektyvinį daugelio sistemą sudarančių, galimai dar ir sąveikaujančių tarpusavyje dalelių judėjimą. Nepaisant to, kad nemažai įdomių ir svarbių pernašos reiškinų (difuzija dujose ir skysčiuose, elektromagnetinės energijos sklidimas) gali būti nagrinėjami pasitelkiant klasikinės fizikos metodus ir modelius, įsigalint kvantinei mechanikai buvo atrastas platus įvairių procesų spektras (krūvių judėjimas puslaidininkuose ir superlaidininkuose, fotoelektrinis efektas metaluose), kuriems aprašyti buvo reikalinga neklasikinė teorija. Kvantinis mechaninis aprašymas taip pat neišvengiamas tiriant krūvio ir energijos pernašos reiškinius organiniuose molekulinuose dariniuose.

Molekuliniai agregatai dažniausiai modeliuojami kaip atvirosios kvantinės sistemos, sudarytos iš nedidelio skaičiaus laisvės laipsnių, sąveikaujančių su aplinka. Aplinka savo ruožtu sudaryta iš neįeinančių į nagrinėjamą atvirąją sistemą bet kokios kilmės laisvės laipsnių, tokių kaip fononai, išorinio elektromagnetinio lauko modos ar molekuliniai elektroniniai ir virpesiniai lygmenys. Dėl didelio kiekio įvairios kilmės kvantinių lygmenų ir skirtingų sąveikų tarp jų, sužadavimo ir krūvio dinamika molekulinuose dariniuose atskleidžia visą virtinę procesų, vykstančių skirtingose laiko skalėse. Teorinis sistemos evoliucijos aprašymas skirtingose laiko skalėse paprastai atliekamas naudojant skirtingus metodus, gerai pritaikytus konkrečiam parametrų intervalui, todėl sunkiausia yra modeliuoti tokias sistemas, kurios pasižymi dinamika, patenkančia tarp dviejų gerai išreikštų režimų. Didelė dalis teorinių metodų tokiais atvejais arba duoda visai neteisingus rezultatus, arba skaičiavimo pajėgumai, reikalingi pasiekti tikslą yra pernelyg dideli ir dažniausiai neadekvatūs nagrinėjamam uždaviniui. Taigi teoriniai metodai privalo nuolat būti tobulinami, kad būtų galima išnaudoti tiek naujausius skaičiavimo technologijų pasieki-

mus, tiek paaiškinti naujausius eksperimentinius rezultatus.

Energijos ir krūvio pernašos tyrimai yra ypač svarbūs nagrinėjant vieną iš labiausiai intriguojančių reiškinių moksle - fotosintezės procesą augaluose ir bakterijose. Jei šis procesas, kuriuo pasinaudodami organizmai paverčia Saulės šviesos energiją chemine energija, galėtų būti patikimai atkurtas žmogaus sukurtoje technologijoje, toks pasiekimas galėtų radikaliai pakeisti būdą, kuriuo žmonija apsirūpina energija.¹⁻⁴ Vienas didelis dirbtinės fotosintezės pranašumas yra savybė tiesiogiai versti šviesos energiją chemine energija, pavyzdžiui, skaldant vandens molekules ir išskiriant vandenilį, kuris gali būti lengviau kaupiamas nei elektros energija. Be to, pašaliniai šio proceso produktai yra nekenksmingi aplinkai. Deja, dabartinės dabartinės gamybos technologijos neleidžia pasiekti pakankamai aukšto energinio efektyvumo,⁵⁻⁷ o ir organiniai junginiai, naudojami tokiuose įrenginiuose, bėgant laikui greitai degraduoja dėl agresyvaus išsiskiriančio deguonies poveikio.^{2,3} Taigi natūralių fotosintezinčių sistemų tyrimai yra būtini norint suprasti, kaip evoliucija išsprendė šias problemas ir daugybė Žemės organizmų pritaikė fotosintezę savo energijos gavybos reikmėms.

Kitoks būdas įdarbinti Saulės energiją yra pasinaudoti fotoelektriniu efektu neorganiniuose puslaidininkiuose. Šiuolaikiniai silicio pagrindu pagaminti Saulės elementai jau yra plačiai naudojami ir komerciškai atsiperkantys,⁸⁻¹¹ tačiau jie vis dar yra gana brangūs, o dėl konstrukcijos nelankstumas apriboja jų pritaikymo galimybes. Alternatyva neorganiniams Saulės elementams gali būti prietaisai pagaminti organinių medžiagų pagrindu. Tokie elementai tik neseniai pasiekė tokį energinį efektyvumą, kuris leidžia jiems varžytis, bet vis dėlto yra mažesnis negu silicio pagrindo Saulės elementų. Tačiau organinių molekulinų medžiagų gamybos technologija yra daug pigesnė, be to, dėl savo lankstumo šviesą sugeriančiai organiniais sluoksniais gali būti padengiami įvairios formos paviršiai ir integruojami į daugybę kasdienio naudojimo prietaisų. Norint padidinti organinių Saulės elementų efektyvumą ir tarnavimo trukmę, būtina gerai suprasti fundamentinius energijos ir krūvio pernašos procesus, vykstančius šiuose įrenginiuose, pradedant šviesos sugertimi ir baigiant krūvio ekstrakcija. Ypač svarbus etapas šviesos energijos virsme elektros energija yra pradinio molekulinio sužadavimo disociacija ir tolesnis krūvių atskyrimas.

Pagrindinis disertacijos tikslas ir uždaviniai

Pagrindinis šios disertacijos tikslas yra išvystyti teorinį metodą, skirtą aprašyti atvirąsias kvantines sistemas įvairiose laiko skalė-

se ir parametrų režiuose, bei pritaikyti šį metodą tiriant energijos pernašą fotosintetiniame FMO (Fenna-Matthews-Olson) komplekse ir krūvio atskyrimo procesą organiniuose Saulės elementuose. Šiam tikslui pasiekti buvo iškelti tokie uždaviniai:

- Išvesti apibendrintą, formaliai tikslią stochastinę Šriodingerio lygtį ir jai ekvivalenčią hierarchinę stochastinę Šriodingerio lygtį skaičiavimams su bet kokio stiprio tiesine sistemos - aplinkos sąveika.
- Gauti stochastinės Šriodingerio lygties aproksimaciją esant silpnai sistemos - aplinkos sąveikai ir palyginti šią lygties formą su kitais atvirųjų kvantinių sistemų propagavimo metodais atliekant skaičiavimus mažoje modelinėje sistemoje.
- Pritaikyti stochastinę Šriodingerio lygtį energijos pernašos fotosintetiniame FMO komplekse skaičiavimams.
- Naudojantis stochastine Šriodingerio lygtimi sumodeliuoti pradinę krūvių atskyrimo dinamiką tūrinės heterosandūros organiniuose Saulės elementuose pikosekundinėje laiko skalėje ir lyginant gautus rezultatus su eksperimentiniais duomenimis išskirti perėjimo iš koherentinio krūvių judėjimo į nekoherentinį etapus.

Darbo naujumas ir aktualumas

Gebėjimas tiksliai apskaičiuoti atvirosios kvantinės sistemos dinamiką yra pagrindas, be kurio dažniausiai negali apsieiti joks konkretaus pernašos uždavinio nagrinėjimas. Daugelis metodų, aprašančių atvirųjų kvantinių sistemų evoliuciją, vienokiu ar kitokiu būdu aproksimuoja arba aplinkos dinamiką (klasikinės mechanikos aprašymas, Markovinės fliktuacijos), sistemos - aplinkos sąveikos modelį, sąveikas tarp sistemos dalių, arba derina visus šiuos supaprastinimus. Tai daroma norint efektyviai charakterizuoti sistemos dinamiką kokiame nors konkrečiame parametrų intervale. Dėl šių apribojimų bendruoju atveju yra labai sudėtinga spręsti uždavinius, esančius dviejų ar daugiau sistemos dinamikos režimų sandūroje, pavyzdžiui, tiriant elektrono koherentinio judėjimo perėjimą į nekoherentinį organiniame Saulės elemente. Šioje disertacijoje buvo išvesta bendro pavidalo stochastinė Šriodingerio lygtis taikant integralų per trajektorijas formalizmą ir gauta jos aproksimacija esant silpnai sistemos - aplinkos sąveikai. Taip pat pademonstruotas šios supaprastintos lygties geras veikimas aprašant sukinio - bozoninės modelinės sistemos, sąveikaujančios su iš harmoninių osciliatorių sudaryta aplinka, dinamiką. Kadangi bendriausio pavidalo stochastinę Šriodingerio lygtį išspręsti

tiesiogiai yra labai sudėtinga, buvo išvesta pastarajai ekvivalentiška hierarchinė stochastinė Šriodingerio lygtis, leidžianti lengviau atlikti sistemos evoliucijos skaičiavimus bet kokių pasirinktu tikslumu. Lyginant su tankio operatoriaus skaičiavimu paremtais metodais stochastinė Šriodingerio lygtis turi didelį pranašumą: viena stochastinė lygties realizacija gali būti interpretuota kaip realiame eksperimente gauta dalelės arba sužadavimo fliuktuacinė trajektorija. Taigi disertacijoje pasiūlyta procedūra, kaip šią stochastinės Šriodingerio lygties savybę išnaudoti skaičiuojant bet kokių sistemos stebimų dydžių tikimybinius pasiskirstymus. Remiantis energijos sužadavimo pernašos laiko pasiskirstymais, gautais modeliuojant fotosintetinančio FMO komplekso dinamiką, nustatoma, kad aukšto dažnio aplinkos modos neturi didelės įtakos sužadavimo pernašos proceso eigai.

Stochastinės Šriodingerio lygties universalumas toliau demonstruojamas modeliuojant krūvio atskyrimo evoliuciją organiniuose Saulės elementuose. Šiuose įrenginiuose sugerti fotonai dažniausiai sukuria neutralius molekulinis sužadimus, kurie heterosandūroje tarp elektronų donorinės (polimerai arba mažos molekulės) ir akceptorinės (fulerenai) medžiagos disocijuoja į elektronų - skylių poras. Elektronų - skylių poros atsiskiria į laisvus krūvininkus femtosekundinėje laiko skalėje, o šio proceso efektyvumas yra artimas 100% nepaisant stiprios kuloninės traukos tarp krūvių. Šiuo metu nėra galutinai sutariama, koks mechanizmas organinėse heterosandūrose nulemia tokį efektyvų krūvių atskyrimo procesą. Nors yra pasiūlyti keli, dažnai prieštaraujantys vienas kitam modeliai, nė vienas iš jų negali nuosekliai aprašyti krūvių dinamikos nuo labai trumpų iki ilgų laiko skalių. Tokios teorinės spragos užpildymui disertacijoje panaudota stochastinė Šriodingerio lygtis ja modeliuojant krūvių atskyrimo procesą persiklojančiose laiko skalėse nuo femtosekundžių iki pikosekundžių. Gauti rezultatai atskleidžia elektrono delokalizacijos ir koherentinio judėjimo svarbą efektyviam krūvių atskyrimui, taip pat pademonstruoja sudėtingą elektrono lokalizacijos/delokalizacijos ir aplinkos sukeltos relaksacijos procesų sąveiką.

Tolesnis krūvių atskyrimo dinamikos nagrinėjimas vykdomas dešimčių ir šimtų pikosekundžių laiko skalėje. Šiame etape krūviai dar nėra galutinai atsiskyre ir viena pagrindinių užduočių yra išsiaiškinti difuzijos ir dreifo svarbą traukiant krūvius vieną nuo kito. Kadangi po kelių pikosekundžių nuo pradinio sužadavimo disociacijos kvantiniai efektai nuslopsta, todėl krūvių dinamika organiniame Saulės elemente gali būti gerai aprašyta nekoherentiniu šuoliavimu tarp skirtingų molekulių, kuris skaitmeniškai lengvai realizuojamas pasinaudojant Monte-Carlo modeliavimu. Lyginant teorinius skaičiavimus su eksperimentiniais rezultatais atskleidžiama, kad dreifo įtaka tampa pastebima

tik sub-nanosekundinėje laiko skalėje ir esant stipriam išoriniam elektriniam laukui, o difuzija yra pagrindinė krūvių atskyrimo priežastis jau pradedant dešimčių pikosekundžių laiko skale. Taip pat pademonstruojama stipri elektrono - skylės poros judėjimo priklausomybė nuo organinių medžiagų morfologijos Saulės elemente nagrinėjant krūvių judrių ir elektrono - skylės atskyrimo atstumo priklausomybes nuo donorinių ir akceptorinių sričių (domenų) dydžių ir formos. Parodoma, kad didesni domenai padeda krūviams atsiskirti didesniu atstumu sub- ir nanosekundinėje laiko skalėje.

Ginamieji teiginiai

1. Išvesta stochastinė Šriodingerio lygtis yra universalus įrankis, leidžiantis modeliuoti atvirųjų kvantinių sistemų dinamiką plačiame parametru intervalė. Jos hierarchinė forma gali būti naudojama suskaičiuoti sistemos dinamiką bet koku pasirinktu tikslumu, artėjančio prie modelio rėmuose formaliai tikslaus rezultato.
2. Sužadinimo pernašos laiko pasiskirstymai, suskaičiuoti su stochastine Šriodingerio lygtimi, atskleidžia, kad sužadinimo pernašos keliai FMO komplekse nėra jautrūs aukšto dažnio aplinkos modų poveikiui.
3. Krūvio atskyrimas tūrinės heterosandūros organiniuose Saulės elementuose vyksta trimis etapais: koherentinė energijos sužadinimo disociacijos fazė, pereinamoji, iš dalies delokalizuočių krūvių judėjimo fazė ir atsiskyrusių krūvių nekoherentinio šuoliavimo tarp molekulių fazė. Pradinis koherentinis elektrono banginės funkcijos išplitimas ženkliai padeda krūviams atsiskirti.
4. Difuzija yra pagrindinė krūvių atsiskyrimo priežastis ilguose laikuose. Saulės elemento morfologija daro didelę įtaką krūvių poros judėjimui: mažesni donorinių ir akceptorinių domenų matmenys apriboja krūvių atsiskyrimo atstumą.

Darbo aprobacija

Ši disertacija yra paremta rezultatais, pristatytais penkiose mokslinėse publikacijose, paskelbtose referuojamuose ir Mokslinės informacijos instituto duomenų bazėje „ISI Web of Science“ citavimo indeksą turinčiuose žurnaluose. Dar viena publikacija šiuo metu yra išsiųsta į *Physical Review A* žurnalą ir recenzuojama. Disertacijos autorius taip pat yra vienos publikacijos, kurios

medžiaga nenaudojama šioje disertacijoje, bendraautoris. Rezultatai pristatyti keturiose tarptautinėse ir nacionalinėse mokslinėse konferencijose. Publikacijų ir konferencijų sąrašas yra pateiktas šios Santraukos gale.

Disertacijos santrauka

Disertacijos sandara

Disertaciją sudaro įvadas, keturi skyriai su pateikiamais rezultatais, du priedai ir literatūros sąrašas. Įvadiniame (nenumeruotame) skyriuje yra pristatoma nagrinėjama mokslinė problema, iškeliami darbo tikslas ir uždaviniai, pateikiami ginamieji teiginiai, aptariamas darbo naujumas ir aktualumas. Pirmajame skyriuje trumpai pristatoma bendra atvirųjų kvantinių sistemų teorija ir dažniausiai naudojami metodai aprašyti jų dinamikai. Antrajame skyriuje naudojantis integralų per trajektorijas formalizmu išvedama stochastinė Šriodingerio lygtis ir jos hierarchinė forma bozoninei sistemai tiesiškai sąveikaujančiai su aplinka. Trečiajame skyriuje stochastinė Šriodingerio lygtis pritaikoma energijos pernašai fotosintetiniame FMO komplekse modeliuoti. Ketvirtajame skyriuje stochastinė Šriodingerio lygtis bei Monte-Carlo modeliavimas panaudojami nagrinėjant krūvių atskyrimo procesą organiniuose Saulės elementuose. Pirmajame priede yra aprašomos harmoninio osciliatoriaus koherentinės būsenos. Antrajame priede trumpai pristatomas integralų per trajektorijas formalizmas. Naudotos literatūros sąrašas yra pateikiamas disertacijos pabaigoje.

Atvirųjų kvantinių sistemų dinamika

Pirmasis disertacijos skyrius yra skirtas pristatyti atvirosios kvantinės sistemos modelį ir trumpai aprašyti šio modelio dinamiką leidžiančius skaičiuoti teorinius metodus.

Kvantinėje mechanikoje banginė funkcija yra bendriausias būdas aprašyti sistemos, sudarytos iš bet kokio skaičiaus dalelių ir/ar laukų, būseną. Visos sistemos struktūra yra užkoduota sistemos hamiltoniane, o laikinė evoliucija yra nusakoma Šriodingerio lygtimi. Tačiau daugeliu atveju sistemą sudarančių dalių skaičius yra labai didelis, o daugumos iš šių laisvės laipsnių tiksli dinamika dažniausiai nėra svarbi konkrečiame uždavinyje ir jie vaidina aplinkos vaidmenį. Formalizuojant šį vaizdinį, globalios sistemos hamiltonianą \hat{H}

galima išskaidyti į nagrinėjamos sistemos dalį \widehat{H}_S , aplinkos dalį \widehat{H}_B ir dėmenį, nusakantį sąveiką tarp sistemos ir aplinkos, \widehat{H}_I . Taigi Šriodingerio lygtis nusakanti bendros sistemos dinamiką yra

$$\frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle = -i\left(\widehat{H}_S + \widehat{H}_B + \widehat{H}_I\right)|\Psi(t)\rangle. \quad (1)$$

Norint gauti informacijos apie norimą globalios sistemos dalį būtų galima tiesiog išrinkti iš banginio vektoriaus $|\Psi(t)\rangle$ reikalingus komponentus. Tačiau dažniausiai nagrinėjama sistema yra mikroskopinė, turinti nedaug laisvės laipsnių, o aplinka yra makroskopinė, turinti praktiškai begalinį skaičių laisvės laipsnių, todėl tiesioginis Šriodingerio lygties sprendimas nėra įmanomas.

Viena potenciali išeitis iš tokios situacijos yra rasti banginių vektorių $|\psi(t)\rangle$, aprašantį tik dominančią globalios sistemos dalį. Tačiau galima parodyti,^{12,13} kad tai įmanoma padaryti tik tokiu atveju, kai bendras sistemos banginis vektorius $|\Psi(t)\rangle = |\psi(t)\rangle \otimes |\chi(t)\rangle$ yra tenzorinė nagrinėjamos sistemos ir aplinkos grynųjų būsenų sandauga. Šis reikalavimas reiškia, kad esant sąveikai tarp globalios sistemos dalių, visi laisvės laipsniai tampa supinti ir nebėra įmanoma priskirti banginio vektoriaus atskirai sistemos daliai.

Bendruoju atveju vienos sistemos dalies evoliuciją galima aprašyti redukuotuoju tankio operatoriumi $\widehat{\rho}_{\text{red}}(t)$. Jis gaunamas iš pilnojo globalios sistemos tankio operatoriaus $\widehat{W}(t) = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|$ atlikus integravimą per aplinkos laisvės laipsnius pasinaudojant dalinio pėdsako operacija:

$$\widehat{\rho}_{\text{red}}(t) = \text{Tr}_B \left[\widehat{W}(t) \right]. \quad (2)$$

Taigi redukuotasis sistemos tankio operatorius nusako nagrinėjamos sistemos dalies dalies dinamiką, suvidurkintą likusių aplinkos laisvės laipsnių atžvilgiu.

Vieni populiariausių metodų apskaičiuoti $\widehat{\rho}_{\text{red}}(t)$ evoliuciją yra Redfildo^{13–15} (*Redfield*) ir modifikuota Redfildo^{13,15,16} lygtys. Redfildo lygtis išvedama traktuojant sistemos - aplinkos sąveiką kaip redukuotos sistemos dinamikos trikdį, taigi ji gerai veikia, kai sistema su aplinkos sąveikauja silpnai palyginti su sąveikos tarp nagrinėjamos sistemos laisvės laipsnių stipriais.^{17–19}

Norint įskaityti sistemos - aplinkos sąveiką visiškai tiksliai perturbacinių metodų nebegalima naudoti. Šiam tikslui pasiekti gali pasitarnauti hierarchinių judėjimo lygčių (HEOM)^{20,21} arba kvazi-adiabatinis integralų per trajektorijas (QUAPI) metodai.²²

Stochastinė Šriodingerio lygtis energijos ir krūvio pernašos modeliavimui

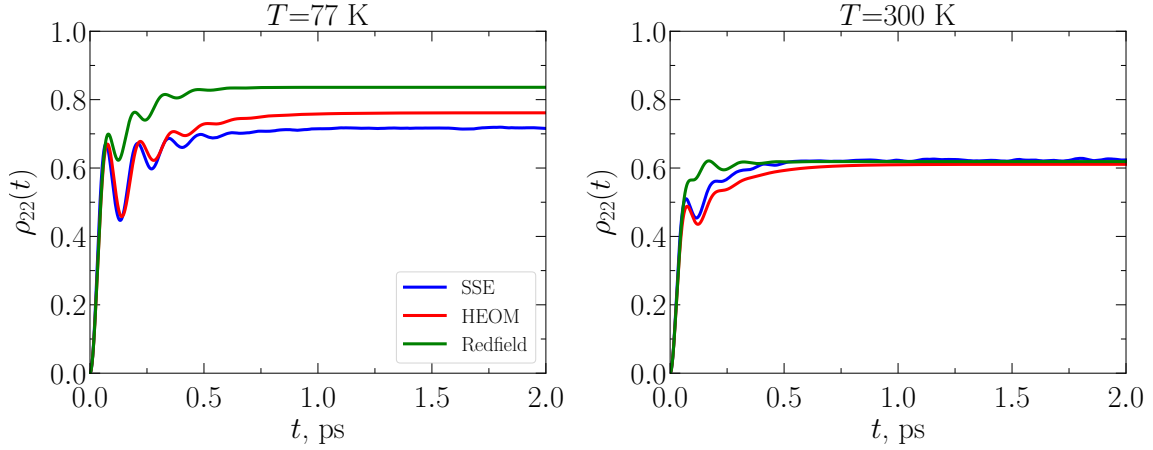
Antrajame disertacijos skyriuje yra išvedama stochastinė Šriodingerio lygtis ir pademonstruojamas jos pritaikymas paprastai modelinei sistemai.

Šiame skyriuje nagrinėjama bozoninė sistema, aprašoma hamiltonianu \widehat{H}_S , sąveikaujanti su aplinka \widehat{H}_B , kuri sudaryta iš begalinio skaičiaus harmoninių osciliatorių. Pasinaudojant integralų per trajektorijas teorija ir koherentinių būsenų baze iš pradžių yra sukonstruojama redukuota tokios sistemos tankio matrica. Jos išraiškoje aplinkos osciliatorių laisvės laipsniai matematiškai ekvivalentūs daugiamačiam gausiniam skirstiniui, taigi gali būti analitiškai suintegruoti. Gauta lygtis, visiškai tiksliai nusako redukuotos sistemos evoliuciją, kurios viena dedamoji yra koherentinė sistemos dinamika, o kita, relaksacinė dedamoji, yra kylanti iš Feinmano-Vernono (*Feynman-Vernon*) įtakos funkcionalo,²³ įskaitančio aplinkos poveikį sistemai. Toliau parodoma, kad redukuotą tankio matricą galima užrašyti kaip dviejų propagatorių (propagujančių sistemos būseną į priekį ir atgal laike) sandaugą, kuri vidurkinama su gausiniu svoriniu koeficientu. Išdiferencijavus tokį propagatorių pagal laiką yra gaunama lygtis, kuri interpretuojama kaip stochastinė Šriodingerio lygtis sistemos banginiam vektoriui $|\psi(\boldsymbol{\beta}_f^*, \boldsymbol{\beta}_i; t)\rangle$ ir užrašoma

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} |\psi(\boldsymbol{\beta}_f^*, \boldsymbol{\beta}_i; t)\rangle = & -i \left(\widehat{H}_S + \kappa \sum_n c_n(t) \widehat{a}_n^\dagger \widehat{a}_n - i\kappa^2 \sum_{nm} \widehat{a}_n^\dagger \widehat{a}_n \right. \\ & \left. \times \int_0^t d\tau \mathcal{C}_{nm}^{(0)}(t-\tau) \frac{\delta}{\delta c_m(\tau)} \right) |\psi(\boldsymbol{\beta}_f^*, \boldsymbol{\beta}_i; t)\rangle. \end{aligned} \quad (3)$$

Čia $\widehat{a}_n^\dagger/\widehat{a}_n$ yra sistemos bozoniniai sukūrimo/sunaikinimo operatoriai, $\boldsymbol{\beta}_f^*, \boldsymbol{\beta}_i$ yra atsitiktiniai kompleksiniai gausiniai kintamieji, $c_n(t)$ - nuo jų priklausanti stochastinė funkcija, $\mathcal{C}_{nm}^{(0)}(t-\tau)$ - aplinkos fliktuacijų koreliacinė funkcija nulinėje temperatūroje. Sistemos stochastinis banginis vektorius yra interpretuojamas, kaip redukuotos sistemos banginis vektorius esant konkrečiai aplinkos konfigūracijai, įgytą, pavyzdžiui, atlikus aplinkos laisvės laipsnių kvantinį matavimą. Toks interpretavimas neprieštarauja kvantinės mechanikos postulatams ir leidžia traktuoti vieną sistemos stochastinę trajektoriją esant viena iš daugelio realizacijų, kurias gali įgyti sistema aplinkai chaotiškai pereinant per skirtingas būsenas.

Lygtis (3) modelio ribose visiškai tiksliai aprašo redukuotos sistemos evo-



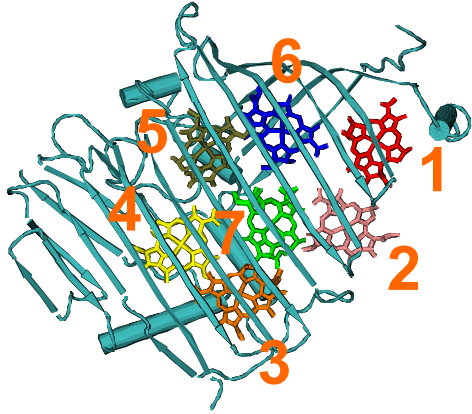
1 pav. Antros sistemos būsenos užpildos $\rho_{22}(t)$ dinamika, suskaičiuota su stochastinės Šriodingerio lygties (mėlyna kreivė), hierarchinių judėjimo lygčių (raudona kreivė) ir Redfildo (žalia kreivė) metodais esant skirtingoms aplinkos temperatūroms.

liuciją, tačiau ją tiesiogiai išspręsti yra labai sudėtinga dėl funkcinės išvestinės paskutiniame naryje. Galima parodyti, kad esant silpnai sistemos - aplinkos sąveikai stochastinė Šriodingerio lygtis užrašoma tokia forma:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} |\psi(\boldsymbol{\beta}_f^*, \boldsymbol{\beta}_i; t)\rangle = & -i \left(\hat{H}_S + \kappa \sum_n c_n(t) \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_n - i\kappa^2 \sum_{nm} \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_n \int_0^t d\tau \mathcal{C}_{nm}^{(0)}(\tau) \right. \\ & \left. \times e^{-i\hat{H}_S\tau} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_m e^{i\hat{H}_S\tau} \right) |\psi(\boldsymbol{\beta}_f^*, \boldsymbol{\beta}_i; t)\rangle. \end{aligned} \quad (4)$$

Alternatyvus metodas gauti praktiškai išsprendžiamą stochastinę Šriodingerio lygtį (3) yra įvesti trečiajame lygties naryje naują stochastinę funkciją, kurią išdiferencijavus pagal laiką gaunama lygtis, savo forma identiška pradiinei lygčiai, aprašančiai banginių vektorių $|\psi(\boldsymbol{\beta}_f^*, \boldsymbol{\beta}_i; t)\rangle$. Tokiu būdu gaunama dviejų sukabintų lygčių sistema dviems stochastinėms funkcijoms. Antroje šios sistemos lygtyje pakeitus jos trečiąjį narį kita nauja stochastine funkcija galima gauti tolesnę sistemos lygtį. Tęsiant šį procesą išvedama sukabintų lygčių hierarchija, ekvivalenti pradiinei stochastinei Šriodingerio lygčiai. Praktiškai sprendžiant tokią hierarchiją, ji nutraukiama atitinkamoje vietoje ir taip norimu tikslumu yra aproksimuojama lygtis (3).

Stochastinės Šriodingerio lygties (4) veikimas yra pademonstruojamas skaičiuojant dviejų būsenų modelinės sistemos dinamiką. Sistemai parinkti hamiltoniano matricinių elementų dydžiai yra $\hat{H}_{S,11} = 100 \text{ cm}^{-1}$, $\hat{H}_{S,22} = 0 \text{ cm}^{-1}$, $\hat{H}_{S,12} = \hat{H}_{S,21} = 100 \text{ cm}^{-1}$, aplinka aprašoma Debajaus¹³ spektriniu tankiu



2 pav. Bakteriochlorofilo molekulių išsidėstymas viename FMO komplekso monomere.

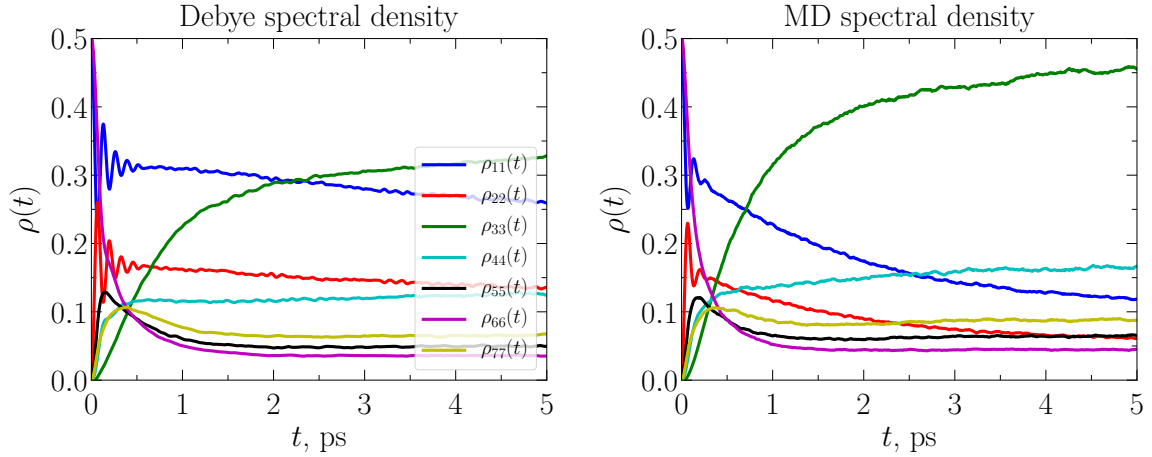
su parametrais $\lambda = 100 \text{ cm}^{-1}$ ir $\omega_D = 100 \text{ fs}^{-1}$, o užpildos yra pavaizduotos 1 pav. Šiame paveiksle antros sistemos būsenos užpildos evoliucija yra gauta naudojantis trimis metodais: stochastine Šriodingerio lygtimi, hierarchinėmis judėjimo lygtimis ir Redfildo lygtimi. Galima matyti, kad rezultatas, apskaičiuotas su stochastine Šriodingerio lygtimi gerai sutampa su formaliai tikslaus hierarchinių judėjimo lygčių metodo kreivėmis esant abejoms aplinkos temperatūroms, o su Redfildo lygtimi gaunamas prastesnis sutapimas, ypač esant žemesnei temperatūrai.

Energijos pernaša fotosintetiniame FMO komplekse

Šiame skyriuje stochastinė Šriodingerio lygtis yra pritaikoma energijos pernašos fotosintetiniame FMO komplekse nagrinėjimui pritaikant du skirtingus aplinkos spektrinio tankio modelius.

FMO kompleksas, randamas žaliosiose sierabakterėse, yra pirmasis pigmentas, kurio struktūra buvo nustatyta pasinaudojant Rentgeno spindulių kristalografija, taigi jis yra vienas iš geriausiai ištirtų fotosintetinių agregatų.²⁴⁻²⁷ FMO kompleksas yra trimeras, sudarytas iš trijų identiškų monomerų, turinčių 8 bakteriochlorofilo (BChl) molekules, ir palaikomas standaus baltyminio karkaso. Žaliosiose sierabakterėse FMO agregatas vaidina molekulinio laidininko vaidmenį, atsakingo už energijos sužadavimo pernašą iš šviesą sugeriančių chlorosomų į I tipo reakcijos centrus, esančius membranoje.^{24, 25, 27} FMO monomero schema yra pavaizduota 2 pav. Energijos pernašos dinamikai modeliuoti yra naudojama stochastinė Šriodingerio lygtis (4).

FMO kompleksas modeliuojamas kaip 7 būsenų (mazgų) sistema (aštuntas mazgas neįskaitomas dėl silpnos sąveikos su likusiais), o jos hamiltoniano matricinių elementų vertės yra paimtos iš literatūros.²⁷ Pradiniu laiko momentu energijos sužadimas lokalizuojamas mazguose, atitinkančiuose BChl

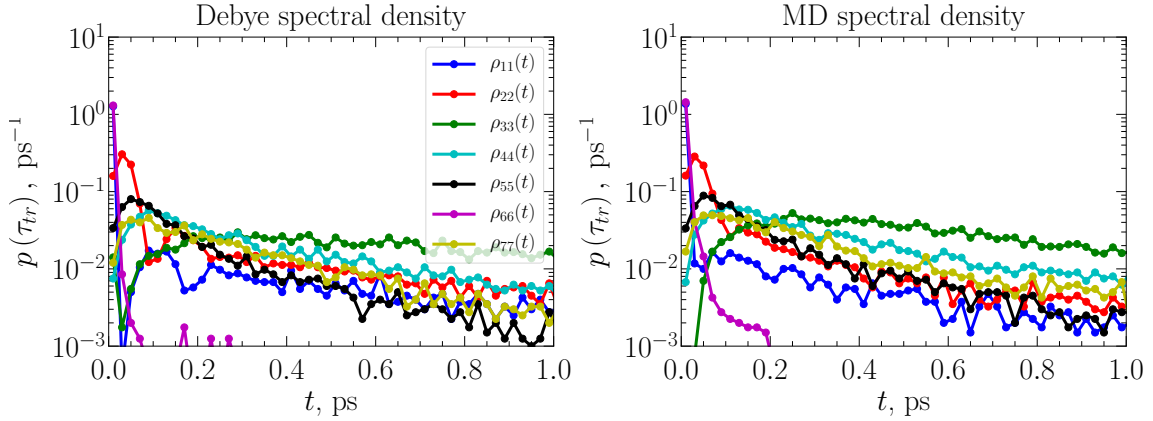


3 pav. FMO sistemos užpildų dinamika mazginėje bazėje. Debajaus spektrinio tankio parametrai yra $\lambda = 35 \text{ cm}^{-1}$ ir $\omega_D = 100 \text{ fs}^{-1}$.

molekules, esančias arčiausiai šviesą sugeriančios antenos. Sistemos aplinka yra aprašoma dviem skirtingais būdais - teoriniu Debajaus modeliū¹³ ir modeliū, gautu iš molekulinės dinamikos (MD) skaičiavimų.²⁸ Kadangi Debajaus spektrinis tankis neturi stiprių aukšto dažnio modų, jis naudojamas kaip atskaitos taškas tiriant tokių modų įtaką sistemos dinamikai.

Energijos sužadavimo evoliucija FMO komplekse iš pradžių nagrinėjama skaičiuojant sistemos užpildas, kurios pateiktos 3 pav. abiejų aplinkos spektrinių tankių atveju. Iš šių rezultatų matoma, kad su abiem spektriniais tankiais trečiojo mazgo užpilda, atitinkanti žemiausią sistemos energijos būseną, artėjant prie pusiausvyros tampa didžiausia, kas atitinka ankstesnius skaičiavimus.²⁹ Kitų mazgų užpildos pagal energijas yra išsidėsčiusios tvarka, atitinkančia termodinaminę pusiausvyrą. Koherentinė sistemos evoliucijos fazė atpažįstama iš užpildų osciliacijų, trunkančių kelis šimtus femtosekundžių. Skaičiavimai su abiem spektrinio tankio modeliais duoda kokybiškai labai panašų rezultatą, tik molekulinės dinamikos spektrinio tankio atveju sistemos relaksacija įvyksta šiek tiek greičiau.

Vienas iš didžiausių stochastinės Šriodingerio lygties privalumų modeliujant bet kokios sistemos dinamiką yra galimybė apskaičiuoti bet kokio sistemos stebimo statistinį pasiskirstymą. Šiame skyriuje pateikiami sužadavimo energijos pernašos laiko FMO komplekse skirstiniai, gauti matuojant laiką, per kurį sužadimas iš pradinės būsenos pasiekia būseną, atitinkančią lokalizaciją agregato 3-iajame, mažiausios energijos, mazge, esantį arčiausiai reakcijos centro, arba bet bet kuriame kitame mazge. Pernašos laikas, apskaičiuotas iš kiekvienos stochastinės Šriodingerio lygties realizacijos, yra atsitiktinis dydis, taigi surinkus pakankamą statistiką yra gaunami skirstiniai pavaizduoti 4 pav.



4 pav. Energijos sužadavimo pernašos laiko pasiskirstymai, apskaičiuoti visiems sistemos mazgams. Debajaus spektrinio tankio parametrai yra $\lambda = 35 \text{ cm}^{-1}$ ir $\omega_D = 100 \text{ fs}^{-1}$.

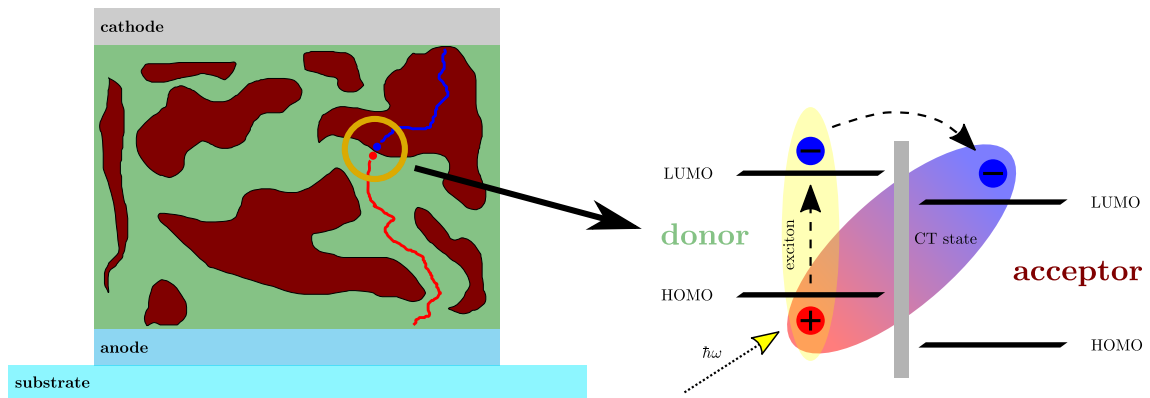
Rezultatai iš skaičiavimų su skirtingais aplinkos spektriniais tankiais skiriasi nežymiai, o visi pasiskirstymai yra neeksponentiniai. Iš skirstinių maksimumų padėčių galima atkurti tikėtiniausius energijos sužadavimo pernašos kanalus, kurie abiem aplinkos spektrinio tankio atvejais yra vienodi. Sužadinimas keičiasi per FMO kompleksą tokia tvarka: 2-as, 5-tas, 7-tas, 4-tas mazgai, o ilgiausiai trunka, kol sužadinimas pasiekia 3-įjį mazgą.

Iš FMO sistemos užpildų ir sužadavimo pernašos pasiskirstymų, suskaičiuotų su skirtingais aplinkos spektriniais tankiais, matoma, kad nors su MD spektriniu tankiu sistemos dinamika yra šiek tiek greitesnė, energijos sužadavimo pernašos kanalas nėra labai jautrus spektrinio tankio pasirinkimui. Abiejų naudotų spektrinių tankių žemo dažnio modos ir labai panašaus intensyvumo, taigi pokyčiai sistemos dinamikoje galėjo atsirasti tik dėl aukšto dažnio komponentų, bet kadangi ryškaus skirtumo nebuvo pastebėta, galima padaryti išvadą, kad aukšto dažnio modos modelio ribose neturi reikšmingos įtakos energijos pernašos procesui.

Krūvio pernaša tūrinės heterosandūros organiniuose Saulės elementuose

Šiame skyriuje įvairiose laiko skalėse yra nagrinėjamas krūvio pernašos procesas tūrinės heterosandūros organiniuose Saulės elementuose pasinaudojant stochastine Šriodingerio lygtimi ir Monte-Carlo modeliavimu.

Vienas iš technologinių pasiekimų ženkliai padidinusių organinių Saulės elementų efektyvumą yra tūrinės heterosandūros struktūra,^{30,31} sudaryta iš plosname sluoksnyje sumaišyto konjuguoto polimero ir fullereno medžiagos. Schematiškai tokia struktūra yra pavaizduota 5 pav. Vykstant šviesos sugerčiai



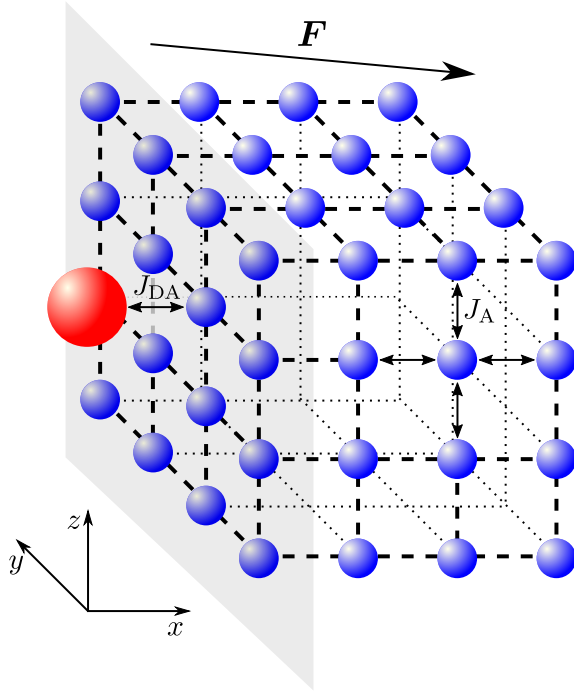
5 pav. Tūrinės heterosandūros schematinis atvaizdavimas. Aktyvusis, šviesą sugeriantis sluoksnis, sudarytas iš donorinės (šviesiai žalia) ir akceptorinės (tamsiai raudona) medžiagos yra suspaustas tarp šviesai pralaidaus anodo ir metalinio katodo. Krentantis fotonas sužadina donoro molekulę sukurdamas molekulinį eksitoną, tada sužadintas elektronas pernešamas ant akceptoriaus molekulės dėl LUMO energijų skirtumo.

polimerinėje aktyviojo sluoksnio dalyje yra sukuriama eksitonai, kurie vėliau virsta surištomis elektrono - skylės poromis polimero - fullereno sąlyčio riboje. Tokios krūvių būsenos dar vadinamos krūvio pernašos būsenomis. Veikiančiame Saulės elemente tokios surištos krūvių būsenos turi disocijuoti ir atsiskirti į laisvus krūvius, kurie ištraukiami kaip fotosrovė.

Pradinio krūvių atsiskyrimo etapo mechanizmas nėra galutinai aiškus - yra pasiūlyta keletas teorijų postuluojančių tam tikrą krūvių delokalizaciją polimero - fullereno fazių riboje³²⁻³⁵ arba naudojančių hibridinį krūvių dinamikos aprašymą ilguose ir trumpuose laikuose.³⁶ Kadangi nėra viena iš šių teorijų negali nuosekliai ir pilnai paaiškinti krūvių atsiskyrimo proceso ypatybių, pirmoje šio skyriaus dalyje pasinaudojama stochastine Šriodingerio lygtimi ir sumodeliuojama krūvių poros evoliucija donoro - akceptoriaus sąlyčio riboje organiniame Saulės elemente.

6 pav. yra pavaizduotas schematinis donoro - akceptoriaus ribos modelis. Šiame modelyje skylė nejuda ir yra lokalizuota ant vienintelio donorinio mazgo dėl eksperimentiškai nustatyto daug mažesnio skylių judrio lyginant su elektronų judriu.^{35,37,38} Taigi stochastine Šriodingerio lygtimi yra aprašomas elektrono judėjimas kubinėje akceptorinių mazgų gardelėje, kur skylės įtaka pasireiškia jos kuriamu kuloniniu lauku. Pradiniu laiko momentu elektronas taip pat yra lokalizuotas ant donorinio mazgo taip modeliuojant krūvio pernašos būseną.

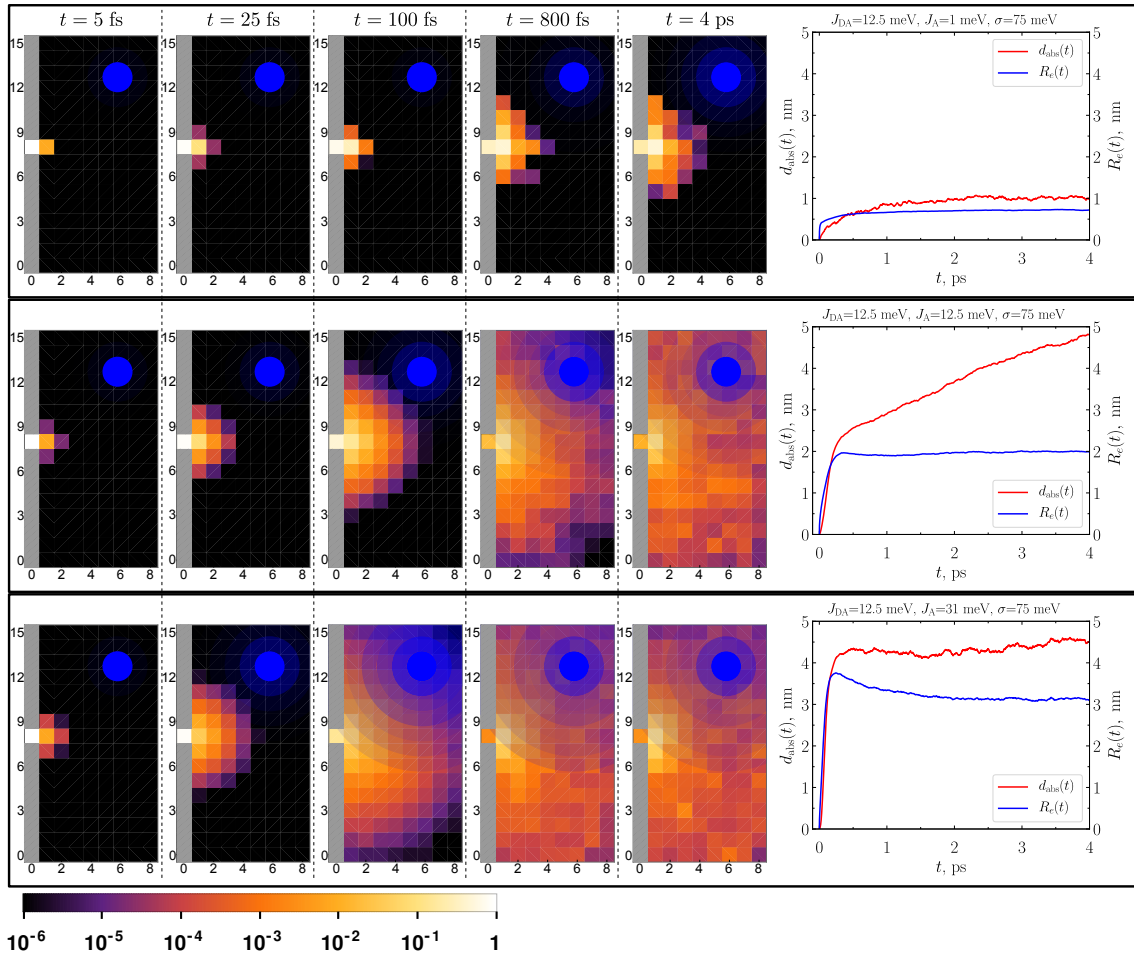
Siekiant išanalizuoti, kaip vyksta krūvių atsiskyrimo procesas kelių femtosekundžių - pikosekundžių laiko skalėje, apskaičiuojamos sistemos mazgų užpildos ir absoliutus atstumas tarp krūvių kiekvienu laiko momentu. Atitin-



6 pav. Donoro - akceptoriaus ribos modelio schema. Raudonas rutuliukas vaizduoja donorinį mazgą, mėlyni rutuliukai vaizduoja akceptorinius mazgus, F vaizduoja bet kokia kryptimi orientuotą išorinį elektrinį lauką, J_{DA} ir J_A nusako sąveikos energijas atitinkamai tarp donoro ir artimiausio akceptoriaus mazgo ir dviejų gretimų akceptoriaus mazgų.

kami grafikai yra pavaizduoti 7 pav. Iš šių rezultatų matyti, kad esant silpnai sąveikai tarp gretimų akceptorinių mazgų elektrono banginė funkcija išplinta nedaug - jo judėjimas yra iš esmės nekoherentiškas šuoliavimas tarp mazgų. Kai J_A yra didelis (paskutinė 7 pav. eilė) elektronas labai greitai delokalizuoja ir jo judėjimo pobūdis yra banginis. Eksperimentinius rezultatus³⁹ geriausiai atitinka atvejis, kai $J_A = 12.5$ meV. Esant tokiems sistemos parametrams elektrono judėjimas vyksta trimis etapais: pradžioje koherentiškai, vėliau dėl kuloninio skylės lauko ir aplinkos sukeltos relaksacijos poveikio lokalizuojasi ant kelių mazgų ir toliau juda nekoherentiškai kaip dalelė. Tokį vaizdinį susidaryti leidžia elektrono koherentiškumo spindulio laikinė priklausomybė, 7 pav. pavaizduota mėlyna kreivė. Galima matyti, kad kai $J_A = 12.5$ meV delokalizacijos spindulys, nusakantis elektrono banginės funkcijos išplitimą, iš pradžių greitai auga, o vėliau įsisotina, o absoliutus atstumas tarp krūvių pradeda didėti tiesiškai.

Stochastinė Šriodingerio lygtis gerai tinka modeliuoti elektrono judėjimą akceptorinėje medžiagoje iki kelių pikosekundžių nuo krūvių atsiskyrimo proceso pradžios, nes šioje laiko skalėje kvantiniai sistemos evoliucijos efektai yra labai svarbūs. Kaip matyti iš 7 pav. po 4 ps elektrono dinamika tampa nekoherentinė, todėl tokiam procesui aprašyti nėra tikslinga naudoti sudėtingą kvantinį metodą. Šiuo atveju nekoherentinį elektrono šuoliavimą kubinėje gardelėje, sudarytoje iš donorinių ir akceptorinių mazgų, galima modeliuoti Monte-Carlo metodu. Antroje šio skyriaus dalyje tokių skaičiavimų rezultatai yra lyginami su eksperimentiniais krūvių atsiskyrimo dinamikos matavimais.



7 pav. Elektrono užpildų pasiskirstymas plokštumoje, statmenoje donoro - akceptoriaus ribai, įvairiais laiko momentais skaičiuojant nuo molekulinio eksitono sukūrimo. Dešiniajame stulpelyje pavaizduotos absoliutaus atstumo tarp krūvių (raudonos kreivės) ir elektrono delokalizacijos spindulio (mėlynos kreivės) laikinės priklausomybės. Mėlyni skrituliai iliustruoja elektrono banginės funkcijos išplitimą.

Iš jų padaroma išvada, kad dešimčių ir šimtų pikosekundžių laiko skalėje pagrindinis veiksnys tolinantis krūvius vieną nuo kito yra difuzija.

Literatūra

- [1] X. Wang, K. Maeda, X. Chen, K. Takanabe, K. Domen, Y. Hou, X. Fu and M. Antonietti, *Polymer semiconductors for artificial photosynthesis: hydrogen evolution by mesoporous graphitic carbon nitride with visible light*, J. Am. Chem. Soc. **131**, 1680–1681 (2009).
- [2] Y. Tachibana, L. Vayssieres and J. R. Durrant, *Artificial photosynthesis for solar water-splitting*, Nat. Photonics **6**, 511–518 (2012).
- [3] D. Gust, T. A. Moore and A. L. Moore, *Solar fuels via artificial photosynthesis*, Acc. Chem. Res. **42**, 1890–1898 (2009).
- [4] A. J. Bard and M. A. Fox, *Artificial photosynthesis: solar splitting of water to hydrogen and oxygen*, Acc. Chem. Res. **28**, 141–145 (1995).
- [5] R. E. Blankenship, D. M. Tiede, J. Barber, G. W. Brudvig, G. Fleming, M. Ghirardi, M. Gunner, W. Junge, D. M. Kramer, A. Melis *et al.*, *Comparing photosynthetic and photovoltaic efficiencies and recognizing the potential for improvement*, Science **332**, 805–809 (2011).
- [6] M.-Q. Yang, N. Zhang, M. Pagliaro and Y.-J. Xu, *Artificial photosynthesis over graphene - semiconductor composites. Are we getting better?*, Chem. Soc. Rev. **43**, 8240–8254 (2014).
- [7] H.-L. Guo, H. Du, Y.-F. Jiang, N. Jiang, C.-C. Shen, X. Zhou, Y.-N. Liu and A.-W. Xu, *Artificial photosynthetic z-scheme photocatalyst for hydrogen evolution with high quantum efficiency*, J. Phys. Chem. C **121**, 107–114 (2017).
- [8] I. Gur, N. A. Fromer, M. L. Geier and A. P. Alivisatos, *Air-stable all-inorganic nanocrystal solar cells processed from solution*, Science **310**, 462–465 (2005).
- [9] K. Masuko, M. Shigematsu, T. Hashiguchi, D. Fujishima, M. Kai, N. Yoshimura, T. Yamaguchi, Y. Ichihashi, T. Mishima, N. Matsubara *et al.*, *Achievement of more than 25% conversion efficiency with crystalline silicon heterojunction solar cell*, IEEE J. Photovolt. **4**, 1433–1435 (2014).
- [10] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop, *Solar cell efficiency tables (version 45)*, Prog. Photovolt. Res. Appl. **23**, 1–9 (2015).
- [11] S. Kim, J.-W. Chung, H. Lee, J. Park, Y. Heo and H.-M. Lee, *Remarkable progress in thin-film silicon solar cells using high-efficiency triple-junction technology*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **119**, 26–35 (2013).

- [12] V. May, K. Oliver *et al.*, *Charge and energy transfer dynamics in molecular systems* (John Wiley & Sons, 2008).
- [13] L. Valkunas, D. Abramavicius and T. Mančal, *Molecular excitation dynamics and relaxation: quantum theory and spectroscopy* (John Wiley & Sons, 2013).
- [14] W. T. Pollard and R. A. Friesner, *Solution of the Redfield equation for the dissipative quantum dynamics of multilevel systems*, J. Chem. Phys. **100**, 5054–5065 (1994).
- [15] M. Yang and G. R. Fleming, *Influence of phonons on exciton transfer dynamics: comparison of the Redfield, Förster, and modified Redfield equations*, Chem. Phys. **282**, 163–180 (2002).
- [16] Y.-H. Hwang-Fu, W. Chen and Y.-C. Cheng, *A coherent modified Redfield theory for excitation energy transfer in molecular aggregates*, Chem. Phys. **447**, 46–53 (2015).
- [17] V. I. Novoderezhkin, A. G. Yakovlev, R. van Grondelle and V. A. Shulvalov, *Coherent nuclear and electronic dynamics in primary charge separation in photosynthetic reaction centers: a Redfield theory approach*, J. Phys. Chem. B **108**, 7445–7457 (2004).
- [18] J. Jeske, D. J. Ing, M. B. Plenio, S. F. Huelga and J. H. Cole, *Bloch-Redfield equations for modeling light-harvesting complexes*, J. Chem. Phys. **142**, 064104 (2015).
- [19] G. Panitchayangkoon, D. V. Voronine, D. Abramavicius, J. R. Caram, N. H. Lewis, S. Mukamel and G. S. Engel, *Direct evidence of quantum transport in photosynthetic light-harvesting complexes*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **108**, 20908–20912 (2011).
- [20] Y. Tanimura and R. Kubo, *Two-time correlation functions of a system coupled to a heat bath with a Gaussian-Markoffian interaction*, J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 1199–1206 (1989).
- [21] Y. Tanimura, *Stochastic Liouville, Langevin, Fokker-Planck, and master equation approaches to quantum dissipative systems*, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 082001 (2006).
- [22] N. Makri, *Numerical path integral techniques for long time dynamics of quantum dissipative systems*, J. Math. Phys. **36**, 2430–2457 (1995).

- [23] R. P. Feynman and F. L. Vernon, *The theory of a general quantum system interacting with a linear dissipative system*, Ann. Phys. **24**, 118–173 (1963).
- [24] G. S. Engel, T. R. Calhoun, E. L. Read, T.-K. Ahn, T. Mančal, Y.-C. Cheng, R. E. Blankenship and G. R. Fleming, *Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems*, Nature **446**, 782–786 (2007).
- [25] G. Panitchayangkoon, D. Hayes, K. A. Fransted, J. R. Caram, E. Harel, J. Wen, R. E. Blankenship and G. S. Engel, *Long-lived quantum coherence in photosynthetic complexes at physiological temperature*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **107**, 12766–12770 (2010).
- [26] M. T. W. Milder, B. Brüggemann, R. van Grondelle and J. L. Herek, *Revisiting the optical properties of the FMO protein*, Photosynth. Res. **104**, 257–274 (2010).
- [27] M. Mohseni, P. Rebentrost, S. Lloyd and A. Aspuru-Guzik, *Environment-assisted quantum walks in photosynthetic energy transfer*, J. Chem. Phys. **129**, 174106 (2008).
- [28] C. Olbrich, J. Strümpfer, K. Schulten and U. Kleinekathöfer, *Theory and simulation of the environmental effects on FMO electronic transitions*, J. Phys. Chem. Lett. **2**, 1771–1776 (2011).
- [29] P. Nalbach and M. Thorwart, *Quantum coherence in photosynthetic exciton dynamics*, in *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 376, p. 012025 (IOP Publishing, 2012).
- [30] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl and A. J. Heeger, *Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions*, Science **270**, 1789 (1995).
- [31] J. Halls, C. Walsh, N. Greenham, E. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti and A. B. Holmes, *Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks*, Nature **376**, 498 (1995).
- [32] C. Deibel, T. Strobel and V. Dyakonov, *Origin of the efficient polaron-pair dissociation in polymer-fullerene blends*, Phys. Rev. Lett. **103**, 036402 (2009).
- [33] A. A. Bakulin, A. Rao, V. G. Pavelyev, P. H. M. van Loosdrecht, M. S. Pshenichnikov, D. Niedzialek, J. Cornil, D. Beljonne and R. H. Friend,

The role of driving energy and delocalized states for charge separation in organic semiconductors, Science **335**, 1340–1344 (2012).

- [34] G. Grancini, M. Maiuri, D. Fazzi, A. Petrozza, H. Egelhaaf, D. Brida, G. Cerullo and G. Lanzani, *Hot exciton dissociation in polymer solar cells*, Nat. Mater. **12**, 29–33 (2013).
- [35] S. Gélinas, A. Rao, A. Kumar, S. L. Smith, A. W. Chin, J. Clark, T. S. van der Poll, G. C. Bazan and R. H. Friend, *Ultrafast long-range charge separation in organic semiconductor photovoltaic diodes*, Science **343**, 512–516 (2014).
- [36] M. H. Lee, J. Aragón and A. Troisi, *Charge dynamics in organic photovoltaic materials: interplay between quantum diffusion and quantum relaxation*, J. Phys. Chem. C **119**, 14989–14998 (2015).
- [37] V. Pranculis, Y. Infahsaeng, Z. Tang, A. Devižis, D. A. Vithanage, C. S. Ponseca, O. Inganäs, A. P. Yartsev, V. Gulbinas and V. Sundström, *Charge carrier generation and transport in different stoichiometry APFO3:PC₆₁BM solar cells*, J. Am. Chem. Soc. **136**, 11331–11338 (2014).
- [38] A. Melianas, V. Pranculis, A. Devižis, V. Gulbinas, O. Inganäs and M. Kemerink, *Dispersion-dominated photocurrent in polymer: fullerene solar cells*, Adv. Funct. Mater. **24**, 4507–4514 (2014).
- [39] V. Abramavicius, V. Pranculis, A. Melianas, O. Inganäs, V. Gulbinas and D. Abramavicius, *Role of coherence and delocalization in photo-induced electron transfer at organic interfaces*, Sci. Rep. **6**, 32914 (2016).

Disertanto mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas

Mokslinės publikacijos disertacijos tema:

1. V. Abramavicius and D. Abramavicius, *Nonclassical energy transfer in photosynthetic FMO complex*, EPJ Web of Conferences **41**, 08014 (2013).
2. D. A. Vithanage, A. Devižis, V. Abramavičius, Y. Infahsaeng, D. Abramavičius, R.C.I. MacKenzie, P. E. Keivanidis, A. Yartsev, D. Hertel, J. Nelson, V. Sundström and V. Gulbinas, *Visualizing charge separation in bulk heterojunction organic solar cells*, Nat. Comm. **4**, 2334 (2013).
3. V. Abramavicius and D. Abramavicius, *Excitation transfer pathways in excitonic aggregates revealed by the stochastic Schrödinger equation*, J. Chem. Phys. **140**, 065103 (2014).
4. V. Abramavičius, D. A. Vithanage, A. Devižis, Y. Infahsaeng, A. Bruno, S. Foster, P. E. Keivanidis, D. Abramavičius, J. Nelson, A. Yartsev, V. Sundström and V. Gulbinas, *Carrier motion in as-spun and annealed P3HT:PCBM blends revealed by ultrafast optical electric field probing and Monte Carlo simulations*, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 2686-2692 (2014).
5. V. Abramavicius, V. Pranculis, A. Melianas, O. Inganäs, V. Gulbinas and D. Abramavicius, *Role of coherence and delocalization in photo-induced electron transfer at organic interfaces*, Sci. Rep. **6**, 32914 (2016).

Disertacijos rašymo metu dar nepaskelbtos publikacijos:

1. V. Abramavicius and D. Abramavicius, *Exact form of the stochastic Schrödinger equation for an arbitrary spectral density*, Phys. Rev. A (2017), recenzuojama.

Mokslinės publikacijos ne disertacijos tema:

1. R. Augulis, M. Franckevičius, V. Abramavicius, D. Abramavičius, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, V. Gulbinas, *Multistep Photoluminescence Decay Reveals Dissociation of Geminate Charge Pairs in Organolead Trihalide Perovskites*, Adv. Energy Mat., 1700405 (2017).

Mokslinės konferencijos:

1. V. Abramavicius, D. Abramavicius, *Modeling of excitation transfer dynamics in the photosynthetic FMO complex using the stochastic Schrodinger equation*, 11th Nordic Femtochemistry conference (Vilnius, Lithuania, 2014).
2. V. Abramavicius, D. Abramavicius, V. Gulbinas, *Modeling of charge separation dynamics in polymer – fullerene blends using the stochastic Schrödinger equation*, Quantum Effects in Biological Systems conference (Florence, Italy, 2015).
3. V. Abramavicius, D. Abramavicius, V. Gulbinas, *Charge separation modeling at the organic donor – acceptor material interface using the stochastic Schrödinger equation*, Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija (Vilnius, Lithuania, 2015).
4. V. Abramavicius, D. Abramavicius, V. Gulbinas, *Modeling charge separation dynamics at the interface of donor and acceptor materials using the stochastic Schrödinger equation*, Functional Materials and Nanotechnologies conference (Vilnius, Lithuania, 2015).

Apie autorių

Vytautas Abramavičius gimė 1988 metais Vilniuje. 2007 metais baigė Marijampolės Jono Totoraičio vidurinę mokyklą. 2011 metais baigė Telekomunikacijų fizikos ir elektronikos bakalauro studijų programą Vilniaus universiteto Fizikos fakultete. 2013 metais *Cum Laude* diplomu baigė Teorinės fizikos ir astrofizikos magistrantūros studijų programą Vilniaus universiteto Fizikos fakultete. Tais pačiais metais įstojo į doktorantūrą Vilniaus universiteto Fizikos fakultete. 2016 metais stažavosi Hamburgo universitete.

Summary

THEORY OF ENERGY AND CHARGE TRANSPORT IN ORGANIC MOLECULAR SYSTEMS

In this thesis we address the complex issues regarding the energy and charge transport in various organic molecular systems such as photosynthetic aggregates and organic material blends used in Solar cells. These systems are generally described as open quantum systems where the small part of the whole containing a few relevant degrees of freedom (the reduced system) interacts with the rest of the system denoted as the bath. Solving the dynamics of the reduced system is a highly non-trivial problem requiring sophisticated quantum mechanical approaches due to the necessity to incorporate the influence of the bath on the evolution of the relevant system. The problem becomes even more complicated when we want to perform calculations of processes, e. g., energy transport and charge separation, manifesting over many different timescales, from femtoseconds to microseconds. In this case, several methods of calculations are needed, and it is usually a difficult task to bridge them together and ensure the correct description of the intermediate timescales. Another issue encountered when investigating real-life organic molecular compounds is the wide range of interaction strength between the system and its environment which again requires different theoretical methods for calculations with different system–bath couplings.

In Chapter 2 we develop the stochastic Schrödinger equation (SSE) formalism to obtain a consistent approach for tackling open quantum system evolution problems over a wide range of timescales and interaction strengths. We start with the general path integral theory for the general reduced system’s dynamics and derive several forms of stochastic equations incorporating the effects of the bath through the addition of Gaussian complex-valued fluctuations to the usual Schrödinger equation. We further explore possible simplifications of the SSE and obtain its form with the applied weak system–bath approximation. Later we develop a systematic approach to solve the general formally exact SSE with a linear system–bath coupling of arbitrary strength up to a desired accuracy. This results in a hierarchy of coupled stochastic equation which we denote as hierarchical stochastic Schrödinger equation (HSSE). The accuracy of both weak-coupling SSE and HSSE is tested on a toy two-site system and it is found to be satisfactory in a wide range of system parameters. We also introduce a general procedure to calculate probabilistic characteristics of system observables using the stochastic Schrödinger equation. Particularly, we

apply it to obtain excitation transfer time distributions in an open quantum system.

The weak-coupling SSE is applied for calculation of excitation energy transfer in the photosynthetic Fenna–Matthews–Olson (FMO) complex in Chapter 3. We calculate the evolution of the 7-site FMO system interacting with the bath described by two different spectral density models and reveal the influence of high-frequency modes in the energy transfer dynamics. Using the transfer time distributions we investigate the excitation transfer pathway through the FMO aggregate and find that it only weakly depends on the presence of high-frequency modes in the environment.

We next turn to studying the charge separation process in organic Solar cells (OSCs). In Chapter 4 we model the OSC as a cubic lattice of sites representing the donor and acceptor molecules of the organic blend material. Application of the SSE allows us to reveal the complex dynamics of the electron during the initial phase of the separation on the scale of several picoseconds. Calculations show how the coherent evolution of the electron gradually transitions into incoherent hopping motion due to the dephasing influence of the bath. For investigation of the incoherent motion stage of the charge separation process we choose the Monte-Carlo method. Hopping rates between the different sites of the system are described using the Miller–Abrahams model. Calculations of the charge separation dynamics up until the nanosecond timescale shows the dominating contribution of the diffusion in moving charges apart from each other. We also investigate the influence of the organic blend’s morphology on the charge separation distance and find that larger clusters of donor material facilitate longer separation distances.

About the author

Vytautas Abramavičius was born in 1988 in Vilnius. In 2007 he finished Jonas Totoraitis secondary school in Marijampolė. In 2011 he received the Bachelor degree in Telecommunication Physics and Electronics at Vilnius University, Faculty of Physics. In 2013 he received the *Cum Laude* Master degree in Theoretical Physics and Astrophysics at Vilnius University, Faculty of Physics. He started his PhD studies in the same year. In 2016 he was a visiting researcher at Hamburg University.