

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

VLADIMIR CHOROŠAJEV

VARIACINĖ ELEKTRONINIŲ SUŽADINIMŲ
PERNAŠOS IR RELAKSACIJOS TEORIJA

Daktaro disertacijos santrauka

Fiziniai mokslai, Fizika (02P)

Vilnius, 2017

Disertacija rengta 2014 – 2017 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas: prof. dr. Darius Abramavičius (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Disertacija ginama viešame disertacijos gynimo tarybos posėdyje:

Pirmininkas: prof. dr. Saulius Juršėnas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Nariai: dr. Julius Ruseckas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P),

dr. Thomas Gajdosik (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P),

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

prof. dr. Tomaš Mančal (Prahos Čarlzo universitetas, Čekija, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Disertacija bus ginama viešame disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2017 m. lapkričio mėn. 24d. 15 val., Nacionalinio fizinių ir technologijos mokslų centro A101 auditorijoje.

Adresas: Saulėtekio al. 3, LT10257, Vilnius, Lietuva

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2017 m. spalio mėn. 24 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

VLADIMIR CHOROŠAJEV

VARIATIONAL THEORY OF ELECTRONIC
ENERGY TRANSFER AND RELAXATION

Summary of the doctoral dissertation

Physical sciences, Physics (02P)

Vilnius, 2017

The doctoral dissertation was prepared in 2014 – 2017.

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

Doctoral dissertation defense board:

Chairman: prof. dr. Saulius Juršėnas (Vilnius University, Physical sciences, Physics – 02P).

Members: dr. Julius Ruseckas (Center for Physical Sciences and Technology, Physical sciences, Physics – 02P),

dr. Thomas Gajdosik (Vilnius University, Physical sciences, Physics – 02P),

dr. Jogundas Armaitis (Center for Physical Sciences and Technology, Physical sciences, Physics – 02P)

prof. dr. Tomáš Maňchal (Charles University in Prague, Czech Republic, Physical sciences, Physics – 02P).

The official defense of the dissertation will be held at 3 p.m. on 24th of November, 2017, in A101 auditorium at the National Center for Physical Sciences and Technology. Address: Saulėtekio ave. 3, LT 10257, Vilnius, Lithuania.

Summary of the dissertation was distributed on 24th 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

Optiškai sužadintų molekulinųjų agregatų teorija yra fizikos, matematikos, chemijos ir biologijos sankirtoje. Jų sąvybės skiriasi ir nuo pavieniųjų molekulių ir nuo didelių kristalinių struktūrų.^{1,2} Dėl to molekuliniams agregatams netinka gerai išvystyti kieto kūno fizikos teoriniai metodai. Jų matmenys yra mikroskopiniai, ir kvantinė mechanika yra būtina aprašyti visiems vyksmams iš karto po optinio sužadinimo (laikams iki dešimčių pikosekundžių). Taip pat realiame pasaulyje joks molekulinis agregatas nėra izoliuotas. Net labai trumpuose laikuose sąveika su aplinka sukuria negrįžtamą evoliuciją ir trapių kvantinių būsenų dekoherenciją.

Svarbiausia sąvoka molekulinųjų agregatų fizikoje yra Frenkelio eksitonas.³ Tai kolektyvinis sužadinimas, kuris yra delokaluotas. Jis pasižymi koherentiškumo savybe, tai reiškia, kad faziniai sąryšiai tarp individualių molekulių sužadinimų agregate išsilaiko. Eksitono koherentiškumas išsilaiko tik tam tikrą laiką, kol aplinkos poveikis nepaverčia kvantinės superpozicijos į tikimybinį mišinį. Todėl optinis sužadinimas evoliucionuoja skirtingais būdais, tuo pačiu metu ir koherentiškai plisdamas tarp molekulių (banginiu būdu), ir nekoherentiškai šokinėdamas tarp tų pačių molekulių (difuziniu būdu). Jeigu koherentinių ir nekoherentinių vyksmų laikai yra labai skirtingi, teorinis aprašymas pasidaro daug paprastesnis. Pats sudetingiausias atvejis yra kai ir koherentinės pernašos ir dekoherencijos laikai yra labai panašūs. Tuo atveju vyksmų modeliavimui reikalingi sudetingiausi teoriniai metodai. Deja, realiame pasaulyje tai yra dažniausiai pasitaikantis atvejis.

Koherentinių ir nekoherentinių vyksmų laikai labiausiai priklauso nuo sąveikos stiprio tarp molekulinio agregato ir jo aplinkos, palyginus su sąveikos stipriu tarp molekulių, sudarančių agregatą. Tuo atveju, kai viena iš tų sąveikų yra daug mažesnė už kitą, ją galima laikyti trikdžiu. Laikant trikdžiu sąveiką tarp sistemos ir aplinkos mes gauname gerai žinomą Redfildo teoriją.^{4,5} Kai tarpmolekulinės sąveikos gali būti laikomos trikdžiu mes prieiname Fiorsterio teoriją.⁶ Visi atvejai per vidurį, kai sąveikos yra tos pačios eilės, sudaro “tarpinį” režimą, kurio fizika yra daug sudetingesnė. Tarpiniame režime didelę svarbą turi grįžtamasis ryšis, arba eksitoninių poliaronų formavimasis.

Kadangi ne tik aplinka veikia sistemą, bet ir sistema veikia aplinką, molekulinųjų agregatų fizikoje yra toks reiškinys kaip aplinkos poliarizacija. Frenkelio eksitonas

apsivelka aplinkos virpesinėmis būsenomis ir sudaro naują kvazidalelę - eksitoninį poliaroną. Jo sužadavimo ir relaksacijos dinamika gali labai skirtis nuo originalaus Frenkelio eksitono. Perėjimas tarp eksitoninės ir poliaroninės būsenos irgi neįvyksta momentiška. Visų pereinamųjų vyksmų laikai ir poliaroninių efektų išraiškos priklauso nuo daugybės parametru, tarp kurių yra ne tik sąveikos stipriai, bet ir fliuktuacijų koreliacijų laikai, pradinė sužadavimo būseną, įvairūs netiesiškumai.

Didžiausias informacijos šaltinis apie visus laisvus parametrus yra optinės spektroskopijos eksperimentai. Modernūs ultrasparčiosios spektroskopijos būdai leidžia atskleisti molekulinuose agregatuose vykstančius procesus praktiškai iš karto po optinio sužadavimo, kai svarbūs ir koherentiniai, ir nekoherentiniai vyksmai. Du svarbiausi priėjimai yra: ultrasparčiosios laikinės skyros fluorescencijos eksperimentai ir dvimatės koherentinės spektroskopijos eksperimentai. Jų pagalba buvo atskleisti energijos pernašos ir relaksacijos keliai keliuose svarbiuose fotosintetiniuose agregatuose: Fenna-Mathews-Olson (FMO) komplekse,⁷ Šviesos surinkimo 2 (LH2) komplekse,⁸ Šviesos surinkimo 3 (LH3) komplekse, ir II fotosistemoje (PSII).^{9,10} Eksperimentiškai išmatuoti spektrai leido įvertinti teorinių modelių tikslumą, modeliuojant optinius spektrus ir lyginant su eksperimentiniais duomenimis. Nemažai reikalingų skaičiavimams parametru yra gaunama iš aukštos skyros struktūrinių duomenų, kvantinės chemijos skaičiavimų. Informaciją apie molekulinų agregatų aplinkos sąvybes paprastai suteikia skylių deginimo, Ramano, ir žemos temperatūros fluorescencijos linijų siaurėjimo eksperimentai.

Turint ir teorinį uždavinį, ir eksperimentinių duomenų šaltinį, galima pradėti konstruoti teorinį metodą kvantinės dinamikos modeliavimui. Teorinis metodas turi turėti galimybę apskaičiuoti optinius spektrus palyginimui su eksperimentu. Kitas svarbus reikalavimas teoriniam metodui - kad skaičiavimai nereikalautų per daug laiko arba per didelio kiekio skaičiavimo resursų.

Pagrindinis disertacijos tikslas ir uždaviniai

Pagrindinis disertacijos tikslas yra sukurti efektyvų teorinį metodą, tinkamą sužadavimų dinamikos ir optinių spektrų skaičiavimams be apribojimų santykiniams sąveikų stipriams ir aplinkos koreliacijos laiko skalėms. Šiam tikslui pasiekti buvo iškelti šie uždaviniai:

- Išvystyti skaičiavimų metodiką, paremtą nuo laiko priklausančiu variaciniu metodu su Davydovo anzacais, pritaikytą sistemoms be transliacinio invariantiškumo ir be erdvinių aplinkos koreliacijų (nulinėje temperatūroje). Išvesti judėjimo lygtis ir sukurti programinę įrangą skaičiavimams.
- Atskleisti aplinkos laikinių koreliacijų poveikį eksitoninių poliaronų formavimuisi modelinėje sistemoje nulinėje temperatūroje.

- Praplėsti metodiką skaičiavimams baigtinėje temperatūroje. Palyginti tikslumą su kitu plačiai naudojamu teoriniu metodu.
- Pritaikyti metodą sužadinių dinamikos ir optinių spektrų skaičiavimams realiam molekuliniam agregatui.
- Sukurti skaičiavimo metodikos variantą, skirtą apskaičiuoti netiesiškumą poveikį molekulinei sistemai. Ištirti netiesinės sąveikos tarp sistemos ir aplinkos poveikį sužadinių pernašai ir optiniams spektrams.

Darbo naujumas ir aktualumas

Trikdžių teorija paremti teoriniai metodai yra labai sėkmingai naudojami jų atitinkamuose validumo intervaluose. Tačiau realiuose fotosintetiniuose agregatuose dažnai yra labai svarbus tarpinis režimas, kur visų sąveikų stipriai yra tos pačios eilės.² Redfildo ir Fiorsterio teorijos neduoda patikimų rezultatų sistemoms, kurios ir stipriai sąveikauja su virpėsinėmis modomis, ir kur sąveika tarp sistemą sudarančių molekulių yra pakankamai stipri.

Šiuo metu egzistuoja keli teoriniai metodai, kurie nedaro prielaidų dėl sąveikos su aplinka ir sąveikos tarp molekulių santykinių stiprių.^{11–14} Pavyzdžiui, hierarchinių judėjimo lygčių (HEOM) metodas buvo pritaikytas modelinių sistemų dinamikos skaičiavimams tarpiniame režime^{15–19} ir spektrinių signalų modeliavimui.^{8, 20–24} Tačiau šios teorijos reikalauja labai didelio kiekio skaičiavimo resursų ir dažnai daro tam tikras prielaidas, kurios yra nepagrįstos realiems molekuliniam agregatams. Tai gali būti apribojimai aplinkos triukšmo parametrų, arba tam tikri simetrijos reikalavimai. Dažnai šių metodų skaičiavimo laikas auga su sistemos dydžiu eksponentiškai.

Nuo laiko priklausantis variacinis metodas su Davydovo anžacais yra seniai žinomas ir turi daugybę taikymų. Tačiau yra paprastai daromų prielaidų, dėl kurių jis buvo netaikomas molekuliniam agregatams. Originaliai šis metodas buvo sukurtas vienmatėms sistemoms su translacijos invariantiškumu (kaip tiesiniai agregatai ir žiedai). Jį reikėjo adaptuoti trimatėms netvarkioms sistemoms. Visų antra, jo prielaidos apie aplinkos struktūrą buvo labai griežtos: fononinė juosta su tiesiniu dispersijos sąryšiu ir nelokalios sąveikos tarp sistemos elementų ir fononinių modų. Ir svarbiausia, iki šiol šitas metodas negalėjo būti pritaikytas skaičiavimams baigtinėje temperatūroje. Disertacijoje pristatomame darbe šių prielaidų yra atsiskaidoma. Yra išvedama apibendrinta variacinio metodo versija, tinkama molekuliniam agregatų skaičiavimams.

Modelinėje sistemoje yra demonstruojami du skirtingi eksitoninių poliaronų formavimosi režimai. Disertacijoje yra parodoma, kaip eksitoninių būsenų atvaizdavimas galioja tik esant silpnai sąveikai su Markovine aplinka. Jeigu sąveika yra stipri,

arba aplinka yra lėta, eksitoninis atvaizdavimas nebegalioja ir susiformuoja eksitoninis poliaronas. Jeigu aplinka yra greita, susiformavęs eksitoninis poliaronas yra koherentinis. Jeigu aplinka yra lėta, eksitoninis poliaronas formuojasi adiabatiskai. Naudojant variacinį metodą galima gauti efektyvio hamiltoniano atvaizdavimą, kuris leidžia tiesiogiai nustatyti formavimosi režimą iš efektyvio hamiltoniano elementų laikinės priklausomybės.

Kitas svarbus žingsnis buvo išplėsti variacinį metodą baigtinės temperatūros skaičiavimams. Su modeline sistema plačiose parametrų ribose ši metodika buvo palyginta su HEOM metodu. Palyginimas buvo padarytas naudojant sužadintų dinamikos analizę ir suskaičiuotų laikinės skyros fluorescencijos spektrų analizę su vienodais modelinės sistemos parametrais. Atlikus tikslumo patikrinimą, variacinis metodas buvo pritaikytas energijos pernašos ir laikinės skyros fluorescencijos spektrų skaičiavimams LH2 fotosintetiniame komplekse. Skaičiavimai parodė kad šiam konkrečiam molekuliniam agregatui poliaroniniai efektai silpnai pasireiškia optiniuose spektruose, tačiau banginių funkcijų delokalizacijos ir koherentiškumo ilgių analizė atskleidė virsmus iš eksitoninės būsenos į poliaroninę. Nors kitais metodais asimptotinė poliaroninė būsena šiam kompleksui jau buvo įvertinta,²⁵ šiame darbe pristatytas pilnas poliaroninio virsmo dinaminis atvaizdas.

Taip pat buvo panaudotas dar vienas variacinio metodo privalumas - galimybė įtraukti netiesinę sąveiką tarp sistemos ir aplinkos. Eksperimentiniuose spektruose yra plačiai žinomi keli netiesiškumo efektai, pavyzdžiui sugerties ir fluorescencijos spektrų simetrijos pažeidimas, befononinės juostos išplitimas ir smailių padėčių priklausomybė nuo temperatūros. Todėl variacinis metodas buvo papildomai išplėstas, kad sudarytume galimybę modeliuoti netiesinius efektus. Netiesiškumų įtaka energijos pernašai ir optiniams spektrams buvo ištirta kelioms modelinėms sistemoms.

Ginamieji teiginiai

1. Du pagrindiniai parametrai, darantys įtaką eksitoninių poliaronų formavimuisi, yra sąveikos stipris tarp sistemos ir aplinkos ir aplinkos fliuktuacijų koreliacijos laikas, palyginus su atvirkštiniais sąveikos tarp sistemos elementų nariais. Priklausomai nuo koreliacijos laiko galimi du formavimosi režimai: adiabatinis poliaronų formavimasis, kai aplinka lėta, ir koherentinis poliarono formavimasis, kai aplinka greita. Sistemos ir aplinkos sąveikos stipris nulemia kiekybinį skirtumą tarp poliaroninių ir eksitoninių būsenų.
2. Aukštesnės temperatūros aplinka nulemia didesnę būsenų delokalizaciją ir sutrikdo eksitoninių poliaronų formavimąsi. Koherentiškumo ilgis mažėja didėjant temperatūrai, ir su realistiškais sąveikos parametrais kambario temperatū-

roje ilguose laikuose eksitoninis atvaizdavimas yra validus.

3. Netiesinė sąveika tarp elektroninių ir virpesinių būsenų sukuria daugybę charakteringų požymių (vibracinių smailių postruktūrė, tolydaus spektro generavimas baigtinėje temperatūroje, fluorescencijos veidrodinės simetrijos pažeidimas) tiesiniuose ir netiesiniuose optiniuose spektruose, bet elektroninės energijos pernaša yra labai mažai paveikiama netiesiškumų.

Darbo aprobacija

Ši disertacija remiasi rezultatais, kurie buvo pristatyti penkiose mokslinėse publikacijose, paskelbtose referuojamuose ir Mokslinės informacijos instituto duomenų bazėje „ISI Web of Science“ citavimo indeksą turinčiuose žurnaluose. Dar dvi publikacijos yra rengiamos spaudai. Rezultatai taip pat pristatyti penkiose tarptautinėse ir nacionalinėse mokslinėse konferencijose.

Disertanto mokslinių publikacijų sąrašas

1. V. Chorošajev, A. Gelzinis, L. Valkunas, D. Abramavicius. **Dynamics of exciton-polaron transition in molecular assemblies: The variational approach.** The Journal of Chemical Physics **140**, 244108 (2014)
2. V. Chorošajev, O. Rancova, D. Abramavicius. **Polaronic effects at finite temperatures in the B850 ring of the LH2 complex.** Physical Chemistry Chemical Physics, **18**, 7966-7977 (2016)
3. V. Chorošajev, A. Gelzinis, L. Valkunas, D. Abramavicius. **Benchmarking the stochastic time-dependent variational approach for excitation dynamics in molecular aggregates.** Chemical Physics, **481**, 108 (2016)
4. J. Pan, A. Gelzinis, V. Chorošajev, M. Vengris, S. S. Senlik, J. Shen, L. Valkunas, D. Abramavicius, J. P. Ogilvie. **Ultrafast energy transfer within the photosystem II core complex.** Physical Chemistry Chemical Physics, **19**, 19536 (2017)
5. V. Chorošajev, T. Marciulionis, D. Abramavicius. **Temporal dynamics of excitonic states with nonlinear electronic-vibrational coupling.** The Journal of Chemical Physics, **147**, 074114 (2017)

Konferencijos, kuriose pristatyti tyrimų rezultatai

1. V. Chorošajev., D. Abramavičius. **Dinaminės poliaroninės būsenos tyrimas variaciniu metodu** 40 Lietuvos Nacionalinė Fizikos Konferencija 2013 May 10-12 Vilnius

2. V. Chorošajev., D. Abramavičius. **Dynamics of excitonic polaron formation in molecular assemblies.** Nordic Femtochemistry 2014, May 26-27 Vilnius
3. V. Chorošajev., D. Abramavičius **Poliaroniniai efektai LH2 šviesos surinkimo komplekso kvantinėje dinamikoje** 41 Lietuvos Nacionalinė Fizikos Konferencija 2014 May 17-19 Vilnius
4. V. Chorošajev., D. Abramavičius **Stochastic variational approach for investigation of quantum dynamics in light harvesting complexes** Quantum Physics of Nature 2015 March 28-31 Vienna
5. V. Chorošajev., O.Rancova, D. Abramavičius **Stochastic variational approach to polaron formation dynamics in molecular aggregates** Nordic Femtochemistry 23-26 May 2016, Orenas

Disertacijos santrauka

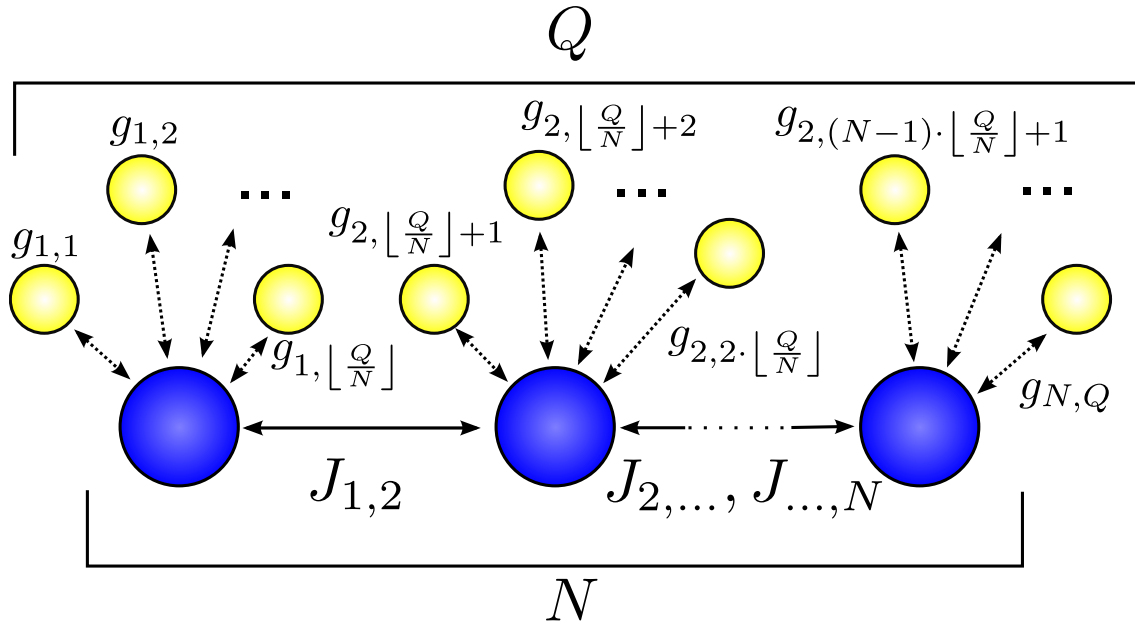
Disertacijos sandara

Disertaciją sudaro įvadas, keturi rezultatų skyriai ir literatūros sąrašas. Įvadiniame (nenumeruotame) skyriuje yra aptariama nagrinėjama mokslinė problema, pristatomas darbo tikslas ir uždaviniai, pateikiami ginamieji teiginiai, aptariamas darbo naujumas ir aktualumas. Pirmajame skyriuje pristatoma sužadinių pernašos ir relaksacijos molekulinuose agregatuose variacinė teorija ir spektrinių signalų skaičiavimo teorija. Išvedamos dinaminės lygtys ir skaičiavimo schemas baigtinei temperatūrai. Antrajame skyriuje pristatoma eksitoninio poliarono formavimosi režimu analizė nulinėje temperatūroje. Trečiajame skyriuje yra daroma variacinio metodo tikslumo baigtinėje temperatūroje analizė, atliekami sužadinių pernašos ir optinių spektrai skaičiavimai LH2 fotosintetiniam kompleksui. Ketvirtajame skyriuje yra pristatomi skaičiavimai modelinėms sistemoms, esant netiesinei sąveikai tarp jų elektronų ir virpesinių laisvės laipsnių. Naudotos literatūros sąrašas yra pateikiamas disertacijos pabaigoje.

Atvirųjų kvantinių sistemų variacinė teorija

Pirmasis disertacijos skyrius yra skirtas pristatyti variacinę teoriją molekulinų agregatų sužadinių dinamikai ir relaksacijai aprašyti. Bet kokią kvantinę sistemą galima pilnai aprašyti jos bangine funkcija. Tačiau aprašymui reikalingų parametrų kiekis eksponentiškai auga su laisvės laipsnių skaičiumi. Tuo atveju mus dominančios kvantinės sistemos sudedamosios dalys yra išskiriamos kaip “sistema”, o visi kiti laisvės laipsniai traktuojami kaip “aplinka”, kurios poveikis sistemai yra modeliuojamas supaprastintai.

Skyriaus pradžioje yra pateikiami apibrėžimai, kas yra laikoma “sistema” ir “aplinka” optiškai sužadintų molekulinų agregatų fizikoje. Prie sistemos yra priskiriami elektroniniai laisvės laipsniai, o virpesinės modos (priklausančios sužadinauoms molekulėms) ir molekules supančių baltymų ir tirpalo vibracijos yra traktuojami kaip aplinka. Yra suformuluojamas sistemos hamiltonianas ir apibrėžiama rezonansinė sąveika tarp sistemą sudarančių molekulių. Aplinkos aprašymui yra



1 pav. Molekulinio agregato modelio atvaizdavimas. Mėlyni rutuliai atvaizduoja elektroninius laisvės laipsnius, geltoni rutuliai atvaizduoja virpesines modas, sąveikos yra atvaizduojamos rodyklėmis.

naudojamas harmoninių osciliatorių modelis; aplinka yra charakterizuojama kaip rinkinys nesąveikaujančių kvantinių harmoninių osciliatorių. Pagal analogiją su kieto kūno fizikoje naudojamais terminais aplinkos vibracijų energijos kvantas yra vadinamas “fononu”. Tokios sistemos supaprastintas modelis yra pavaizduotas 1 pav.

Toliau yra pateikiamas variacinio metodo bendras aprašymas. Jo pagrindinė idėja yra aproksimuoti bendrą sistemos ir aplinkos banginę funkciją, naudojant parametrizuotą jos formą, vadinamą anzacu.^{26–29} Anzacas nėra tikslus Šriodingerio lygties sprendinys, bet galima rasti tokias parametrų laikines priklausomybes, kurios minimizuotų nukrypimą nuo tikrojo sprendinio:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle + \hat{H} |\psi(t)\rangle = |\delta(t)\rangle. \quad (1)$$

Variacinio metodo tikslas - minimizuoti sandaugą $\langle \delta(t) | \delta(t) \rangle$. Tam yra apskaičiuojamas lagranžianas, iš kurio yra išvedamas rinkinys Eulerio-Lagranžo lygčių. Tai yra diferencialinių lygčių sistema, kuri nusako optimalias parametrų laiko priklausomybes, minimizuojančias skirtumą su nežinomu tikslu sprendimu.

Molekulinių agregatų dinamikos uždaviniui spręsti disertacijoje yra naudojami Davydovo anzacai D_1 ir D_2 , ir vėliau naujas \mathcal{S}_2 anzacas. Su nurodytais anzacais yra išvedamos Eulerio-Lagranžo lygtys, kurios yra naudojamos sistemų dinamikos skaičiavimui.

Kadangi banginė funkcija savaime neturi temperatūros, taikyti variacinį metodą

baigtinės temperatūros skaičiavimams yra sudetinga. Po variacinių lygčių išvedimo yra pristatomas variacinio metodo išplėtimas - skaičiavimo schema, leidžianti modeliuoti vyksmus baigtinėje temperatūroje, formuojant tankio operatorių iš daugybės banginių funkcijų, atitinkančių įvairias šiluminio triukšmo realizacijas.

Skyrius yra užbaigiamas optinių signalų skaičiavimo aprašymu. Yra parodyta, kaip turint apskaičiuotą variaciniu metodu būsenų dinamiką apskaičiuoti įvairias tiesinio ir netiesinio optinio atsako funkcijas.

Eksitoninių poliaronų formavimasis

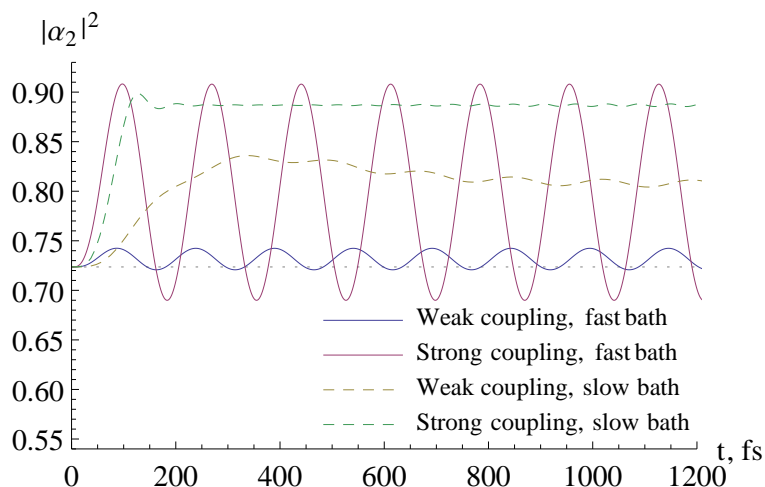
Antrasis disertacijos skyrius yra skiriamas eksitoninio poliarono formavimosi dinamikos analizei nulinėje temperatūroje. Tam tikslui apibrėžiama paprasta modelinė sistema - heterodimeras. Skaičiavimai atliekami naudojantis Davydovo D_1 anzacu. Judėjimo lygtys ir metodika pateikti pirmajame skyriuje.

Elektroninių užpildų dinamika nagrinėjama esant keturiems parametrų rinkiniams, apibrėžiančiams aplinką ir elektroninės sistemos sąveiką su aplinka. Tai yra silpna sąveika su greita aplinka, silpna sąveika su lėta aplinka, stipri sąveika su greita aplinka ir stipri sąveika su lėta aplinka. „Greita“ arba „lėta“ šiuo atveju charakterizuoja aplinkos fliuktuacijų koreliacijų charakteringą trukmę. Verta pabrėžti, kad aplinka yra disipatyvi, ir jos fliuktuacijų koreliacijos gęsta. Skaičiavimo pradžioje yra laikoma, kad sistema yra vienoje iš savo eksitoninių būsenų. Tai reiškia kad be sąveikos su aplinka sistemos būsena išliktų stacionari laike. Sistemos elektroninių būsenų mazginiame atvaizdavime užpildų dinamika keturiuose režimuose yra pavaizduota 2 pav.

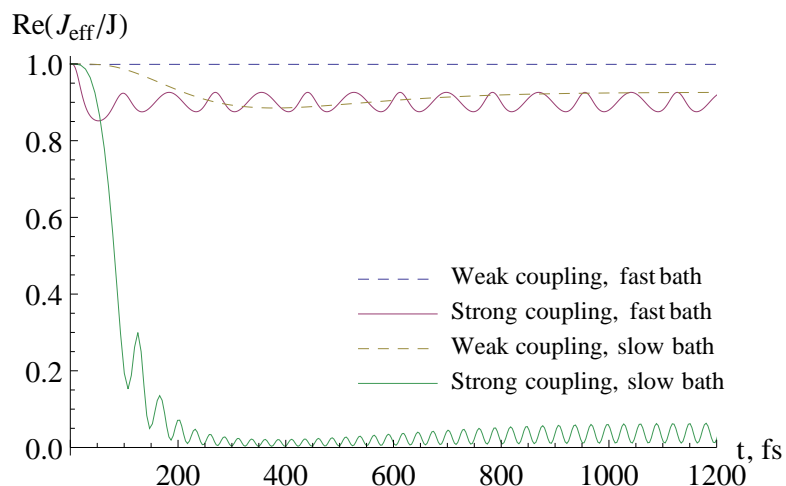
Pirmoji išvada yra tai, kad esant sąveikai su aplinka elektroninio hamiltoniano tikrinės būsenos nėra pilnojo hamiltoniano tikrinės būsenos (priešingu atveju nulinėje temperatūroje nebūtų mazginių užpildų laikinės evoliucijos). Priklausomai nuo aplinkos koreliacijų trukmės, yra išskiriami skirtingi kokybiniai režimai: koherentinis ir adiabatinis poliaronų formavimasis.

Aiškinant skirtingus režimus antrojo skyriaus antrojoje dalyje remiamasi efektinio hamiltoniano formalizmu. Sąveikaujanti elektronų ir fononų sistema yra redukuojama į elektroninę sistemą, kurios hamiltoniano elementai yra priklausomi nuo laiko. Priklausomybes apibrėžia variacinių lygčių sprendinių kombinacija. Su modeliniu heterodimeru yra gaunamos lygtys efektinio hamiltoniano parametrų evoliucijai. Efektinio hamiltoniano nediagonalūs elementai, atitinkantys rezonansinę sąveiką, pasidaro kompleksiniai ir priklausantys nuo laiko. Su visais parametrų rinkiniais efektinė rezonansinė sąveika mažėja po sužadavimo, ir jos dinamika, pavaizduota 3 pav., leidžia paaiškinti skirtingus formavimosi režimus.

Kai aplinka yra greita, efektinė rezonansinė sąveika sumažėja greitai, palyginus



2 pav. Sistemos elektroninių būsenų užpildų dinamika esant skirtingiems sąveikos su aplinka stipriams ir aplinkos koreliacijos trukmėms. Mėlyna linija atitinka silpną sąveiką su greita aplinka, violetinė linija atitinka stiprią sąveiką su greita aplinka, geltona linija atitinka silpną sąveiką su lėta aplinka, žalia linija atitinka stiprią sąveiką su lėta aplinka.



3 pav. Efektinio hamiltoniano rezonansinę sąveiką atitinkančio elemento laikinės priklausomybės, esant skirtingiems sąveikos su aplinka stipriams ir aplinkos koreliacijos trukmėms. Mėlyna linija atitinka silpną sąveiką su greita aplinka, violetinė linija atitinka stiprią sąveiką su greita aplinka, geltona linija atitinka silpną sąveiką su lėta aplinka, žalia linija atitinka stiprią sąveiką su lėta aplinka.

su elektroninės sistemos Rabi osciliacijų periodų. Tai sukelia oscilacijas mazginėje bazėje dėl to, kad elektroninio hamiltoniano tikrinės būsenos neatitinka efektinio hamiltoniano tikrinių būsenų. Šitas režimas yra koherentinis poliarono formavimasis. Kai aplinka yra lėta, hamiltoniano elementai keičiasi pakankamai lėtai, kad elektroninio hamiltoniano tikrinė būsena galėtų adiabatiškai evoliucionuoti į efektinio hamiltoniano tikrinę būseną. Tai adiabatinio poliarono formavimosi režimas.

Toliau skyriuje yra pateikiamas būdas apskaičiuoti, kuris iš poliarono formavimosi režimų yra labiau tikėtinas konkrečiai sistemai. Tai daroma palyginant apibendrintą aplinkos koreliacijos laiką, apskaičiuojamą iš spektrinio tankio funkcijos, su elektroninio hamiltoniano elementais.

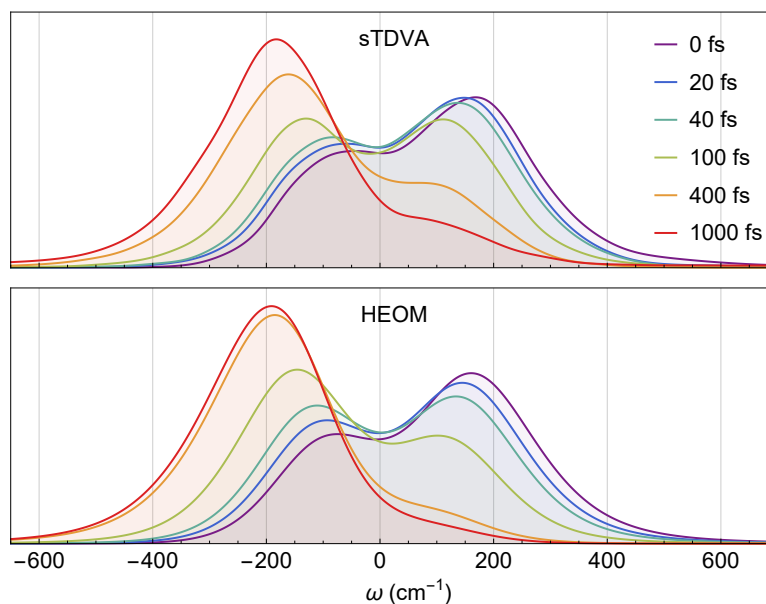
Poliaroniniai efektai baigtinėje temperatūroje

Trečiasis disertacijos skyrius yra skiriamas variacinės teorijos stochastiniam išpletimui, leidžiančiam nagrinėti poliaroninius efektus baigtinėje temperatūroje. Pagrindinė idėja, lygtys ir skaičiavimo metodika stochastiniam išplėtimui yra aprašyta pirmajame disertacijos skyriuje.

Pirma trečiojo skyriaus dalis yra skirta stochastinio variacinio metodo tikslumo tyrimui. Padaromas elektroninių būsenų dinamikos ir apskaičiuojamu optinių spektrų palyginimas su žinomu tikslu metodu (hierarchinės judėjimo lygtys, arba HEOM). Tam naudojama modelinė dviejų mazgų sistema su skirtingais aplinkos parametrais. Tai sistemai dviem metodais su identiškais parametrais yra apskaičiuojamos užpildų dinamikos, sugerties ir laikinės skyros fluorescencijos spektrai. Parametrų kombinacijos yra parenkamos taip, kad atitiktų tris skirtingus režimus: Redfildo (kai sąveika tarp sistemos ir aplinkos yra daug silpnesnė negu sąveika tarp elektroninių būsenų), Fiorsterio (kai sąveika tarp sistemos ir aplinkos yra daug stipresnė negu sąveika tarp elektroninių būsenų), ir tarpinį (kai visos sąveikos yra tos pačios eilės). Šie režimai buvo išskirti dėl to, kad Redfildo ir Fiorsterio režimams egzistuoja efektyvios skaičiavimo metodikos, bet tarpinis režimas yra ypač sudėtingas modeliavimui.

4 pav. yra pavaizduotas laikinės skyros fluorescencijos spektras suskaičiuotas atitinkamai su stochastine variacine teorija ir HEOM metodais.

Palyginimas parodo, kad Fiorsterio ir tarpiniame režimuose variacinis metodas yra labai tikslus, tačiau prognozuoja šiek tiek lėtesnę užpildos pernašą ir šiek tiek lėtesnį koherentiškumą gesimą. Redfildo režime variacinio metodo tikslumas yra prastesnis ilgesniems laikams, tačiau kokybiškai pernašos dinamika ir spektrai vis tiek yra labai panašūs. Neatitikimą dalinai galima paaiškinti tuo, kad pasirinktas skaičiavimams spektrinis tankis diverguoja mažų dažnių riboje, kas lemia skaitinius nestabilumus su variaciniu metodu.



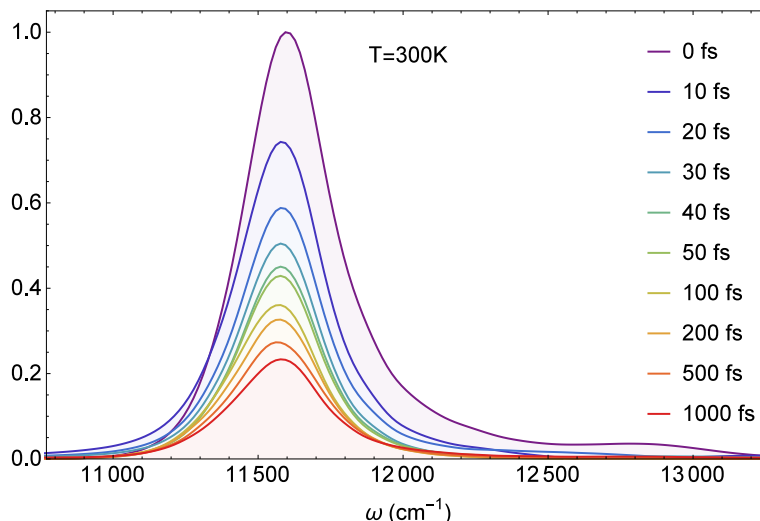
4 pav. Laikinės skyros fluorescencijos spektras, apskaičiuotas stochastiniu variaciniu metodu ir HEOM metodu

Nors stochastinis variacinis metodas formaliai nėra tikslus, jis turi daugybę pranašumų, pvz. greitas skaičiavimo laikas ir galimybė pasirinkti bet kokią spektrinio tankio funkcijos formą. HEOM metodas reikalauja daug didesnių skaičiavimo resursų ir yra apribotas tam tikromis spektrinio tankio funkcijų formomis.

Antroje trečiojo skyriaus dalyje yra skaičiuojama elektroninių sužadinių dinamika ir laikinės skyros fluorescencijos spektrai fotosintetiniame LH2 agregate, siekiant įvertinti poliaroninių efektų svarbą. Jo elektroninio hamiltoniano parametrai, šuolio dipoliniai momentai ir aplinkos parametrai yra parenkami iš literatūros (struktūrinių duomenų, eksperimentinių spektrų ir t.t.). Siekiant įvertinti poliarono formavimosi dinamiką, į modelį taip pat yra įtraukiama konformacinė netvarka.

Pirmiausia apskaičiuojamos užpildos dinamikos su konformacine netvarka ir jos. Skaičiavimai pateikiami mazginiame ir eksitoniniame atvaizdavime. Kadangi LH2 agregatas yra simetrinės žiedinės struktūros, konformacinė netvarka panaikina būsenų išsigimimą. Toliau yra skaičiuojami laikinės skyros fluorescencijos spektrai. Spektras kambario temperatūroje yra parodomas 5 pav.

Apskaičiuoti spektrai korektiškai atvaizduoja energijos pernašos ir koherentiškumo gesimo procesus, tačiau konformacinė netvarka paslepia poliaroninių efektų apraiškas dėl spektrinio signalo homogeninio išplitimo. Todėl poliaroniniams efektams įvertinti yra pasitelkiama dar viena analizės forma - delokalizacijos ilgio ir koherentiškumo ilgio skaičiavimas. Atvaizduojant tų dydžių laikines priklausomybes skirtingose temperatūrose, matoma, kad delokalizacijos ilgis didėja ir koherentiškumo ilgis mažėja, didėjant temperatūrai. Delokalizacijos ilgis yra daug didesnis mažoje temperatūroje, tai yra eksitonų savilokalizacijos pasekmė. Kambario temperatūroje koherentiškumo ilgis eksitoniniam atvaizdavime artėja į nulį, tai rodo



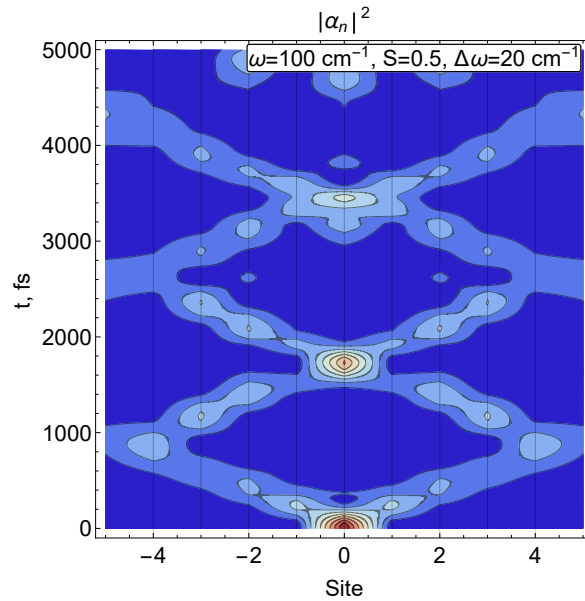
5 pav. LH2 agregato B850 žiedo laikinės skyros fluorescencijos spektras kambario temperatūroje

eksitoninių būsenų atvaizdavimo validumą.

Koherentiškumo ir delokalizacijos ilgių analizė yra pateikiama eksperimentinių duomenų kontekste ir paaiškina didelį neatitikimą tarp skirtingų eksperimentinių grupių pateikiamų verčių. Neatitikimas nulemiamas tuo kad, vienu atveju yra matuojama pavienių kompleksų superšvytėjimas, kas atitinka delokalizacijos ilgį, kitu atveju yra pateikiamas ansamblinis matavimas, kuris atitinka koherentiškumo ilgį.

Netiesinės sąveikos įtaka energijos pernašai ir spektriniam signalams

Ketvirtasis disertacijos skyrius yra skirtas įvertinti netiesinės sąveikos tarp sistemos ir aplinkos įtaką energijos pernašai ir spektriniam signalams. Tam tikslui į hamiltonianą yra įtraukiamas kvadratinės sąveikos narys. Tokio tipo sąveika atsiranda, kai elektroninis sužadimas nežymiai pakeičia fonono virpesių dažnį. Netiesinių vyksmų požymiai dažnai atsiranda optiniuose spektruose. Iš jų dažniausiai pasitaikantys yra: veidrodinės simetrijos tarp sugerties ir fluorescencijos pažeidimas, befononinės linijos išplitimas ir sugerties maksimumų padėčių priklausomybė nuo temperatūros.³⁰ Pagal analogiją su kvantinėje optikoje žinomais rezultatais įvedamas naujo tipo variacinis anžacas, pavadintas S_2 . Jis parametrizuoja fonono būseną kaip suspaustą koherentinę būseną, priklausančią nuo dviejų parametru. Dinaminių lygčių išvedimas ir pradinė analizė yra pateikiami disertacijos pirmajame skyriuje, kur parodoma, kad nesant aukštesnės eilės sąveikoms hamiltoniane paprastesnis D_2 anžacas duoda identišką rezultatą. Tačiau atsiradus netiesinėms sąveikoms naujojo anžaco papildomi parametrai, nusakantys banginio paketo de-



6 pav. Modelinio žiedinio agregato elektroninių užpildų laikinė dinamika, esant netiesinei sąveikai tarp elektroninių būsenų ir fononinių modų

formaciją, pasidaro daug svarbesni.

Pirmoji modelinė sistema yra vienas mazgas, netiesiškai sąveikaujantis su viena fononine moda. Visų pirma yra apskaičiuojamos variacinių parametų laikinės priklausomybės su netiesine sąveika, esant skirtingiems netiesinės sąveikos stipriams. Toliau yra pateikiami laikinės skyros fluorescencijos spektrai nulinėje temperatūroje, kur parodoma, kad didelis netiesiškumas sukuria virpesinėje progresijoje smulkią struktūrą. Skaičiavimas baigtinėje temperatūroje parodo dar vieną įdomų rezultatą - su netiesine sąveika įmanomas tolydaus optinio spektro generavimas be jokių gesimo narių ir fenomenologiškai pridėtų linijos pločio funkcijų.

Antroji modelinė sistema yra vienas mazgas, netiesiškai sąveikaujantis su dideliu skaičiumi fononinių modų. Laikinės skyros fluorescencijos spektruose yra parodomas veidrodinės simetrijos pažeidimas - iš eksperimentų gerai žinomas efektas.

Antrojoje ketvirtojo skyriaus dalyje yra pasirenkama daug sudetingesnė modelinė sistema - žiedinis agregatas. Skaičiuojamos elektroninių užpildų evoliucijos ir laikinės skyros fluorescencijos spektras, jam sąveikaujant su pavienėmis lokaliomis fononinėmis modomis arba su lokaliais fononinių modų rinkiniais. Viena iš tokių elektroninių užpildų evoliucijų yra parodyta 6 pav.

Skaičiavimai su įvairiais sąveikos parametrais parodo, kad elektroninei energijos pernašai beveik neturi įtakos netiesiškumai. Tačiau spektriniuose signaluose netiesiškumų požymiai pasireiškia pakankamai stipriai, ir laikinės skyros fluorescencijos spektruose aiškiai matosi spektrinių linijų postūmiai, asimetrinis linijų išplitimas ir veidrodinės simetrijos pažeidimas. Esant dideliame fononinių modų skaičiui, įtaka energijos pernašai yra dar mažesnė, tačiau poveikis spektrams išlieka.

Apie autorių

Vladimir Chorošajev gimė 1990 metais Vilniuje. 2008 metais baigė Vilniaus Juventos gimnaziją. 2012 metais baigė Taikomosios fizikos studijų programą Vilniaus Universiteto Fizikos fakultete. 2014 metais Magna Cum Laude diplomu baigė Teorinės fizikos ir astrofizikos magistrantūros studijų programą Vilniaus Universiteto Fizikos fakultete. Tais pačiais metais priimtas į doktorantūros studijas Vilniaus Universitete. 2016 metais stažavosi Miuncheno Techniniame Universitete.

Literatūra

- [1] L. Valkunas, D. Abramavicius, T. Mančal, *Molecular Excitation Dynamics and Relaxation* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013).
- [2] H. van Amerongen, L. Valkunas, R. van Grondelle, *Photosynthetic Excitons* (World Scientific, 2006).
- [3] M. Schröter, S. Ivanov, J. Schulze, S. Polyutov, Y. Yan, T. Pullerits, O. Kühn, Exciton vibrational coupling in the dynamics and spectroscopy of frenkel excitons in molecular aggregates, *Phys. Rep.* **567**, 1–78 (2015).
- [4] A. G. Redfield, On the theory of relaxation processes, *IBM J. Res. Develop.* **1**(1), 19–31 (1957).
- [5] Y.-H. Hwang-Fu, W. Chen, Y.-C. Cheng, A coherent modified Redfield theory for excitation energy transfer in molecular aggregates, *Chem. Phys.* **447**(0), 46–53 (2015).
- [6] T. Förster, Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz, *Ann. Phys.* **437**(1-2), 55–75 (1948).
- [7] C. Olbrich, J. Strümpfer, K. Schulten, U. Kleinekathoefer, Theory and simulation of the environmental effects on FMO electronic transitions, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1771–1776 (2011).
- [8] C. Kreisbeck, T. Kramer, Long-lived electronic coherence in dissipative exciton dynamics of light-harvesting complexes, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**(19), 2828–2833 (2012).
- [9] A. Gelzinis, L. Valkunas, F. D. Fuller, J. P. Ogilvie, S. Mukamel, D. Abramavicius, Tight-Binding Model of the Photosystem II Reaction Center: Application to Two-Dimensional Electronic Spectroscopy, *New J. Phys.* **15**(7), 075013 (2013).
- [10] J. A. Myers, K. L. M. Lewis, F. D. Fuller, P. F. Tekavec, C. F. Yocum, J. P. Ogilvie, Two-dimensional electronic spectroscopy of the d1-d2-cyt b559 photosystem ii reaction center complex, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**(19), 2774–2780 (2010).
- [11] Y. Tanimura, R. Kubo, Time evolution of a quantum system in contact with a nearly Gaussian-markovian noise bath, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 101 (1989).
- [12] D. E. Makarov, N. Makri, Path integrals for dissipative systems by tensor multiplication. condensed phase quantum dynamics for arbitrarily long time, *Chem. Phys. Lett.* **221**(5), 482–491 (1994).

- [13] N. Makri, D. E. Makarov, Tensor propagator for iterative quantum time evolution of reduced density matrices. ii. numerical methodology, *J. Chem. Phys.* **102**(11), 4611–4618 (1995).
- [14] J. Prior, A. W. Chin, S. F. Huelga, M. B. Plenio, Efficient simulation of strong system-environment interactions, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 050404 (2010).
- [15] L. Chen, R. Zheng, Q. Shi, Y. J. Yan, Optical line shapes of molecular aggregates: Hierarchical equations of motion method, *J. Chem. Phys.* **131**(9), 094502 (2009).
- [16] 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).
- [17] Y. Tanimura, Reduced hierarchy equations of motion approach with drude plus brownian spectral distribution: Probing electron transfer processes by means of two-dimensional correlation spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **137**(22), 22A550 (2012).
- [18] A. G. Dijkstra, Y. Tanimura, Linear and third- and fifth-order nonlinear spectroscopies of a charge transfer system coupled to an underdamped vibration, *J. Chem. Phys.* **142**(21), 212423 (2015).
- [19] A. Gelzinis, D. Abramavicius, L. Valkunas, Absorption lineshapes of molecular aggregates revisited, *J. Chem. Phys.* **142**(15), 154107 (2015).
- [20] A. Ishizaki, G. R. Fleming, Theoretical examination of quantum coherence in a photosynthetic system at physiological temperature, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **106**(41), 17255–17260 (2009).
- [21] G. S. Schlau-Cohen, A. Ishizaki, T. R. Calhoun, N. S. Ginsberg, M. Ballottari, R. Bassi, G. R. Fleming, Elucidation of the timescales and origins of quantum electronic coherence in LHCii, *Nat. Chem.* **4**, 389–395 (2012).
- [22] 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**(38), 11031–11041 (2013).
- [23] F. D. Fuller, J. Pan, A. Gelzinis, V. Butkus, S. S. Senlik, D. E. Wilcox, C. F. Yocum, L. Valkunas, D. Abramavicius, J. P. Ogilvie, Vibronic coherence in oxygenic photosynthesis, *Nat. Chem.* **6**, 706–711 (2014).
- [24] L. Chen, R. Zheng, Q. Shi, Y. Yan, Two-dimensional electronic spectra from the hierarchical equations of motion method: Application to model dimers, *J. Chem. Phys.* **132**(2), 024505 (2010).
- [25] A. Freiberg, M. Ratsep, K. Timpmann, G. Trinkunas, Excitonic polarons in quasi-one-dimensional LH1 and LH2 bacteriochlorophyll a antenna aggregates from photosynthetic bacteria: A wavelength-dependent selective spectroscopy study, *Chem. Phys.* **357**, 102–112 (2009).
- [26] B. Luo, J. Ye, Y. Zhao, Variational study of polaron dynamics with the davydov ansatz, *Phys. Status Solidi (c)* **8**(1), 70–73 (2011).

- [27] M. J. Skrinjar, D. V. Kapor, S. D. Stojanovic, Classical and quantum approach to davydov's soliton theory, *Phys. Rev. A* **38**, 6402–6408 (1988).
- [28] A. Scott, Davydov's soliton, *Phys. Rep.* **217**(1), 1–67 (1992).
- [29] W. Forner, Davydov solitons in proteins, *Int. J. Quantum Chem.* **64**(3), 351–377 (1997).
- [30] A. Anda, L. De Vico, T. Hansen, D. Abramavicius, Absorption and fluorescence lineshape theory for polynomial potentials, *J. Chem. Theory Comput.* **12**(12), 5979–5989 (2016).
- [31] K.-W. Sun, M. F. Gelin, V. Y. Chernyak, Y. Zhao, Davydov ansatz as an efficient tool for the simulation of nonlinear optical response of molecular aggregates, *J. Chem. Phys.* **142**(21), 212448 (2015).
- [32] W. H. Zurek, Pointer basis of quantum apparatus: Into what mixture does the wave packet collapse?, *Phys. Rev. D* **24**, 1516–1525 (1981).
- [33] D. Hsu, J. L. Skinner, On the thermal broadening of zero-phonon impurity lines in absorption and fluorescence spectra, *J. Chem. Phys.* **81**, 1604 (1984).

Summary

According to the goals formulated in the beginning of the thesis, two milestones were achieved in the presented research. The first one was the development of the stochastic time-dependent variational approach for the simulation of quantum dynamics and optical response signals in molecular aggregates. The second was studying the dynamics of excitonic polaron formation using the developed approach. The specific purpose of developing sTDVA was to analyze the quantum dynamics in a complex regime, where no interaction can be considered small and the bath polarization (excitonic polaron formation) is expected to play a big role in energy transfer and molecular optical response. Another very important distinction from other applications of the variational approach encountered in recent literature³¹ is that we introduced local couplings: the absence of correlations between fluctuations and reorganizations of spatially separated sites.

At the time the research was mostly motivated by the idea that excitonic states of molecular aggregates are not the pointer states of the electron-phonon supersystem. This means that after a long time (compared to all timescales of electronic energy transfer and bath relaxation) the reduced density operator of the electronic system is not diagonal, and coherences between purely excitonic states persist indefinitely. The search for a way to find out the “true” quantum states of such systems began long before the author’s own research, dating back to W. Zurek’s einselection theory.³² However, in application to the theory of molecular aggregates more recent developments come to mind, for example a model of fluorescence in LH2 aggregates²⁵ and the HEOM approach analysis of time dynamics of a model two-site system.¹⁶ The goal of the research was to construct a theoretical description that by design incorporates the possibility of electronic states being “dressed” by phonons, and examine the whole dynamics of “how the transition occurs”. The methods for obtaining only the “final” polaronic state without focusing on the evolution were already present at the time.

Using the zero-temperature case, initially we were able to show the dynamical picture of polaron formation. Using a few chosen parameter combinations we have found two major qualitative regimes of polaronic state evolution, which depend on the ratio between the timescale of bath reorganization and the timescale of

electronic energy transfer. Simply explained, if the bath timescale is much faster, then the environment rapidly reorganizes after the molecular aggregate is excited to an electronic eigenstate, and this produces Rabi oscillations between the local site excitations that are driven by a rapid energy shift caused by local polarization. If the bath timescale is comparatively slow then the dynamics are driven by slow adiabatic transition of the excitonic states into polaronic states, and in this case no Rabi oscillations occur.

The effective Hamiltonian approach was used for analysis and interpretation of the results, mapping the coupled exciton-phonon system into a reduced purely electronic system with time-dependent couplings between electronic states. This allowed the interpretation of the polaronic state transition as a time-dependent screening (reduction of the effective resonant coupling between electronic states) and gave the possibility to draw parallels with established results in the theory of solid state systems. We have also obtained intrinsic relaxation with the effective electronic Hamiltonian due to off-diagonal elements obtaining complex-numbered values.

Most of the processes associated with physics of molecular aggregates, such as light harvesting, electronic energy transfer, charge separation etc., usually happen at ambient temperatures in the outside world, or at least at liquid nitrogen temperature in spectroscopy experiments. So naturally the zero-temperature case was not the end goal, though useful for model applications. The theory had to be expanded to include the possibility of the bath being at a higher temperature than absolute zero. Using a stochastic sampling scheme for the initial conditions of the bath and thermally averaging over high numbers of initial conditions we were able to reconstruct the density operator approach, this time with the complete dressed electronic states. The new stochastic scheme was first benchmarked against an established method to test its limitations and find regimes where the novel calculation scheme would display insufficient accuracy. This benchmarking became an important part of the presented research, affirming the validity of all other results presented throughout the thesis.

The next step was applying the developed calculation scheme to a real photosynthetic molecular aggregate. We have investigated the excited state dynamics and the transition to a polaronic states at finite temperatures in the LH2 complex. Taking the parameters featured in calculations done with a different approach, we have shown that the optical absorption spectrum (which only features the very early post-excitation dynamics) are consistent with the traditional Redfield scheme. The auxiliary time-resolved fluorescence modeling, where the Redfield approach is expected to fail for this specific aggregate due to the large system-bath coupling, was also presented. The interplay of polaron transition dynamics, electronic energy transfer, disorder-induced broadening, coherence decay and other contributions to

this spectral signal was analyzed using the obtained electronic state dynamics and auxiliary calculations to isolate all the mentioned contributions.

We have also introduced measures to quantify how “polaronic” a state is for this analysis. The combination of the averaged exciton delocalization of a single wavefunction and coherence lengths in different representations allowed to provide a temperature-dependent picture of the dynamics of polaron formation in the LH2 complex. The limit cases were successfully captured, such as the state being least polaronic at ambient temperatures, and the timescales of the transition were extracted. This also helped address the confusion between the multiple reported values of delocalization length from experiments. We have shown that the delocalization length reported from single-molecule experiments and the coherence length inferred from ensemble measurements are not the same quantity, and our modeling results were able to consistently incorporate both numbers in the context of experimental data. The delocalization length grows with temperature, and higher numbers are associated with a decreased self-trapping effect. The coherence length decays with temperature, and higher values of coherence length in excitonic basis signify that the density operator is not diagonal, and excitonic states are not the pointer states of the global electron-phonon system.

The last part of the research presented in this thesis was focused on yet another expansion of the approach, this time to incorporate the possible nonlinear couplings between the system and the bath. Experimentally some of the nonlinearity effects were observed already, such as mirror symmetry breaking between absorption and fluorescence signals, and zero-phonon line broadening.³³ To account for nonlinear effects we have introduced a new variational Ansatz based on squeezed coherent states, well known in quantum optics. To isolate the effects without getting confused by large amounts of free parameters we once again performed simulations on model systems. One of the essential results of this modeling was that the spectral signals displayed a range of characteristic signals. The first one was vibrational fine structure, where every peak in the vibrational progression would split into a sequence of smaller vibrational peaks. This is an intuitive result that one would expect from exact calculations (in case of a single absorber at zero temperature they can be performed). However, we were also able to show that at finite temperature the vibrational fine structure gets progressively dense to the point when even a single vibrational mode can generate seemingly continuous regions in an optical absorption spectrum. These continuous regions are often seen in experiments and they are usually described phenomenologically. In contrast, we obtain the result with a purely *ab initio* calculation.

The result of mirror symmetry breaking was also achieved with a single absorber nonlinearly coupled to a continuous bath. We have shown that different signs of the

nonlinear coupling terms lead to scaling of late-time sideband shoulder lengths in different directions on the energy axis. The time evolutions were shown using the tool applied throughout the research presented in the thesis, namely the simulated auxiliary time-resolved fluorescence spectra.

Finally, we have performed calculations on a system that, to our knowledge, no other modern theoretical approach can currently handle: a multi-site system nonlinearly coupled either to local high-frequency vibrational modes or to a local phonon bath. Using this model system we were able to show that the vibrational nonlinearities produce the characteristic mirror symmetry breaking in the ATRF spectra, but the influence of the nonlinear couplings on electronic energy transfer is negligible. The exchange narrowing mechanism was proposed to explain the robustness of state dynamics. We believe that the results are important when interpreting experimental data, because discerning between electronic and vibrational effects in nonlinear optical spectra is a long-standing question and an important research direction at the moment.

About the author

Vladimir Chorošajev was born in 1990 in Vilnius, Lithuania. In 2012 he received his Cum Laude Bachelor degree in Applied Physics at Vilnius University. In 2014 he received his Magna Cum Laude Master degree in Theoretical Physics and Astrophysics.