

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Cheminės fizikos institutas

Tomas Marčiulionis

STIPRIAUSI SURIŠTŲ MOLEKULIŲ, SĄVEIKAUJANČIŲ SU ANHARMONINIAIS
MOLEKULINIAIS VIRPESIAIS, BANGINIO PAKETO DINAMIKA

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Teorinės fizikos ir astrofizikos studijų programa

Studentas

Tomas Marčiulionis

Leista ginti

2018-05-25

Darbo vadovas

prof. dr. Darius Abramavičius

Instituto direktorius

prof. dr. (HP) Valdas Šablinskas

Vilnius 2018

Turinys

Įvadas	3
1. Teorinis įvadas	5
1.1. Morse potencialas	5
1.2. Dirako – Frenkelio variacinis principas	6
1.3. Bandomoji banginė funkcija	7
1.4. Tiriamųjų sistemų hamiltonianas	9
1.5. Lagranžianas	12
1.6. Dinaminių lygčių išvedimas	16
1.7. Dimero sugerties spektrų skaičiavimas.....	19
2. Rezultatai	22
2.1. Stacionarių pradinių sąlygų poslinkis	22
2.2. Eksitoninių užpildų dinamikos	24
2.3. Sugerties spektrų modeliavimas.	29
Išvados	36
Literatūra.....	37
Summary	38

Įvadas

Vis gausėja eksperimentinių įrodymų apie didžiulę šiluminės aplinkos bei molekulių virpesių įtaką elektroninio sužadavimo dinamikai fotosintetiniuose molekulinuose agregatuose [1,2]. Šviesai optiškai sužadinus tokią molekulę, ji pereina į naują energetinį lygmenį, t.y. galima laikyti, jog molekuliname agregate atsirado eksitonas; aprašyti tokios dalelės kvantinę dinamiką yra labai kompleksiška ir sudėtinga užduotis, kadangi turi būti įskaitytas šiluminių aplinkos virpesių poveikis, taip pat eksitonas yra veikiamas molekulių mazgų rezonansinių tarpusavio sąveikų ir delokalizuojasi - išplinta per visą agregatą, tačiau esant stipriai sąveikai tarp eksitono ir sužadintosios molekulės virpesių įvyksta tam tikra agregato reorganizacija, dėl kurios eksitonas gali lokalizuotis ant vieno iš mazgų [3]. Tiksliai spręsti tokią „poliaroninės dinamikos šiluminėje aplinkoje“ problemą yra praktiškai neįmanoma dėl pernelyg didžiulio kintamųjų kiekio ir informacijos gausos, tad buvo pasiūlytos apytikslės teorijos, leidžiančios modeliuoti tokių sistemų dinamiką. Redfieldo teorija aprašo kvantinę sistemą, sąveikaujančią apibrėžto spektrinio tankio aplinką, dėl šios sąveikos įvyksta sistemos relaksacija [4], tačiau šios teorijos minusas yra tas, jog laikoma, kad sąveika su aplinka yra pakankamai silpna. Taip pat yra sukurta sudėtingesnių metodų, pavyzdžiui, HEOM (*hierarchical equations of motion*), šis metodas yra tinkamas aprašyti kvantines sistemas, kurių sąveikos stipris su aplinka gali būti bet koks, tačiau ribojantys faktoriai yra sistemos dydis bei aplinkos spektrinio tankio forma [5]. Vienas iš apytikslių metodų, kuris leidžia aptarti aptartas problemas, yra nuo laiko priklausomas variacinis metodas [6]. Šio metodo esmė yra tikslingos bandomosios banginės funkcijos formos pasirinkimas, kuri leidžia modeliuoti laikinę fononinio lauko, sąveikaujančio su eksitonu, bei eksitoninių užpildų molekulinuose mazguose dinamiką. Šiame metode kaip bandomoji banginė funkcija dažnai yra naudojama Davydovo anzaco D_1 ar D_2 forma. Toks anzaco pasirinkimas leidžia aprašyti kvantinio osciliatoriaus judėjimą fazinėje erdvėje gausiniais banginiais paketais, kurie sugeneruojami pasitelkus koherentinių būsenų operatorius.

Tačiau verta pabrėžti, jog sprendžiant tokio tipo problemas, virpesiniai reiškiniai dažnai yra aproksimuojami harmoninių osciliatorių dinamika, visgi yra žinoma, jog molekulių agregatų virpesiai turi didesnio ar mažesnio laipsnio anharmoniskumą [7]. Remiantis spektroskopijos eksperimentų duomenimis, žinoma jog dviatomių molekulių potencialas atitinka Morse potencialą. Tad siekdami tikslumo ir naujumo šiame darbe aprašysime molekulinis virpesius.

Morse osciliatoriais. Gausinio banginio paketo dinamika tokiame potenciale tampa sudėtingesnė, kadangi gausinis paketas, judėdamas harmoninio osciliatoriaus hiperboliniame potenciale, išlaiko savo formą - išlieka apskritas [8]. Anharmoniniame potenciale toks paketas gali deformuotis – t.y. gali tapti elipsinis. Dėl šios priežasties turime papildyti Davydovo pasiūlytą D_2 anzacą ir įskaityti ne tik koherentes, tačiau ir suspaustąsias koherentes būsenas (*squeezed coherent states*) [9], tad pasinaudodami kvantinės optikos analogija, į naudojamą anzacą įtrauksime ir suspaudimo operatorių [10].

Šio darbo **tikslas** yra, pritaikius variacinį metodą, modeliuoti elektroninio sužadavimo, sąveikaujančio su foninėmis modomis, kurias modeliuojame kaip Morse osciliatorius, dinamiką. Pateiksime rezultatus suskaičiuotus, naudojant dvi skirtingas bandomąsias funkcijas – įskaičius tik koherentes būsenas (Davydovo D_2 anzacas) ir įskaičius suspaustąsias koherentes būsenas (modifikuotas Davydovo D_2 anzacas) bei gautus rezultatus palyginsime su sumodeliuotais rezultatais fononus aprašant kaip kvantinius harmoninius osciliatorius. Taip pat, ištersime suspaustųjų koherentinių būsenų įtaką modeliavimo tikslumui, aprašant anharmoninį osciliatorių, sąveikaujantį su eksitoniniu sužadimu. Kaip modelinę molekulinę sistemą pasirinkomę dviejų tarpusavyje rezonansinėmis sąveikomis surištų molekulinų mazgų modelį. Kiekvienas iš mazgų sąveikauja su identiškais osciliatoriais – tai paprasčiausią sistemą, kurioje būtų galima stebėti poliaroninius reiškinius, bei nesudėtingai analizuoti užpildų dinamikas bei sugerties spektrus.

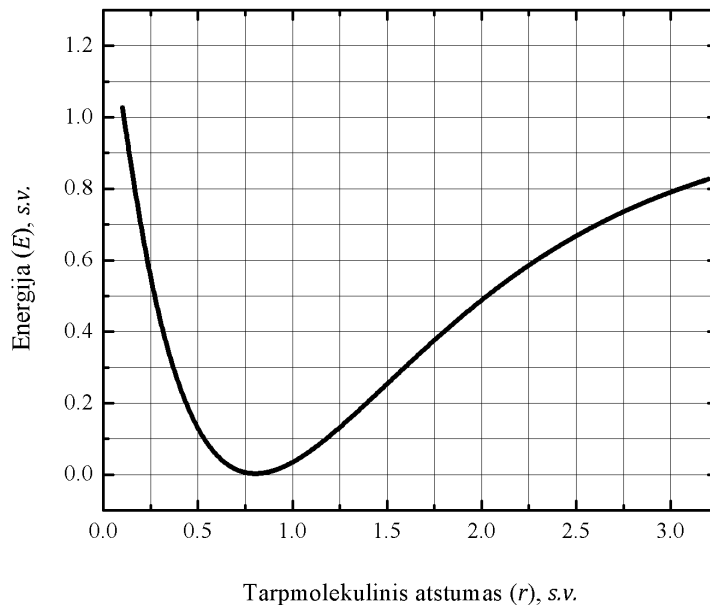
1. Teorinis įvadas

1.1. Morse potencialas

Morse osciliatoriai yra dažnai naudojami kaip patogus matematinis modelis, aprašantis dviatomių molekulių potencialą, mat yra įskaitomas disociacijos reiškinys – t.y. atomų tarpusavio atstumui augant tiesiškai, sąveikos energija eksponentiškai mažėja. Taip pat, įdomu yra tai, jog Morse osciliatorių energetiniai lygmenys nėra vienodai pasiskirstę ir energetinis tarpas tarp vis aukštesnių lygmenų mažėja, kol yra pereinama į kontinuumą. Tad galime kalbėti apie surištasias („*bound states*“) ir nesuristasias („*unbound states*“) virpesines būsenas [11], kurias galime stebėti sugerties spektre. Morse potencialo matematinė išraiška:

$$V_M(r) = D_M(1 - e^{-\alpha(r-r_a)})^2, \quad (1)$$

čia D_M - molekulės disociacijos energija, r_a žymi pusiausvyrą tarpbranduolinį atstumą, α - parametras, kontroliuojantis potencialo „plotį“, t.y. kuo mažesnis α tuo platesnė potencialinė duobė.



1 pav. Morse potencialas

Čia laikome, jog $\alpha = \hbar = 2m = 1$, tuomet Morse osciliatoriaus hamiltonianas:

$$H_M = \frac{p^2}{2} + D(e^{-2x} - 2e^{-x}), \quad (2)$$

taip pat laikydami, jog $(N + \frac{1}{2})^2 = D$, turime paprastesnę hamiltoniano formą:

$$H_M = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(N + \frac{1}{2}\right)^2 (e^{-2x} - 2e^{-x}). \quad (3)$$

Surištųjų būsenų energetinis spektras yra aprašomas tokia išraiška:

$$E_n = -(N - n)^2. \quad (4)$$

Surištųjų būsenų skaičius yra lygus sveikajai daliai $N_B = (\sqrt{D} + \frac{1}{2})$. Praktiškai tai reiškia, jog priklausomai nuo parinkto D parametro sistema turi bent 1 surištąjį energetinį lygmenį, o už N_B lygmenų sistema pereina į energetinį kontinuumą. Tai galime stebėti sugerties spektruose, kaip matomas kelias smailes, kurios atitinka surištąsias būsenas, po kurių prasideda kontinuumas.

1.2. Dirako – Frenkelio variacinis principas

Analizuojamos sistemos dinamiką galime aprašyti naudodamiesi Dirako – Frenkelio variaciniu principu. Tai yra apytikslis metodas, leidžiantis modeliuoti sudėtingų sistemų dinamiką, naudojantis keletu prielaidų. Visų pirma pasirenkama banginės funkcijos forma, kuri yra charakterizuojama kelių, nuo laiko priklausančių, parametrų rinkiniu, kurį galime pažymėti kaip $\{x_n(t)\}$. Tokią banginę funkciją galime žymėti kaip $|\psi(\{x_n(t)\})\rangle$. Žinodami analizuojamos sistemos hamiltonianą, \hat{H} , galime nesudėtingai patikrinti ar bandomoji banginė funkcija aprašo sistemą – tam reikia išspręsti Šriodingerio lygtį:

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}\right) |\psi(\{x_n(t)\})\rangle = |\delta(t)\rangle, \quad (5)$$

čia $|\delta(t)\rangle$, yra energijos dimensijos vektorius, kuris nurodo kaip smarkiai pasirinkta banginė funkcija skiriasi nuo tikrosios. Šis vektorius žymi paklaidą, atsiradusią dėl pasirinktos banginės funkcijos formos ar parametrų neatitikimo. Pagrindinė Dirako – Frenkelio principo idėja yra minimizuoti atsiradusią paklaidą, t.y. kiek tik įmanoma labiau bandomąją banginę funkciją priartinti prie tikrios sistemos banginės funkcijos. Minimizavimą galime atlikti varijuodami sistemos lagranžianą \mathcal{L} , taip gaudami Eulerio – Lagranžo diferencialines lygtis banginės funkcijos parametrų.

Kvantinės sistemos lagranžianas susideda iš 2 dalių: kinetinės ir potencinės, tad atitinkamai:

$$\mathcal{L} = \langle \psi(t) | \frac{i\hbar \overleftrightarrow{\partial}}{2} - \hat{H} | \psi(t) \rangle, \quad (6)$$

čia kinetinės dalies išraiška, $\langle \psi(t) | \frac{i\hbar \overleftrightarrow{\partial}}{2} | \psi(t) \rangle$, supaprastintai žymi tokią lygtį:

$$\langle \psi(t) | \frac{i\hbar \overleftrightarrow{\partial}}{2} | \psi(t) \rangle = \frac{i\hbar}{2} (\langle \psi(t) | \dot{\psi}(t) \rangle - \langle \dot{\psi}(t) | \psi(t) \rangle), \quad (7)$$

Iš lagranžiano, pasinaudojus variacinio skaičiavimo metodu, gaunamos Eulerio – Lagranžo lygčių rinkinys atitinkantis diferencialines judėjimo lygtys pasirinktos banginės funkcijos parametrui:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}_n^*} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x_n^*} = 0 \quad (8)$$

Taip pat galime nesudėtingai įvertinti paklaidą, t.y. pasirinktos banginės funkcijos nuokrypį nuo tikrosios banginės funkcijos:

$$\frac{\Delta E}{E} \approx \frac{\langle \delta(t) | \delta(t) \rangle}{\langle \psi(t) | \hat{H}_B | \psi(t) \rangle}, \quad (9)$$

čia \hat{H}_B – tai sistemos fononinės posistemės hamiltonianas.

1.3. Bandomoji banginė funkcija

Tam tikros formos ir su tam tikru parametru rinkiniu bandomosios banginės funkcijos yra vadinamos anžacais. Davydovas, baltymuose nagrinėdamas eksitoninius sužadėjimus, kurie deformuoja molekulinio agregato struktūrą, t.y. aprašydamas poliaronus, laikė, jog tokios kvazidalelės banginė funkcija turi būti solitono pavidalo [11]. Jo pasiūlytas anžacas turi tokią formą:

$$|\psi_{D2}(t)\rangle = \sum_n \alpha_n(t) \hat{a}_n^\dagger \exp \sum_q \lambda_q(t) \hat{b}_q + \lambda_q^*(t) \hat{b}_q^\dagger |0\rangle, \quad (10)$$

$\exp(\sum_q \lambda_q(t) \hat{b}_q + \lambda_q^*(t) \hat{b}_q^\dagger)$ – tai koherentinis poslinkio operatorius, kurį galime žymėti \hat{D}_q . Šis operatorius sukuria paslinktą fonono banginį paketą fazinėje koordinatės – impulso erdvėje. Tačiau yra žinoma, jog dalelės, judančios anharmoniniame potenciale, gausinis paketas tampa ir

suspaustas [6], tad Davydovo pasiūlytą anzacą, siekiant tikslumo, reikia papildyti nariu, kuris leistų įskaityti banginio paketo suspaudimą. Šiame darbe anzacą papildėme suspaudimo operatoriumi \hat{S}_q [10]:

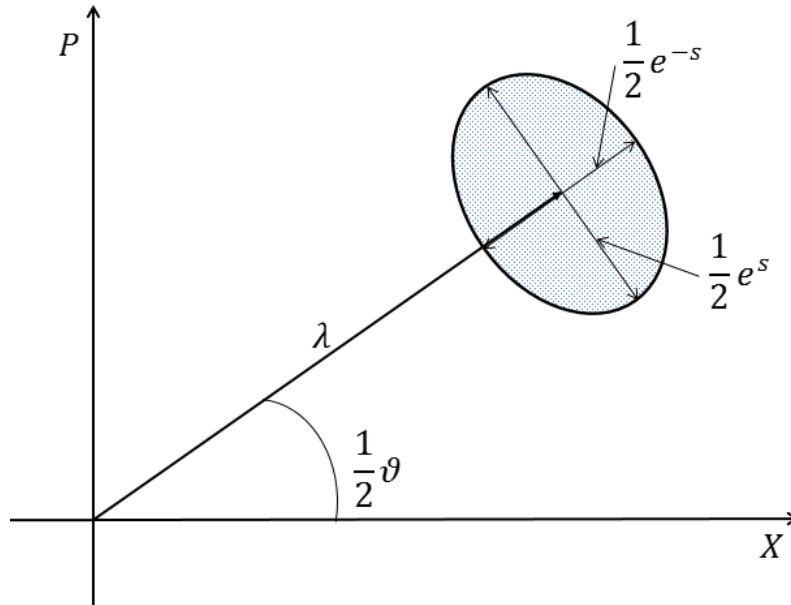
$$\hat{S}_q = \exp \sum_q \left(\frac{1}{2} \xi_q^*(t) \hat{b}_n^2 - \frac{1}{2} \xi_q(t) \hat{b}_n^{\dagger 2} \right) |0\rangle, \quad (11)$$

čia $\xi_q(t) = s_q(t) \exp(i\nu_q(t))$ yra kompleksinis suspaudimo parametras turintis amplitudę ir fazę.

Tad papildyto anzaco forma:

$$|\psi_I(t)\rangle = \sum_n \alpha_n(t) \hat{a}_n^\dagger \hat{D}_q \hat{S}_q |0\rangle. \quad (12)$$

Šiame darbe pritaikysime abu anzacus ir lyginsime jų sukeltamus efektus tiriamajai sistemai.



3 pav. Suspaustosios kvantinės koherentinės būsenos atvaizdavimas judesio kiekio ir koordinatės fazinėje erdvėje.

1.4. Tiriamųjų sistemų hamiltonianas

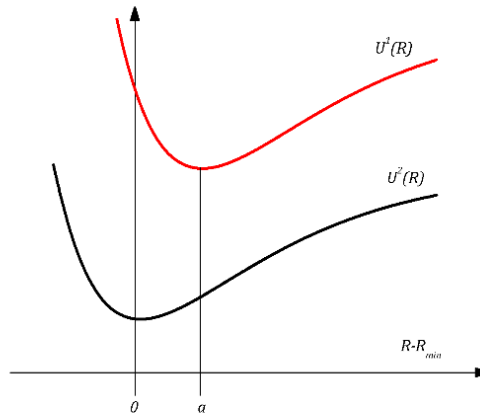
1.4.1. Elektroninio sužadavimo, sąveikaujančio su Morse osciliatoriais hamiltonianas.

Eksitoninę dinamiką nagrinėjama bent iš dviejų mazgų sudarytose sistemose. Molekuliniai mazgai tarpusavyje sąveikauja tarpmolekulinėmis rezonansinėmis sąveikomis. Tokiam mazgui sugėrus fotoną, jis tampa sužadintas – t.y. pasikeičia molekulės elektronų konfigūracija, kas reiškia, kad molekulė perėjo į kitą energetinį lygmenį. Tokios molekulės potencialinis paviršius pasikeičia. Mazgo potencialinių paviršių skirtumas tarp pirmosios sužadintos būsenos ir nesužadintos būsenos yra lygus vrpesinei sąveikai (elektroninė-fononinė sąveika). Morse potencialo atveju turėsime:

$$\begin{aligned}\hat{H}_I(Q) &= \hat{V}_e(Q) - \hat{V}_g(Q) = D_M(1 - e^{\alpha(Q-d)})^2 - D_M(1 - e^{\alpha(Q)})^2 = \\ &= 2D_M(1 - e^{\alpha d})e^{-\alpha Q} - D_M(1 - e^{2\alpha d})(e^{-\alpha Q})^2,\end{aligned}\quad (13)$$

Pažymėję, jog $e^{\alpha d} = \gamma$, turime:

$$\hat{H}_I(Q) = 2D_M(1 - \gamma)e^{-\alpha Q} - D_M(1 - \gamma^2)(e^{-\alpha Q})^2.\quad (14)$$



2 pav. Žemiausios energetinės būsenos ir sužadintos būsenos molekulinio mazgo potencialai, kur a yra santykinis potencialinio minimumo postūmis.

Perėjus į sukūrimo ir išnykimo operatorių atvaizdavimą, koordinatės operatorių Q galime perrašyti taip:

$$Q = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{b}^\dagger + \hat{b}), \quad (15)$$

kadangi šiame darbe laikome, jog $\hbar = m = 1$, tuomet išraiška (15) supaprastėja ir turime:

$$Q = \sqrt{\frac{1}{2\omega}} (\hat{b}^\dagger + \hat{b}), \quad (16)$$

čia \hat{b}^\dagger (\hat{b}) yra osciliatoriaus sukūrimo (išnykimo) operatoriai.

Galime parašyti pilnąjį sistemos hamiltonianą remdamiesi Holšteino hamiltoniano pavyzdžiu:

$$\hat{H}_M = \hat{H}_E + \hat{H}_I + \hat{H}_F, \quad (17)$$

čia \hat{H}_E – tai elektroninio sužadavimo hamiltonianas, \hat{H}_I – sąveikos hamiltoniano dalis, \hat{H}_F – laisvo Morse osciliatoriaus hamiltonianas. Išrašysime kiekvieną hamiltonianą atskirai:

$$\hat{H}_E = \sum_n \varepsilon_n \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_n + \sum_{m \neq n} J_{mn} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_n, \quad (18)$$

čia ε_n – elektroninės sužadavimo energijos, J_{mn} – mazgų tarpmolekulinės rezonansinės sąveikos energijos, \hat{a}_n^\dagger (\hat{a}_n) – eksitoniniai sukūrimo (išnykimo) operatoriai;

$$\hat{H}_F = \sum_q \left(\frac{\omega_q}{2} \hat{p}_q^2 + D_q (1 - e^{-\alpha_q \hat{x}_q})^2 \right), \quad (19)$$

čia $\hat{p}_q = i\sqrt{\frac{\omega_q}{2}} (\hat{b}_q^\dagger - \hat{b}_q)$ – yra q -ojo osciliatoriaus kvantinis impulso operatorius, ω_q – osciliatoriaus dažnis, $\hat{x}_q = i\sqrt{\frac{1}{2\omega_q}} (\hat{b}_q^\dagger + \hat{b}_q)$ – tai q -ojo osciliatoriaus kvantinis koordinatės operatorius, α_q – parametras, aprašantis potencialo plotį, kuo mažesnė α_q vertė tuo platesnį potencialą turime, D_q – tai molekulės disociacijos energija;

$$\hat{H}_I = \sum_n \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_n \sum_q \left(2D_q (1 - \gamma_{nq}) e^{-\frac{\alpha_q}{\sqrt{2\omega_q}} (\hat{b}_q^\dagger + \hat{b}_q)} - D_q (1 - \gamma_{nq}^2) \left(e^{-\frac{\alpha_q}{\sqrt{2\omega_q}} (\hat{b}_q^\dagger + \hat{b}_q)} \right)^2 \right), \quad (20)$$

čia g_{nq} – tai sąveikos stipris tarp n – tojo mazgo ir q – tojo osciliatoriaus, o $\gamma_{nq} = e^{\sqrt{\frac{\omega_q}{D_q}} g_{nq}}$.

1.4.2. Holšteino hamiltonianas

Krūvininkų dinamiką poliarizuojamoje aplinkoje analizavęs Landau, pasiūlė poliarono dalelės idėją. Holšteinas buvo vienas pirmųjų aprašęs poliaronų dinamiką kristalų gardelėse, kaip sąveiką tarp elektronų ir gardelės virpesinių modų. Šią idėją panaudosime ir mūsų darbe aprašydami eksitono dinamiką molekuliniam agregate. Holšteino hamiltonianas [13] aprašo sistemą sudarytą iš N mazgų, sąveikaujančių su fononiniais osciliatoriais, ir taip pat daroma prielaida, jog mazgai yra dviejų lygmenų sistemos; mazgo ir fononų sąveika yra tiesinė. Bendroji hamiltoniano forma yra identiška (17) išraiškai – t.y. turime elektroneinę, fononinę ir sąveikos dalis:

$$\hat{H}_H = \hat{H}_E + \hat{H}_I + \hat{H}_F. \quad (21)$$

Tokios sistemos eksitoninė dalis yra lygi prieš tai aprašytai elektroneinei hamiltoniano daliai, tad jos dar kart neperrašysime. Šioje sistemoje laikoma, jog fononai yra harmoniniai osciliatoriai, tad:

$$\hat{H}_F = \sum_q \omega_q \hat{b}_q^\dagger \hat{b}_q, \quad (22)$$

Sąveikos hamiltonianas šiame modelyje, kaip ir minėta aprašo tiesinę sąveiką tarp osciliatorių ir mazgų, tad turime:

$$\hat{H}_I = - \sum_{q,n} g_{nq} \omega_q \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_n (\hat{b}_q^\dagger + \hat{b}_q). \quad (23)$$

Sistemos hamiltoniano aplinkos virpesinių modų ir eksitono sąveikos su molekuliniais virpesiais dalių išraiškos, kurias gavome Morse osciliatoriaus atveju (19-20 lygtys), turi sutapti su turimomis lygtimis harmoninio osciliatoriaus atveju, t.y. (22-23 lygtys), kai Morse osciliatoriaus potencialo gylio parametras $D_q \rightarrow \infty$. Tad rezultatus gautus, naudojant šiuos abu modelius, lyginsime tarpusavyje esant didelėms ir mažoms D_q vertėms (mažo ir didelio anharmoniško atvejai).

1.5. Lagranžianas

Remdamiesi anksčiau pateiktų variaciniu metodu suskaičiuosime tris skirtingus atvejus – Morse osciliatorių fononinis laukas, sąveikaujantis su molekuliniais mazgais, kai bandomoji funkcija yra Davydavo anzacas ir kai bandomoji funkcija yra modifikuotas Davydavo anzacas, įskaičius suspaudimo operatorių, ir trečiasis atvejis, kai fononus aprašome kaip harmoninius osciliatorius – tuomet naudosime Davydavo anzacą, kadangi gausinio banginio paketo suspaudimas harmoninių osciliatoriaus potencialo atveju nepasireiškia.

1.5.1. Lagranžiano kinetinė dalis

Lagranžiano kinetinė dalis yra aprašoma taip:

$$K = \frac{i}{2} (\langle \psi(t) | \dot{\psi}(t) \rangle - \langle \dot{\psi}(t) | \psi(t) \rangle) \quad (24)$$

Suskaičiuosime lagranžiano kinetinę dalį Davydavo D_2 anzacui ir modifikuotam Davydavo anzacui.

D_2 anzacui turime:

$$\begin{aligned} K_{D_2} &= \frac{i}{2} (\langle \psi_{D_2}(t) | \dot{\psi}_{D_2}(t) \rangle - \langle \dot{\psi}_{D_2}(t) | \psi_{D_2}(t) \rangle) = \\ &= \frac{i}{2} \left(\sum_n \dot{\alpha}_n(t) \alpha_n^*(t) - \sum_n \dot{\alpha}_n^*(t) \alpha_n(t) - \sum_n |\alpha_n(t)|^2 \sum_q (\dot{\lambda}_q^* \lambda_q - \dot{\lambda}_q \lambda_q^*) \right) = \\ &= \frac{i}{2} \left(\sum_n (\dot{\alpha}_n(t) \alpha_n^*(t) - \dot{\alpha}_n^*(t) \alpha_n(t)) - \sum_q (\dot{\lambda}_q^* \lambda_q - \dot{\lambda}_q \lambda_q^*) \right). \end{aligned} \quad (25)$$

Modifikuotam Davydavo anzacui D_M turime:

$$K_{D_M} = \frac{i}{2} (\langle \psi_{D_M}(t) | \dot{\psi}_{D_M}(t) \rangle - \langle \dot{\psi}_{D_M}(t) | \psi_{D_M}(t) \rangle) = \quad (26)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{i}{2} \left(\sum_n \dot{\alpha}_n(t) \alpha_n^*(t) - \sum_n \dot{\alpha}_n^*(t) \alpha_n(t) \right. \\
&\quad \left. - \sum_n |\alpha_n(t)|^2 \sum_q \left(-\frac{i}{2} \dot{\nu}_q s_q \sinh(2s_q) + \dot{\lambda}_q^* \lambda_q - \dot{\lambda}_q \lambda_q^* \right) \right) = \\
&= \frac{i}{2} \left(\sum_n (\dot{\alpha}_n(t) \alpha_n^*(t) - \dot{\alpha}_n^*(t) \alpha_n(t)) - \sum_q \left(-\frac{i}{2} \dot{\nu}_q s_q \sinh(2s_q) + \dot{\lambda}_q^* \lambda_q - \dot{\lambda}_q \lambda_q^* \right) \right).
\end{aligned}$$

1.5.2. Lagranžiano potencinė dalis

Lagranžiano potencinę dalį suskaičiuosime trimis atvejais: elektroninio sužadavimo, sąveikaujančio su Morse osciliatoriais, naudojant modifikuotą Davydavo anzacą D_M atveju, elektroninio sužadavimo, sąveikaujančio su Morse osciliatoriais, naudojant Davydavo anzacą D_2 atveju ir elektroninio sužadavimo, sąveikaujančio su harmoniniais osciliatoriais, naudojant Davydavo anzacą D_2 atveju.

1. Elektroninio sužadavimo, sąveikaujančio su Morse osciliatoriais, naudojant modifikuotą Davydavo anzacą D_M , lagranžiano potencinė dalis:

$$\begin{aligned}
&\langle \psi_{D_M}(t) | \hat{H} | \psi_{D_M}(t) \rangle \\
&= \langle \psi_{D_M}(t) | \hat{H}_E | \psi_{D_M}(t) \rangle + \langle \psi_{D_M}(t) | \hat{H}_F | \psi_{D_M}(t) \rangle + \langle \psi_{D_M}(t) | \hat{H}_I | \psi_{D_M}(t) \rangle \quad (27)
\end{aligned}$$

Elektroninio sužadavimo hamiltoninano dalis:

$$\langle \psi_{D_M}(t) | \hat{H}_E | \psi_{D_M}(t) \rangle = \sum_n \varepsilon_n |\alpha_n(t)|^2 + \sum_n \sum_{m \neq n} J_{mn} \alpha_n^*(t) \alpha_m(t), \quad (28)$$

Fononinio lauko hamiltoniano dalis:

$$\begin{aligned}
& \langle \psi_{D_M}(t) | \hat{H}_F | \psi_{D_M}(t) \rangle \\
&= \sum_q \left(\frac{\omega_q}{4} \left(\cosh 2s_q(t) + \sinh 2s_q(t) \cos v_q(t) - (\lambda_q^*(t) - \lambda_q(t))^2 \right) \right. \\
&+ D_{eq} - 2D_{eq} e^{-\frac{2\alpha_q}{\sqrt{2\omega_q}} \text{Re}(\lambda_q(t)) + \frac{\alpha_q^2 |\cosh s_q(t) - e^{-iv_q(t)} \sinh s_q(t)|^2}{4\omega_q}} \\
&\left. + D_{eq} e^{-\frac{4\alpha_q}{\sqrt{2\omega_q}} \text{Re}(\lambda_q(t)) + \frac{\alpha_q^2 |\cosh s_q - e^{-iv_q(t)} \sinh s_q(t)|^2}{\omega_q}} \right), \tag{29}
\end{aligned}$$

Sąveikos hamiltoniano dalis:

$$\begin{aligned}
& \langle \psi_{D_M}(t) | \hat{H}_F | \psi_{D_M}(t) \rangle \\
&= \sum_n |\alpha_n(t)|^2 \sum_q \left(2D_q \left(1 \right. \right. \\
&- \gamma_{nq} \left. \right) e^{-\frac{2\alpha_q}{\sqrt{2\omega_q}} \text{Re}(\lambda_q(t)) + \frac{\alpha_q^2 |\cosh s_q(t) - e^{-iv_q(t)} \sinh s_q(t)|^2}{4\omega_q}} \\
&\left. - D_q \left(1 - \gamma_{nq}^2 \right) e^{-\frac{4\alpha_q}{\sqrt{2\omega_q}} \text{Re}(\lambda_q(t)) + \frac{\alpha_q^2 |\cosh s_q(t) - e^{-iv_q(t)} \sinh s_q(t)|^2}{\omega_q}} \right). \tag{30}
\end{aligned}$$

2. Elektroninio sužadavimo, sąveikaujančio su Morse osciliatoriais, naudojant Davydavo anžacą D_2 , lagranžiano potencinė dalis:

$$\begin{aligned}
& \langle \psi_{D_2}(t) | \hat{H} | \psi_{D_2}(t) \rangle \\
&= \langle \psi_{D_2}(t) | \hat{H}_E | \psi_{D_2}(t) \rangle + \langle \psi_{D_2}(t) | \hat{H}_F | \psi_{D_2}(t) \rangle + \langle \psi_{D_2}(t) | \hat{H}_I | \psi_{D_2}(t) \rangle \tag{31}
\end{aligned}$$

Elektroninio sužadavimo hamiltoninano dalis:

$$\langle \psi_{D_2}(t) | \hat{H}_E | \psi_{D_2}(t) \rangle = \sum_n \varepsilon_n |\alpha_n(t)|^2 + \sum_n \sum_{m \neq n} J_{mn} \alpha_n^*(t) \alpha_m(t), \tag{32}$$

Fononinio lauko hamiltoniano dalis:

$$\begin{aligned}
& \langle \psi_{D_2}(t) | \hat{H}_F | \psi_{D_2}(t) \rangle \\
&= \sum_q \left(\frac{\omega_q}{4} \left(1 - \left(\lambda_q^*(t) - \lambda_q(t) \right)^2 \right) + D_{eq} - 2D_{eq} e^{-\frac{2\alpha_q}{\sqrt{2\omega_q}} \text{Re}(\lambda_q(t)) + \frac{\alpha_q^2}{4\omega_q}} \right. \\
&\quad \left. + D_{eq} e^{-\frac{4\alpha_q}{\sqrt{2\omega_q}} \text{Re}(\lambda_q(t)) + \frac{\alpha_q^2}{\omega_q}} \right), \tag{33}
\end{aligned}$$

Sąveikos hamiltoniano dalis:

$$\begin{aligned}
& \langle \psi_{D_2}(t) | \hat{H}_F | \psi_{D_2}(t) \rangle \\
&= \sum_n |\alpha_n(t)|^2 \sum_q \left(2D_q (1 - \gamma_{nq}) e^{-\frac{2\alpha_q}{\sqrt{2\omega_q}} \text{Re}(\lambda_q(t)) + \frac{\alpha_q^2}{4\omega_q}} \right. \\
&\quad \left. - D_q (1 - \gamma_{nq}^2) e^{-\frac{4\alpha_q}{\sqrt{2\omega_q}} \text{Re}(\lambda_q(t)) + \frac{\alpha_q^2}{\omega_q}} \right), \tag{34}
\end{aligned}$$

3. Elektroninio sužadavimo, sąveikaujančio su harmoniniais osciliatoriais, naudojant Davydovo anzacą D_2 , lagranžiano potencinė dalis:

$$\begin{aligned}
& \langle \psi_{D_2}(t) | \hat{H} | \psi_{D_2}(t) \rangle \\
&= \langle \psi_{D_2}(t) | \hat{H}_E | \psi_{D_2}(t) \rangle + \langle \psi_{D_2}(t) | \hat{H}_F | \psi_{D_2}(t) \rangle + \langle \psi_{D_2}(t) | \hat{H}_I | \psi_{D_2}(t) \rangle \tag{35}
\end{aligned}$$

Elektroninio sužadavimo hamiltoniano dalis:

$$\langle \psi_{D_2}(t) | \hat{H}_E | \psi_{D_2}(t) \rangle = \sum_n \varepsilon_n |\alpha_n(t)|^2 + \sum_n \sum_{m \neq n} J_{mn} \alpha_n^*(t) \alpha_m(t), \tag{36}$$

Fononinio lauko hamiltoniano dalis:

$$\langle \psi_{D_2}(t) | \hat{H}_F | \psi_{D_2}(t) \rangle = \sum_q \omega_q \left(|\lambda_q(t)|^2 + \frac{1}{2} \right), \tag{37}$$

Sąveikos hamiltoniano dalis:

$$\langle \psi_{D_2}(t) | \hat{H}_I | \psi_{D_2}(t) \rangle = - \sum_n |\alpha_n(t)|^2 \sum_q g_{qn} \omega_q \left(\lambda_q(t) + \lambda_q^*(t) \right), \tag{38}$$

1.6. Dinaminių lygčių išvedimas

Šiame skyrelyje pateiksime išvestas judėjimo lygtis iš apskaičiuotų prieš tai pateiktų 3 skirtingų lagranžianų. Modifikuoto Davydovo anzaco atveju turėsime parametrų rinkinį, kurį sudaro tokie kintamieji: $\{\alpha_n, \dot{\alpha}_n, \lambda_q, \dot{\lambda}_q, s_q, \dot{s}_q, v_q, \dot{v}_q\}$. Sistemos fazinę erdvę sudaro šie parametrai: $\alpha_n, \lambda_q, s_q, v_q$, kurie sudaro $N \times Q \times 3$ dimensijų erdvę, kur N – molekulinio mazgų skaičius, o Q įskaitytų virpesinių modų skaičius. Dinaminės Eulerio – Lagranžo lygtys gaunamos, ieškant lagranžiano ekstremumo, tad turime tokias judėjimo lygtis:

1) n -ojo mazgo užpildos α_n dinamiką aprašo tokia sudaryta Eulerio – Lagranžo lygtis:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\alpha}_n^*} \right) - \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \alpha_n^*} \right) = 0, \quad (39)$$

2) q -ojo osciliatoriaus gausinio banginio paketo postūmio, λ_q , dinamiką aprašanti Eulerio – Lagranžo lygtis:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\lambda}_q^*} \right) - \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda_q^*} \right) = 0, \quad (40)$$

3) q -ojo osciliatoriaus gausinio banginio paketo suspaudimo fazės, s_q , dinamiką aprašanti Eulerio – Lagranžo lygtis:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{s}_q} \right) - \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial s_q} \right) = 0, \quad (41)$$

4) q -ojo osciliatoriaus gausinio banginio paketo suspaudimo amplitudės, v_q , dinamiką aprašanti Eulerio – Lagranžo lygtis:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{v}_q} \right) - \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v_q} \right) = 0. \quad (42)$$

Pasinaudojus šiomis lygtimis ir laikydami, jog $z_q = \frac{\alpha_q}{\sqrt{2\omega_q}}$, gauname judėjimo lygtis:

1) Eksitoninio sužadavimo užpildoms molekulinuose mazguose turime:

$$\begin{aligned} \dot{\alpha}_n = & -i\varepsilon_n \alpha_n - i \sum_{m \neq n} J_{mn} \alpha_m \\ & - i\alpha_n \left(1 - \gamma_{nq} \sum_q \left(\frac{2D_q e^{-z_q \left(\lambda_q^* + \lambda_q - \frac{z_q}{2} (\cosh 2s_q - \sinh 2s_q \sin v_q) \right)}}{D_q (1 + \gamma_{nq}) e^{-2z_q \left(\lambda_q^* + \lambda_q - z_q (\cosh 2s_q - \sinh 2s_q \sin v_q) \right)}} \right) \right). \end{aligned} \quad (43)$$

2) Fonono gausinio banginio paketo postūmio fazinēje erdvēje kompleksinēs amplitudēs laikinē dinamikai:

$$\begin{aligned} \dot{\lambda}_q = & i \frac{\omega_q}{2} (\lambda_q^* - \lambda_q) \\ & + 2i \sum_n |\alpha_n(t)|^2 z_q D_q \gamma_{nq} \left(\gamma_{nq} e^{-2z_q \left(\lambda_q^* + \lambda_q - z_q (\cosh 2s_q - \sinh 2s_q \sin v_q) \right)} \right. \\ & \left. - e^{-z_q \left(\lambda_q^* + \lambda_q - \frac{z_q}{2} (\cosh 2s_q - \sinh 2s_q \sin v_q) \right)} \right) \end{aligned} \quad (44)$$

3) Fonono gausinio banginio paketo suspaudimo fazinēje erdvēje amplitudēs laikinē dinamikai:

$$\begin{aligned} \dot{s}_q = & - \frac{2z_q^2 \sinh(2s_q) \cos(v_q) D_q \gamma_{nq}}{(\sinh(2s_q) + 2s_q \cosh(2s_q))} \sum_n |\alpha_n(t)|^2 \left(-\frac{1}{2} e^{-z_q \left(\lambda_q^* + \lambda_q - \frac{z_q}{2} (\cosh 2s_q - \sinh 2s_q \sin v_q) \right)} \right. \\ & \left. + \gamma_{nq} e^{-2z_q \left(\lambda_q^* + \lambda_q - z_q (\cosh 2s_q - \sinh 2s_q \sin v_q) \right)} \right) - \frac{\omega_q \sinh(2s_q) \sin v_q}{(\sinh(2s_q) + 2s_q \cosh(2s_q))} \end{aligned} \quad (45)$$

4) Fonono gausinio banginio paketo suspaudimo fazēs laikinē dinamikai:

$$\begin{aligned} \dot{v}_q = & \sum_n |\alpha_n(t)|^2 \frac{2D_q \gamma_{nq} z_q^2 (\sinh 2s_q - \cosh 2s_q \sin v_q)}{(\sinh(2s_q) + 2s_q \cosh(2s_q))} \left(\frac{1}{2} e^{-z_q \left(\lambda_q^* + \lambda_q - \frac{z_q}{2} (\cosh 2s_q - \sinh 2s_q \sin v_q) \right)} \right. \\ & \left. - 4\gamma_{nq} e^{-2z_q \left(\lambda_q^* + \lambda_q - z_q (\cosh 2s_q - \sinh 2s_q \sin v_q) \right)} \right) + \frac{2\omega_q (\sinh 2s_q + \cosh 2s_q \cos v_q)}{\sinh(2s_q) + 2s_q \cosh(2s_q)} \end{aligned} \quad (46)$$

Gavome eksitono, sąveikaujančio su Morse osciliatoriais, aprašančiais anharmonines virpesines molekulinės modas, sistemos judėjimo lygtis, kurios aprašo eksitoninių užpildų molekulinuose mazguose laikines dinamikas bei fonono gausinio banginio paketo dinamiką fazinėje erdvėje.

Morse osciliatorių, sąveikaujančių su elektroniniu sužadiniu, atveju, naudojant Davydavo anzacą D_2 , turėsime parametrų rinkinį, kurį sudaro tokie kintamieji: $\{\alpha_n, \dot{\alpha}_n, \lambda_q, \dot{\lambda}_q\}$.

1) n -ojo mazgo užpildos α_n dinamiką aprašo tokia sudaryta Eulerio – Lagranžo lygtis:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\alpha}_n^*} \right) - \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \alpha_n^*} \right) = 0, \quad (47)$$

2) q -ojo osciliatoriaus gausinio banginio paketo postūmio fazinėje erdvėje, λ_q , dinamiką aprašo Eulerio – Lagranžo lygtis:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\lambda}_q^*} \right) - \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda_q^*} \right) = 0, \quad (48)$$

Pasinaudojus šiomis lygtimis ir laikydami, jog $z_q = \frac{\alpha_q}{\sqrt{2\omega_q}}$, gauname judėjimo lygtis:

1) Eksitoninio sužadimo užpildoms molekulinuose mazguose turime:

$$\begin{aligned} \dot{\alpha}_n = & -i\varepsilon_n \alpha_n - i \sum_{m \neq n} J_{mn} \alpha_m \\ & - i\alpha_n (1 - \gamma_{nq}) \sum_q \left(2D_q e^{-z_q(\lambda_q^* + \lambda_q - \frac{z_q}{2})} - D_q (1 + \gamma_{nq}) e^{-2z_q(\lambda_q^* + \lambda_q - z_q)} \right) \end{aligned} \quad (49)$$

2) Fonono gausinio banginio paketo postūmio fazinėje erdvėje kompleksinės amplitudės laikinė dinamikai:

$$\dot{\lambda}_q = i \frac{\omega_q}{2} (\lambda_q^* - \lambda_q) + i \sum_n 2z_q D_q \gamma_{nq} |\alpha_n(t)|^2 \left(\gamma_{nq} e^{-2z_q(\lambda_q^* + \lambda_q - z_q)} - e^{-z_q(\lambda_q^* + \lambda_q - \frac{z_q}{2})} \right), \quad (50)$$

Pasinaudoję variacininiu metodu ir Davydavo D_2 anzacu gavome judėjimo lygtis eksitono, sąveikaujančio su Morse osciliatoriais, sistemos dinamikai aprašyti. Šios lygtys nuo prieš tai

gautųjų skiriasi tuo, jog nėra įskaitytas gausinio banginio paketo suspaudimas, tad pati dinamika tampa nebe tokia turtinga, kaip (43-46) lygtyse.

Harmoninių osciliatorių, sąveikaujančių su elektroniniu sužadiniu, atveju, naudojant Davydovo anzacą D_2 , turėsime parametrų rinkinį, kurį sudaro tokie kintamieji: $\{\alpha_n, \dot{\alpha}_n, \lambda_q, \dot{\lambda}_q\}$.

1) n -ojo mazgo užpildos α_n dinamiką aprašo tokia sudaryta Eulerio – Lagranžo lygtis:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\alpha}_n^*} \right) - \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \alpha_n^*} \right) = 0, \quad (51)$$

2) q -ojo osciliatoriaus gausinio banginio paketo postūmio fazinėje erdvėje, λ_q , dinamiką aprašo Eulerio – Lagranžo lygtis:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\lambda}_q^*} \right) - \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda_q^*} \right) = 0, \quad (52)$$

Pasinaudojus šiomis lygtimis gauname judėjimo lygtis:

1) Eksitoninio sužadimo užpildoms molekulinuose mazguose turime:

$$\dot{\alpha}_n = -i\varepsilon_n \alpha_n - i \sum_{m \neq n} J_{mn} \alpha_m + i\alpha_n \sum_q g_{nq} \omega_q (\lambda_q^* + \lambda_q) \quad (53)$$

2) Fonono gausinio banginio paketo postūmio fazinėje erdvėje kompleksinės amplitudės laikinė dinamikai:

$$\dot{\lambda}_q = -i\omega_q \lambda_q + i\omega_q \sum_n |\alpha_n(t)|^2 g_{nq} \quad (54)$$

Šios judėjimo lygtys aprašo elektroninio sužadimo dinamiką Holšteino hamiltonianu aprašomai sistemai. Gautosios lygtys yra skirtos lyginamajai analizei, t.y. kadangi Morse oscilatoriai esant itin didelėms potencialo gylio parametro D vertėms elgiasi, kaip harmoniniai oscilatoriai, tad (43-44) ir (49-50) lygtys turi šiame artinyje sutapti su (53-54) lygtimis.

1.7. Dimero sugerties spektrų skaičiavimas

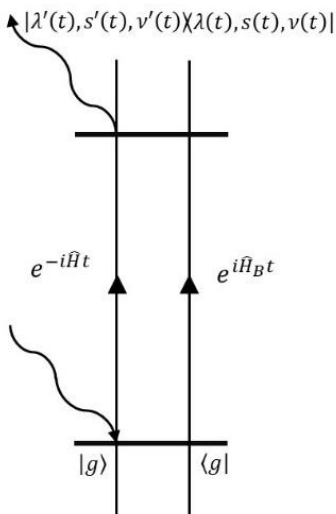
Šiame skyrelyje pateiksime sugerties spektro skaičiavimo teorinį pagrindimą. Sugerties spektras suteikia informacijos apie sąveikos su aplinka savybes (sąveikos stiprį) bei šuolius į energetines būsenas. Sistemos dinamikos modeliavimą atliksime, pradėdami nuo žemiausios energetinės

būsenos. Naudodamiesi variaciniu skaičiavimo metodo rezultatais, sugeneruosime tiesinę atsako funkciją ir ją paveikę Furjė transformacija apskaičiuosime sugerties spektrą:

$$A(\omega) = Re \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t - \gamma(t)} R^{abs}(t) \quad (55)$$

Čia $R^{abs}(t)$ yra tiesinė atsako funkcija, o $\gamma(t)$ – linijos formos funkcija, ši funkcija tiesiogiai priklauso nuo aplinkos poveikio kvantinei sistemai. Tiesinė atsako funkcija yra gaunama propaguojant sužadintą būseną pagal gautas laikines judėjimo lygtis ir suskaičiavus banginės funkcijos sanklotą kiekvienu laiko momentu su sistemos, esančios pagrindinėje būsenoje bangine funkcija [6]. Dimero, kurio kiekvienas iš mazgų sąveikauja tik su viena virpesine moda, atveju turėsime:

$$R^{abs}(t) = \sum_n^{1,2} \sum_m^{1,2} \vec{\mu}_n \vec{\mu}_m \alpha_n(0) \alpha_m^*(t) \langle \lambda_1^m, s_1^m, v_1^m | \lambda_1^n, s_1^n, v_1^n \rangle \langle \lambda_2^m, s_2^m, v_2^m | \lambda_2^n, s_2^n, v_2^n \rangle \quad (56)$$



3 pav. Feinmano diagrama vieno fotono sugerties atveju.

čia $\vec{\mu}_n$ – n -ojo mazgo šuolio dipolinis momentas, $\langle \lambda_1^m, s_1^m, v_1^m | \lambda_1^n, s_1^n, v_1^n \rangle$ – žymi banginių funkcijų sanklotą, kur bra vektorius žymi pirmojo fonono, sąveikaujančio su elektroniniu sužadinimu banginę funkciją, o ket nesužadintos sistemos pirmojo fonono banginę funkciją.

$$\begin{aligned}
& \langle \lambda_1^m, s_1^m, v_1^m | \lambda_1^n, s_1^n, v_1^n \rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{\zeta}} \exp \left(-\frac{|\lambda_1^m|^2 + |\lambda_1^n|^2}{2} + \frac{\lambda_1^{m*} \lambda_1^n}{\zeta} \right. \\
&+ \frac{\lambda_1^{m*2}}{2\zeta} (e^{-iv_1^n} \cosh s_1^m \sinh s_1^n - e^{-iv_1^m} \cosh s_1^n \sinh s_1^m) \\
&\left. + \frac{\lambda_1^{n2}}{2\zeta} (e^{iv_1^m} \cosh s_1^n \sinh s_1^m - e^{iv_1^n} \cosh s_1^m \sinh s_1^n) \right),
\end{aligned} \tag{57}$$

čia $\zeta = \cosh s_1^m \cosh s_1^n - e^{i(v_1^n - v_1^m)} \sinh s_1^m \sinh s_1^n$.

Jei bandomasis anzacas yra Davydavo D_2 anzacas, tuomet banginių funkcijų sanklota supaprastėja:

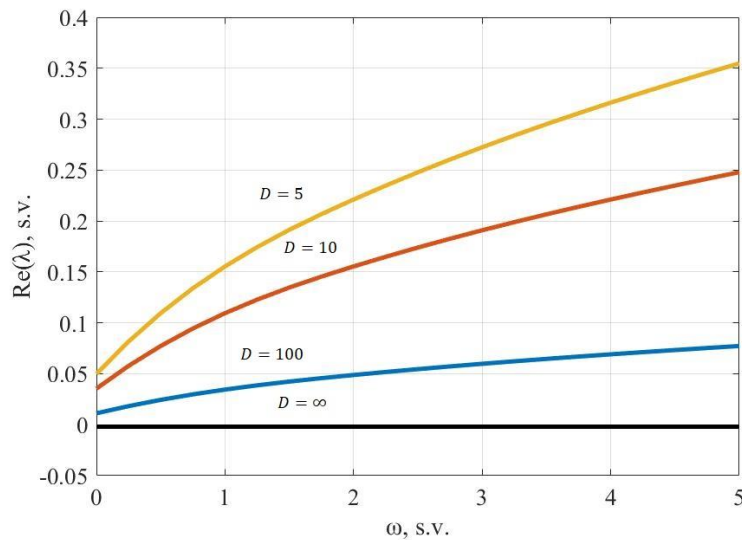
$$\langle \lambda_1^m | \lambda_1^n \rangle = \exp \left(-\frac{|\lambda_1^m|^2 + |\lambda_1^n|^2}{2} + \lambda_1^{m*} \lambda_1^n \right). \tag{58}$$

Kadangi šiame modelyje tiesiogiai neįskaitėme aplinkos poveikio, norėdami apskaičiuoti sugerties spektrus pasirinkome pačią paprasčiausią spektrinės linijos formos funkciją: $\gamma(t) = \gamma$, kas reiškia, jog sistema silpnai sąveikauja su harmonine aplinka.

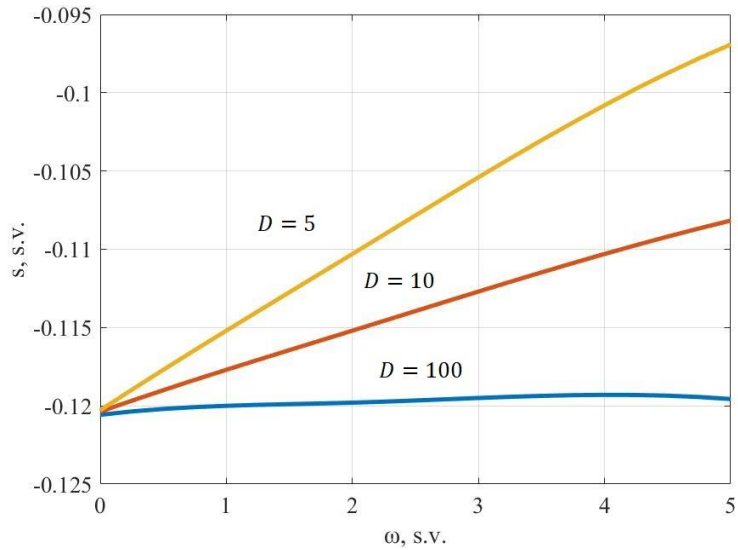
2. Rezultatai

2.1. Stacionarių pradinių sąlygų poslinkis

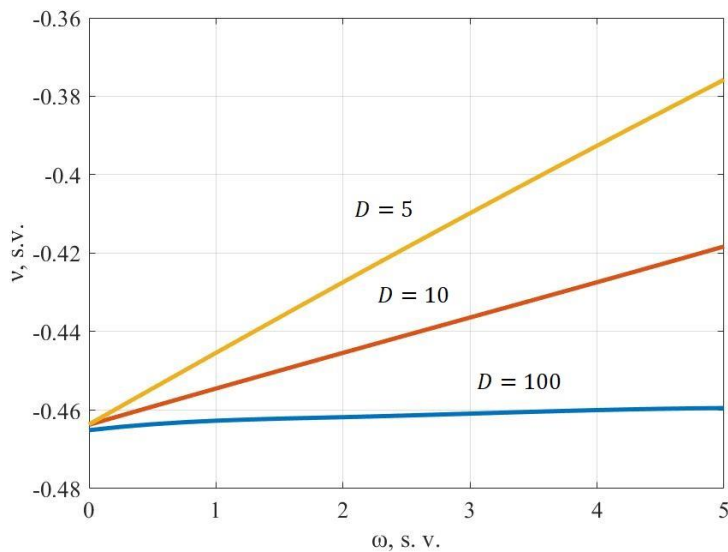
Šiame skyrelyje aptarsime modifikuoto Davydavo anžaco parametrų, aprašančių gausinio banginio paketo dinamiką (λ, s, v) , pradinių sąlygų stacionarumą priklausomai nuo parinktų Morse osciliatoriaus parametrų D ir ω . Žemiausios energijos būsenos yra pasislinkusios, priklausomai nuo parametrų D, ω , tad stacionarios pradinės sąlygos kiekvienam parametrų rinkiniui vis kinta. Šiame darbe paskaičiavome 3 sąlygas, kai parametras $D = 5, 10, 100$ ir atidėjome parametrų rinkinio λ, s, v stacionarių pradinių sąlygų taškus priklausomai nuo ω . Taip gavome 3 kreives pavaizduotas žemiau esančiuose paveikslėliuose. Iš esmės turime trijų dimensijų paviršius λ, s, v parametrams, kurie atitinka Morse osciliatoriaus žemiausią potencinę būseną, esant atitinkamoms D, ω vertėms.



13 pav. Realiosios λ parametro dalies, gausinio paketo koordinatės, stacionarios pradinės vertės priklausomybė nuo D, ω parametrų



14 pav. s , suspaudimo amplitudės, parametro stacionarios pradines vertės priklausomybė nuo D , ω parametru



15 pav. v , suspaudimo fazės, parametro stacionarios pradines vertės priklausomybė nuo D , ω parametru

Iš (13-15) grafikų galime pastebėti, jog potencialui vis labiau tampant harmoniniu, t.y. augant D parametro vertei, parametru rinkinio λ, s, v stacionarios vertės tampa vis labiau ploštesnės ω parametro atžvilgiu ir atvirkščiai, kuomet potencialas labiau anharmoninis tuo labiau stacionarios vertės tampa vis labiau priklausomos nuo parametro ω . Tai rodo, jog Morse potencialas yra asimetrinis ir mūsų metodas įskaito, kad egzistuoja nuliniai virpesiai sistemoje.

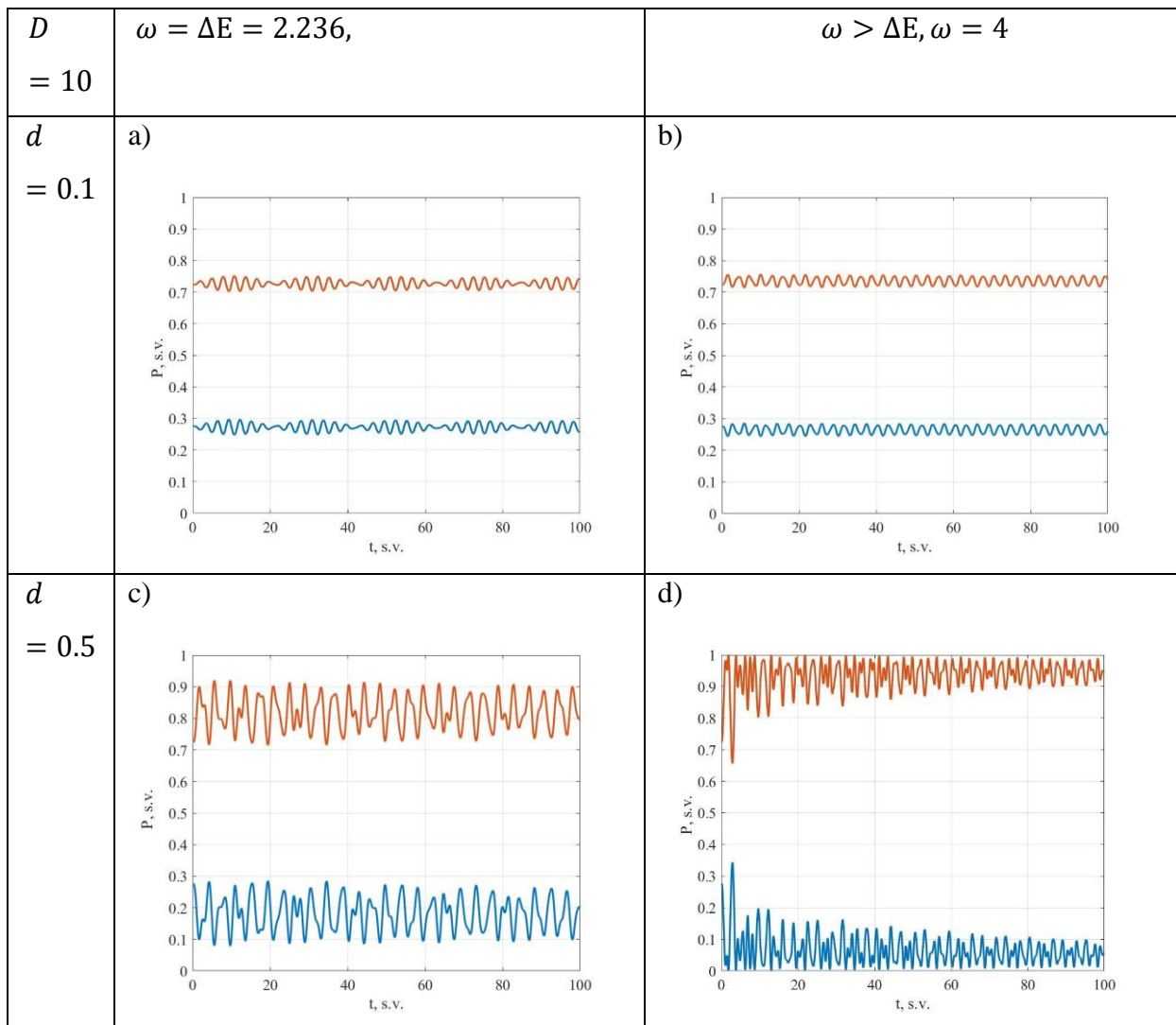
2.2. Eksitoninių užpildų dinamikos

Šiame darbe, kaip modelinę sistemą pasirinkome nesimetrinę dviejų sąveikaujančių molekulių modelį (heterodimerą), kadangi tai pati paprasčiausia sistema, kurioje galime stebėti eksitoninių užpildų relaksaciją ir kurios spektrinės savybės yra gerai žinomos. Virpesines modas mes toliau traktuosime kaip molekulės virpesius. Heterodimero elektroninio sužadimo hamiltonianas:

$$\hat{H}_E = \begin{pmatrix} \varepsilon & J \\ J & 0 \end{pmatrix}, \quad (59)$$

čia ε - yra mazgo sužadimo energija, o J atitinka rezonansinę sąveiką tarp mazgų. Mūsų analizuojame modelyje kiekvienas molekulinis mazgas sąveikauja tik su viena virpesine moda, kurią aprašome kaip Morse arba harmoniniu kvantiniu osciliatoriumi. Taip pat laikome, jog mūsų modelyje parinkti parametrai yra santykiniai, t.y. matavimo vienetų sistemą laikome bedimensine ir parenkame kintamuosius taip, kad galiotų $\hbar = m = 1$. Šiame skyrelyje elektroninis hamiltonianas yra $\hat{H}_E = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, taip pat aptarsime keletą skirtingų atvejų – 1) užpildų dinamiką analizuosime, kai fononą aprašome Morse osciliatoriumi ir anzace įskaitome suspaustąsias būsenas, 2), kai fononą aprašome Morse osciliatoriumis, tačiau anzace suspaustųjų būsenų neįskaitome, 3), kai fononą aprašome harmoniniu osciliatoriumi, 4), kai fononą aprašome Morse osciliatoriumi, kurio potencialo gylis yra itin didelis, t.y. $D = 10^4$, tad toks osciliatorius elgiasi beveik kaip harmoninis. Taip pat kiekvieną iš išvardintų keturių atvejų skirstysime į dar 4 skirtingus atvejus – 1) silpnos sąveikos su molekuliniiais virpesiais bei kai virpesinis dažnis atitinka eksitoninių energijų tarpą (rezonanso) atvejis, 2) silpnos sąveikos su virpesiais, kai virpesinis dažnis yra didesnis nei eksitoninių energijų tarpas atvejis, 3) stiprios sąveikos su virpesiais bei kai virpesinis dažnis atitinka eksitoninių energijų tarpą (rezonanso) atvejis, 4) stiprios sąveikos su virpesiais bei kai fonono dažnis yra didesnis nei eksitoninių energijų tarpas atvejis. Virpesinių parametru dinaminių lygčių pradinės sąlygos parinktos taip, jog parametrai išliktų stacionarūs, nesant sąveikai tarp eksitono ir fonono. Taip pat norėdami pademonstruoti, jog elektroninių užpildų osciliacijos atsiranda dėl sąveikos su virpesinėmis modomis, o ne dėl Rabi osciliacijų įtakos, kaip pradinės sąlygas parenkame kaip hamiltoniano \hat{H}_E tikrines būsenas.

2.2.1. Užpildos, kai Morse oscilatorius sąveikauja su eksitonu ir anžace įskaitytos suspaustosios būsenos

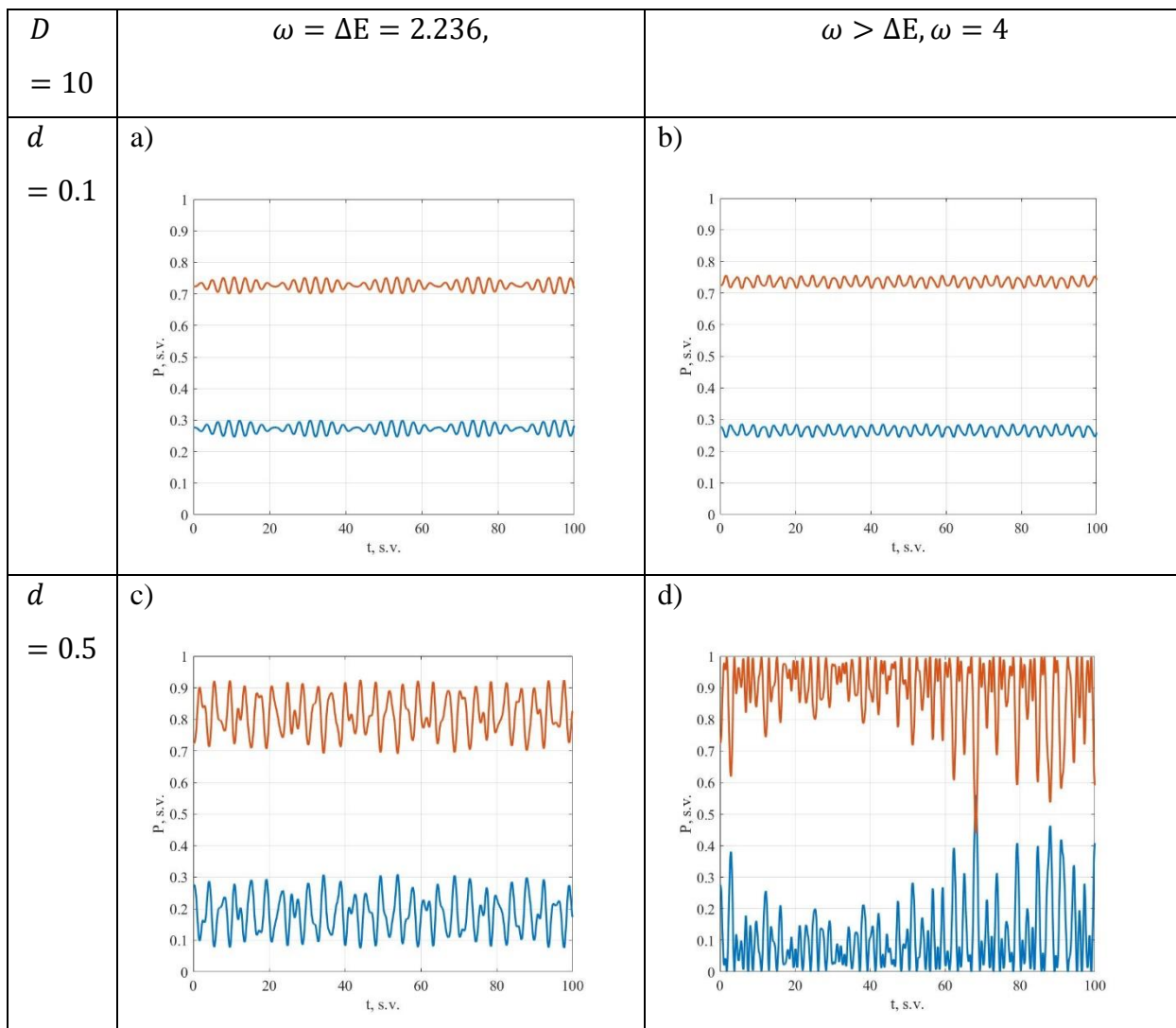


4 pav. Eksitoninės užpildos, esant silpnai ir stipriai sąveikai tarp eksitono ir oscilatoriaus bei Morse oscilatoriaus dažniui, atitinkant rezonanso sąlygą ir esant dažniui virš rezonanso. Bandomajame anžace įskaitytas suspaudimo operatorius.

Eksitonui, sąveikaujant su Morse oscilatoriumi aprašomu fononu, silpnos sąveikos ir rezonanso su eksitoninių užpildų osciliacijomis atveju (4 pav. a)) turime koherentinę moduliuotą užpildų dinamiką mazguose, kuri atsiranda dėl sąveikos su gausiniu banginiu paketu, kuris sukasi ir yra periodiškai suspaudžiamas fazinėje erdvėje. Kai rezonanso tarp fonono ir oscilatoriaus nėra, tuomet silpnos sąveikos atveju (4 pav. b)) stebima tiesiog koherentinė užpildų dinamika. Dalinai koherentiška užpildų dinamika stebima ir stiprios sąveikos ir rezonanso atveju (4 pav. c)), taip pat

šiuo atveju įvyksta lokalizacija ant mazgo, kurio sužadavimo energija yra 0, kadangi tikimybės vidurkis tampa ~ 0.8 . Esant stipriai sąveikai ne rezonanso atveju (4 pav. d)) stebima sužadavimo savilokalizacija ant žemiausios sužadavimo energijos mazgo ir stebimas užpildų osciliacijų „slopimo“ reiškinys – sistema yra linkusi pereiti į tam tikrą stabilią būseną.

2.2.2. Užpildos, kai Morse oscilatorius sąveikauja su eksitonu ir anzace įskaitytos tik koherentinės būsenos

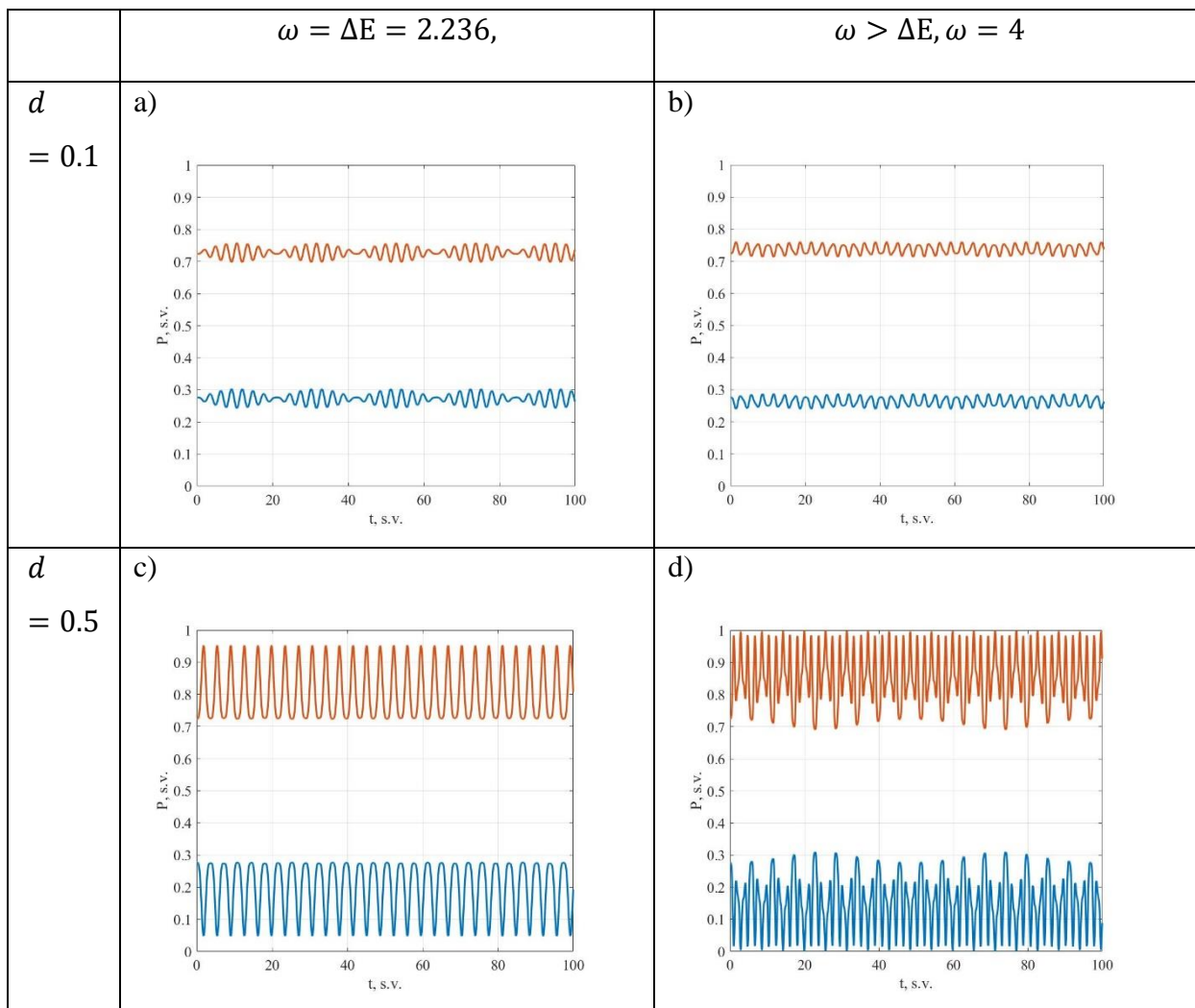


5 pav. Eksitoninės užpildos, esant silpnai ir stipriai sąveikai tarp eksitono ir oscilatoriaus bei Morse oscilatoriaus dažniui, atitinkant rezonanso sąlygą ir esant dažniui virš rezonanso. Bandomajame anzace nėra įskaitytas suspaudimo operatorius.

Eksitonui, sąveikaujant su Morse oscilatoriumi aprašomu fononu, tačiau neįskaičius suspaustųjų būsenų bandomajame anzace, silpnos sąveikos ir rezonanso (5 pav. a)), silpnos

sąveikos ir nerezonanso (5 pav. b)), stiprios sąveikos ir rezonanso (5 pav. c)), atvejais turime analogišką dinamiką, kaip ir Morse osciliatoriaus su įskaitytomis suspaustosiomis būsenomis anzace atveju. Didžiausias skirtumas stebimas stiprios sąveikos ir nerezonanso atveju, kadangi nors ir pradinė dinamika primena ir prieš tai pateiktąją sąveikos su Morse osciliatoriumi ir įskaičius suspaustąsias būsenas atveju, tačiau sistema nepereina į stabilią būseną ir dinamika išlieka itin intensyvi.

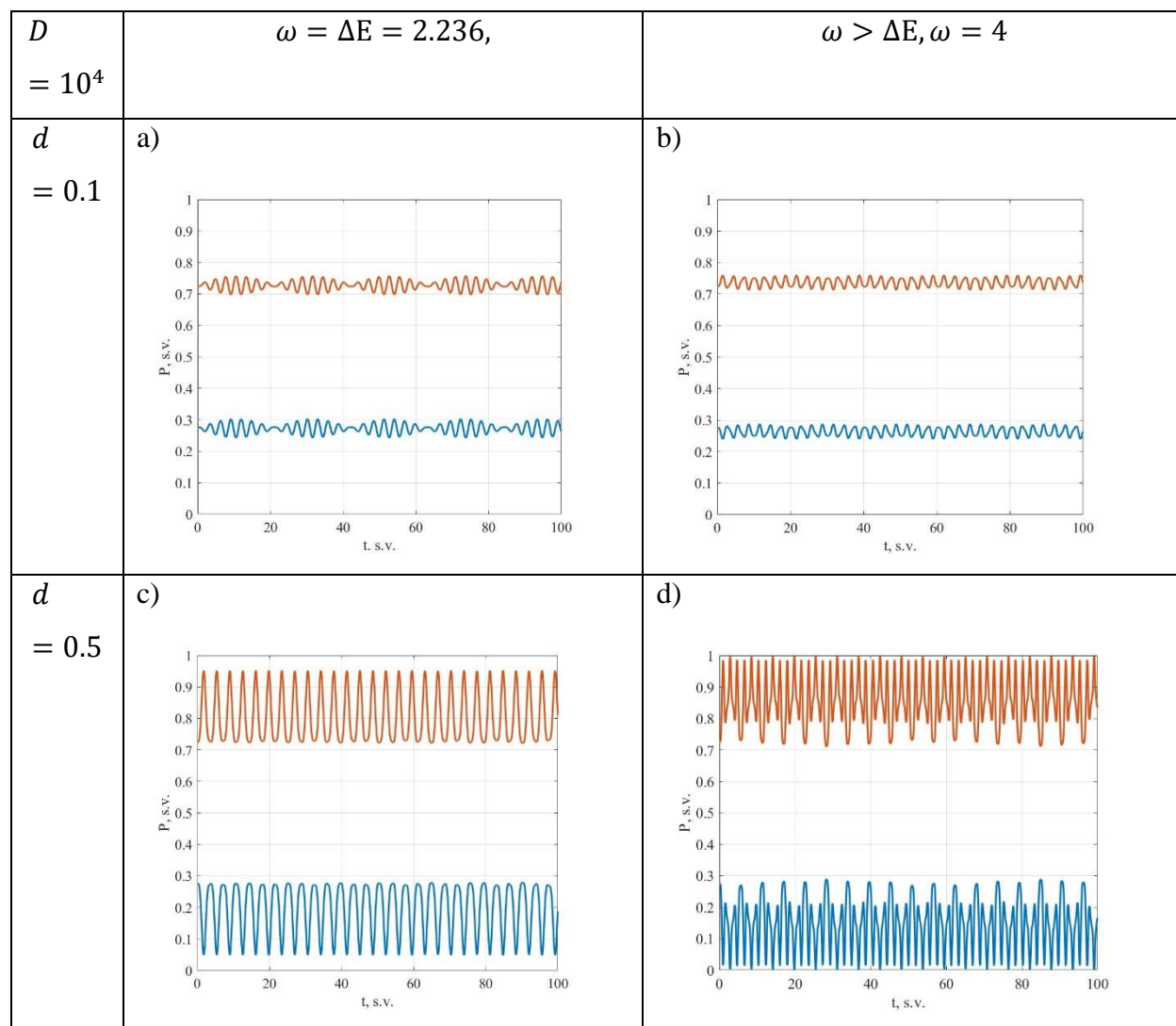
2.2.3. Užpildos, kai harmoninis osciliatorius sąveikauja su eksitonu ir anzace įskaitytos tik koherentinės būsenos



6 pav. Eksitoninės užpildos, esant silpnai ir stipriai sąveikai tarp eksitono ir osciliatoriaus bei harmoninio osciliatoriaus dažniui, atitinkant rezonanso sąlygą ir esant dažniui virš rezonanso.

Harmoninio osciliatoriaus sąveikos su elektroniniu sužadiniu atveju yra stebimos moduluotos užpildų dinamikos (6 pav. a), b), c), d) atvejai). Visais atvejais užpildų dinamika yra koherentinė. Esant stipriai sąveikai užpildų osciliacijų amplitudės padidėja (6 pav. c) ir d)), tačiau ryški savilokalizacija nepasireiškia, taip kaip Morse osciliatoriaus atveju, įskaičius gausinio banginio paketo suspaustąsias būsenas.

2.2.4 Užpildos, kai Morse osciliatorius, kurio potencialo gylis yra itin didelis, sąveikauja su eksitonu ir anžace įskaitytos suspaustosios būsenos



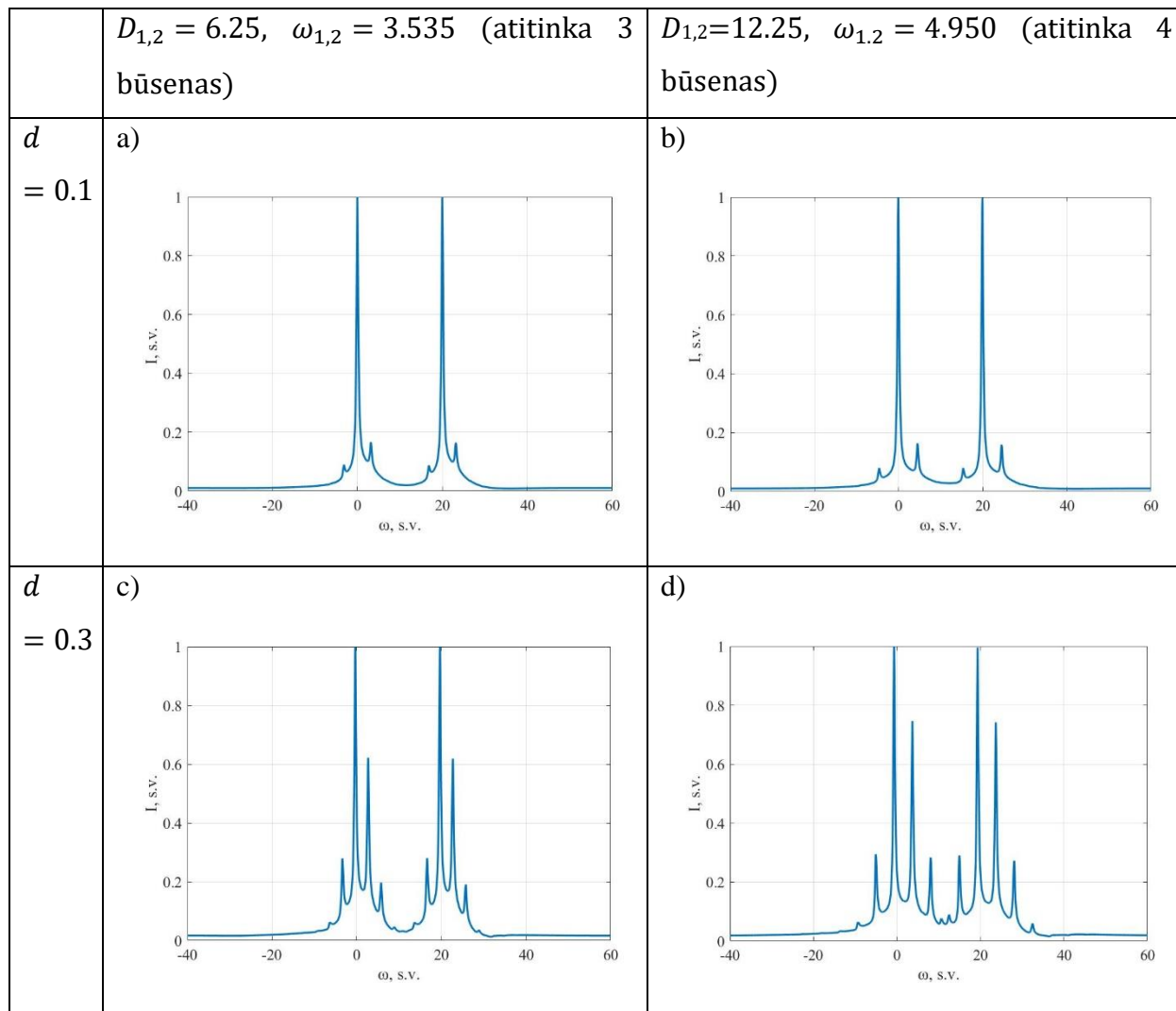
7 pav. Eksitoninės užpildos, esant silpnai ir stipriai sąveikai tarp eksitono ir osciliatoriaus bei Morse osciliatoriaus dažniui, atitinkant rezonanso sąlygą ir esant dažniui virš rezonanso. Šiuo atveju Morse osciliatoriui yra parinktas harmoninio osciliatoriaus artinio sąlygos.

Morse osciliatoriui parinkus pakankamai didelę potencialo gylio D vertę, toks osciliatorius tampa harmoninis ir iš užpildų dinamikos modeliavimo rezultatų (7 pav. a), b), c), d)), esant skirtingoms sąlygoms, matome, jog tokia sistema elgiasi analogiškai, kaip harmoninio osciliatoriaus, sąveikaujančio su elektroniniu sužadiniu sistemos atveju. Tai parodo, jog mūsų pasiūlytas modelis teisingai aprašo šį ribinį atvejį.

2.3. Sugerties spektrų modeliavimas.

Pirmiausia pateiksime kraštinių atvejį, kur parodysime atskiros molekulės, sąveikaujančios su vibracinėmis modomis, sugerties spektrą. Tam tikslui dimero hamiltonianą parenkame taip, jog molekuliniai mazgai yra pakankamai toli vienas nuo kito ir nesąveikauja tarpusavyje, t.y. rezonansinės tarpusavio sąveikos yra lygios 0. Taip pat sužadinių energijų skirtumą parenkame pakankamai didelį, jog sumodeliuotos spektrinės smailės nepersiklotų viena su kita. Sugerties spektrus skaičiuosime Morse osciliatoriaus atveju, kai anžace įskaitome ir neįskaitome suspaudimo operatorių bei, kai laikome, jog sąveika tarp fononinės modos ir elektroninio sužadimo yra silpna bei stipri. Morse osciliatoriaus parametrus $D_{1,2}, \omega_{1,2}$ parenkame tokius, kurie atitiktų 3 arba 4 surištasias būsenas, ką tikimės stebėti ir sugerties spektruose. Spektrams skaičiuoti naudojame hamiltonianą: $H = \begin{pmatrix} 20 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$, o taip pat osciliatorių kintamiesiems parenkame stacionariąsias pradines sąlygas.

2.3.1. Sumodeliuoti sugerties spektrai, Morse osciliatoriaus sąveikos su eksitonu atveju, įskaičius anžacę suspaudimą:

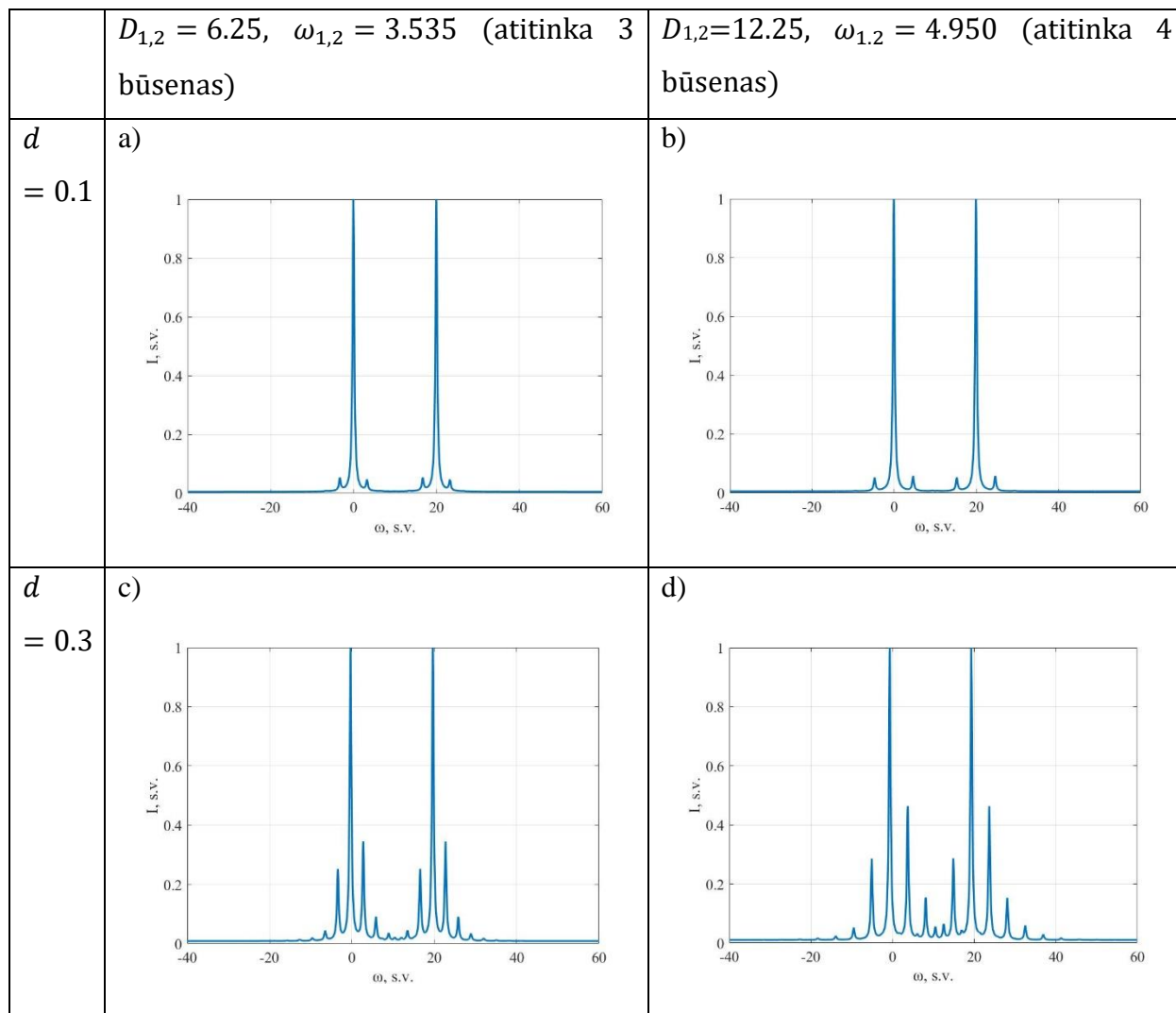


8 pav. Dimero sugerties spektrai esant silpnai ir stipriai sąveikai tarp Morse osciliatoriaus ir elektroninio sužadavimo ir parinktiems Morse osciliatoriaus parametrams, kuriems esant turėtų būti stebimos 3 ir 4 surištosios būsenos. Suspaudimo operatorius anžacę įskaitytas.

Sumodeliuoti sugerties spektrai (8 pav.) rodo, jog esant silpnai sąveikai su virpesinėmis modomis (8 pav. a) ir b)), didžiausia tikimybė molekulei būti sužadintai yra iš žemiausio energetinio virpesinio lygmens į žemiausią sužadintos būsenos energetinį virpesinį lygmenį (šuoelis $0 \rightarrow 0$), tačiau, taip pat galimi šuoeliai iš žemiausios virpesinės būsenos į 1-ąjį sužadintą virpesinį lygmenį (šuoelis $0 \rightarrow 1$), bei iš pirmojo nesužadinto virpesinio lygmens į žemiausiąjį sužadintą virpesinį lygmenį (šuoelis $1 \rightarrow 0$). Spektrinė smailė atitinkanti šuoelį $1 \rightarrow 0$ yra šio modelio artefaktas dėl to,

jog mes laikome, jog mes aprašome anharmoninio osciliatoriaus koherentines būsenas, naudojantis harmoninio osciliatoriaus atvaizdavimu, kas reiškia, jog taip įskaitoma ne vien tik nesužadintos būsenos žemiausia virpesinė būseną, tačiau ir aukštesnės virpesinės būsenos. Esant stiprios sąveikos su fononu atveju (8 pav. c) ir d)), galime matyti, jog šuolių į skirtingas virpesines energetines būsenas padaugėja, tačiau virpesinių surištųjų būsenų skaičius, tiksliai atitinka skaičių gautą, pasinaudojus šia išraiška: $N_B = \left(\sqrt{D} + \frac{1}{2}\right)$. Šuolių iš aukštesnių nesužadintų virpesinių būsenų į žemiausią sužadintą virpesinę būseną tikimybės taip pat išauga, bei tokių stebimų šuolių skaičius yra lygus $N_B - 1$. Taip pat, galime pastebėti, jog spektras po paskutiniosios būsenos pereina į kontinuumą, t.y. galime stebėti nesurištąsias būsenas.

2.3.2. Sumodeliuoti sugerties spektrai, Morse oscilatoriaus sąveikos su eksitonu atveju, naudojant Davydovo D_2 anzacę:



9 pav. Dimero sugerties spektrai esant silpnai ir stipriai sąveikai tarp Morse oscilatoriaus ir elektroninio sužadavimo ir parinktiems Morse oscilatoriaus parametrams, kuriems esant turėtų būti stebimos 3 ir 4 surištosios būsenos. Suspaudimo operatorius anzace neįskaitytas.

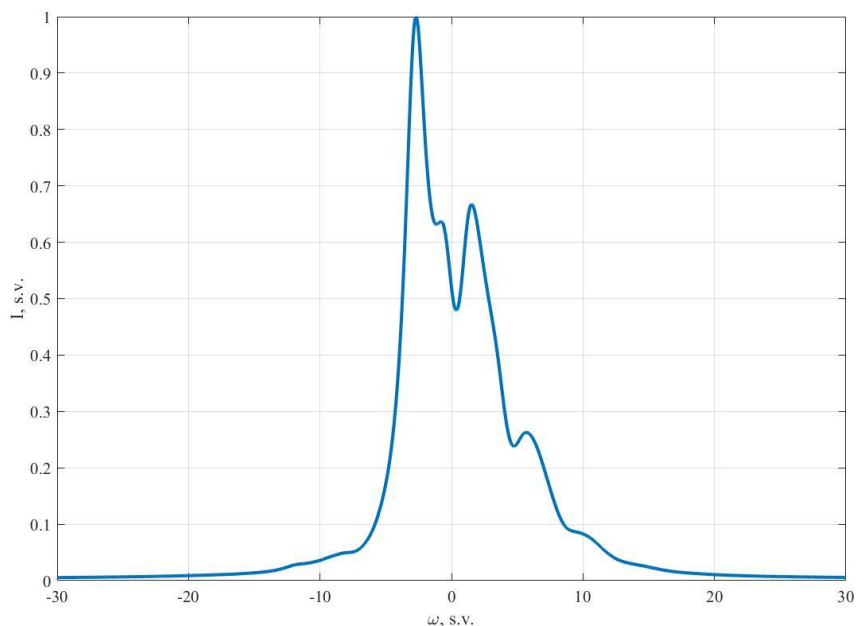
Sumodeliuoti sugerties spektrai rodo, jog esant silpnai sąveikai su virpesinėmis modomis, o sistemai aprašyti naudojant D_2 anzacę (9 pav. a) ir b)), jog praktiškai yra vienodos tikimybės molekulei būti sužadintai iš žemiausio virpesinio lygmens į 1-ąjį sužadintos būsenos virpesinį lygmenį (šuoilis $0 \rightarrow 1$) ir molekulei būti sužadintai iš nesužadintos būsenos 1-ojo virpesinio lygmens į žemiausiąjį sužadintos būsenos virpesinį lygmenį (šuoilis $1 \rightarrow 0$). Šių šuolių tikimybės yra itin mažos, lyginant su šuolio $0 \rightarrow 0$ tikimybe. Esant stiprios sąveikos su fononu atveju (9 pav.

c) ir d)), galime matyti, jog šuolių į skirtingas virpesines energetines būsenas padaugėja analogiškai kaip ir prieš tai pateiktuose spektruose (8 pav. c) ir d)), tai reiškia, jog galime stebėti daugiau virpesinių energetinių lygmenų, tačiau sistemos, kurioje fononai aprašyti nesuspaudžiamais gausiniais paketais, sugerties spektruose matome daugiau surištųjų būsenų ir spektras nepereina į kontinuumą. Tai įrodo, jog anharmoninių osciliatorių nesurištųjų būsenų tiksliai aprašyti, nenaudojant suspaustųjų būsenų neįmanoma, esant stipriai sąveikai su molekulinės sistemos elektroniniu sužadiniu.

2.3.3. Sumodeliuoti sugerties spektrai, sąveikaujančių molekulių atveju

Toliau aptarsime heterodimero sugerties spektrų modeliavimą, esant stipriai sąveikai $d = 0.5$ ir elektroninio sužadimo hamiltonianas, osciliatoriaus dažnis bei Morse potencialo gylis parinkti kaip ir 2.1 skyrelyje, stiprios sąveikos su foninėmis modomis nerezonanso sąlygomis, t.y.

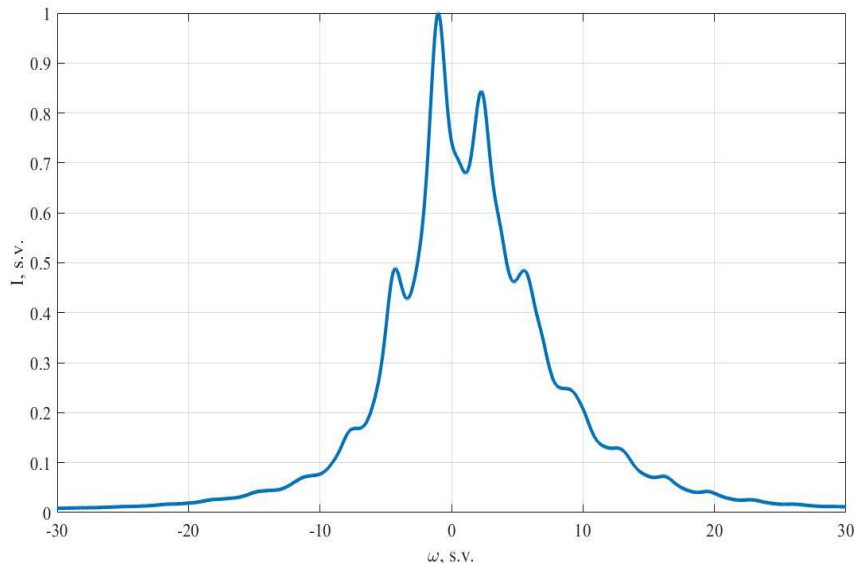
$$\hat{H}_E = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \omega = 4, D = 10.$$



10 pav. Dimero sugerties spektras stipriai sąveikai tarp harmoninio osciliatoriaus ir elektroninio sužadimo.

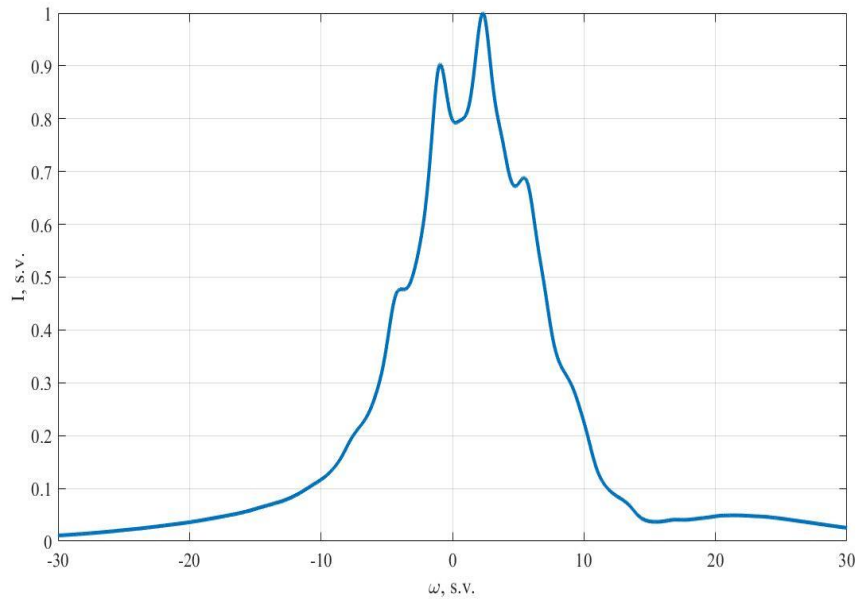
Iš sumodeliuoto heterodimero sugerties spektro, kai eksitonas sąveikauja su harmoniniu osciliatoriumi aprašomomis virpesinėmis modomis (10 pav.), matome, jog dėl rezonansinių sąveikų intensyviausios spektrinės smailės yra pasislinkusios atitinkamai į kairę ir į dešinę puses

nuo dažnių 0 ir 1, taip pat galime pastebėti atsirandančias smailes, kurios atitinka sistemos energetinį šuolį iš nesužadintos būsenos į sužadintos būsenos pirmąją ir antrąją virpesinę būseną (šuoilis $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$), o tuo tarpu šuolio ($1 \rightarrow 0$) nestebime.



11 pav. Dimero sugerties spektras stipriai sąveikai tarp Morse osciliatoriaus ir elektroninio sužadavimo, kai anizacijoje neįskaitytas suspaudimo operatorius.

Iš sumodeliuoto heterodimero sugerties spektro, kai eksitonas sąveikauja su Morse osciliatoriumi aprašomomis virpesinėmis modomis, ir virpesių dinamiką, aprašantis gausinis banginis paketas yra nesuspaustas (11 pav.), matome, jog dėl rezonansinių sąveikų spektrinės intensyviausios smailes yra pasislinkusios atitinkamai į kairę ir į dešinę puses, analogiškai kaip ir harmoninio osciliatoriaus atveju. Tačiau sąveikos su Morse osciliatoriais atveju galime stebėti atsirandant daugiau energetinių šuolių ir virpesines energetines būsenas, t.y. stebimi ne tik šuoliai ($0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 3, \dots$), bet ir šuoliai ($1 \rightarrow 0$, $2 \rightarrow 0$, $3 \rightarrow 0, \dots$). Šiuo atveju spektro perėjimo į kontinuumą nestebime.



12 pav. Dimero sugerties spektras stipriai sąveikai tarp Morse osciliatoriaus ir elektroninio sužadavimo, kai anzace įskaitytas suspaudimo operatorius.

Iš sumodeliuoto heterodimero sugerties spektro, kai eksitonas sąveikauja su Morse osciliatoriumi aprašomomis virpesinėmis modomis, ir virpesių dinamiką, aprašantis gausinis banginis paketas yra suspaustas (12 pav.), matome, jog dėl rezonansinių sąveikų spektrinės intensyviausios smailės yra taip pat pasislinkusios atitinkamai į kairę ir į dešinę puses, analogiškai kaip ir harmoninio osciliatoriaus atveju, tačiau taip pat verta pastebėti, jog pagrindinių spektrinių smailių intensyvumas yra pasiskirstęs priešingai harmoninio osciliatoriaus atveju – t.y. intensyvesnė smailė yra ta, kuri atitinka $\omega = 1$, o ne $\omega = 0$. Taip pat galime stebėti atsirandančias tik 3 virpesines energetines būsenas ($0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 3$) ir tik 2 šuolius iš nesužadintos būsenos virpesinių energetinių lygmenų, t.y. šuoliai ($1 \rightarrow 0$, $2 \rightarrow 0$). Ir galime stebėti, jog spektras pereina į kontinuumą, kai $\omega \approx 15$.

Išvados

1. Gautosios judėjimo lygtys, aprašančios eksitono sąveikos su Morse osciliatoriais modelį, atskleidė, jog žemiausios energijos būsenos yra pasislinkusios fazinėje parametrų erdvėje lyginant su sąveikos su harmoninio osciliatoriaus atveju.
2. Suspaudimo operatoriaus pridėjimas, modifikuojant Davydavo anzacą D_2 , leidžia modeliuoti daug stabilesnę eksitoninių užpildų dinamiką, kurioje stebimas savilokalizacijos reiškinys.
3. Įskaičius suspaustąsias būsenas variaciniame anzace, dimero sugerties spektruose galime stebėti surištasias ir nesuristasias virpesines būsenas anharmoninio potencialo atveju.

Literatūra

- [1] H. Van Amerongen, L. Valkūnas, Rienk Van Grondelle, „Photosynthetic Excitons“, World Scientific Pub Co Inc (2000).
- [2] A. Anda, D. Abramavičius, T. Hansen, „Two-dimensional electronic spectroscopy of anharmonic molecular potentials“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 00, 1-11.
- [3] L. Valkūnas, D. Abramavičius, T. Mancal, „Molecular Excitation Dynamics and Relaxation Quantum Theory and Spectroscopy“, Wiley (2013).
- [4] A. G. Redfield, „On the theory of relaxation processes“, *IBM J. Res. Develop.*, vol. 1, no. 1, pp. 19-31, 1957.
- [5] Y. Tanimura, “Reduced hierarchical equations of motion in real and imaginary time: Correlated initial states and thermodynamic quantities”, *J. Chem. Phys.*, 2014, 141, 44114.
- [6] Chorošajev V., Marčiulionis T., Abramavicius D., “Temporal dynamics of excitonic states with nonlinear electron-vibrational coupling”. *J Chem Phys*, 2017.
- [7] O. Rancova and D. Abramavicius, “Static and Dynamic Disorder in Bacterial Light Harvesting Complex LH2: A 2DES Simulation Study”, *J. Phys. Chem. B*, 2014, 118, 7533–7540.
- [8] Marčiulionis T., “Stipriai surišų molekulių, sąveikaujančių su aplinka, dinamika”, 2018.
- [9] J. R. Klauder, “Continuous-Representation Theory. II. Generalized Relation between Quantum and Classical Dynamics” *J. Math. Phys.* 4 (1963) 1055
- [10] Loudon R., “The Quantum Theory of Light”, Oxford University Press (2010).
- [11] Lima E. F., Hornos J. E. M., „Matrix elements for the Morse potential under external field“, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 38, 2015, 815-825.
- [12] W. Förner, “Davydov solitons in proteins,” *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 64, no. 3, pp. 351–377, 1997.
- [13] T. Holstein, “Studies of polaron motion,” *Ann. Phys.*, vol. 8, pp. 325–342, 1959.

Summary

Tomas Marčiulionis

WAVEPACKET DYNAMICS OF COUPLED MOLECULES INTERACTING WITH ANHARMONIC VIBRATIONS

Various approaches exist when describing the nature of light induced excitations in the photosynthetic complexes. There is still the discussion how the electronic excitations appear and behave in such environments. However, it is concluded that molecular vibrations and thermal environment plays the crucial role in the behavior of excitation dynamics. In cases of strong interaction between the exciton and molecular vibrations the polaronic effects may be detected as the lattice of the molecular structure becomes strongly deformed and exciton becomes self-trapped in formed potential well. It is also well known that molecular vibrations are anharmonic in natural systems and effects of such vibrations are detectable in the low-temperature spectroscopy experiments of excited photosynthetic complexes.

Multitude of theoretical methods have been developed to describe complex nature of polaronic excitation dynamics in photosynthetic molecular aggregates. In this work we apply the time dependent variational method, which allows us to describe the coorelated evolution of the vibrational modes and excitonic amplitudes. Variational method has been widely studied using different trial functions and Hamiltonians, however there were a lack of applications analyzing dynamics of anharmonic vibrations coupled with electronic excitation. In this work we propose the modified Davydov Ansatz, which includes squeezed coherent states and thus allows for more accurate description of wavepackets oscillations in phase space. As the Morse potential is well known anharmonic potential and widely used in the spectroscopy, we apply it to model the environmental oscillators of the system.

We conclude that our equations reveal the shift of the lowest energy state of Morse oscillators in comparison with harmonic oscillators. The modified Davydov Ansatz leads to much more stable formation of excitonic polarons. If the squeezed coherent states are taken into account the

vibrational bound and unbound states of Morse oscillators can be observed in the absorption spectra.