

## EKSITONINIAI POLIARONAI IR EFEKTINĖ REZONANSINĖ SĄVEIKA

Andrius Gelžinis<sup>1,2</sup>, Leonas Valkūnas<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Molekuliųjų darinių fizikos skyrius, Fizinių ir technologijos mokslų centras

<sup>2</sup>Cheminės fizikos institutas, Fizikos fakultetas, Vilniaus Universitetas

el. paštas: andrius.gelzinis@ftmc.lt

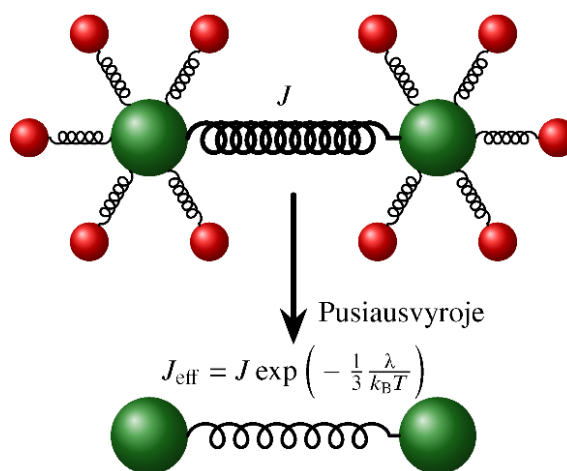
Molekulinės sistemos dažniausiai yra atviros – elektroniniai laisvės laipsniai (sistema) sąveikauja su pačios molekulės ir aplinkos virpesiniais laisvės laipsniais. Pusiausvyros atvirų kvantinių sistemų būsenos yra opi mokslinė problema. Pavyzdžiui, stacionariosios fluorescencijos spektrus lemia būtent pusiausvyra sužadinta būsena. Tačiau ją yra sunku apskaičiuoti ir įvertinti dėl didžiulio aplinkos laisvės laipsnių skaičiaus.

Esant nykstamai sąveikai tarp sistemos ir aplinkos, pusiausvyrą būseną atitinka kanoninis Bolcmano pasiskirstymas pagal sistemos būsenų energijas. Tačiau neretai sistemos ir aplinkos sąveika nėra maža. Pavyzdžiui, taip yra molekulinuose fotosintetiniuose kompleksuose [1].

Ankstesniame darbe mes panaudojome formaliai tikslų atvirųjų kvantinių sistemų dinamikos metodą – hierarchines lygtis tankio operatoriui – ir parodėme, kad pusiausvyros būseną galima apibūdinti Bolcmano pasiskirstymu pagal sistemos Hamiltono operatorių, jeigu, įvedame efektinę rezonansinę sąveiką tarp sužadintų molekuliųjų būsenų [2]. Tame darbe buvo gauta išraiška efektinei rezonansinei sąveikai, tačiau tuo metu mes negalėjome pagrįsti jos analitiniais skaičiavimais.

Labai neseniai mums pavyko išvesti analizinę išraišką efektiniam Hamiltono operatoriui, aprašančiam pusiausvyrą atviros molekulinės sistemos būseną [3]. Rezultatai parodė, kad dėl sąveikos su aplinka rezonansinė sąveika tarp būsenų efektiškai sumažėja, žr. 1 pav. Lygindami su formaliai tikslu metodu pusiausvyros būsenos tankio operatoriui skaičiuoti [4], mes parodėme, kad gautos išraiškos galiojimo ribos yra ženkliai platesnės nei rezultatų, gaunamų taikant įprastą trikadžių teoriją. Be to, temperatūrinė efektinės rezonansinės sąveikos priklausomybė yra atvirkščia nei sufleruoja gerai žinoma poliaroninė

transformacija. Tai rodo, kad mūsų rezultatai atveria naują požiūrį į pusiausvyrų molekuliųjų sistemų būsenų problematiką.



1 pav. Efektinės rezonansinės sąveikos iliustracija. Viršuje pavaizduota situacija, kai sistema (žali rutuliukai) sąveikauja su aplinkos osciliatoriais (raudoni rutuliukai). Dėl to pusiausvyroje galime nagrinėti tik sistemą, bet su sumažėjusia efektine rezonansine sąveika  $J_{\text{eff}}$ . Ji eksponentiškai priklauso nuo reorganizacijos energijos (nusakančios sąveikos su aplinka stiprij) ir temperatūros santykio.

### Literatūra

1. H. van Amerongen, L. Valkunas, R. van Grondelle, *Photosynthetic Excitons* (World Scientific, Singapore, 2000).
2. A. Gelžinis, D. Abramavicius, L. Valkunas, Non-Markovian effects in time-resolved fluorescence spectrum of molecular aggregates: tracing polaron formation, *Phys. Rev. B* **84**, 245430, 2011.
3. A. Gelžinis, L. Valkunas, Analytical derivation of equilibrium state for open quantum system, *J. Chem. Phys.* **152**, 051103, 2020.
4. J. M. Moix, Y. Zhao, J. Cao, Equilibrium-reduced density matrix formulation: Influence of noise, disorder, and temperature on localization in excitonic systems, *Phys. Rev. B* **85**, 115412, 2012.