



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**PROPIEDADES DINÁMICAS DE SISTEMAS FOTOSINTÉTICOS BAJO
ILUMINACIÓN INCOHERENTE**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

L. LUIS FELIPE MORALES CURIEL

Dr. ROBERTO DE JESÚS LEÓN MONTIEL

Cd. Mx. Septiembre 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**PROPIEDADES DINÁMICAS DE SISTEMAS FOTOSINTÉTICOS
BAJO ILUMINACIÓN INCOHERENTE**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

L. LUIS FELIPE MORALES CURIEL



Ciudad de México, Septiembre 2020

A mi familia.

Es gracias a ustedes que es posible el presente trabajo.

Luis Felipe Morales.

Reconocimientos

En primer lugar deseo expresar mi agradecimiento al director de esta tesis, el Dr. Roberto de Jesús León Montiel por la dedicación y apoyo que ha brindado a este trabajo, por el respeto a mis sugerencias e ideas y por la dirección y el rigor que ha facilitado a las mismas. Gracias por la confianza ofrecida desde que llegué a este instituto.

Asimismo, agradezco al programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la UNAM y a CONACYT (Num. CVU 900823) por brindarme todos los recursos y herramientas que fueron necesarios para llevar a cabo el proceso de investigación y permitirme realizar una investigación en el Instituto de Ciencias Fotónicas, Barcelona, España. No hubiese podido arribar a estos resultados de no haber sido por su ayuda incondicional.

Por último, quiero agradecer a todos mis compañeros y a mi familia, por apoyarme aún cuando mis ánimos decaían. En especial, quiero hacer mención de mis padres, que siempre estuvieron ahí para darme palabras de apoyo y un abrazo reconfortante para renovar energías.

Muchas gracias a todos.

Declaración de autenticidad

Tesis realizada en la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, Ciudad de México, México.

Por la presente declaro que, salvo cuando se haga referencia específica al trabajo de otras personas, el contenido de esta tesis es original y no se ha presentado total o parcialmente para su consideración para cualquier otro título o grado en esta o cualquier otra Universidad. Esta tesis es resultado de mi propio trabajo y no incluye nada que sea el resultado de algún trabajo realizado en colaboración, salvo que se indique específicamente en el texto.

Luis Felipe Morales Curiel. Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 2020

Resumen

El transporte de energía en sistemas fotosintéticos ha llamado la atención de numerosos científicos durante muchos años debido a la gran adaptación que tienen para la recolección de energía solar. El entendimiento del mecanismo de transformación de energía solar a energía química que se lleva a cabo en estos sistemas biológicos es de vital importancia si se desea encontrar una fuente de energía renovable eficiente y viable. Sin embargo aún no se conoce exactamente el mecanismo de transporte y los efectos coherentes de larga duración en los sistemas biológicos. En este trabajo se propone un modelo teórico para el estudio del transporte de excitones en un sistema autoagregado utilizando iluminación incoherente. ¹

¹Tesis publicada en (1)

Índice general

Índice de figuras	XI
1. Introducción	1
2. Marco teórico	5
2.1. Operador de densidad	5
2.2. Ecuación de von Neumann	8
2.3. Dinámica de un sistema abierto	11
2.4. Evolución de la matriz de densidad utilizando mapeos dinámicos	13
2.5. Deducción de la ecuación de Lindblad	15
3. Agregados J	25
3.1. Complejos naturales encargados de la captación solar: Primeros estudios en bacterias fotosintéticas	25
3.2. Definición de excitones: Excitones de Frenkel y excitones de Wannier-Mott	28
3.3. Agregados J	29
3.4. Propiedades ópticas y excitones en los agregados J	35
4. Descripción del modelo computacional	39
4.1. Acoplamiento entre sitios	39
4.2. Geometría del modelo	40
4.3. Dinámica del modelo computacional	41

ÍNDICE GENERAL

4.4. Condiciones iniciales	44
4.5. Solución de las ecuaciones diferenciales	46
5. Resultados	49
5.1. Constantes de la dinámica	49
5.2. Visualización de las condiciones iniciales	51
5.3. Eficiencias del transporte de energía	54
6. Conclusiones	57
Bibliografía	59

Índice de figuras

2.1. Esquema de un sistema cuántico abierto. Las flechas horizontales indican el intercambio de energía entre el sistema y el ambiente	12
3.1. Estructura cristalina del complejo FMO en el organismo <i>Chlorobaculum tepidum</i> (código Protein Data Bank: 3ENI) (17)	26
3.2. Representación esquemática de los elementos de un complejo molecular encargado de la captación de energía solar. La energía solar es absorbida por los clorosomas y transportada en forma de excitones a través de los complejos FMO hacia el centro de reacción donde es transformado a energía química	28
3.3. Representación esquemática de dos clases de excitones. En el superior se muestra una representación de un excitón de Frenkel, donde los estados moleculares cambian debido a la excitación de un electrón y el acoplamiento con el hueco. En el inferior se muestra una representación de un excitón de Wannier-Mott, donde el acoplamiento entre un electrón y un hueco está deslocalizado en un radio que cubre varias moléculas.	30

3.4. Esquema representativo del desplazamiento del espectro de absorción (en azul) y de fluorescencia (en rojo) para los agregados J y H respectivamente (Figura tomada de (11)). Nótese que para los agregados H la banda se corre hacia longitudes de onda más cortas (mayor energía), mientras que en los agregados J la banda se desplaza a longitudes de onda más largas (menor energía).	31
3.5. Representación esquemática de la estructura del agregado propuesta por Förster.	32
3.6. Modelo del agregado PIC propuesta por Scheibe asumiendo conformaciones similares de los monómeros en cristal y las moléculas en el agregado.	33
3.7. Representación esquemática de un agregado J en forma de arreglo de ladrillos.	34
4.1. Modelo de ladrillos caracterizado por dos vectores de red L_x , L_y y un ángulo θ . Los símbolos - y + indican las distribuciones de carga que define el dipolo.	41
4.2. Longitudes calculadas entre cada cromóforo utilizando los vectores de red. Todas las medidas fueron calculadas a partir del cromóforo central (flecha azul). Las longitudes mostradas en la Figura tienen unidades de Å pero son omitidas para facilitar la visualización.	42
4.3. Espectro de absorción de un agregado J con moléculas TC (línea sólida roja) y espectro de absorción del monómero TC (línea azul punteada). Nótese el desplazamiento de la banda del agregado J a menores energías con respecto al monómero. Los datos del espectro de absorción fueron tomados de la Ref. (7)	45

5.1. Evaluación del transporte de excitaciones a distintas distancias entre el sitio acoplado al centro de reacción y el sitio central del agregado J, para los 3 tipos de excitaciones (a) excitación localizada (b) excitación coherente (c) excitación incoherente. En cada columna, el transporte de excitaciones es evaluado utilizando una velocidad de transferencia diferente, encontrando $\Gamma_{\text{sink}} = 0.5 \text{ fs}^{-1}$ como el valor que presenta la mejor eficiencia para los tres tipos de excitaciones.	52
5.2. Distribución de la excitación utilizando los tres tipos de condiciones iniciales (a) excitación localizada (b) excitación coherente (c) excitación incoherente.	53
5.3. Eficiencia del transporte en función de la separación entre el sumidero y el sitio central de la red molecular. La primera columna muestra la eficiencia para la excitación localizada, mientras que la segunda y la tercera columna muestran la eficiencia para la excitación deslocalizada de manera coherente e incoherente, respectivamente. La velocidad de transferencia del sumidero utilizada fue, $\Gamma_{\text{sink}} = 0.5 \text{ fs}^{-1}$, la cuál es la óptima para todas las condiciones iniciales, la evolución del tiempo fue fijado a 40 fs.	55
5.4. Eficiencia del transporte en función de la separación entre el sumidero y el sitio central de la red molecular utilizando un valor de Γ_{Pump} diferente en cada uno.	56

Capítulo 1

Introducción

En los últimos años, en un esfuerzo por intentar reducir la producción de gases de efecto invernadero, se ha considerado la energía solar como la energía renovable más importante, ya que la energía contenida en el Sol es tan abundante que es considerada inagotable. Incluso la cantidad de energía que el Sol emite diariamente sobre la Tierra es aproximadamente diez mil veces mayor que la que se consume al día en todo el planeta (2). Además de que la energía solar tiene potencial de suministrar energía de forma limpia, también tiene un fuerte impacto económico a nivel mundial. Sólo en el 2018, se presentó un crecimiento del 29% de la inversión en la generación de energía solar, liderado por potencias mundiales como China, EU y algunos países de la Unión Europea, teniendo un impacto notable en el crecimiento de generación de energía, contribuyendo alrededor del 14% del crecimiento de la energía global (3). Es por esto que el uso de dispositivos que buscan la recolección y almacenamiento de este tipo de energía desempeñarán un papel clave en los futuros sistemas de energía sostenible, disminuyendo el impacto ecológico que produce la generación de energía eléctrica utilizando métodos convencionales y potenciando la economía mundial. Por lo tanto es de vital importancia tanto social como económica el estudio del diseño y optimización de dispositivos solares. Sin embargo, una de las principales barreras que representa dicha tarea es el poco entendimiento que se tiene sobre el transporte de energía en sistemas fotosintéticos. En años anteriores, se creía que fenómenos cuánticos como la coherencia cuántica no podía durar ni un microsegundo en muchos sistemas

1. INTRODUCCIÓN

microscópicos debido a condiciones externas, como la humedad, temperatura, presión etc. En la actualidad esta declaración es incorrecta para muchos investigadores, ya que en los últimos años se han observado efectos coherentes en sistemas biológicos (4) y no solo eso, sino que se ha demostrado que estos efectos permiten una mayor eficiencia en el transporte de energía en sistemas fotosintéticos (5).

No cabe duda que el transporte de energía de los sistemas fotosintéticos, es considerado un tema de frontera en la física y la química, ya que permite la explicación de la gran adaptación que estos sistemas tienen para la óptima captación de energía solar asociándola a efectos cuánticos. Sin embargo, a pesar de los distintos esfuerzos que se han hecho en los últimos años en el reconocimiento de estos fenómenos, aún no se conoce exactamente el mecanismo de transporte y los efectos coherentes de larga duración en estos sistemas biológicos (6, 7, 8, 9). En los últimos años se han realizado un gran número de experimentos que implican el transporte de excitaciones inducidas por luz coherente, sin embargo, las propiedades de esta luz son muy diferentes a las propiedades de la luz que reciben estos sistemas en condiciones naturales. Gracias a estos experimentos, se ha hecho un gran avance en el entendimiento de este fenómeno utilizando luz coherente, sin embargo, el entendimiento de este fenómeno con luz incoherente es muy limitado (6). El entendimiento y la creación de nuevos modelos teóricos que describan la fotoquímica inducida por luz incoherente tiene un inmenso valor, desde un punto de vista tecnológico, debido al potencial para diseñar nuevos dispositivos solares (7, 10, 11).

Un enfoque innovador para el diseño de dispositivos fotovoltaicos es el uso de agregados moleculares de cianina. Los agregados J, son ensamblajes de cromóforos que forman dominios estructurales, donde estos ensamblajes están completamente gobernados por interacciones no covalentes. Los agregados J tienen una banda de absorción estrecha que se desplaza a una longitud de onda más larga con respecto a la banda de absorción del monómero. Estos agregados moleculares tienen un gran potencial en el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos debido a la gran sección de absorción, el pequeño desplazamiento de Stokes y la transferencia de energía eficiente a través del complejo molecular

(7, 12). Este nuevo enfoque permite diseñar otro tipo de celdas fotovoltaicas, teniendo grandes ventajas frente a los pasados dispositivos que se utilizaban, como los dispositivos de unión de estado sólido, ya que las celdas solares orgánicas presentan un menor costo, mayor eficiencia y una mayor flexibilidad (2, 7), permitiendo instalar este tipo de dispositivos en espacios donde la instalación de celdas inorgánicas era imposible.

En este trabajo se desarrolla un modelo computacional con forma de construcción de ladrillos, para el estudio del transporte de energía en películas delgadas bidimensionales, utilizando agregados orgánicos de cianina. Para el estudio del transporte de energía, utilizamos tres diferentes condiciones iniciales: excitación localizada, excitación incoherentemente deslocalizada y excitación coherentemente deslocalizada, para hacer una comparación entre estas tres condiciones y observar las diferencias. Además, implementamos un sumidero en representación del centro de reacción, donde se lleva a cabo la conversión de la excitación en energía química útil. Para observar y determinar la eficiencia del transporte de energía a través del complejo molecular, evaluamos la evolución del fenómeno de transporte a diferentes posiciones con respecto al punto central del complejo molecular. Utilizando las ecuaciones de Lindblad, el sistema está modelado como un sistema cuántico abierto, donde se añaden decoherencias y disipaciones debido a la presencia de un ambiente. Esto nos permite obtener resultados más realistas, debido a que estos sistemas biológicos se enfrentan a este tipo de condiciones de forma natural. Sorprendentemente, se encuentra una mejor eficiencia utilizando un estado inicial incoherentemente deslocalizado cuando el sumidero se encuentra a una larga distancia con respecto al cromóforo central del agregado. Este resultado es importante, debido a que los dispositivos que se pretenden diseñar para la recolección de luz solar serán irradiados por una fuente de luz incoherente (luz solar).

Capítulo 2

Marco teórico

En este capítulo se introducirán algunos conceptos teóricos para el mejor entendimiento del trabajo. La mayor parte de este capítulo se explicará de acuerdo a (13). Este capítulo comienza con la descripción de la matriz de densidad seguido por la descripción dinámica de sistemas abiertos y cerrados. Por último, se deduce la ecuación de Lindblad, la cual es de vital importancia para el desarrollo de este trabajo.

2.1. Operador de densidad

El estudio de sistemas utilizando hamiltonianos exactos es muy escaso, debido al gran número de grados de libertad que existen, sin embargo, podemos concentrarnos en los principales grados de libertad y tratar de describir su influencia de manera probabilística. Utilizando el concepto de probabilidad es posible describir los estados de un sistema cuántico ($|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, |\psi_3\rangle \dots$), con una probabilidad específica ($p_1, p_2, p_3 \dots$), donde la suma de todas estas probabilidades equivale a la unidad

$$p_1 + p_2 + \dots = \sum_i^N p_i = 1. \quad (2.1)$$

Primero, consideremos el caso más simple de todos, donde un sistema está totalmente determinado, es decir, solo una probabilidad p_i es distinta a cero, cumpliendo con la Ec. (2.1), en este caso, el sistema se considera en un estado puro. Asumamos que el sistema se encuentra en el estado $|\psi\rangle$, el cual puede ser expandido con respecto

2. MARCO TEÓRICO

a los eigenestados del operador hermitiano A

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i(t) |i\rangle, \quad (2.2)$$

donde

$$A |i\rangle = a_i |i\rangle. \quad (2.3)$$

El valor esperado entonces está dado por

$$\langle A(t) \rangle_\psi = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = \sum_i |c_i(t)|^2 a_i = \sum_i \frac{N_i(t)}{N(t)} a_i, \quad (2.4)$$

donde $|c_i|^2$ es la medida de probabilidad del eigenvalor a_i . Esto corresponde a la fracción $\frac{N_i}{N}$, donde N_i es el número de veces que este eigenvalor a_i ha sido medido en un total de N veces. Ahora bien, en caso de que las probabilidades sean diferentes a cero, es decir, cualquier probabilidad p_i se encuentra en el rango numerico de $0 < p_i < 1$, se dice que el sistema se encuentra en una mezcla estadística de estados con probabilidades $p_1, p_2, p_3 \dots$. La probabilidad p_i para encontrar un estado individual descrito por el estado $|\psi_i\rangle$ esta dado por

$$p_i = \frac{N_i}{N} \quad (2.5)$$

donde $\sum_i p_i = 1$. Una forma común de representar estados mixtos de sistemas cuánticos es utilizando la matriz de densidad. Aunque describir un sistema cuántico utilizando la matriz de densidad es equivalente a utilizar la función de onda, existen distintas ventajas utilizar la matriz de densidad, especialmente en problemas dependientes del tiempo. La matriz de densidad para el caso de un estado puro $|\psi\rangle$ es definida formalmente como el producto externo del estado y su conjugado

$$\rho(t) = |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)|, \quad (2.6)$$

donde los estados $|\psi(t)\rangle$ pueden ser escritos como una base ordenada ortonormal

$$|\psi\rangle = \sum_j c_j^{(i)} |\phi_j\rangle. \quad (2.7)$$

El hecho de que la suma de las probabilidades debe sumar 1, es expresada comúnmente como la traza de la matriz de densidad dando como resultado la unidad

$$\sum_i \rho_{ii} = \sum_i \langle \phi_i | \rho | \phi_i \rangle = \sum_i |c_i(t)|^2 = \text{tr}(\rho(t)) = 1, \quad (2.8)$$

esta propiedad es comúnmente llamada la unitariedad de la matriz de densidad. Utilizando la Ec. (2.4), el valor esperado de una observable en términos de la matriz de densidad puede ser escrita de la siguiente forma

$$\langle A(t) \rangle = \sum_{i,j} \langle \psi_j | \rho(t) | \psi_i \rangle \langle \psi_i | A | \psi_j \rangle = \sum_j \langle \psi_j | \rho(t) A | \psi_j \rangle = \text{tr}\{\rho(t) A\} \quad (2.9)$$

la cual podemos expresar como una suma con pesos p_i

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | A | \psi_i \rangle, \quad (2.10)$$

asumiendo que ρ es diagonal con autovalores p_i . En el caso de estados puros se obtiene la siguiente igualdad

$$\rho^2(t) = \rho(t), \quad (2.11)$$

sin embargo, en el caso mixto obtenemos que

$$\rho_{\text{mix}}^2 = \sum_i \sum_j p_i p_j |\psi_i\rangle \langle \psi_i | \psi_j\rangle \langle \psi_j|, \quad (2.12)$$

suponiendo que las bases son ortonormales, se puede observar que obtenemos una delta de kronecker $\delta_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle$, si asumimos que $i = j$ entonces

$$\rho_{\text{mix}}^2 = \sum_i p_i^2 |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \neq \rho_{\text{mix}}, \quad (2.13)$$

resultando que la traza de ρ^2 en estados mixtos es de hecho menor que uno

$$\text{tr}(\rho_{\text{mix}}^2) = \sum_i p_i^2 < \sum_i p_i. \quad (2.14)$$

2.2. Ecuación de von Neumann

De acuerdo con la mecánica cuántica, el vector estado $|\psi(t)\rangle$ evoluciona en el tiempo acorde a la ecuación de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle, \quad (2.15)$$

donde $H(t)$ representa el Hamiltoniano del sistema y \hbar es la constante de Planck. En adelante se emplean unidades naturales, donde la constante de Planck vale 1. La solución de la ecuación de Schrödinger puede ser representada en términos del operador de evolución $U(t, t_o)$, el cual transforma el estado inicial $|\psi(t_o)\rangle$ a un determinado tiempo t ,

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_o) |\psi(t_o)\rangle. \quad (2.16)$$

Si sustituimos la Ec. (2.16) en la Ec. (2.15) podemos obtener una ecuación dinámica que incluya el operador de evolución,

$$i \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_o) = H(t) U(t, t_o). \quad (2.17)$$

En caso de que el sistema se encuentre en un estado mixto, el ensamble estadístico puede ser caracterizado por la matriz de densidad, donde si se asume un cierto tiempo inicial entonces un estado inicial es definido

$$\rho(t_o) = \sum_{\alpha} w_{\alpha} |\psi_{\alpha}(t_o)\rangle \langle \psi_{\alpha}(t_o)|, \quad (2.18)$$

donde w_{α} representan los pesos probabilísticos de que el sistema se encuentre en el estado $|\psi_{\alpha}(t_o)\rangle$ que es el vector estado normalizado acorde a la Ec. (2.16). Utilizando el operador de evolución $U(t, t_o)$, la matriz de densidad a tiempo t puede ser representado como

$$\rho(t) = \sum_{\alpha} w_{\alpha} U(t, t_o) |\psi_{\alpha}(t_o)\rangle \langle \psi_{\alpha}(t_o)| U^{\dagger}(t, t_o), \quad (2.19)$$

esta puede ser reescrita utilizando la Ec. (2.18) como

$$\rho(t) = U(t, t_o)\rho(t_o)U^\dagger(t, t_o). \quad (2.20)$$

A partir de esta ecuación es posible obtener una ecuación dinámica para la matriz de densidad si derivamos con respecto al tiempo,

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{dU(t, t_o)}{dt}\rho(t_o)U^\dagger(t, t_o) + U(t, t_o)\frac{d\rho(t_o)}{dt}U^\dagger(t, t_o) + U(t, t_o)\rho(t_o)\frac{dU^\dagger(t, t_o)}{dt}, \quad (2.21)$$

sabiendo que $\frac{dU(t, t_o)}{dt} = iH(t)U(t, t_o)$ y que $U^\dagger U = e^{iH(t)/\hbar}e^{-iH(t)/\hbar} = 1$ (13), es posible llegar finalmente a la ecuación de Liouville-von Neumann.

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -i[H(t), \rho(t)], \quad (2.22)$$

donde [...] representa un conmutador. Equivalentemente la ecuación anterior se puede escribir como

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = \mathcal{L}(t)\rho(t), \quad (2.23)$$

donde $\mathcal{L}(\rho(t)) = -i[H(t), \rho(t)]$ representa el superoperador de Liouville, es llamado superoperador ya que actúa sobre un operador dando como resultado otro operador.

Una descripción equivalente de la dinámica cuántica es obtenida por la transferencia de la dependencia del tiempo de la matriz de densidad a los operadores. Es decir, en el marco de referencia de Schrödinger, los estados evolucionan en el tiempo. Por el otro lado, el marco de referencia de Heisenberg, son los operadores los que evolucionen en el tiempo, donde los valores probabilísticos esperados son determinados a través de una matriz de densidad fija $\rho_H(t_o)$. Ambos marcos de referencia son los casos límites de otro más general llamado marco de interacción. En este, el Hamiltoniano suele escribirse en dos partes

$$H(t) = H_o(t) + \hat{H}_I(t), \quad (2.24)$$

2. MARCO TEÓRICO

donde H_o representa la suma de las energías de los dos sistemas cuando estos no interactúan, donde se asumirá que no es dependiente del tiempo y $\hat{H}_I(t)$ representa la interacción de ambos sistemas. El valor esperado de una observable a un tiempo t , está dado por

$$\langle A(t) \rangle = \text{tr}\{A(t)U(t, t_o)\rho(t_o)U^\dagger(t, t_o)\}, \quad (2.25)$$

donde $\rho(t_o)$ es el estado del sistema a un tiempo t_o . Si definimos los siguientes operadores unitarios de evolución temporal

$$U_o(t, t_o) = \exp[-iH_o(t - t_o)], \quad (2.26)$$

y

$$U_I(t, t_o) = U_o^\dagger(t, t_o)U(t, t_o), \quad (2.27)$$

entonces la Ec. (2.25) puede ser escrita como

$$\langle A(t) \rangle = \text{tr}\{U_o^\dagger(t, t_o)A(t)U_o(t, t_o)U_I(t)\rho(t_o)U_I^\dagger(t, t_o)\} = \text{tr}\{A_I(t)\rho_I(t)\}, \quad (2.28)$$

donde introducimos el operador en el marco de interacción

$$A_I(t) = U_o^\dagger(t, t_o)A(t)U_o(t, t_o), \quad (2.29)$$

y ρ_I como la matriz de densidad en el marco de interacción

$$\rho_I(t) = U_I(t, t_o)\rho(t_o)U_I^\dagger(t, t_o). \quad (2.30)$$

Derivando la Ec. (2.13) obtenemos la evolución temporal de $U_I(t, t_o)$,

$$\frac{dU_I(t, t_o)}{dt} = U_o^\dagger H_I(t)U_o(t, t_o) \quad (2.31)$$

con condición inicial $U_I(t_o, t_o) = I$. El Hamiltoniano de interacción en el marco de interacción es definido de la siguiente manera

$$H_I = U_o^\dagger(t, t_o)H_I(t)U_o(t, t_o) \quad (2.32)$$

por lo que la ecuación de von Neumann en el marco de interacción es

$$\frac{d}{dt}\rho_I(t) = -i[H_I(t), \rho_I(t)] \quad (2.33)$$

Esto describe de forma fundamental la dinámica del Hamiltoniano de un sistema cuántico cerrado. En la siguiente subsección se presentan las ecuaciones fundamentales de un sistema cuántico abierto.

2.3. Dinámica de un sistema abierto

En términos generales, un sistema cuántico abierto (S) es un sistema acoplado a otro sistema B, usualmente llamado ambiente. En consecuencia, el sistema total consta de la suma de ambos subsistemas $S + B$ donde en la mayoría de los casos es también considerado como un sistema cerrado, por consiguiente, la dinámica de este sistema puede ser descrito de la misma forma que fue presentado anteriormente. Sin embargo, el estado del subsistema S cambiará debido al acoplamiento implícito con el ambiente. Podemos definir a \mathcal{H}_S como el espacio de Hilbert del sistema y \mathcal{H}_B como el espacio de Hilbert del ambiente, tal que el espacio total de Hilbert está denotado por el producto tensorial $\mathcal{H} = \mathcal{H}_S \otimes \mathcal{H}_B$. El Hamiltoniano total del sistema puede ser descrito de la siguiente forma

$$H(t) = H_S \otimes I_B + I_S \otimes H_B + \hat{H}_I(t), \quad (2.34)$$

donde H_S es el Hamiltoniano del sistema abierto S , H_B es el Hamiltoniano del ambiente B y, $\hat{H}_I(t)$ es el Hamiltoniano que describe la interacción entre el sistema y el ambiente. El término ambiente es utilizado de forma general cuando se habla de un sistema abierto. El término reservorio se refiere a un ambiente con un número infinito de grados de libertad y el término baño o baño de calor, se refiere a un reservorio con el que se encuentra en un equilibrio térmico.

En muchos sistemas físicos de interés, al igual que el sistema de este trabajo, es necesario analizar sistemas abiertos para una mayor predictibilidad en sistemas desarrollados de forma práctica, sin embargo, un modelo matemático que describa comple-

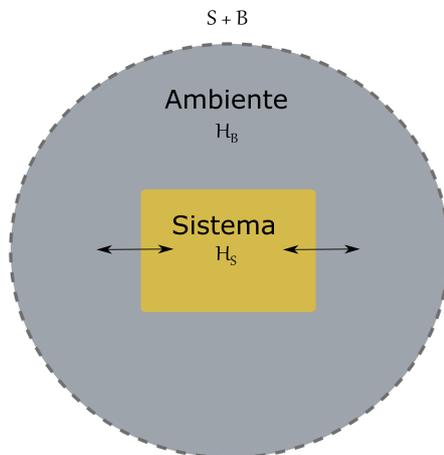


Figura 2.1: Esquema de un sistema cuántico abierto. Las flechas horizontales indican el intercambio de energía entre el sistema y el ambiente

tamente la dinámica de dicho sistema sería muy complicado, ya que, como ya se dijo, el ambiente suele considerarse con un número infinito de grados de libertad, donde el tratamiento requeriría la solución de un número infinito de ecuaciones de movimiento acopladas. Incluso si la solución es conocida, aún se tiene que determinar cuáles de estos grados son relevantes para la interacción del sistema, lo cual usualmente es imposible. Aún si se intentara, en muchas ocasiones, los grados son incontrolables o incluso desconocidos. Es por eso que en muchos casos, incluyendo este trabajo, se utilizan técnicas de aproximación y se intenta desarrollar una descripción más simple en un estado reducido.

Todas las observables A referentes al sistema S tienen la forma $A \otimes I_B$, donde A es un operador actuando en el espacio de Hilbert H_S , y I_B denota la matriz identidad en el espacio de Hilbert \mathcal{H}_B . Para poder obtener información de alguna cantidad de interés es posible utilizar la traza parcial de la matriz de densidad, definida como la suma sobre los grados de libertad excluidos (14)

$$\rho_S = \text{tr}_B(\rho_{SB}) = \sum_{\beta} \langle \beta | \rho_{SB} | \beta \rangle, \quad (2.35)$$

donde ρ_{SB} es la matriz de densidad que involucra al sistema S y B . Si el estado total del

sistema está descrito por alguna matriz de densidad ρ , entonces, los valores esperados de todas las observables actuando en el espacio de Hilbert del sistema abierto están determinado por

$$\langle A \rangle = \text{tr}_S \{ A_{\rho_S} \} \quad (2.36)$$

donde

$$\rho_S = \text{tr}_B \rho, \quad (2.37)$$

es la matriz de densidad reducida del sistema cuántico abierto S , la cual representa el punto central en la descripción de sistemas cuánticos abiertos. La matriz reducida de S a tiempo t es obtenida tomando la traza parcial de la matriz de densidad del sistema completo $\rho(t)$

$$\rho_S(t) = \text{tr}_B \{ U(t, t_o) \rho(t_o) U^\dagger(t, t_o) \} \quad (2.38)$$

donde $U(t, t_o)$ es el operador de evolución del sistema total. De una forma análoga, la ecuación de movimiento para la matriz de densidad reducida es obtenida tomando la traza parcial en ambos lados de la ecuación de Liouville-von Neumann,

$$\frac{d}{dt} \rho_S(t) = -i \text{tr}_B [H(t), \rho(t)]. \quad (2.39)$$

2.4. Evolución de la matriz de densidad utilizando mapeos dinámicos

Los procesos cuánticos Markovianos suponen una condición característica respecto a los tiempos de correlación entre el sistema y el ambiente, la condición formula tiempos cortos de correlación lo que permite negar efectos de memoria y generar un sistema reducido en términos de semigrupos dinámicos ¹. La pérdida de memoria significa que a un tiempo t , la dinámica del sistema está completamente definida con operadores y

¹El término semigrupos dinámicos se refiere a una serie de familias de mapas dinámicos ϕ_t , $t > 0$, que satisfacen las siguientes condiciones: $\phi_t \phi_s = \phi_{t+s}$ (15)

2. MARCO TEÓRICO

estados en el mismo tiempo t . Supongamos que a un tiempo inicial $t = 0$, el estado del sistema total $S + B$ está representado por el siguiente producto tensorial

$$\rho(0) = \rho_S(0) \otimes \rho_B, \quad (2.40)$$

donde ρ_S es el estado inicial del sistema reducido S y ρ_B representa un estado de referencia del ambiente. La transformación del sistema desde un tiempo inicial $t = 0$ hasta un $t > 0$ puede ser escrito como

$$\rho_S(0) \rightarrow \rho_S(t) = V(t)\rho_S(0) = \text{tr}_B\{U(t, 0)[\rho_S(0) \otimes \rho_B]U^\dagger(t, 0)\}, \quad (2.41)$$

donde la evolución temporal de $\rho_S(0)$ hasta un tiempo t está definido por algún operador $V(t)$. Esta relación define un mapeo del espacio de las matrices de densidad del sistema reducido, en sí mismo. Este mapeo llamado mapeo dinámico describe el cambio de estado de un sistema abierto a un tiempo t . Si expresamos el operador de la matriz de densidad del ambiente en su descomposición espectral

$$\rho_B = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} |\phi_{\alpha}\rangle \langle \phi_{\alpha}|, \quad (2.42)$$

donde $|\phi_{\alpha}\rangle$ forma parte de la base ortogonal en \mathcal{H}_B y λ_{α} es un número real y no negativo que satisface la condición $\sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} = 1$. El operador $V(t)$ puede ser expresado de la siguiente manera

$$V(t)\rho_S = \sum_{\alpha, \beta} W_{\alpha\beta}(t)\rho_S W_{\alpha\beta}^\dagger(t), \quad (2.43)$$

donde los operadores $W_{\alpha\beta}$ estan definidos como

$$W_{\alpha\beta} = \sqrt{\lambda_{\beta}} \langle \phi_{\lambda} | U(t, 0) | \phi_{\beta} \rangle. \quad (2.44)$$

Estos operadores satisfacen la siguiente igualdad

$$\sum_{\alpha, \beta} W_{\alpha\beta}(t)W_{\alpha\beta}^\dagger(t) = I_S, \quad (2.45)$$

por lo que podemos deducir que

$$\text{tr}_S\{V(t)\rho_S\} = \text{tr}_S\rho_S = 1. \quad (2.46)$$

Podemos concluir entonces, que el mapa dinámico $V(t)$ es una operación completamente positiva que conserva la traza y la linealidad. El mapeo dinámico anterior de $V(t)$ se hizo mediante un tiempo fijo. Si ahora permitimos que el tiempo varíe, obtendríamos una familia de mapeos dinámicos ajustados a un tiempo definido $\{V(t)|t \geq 0\}$, donde $V(0)$ es el mapeo identidad (estado inicial). Esta familia permite describir la evolución completa de un sistema abierto. Sin embargo, si la escala de tiempo en la que la función de correlación entre el ambiente es mucho más pequeña que la escala de tiempo característico de la evolución del sistema, entonces esto permite negar efectos de memoria en la dinámica del sistema reducido.

Dado un semigrupo dinámico, existe un mapeo lineal \mathcal{L} del generador de semigrupos, que permite representar el semigrupo de forma exponencial

$$V(t) = e^{\mathcal{L}t}. \quad (2.47)$$

Esta representación inmediatamente permite definir una ecuación diferencial de primer orden para el sistema reducido del sistema abierto,

$$\frac{d}{dt}\rho_S(t) = \mathcal{L}\rho_S(t), \quad (2.48)$$

esta ecuación es conocida como la ecuación maestra de Markov, en la siguiente sección se discutirá más a fondo sobre esta ecuación.

2.5. Dedución de la ecuación de Lindblad

Cualquier sistema físico real no se encuentra completamente aislado, por lo que el sistema se ve forzado a interactuar con el ambiente. Esta interacción resulta en disipación de energía del sistema con sus alrededores, causando decaimiento y pérdidas de fases. En este trabajo se considera el modelado de un sistema cuántico abierto acoplado

2. MARCO TEÓRICO

débilmente a un reservorio, donde este reservorio representa el ambiente, por lo que es necesario tratar al sistema como un sistema cuántico abierto. Una de las representaciones más sencillas de estos sistemas se hace utilizando la ecuación de Lindblad, la cual es una ecuación homogénea en el tiempo y de tipo Markoviana, que describe la evolución temporal de la matriz de densidad ρ . Para la derivación de la ecuación de Lindblad, comenzamos describiendo el Hamiltoniano total del sistema, el cual está representado por

$$H = H_S + H_B + H_I, \quad (2.49)$$

donde H_S y H_B representan el Hamiltoniano del sistema y el Hamiltoniano del reservorio respectivamente. H_I describe la interacción entre el sistema y el reservorio. A partir de este momento, para fines de claridad, se retirará el subíndice I , sin embargo, es importante recordar que nos encontramos en el marco de interacción. La ecuación de von Neumann, derivada en la Ec. (2.2) de este capítulo, puede ser representado de la siguiente forma

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -i[H_I(t), \rho(t)], \quad (2.50)$$

si integramos la ecuación anterior obtenemos que la matriz de densidad en el marco de interacción es

$$\rho(t) = -i \int_0^t ds [H_I(s), \rho(s)] + \rho(0), \quad (2.51)$$

donde la ecuación anterior representa la evolución de la matriz de densidad desde un tiempo 0 hasta un tiempo t. Si reemplazamos la Ec. (2.51) en la Ec. (2.50) obtenemos que

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -i[H_I(t), \rho(0)] - [H_I(t), \int_0^t [H_I(s), \rho(s)] ds], \quad (2.52)$$

si eliminamos la influencia del ambiente en el sistema y suponemos que $-i[H_I(t), \rho(0)] = 0$ entonces obtenemos que

$$\frac{d}{dt}\rho_S(t) = - \int_0^t ds \operatorname{tr}_B[H_I(t), [H_I(s), \rho(s)]]. \quad (2.53)$$

La Ec. (2.53), aún contiene la matriz de densidad de todo el sistema $\rho(t)$ en el lado derecho de la ecuación. Para eliminar este término de la ecuación de movimiento, utilizamos la aproximación de Born. Esta aproximación, asume que el acoplamiento entre el sistema y el reservorio es débil, es decir, la influencia del sistema en el reservorio es pequeña, por lo que la matriz de densidad puede ser aproximado por el producto tensorial

$$\rho(t) \approx \rho_S(t) \otimes \rho_B. \quad (2.54)$$

Si tomamos la traza parcial del reservorio y lo aplicamos en la Ec. (2.56) al igual que reemplazamos la matriz de densidad total por el producto tensorial señalado anteriormente, obtenemos que

$$\frac{d}{dt}\rho_S(t) = - \int_0^t ds \operatorname{tr}_B\{[H_I(t), [H_I(s), \rho_S(s) \otimes \rho_B]]\}. \quad (2.55)$$

Para simplificar aún más la ecuación anterior, es posible aplicar la aproximación de Markov, en donde el integrando $\rho_S(s)$ es reemplazado por $\rho_S(t)$. En este caso, obtenemos una ecuación de movimiento para la matriz de densidad reducido en el cual el desarrollo del tiempo del estado del sistema en el tiempo t solo depende del presente estado $\rho_S(t)$

$$\frac{d}{dt}\rho_S(t) = - \int_0^t ds \operatorname{tr}_B\{[H_I(t), [H_I(s), \rho_S(t) \otimes \rho_B]]\}. \quad (2.56)$$

Esta ecuación es conocida como ecuación de Redfield. Esta ecuación aún no es considerada como una ecuación Markoviana maestra, ya que la evolución en el tiempo de la matriz de densidad reducida sigue dependiendo explícitamente de una selección para la preparación inicial a tiempo $t = 0$. Esto implica que la dinámica del sistema reducido aún no es descrita por un semigrupo dinámico. Para poder lograr esto, es posible sustituir s por $t - s$ en la Ec. (2.56) y permitimos que el límite superior de la integral vaya a infinito. Esto está permitido, siempre y cuando el integrando desaparezcan lo

2. MARCO TEÓRICO

suficientemente rápido para $s \gg \tau_B$. Por lo tanto, la aproximación de Markov se justifica si la escala de tiempo τ_R en el que el sistema varía apreciablemente es más grande comparado con la escala de tiempo τ_B en el que la función de correlación del reservorio (ambiente) decae. Finalmente obtenemos la ecuación maestra cuántica Markoviana.

$$\frac{d}{dt}\rho_S(t) = - \int_0^\infty ds \operatorname{tr}_B\{[H_I(t), [H_I(t-s), \rho_S(t) \otimes \rho_B]]\}. \quad (2.57)$$

Nótese que la descripción de la dinámica del sistema reducido en la base de la ecuación maestra cuántica Markoviana, el comportamiento dinámico en tiempos del orden de magnitud del tiempo de correlación τ_B no se resuelve. Dicho de otra forma, los tiempos de correlación entre el sistema reducido y el reservorio, son tan pequeños, que pueden ser ignorados. La aproximación que se hizo anteriormente es llamada aproximación Born-Markov. En general el resultado de la ecuación anterior no garantiza la definición del generador de semigrupos dinámicos, por lo que se aplica una segunda aproximación que implica un promedio sobre los términos que oscilan rápidamente en la ecuación maestra de Markov conocida como la aproximación de onda giratoria. Para explicarlo de mejor manera, escribamos la ecuación de Schrödinger en el marco de interacción de la siguiente forma

$$H_I = \sum_{\alpha} A_{\alpha} \otimes B_{\alpha}, \quad (2.58)$$

donde $A_{\alpha} = A_{\alpha}^{\dagger}$ y $B_{\alpha} = B_{\alpha}^{\dagger}$. Esta representación es la forma más general del Hamiltoniano de interacción. La segunda aproximación es más sencilla de aplicar si descomponemos H_I en eigenoperadores del Hamiltoniano del sistema H_S . Si definimos los eigenvalores de H_S como ϵ y su proyección en el eigenspacio como $\Pi(\epsilon)$, entonces el operador A_{α} pueden ser definido como

$$A_{\alpha}(\omega) = \sum_{\epsilon' - \epsilon = \omega} \Pi(\epsilon) A_{\alpha} \Pi(\epsilon'). \quad (2.59)$$

La suma es hecha sobre todos los eigenvalores ϵ' y ϵ de H_S con una diferencia de energía fija en ω . Una consecuencia inmediata de esta definición es que las siguientes relaciones se satisfacen

$$[H_S, A_\alpha(\omega)] = -\omega A_\alpha(\omega), \quad (2.60)$$

$$[H_S, A_\alpha^\dagger(\omega)] = +\omega A_\alpha^\dagger(\omega), \quad (2.61)$$

notese que

$$[H_S, A_\alpha^\dagger(\omega)A_\alpha(\omega)] = 0, \quad (2.62)$$

y que

$$A_\alpha^\dagger(\omega) = A_\alpha(-\omega). \quad (2.63)$$

Si sumamos todas las diferencias de energía obtenemos que una relación de complementariedad

$$\sum_\omega A_\alpha(\omega) = \sum_\omega A_\alpha^\dagger(\omega) = A_\alpha. \quad (2.64)$$

Esto nos permite representar el hamiltoniano de interacción de la siguiente forma

$$H_I = \sum_{\alpha,\omega} A_\alpha(\omega) \otimes B_\alpha = \sum_{\alpha,\omega} A_\alpha^\dagger(\omega) \otimes B_\alpha^\dagger. \quad (2.65)$$

Esta descomposición del hamiltoniano de interacción en eigenoperadores del sistema nos permite aplicar la aproximación de onda giratoria. Nótese que las frecuencias $\{\omega\}$ están en general degeneradas, es decir, para una misma frecuencia ω el índice α puede variar, para los distintos $A_\alpha(\omega)$ que pertenecen a una misma frecuencia. Utilizando la forma del hamiltoniano de interacción descompuesta en eigenoperadores, H_I puede ser escrito como

$$H_I(t) = \sum_{\alpha,\omega} e^{-i\omega t} A_\alpha(\omega) \otimes B_\alpha(t) = \sum_{\alpha,\omega} e^{+i\omega t} A_\alpha^\dagger(\omega) \otimes B_\alpha^\dagger(t), \quad (2.66)$$

donde

$$B_\alpha(t) = e^{iH_B t} B_\alpha e^{-iH_B t}, \quad (2.67)$$

representa la interacción del ambiente con el sistema. Si insertamos la Ec. (2.66) en la ecuación maestra [Ec. (2.57)], obtenemos una ecuación que introduce una contribución de desfase

$$\begin{aligned} \frac{d}{ds} \rho_S(t) &= \int_0^\infty ds \text{tr}_B \{ H_I(t-s) \rho_S(t) \rho_B H_I(t) - H_I(t) H_I(t-s) \rho_S(t) \rho_B \} + h.c. \\ &= \sum_{\omega, \omega'} \sum_{\alpha, \beta} e^{i(\omega' - \omega)t} \Gamma_{\alpha\beta}(\omega) (A_\beta(\omega) \rho_S(t) A_\alpha^\dagger(\omega') - A_\alpha^\dagger(\omega') A_\beta(\omega) \rho_S(t)) + h.c., \end{aligned} \quad (2.68)$$

h.c. representa el conjugado hermitiano, además se introdujo la transformada de Fourier unilateral $\Gamma_{\alpha\beta}(\omega)$, que tiene la siguiente forma

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\omega) = \int_0^\infty ds e^{i\omega s} \langle B_\alpha^\dagger(t) B_\beta(t-s) \rangle. \quad (2.69)$$

Como se mencionó anteriormente, la condición básica de la aproximación de Markov depende que la función de correlación decaiga lo suficientemente rápido en un tiempo τ_B menor a un tiempo de relajación τ_R . Nótese que el decaimiento de las correlaciones es estrictamente válido para un ambiente que es infinitamente más grande y que implique sólo frecuencias continuas. Permita que denotemos τ_S como la escala de tiempo típica de la evolución intrínseca del sistema S . Esta escala de tiempo τ_S está definida por valores típicos $|\omega' - \omega|^{-1}, \omega' \neq \omega$. Si τ_S es más grande comparado al tiempo de relajación τ_R del sistema abierto, en la Ec. (2.68), los términos $\omega' \neq \omega$, pueden ser ignorados ya que estos términos oscilan muy rápidamente durante un tiempo τ_R cuando ρ_S varía considerablemente. Esta condición es llamada aproximación de onda giratoria. Por lo que la Ec. (2.68) puede ser reescrita

$$\frac{d}{ds} \rho_S(t) = \sum_{\omega} \sum_{\alpha, \beta} \Gamma_{\alpha\beta}(\omega) (A_\beta(\omega) \rho_S(t) A_\alpha^\dagger(\omega) - A_\alpha^\dagger(\omega) A_\beta(\omega) \rho_S(t)) + h.c. \quad (2.70)$$

Si descomponemos la transformada de Fourier de la función de correlación del reservorio

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{2}\gamma_{\alpha\beta}(\omega) + iS_{\alpha\beta}(\omega), \quad (2.71)$$

donde

$$S_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{2i}(\Gamma_{\alpha\beta}(\omega) - \Gamma_{\beta\alpha}^*(\omega)), \quad (2.72)$$

forma una matriz Hermitiana

$$\gamma_{\alpha\beta}(\omega) = \Gamma_{\alpha\beta}(\omega) + \Gamma_{\alpha\beta}^*(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} ds e^{i\omega s} \langle B_{\alpha}^{\dagger}(s) B_{\beta}(0) \rangle. \quad (2.73)$$

Con estas definiciones finalmente podemos escribir la ecuación maestra de interacción

$$\frac{d}{dt}\rho_S(t) = -i[H_S + H_{LS}, \rho_S(t)] + \sum_{\omega} \sum_{\alpha, \beta} \gamma_{\alpha\beta}(\omega) (A_{\beta}(\omega) \rho_S A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) - \frac{1}{2} \{A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) A_{\beta}(\omega), \rho_S\}). \quad (2.74)$$

El operador H_{LS}

$$H_{LS} = \sum_{\omega} \sum_{\alpha, \beta} S_{\alpha\beta}(\omega) A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) A_{\beta}(\omega), \quad (2.75)$$

normalmente es llamado Hamiltoniano de Lamb-shift el cual introduce una renormalización de los niveles de energía. Nótese que H_{LS} conmuta con el hamiltoniano del sistema,

$$[H_S, H_{LS}] = 0. \quad (2.76)$$

La ecuación maestra en el marco de Schrödinger [Ec. (2.74)] contiene dos términos, el primero corresponde a la evolución libre del sistema (donde se incluye el Hamiltoniano de Lamb-shift, que usualmente es ignorado) y un segundo término que son los términos conocidos como operadores de Lindblad. Estos operadores nos permiten simular efectos de disipación, decoherencia, bombeo y transporte hacia algún sitio en específico.

En el caso del operador de disipación, éste introduce la interacción del sistema con el ambiente. El operador A_β introduce la proyección de la energía de un estado a otro. La disipación ocurre a una velocidad de $\gamma_{\alpha\beta}$, el cual es dependiente de la oscilación ω en el ambiente. Es interesante resaltar que existe una contribución de desfase implícita, esta ocurre en caso de que $\alpha = \beta$, el cuál no proyecta la energía a otro estado, si no que permanece en este. La ecuación maestra permite modelar la evolución de un sistema acoplado al ambiente, incluyendo efectos de disipación, sin embargo, esta ecuación tiene algunas limitaciones. Primero se asume que el acoplamiento entre el sistema y el ambiente es débil, suponiendo que la reacción de S en B es despreciable. La segunda suposición es la aproximación de Markov, en esta supone una destrucción del conocimiento pasado de S , por lo que $\frac{d}{dt}\rho_S$ depende sólo de ρ_S en su valor presente, dicho en otras palabras, el sistema no tiene memoria. Sin embargo, ya que el ambiente es mucho más grande que el sistema, los efectos de interacción entre S y B se disipan rápidamente, por lo que la aproximación de Markov es consistente. La última aproximación usada es la aproximación de onda giratoria, la cual solo toma en cuenta valores fijos de frecuencias ω , esto debido a que los términos que oscilan rápidamente en un tiempo τ pueden ser ignorados.

La ecuación maestra de Markov [Ec. (2.74)] puede ser reescrita en forma de Lindblad con el término de disipación de la siguiente forma

$$\frac{d}{dt}\rho = -i[H_S, \rho_S(t)] + \mathcal{L}_{\text{diss}}, \quad (2.77)$$

donde

$$\mathcal{L}_{\text{diss}} = \sum_{\omega} \sum_{\alpha, \beta} \gamma_{\alpha\beta}(\omega) (A_\beta(\omega)\rho_S A_\alpha^\dagger(\omega) - \frac{1}{2}\{A_\alpha^\dagger(\omega)A_\beta(\omega), \rho_S\}). \quad (2.78)$$

La matriz $\gamma_{\alpha\beta}$ es positiva y Hermitiana, podemos diagonalizarla y escribir los elementos de su diagonal en la ecuación anterior, obteniendo el operador diagonal

$$\mathcal{L}_{\text{diss}} = \sum_{\alpha} \gamma_{\alpha} (A_{\alpha} \rho_S A_{\alpha}^{\dagger} - \frac{1}{2}\{A_{\alpha}^{\dagger} A_{\alpha}, \rho_S\}). \quad (2.79)$$

Si ahora cambiamos a la eigenbase del sistema i.e. $|N\rangle$ y definimos el operador de aniquilación A_α en esta base como $A_\alpha = |g\rangle \langle i|$, que indica la disipación de energía de un estado $|g\rangle$ a $|i\rangle$, entonces el término que describe la disipación en la ecuación de Lindblad (Ec. (2.77)] , la ecuación puede ser reescrita como

$$\mathcal{L}_{\text{diss}} = \sum_i \gamma_i (|g\rangle \langle i| \rho_S |i\rangle \langle g| - \frac{1}{2} \{ |i\rangle \langle i|, \rho_S \}). \quad (2.80)$$

Este cambio de notación es posible hacerlo para cualquier operador de Lindblad de decoherencia, transporte y bombeo, como se verá en el capítulo 4.

Capítulo 3

Agregados J

Hasta el momento, hemos discutido distintas aproximaciones y herramientas matemáticas que nos ayudarán a desarrollar un modelo para el diseño de nuevos dispositivos solares. Sin embargo, aún no se ha discutido las ventajas del desarrollo de este tipo de materiales y las ventajas que representaría utilizar agregados J para esta aplicación en específico. Este capítulo estará orientado a la descripción de las propiedades de los agregados J, recalcando la importancia de utilizar este tipo de complejos moleculares y se dará una breve introducción del comienzo de estudios teóricos en sistemas de captación solar, así como una introducción básica de excitones. También se hablará sobre las distintos arreglos y geometrías que se han propuesto para describir estos complejos moleculares.

3.1. Complejos naturales encargados de la captación solar: Primeros estudios en bacterias fotosintéticas

Cuando se comienza el estudio teórico de algún modelo en específico, usualmente se obtienen predicciones correctas si se conoce la estructura molecular, debido a que muchas de las aproximaciones teóricas y los métodos utilizados se basan casi por completo en una estructura molecular específica. Incluso, en algunos casos es posible emplear modelos para hacer conjeturas educadas sobre estructuras desconocidas o parcialmente desconocidas. Sin embargo, mucha de la información utilizada en cálculos es posible

extraerse cuando existe una estructura disponible. El primer avance notable que se hizo para el estudio del proceso de captación solar fue la primera deducción de la estructura cristalina de un complejo fotosintético pigmento-proteína, descubierta por Roger Fenna, Brian Matthews y John Olson en 1974 (Figura 3.1) (16). Este complejo que hoy en día es conocido como FMO en honor a los científicos que resolvieron su estructura, es una proteína bacterioclorofila soluble en agua que se encuentra en la conocida bacteria de azufre verde. Este complejo es el encargado de mediar la transferencia de energía de excitación a un centro de reacción bacteriano. En este organismo, el complejo FMO forma un homo-trímero donde cada monómero consiste en 8 moléculas de bacterioclorofila (BChl-a). Cada pigmento BChl molecular está fijo con respecto al ángulo de coordinación de los enlaces polares (e.g. NH_2) al átomo de Mg del anillo de porfirina y a través de los enlaces de hidrógeno. Estas coordinaciones permiten generar un sistema proteico.

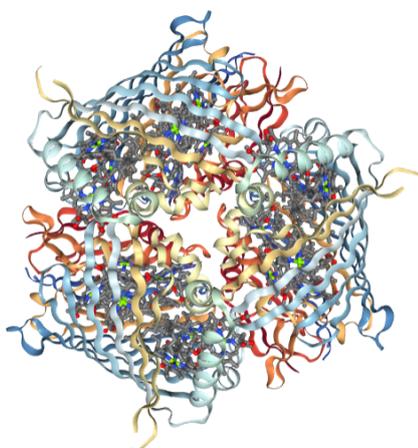


Figura 3.1: Estructura cristalina del complejo FMO en el organismo *Chlorobaculum tepidum* (código Protein Data Bank: 3ENI) (17)

La maquina molecular en la bacteria de azufre verde está compuesta de pigmentos BChl, los cuales se autoagregan en distintas unidades funcionales interconectadas que permiten la recolección de energía solar en forma de excitaciones moleculares (i.e. excitones) colectadas por los clorosomas y transportadas a través de estas antenas has-

ta el centro de reacción donde la energía es transformada en energía química para el consumo de la bacteria (Figura 3.2). Después de la resolución de la estructura del complejo FMO, la primera estructura de una membrana-proteína fue resuelta por Hartmut Michel, Johann Desenhofer y Robert Huber a partir de una muestra cristalina de una bacteria fotosintética púrpura en 1984 (18). En la década de los noventa, una serie de estructuras cristalinas de complejos de captación de luz de proteínas de membrana fueron resueltas como el complejo LHCII encontrado en plantas verdes resuelta por Werner y colaboradores (19) y el complejo LH2 de la bacteria *Rhodospseudomonas acidophila* (20). Estos trabajos permitieron explorar la dinámica de excitones en estos sistemas utilizando métodos teóricos ya que introdujeron información estructural de vital importancia. Durante muchos años el complejo FMO fué estudiado extensamente (21, 22, 23, 24, 25, 26, 27), debido a que existía una estructura molecular disponible. El entendimiento del transporte de excitones tomó importancia cuando experimentos de espectroscopía 2D en el complejo FMO permitieron formular propuestas sobre la presencia de efectos cuánticos en la dinámica del transporte excitónico (28). A partir de estos experimentos, muchos trabajos teóricos y experimentales se han llevado a cabo para entender el papel de los efectos cuánticos en el transporte de excitones (5, 6, 7, 8, 24, 29). Además, este interés en los efectos cuánticos, permitió la expansión del estudio del transporte de energía en otro tipo de complejos moleculares, con el objetivo de encontrar materiales que permitan un gran transporte de energía con la promesa de diseñar dispositivos solares de alta eficiencia. Muchos materiales han sido sometidos a un extenso estudio en el transporte de energía, como cristales moleculares (30), pozos cuánticos (31), complejos proteicos (32) y capas delgadas de cromóforos orgánicos (33). Sin embargo, uno de los materiales que más ha llamado la atención son los agregados J, esto debido a su gran eficiencia en el transporte de energía a lo largo del complejo molecular y su pequeño desplazamiento de Stokes en sus espectros (7). Por estas propiedades únicas, los agregados J han llamado la atención de numerosos grupos de investigación y debido a que este trabajo está enfocado en estos complejos moleculares, las siguientes secciones de este capítulo serán dedicados a hablar de estos

agregados y sus propiedades.

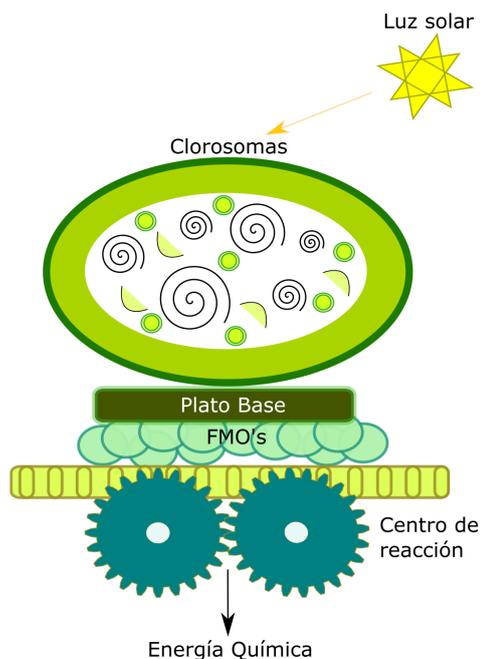


Figura 3.2: Representación esquemática de los elementos de un complejo molecular encargado de la captación de energía solar. La energía solar es absorbida por los clorosomas y transportada en forma de excitones a través de los complejos FMO hacia el centro de reacción donde es transformado a energía química

3.2. Definición de excitones: Excitones de Frenkel y excitones de Wannier-Mott

Por definición, los excitones son quasi-partículas neutras en la forma de pares electrón-hueco ligados por atracciones coulómbicas que son formados en cuerpos sólidos después de una excitación electrónica con suficiente energía para excitar un electrón desde la capa de valencia a la capa de conducción (34). Los excitones usualmente tienen la capacidad de moverse e incluso uno de los principales objetivos es comprender como

un excitón se propaga en un sistema de moléculas que interactúan entre sí. Los excitones pueden clasificarse atendiendo a dos casos límites: El término excitón de Frenkel, nombrado por el físico Yakov Frenkel se emplea cuando ocurre un enlace coulombico entre un electrón y un hueco localizado en la misma molécula (35) (Figura 3.3), por lo que el excitón tiene un tamaño del orden de una celda unitaria. Estos excitones tienen un radio de $\approx 10 \text{ \AA}$ y una energía de enlace de $\approx 1 \text{ eV}$. Estos excitones son encontrados en sistemas enlazados principalmente con enlaces no covalentes como cristales moleculares, agregados J y complejos fotosintéticos. Por otro lado, cuando el electrón y el hueco están muy distantes (radio de $\approx 100 \text{ \AA}$ y energía de enlace de $\approx 10 \text{ meV}$), nos referimos a excitones de Wannier-Mott. Estos excitones son encontrados en sistemas donde principalmente se encuentran enlaces covalentes, i.e. semiconductores inorgánicos. En situaciones intermedias donde el electrón y el hueco no están localizados en la misma molécula, pero las funciones de onda de las moléculas donde se encuentra el excitón traslapan, son comúnmente llamados excitones de transferencia de carga (36).

3.3. Agregados J

La autoasociación de colorantes en solución o en la interfaz sólido-líquido es un fenómeno frecuente en la química de colorantes debido a fuertes interacciones intermoleculares de van der Waals. Los agregados J son formados por autoasociaciones típicamente de moléculas orgánicas fluorescentes, los cuales exhiben cambios distintos en la banda de absorción en comparación con las especies monoméricas. A partir de los cambios espectrales, se han propuesto varios patrones de agregación de los tintes en diferentes medios. En la actualidad, agregados moleculares que muestren una banda de absorción desplazada hacia mayores longitudes de onda con respecto a la longitud de onda de absorción del monómero con un desplazamiento Stokes pequeño, son generalmente descritos como agregados J (J denota al nombre del científico Jelly, de acuerdo a su primer descriptor). Agregados con bandas de absorción desplazadas a una longitud de onda más corta con respecto a la banda de absorción del monómero, son llamados

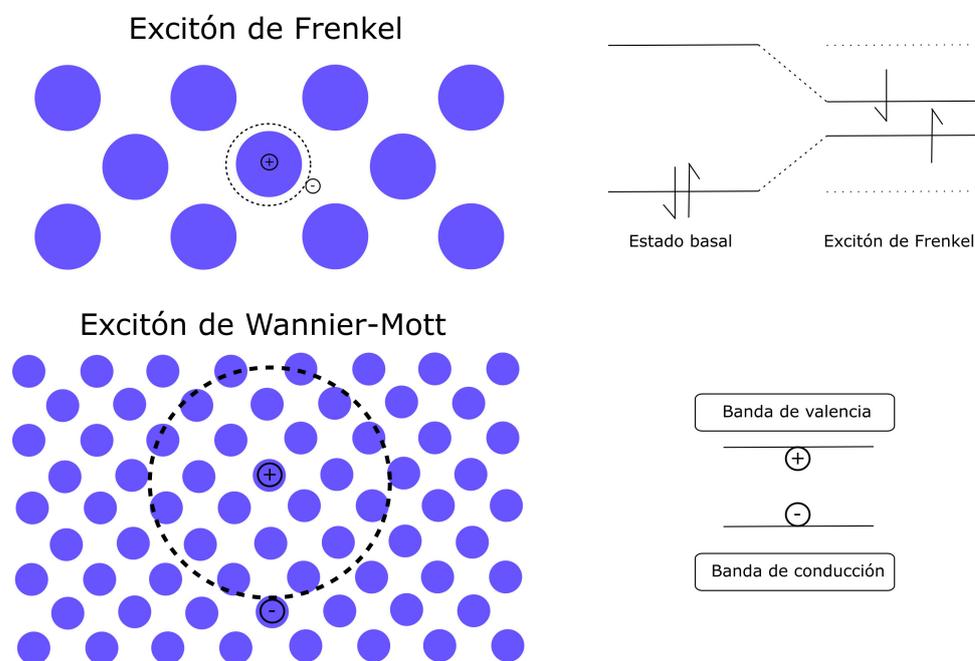


Figura 3.3: Representación esquemática de dos clases de excitones. En el superior se muestra una representación de un excitón de Frenkel, donde los estados moleculares cambian debido a la excitación de un electrón y el acoplamiento con el hueco. En el inferior se muestra una representación de un excitón de Wannier-Mott, donde el acoplamiento entre un electrón y un hueco está deslocalizado en un radio que cubre varias moléculas.

agregados H (H denotado por el efecto hipsocrómico) (Figura 3.4) (10, 37).

Estos agregados tomaron importancia una vez que fueron aplicados para la sensibilización espectral del proceso fotográfico con haluros de plata, aplicación en dispositivos optoelectrónicos y en estudios de óptica no lineal (11). Desde ese entonces, se han realizado numerosos trabajos tanto teóricos como experimentales, utilizando distintas moléculas de cianina para el estudio de sus propiedades ópticas y estructurales. Con la acumulación de datos experimentales, se estableció que la autoasociación de cromóforos conduce a cambios dramáticos en las energías de sus transiciones electrónicas (11). Tras la introducción de moléculas como criptocianinas, isocianinas y pseudoisocianinas en estos estudios, se reconoció que todas las moléculas tienen una característica en común,

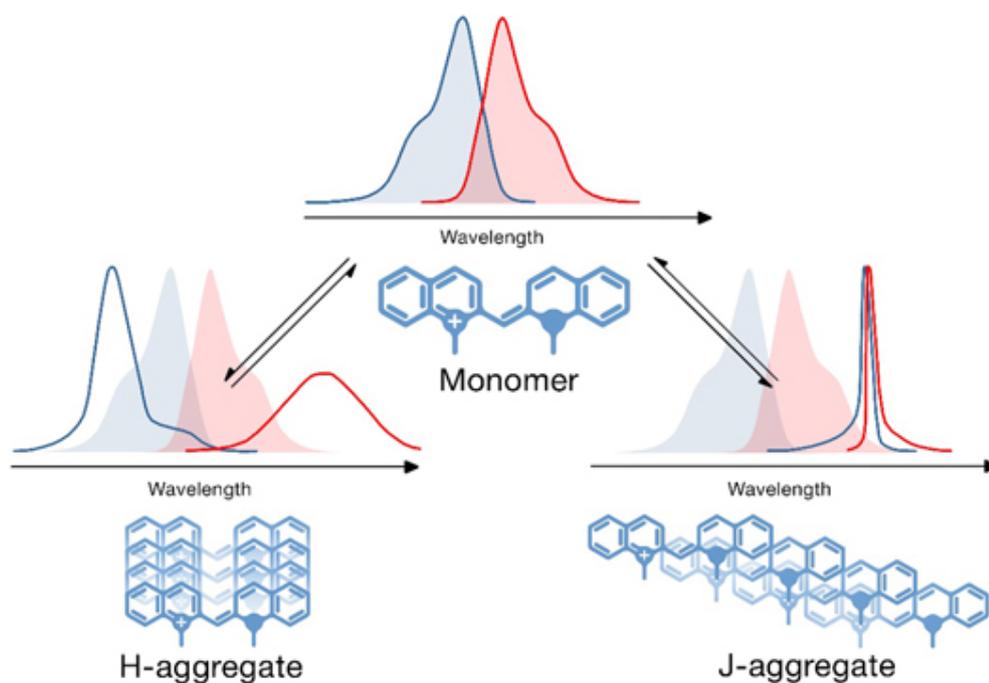


Figura 3.4: Esquema representativo del desplazamiento del espectro de absorción (en azul) y de fluorescencia (en rojo) para los agregados J y H respectivamente (Figura tomada de (11)). Nótese que para los agregados H la banda se corre hacia longitudes de onda más cortas (mayor energía), mientras que en los agregados J la banda se desplaza a longitudes de onda más largas (menor energía).

consisten en dos unidades heterocíclicas, las cuales están conectadas por un número impar de grupos metinos $(\text{CH})_n$ (con $n = 1,3,5\dots$). König introdujo por primera vez el término tintes polimetinos y reconoció que el color de estos tintes dependían principalmente por la longitud de la cadena polimérica (7, 37).

La elucidación de la estructura y morfología de los agregados J compuestos por moléculas de cianina ha sido un campo de investigación muy activo durante los últimos años. Las estructuras de los agregados J inicialmente fueron estudiadas por espectroscopía de absorción y fluorescencia, observando estrechas bandas de absorción y emisión de luz, sugiriendo un alto nivel de ordenamiento. Posteriormente, debido a distintas investigaciones, se demostró que su autoensamblaje espontáneo y reversible es función de la concentración y la temperatura, además se demostró que la dirección del dipolo de

3. AGREGADOS J

absorción es paralela al eje de agregación utilizando experimentos de dicroísmo lineal, a partir de estos resultados Förster concluyó que los monómeros en el agregado J, están alineados paralelamente en la dirección del agregado (Figura 3.5) (11, 37).

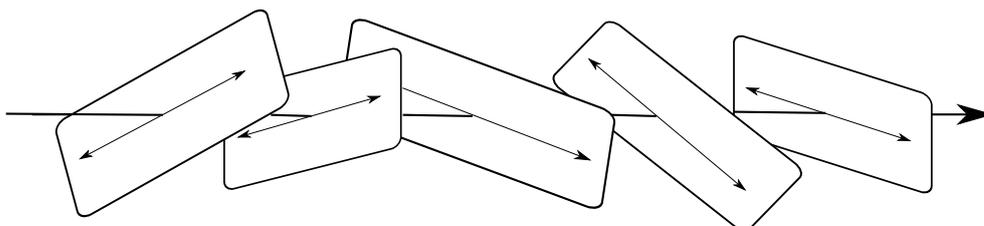


Figura 3.5: Representación esquemática de la estructura del agregado propuesta por Förster.

Kirstein y Daehne propusieron que el autoensamblaje de estas moléculas podían formar estructuras tubulares imitando las estructuras naturales de complejos encargados de cosechar luz solar (38). En 1964, Mason observó efectos de dicroísmo circular (CD) en una solución concentrada de cloruro de 1,1-dietil-2,2-cianina (también conocido como PIC el cual históricamente tiene un gran valor debido a que esta molécula fue permitió la primera observación de efectos ópticos inusuales hechos por Jelley en un solvente acuoso), en una solución acuosa con (+)-tartrato. Este efecto, según Scheibe, se originaba por el contacto del agregado catiónico con el anión ópticamente activo tartrato, formando una pequeña distorsión local dentro del agregado de cromóforos. Análisis de rayos X de diferentes cromóforos tipo cianina, revelan que las moléculas de los tintes no son totalmente planas. Los anillos de las moléculas de cianina están torcidos a un ángulo de 50° uno con respecto al otro. Esta observación llevó a una nueva explicación de la actividad óptica de los agregados J, afirmando que los efectos CD se originaban debido al ángulo entre los monómeros. Según Scheibe et al., la estrecha unión de los contraiones de tartrato al agregado de PIC policatiónico proporciona complejos diastereoméricos que están sesgados hacia un atropisómero (37) ¹.

Sin embargo, el modelo propuesto por Scheibe no es consistente con la teoría del

¹ *atropisómero*: Estereoisómeros que surgen debido a la rotación obstaculizada alrededor de un enlace simple, donde la diferencia de energía debido a la tensión estérica crean una barrera a la rotación.

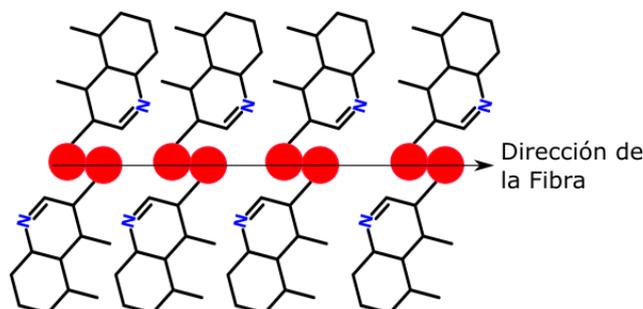


Figura 3.6: Modelo del agregado PIC propuesta por Scheibe asumiendo conformaciones similares de los monómeros en cristal y las moléculas en el agregado.

acoplamiento excitónico de Kasha, o comúnmente conocido como regla de Kasha, la cual postula que tras la absorción de un fotón por una molécula en su estado fundamental, la disipación de la energía ocurre instantáneamente de forma vibracional y posteriormente ocurre la emisión de luz desde el estado excitado de menor energía de la molécula. Según esta teoría, es necesario un desplazamiento más pronunciado para proporcionar bandas de absorción de tipo J desplazados con un efecto batocrómico (39). Sin embargo, esta teoría tiene algunas limitaciones, las cuales son abordadas por (40). Bird y colaboradores expresaron que un acuerdo exacto entre datos experimentales y espectros calculados no es posible utilizando la teoría de excitación de Kasha (37). Kuhn y colaboradores propusieron utilizar una aproximación de puntos dipolo, definido por partículas de forma definida y por estructuras periódicas. El uso de este modelo demostró un gran apego de los valores calculados a los valores obtenidos experimentalmente. Incluyendo consideraciones estéricas, Kuhn y colaboradores propusieron un arreglo de ladrillos (Figura 4.1), donde cada bloque representa una molécula de cianina, existiendo acoplamientos con sus vecinos cercanos (39, 40, 41, 42).

Daltrozzi y Scheibe propusieron un mecanismo que consta de dos pasos en base a diferentes estudios hechos en función de la concentración y la temperatura. El primer paso es el proceso conocido como nucleación, en donde se crea un “núcleo” que hace referencia a la formación de multímeros de por lo menos siete unidades, cabe destacar

3. AGREGADOS J

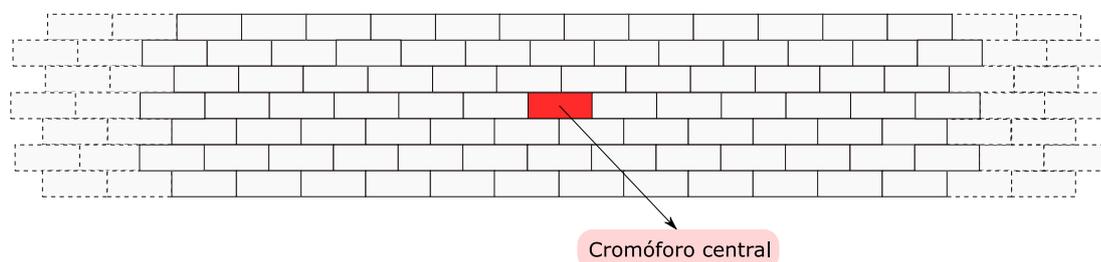


Figura 3.7: Representación esquemática de un agregado J en forma de arreglo de ladrillos.

que este paso es energéticamente desfavorable. El núcleo actúa como intermediario en el proceso de polimerización, por lo que posteriormente permite el proceso de crecimiento, donde el agregado crece rápidamente en función de la temperatura y concentración. En general, la mayoría de los grupos de investigación que estudian estos agregados aceptan que los agregados J están compuestos de moléculas de colorantes dispuestas paralelamente y apiladas de plano a plano. Sin embargo, es sorprendente que a pesar de que se han utilizado técnicas altamente sofisticadas de espectroscopía RMN y microscopía electrónica disponibles en la actualidad, aún no es posible resolver de manera confiable los detalles estructurales del ensamblaje molecular de estos agregados y, por lo tanto, la relación estructura-propiedad que tanto se desea aún permanece sin explorar. No obstante, queda claro que el tamaño del agregado y la estructura de éste, dependen fuertemente de las condiciones experimentales, como temperatura, pH, fuerza iónica del ambiente, concentración, etc. Además, se ha demostrado que las técnicas espectroscópicas son altamente sensibles a estos pequeños cambios, por lo que es difícil generalizar estructuras utilizando datos experimentales. En este contexto, se debe tener en cuenta que las interacciones que participan en el autoensamblaje son solamente fuerzas de van der Waals, siendo suficientemente fuertes como para permitir el ensamblaje de estos complejos moleculares, debido a la alta polarización que presentan las moléculas de cianina, por lo que es fácil de predecir que el efecto hidrofóbico puede proporcionar una influencia fuerte en empaquetamiento de las moléculas de cianina usualmente en soluciones acuosas (11, 37, 38).

3.4. Propiedades ópticas y excitones en los agregados J

Como ya se comentó en la sección anterior, el principal rasgo de los agregados J es el fuerte cambio de sus espectros de absorción y emisión a energía más bajas con respecto al espectro del monómero, además de mostrar una agudización en los picos del espectro mostrando un ancho de aproximadamente 10-20 nm en ancho. También cabe resaltar las propiedades fluorescentes de estos agregados, al igual que los picos de absorción, muestran un desplazamiento de Stokes pequeño y una reducción en el ancho de los picos del espectro (11). Los cambios de las energías de los estados excitados y la fuerza del oscilador de las transiciones a estos estados desde el estado fundamental son responsables de sus propiedades ópticas (10). Los agregados J presentan un mejor transporte de excitaciones entre moléculas adyacentes que el transporte de estos hacia el ambiente, demostrando que existe un movimiento de excitones coherente, ya que la excitación no se mantiene localizada en un solo monómero (43). Esto sugiere un transporte excitónico más eficiente a lo largo del complejo molecular que la disipación de la energía en el medio ambiente, razón por la cuál presenta un gran potencial para su uso en dispositivos de recolección solar. Las propiedades ópticas de los agregados J puede ser explicada utilizando la teoría de excitones moleculares que fué desarrollada por primera vez por Davydov, describiendo la deslocalización de la energía en los estados del cristal molecular (44). De acuerdo a esta teoría, la excitación en una sola molécula de un ensamblaje molecular periódico se transfiere mediante oscilaciones acopladas de molécula a molécula dentro de un período que es más corto que el tiempo de vibraciones de las moléculas que componen el ensamblaje. En este caso, los electrones permanecen localizados en las moléculas, mientras que la excitación se deslocaliza de manera coherente sobre muchos monómeros en forma de “ondas de excitación” (11). La superposición de estas ondas de excitación describen el movimiento coherente de la excitación, permitiendo que la energía pueda migrar a cientos de monómeros (45). Michael Kasha propuso el primer modelo utilizando un empaquetamiento y propiedades fotoquímicas similares a los agregados moleculares de cromóforos orgánicos basado en

3. AGREGADOS J

la teoría de excitación (46). En este trabajo se estudia la orientación relativa de dos moléculas vistas como dipolos puntuales y el efecto de la interacción electrostática en el diagrama de energía de la molécula.

Tras la excitación de un conjunto de cromóforos acoplados (formación de agregados), el modelo demuestra la división del nivel de energía del estado excitado en dos niveles debido a la degeneración electrónica. El ángulo entre los dipolos de transición y el eje molecular del agregado determina si se permite una transición a los niveles de estado excitado más bajo o más alto. Si la suma vectorial de los momentos dipolares de transición de los cromóforos agregados es cero (es decir, cuando los dipolos tienen orientaciones opuestas), la transición electrónica al nivel inferior está prohibida y no puede observarse espectralmente. En cambio, se permite la transición al nivel superior de los niveles excitados divididos. La transición electrónica del dímero al estado excitado se desplazará entonces en azul con respecto a la absorción del monómero. Tales estructuras sándwich en las que los dipolos de transición son paralelos e inversamente orientados entre sí son típicos de los dímeros de tinte no fluorescentes (11). En una cadena molecular ideal, todas las moléculas estarían coherentemente acopladas en el estado excitado, es decir, el excitón es deslocalizado de forma homogénea en toda la cadena. Sin embargo, en la realidad el desorden topológico y el acoplamiento excitón-fonón, reduce el tamaño de la coherencia. Muchos trabajos se enfocan en el cálculo del parámetro de longitud de deslocalización (coherencia) N_c , el cuál determina el número de monómeros en el que la función de onda del excitón está deslocalizada. Para los agregados J es posible estimar el valor de N_c utilizando dos parámetros: el ancho de las bandas de absorción y el tiempo de radiación en el complejo molecular (47). El valor del ancho de la banda de absorción usualmente es pequeño y el tiempo de radiación en estos complejos suele ser largo, esto debido a que los cromóforos (vistos como una colección de dipolos oscilando en fase), suman coherentemente sus dipolos, formando un gran dipolo efectivo. Sin embargo, este último parámetro suele variar con el incremento o decremento de la temperatura. Esto nos permite deducir que la longitud de la deslocalización del excitón N_c no está conectado directamente con la longitud geométrica del agregado, sino que es dependiente de

la temperatura y el acoplamiento excitón-fonón (11). Uno de efectos que determinan la fluorescencia de los agregados J es la capacidad del auto-atrapamiento del excitón. Primero definiremos el auto-atrapamiento del excitón. Los excitones interactúan con fonones, es decir las vibraciones de la red cristalina, si estas interacciones son débiles los excitones son liberados en forma de fotones. Sin embargo, si el acoplamiento es fuerte, la excitación no es liberada en forma de luz, provocando una deformación de la red alrededor del excitón y permitiendo que, a una energía específica, el excitón sea liberado. Las bandas estrechas que se ven en la fluorescencia de estos agregados usualmente son atribuidas a la emisión de excitones libres. Sin embargo, hasta el momento solo se ha observado una contribución notable en la agudización de los picos debido excitones auto-atrapados en estudios de bajas temperaturas (48). También, se han hecho estudios donde se demuestra que el rendimiento cuántico de fluorescencia se ve incrementado cuando los agregados J se encuentran en presencia de soluciones micelares. Esto debido a un mayor orden estructural en el ambiente químico, incrementando el rendimiento cuántico fluorescente y disminuyendo el tiempo de radiación (11). Estos aspectos referentes a las propiedades ópticas en los agregados J estudian esos pequeños espacios entre la física de una sola molécula y complejos estructurados con una gran cantidad de acoplamientos entre moléculas. Resultados de estos estudios demuestran la considerable atención que reciben estos temas y la importancia del entendimiento de procesos electrónicos en sistemas acoplados.

Descripción del modelo computacional

Este capítulo estará totalmente orientado al desarrollo del modelo computacional. En éste, se describirán las ecuaciones del modelo y se dará una descripción detallada de las interacciones que constituye el agregado para la obtención de los parámetros del Hamiltoniano. También se mencionarán los 3 tipos de condiciones iniciales que fueron utilizados para el estudio del sistema, irradiado por una fuente de luz coherente e incoherente y una representación de un estado inicial localizado para la comparación de numerosos trabajos que se han hecho en los últimos años.

4.1. Acoplamiento entre sitios

Cuando se habla de acoplamientos entre complejos moleculares como los agregados J, estos suelen ser calculados utilizando el acoplamiento de Föster (7), donde para un par de moléculas i y j la interacción está dada por

$$J_{ij}^F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \int dr_1 \int dr_2 \langle \phi_{ig} | r_1 \rangle \langle \phi_{je} | r_2 \rangle \times \frac{1}{|r_1 - r_2|} \langle r_1 | \phi_{ie} \rangle \langle r_2 | \phi_{jg} \rangle, \quad (4.1)$$

donde $\langle r | \phi_{ig} \rangle$ y $\langle r | \phi_{ie} \rangle$ son las funciones de onda electrónicas del estado base y excitado de la molécula i -ésima respectivamente. ϵ_0 es la permitividad del vacío y ϵ es la permitividad del medio. A partir de aquí se considerará $\epsilon = 1$ para fines prácticos. En la práctica, el cálculo numérico de la ecuación anterior es muy costoso, especialmente para estructuras grandes (como la presentada en este trabajo). Cuando la distancia entre

moléculas en los agregados J es comparable a la extensión espacial de cada molécula, es posible usar el modelo de dipolo extendido (49). Utilizando este modelo, la interacción de Förster entre dos moléculas puede ser parametrizada por una transición de carga q y una distancia del dipolo l . La interacción entre dos moléculas puede ser simplificada como una suma coulóbica entre las transiciones de carga en diferentes moléculas,

$$J_{ij}^F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left(\frac{1}{r_{ij}^{++}} + \frac{1}{r_{ij}^{--}} - \frac{1}{r_{ij}^{+-}} - \frac{1}{r_{ij}^{-+}} \right), \quad (4.2)$$

donde r_{ij}^{-+} es la distancia entre la carga $+q$ localizada en la i -ésima molécula y la carga $-q$ localizada en la j -ésima molécula.

4.2. Geometría del modelo

Como ya se mencionó anteriormente, los agregados moleculares son estructuras formadas por interacciones no covalentes entre las moléculas que los conforman. Estas estructuras pueden encontrarse en diferentes arreglos geométricos, como planos, cilíndricos y en arreglos bidimensionales (37), los cuales exhiben diferentes propiedades ópticas y transferencia de energía (7). Cuando se lidia con un agregado J bidimensional, el modelo de ladrillos es el arreglo más empleado que puede explicar las propiedades ópticas observadas experimentalmente de estos agregados, como los estudiados experimentalmente en la Ref (50) y teóricamente en la Ref (7). Por lo tanto, el sistema de este trabajo contendrá 500 monómeros de TC utilizando la geometría de ladrillos (Estructura química incluida en la Figura 4.1). En este modelo, los cromóforos tienen un arreglo paralelo entre sí y las filas subsiguientes se desplazan en un ángulo θ . El modelo está caracterizado por dos vectores de red L_x y L_y (Figura 4.1).

Utilizando los valores $L_x = 18.17 \text{ \AA}$, $L_y = 3.815 \text{ \AA}$ y $\theta = 0.421 \text{ rad}$, tomados de la tabla 2 de (7) para la molécula TC, es posible reducir el problema debido a la simetría y obtener los parámetros J_{ij} utilizando la Ec. (4.2). Sin embargo, para poder utilizar esta ecuación, necesitamos obtener las distancias entre cada cromóforo para los valores de r_{ij}^{++} , r_{ij}^{--} , r_{ij}^{+-} y r_{ij}^{-+} . Esto es fácil si utilizamos los vectores de red y el ángulo entre cada

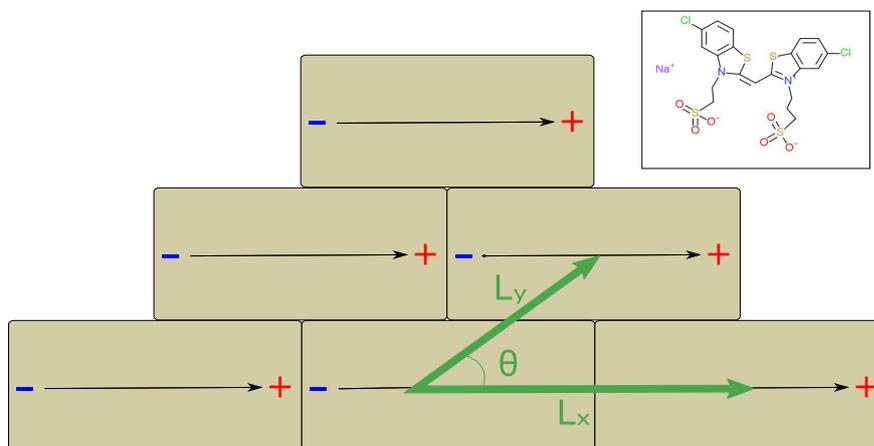


Figura 4.1: Modelo de ladrillos caracterizado por dos vectores de red L_x , L_y y un ángulo θ . Los símbolos - y + indican las distribuciones de carga que define el dipolo.

cromóforo, lo que nos permite obtener los siguientes valores utilizando trigonometría básica (Figura 4.2).

Empleando estos valores, es posible recurrir a la Ec. (4.2) para encontrar los parámetros de acoplamiento entre cada cromóforo. Interesantemente, la topología del agregado J nos permitió simplificar el cálculo y definir dos acoplamientos característicos dados por $J^H = -0.1364$ eV y $J^V = -0.1077$ eV, que representan las interacciones de una molécula en dirección con su vecino horizontalmente (derecho e izquierdo) y verticalmente (arriba y abajo).

4.3. Dinámica del modelo computacional

El sistema, en la base de una sola excitación, puede ser descrito por el Hamiltoniano

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i |i\rangle \langle i| + \sum_{i \neq j}^N J_{ij} |i\rangle \langle j|, \quad (4.3)$$

donde ϵ_i y J_{ij} se refieren a la energía de excitación del i ésimo sitio y el acoplamiento entre el sitio i y j , respectivamente. En este trabajo se utilizará el $|g\rangle$ que identifica el ambiente y $|\text{sink}\rangle$ que identifica el centro de reacción. Nótese que ninguno de estos

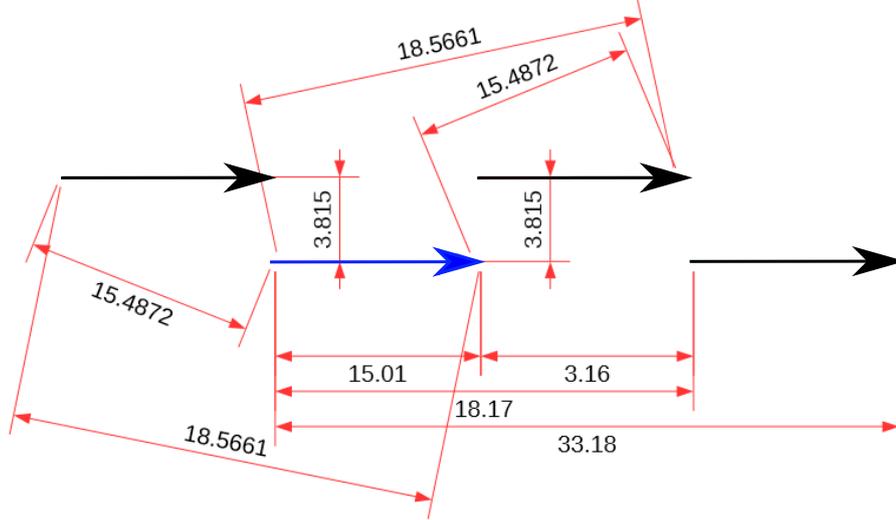


Figura 4.2: Longitudes calculadas entre cada cromóforo utilizando los vectores de red. Todas las medidas fueron calculadas a partir del cromóforo central (flecha azul). Las longitudes mostradas en la Figura tienen unidades de Å pero son omitidas para facilitar la visualización.

dos sitios está acoplado a los estados i en el Hamiltoniano. El estado que representa el ambiente estará denotado por $|g\rangle$, nótese que este estado actuará como un sumidero, ninguna excitación estará presente en este sitio. El estado que representará el centro de reacción será denotado como $|\text{sink}\rangle$, donde la excitación será absorbido por este sitio de forma irreversible. La dinámica de excitones en un sistema fotosintético interactuando con su ambiente es en general complicada y no Markoviana (51, 52). Sin embargo, debido a que el objetivo general de este trabajo es proveer características cualitativas del transporte de excitones en agregados J bajo condiciones incoherentes, utilizaremos un modelo Markoviano, que aunque es un modelo simple, captura la física detrás de este fenómeno (53, 54). Por lo que es posible asumir que la dinámica de la interacción entre el ambiente y el sistema puede ser modelada utilizando la ecuación maestra de Lindblad (derivada en el capítulo 2) para la matriz de densidad ρ , con la forma (13)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho] + \mathcal{L}_{\text{deph}}[\rho] + \mathcal{L}_{\text{diss}}[\rho] + \mathcal{L}_{\text{sink}}[\rho], \quad (4.4)$$

donde

$$\mathcal{L}_{\text{deph}}[\rho] = \sum_{i=1}^N 2\gamma_i (|i\rangle \langle i| \rho |i\rangle \langle i| - \frac{1}{2}\{|i\rangle \langle i|, \rho\}), \quad (4.5)$$

describe el proceso de desfase que atenúa las coherencias entre los distintos sitios del modelo a una velocidad de γ_i . Nótese que el símbolo $\{.,.\}$ se refiere a un anticonmutador. El tercer término en la ecuación de Lindblad en la Ec. (4.3), describe el mecanismo en el que las excitaciones pueden ser perdidas al medio ambiente, significando que el excitón puede ser recombinado en cada sitio a una velocidad de Γ_i :

$$\mathcal{L}_{\text{diss}}[\rho] = \sum_{i=1}^N 2\Gamma_i (|g\rangle \langle i| \rho |i\rangle \langle g| - \frac{1}{2}\{|i\rangle \langle i|, \rho\}). \quad (4.6)$$

Sin embargo, la vida media del excitón en el agregado J es usualmente más grande (\sim ps) que el fenómeno de transporte, el cual ocurre en un periodo de tiempo mucho más pequeño (\sim fs) (7, 55). Por lo tanto, en nuestra simulación, la velocidad de disipación es cero ($\Gamma_i = 0$). Finalmente, el último término en la Ec. (4.3) representa el proceso donde el excitón es transferido al sumidero a una velocidad de Γ_{sink} :

$$\mathcal{L}_{\text{sink}}[\rho] = 2\Gamma_{\text{sink}} (|\text{sink}\rangle \langle k| \rho |k\rangle \langle \text{sink}| - \frac{1}{2}\{|k\rangle \langle k|, \rho\}), \quad (4.7)$$

donde el sitio k es el cromóforo donde la energía absorbida es irreversiblemente perdida al sumidero. Este sumidero representa el centro de reacción en nuestra simulación. Debido a que estamos interesados en describir la eficiencia del transporte en el complejo molecular, definimos la eficiencia η como la probabilidad de que la energía sea transportada al sitio del sumidero (6).

$$\eta = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \text{sink} | \rho(t) | \text{sink} \rangle. \quad (4.8)$$

4.4. Condiciones iniciales

La forma típica de tratar las excitaciones en estudios de complejos moleculares para la captación solar es asumiendo que la excitación está inicialmente localizada (5, 7, 29, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63). Este tipo de excitaciones es descrito por la condición

$$\rho_{\text{local}} = |\text{ini}\rangle \langle \text{ini}|, \quad (4.9)$$

con $|\text{ini}\rangle$, describiendo el sitio donde la excitación esta inicializada, el cual puede ser asumido en el sitio central del agregado J (7). Este tipo de condiciones podría ser muy diferente a lo que sucede en condiciones reales. Primero, el tamaño de un cromóforo de cianina es tan pequeño (~ 9 nm)(7) comparado a la longitud de onda absorbida (~ 475 nm), que la excitación del agregado molecular no puede ser pensada como una excitación localizada en un sitio, sino que la excitación está deslocalizada entre todos los eigenestados del complejo molecular (6, 51). En segundo lugar, en condiciones naturales, la excitación en el complejo molecular no es impulsiva, excepto en experimentos controlados ultrarápidos. En lugar de esto, la excitación ocurre a través de un estado estacionario (29, 64), donde una fuente externa está continuamente bombeando energía al sistema y esta energía es perdida en el ambiente o transportada al sumidero. En esta situación, la ecuación maestra de la dinámica del sistema [Ec. (4.4)] incluye un término adicional que introduce excitaciones a una velocidad de Γ_{pump} , del estado basal a los eigenestados (65, 66).

$$L_{\text{pump}}[\rho] = 2\Gamma_{\text{pump}} \left\{ \sum_{i=1}^N P(e_i) |e_i\rangle \langle g| \rho \langle g| \langle e_i| - \frac{1}{2} \{ |g\rangle \langle g|, \rho \} \right\}. \quad (4.10)$$

Sin embargo, este término no es necesario debido a que el sistema muestra el mismo comportamiento en el proceso estacionario que en el proceso donde continuamente se está introduciendo energía, esto fue mostrado por Jesenko and Žnidarič (9).

En tercer lugar, los sistemas fotosintéticos naturalmente son excitados por una luz solar (una fuente de luz incoherente). En esta situación, las distintas frecuencias de la luz

solo excitan ciertos eigenestados, los cuales son resonantes y no coherentes entre ellos (6, 28). Asumiendo que la probabilidad de excitar los eigenestados es la misma para todos los sitios, la luz incoherente creará una mezcla de eigenestados en proporción a la intensidad del espectro de luz, proporcionando una condición inicial dada por

$$\rho_{\text{incoh}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S(E_i) |e_i\rangle \langle e_i|, \quad (4.11)$$

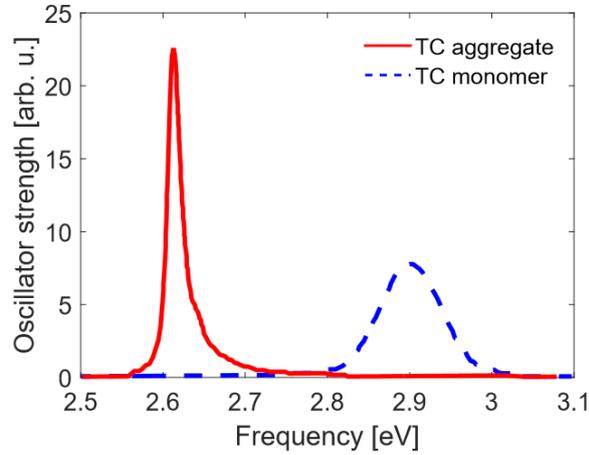


Figura 4.3: Espectro de absorción de un agregado J con moléculas TC (línea sólida roja) y espectro de absorción del monómero TC (línea azul punteada). Nótese el desplazamiento de la banda del agregado J a menores energías con respecto al monómero. Los datos del espectro de absorción fueron tomados de la Ref. (7)

donde $S(E_i)$ es una función de intensidad de las frecuencias del espectro de la luz, en la que asumimos que son las mismas que el espectro de absorción de los agregados J (Figura 4.3), y N es la constante de normalización. Para terminar, consideramos una excitación coherente deslocalizada en el complejo (8), en donde la condición inicial es provocada por una fuente de luz coherente, como un pulso de un láser. En este caso, en lugar de generar una mezcla de estados excitados, inducimos una superposición de los estados excitados (6, 67, 68, 69). El estado depende de las propiedades del pulso, como el espectro, duración y potencia. Sin embargo, para poder comparar las eficiencias utilizando una condición inicial incoherente [Ec. (4.11)] y otra coherente, podemos

asumir que el sistema será irradiado con el mismo espectro que el espectro de absorción del agregado J, por lo que esta condición se denota como

$$\rho_{\text{coh}} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sqrt{S(E_i)S(E_j)} |e_i\rangle \langle e_j|. \quad (4.12)$$

4.5. Solución de las ecuaciones diferenciales

Utilizando la Ec. (4.4) obtendremos una serie de ecuaciones con N^2 variables que describirán la dinámica del modelo a un tiempo t (N representa el número de cromóforos en nuestro modelo). Para la resolución de estas ecuaciones diferenciales utilizaremos el método de Runge Kutta de orden 4 (RK4) el cuál es uno de los métodos de integración numérica más utilizados y eficientes, este método puede ser de cualquier orden m , sin embargo, el orden 4 es el más utilizado, considerado como el orden general de este método. Este método a diferencia de otros métodos iterativos de resolución de ecuaciones diferenciales proveen funciones de corrección, lo que permite un buen comportamiento numérico en la mayoría de aplicaciones (70). Además de que su implementación es fácil y el cálculo computacional usualmente es barato.

Para una ecuación diferencial con un valor inicial

$$\frac{dy}{dt} = f(t, y), \quad y(t_0) = y_0, \quad (4.13)$$

y es una variable que se quiere aproximar en una serie de tiempos subsecuentes t_1, t_2, \dots . La función f y las condiciones iniciales t_0 y y_0 están especificados. El método general de Runge Kutta de orden m esta dado por

$$y_{n+1} - y_n = k = \sum_{i=1}^m \omega_i k_i, \quad (4.14)$$

donde $y_r = y(t_r)$, ω_i son constantes y

$$k_i = h_n f(t_n + \alpha_i h_n, y_n + \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{ij} k_j), \quad (4.15)$$

donde h es usualmente el tamaño del paso que se hará iterativamente en el proceso. Para RK4, la función esta definida como

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4), \quad (4.16)$$

y el tiempo toma un valor de

$$t_{n+1} = t_n + h, \quad (4.17)$$

según el tamaño de paso definido. El valor y_{n+1} es la aproximación de RK4 del valor $y(t_{n+1})$, y el siguiente valor está determinado por el valor presente y_n . Las constantes tienen la siguiente forma

$$\begin{aligned} k_1 &= hf(t_n, y_n), \\ k_2 &= hf\left(t_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_1}{2}\right), \\ k_3 &= hf\left(t_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_2}{2}\right), \\ k_4 &= hf(t_n + h, y_n + k_3). \end{aligned} \quad (4.18)$$

Utilizaremos este método para resolver las dinámicas del modelo, el cual nos permite ver la evolución de cada variable a un tiempo dado.

Capítulo 5

Resultados

En los capítulos anteriores hemos mostrado ecuaciones que nos permiten modelar un sistema cuántico abierto, principalmente en el capítulo 1 definimos ecuaciones en su forma general para el tratamiento matemático de un sistema cuántico abierto. En el capítulo 4 definimos las condiciones iniciales, la geometría del modelo que utilizaremos en este trabajo y los métodos matemáticos que utilizaremos para la resolución de las ecuaciones que pertenecen a la dinámica del modelo. En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos del presente trabajo utilizando las herramientas mostradas en los capítulos anteriores. Para esto dividiremos este capítulo en 3 secciones, primero se presentarán los coeficientes utilizados en la dinámica del transporte de energía, dicho esto se mostrarán las representaciones del agregado J para la visualización del estado inicial, observando como la excitación se propagó en el complejo molecular. Finalmente, se graficarán los valores de las eficiencias del transporte de energía a diferentes distancias con respecto al sitio central del agregado molecular, comprobando que la mejor eficiencia es obtenida cuando se utiliza un estado inicial incoherentemente deslocalizado.

5.1. Constantes de la dinámica

En los siguientes resultados que mostraremos, se consideró una monocapa en dos dimensiones que comprende 500 moléculas de 5,5'dicloro-3,3'disulfopropiltiacianina (TC) dispuestas en forma de un arreglo de ladrillos (comentado en las secciones anteriores). Las energías de cada sitio $\epsilon_i = 3.3$ eV, fueron tomadas de la Ref. (7), donde el aco-

5. RESULTADOS

plamiento de los primeros vecinos J_{ij} fueron calculados utilizando el modelo de dipolo extendido (40), donde los coeficientes de las interacciones son obtenidos como la suma coulombica entre la transición de cargas localizadas en diferentes moléculas [Ec. (4.2)]. Interesantemente, como ya se comentó anteriormente, la topología del agregado J nos permitió simplificar el cálculo, definiendo dos acoplamientos característicos dados por $J^{(H)} = -0.1364$ eV y $J^{(V)} = -0.1077$ eV, que representan la interacción con su vecino horizontal y vertical respectivamente.

Para mantener simplificado el modelo, todos los sitios asumen un ambiente local idéntico. Esto nos permite ajustar el mismo valor de la velocidad de desfase para todos los sitios. En el límite Markoviano, es decir, cuando las características dependientes del tiempo de la dinámica del excitón permanecen estáticas en escalas de tiempo suficientemente largas a comparación del tiempo de correlación del baño, la velocidad de desfase está dada por (5, 7)

$$\gamma_i = 2\pi \frac{K_B T}{\hbar} \frac{\lambda}{\hbar \omega_c} \quad (5.1)$$

donde se introduce la densidad espectral en el segundo término, incluyendo propiedades físicas del baño y el acoplamiento sistema-baño (7), donde λ es la energía de reorganización, ω_c es la frecuencia de corte, T es la temperatura y K_B es la constante de Boltzmann. La ecuación anterior es aplicable solamente cuando $T \gg \frac{\hbar \omega_c}{K_B}$ (71). Distintos trabajos han reportado valores típicos para la energía de reorganización usados en análisis de dinámicas cuánticas en sistemas fotosintéticos con cifras de $\omega_c = 150$ cm⁻¹ y $\lambda = 35$ cm⁻¹ (7, 71). Utilizando estos valores, a temperatura ambiente, encontramos una velocidad de desfase de $\gamma_i \approx 26$ eV.

La información sobre la velocidad de transferencia de energía hacia el sumidero Γ_{sink} es escasa, debido a que este valor depende mucho del ambiente químico en el que se encuentre, la conformación del acoplamiento entre el complejo fotosintético encargado de captar la luz solar y el centro de reacción y las propiedades químicas de esta formación molecular que acopla el centro de reacción y la antena de absorción (55). Es

por esto que tomamos la velocidad de transferencia de un monómero en el agregado al sumidero como el valor óptimo para todas las condiciones iniciales, excitaciones localizadas, coherentes e incoherentes. Al probar diferentes velocidades variando la distancia del centro acoplado al centro de reacción con respecto al sitio central del agregado J , hemos encontrado que $\Gamma_{\text{sink}} = 0.5 \text{ fs}^{-1}$ proporciona la mejor eficiencia de transferencia en todos los casos (Figura 5.1). Tenga en cuenta que este valor nos permite hacer una comparación equitativa entre las tres condiciones de excitación iniciales. También, nótese que sólo es válido hablar de distancias cuando se ha hecho la excitación con una excitación localizada, ya que cuando existe una excitación coherente e incoherente, los sitios son aleatoriamente excitados en función de las probabilidades de cada sitio, por lo que, en este caso, no existe tal cosa como una distancia larga o corta con respecto a sitio central. En el caso de la velocidad de disipación Γ_{diss} , como se comentó en el capítulo anterior, se asume con un valor de 0. Esto debido a que la vida media del excitón en el agregado J es más grande que el fenómeno de transporte de la excitación hacia el centro de reacción, por lo que es posible asumir no se tiene el tiempo suficiente para que este se disipe en el ambiente. Esto nos permite eliminar el término de disipación en la ecuación 4.4. El tiempo de la dinámica fue fijado a 40 fs para evitar efectos de borde en la simulación.

5.2. Visualización de las condiciones iniciales

Una clara forma de predecir cómo serán las propiedades del transporte de energía en el agregado molecular es visualizando la condición inicial, es decir, la forma en que la excitación comienza a poblar cada uno de los sitios. Esto nos permite ver la distribución de la excitación antes de que se comience a propagar en otros cromóforos en la dinámica del modelo. Utilizando las ecuaciones 4.9, 4.11 y 4.12 y utilizando la distribución de frecuencias de absorción del agregado J (Figura 4.3), podemos obtener la distribución de la excitación para cada caso (Figura 5.2). Para obtener estas imágenes, es necesario definir el estado inicial en la base de los sitios. En el caso localizado, el sitio $|ini\rangle$ se

5. RESULTADOS

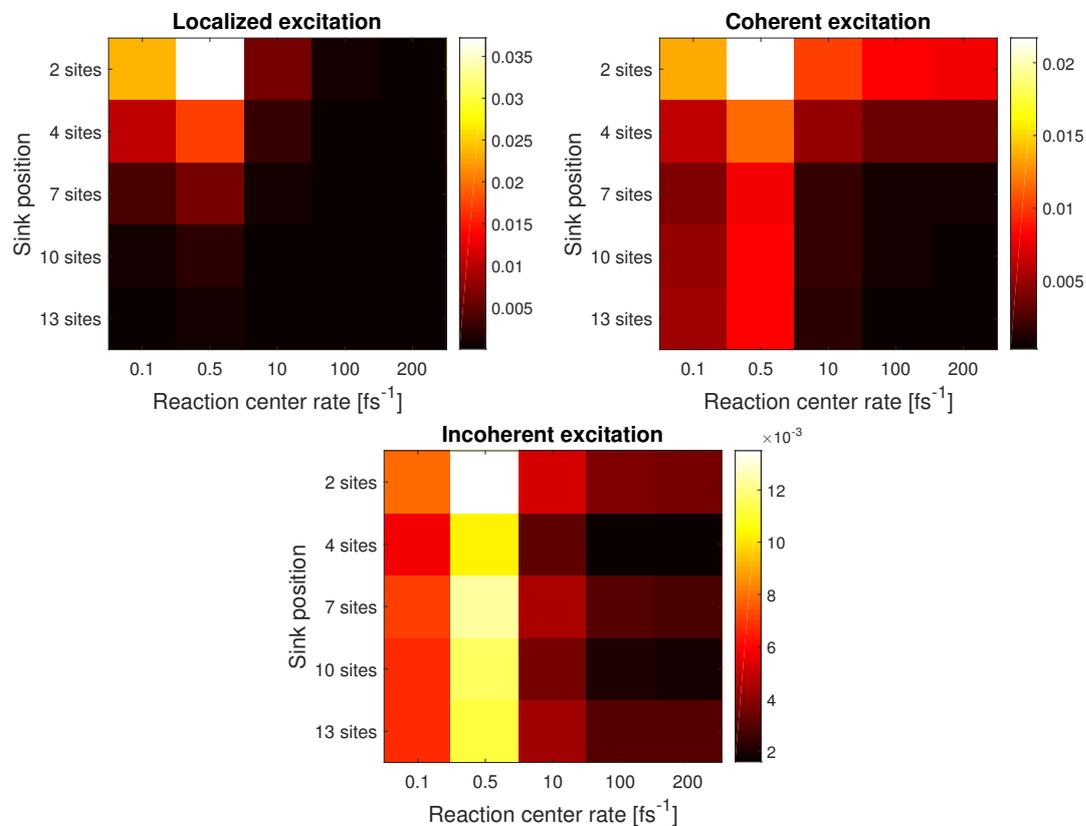


Figura 5.1: Evaluación del transporte de excitaciones a distintas distancias entre el sitio acoplado al centro de reacción y el sitio central del agregado J, para los 3 tipos de excitaciones (a) excitación localizada (b) excitación coherente (c) excitación incoherente. En cada columna, el transporte de excitaciones es evaluado utilizando una velocidad de transferencia diferente, encontrando $\Gamma_{\text{sink}} = 0.5 \text{ fs}^{-1}$ como el valor que presenta la mejor eficiencia para los tres tipos de excitaciones.

definió como el sitio central de la capa de cromóforos, esto para visualizar de una mejor forma la propagación de la energía en el agregado. En él, se designó una probabilidad del 100% de encontrar la excitación. Para el caso coherente e incoherente, la luz crea una mezcla de eigenestados en proporción a la intensidad del espectro de luz en la frecuencia de transición. Debido a que se asume que el sistema está siendo irradiado por la distribución de frecuencias de absorción del agregado, es posible realizar una interpolación de las intensidades al valor del eigenestado de cada sitio. Realizando

esto, es posible obtener una medida con respecto a la probabilidad de los cromóforos de qué fracción de la excitación es posible encontrar. Los eigenvalores son obtenidos diagonalizando la Ec. (4.3).

Las ecuaciones generadas por la Ec. (4.4) son resueltas utilizando el método de Runge Kutta de orden 4 (explicado en el capítulo anterior), utilizando los estados iniciales de cada tipo de excitación. En la Figura 5.2 es posible observar una clara distribución de la excitación en la capa del agregado en el caso coherente e incoherente, mientras que en el caso localizado, la excitación está concentrada en un solo cromóforo. Aunque en ambos, excitación coherente e incoherente, es posible percibir la propagación de la excitación en el agregado, existe una mayor propagación utilizando condiciones incoherentes. Esto puede ser un claro indicativo de que hay una mayor probabilidad de que el sitio acoplado al sumidero absorba más energía que en el caso coherente y en el localizado.

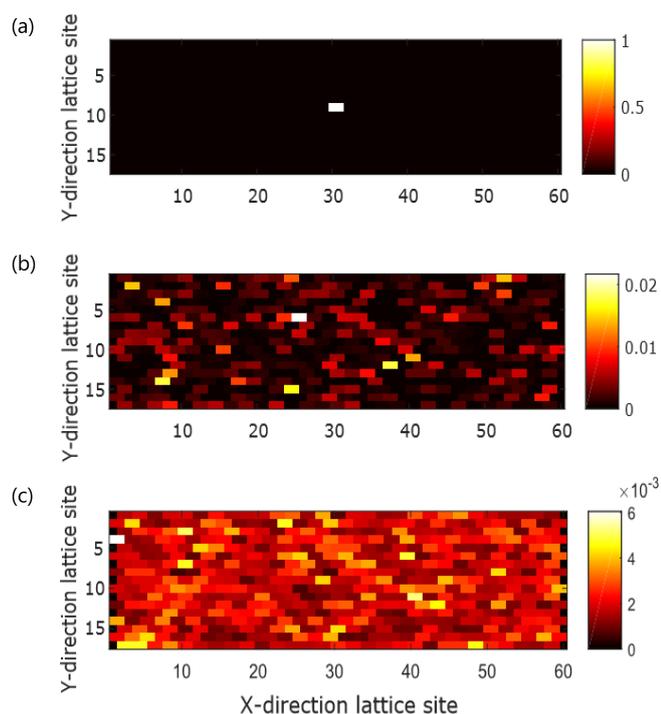


Figura 5.2: Distribución de la excitación utilizando los tres tipos de condiciones iniciales (a) excitación localizada (b) excitación coherente (c) excitación incoherente.

5.3. Eficiencias del transporte de energía

Se calculó la eficiencia η del transporte excitónico utilizando tres diferentes condiciones iniciales. La eficiencia fue medida colocando un sumidero (actuando como centro de reacción) que interactúa con una sola molécula ubicada en el lado derecho (o izquierdo) del sitio central a lo largo de la dirección horizontal. La Figura 5.3 muestra la eficiencia del transporte para distancias cada vez más grandes (en dirección horizontal) desde el sitio central de la red. Tenga en cuenta que, como se esperaba, a distancias cortas se obtiene la mejor eficiencia para la excitación inicialmente localizada. Sin embargo, para el caso relevante del transporte de excitones de largo alcance, la excitación incoherentemente deslocalizada exhibe la mejor eficiencia. Esto se debe al hecho de que la ausencia de elementos fuera de la diagonal en el estado inicial incoherente (escrito en la base del estado propio) crea un estado altamente deslocalizado en la base del sitio [ver Fig. 5.2 (c)], lo que finalmente conduce a una mejor eficiencia de transporte de largo alcance. Hemos cuantificado la mejora de la eficiencia en el régimen de largo alcance y descubrimos que la iluminación incoherente muestra un 27 % más de eficiencia que una condición de excitación inicial coherente, mientras que, en comparación con la excitación localizada, la iluminación incoherente muestra una eficiencia mejorada del 93 %. Estos valores se obtuvieron comparando la eficiencia a 121.5 nm del sitio de la red central. Sorprendentemente, estos resultados muestran que la condición inicial más realista, es decir, la excitación incoherentemente deslocalizada, ofrece la mayor eficiencia de transporte de energía. Es importante señalar que, en general, el sumidero (o centro de reacción) no es un sitio localizado, sino un complejo que interactúa débilmente con el agregado de la molécula de recolección de luz.

Para demostrar que la ecuación 4.10 no es necesaria en la ecuación 4.4, realizamos dinámicas del modelo utilizando tres distancias con diferentes valores de Γ_{Pump} (Fig. 5.4). Observamos que el transporte de energía en el agregado molecular sigue el mismo comportamiento independientemente del valor de Γ_{Pump} . En efecto, las eficiencias cambian ya que nuevas excitaciones son introducidas a una velocidad de Γ_{Pump} , sin

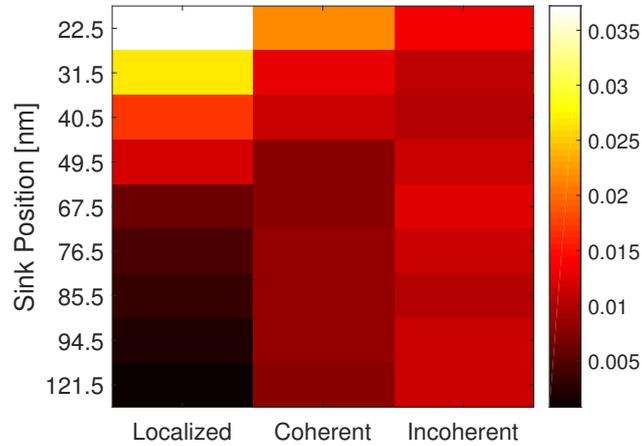


Figura 5.3: Eficiencia del transporte en función de la separación entre el sumidero y el sitio central de la red molecular. La primera columna muestra la eficiencia para la excitación localizada, mientras que la segunda y la tercera columna muestran la eficiencia para la excitación deslocalizada de manera coherente e incoherente, respectivamente. La velocidad de transferencia del sumidero utilizada fue, $\Gamma_{\text{sink}} = 0.5 \text{ fs}^{-1}$, la cuál es la óptima para todas las condiciones iniciales, la evolución del tiempo fue fijado a 40 fs.

embargo, debido a que se tienen las mismas condiciones que la primera excitación ingresada, el transporte excitónico mantiene su comportamiento. En este, se muestra una eficiencia más alta utilizando una condición inicial incoherente en el régimen de largo alcance.

5. RESULTADOS

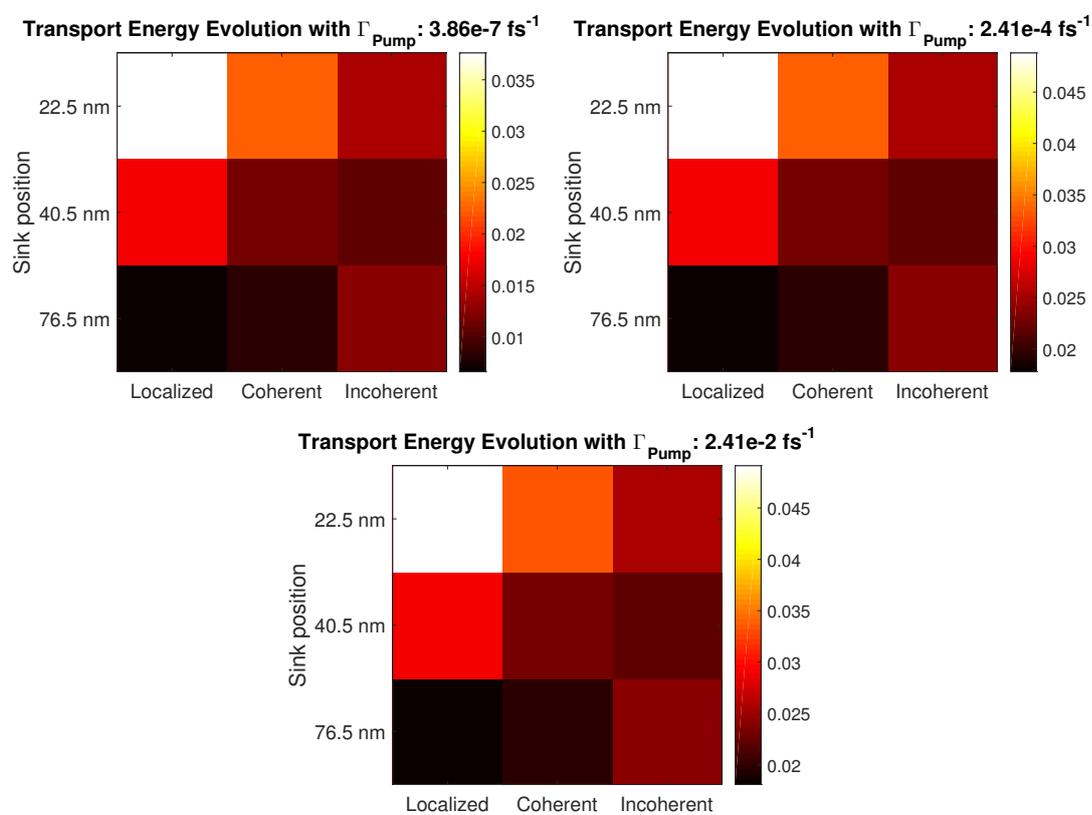


Figura 5.4: Eficiencia del transporte en función de la separación entre el sumidero y el sitio central de la red molecular utilizando un valor de Γ_{Pump} diferente en cada uno.

Capítulo 6

Conclusiones

Hemos analizado la eficiencia de transporte a corto y largo alcance de un agregado J conformado de moléculas de cianina de monocapa 2D bajo diferentes condiciones de iluminación. Para lograr una representación más realista, modelamos al agregado como un sistema interactuando con un medio ambiente, cuya dinámica se modela a través de operadores de Lindblad. En nuestro modelo consideramos distintos procesos que ocurrirían si el sistema es sometido a condiciones realistas. Uno de estos procesos es el proceso de desfase, en el que se generan pérdidas en las coherencias del sistema, simulando la decoherencia que un ambiente induce a un sistema cuántico. Utilizamos también un sumidero de energía que imita las acciones de un centro de reacción, cuya utilidad es almacenar y cuantificar la energía transportada a este sitio. Al hacer uso de este modelo simple, hemos demostrado que, si bien la eficiencia de transporte de corto alcance es la más alta en el caso de excitación localizada, el régimen de transporte de energía de largo alcance mejora (en un 27% y 93% en comparación con el excitación coherente y localizada, respectivamente) cuando se excita el agregado molecular con luz incoherente. La demostración de que el transporte de energía de largo alcance mejora es físicamente importante, debido a que, en condiciones naturales, el centro de reacción suele estar a varios cientos de moléculas lejos de la antena de captación solar. También se discutió, en el caso incoherente, que a pesar de que naturalmente los complejos fotosintéticos están en continuo contacto con una fuente de luz, el comportamiento de la eficiencia con respecto a la distancia en el agregado es el mismo. Nuestros re-

6. CONCLUSIONES

sultados prueban que los agregados J exhibirán su mejor desempeño bajo iluminación incoherente, y respaldan la creencia convencional de que los agregados J son excelentes candidatos para diseñar dispositivos en los que se desee un transporte de excitación incesante de largo alcance, como en las celdas solares orgánicas altamente eficientes.

Bibliografía

- [1] L. F. Morales-Curiel and R. d. J. León-Montiel, “Photochemical dynamics under incoherent illumination: Light harvesting in self-assembled molecular j-aggregates,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 152, no. 7, p. 074304, 2020. [VII](#)
- [2] M. Grätzel, “Photovoltaic and photoelectrochemical conversion of solar energy,” vol. 365, Feb 2007. [1](#), [3](#)
- [3] “BP solar energy statistics.” <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/renewable-energy.html.html>. Accessed: 2019-10-22. [1](#)
- [4] P. Ball, “Physics of life: The dawn of quantum biology,” *Nature*, vol. 474, no. 7351, pp. 272–274, 2011. [2](#)
- [5] P. Rebentrost, M. Mohseni, I. Kassal, S. Lloyd, and A. Aspuru-Guzik, “Environment-assisted quantum transport,” *New J. Phys.*, vol. 11, 07 2008. [2](#), [27](#), [44](#), [50](#)
- [6] R. d. J. León-Montiel, I. Kassal, and J. P. Torres, “Importance of excitation and trapping conditions in photosynthetic environment-assisted energy transport,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 118, no. 36, pp. 10588–10594, 2014. PMID: 25141219. [2](#), [27](#), [43](#), [44](#), [45](#)

- [7] S. Valleau, S. K. Saikin, M.-H. Yung, and A. A. Guzik, “Exciton transport in thin-film cyanine dye j-aggregates,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 3, p. 034109, 2012. [xii](#), [2](#), [3](#), [27](#), [31](#), [39](#), [40](#), [43](#), [44](#), [45](#), [49](#), [50](#)
- [8] R. d. J. León-Montiel and J. P. Torres, “Highly efficient noise-assisted energy transport in classical oscillator systems,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 218101, May 2013. [2](#), [27](#), [45](#)
- [9] S. Jesenko and M. Žnidarič, “Excitation energy transfer efficiency: Equivalence of transient and stationary setting and the absence of non-markovian effects,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, no. 17, p. 174103, 2013. [2](#), [44](#)
- [10] M. Más-Montoya and R. A. J. Janssen, “The effect of h- and j-aggregation on the photophysical and photovoltaic properties of small thiophene–pyridine–dpp molecules for bulk-heterojunction solar cells,” *Advanced Functional Materials*, vol. 27, no. 16, p. 1605779, 2017. [2](#), [30](#), [35](#)
- [11] J. L. Bricks, Y. L. Slominskii, I. D. Panas, and A. P. Demchenko, “Fluorescent j-aggregates of cyanine dyes: basic research and applications review,” *Methods and Applications in Fluorescence*, vol. 6, p. 012001, dec 2017. [xii](#), [2](#), [30](#), [31](#), [32](#), [34](#), [35](#), [36](#), [37](#)
- [12] S. S. K., E. Alexander, V. Stéphanie, and A.-G. Alán, *nanoph*, vol. 2, ch. Photonics meets excitonics: natural and artificial molecular aggregates, p. 21. 2013. 1. [3](#)
- [13] H.-P. Breuer and F. Petruccione, *The Theory of Open Quantum Systems*. 01 2006. [5](#), [9](#), [42](#)
- [14] P. Wittek, “Bibliography,” in *Quantum Machine Learning*, pp. 153–163, Elsevier, 2014. [12](#)
- [15] R. Alicki, “Invitation to quantum dynamical semigroups,” 2002. [13](#)
- [16] R.E.Fenna, B. abd J.M.Olson, and E.K.Shaw, “Structure of a bacteriochlorophyll-protein from the green photosynthetic bacterium chlorobium limicola: Crystallo-

- graphic evidence for a trimer,” *Journal of Molecular Biology*, vol. 84, no. 2, pp. 231 – 240, 1974. [26](#)
- [17] L. G. Dale E. Tronrud, Jianzhong Wen and R. E. Blankenship, “The structural basis for the difference in absorbance spectra for the fmo antenna protein from various green sulfur bacteria,” *Photosynthesis Research*, vol. 100, pp. 79–87, 2009. [XI, 26](#)
- [18] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, and H. Michel, “X-ray structure analysis of a membrane protein complex: Electron density map at 3 Å resolution and a model of the chromophores of the photosynthetic reaction center from *Rhodospirillum rubrum*,” *Journal of Molecular Biology*, vol. 180, no. 2, pp. 385 – 398, 1984. [27](#)
- [19] W. Kühlbrandt, D. N. Wang, and Y. Fujiyoshi, “Atomic model of plant light-harvesting complex by electron crystallography,” *Nature*, vol. 367, no. 6464, pp. 614–621, 1994. [27](#)
- [20] G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, and N. W. Isaacs, “Crystal structure of an integral membrane light-harvesting complex from photosynthetic bacteria,” *Nature*, vol. 374, no. 6522, pp. 517–521, 1995. [27](#)
- [21] D. Gülen, “Interpretation of the excited-state structure of the fenna-matthews-olson pigment protein complex of *Prosthecochloris aestuarii* based on the simultaneous simulation of the 4 k absorption, linear dichroism, and singlet-triplet absorption difference spectra: A possible excitonic explanation?,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, pp. 17683–17689, Jan 1996. [27](#)
- [22] S. Savikhin, D. R. Buck, and W. S. Struve, “Pump-probe anisotropies of fenna-matthews-olson protein trimers from *Chlorobium tepidum*: a diagnostic for exciton localization?,” *Biophysical journal*, vol. 73, pp. 2090–2096, Oct 1997. [9336204\[pmid\]. 27](#)

- [23] T. Renger and V. May, “Ultrafast exciton motion in photosynthetic antenna systems: The fmo-complex,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, pp. 4381–4391, Jun 1998. [27](#)
- [24] A. Freiberg, S. Lin, K. Timpmann, and R. E. Blankenship, “Exciton dynamics in fmo bacteriochlorophyll protein at low temperatures,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, pp. 7211–7220, Sep 1997. [27](#)
- [25] S. I. E. Vulto, M. A. de Baat, R. J. W. Louwe, H. P. Permentier, T. Neef, M. Miller, H. van Amerongen, and T. J. Aartsma, “Exciton simulations of optical spectra of the fmo complex from the green sulfur bacterium chlorobium tepidum at 6 k,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, pp. 9577–9582, Nov 1998. [27](#)
- [26] M. Wendling, T. Pullerits, M. A. Przyjalowski, S. I. E. Vulto, T. J. Aartsma, R. van Grondelle, and H. van Amerongen, “Electron-vibrational coupling in the fenna-matthews-olson complex of prothecochochloris aestuarii determined by temperature-dependent absorption and fluorescence line-narrowing measurements,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 5825–5831, Jun 2000. [27](#)
- [27] E. L. Read, G. S. Schlau-Cohen, G. S. Engel, J. Wen, R. E. Blankenship, and G. R. Fleming, “Visualization of excitonic structure in the fenna-matthews-olson photosynthetic complex by polarization-dependent two-dimensional electronic spectroscopy,” *Biophysical Journal*, vol. 95, no. 2, pp. 847 – 856, 2008. [27](#)
- [28] G. S. Engel, T. R. Calhoun, E. L. Read, T.-K. Ahn, T. Mancal, Y.-C. Cheng, R. E. Blankenship, and G. R. Fleming, “Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems,” *Nature*, vol. 446, no. 7137, pp. 782–786, 2007. [27](#), [45](#)
- [29] I. Kassal and A. A. Guzik, “Environment-assisted quantum transport in ordered systems,” *New Journal of Physics*, vol. 14, p. 053041, 2012. [27](#), [44](#)

-
- [30] D. R. Yarkony and R. Silbey, “Variational approach to exciton transport in molecular crystals,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 67, no. 12, pp. 5818–5827, 1977. [27](#)
- [31] H. Hillmer, S. Hansmann, A. Forchel, M. Morohashi, E. Lopez, H. P. Meier, and K. Ploog, “Two-dimensional exciton transport in GaAs/GaAlAs quantum wells,” *Applied Physics Letters*, vol. 53, no. 20, pp. 1937–1939, 1988. [27](#)
- [32] Z. Sinkala, “Soliton/exciton transport in proteins,” *Journal of Theoretical Biology*, vol. 241, no. 4, pp. 919 – 927, 2006. [27](#)
- [33] H. Kerp, H. Donker, R. Koehorst, T. Schaafsma, and E. van Faassen, “Exciton transport in organic dye layers for photovoltaic applications,” *Chemical Physics Letters*, vol. 298, no. 4, pp. 302 – 308, 1998. [27](#)
- [34] Z. Chen, Y. Liu, W. Wagner, V. Stepanenko, X. Ren, S. Ogi, and F. Würthner, “Near-ir absorbing j-aggregate of an amphiphilic bf₂-azadipyromethene dye by kinetic cooperative self-assembly,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, no. 21, pp. 5729–5733, 2017. [28](#)
- [35] V. May and O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. 12 2003. [29](#)
- [36] V. Bulovic, M. A. Baldo, and S. R. Forrest, *Organic electronic materials: Conjugated polymers and low molecular weight organic Solids*. 2001. [29](#)
- [37] F. Würthner, T. E. Kaiser, and C. R. Saha-Möller, “J-aggregates: From serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 15, pp. 3376–3410, 2011. [30](#), [31](#), [32](#), [33](#), [34](#), [40](#)
- [38] S. Kirstein and D. Siegfried, “J-aggregates of amphiphilic cyanine dyes: Self-organization of artificial light harvesting complexes,” *International Journal of Photoenergy*, vol. 2006, 01 2007. [32](#), [34](#)
-

- [39] M. Kasha, *Molecular Excitons in Small Aggregates*, pp. 337–363. Boston, MA: Springer US, 1976. [33](#)
- [40] V. Czikkely, H. Forsterling, and H. Kuhn, “Extended dipole model for aggregates of dye molecules,” *Chemical Physics Letters*, vol. 6, no. 3, pp. 207 – 210, 1970. [33](#), [50](#)
- [41] G. Scheibel and Kandler, “Anisotropie organischer farbstoffmoleküle. nebenvalenz-bindung als energieüberträger,” *L. Naturwissenschaften*, p. 412, 1938. [33](#)
- [42] H. Bücher and H. Kuhn, “Scheibe aggregate formation of cyanine dyes in monolayers,” *Chemical Physics Letters*, vol. 6, no. 3, pp. 183 – 185, 1970. [33](#)
- [43] G. Chen, H. Sasabe, W. Lu, X.-F. Wang, J. Kido, Z. Hong, and Y. Yang, “J-aggregation of a squaraine dye and its application in organic photovoltaic cells,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, pp. 6547–6552, 2013. [35](#)
- [44] A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*. 1971. [35](#)
- [45] M. van Burgel, D. A. Wiersma, and K. Duppen, “The dynamics of one-dimensional excitons in liquids,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 102, no. 1, pp. 20–33, 1995. [35](#)
- [46] M. Kasha, H. Rawls, and M. El-Bayoumi, “The exciton model in molecular spectroscopy, pure appl. chem.11, 371-392,” *Pure and Applied Chemistry - PURE APPL CHEM*, vol. 11, pp. 371–392, 01 1965. [36](#)
- [47] Y. V. Malyukin, A. V. Sorokin, and V. P. Semynozhenko, “Features of exciton dynamics in molecular nanoclusters (j-aggregates): Exciton self-trapping (review article),” *Low Temperature Physics*, vol. 42, no. 6, pp. 429–440, 2016. [36](#)
- [48] Y. Malyukin, “Coexistence of free and self-trapped excitons in disordered j-aggregates,” *physica status solidi c*, vol. 3, no. 10, pp. 3386–3393, 2006. [37](#)

-
- [49] V. Czikklely, H. Forsterling, and H. Kuhn, “Extended dipole model for aggregates of dye molecules,” *Chemical Physics Letters*, vol. 6, no. 3, pp. 207 – 210, 1970. [40](#)
- [50] M. Bradley, J. Tischler, and V. Bulović, “Layer-by-layer j-aggregate thin films with a peak absorption constant of 106 cm⁻¹,” *Advanced Materials*, vol. 17, no. 15, pp. 1881–1886, 2005. [40](#)
- [51] V. May and O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. Wiley-VCH, Weinheim, 3 ed., 2011. [42](#), [44](#)
- [52] X. Chen and R. J. Silbey, “Excitation energy transfer in a non-markovian dynamical disordered environment: Localization, narrowing, and transfer efficiency,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, pp. 5499–5509, 2011. [42](#)
- [53] H. Haken and P. Reineker, “The coupled coherent and incoherent motion of excitons and its influence on the line shape of optical absorption,” *Z. Physik*, vol. 249, pp. 253–268, 1972. [42](#)
- [54] H. Haken and G. Strobl, “An exactly solvable model for coherent and incoherent exciton motion,” *Z. Phys. A: Hadrons Nucl.*, vol. 262, pp. 135–148, 1973. [42](#)
- [55] K. Takayoshi, *J-Aggregates*. World Scientific, March 2012. [43](#), [50](#)
- [56] N. J. Hestand, R. Tempelaar, J. Knoester, T. L. C. Jansen, and F. C. Spano, “Exciton mobility control through sub-angstrom packing modifications in molecular crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 91, p. 195315, 2015. [44](#)
- [57] S. K. Saikin, M. A. Shakirov, C. Kreisbeck, U. Peskin, Y. N. Proshin, and A. Aspuru-Guzik, “On the long-range exciton transport in molecular systems: the application to h-aggregated heterotriangulene chains,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, pp. 24994–25002, 2017. [44](#)
- [58] N. J. Hestand and F. C. Spano, “Expanded theory of h- and j-molecular aggregates: The effects of vibronic coupling and intermolecular charge transfer,” *Chem. Rev.*, vol. 118, pp. 7069–7163, 2018. [44](#)
-

- [59] F. Caruso, A. W. Chin, A. Datta, S. F. Huelga, and M. B. Plenio, “Highly efficient energy excitation transfer in light-harvesting complexes: The fundamental role of noise-assisted transport,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 131, no. 10, p. 105106, 2009. [44](#)
- [60] A. Ishizaki and G. R. Fleming, “Theoretical examination of quantum coherence in a photosynthetic system at physiological temperature,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 106, no. 41, pp. 17255–17260, 2009. [44](#)
- [61] T. Fujita, J. C. Brookes, S. K. Saikin, and A. Aspuru-Guzik, “Memory-assisted exciton diffusion in the chlorosome light-harvesting antenna of green sulfur bacteria,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 3, no. 17, pp. 2357–2361, 2012. PMID: 26292114. [44](#)
- [62] M. B. Plenio and S. F. Huelga, “Dephasing-assisted transport: quantum networks and biomolecules,” *New Journal of Physics*, vol. 10, p. 113019, 2008. [44](#)
- [63] C. A. W., D. A., C. F., H. S. F., and P. M. B., “Noise-assisted energy transfer in quantum networks and light-harvesting complexes,” *New Journal of Physics*, vol. 12, p. 065002, 2010. [44](#)
- [64] A. Chenu, P. Maly, and T. Mancal, “Dynamic coherence in excitonic molecular complexes under various excitation conditions,” *Chem. Phys.*, vol. 439, pp. 100–110, 2014. [44](#)
- [65] T. V. Tscherbul and P. Brumer, “Long-lived quasistationary coherences in a V-type system driven by incoherent light,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 113, p. 113601, 2014. [44](#)
- [66] T. V. Tscherbul and P. Brumer, “Non-equilibrium stationary coherences in photosynthetic energy transfer under weak-field incoherent illumination,” *J. Chem. Phys.*, vol. 148, p. 123114, 2018. [44](#)

-
- [67] X.-P. Jiang and P. Brumer, “Creation and Dynamics of Molecular States Prepared with Coherent vs Partially Coherent Pulsed Light,” *J. Chem. Phys.*, vol. 94, pp. 5833–5843, 1991. [45](#)
- [68] T. Mančal and L. Valkunas, “Exciton Dynamics in Photosynthetic Complexes: Excitation by Coherent and Incoherent Light,” *New J. Phys.*, vol. 12, p. 065044, 2010. [45](#)
- [69] P. Brumer and M. Shapiro, “Molecular response in one photon absorption: Coherent pulsed laser vs. thermal incoherent source,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 109, p. 19575, 2012. [45](#)
- [70] A. Ralston, “Runge-kutta methods with minimum error bounds,” *Mathematics of Computation*, vol. 16, no. 80, pp. 431–431, 1962. [46](#)
- [71] L. A. Pachón and P. Brumer, “Physical basis for long-lived electronic coherence in photosynthetic light-harvesting systems,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2, pp. 2728–2732, Nov 2011. [50](#)
- [72] B. Misra and E. C. G. Sudarshan, “The zeno’s paradox in quantum theory,” *Journal of Mathematical Physics*, vol. 18, no. 4, pp. 756–763, 1977.
- [73] M. Cho, H. M. Vaswani, T. Brixner, J. Stenger, and G. R. Fleming, “Exciton analysis in 2d electronic spectroscopy,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 21, pp. 10542–10556, 2005. PMID: 16852278.
- [74] J. Adolphs and T. Renger, “How proteins trigger excitation energy transfer in the fmo complex of green sulfur bacteria,” *Biophysical Journal*, vol. 91, no. 8, pp. 2778–2797, 2006.
- [75] D. Wöhrle and D. Meissner, “Organic solar cells,” *Advanced Materials*, vol. 3, no. 3, pp. 129–138, 1991.
- [76] D. L. Dexter, “A theory of sensitized luminescence in solids,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, no. 5, pp. 836–850, 1953.
-

BIBLIOGRAFÍA

- [77] V. V. Egorov, “Nature of the optical band shapes in polymethine dyes and h-aggregates: dozy chaos and excitons. comparison with dimers, h- and j-aggregates,” *Royal Society Open Science*, vol. 4, p. 160550, May 2017.

Photochemical dynamics under incoherent illumination: light harvesting in self-assembled molecular J-aggregates

Luis Felipe Morales-Curiel¹ and Roberto de J. León-Montiel^{1, a)}

Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-543, 04510 Cd. Mx., México

(Dated: 25 December 2019)

Transport phenomena in organic, self-assembled molecular J-aggregates have long attracted a great deal of attention due to its potential role in designing novel organic photovoltaic devices. A large number of theoretical and experimental studies have been carried out describing excitonic energy transfer in J-aggregates under the assumption that excitons are induced by a coherent laser-light source or initialized by a localized excitation on a particular chromophore. However, these assumptions may not provide an accurate description to assess the efficiency of J-aggregates, particularly as building blocks of organic solar cells. In natural conditions, J-aggregates would be subjected to an incoherent source of light (as is sunlight), which would illuminate the whole photosynthetic complex rather than a single molecule. In this work, we present the first study of the efficiency of photosynthetic energy transport in self-assembled molecular aggregates under incoherent sunlight illumination. By making use of a minimalistic model of a cyanine dye J-aggregate, we demonstrate that long-range transport efficiency is enhanced when exciting the aggregate with incoherent light. Our results thus support the conclusion that J-aggregates are indeed excellent candidates for devices where efficient long-range incoherently-induced exciton transport is desired, such as in highly efficient organic solar cells.

I. INTRODUCTION

In recent years, there has been a great excitement due to the experimental observation of long-lived electronic coherences in bacterial and algal light-harvesting complexes.¹⁻⁴ Since their observation, it has been argued that coherence effects might play an important role in the efficient energy transport of photosynthetic systems.⁵⁻¹¹ However, some of these effects have been controversial, as it has been argued that sunlight, being an incoherent source of photons, does not sustain transient coherent phenomena,¹²⁻¹⁸ and that the efficiency can be understood as a consequence of another type of coherent phenomena that is inherent to the light-harvesting material, such as spatial delocalization of excited electronic states, which survives even under incoherent illumination, and may increase energy transport efficiency.^{19,20}

A novel design strategy for artificial light-harvesting systems relies on the use of organic molecular aggregates that possess coherent exciton properties, such as cyanine dye J-aggregates.^{21,22} Discovered almost 80 years ago,^{23,24} J-aggregates are chemical structures formed by organic fluorescent dye molecules, which can be identified by a narrow absorption band (J-band) that is shifted to a longer wavelength with respect to the monomer absorption band.^{25,26} These aggregates are characterized by unique properties including a large absorption cross section, small Stokes shift of the fluorescence line, and efficient energy transfer within the aggregate.²⁵ Because of these properties, dye aggregates have led to various technological applications, for instance, J-aggregates have been used as photography²⁷ and solar-cell^{28,29} sensitizer dyes, as fluorescent markers of mitochondrial membrane potentials in living cells,³⁰ and as enablers of efficient energy transfer in quantum dot/J-aggregate blended

films.³¹ More recently, J-aggregates have been recognized as a promising material for the development of efficient, low-cost artificial light-harvesting devices.^{32,33}

Although much work has been devoted in describing the exciton dynamics of self-assembled molecular aggregates, most of the studies assume that excitation is initially localized on a particular chromophore.³⁴⁻³⁷ This assumption might be incorrect: unless the system is so disordered that each eigenstate is effectively localized on one site, the initial state will be at least partially delocalized. In this work, we examine energy transport in molecular J-aggregates in a more realistic scenario, namely under incoherent delocalized illumination. Remarkably, we find that long-range transport efficiency is enhanced when exciting the molecular aggregate with incoherent light. Our results thus place J-aggregates as excellent candidates for devices where efficient long-range incoherently-induced exciton transport is sought, such as in efficient organic solar cells.

II. THEORETICAL METHODS

Following previous authors,³⁴ we consider the dynamics of excitons in a 2D monolayer J-aggregate comprising N fluorescent cyanine dye molecules [see Figs. 1(a,b)]. This system, in the single-exciton basis, can be described by a tight-binding Hamiltonian of the form³⁸

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i |i\rangle \langle i| + \sum_{i \neq j}^N J_{ij} |i\rangle \langle j|, \quad (1)$$

where ϵ_i and J_{ij} stand for the excitation energy of the i th-site energy and the coupling between sites i and j , respectively. We will denote the eigenstates of H as $|e_i\rangle$, with energies E_i , that is,

^{a)}Electronic mail: roberto.leon@nucleares.unam.mx

$$H|e_i\rangle = E_i|e_i\rangle. \quad (2)$$

We will also denote the state where no excitons are present in the aggregate as $|g\rangle$, and the state where the exciton has been transferred to a sink, which will be used to measure the transport efficiency at different lengths of the aggregate, as $|\text{sink}\rangle$. Note that neither $|g\rangle$ nor $|\text{sink}\rangle$ are coupled to the states $|i\rangle$ through H .

The exciton dynamics in a photosynthetic system interacting with its environment is in general complicated and non-Markovian.³⁹ However, because the scope of this work is to provide qualitative features of exciton transport in J-aggregates under incoherent illumination, we will use a Markovian model that, although simplistic, captures the essential physics,^{40,41} and explains important, experimentally-observed features of excitons in molecular J-aggregates.^{42–46} We then assume that the system-bath interaction can be modeled using a Lindblad master equation, for the system density matrix ρ , of the form⁴⁷

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho] + L_{\text{deph}}[\rho] + L_{\text{diss}}[\rho] + L_{\text{sink}}[\rho], \quad (3)$$

where

$$L_{\text{deph}}[\rho] = \sum_{i=1}^N 2\gamma_i(|i\rangle\langle i|\rho|i\rangle\langle i| - \frac{1}{2}\{|i\rangle\langle i|, \rho\}), \quad (4)$$

describes a pure dephasing process that attenuates the coherence between different sites at a rate γ_i . Note that the symbol $\{.,.\}$ stands for the anticommutator. The third term in the Lindblad equation [Eq. (3)] describes a mechanism in which the excitation can be lost to the environment, this means that the exciton can be recombined at each site at rate Γ_i :

$$L_{\text{diss}}[\rho] = \sum_{i=1}^N 2\Gamma_i(|g\rangle\langle i|\rho|i\rangle\langle g| - \frac{1}{2}\{|i\rangle\langle i|, \rho\}). \quad (5)$$

However, the exciton lifetime in J-aggregates is usually longer (\sim ps) than the relevant transport phenomena, which occurs on a shorter time scale (\sim fs).^{34,48} Therefore, in our simulations, the dissipation rate is assumed to be zero ($\Gamma_i = 0$). Finally the last term in Eq. (3) represents the process where the exciton is transferred to a sink at a rate Γ_{sink} :

$$L_{\text{sink}}[\rho] = 2\Gamma_{\text{sink}}(|\text{sink}\rangle\langle k|\rho|k\rangle\langle \text{sink}| - \frac{1}{2}\{|k\rangle\langle k|, \rho\}), \quad (6)$$

where the site k is the chromophore from which energy is irreversibly lost to the sink site. Because we are interested in describing the transport efficiency of the aggregate, we define the efficiency η as the probability that the energy will arrive at the sink¹⁹

$$\eta = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \text{sink} | \rho(t) | \text{sink} \rangle. \quad (7)$$

As mentioned above, the typical way to treat excitations in the study of photosynthetic light-harvesting complexes is to assume that the excitation is initially localized on a single site.^{34–37,49–55} This type of excitation is described by

$$\rho_{\text{local}} = |\text{ini}\rangle\langle \text{ini}|, \quad (8)$$

with $|\text{ini}\rangle$ describing the site where the excitation is initialized, which we assume to be located in the central site of the J-aggregate.³⁴ Note that this type of excitation might not resemble what happens in real conditions. Firstly, the size of the cyanine molecules is so small (~ 9 nm)³⁴ compared to the absorbing wavelengths (~ 475 nm) that excitation of the molecular aggregate cannot be thought of as localized in a single site, but as an excitation that is delocalized amongst all the eigenstates of the molecular complex.^{19,38}

Secondly, in natural conditions, excitation of photosynthetic complexes is not impulsive, except in controlled ultrafast experiments. Rather, excitation occurs through a steady-state,^{15,56} where an external energy source continuously pumps the system and excitation energy is continuously lost to either the environment or a sink. In this situation, the master equation of the system dynamics includes an additional term that transfers population, with a rate Γ_{pump} , from the ground state to the eigenstates,^{57,58}

$$L_{\text{pump}}[\rho] = 2\Gamma_{\text{pump}} \left\{ \sum_{i=1}^N P(e_i) |e_i\rangle\langle g| \rho \langle g| \langle e_i| - \frac{1}{2} \{|g\rangle\langle g|, \rho\} \right\}, \quad (9)$$

where $P(e_i)$ describes the probability of populating each of the eigenstates. It is worth pointing out that, in the steady-state context, the natural definition of efficiency is the ratio of exciton (or energy) flux to the sink from the incoming flux that pumps the system; consequently Eq. (7) may seem inappropriate. However, Jesenko and Žnidarič have shown that the efficiency of a steady-state process is equal to the efficiency of the corresponding impulsive case;⁵⁹ and thus we can keep using Eq. (7) to describe the transport efficiency for what is in reality a steady-state process.

Thirdly, in nature, photosynthetic systems are excited by incoherent sunlight. In this situation, the various frequencies of the light only excite populations of the eigenstates of the molecular complex, with which they are resonant and not coherences between them.^{13,19,60,61} If we assume that each transition has the same oscillator strength, i.e. the probability of exciting the eigenstates is the same for all of them, incoherent light will create a mixture of eigenstates in proportion to the intensity of the light spectrum at the transition frequency, and the initial state of the system would thus be given by

$$\rho_{\text{incoh}} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{i=1}^N S(E_i) |e_i\rangle\langle e_i|, \quad (10)$$

where $S(E_i)$ is the frequency spectrum of the light, which we assume to be the same as that of the J-aggregate absorption spectrum [see Fig. 1(c)], and \mathcal{N} is a normalization constant.

This is the author's peer-reviewed, accepted manuscript. However, the online version of record will be different from this version once it has been copyedited and typeset. PLEASE CITE THIS ARTICLE AS DOI:10.1063/1.5130572

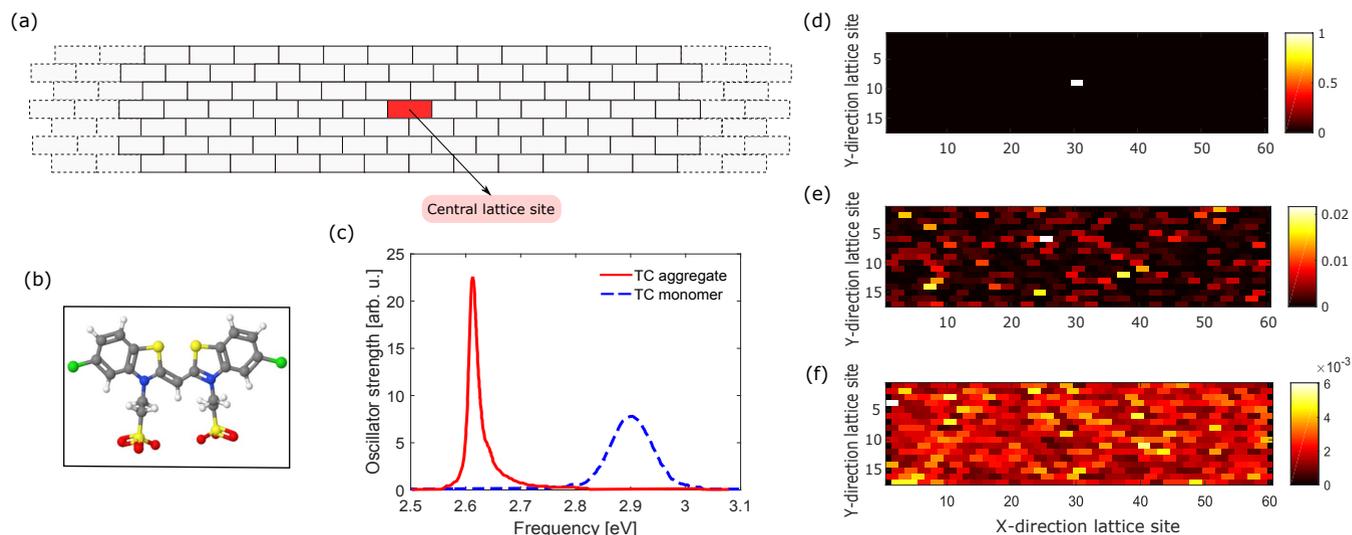


FIG. 1. (a) Schematic representation of the 2D molecular aggregate comprising five hundred 5,5'-dichloro-3,3'-disulfopropyl thiocyanine (TC) monomers in a brickstone configuration. (b) Three-dimensional model of a TC monomer. (c) Absorption spectra of the TC aggregate (red solid line) and the TC monomer (blue dashed line). Note the red shift of the aggregate's spectrum with respect to the monomer absorption band. The absorption-spectrum data was taken from Ref.³⁴. (d), (e) and (f) show the initial energy distribution for the three different types of illumination considered here, namely localized, coherently delocalized and incoherently delocalized excitation, respectively.

For the sake of completeness, we can also consider a coherently delocalized excitation,⁶² which can be produced by a coherent source, such as a laser pulse. In this case, a superposition, rather than a mixture, of excited states is induced.^{13,19,60,61} The state will depend on the properties of the pulse, such as its spectrum, peak power, and duration; however, to enable comparison with Eq. (10), we can assume the same spectrum and write the initial state as

$$\rho_{\text{coh}} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sqrt{S(E_i)S(E_j)} |e_i\rangle \langle e_j|. \quad (11)$$

Note that Eq. (11) is a particular example of coherent excitation with light bearing the same spectrum as the state in Eq. (10). A more general coherent state would include control over the phases of the off-diagonal terms.

III. RESULTS AND DISCUSSION

In the results that follow, we have considered a 2D monolayer J-aggregate comprising five hundred 5,5'-dichloro-3,3'-disulfopropyl thiocyanine (TC) molecules arranged in a brickstone lattice, as depicted in Fig. 1(a). The site energies $\varepsilon_i = 3.3$ eV are taken from Reference³⁴ whereas the nearest-neighbor couplings J_{ij} are calculated using the extended dipole model,⁶³ where the interaction coefficient is obtained as the sum of Coulomb interactions between the transition charges located in different molecules. Interestingly, the topology of the J-aggregate allows us to simplify the calculation and define two characteristic couplings given

by $J^{(H)} = -0.1364$ eV and $J^{(V)} = -0.1077$ eV, which represent the interaction of one molecule with its neighbor in the horizontal (left and right) and vertical (above and below) direction, respectively.

For the sake of simplicity, all sites are assumed to be in identical local environments. This allows us to set the dephasing rates equal for all sites. In the Markovian limit, these rates are given by^{34,51} $\gamma_i \approx k_B T$, with k_B being the Boltzmann constant and T the temperature of the aggregate's environment. This helps us to find that, at room temperature, the dephasing rates are $\gamma_i \approx 26$ meV. Finally, we take the transfer rate from a monomer in the aggregate to the sink as the optimum value for all initial conditions, namely localized, coherent and incoherent excitations. By testing different rates at different sink positions we have found that $\Gamma_{\text{sink}} = 0.5$ fs⁻¹ gives the best transfer efficiency in all cases. Note that this value allows us to make a fair comparison between the three initial excitation conditions.

We have calculated the efficiency η of excitonic transport using the three different initial conditions given above [see Figs. 1(d-f)]. The efficiency is measured by placing a sink that interacts with a single molecule located at the right-hand (or left-hand) side of the central site along the horizontal direction. The time evolution was set to 40 fs to avoid border effects. Figure 2 shows the transport efficiency for increasingly larger distances (in the horizontal direction) from the central site of the lattice. Note that, as expected, at short distances the best efficiency is obtained for the initially localized excitation. However, for the relevant case of long-range exciton transport, the incoherently delocalized excitation exhibits the best efficiency. This is due to the fact that the absence of off-diagonal elements in the incoherent initial state (written in the eigenstate basis) creates a highly delocalized state

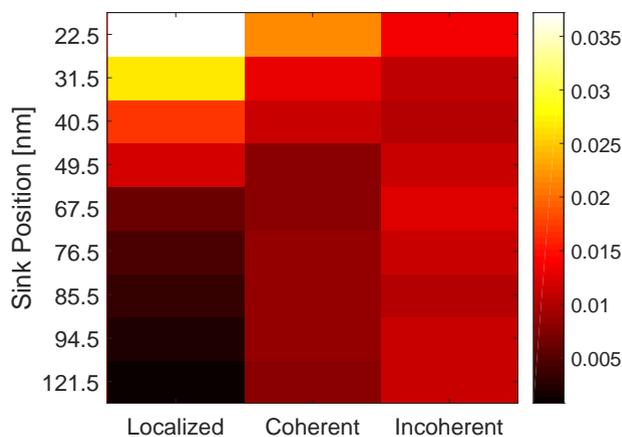


FIG. 2. Transport efficiency as a function of the separation between the sink and the central site of the molecular lattice. The first column shows the efficiency for the localized excitation, whereas the second and third columns show the efficiency for coherently and incoherently delocalized excitation, respectively. The sink's transfer rate, $\Gamma_{\text{sink}} = 0.5 \text{ fs}^{-1}$, is the optimum for all initial conditions, and the time evolution is set to 40 fs.

in the site basis [see Fig. 1(f)], which ultimately leads to an enhanced long-range transport efficiency. We have quantified the efficiency enhancement in the long-range regime (121.5 nm from the central network site) and found that incoherent illumination shows a 27% higher efficiency than a coherent initial excitation condition, whereas compared to the localized excitation the incoherent illumination shows a 93% enhanced efficiency.

Interestingly, by carefully analyzing the dephasing rate used in Eq. (4), $\gamma_i \approx 26 \text{ meV}$, one can find that the dynamics of excitons under these conditions is rather coherent. This is why even an initially localized excitation can reach a far-lying sink. However, in a hypothetical case of strong dephasing, an initially localized excitation would be likely to stay in its initial position due to the Zeno effect.⁵¹ This would lead to an extremely low transport efficiency for the localized excitation condition; thus implying that, even in a large-dephasing scenario, the incoherently delocalized excitation condition is the best option for achieving a higher long-range transport efficiency.

From the results presented above, we can clearly see that the most realistic initial condition, namely incoherently delocalized excitation, delivers the highest energy transport efficiency. It is important to remark that, in general, the sink (or reaction center) is not a localized site, but a complex that interacts weakly with the light-harvesting molecular aggregate. In this situation, energy transport takes place via the eigenstates of both complexes,³⁸ and the efficiency becomes maximum for all three types of excitation.¹⁹ Therefore, our results show that in the presence of a localized sink, the best long-range transport efficiency is found under incoherent illumination.

IV. CONCLUSION

In this work, we have analyzed the short- and long-range transport efficiency of a 2D monolayer J-aggregate under different illumination conditions. By making use of a simple model we have shown that while short-range transport efficiency is the highest in the localized excitation case, the more physically relevant long-range energy-transport regime is enhanced (by 27% and 93% when compared to the coherent and localized excitation, respectively) when exciting the molecular aggregate with incoherent light. Our results thus predict that J-aggregates will exhibit their best performance under incoherent illumination, and support the conventional wisdom that J-aggregates are excellent candidates for designing devices where efficient long-range incoherently-induced exciton transport is desired, such as in highly efficient organic solar cells.

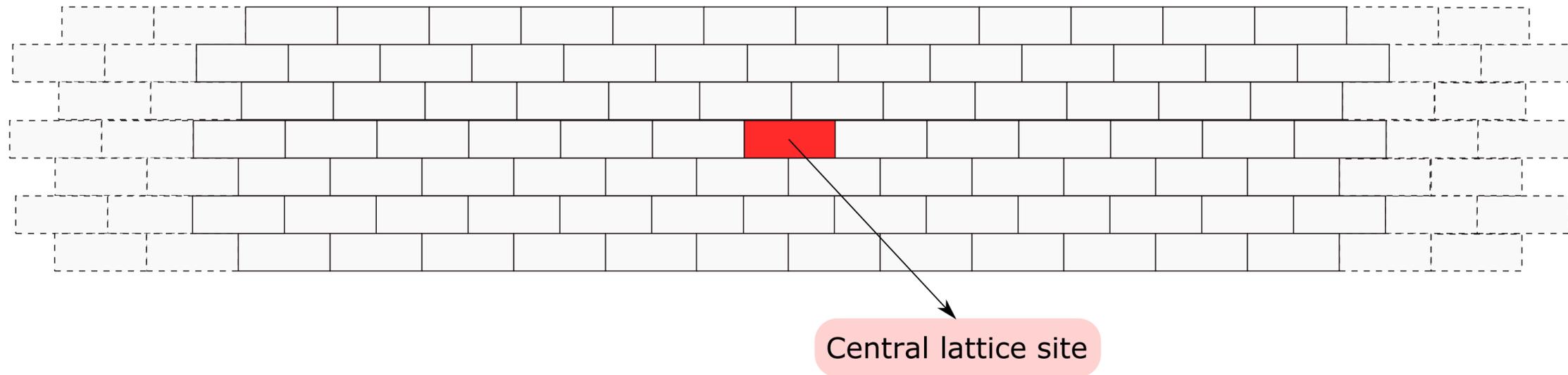
ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by CONACyT under the project CB-2016-01/284372.

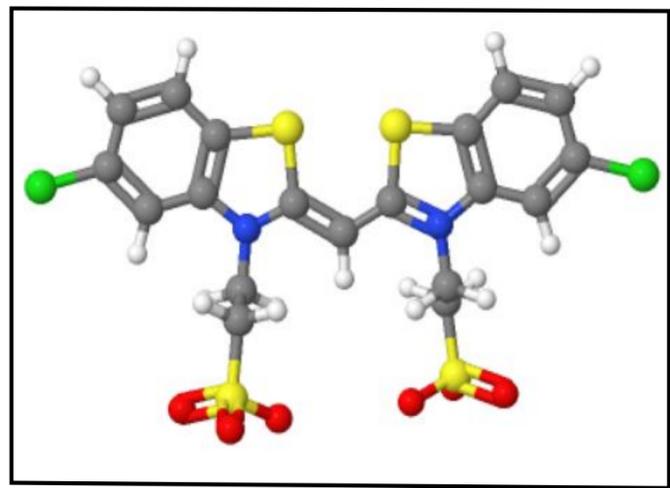
- ¹G. S. Engel, T. R. Calhoun, E. L. Read, T.-K. Ahn, T. Mančal, Y.-C. Chen, R. E. Blankenship, and G. R. Fleming, "Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems," *Nature* **446**, 782 (2007).
- ²G. Panitchayangkoon, D. Hayes, K. A. Fransted, J. R. Caram, E. Harel, J. Wen, R. E. Blankenship, and G. S. Engel, "Long-lived quantum coherence in photosynthetic complexes at physiological temperature," *Proc. Natl. Acad. Sci.* **107**, 12766 (2010).
- ³E. Collini, C. Y. Wong, K. E. Wilk, P. M. G. Curmi, P. Brumer, and G. D. Scholes, "Coherently wired light-harvesting in photosynthetic marine algae at ambient temperature," *Nature* **463**, 644 (2010).
- ⁴C. Y. Wong, R. M. Alvey, D. B. Turner, K. E. Wilk, D. A. Bryant, P. M. G. Curmi, R. J. Silbey, and G. D. Scholes, "Electronic coherence lineshapes reveal hidden excitonic correlations in photosynthetic light harvesting," *Nature Chem.* **4**, 396–404 (2012).
- ⁵A. Ishizaki and G. R. Fleming, "Unified treatment of quantum coherent and incoherent hopping dynamics in electronic energy transfer: reduced hierarchy equation approach," *J. Chem. Phys.* **130**, 234111 (2009).
- ⁶A. Ishizaki and G. R. Fleming, "Theoretical examination of quantum coherence in a photosynthetic system at physiological temperature," *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106**, 17255–17260 (2009).
- ⁷S. Hoyer, M. Sarovar, and K. B. Whaley, "Limits of quantum speedup in photosynthetic light harvesting," *New J. Phys.* **12**, 065041 (2010).
- ⁸F. Fassioli and A. Olaya-Castro, "Distribution of entanglement in light-harvesting complexes and their quantum efficiency," *New J. Phys.* **12**, 085006 (2010).
- ⁹J. Strümpfer, M. Şener, and K. Schulten, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 536 (2012).
- ¹⁰T. Fujita, J. C. Brookes, S. K. Saikin, and A. Aspuru-Guzik, "Memory-assisted exciton diffusion in the chlorosome light-harvesting antenna of green sulfur bacteria," *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 2357–2362 (2012).
- ¹¹R. de J. León-Montiel and J. P. Torres, "Highly efficient noise-assisted energy transport in classical oscillator systems," *Phys. Rev. Lett.* **110**, 218101 (2013).
- ¹²E. N. Zimanyi and R. J. Silbey, "Unified treatment of coherent and incoherent electronic energy transfer dynamics using classical electrodynamics," *J. Chem. Phys.* **133**, 144107 (2010).
- ¹³P. Brumer and M. Shapiro, "Molecular response in one photon absorption: Coherent pulsed laser vs. thermal incoherent source," *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109**, 19575 (2012).
- ¹⁴W. H. Miller, "Perspective: Quantum or classical coherence?" *J. Chem. Phys.* **136**, 210901 (2012).

- ¹⁵I. Kassal, J. Yuen-Zhou, and S. Rahimi-Keshari, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 362 (2013).
- ¹⁶A. C. Han, M. Shapiro, and P. Brumer, "Nature of quantum states created by one photon absorption: pulsed coherent vs pulsed incoherent light," *J. Phys. Chem. A* **117**, 8199 (2013).
- ¹⁷S. Axelrod and P. Brumer, "An efficient approach to the quantum dynamics and rates of processes induced by natural incoherent light," *J. Chem. Phys.* **149**, 114104 (2018).
- ¹⁸P. Brumer, "Shedding (incoherent) light on quantum effects in light-induced biological processes," *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 2946–2955 (2018).
- ¹⁹R. de J. León-Montiel, I. Kassal, and J. P. Torres, "Importance of excitation and trapping conditions in photosynthetic environment-assisted energy transport," *J. Phys. Chem. B* **118**, 10588 (2014).
- ²⁰F. Fassio, R. Dinshaw, P. C. Arpin, and G. D. Scholes, "Photosynthetic light harvesting: excitons and coherence," *J. R. Soc. Interface* **11**, 20130901 (2014).
- ²¹M. V. Martínez-Díaz, G. de la Torres, and T. Torres, "Lighting porphyrins and phthalocyanines for molecular photovoltaics," *Chem. Commun.* **46**, 7090 (2010).
- ²²G. Chen, H. Sasabe, W. Lu, X.-F. Wang, J. Kido, Z. Hong, and Y. Yang, "J-aggregation of a squaraine dye and its application in organic photovoltaic cells," *J. Mater. Chem. C* **1**, 6547 (2013).
- ²³E. E. Jelley, "Spectral absorption and fluorescence of dyes in the molecular state," *Nature (London)* **138**, 1009 (1936).
- ²⁴G. Scheibe, *Angew. Chem.* **49**, 563 (1936).
- ²⁵F. Würthner, T. E. Kaiser, and C. R. Saha-Möller, "J-aggregates: From serendipitous discovery to supra-molecular engineering of functional dye materials," *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 3376 (2011).
- ²⁶D. A. Higgins, P. J. Reid, and P. F. Barbara, "Structure and exciton dynamics in J-aggregates studied by polarization-dependent near-field scanning optical microscopy," *J. Phys. Chem.* **100**, 1174 (1996).
- ²⁷T. H. James, *The Theory of the Photographic Process* (Macmillan, New York, 1977).
- ²⁸K. Saito, "Quenching of excited j aggregates on metals by surface plasmon excitations," *J. Phys. Chem. B* **103**, 6579–6583 (1999).
- ²⁹K. Sayama, S. Tsukagoshi, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpou, Y. Abe, S. Suga, and H. Arakawa, "Photoelectrochemical properties of j aggregates of benzothiazole merocyanine dyes on a nanostructured tio2 film," *J. Phys. Chem. B* **106**, 1363–1371 (2002).
- ³⁰S. T. Smiley, M. Reers, C. Mottola-Hartshorn, M. Lin, A. Chen, T. W. Smith, G. D. S. Jr., and L. B. Chen, "Intracellular heterogeneity in mitochondrial membrane potentials revealed by a J-aggregate-forming lipophilic cation JC-1," *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **88**, 3671 (1991).
- ³¹B. J. Walker and V. Bulović and M. G. Bawendi, "Quantum dot/J-aggregate blended films for light harvesting and energy transfer," *Nano Lett.* **10**, 3995 (2010).
- ³²S. K. Saikin, A. Eisfeld, S. Valleau, and A. Aspuru-Guzik, "Photonics meets excitonics: natural and artificial molecular aggregates," *Nanophotonics* **2**, 21 (2013).
- ³³J. R. Caram, S. Doria, D. M. Eisele, F. S. Freyria, T. S. Sinclair, P. Rebenrost, S. Lloyd, and M. G. Bawendi, "Room-temperature micro-scale exciton migration in a stabilized emissive molecular aggregate," *Nano Lett.* **16**, 6808–6815 (2016).
- ³⁴S. Valleau, S. K. Saikin, M.-H. Yung, and A. Aspuru-Guzik, "Exciton transport in thin-film cyanine dye J-aggregates," *J. Chem. Phys.* **137**, 034109 (2012).
- ³⁵N. J. Hestand, R. Tempelaar, J. Knoester, T. L. C. Jansen, and F. C. Spano, "Exciton mobility control through sub-angstrom packing modifications in molecular crystals," *Phys. Rev. B* **91**, 195315 (2015).
- ³⁶S. K. Saikin, M. A. Shakhov, C. Kreisbeck, U. Peskin, Y. N. Proshin, and A. Aspuru-Guzik, "On the long-range exciton transport in molecular systems: the application to h-aggregated heterotriangulene chains," *J. Phys. Chem. C* **121**, 24994–25002 (2017).
- ³⁷N. J. Hestand and F. C. Spano, "Expanded theory of h- and j-molecular aggregates: The effects of vibronic coupling and intermolecular charge transfer," *Chem. Rev.* **118**, 7069–7163.
- ³⁸V. May and O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, 3rd ed. (Wiley-VCH, Weinheim, 2011).
- ³⁹X. Chen and R. J. Silbey, "Excitation energy transfer in a non-markovian dynamical disordered environment: Localization, narrowing, and transfer efficiency," *J. Phys. Chem. B* **115**, 5499–5509 (2011).
- ⁴⁰H. Haken and P. Reineker, "The coupled coherent and incoherent motion of excitons and its influence on the line shape of optical absorption," *Z. Physik* **249**, 253–268 (1972).
- ⁴¹H. Haken and G. Strobl, "An exactly solvable model for coherent and incoherent exciton motion," *Z. Phys. A: Hadrons Nucl.* **262**, 135–148 (1973).
- ⁴²D. M. Eisele, C. W. Cone, E. A. Bloemsa, S. M. Vlaming, C. G. F. van der Kwaak, R. J. Silbey, M. G. Bawendi, J. Knoester, J. P. Rabe, and D. A. V. Bout, "Utilizing redox-chemistry to elucidate the nature of exciton transitions in supramolecular dye nanotubes," *Nat. Chem.* **4**, 655 (2012).
- ⁴³J. M. Moix, M. Khasin, and J. Cao, "Coherent quantum transport in disordered systems: I. the influence of dephasing on the transport properties and absorption spectra on one-dimensional systems," *New J. Phys.* **15**, 085010 (2013).
- ⁴⁴C. Chuang, C. K. Lee, J. M. Moix, J. Knoester, and J. Cao, "Quantum diffusion on molecular tubes: universal scaling of the 1d to 2d transition," *Phys. Rev. Lett.* **116**, 196803 (2016).
- ⁴⁵A. G. Dijkstra, H.-G. Duan, J. Knoester, K. A. Nelson, and J. Cao, "How two-dimensional brick layer j-aggregates differ from linear ones: Excitonic properties and line broadening mechanisms," *J. Chem. Phys.* **144**, 134310 (2016).
- ⁴⁶B. Kriete, J. Lutttig, T. Kunsel, P. Maly, T. L. C. Jansen, J. Knoester, T. Brixner, and M. S. Pshenichnikov, "Interplay between structural hierarchy and exciton diffusion in artificial light harvesting," *Nat. Commun.* **10**, 4615 (2019).
- ⁴⁷H.-P. Breuer and F. Petruccione, *The Theory of Open Quantum Systems* (Oxford University Press, 2002).
- ⁴⁸K. Takayoshi, *J-Aggregates* (World Scientific, 2012).
- ⁴⁹A. Ishizaki and G. R. Fleming, "Theoretical examination of quantum coherence in a photosynthetic system at physiological temperature," *Proc. Nat. Acad. Sci.* **106**, 17255–17260 (2009).
- ⁵⁰T. Fujita, J. C. Brookes, S. K. Saikin, and A. Aspuru-Guzik, "Memory-assisted exciton diffusion in the chlorosome light-harvesting antenna of green sulfur bacteria," *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 2357–2361 (2012).
- ⁵¹P. Rebenrost, M. Mohseni, I. Kassal, S. Lloyd, and A. Aspuru-Guzik, "Environment-assisted quantum transport," *New J. Phys.* **11** (2008).
- ⁵²M. B. Plenio and S. F. Huelga, "Dephasing-assisted transport: quantum networks and biomolecules," *New J. Phys.* **10**, 113019 (2008).
- ⁵³A. W. Chin, A. Datta, F. Caruso, S. F. Huelga, and M. B. Plenio, "Noise-assisted energy transfer in quantum networks and light-harvesting complexes," *New J. Phys.* **12**, 065002 (2010).
- ⁵⁴I. Kassal and A. A. Guzik, "Environment-assisted quantum transport in ordered systems," *New J. Phys.* **14**, 053041 (2012).
- ⁵⁵F. Caruso, A. W. Chin, A. Datta, S. F. Huelga, and M. B. Plenio, "Highly efficient energy excitation transfer in light-harvesting complexes: The fundamental role of noise-assisted transport," *J. Chem. Phys.* **131**, 105106 (2009).
- ⁵⁶A. Chenu, P. Maly, and T. Mancal, "Dynamic coherence in excitonic molecular complexes under various excitation conditions," *Chem. Phys.* **439**, 100–110 (2014).
- ⁵⁷T. V. Tscherbul and P. Brumer, "Long-lived quasistationary coherences in a V-type system driven by incoherent light," *Phys. Rev. Lett.* **113**, 113601 (2014).
- ⁵⁸T. V. Tscherbul and P. Brumer, "Non-equilibrium stationary coherences in photosynthetic energy transfer under weak-field incoherent illumination," *J. Chem. Phys.* **148**, 123114 (2018).
- ⁵⁹S. Jesenko and M. Žnidarič, "Excitation energy transfer efficiency: Equivalence of transient and stationary setting and the absence of non-markovian effects," *J. Chem. Phys.* **138**, 174101 (2013).
- ⁶⁰X.-P. Jiang and P. Brumer, "Creation and Dynamics of Molecular States Prepared with Coherent vs Partially Coherent Pulsed Light," *J. Chem. Phys.* **94**, 5833–5843 (1991).
- ⁶¹T. Mañcal and L. Valkunas, "Exciton Dynamics in Photosynthetic Complexes: Excitation by Coherent and Incoherent Light," *New J. Phys.* **12**, 065044 (2010).
- ⁶²R. de J. León-Montiel, A. Valles, H. M. Moya-Cessa, and J. P. Torres, "Coherent delocalization: views of entanglement in different scenarios," *Laser Phys. Lett.* **12**, 085204 (2015).
- ⁶³V. Czikkely, H. D. Forsterling, and H. Kuhn, "Extended dipole model for aggregates of dye molecules," *Chem. Phys. Lett.* **6**, 207 (1970).

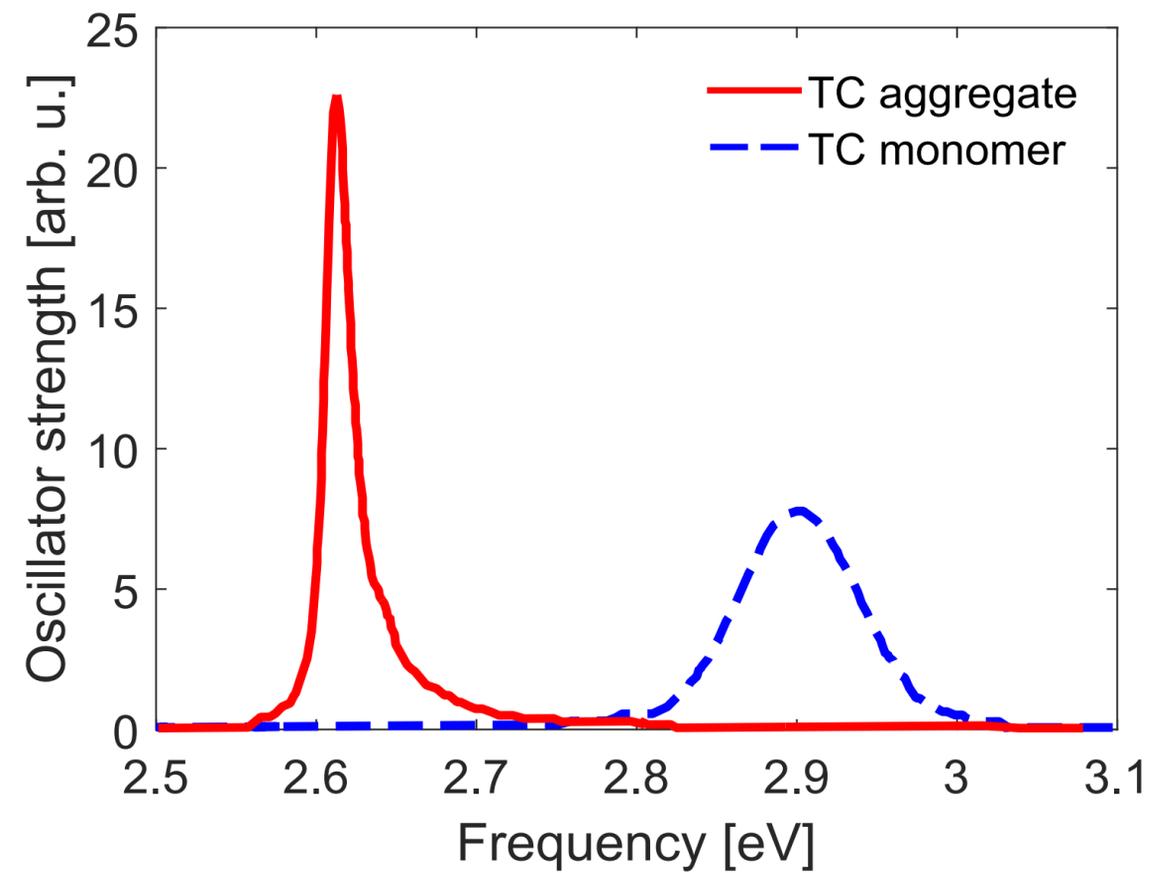
(a)



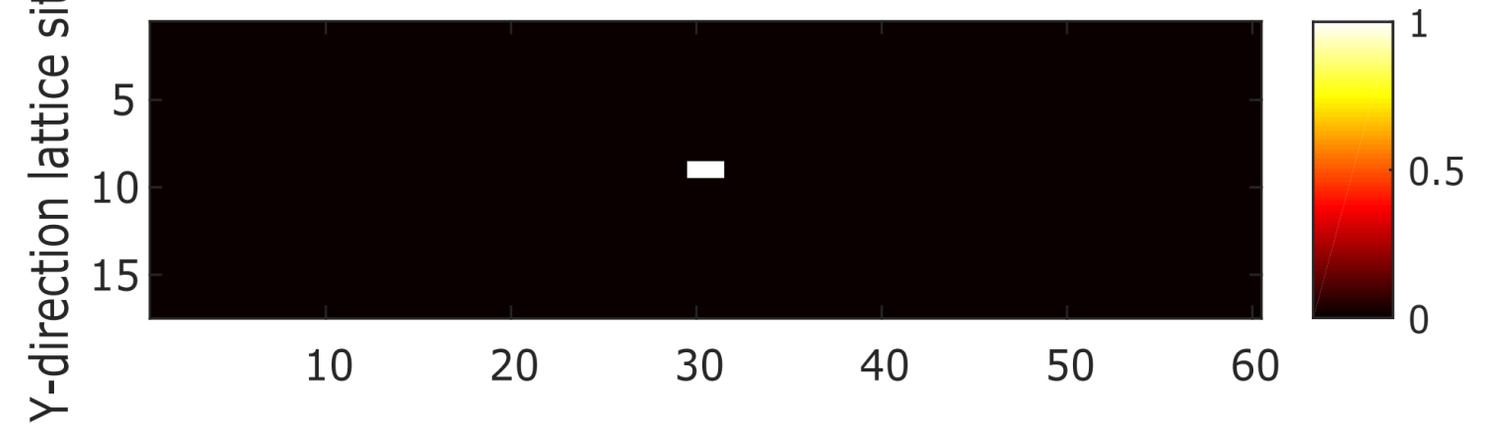
(b)



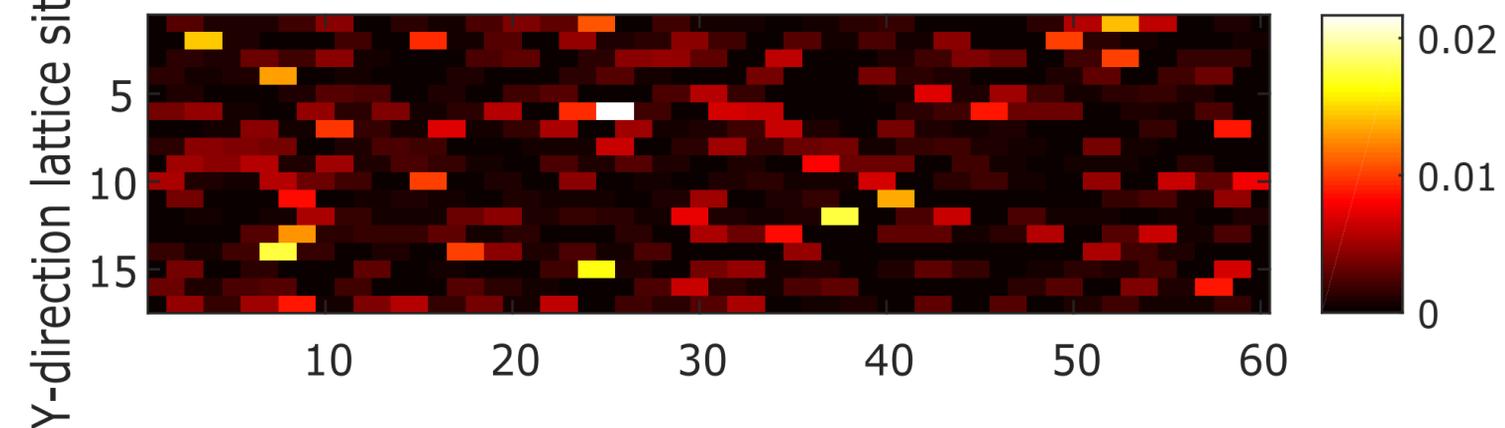
(c)



(d)



(e)



(f)

