

# Dvigubų sužadinių spektrinių linijų formos dvimatėje elektroninėje spektroskopijoje

## Spectral line shapes of double excitations in two-dimensional electronic spectroscopy

Olga Rancova<sup>1</sup>, Darius Abramavičius<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Saulėtekio al. 9, 10222 Vilnius  
olga.rancova@ff.vu.lt

Šiuolaikinė netiesinė spektroskopija leidžia tirti skirtingų trukmių koherentinę ir nekoherentinę sužadimo evoliuciją molekulinuose agregatuose. Dvimatėje elektroninėje spektroskopijoje (2DES) sistemos žadinimai ir zondavimai kontroliuojamos fazių konfigūracijos trumpais lazerio impulsais įgalina sekti nepusiausvyrą dinamišką, atsispindinčią sudėtinguose spektrinių smailių formų ir intensyvumų pokyčiuose, pradedant femtosekundėmis ir tęsiant iki nanosekundžių [1]. Fotosintetiniuose pigmentų ir baltymų kompleksuose 2DES stebėti spektrinių smailių mušimai atkreipė ypatingą dėmesį į kompleksus sudarančių molekulių branduolių dinamiką ir jos sąveiką su elektroniniais sužadimais [2].

Teorinėje spektroskopijoje sistemos optinių sužadinių sąveiką su virpesiniais laisvės laipsniais įprasta aprašyti spektrinio tankio funkcija. Ypač žemoje temperatūroje (iki 10K), kai virpesiniai laisvės laipsniai aktyvuojami tik kartu su optiniais sužadimais, spektrinį tankį galima tiesiogiai matyti spektrinių linijų formose gautoje aukštos raiškos selektyvinės spektroskopijos metodais, pvz., spektrinių skylių deginimo (HB) eksperimentuose [3]. Tiek 2DES, tiek HB matuojamas signalas atsiranda dėl sistemos netiesinio trečios eilės atsako į optinius sužadimus, o jų rezultatus galima susieti tarpusavyje [4].

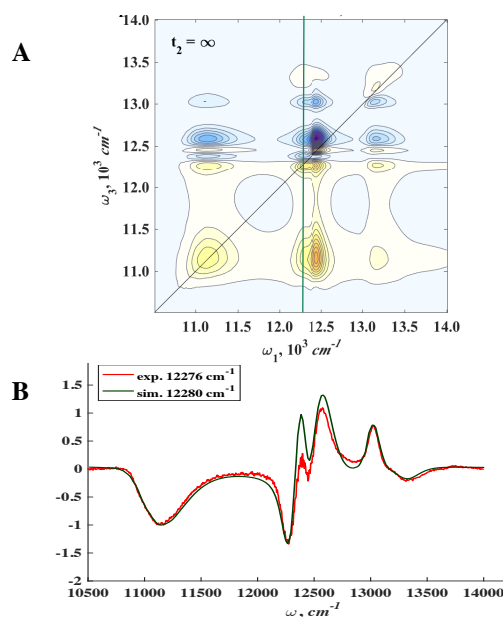
Trečios eilės atsaką sukelia viengubi ir dvigubi sistemos sužadiniai. Modeliuojant, dvigubus sužadimus įprasta aprašyti viengubų sužadinių parametrų kombinacijomis. Šiame darbe parodoma, kad tam tikrais atvejais toks aprašymas yra nepakankamas. Viena iš tokių sistemų - tai fotosintetinis bakterinis reakcinis centras (bRC). Jame po bakteriochlorofilų specialios poros sužadimo įvyksta krūvio atskirimas ir pernaša, kurios metu molekuliniam komplekse susidaro atskirtų krūvių (CT) būsenos. Nors šios CT būsenos yra tamsinės, jos pasižymi dideliais statiniais dipoliniais momentais, kurie ženkliai įtakoja bRC dvigubų sužadinių charakteristikas.

Šiame darbe parodoma, kaip dvigubuose sužadimuose su CT būsenomis pakinta spektrinių linijų padėtys ir formos. Šiam efektui įskaityti molekulinio komplekso teorinis aprašymas praplėčiamas į Frenkelio eksitonų hamiltonianą įtraukiant sistemos ir aplinkos sąveikos narį su pataisa dvigubiems sužadimams:

$$\hat{H}_{SB} = \sum_{\alpha} (\sum_m d_{\alpha,m} \hat{B}_m^{\dagger} \hat{B}_m + \frac{1}{2} \sum_{mn} \Delta_{\alpha,mn} \hat{B}_m^{\dagger} \hat{B}_n^{\dagger} \hat{B}_m \hat{B}_n) (\hat{b}_{\alpha}^{\dagger} + \hat{b}_{\alpha}), \quad (1)$$

čia  $\hat{B}_m^{\dagger}$  ir  $\hat{B}_m$  yra sužadimo mazge  $m$ , o  $\hat{b}_{\alpha}^{\dagger}$  ir  $\hat{b}_{\alpha}$  aplinkos harmoninių virpesių sukūrimo ir sunaikinimo operatoriai,  $d_{\alpha,m}$  yra sąveikos tarp elektroninių sužadinių

ir aplinkos virpesių parametras, o  $\Delta_{\alpha,mn}$  yra šios sąveikos pataisa dvigubiems sužadimams. Dėl pastarosios pataisos sužadintos sistemos relaksaciją ir spektrinių linijų formas aprašančiose funkcijose atsiranda viengubų ir dvigubų sužadinių fliktuacijų koreliacijų nariai. Dvigubų sužadinių fliktuacijų koreliacijos keičia 2DES sužadintos būsenos sugerties linijų formas, kas atitinka HB skirtuminio spektro sugerties su įjungtu žadinančiu lazeriu komponentę. Tokiu būdu suskaičiuoto bRC komplekso 2DES spektro linijų formos palygintos su eksperimentiniais HB spektrais (1 pav.). Geras sutapimas tarp suskaičiuoto 2DES spektro vertikalaus pjūvio ir eksperimentinio HB spektro gautas derinant dvigubų sužadinių su CT būsenomis fliktuacijų koreliacijų parametrus.



1 pav. A: Suskaičiuotas bRC pilnas 2DES spektras  $T=5K$ . Žalia linija žymi vertikalus spektro pjūvį ties žadinimo dažniu  $\omega_1$ . B: Spektro A pjūvis (žalias) palygintas su eksperimentiniu HB spektru (raudonas).

*Reikšminiai žodžiai: sistemos ir termostato sąveika, trečios eilės atsako funkcija*

### Literatūra

- [1] D. Abramavičius, B. Palmieri, D. V. Voronine, F. Šanda, S. Mukamel, Chem. Rev. **109**, 2350 (2009).
- [2] D. Abramavičius, L. Valkunas, Photosynth. Res. **127**, 33 (2016).
- [3] R. Jankowiak, M. Reppert, V. Zazubovich, J. Pieper, T. Reinot, Chem. Rev. **111**, 4546 (2011).
- [4] O. Rancova, R. Jankowiak, D. Abramavičius, J. Chem. Phys. **142**, 212428 (2015).