

Erdvėje ir laike koncentruotos šviesos sąveikos su medžiaga: I. fotocheminių reakcijų tyrimai ir valdymas

Matter in spatio-temporally compressed light: I. Interrogation and control of photochemical reactions

Roaldas Gadonas, Mangirdas Malinauskas, Mikas Vengris
Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Saulėtekio al. 10, LT-10223 Vilnius
mikas.vengris@ff.vu.lt

Pranešimų cikle pristatomi šviesos ir medžiagos sąveikų, vykstančių šviesą koncentruojant erdvėje (t.y. fokusuojant) ir laike (t.y. naudojami itin trumpi šviesos žybsniai), tyrimai. Erdvėlaikinį šviesos koncentruotumą aprašantis dydis yra fotonų koncentracija, t.y. fotonų skaičius, tenkantis šviesos žybsnio užimamos erdvės tūrio vienetui. Teikiamo darbų ciklo apimamas šviesos koncentracijas apibendrina 1 pav. Pasiiekus 10^{17} fot./ cm^3 šviesos koncentracijas, medžiagoje galima stebėti sužadintas būsenas, padidinus fotonų skaičių iki 10^{18} fot./ cm^3 – fotoreakcijas galima ne tik pasyviai stebėti, bet ir aktyviai valdyti, 10^{19} fot./ cm^3 jau sukelia negrįžtamus pokyčius medžiagoje, o ties 10^{20} fot./ cm^3 šis poveikis jau tampa destruktivus – medžiaga išgarinama. Pranešimų cikle pristatomi tyrimai apima visas šias šviesos ir medžiagos sąveikas.

Sąveikos rūšis	Sužadinimas	Valdomos fotoreakcijos	Negrįžtamas poveikis medžiagai	Medžiagos ardymas
Fotonų koncentracija, cm^{-3}	10^{17}	10^{18}	10^{19}	10^{20}

1 pav. Šviesos koncentracijos ir jas atitinkančios šviesos-medžiagos sąveikos

Esant sąlyginai nedidelėms fotonų koncentracijoms, pirmiausia pasiekiamos sąlygos medžiagai sužadinti – elektroninėse sužadintose būsenose esančių dalelių skaičius pasiekia ribą, kai šias būsenas jau galima stebėti, tirti jų dinamiką, priklausomybes nuo aplinkos ir t.t. Ultratrumpųjų šviesos impulsų privalumas yra tas, jog jie leidžia tirti elektroninio sužadavimo sukeltus vyksmus, pasiekiant pikosekundžių ir net femtosekundžių laikinę skyrą.

Tokia skyra būtina todėl, kad aibė biologijoje ir fizikinėje chemijoje svarbių molekulių funkcijų kurias sukelia šviesa (rega, fotosintezė, fototropizmas, fototaksis, fotoizomerizacija, fotoindukuota krūvio pernaša ir kt.), panaudoja sugertų fotonų energiją itin sparčiai. Kad reakcijos būtų našios, energijos panaudojimo sparta turi konkuruoti su sužadintų būsenų savaiminio gesimo sparta (paprastai kelios nanosekundės). Todėl molekulių fotoreakcijos itin sparčios – jų būdingos trukmės dažnai tesiekia vos pikosekundę. Galimybės tokias reakcijas tirti atsiveria tik naudojant dešimčių ar šimtų femtosekundžių trukmės impulsus, kurie tapo plačiau prieinami paskutiniame praėjo amžiaus dešimtmetyje.

Autoriai išplėtojo ir sėkmingai pritaikė plataus spektro femtosekundinės žadinimo-zondavimo bei

kinetinės fluorimetrijos metodus eksperimentiškai tirdami energijos pernašą ir gaudyklių formavimąsi fotosintetiniuose pigmentų-baltymų kompleksuose, tamsiųjų karotenoidų būsenų dinamiką ir vaidmenį dirbtinės fotosintezės kompleksuose, rekombinacijos mechanizmus III-V grupės puslaidininkuose bei tirdami procesus, vykstančius tiek biologinėse, tiek žmogaus susintetintose fotoaktyviose molekulėse [1,2].

Viena iš svarbiausių problemų, kylančių analizuojant ultrasparčiosios elektroninės spektroskopijos eksperimentų duomenis, yra ta, jog fotoreakcijose matomų tarpinių būsenų spektrai persikloja tarpusavyje ar net kompensuoja vieni kitus. Kartais kai kurių trumpai gyvuojančių būsenų koncentracijos susidaro tokios mažos, kad jų aptikti eksperimentiniais metodais nepavyksta. Vienas iš sėkmingiausių eksperimentinių šios problemos sprendimų – standartinio žadinimo-zondavimo eksperimento (vienas lazerio impulsas sužadina bandinį, o kitas registruoja sugerties pokytį), papildymas dar vienu lazerio impulsu. Šio papildomo impulso patekimo į bandinį laiką bei bangos ilgį galima parinkti taip, kad jis selektyviai sąveikautų su tarpiniais reakcijos produktais, leisdamas atskirti jų spektrinius požymius. Taip valdant ultrasparčias fotochemines reakcijas autoriams pavyko išnarplioti sudėtingus šakotų fotoreakcijų kelius geltonojo fotoaktyviojo baltymo ir jo chromoforo fotocikluose, išsiaiškinti detalią žaliojo fluorescuojančio baltymo (GFP) chromoforo izomerizacijos dinamiką, išmatuoti fundamentalios biologinės reakcijos – protono pernašos spartą pagrindinėje būsenoje GFP, bei sėkmingai tirti optiškai nematomas karotenoidų būsenas tiek atskirose molekulėse, tiek fotosintetiniuose pigmentų-baltymų kompleksuose [3]. Šis ultrasparčiosios spektroskopijos patobulinimas davė puikių rezultatų ir tiriant sudėtingus fotoaktyvių molekulių izomerizacijos procesus.

Reikšminiai žodžiai: ultrasparčioji spektroskopija, fotoreakcijų dinamika

Literatūra

- [1] Berera, R.; Herrero, C.; van Stokkum, L. H. M.; Vengris, M.; Kodis, G.; Palacios, R. E.; van Amerongen, H.; van Grondelle, R.; Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Kennis, J. T. M. *PNAS* 2006, **103**, 5343.
- [2] Vengris, M.; Larsen, D. S.; Valkunas, L.; Kodis, G.; Herrero, C.; Gust, D.; Moore, T.; Moore, A.; van Grondelle, R. *J. Phys. Chem. B* 2013, **117**, 11372.
- [3] Vengris, M.; Larsen, D. S.; Papagiannakis, E.; Kennis, J. T. M.; van Grondelle, R. In *Analysis and Control of Ultrafast Photoinduced Reactions*; (Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2007; p 750).