

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

VLADISLAVA VOICIUK

**MOLEKULIŲ FOTOFIZIKINIŲ VIRSMŲ
TYRIMAS ULTRASPARČIOSIOS
DAUGIAIMPULSĖS SPEKTROSKOPIJOS
METODAIS**

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, fizika (02P)

Vilnius, 2015

Disertacija rengta 2011–2015 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas – doc. dr. Mikas Vengris (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Disertacija ginama Vilniaus universiteto Fizikos mokslo krypties taryboje

Pirmininkas – prof. dr. Roaldas Gadonas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Nariai:

doc. dr. Saulius Bagdonas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);
habil. dr. Narimantas Čėnas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);
prof. habil. dr. Vidmantas Gulbinas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);
dr. Donatas Zigmantas (Lundo universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Disertacija bus ginama viešame Fizikos mokslo krypties tarybos posėdyje 2016 m. sausio mėn. 8 d. 15 val. Vilniaus universiteto Lazerinių tyrimų centre, 306 auditorijoje. Adresas: Saulėtekio al. 10, LT-10223, Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2015 m. lapkričio mėn. 30 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto, Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND
TECHNOLOGY

VLADISLAVA VOICIUK

**PHOTOPHYSICAL TRANSFORMATIONS
IN MOLECULES STUDIED BY
ULTRAFAST MULTI-PULSE
SPECTROSCOPY**

Summary of doctoral dissertation
Physical sciences, physics (02P)

Vilnius, 2015

The research was performed in 2011–2015 at Vilnius University.

Scientific supervisor – dr. Mikas Vengris (Vilnius University, physical sciences, physics - 02P).

Doctoral committee

Chairman – prof. Roaldas Gadonas (Vilnius University, physical sciences, physics - 02P).

Members:

doc. dr. Saulius Bagdonas (Vilnius University, physical sciences, physics - 02P);

habil. dr. Narimantas Čėnas (Vilnius University, physical sciences, chemistry-03P);

prof. habil. dr. Vidmantas Gulbinas (Vilnius University, physical sciences, physics - 02P);

dr. Donatas Zigmantas (Lund University, physical sciences, physics – 02P).

The dissertation will be defended under open consideration in the Council of physics on the 8th of January, 2016, 3 p. m. at the Vilnius University Laser Research Center, room 306. Address: Sauletekio ave. 10, LT–10223, Vilnius, Lithuania.

Summary of the dissertation was distributed on 30th of November, 2015.

The dissertation is available at the Vilnius University Library and at the Center for Physical Sciences and Technology Library and online at www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

Turinys

Santrumpų sąrašas	7
Įvadas	8
1 Šviesos sukeltų procesų įvairovė: tyrimo objektų apžvalga	14
1.1 Fotochrominiai oksazinais	14
1.2 Peridininio chlorofilo- <i>a</i> baltymas	16
1.3 Polimetininiai dažai	17
2 Žadinimo-zondavimo spektroskopija	19
2.1 Žadinimo-zondavimo principas	19
2.2 Skirtuminės sugerties spektras	19
2.3 Globalioji analizė	20
2.4 Daugiaimpulsiai kinetinės sugerties spektroskopijos variantai	20
2.5 Eksperimento schemas	21
3 Kokybiškai naujas fotochrominių oksazinių fotodinamikos aiškinimas	22
3.1 Fotoinicijuotų ir chemiškai atidarytų formų panašumas	22
3.2 Tripletinės būsenos tyrimas	23
3.3 Žiedo atsidarymas acetonitrile ir alkoholyje	24
4 Pagrindinio energijos donoro peridininio chlorofilo- <i>a</i> baltymo komplekse tyrimas	26
4.1 Žadinimo-emisijos skatinimo-zondavimo rezultatai	26
4.2 PCP fotodinamikos schema	27
5 Simetrinių polimetininių dažų fotoizomerizacijos tyrimas triimpulse spektroskopija	29

5.1	Žadinimo-emisijos skatinimo-zondavimo eksperimentai.....	29
5.2	Fotoizomerizacijos schema.....	32
	Pagrindiniai rezultatai ir išvados	35
	Literatūra	36
	Summary.....	42
	Curriculum vitae.....	43

Santrumpų sąrašas

Chl- <i>a</i>	Chlorofilas- <i>a</i>
FI	Fotoizomeras
GA	Globalioji analizė
IB	Nemodifikuotas indolo[2,1- <i>b</i>][1,3]benzoksazinas
ICT	Vidumolekulinė krūvio pernaša (angl. <i>intramolecular charge transfer</i>)
IS	Indukuotoji sugertis
PBI	Pagrindinės būsenos išblyškimas
PBTJ	Pagrindinės būsenos tarpinis junginys
PCP	Peridinino chlorofilo- <i>a</i> baltymas
PDP	Žadinimas-emisijos skatinimas-zondavimas
PP	Žadinimas-zondavimas
PrPP	Žadinimas-peržadinimas-zondavimas
SADS	Komponentinis skirtuminis spektras
SE	Stimuluotoji emisija
SEP	Sužadavimo energijos pernaša

Įvadas

Gamtos mokslai tiria ir siekia paaiškinti visą gamtoje vykstančių reiškinių įvairovę. Nesuklystume teigdami, kad bet kuris iš daugybės gamtos mokslų nagrinėja reiškinių savybes ir pokyčius laike. Šiai disertacijai pokyčio laike samprata yra ypač svarbi, nes darbe yra tiriamos šviesos sukeltos reakcijos keliose junginių grupėse. Cheminius ir fizikinius šviesos sukeltus reiškinius tyrinėja fotochemija, susiformavusi XIX a. pradžioje kaip atskira chemijos mokslo šaka. Pirmasis fotochemijos dėsnis, suformuluotas 1817 m. Teodoro Grotuso (*Theodor von Grotthuss*), teigia, jog tam, kad įvyktų fotocheminė reakcija, turi įvykti fotono sugertis.

Taigi pirmasis bet kurios fotoreakcijos etapas yra fotono sugertis, perkelianti molekulę į sužadintąją būseną. Tolesnė sužadintosios būsenos evoliucija gali vykti įvairiais būdais, o atskiri vyksmai dažnai yra ypač greitai. Pavyzdžiui, tam tikri fotosintezės ir regos procesų etapai vyksta subpikosekundinėje laiko skalėje. Savaimė suprantama, kad tokių greitų procesų tyrimui yra reikalingi eksperimentiniai metodai su subpikosekundine laiko skyra. Tam yra naudojami ypač trumpi lazerio impulsai. Ultrasparčioji lazerinė spektroskopija, kitaip dar vadinama žadinimo-zondavimo (angl. *pump-probe*, PP) spektroskopija, yra plačiai taikomas metodas ultraspartiems procesams tirti įvairiausiose sistemose – tiek fotoaktyviems baltymams, tiek puslaidininkiams. Žadinimo-zondavimo spektroskopijos eksperimentui reikia dviejų lazerio impulsų: pirmasis (*pump*) sužadina molekulę, o antrasis (*probe*) matuoja sugerties pokyčius. Daugiainpulsė ultrasparčioji spektroskopija yra kiek sudėtingesnė žadinimo-zondavimo metodo atmaina, kurioje yra naudojamas papildomas lazerio impulsas, tiesiogiai sąveikaujantis su sužadinta būsena.

Žadinimo-zondavimo eksperimento metu yra sukuriama duomenų masyvas, kuriame skirtuminė sugertis yra pateikiama kaip laiko ir bangos ilgio funkcija. Tokio duomenų masyvo analizė leidžia interpretuoti sužadintosios būsenos evoliuciją ir aprašyti stebimą fotoreakciją modeliu.

Šios disertacijos tikslas – fotoreakcijų tyrimas laiko skyros spektroskopija. Darbe buvo tiriami junginiai, priklausantys trims skirtingoms klasėms. Todėl buvo suformuluoti trys **pagrindiniai uždaviniai**:

1. Ypač greitų molekulinų jungiklių šeimai priklausančių fotochrominių oksazinių fotodinamikos charakterizavimas.

2. Peridininio chlorofilo-*a* baltymo (angl. *peridinin-chlorophyll-a protein*, PCP) vidumolekulinės krūvio pernašos (angl. *intramolecular charge transfer*, ICT) būsenos tyrimas.
3. Dviejų simetrinių polimetininių dažų fotoizomerizacijos tyrimas.

Mokslinis darbo naujumas

1. Parodyta, kad greitųjų fotochrominių oksazinių skirtuminė sugertis acetonitrile yra priskiriama tripletinei būsenai, o ne molekulinės izomerui su trūkusia C–O jungtimi, kaip buvo manyta iki šiol. Todėl iš esmės pakeista ligšiolinė šių junginių fotodinamikos interpretacija, teigianti šviesos sukeltą žiedo atsidarymą.
2. Pirmą kartą buvo tiriama greitųjų fotochrominių oksazinių laikinė sugertis alkoholių tirpaluose. Nustatyta, kad alkoholiuose šviesos sukeltas žiedo atsidarymas vyksta, nors ir neefektyviai. Be to, atviro žiedo izomeras grįžta į pagrindinę būseną per kelis šimtus nanosekundžių.
3. Pirmą kartą parodyta, kad stipriai susietos PCP komplekse S_1 ir ICT būsenos gali būti atskirtos eksperimentiškai. ICT būsenos stimuliuotos emisijos juostos artimojoje IR srityje nuskurdinimo eksperimentas atskleidė, kad tarp S_1 ir ICT būsenų egzistuoja pusiausvyra. Be to, S_1 būseną atlieka pagrindinio energijos donoro Chl-*a* vaidmenį.
4. Polimetininių dažų fotoizomerizacija pirmą kartą buvo tiriama žadinimo-emisijos skatinimo-zondavimo metodu. Parodyta, kad sužadintosios būsenos potenciniame paviršiuje yra šviečiančioji ir tamsioji būsenos, kurios gali būti atskirtos eksperimentiškai.

Ginamieji teiginiai

1. Acetonitrile nevyksta šviesos sukeltas greitųjų fotochrominių oksazinių žiedo atsidarymas. Stebima indukuotoji sugertis yra priskiriama tripletinei būsenai.
2. Fotochrominių oksazinių šviesos sukeltas žiedo atsidarymas vyksta alkoholiniuose tirpaluose, tačiau neefektyviai.
3. PCP komplekse esančio peridininio ICT ir S_1 – tai atskiros būsenos, kurios yra dinaminėje pusiausvyroje.

4. Pagrindinis energijos pernašos į Chl-*a* kanalas PCP yra peridininio ICT būseną, o S₁ būseną relaksuoja pernešdama savo sužadimą į ICT.
5. Simetrinių polimetininių dažų potenciniuose paviršiuose išskirtos šviečiančioji ir tamsioji būsenos. Fotoizomeras formuojamas per emisijos neturinčią būseną, o fluorescencija grąžina sužadintą molekulę į pagrindinę *all-trans* konformacijos būseną.

Darbo aprobacija

Mokslinės publikacijos disertacijos tema

[A1] V. Voiciuk, K. Redeckas, V. Martynaitis, R. Steponavičiūtė, A. Šačkus and M. Vengris, Improving the photochromic properties of indolo[2,1-b][1,3]benzoxazines with phenylic substituents, J. Photochem. Photobiol., A **278**, 60–68 (2014).

[A2] V. Voiciuk, K. Redeckas, N.A. Derevyanko, A.V. Kulinich, M. Barkauskas, M. Vengris, V. Sirutkaitis and A.A. Ishchenko, Study of photophysical properties of a series of polymethine dyes by femtosecond laser photolysis, Dyes Pigm. **109**, 120–126 (2014).

[A3] K. Redeckas, V. Voiciuk, R. Steponavičiūtė, V. Martynaitis, A. Šačkus and M. Vengris, Ultrafast spectral dynamics of structurally modified photochromic indolo[2,1-b][1,3]benzoxazines, J. Photochem. Photobiol. A **285**, 7–15 (2014).

[A4] K. Redeckas, V. Voiciuk, R. Steponaviciute, V. Martynaitis, A. Sackus and M. Vengris, Optically controlled molecular switching of an indolobenzoxazine-type photochromic compound, The journal of physical chemistry A **118**, 5642–5651 (2014).

[A5] V. Voiciuk, K. Redeckas, V. Martynaitis, R. Steponaviciute, A. Sackus and M. Vengris, Redefining the established understanding of excitation dynamics of photochromic oxazines, Phys. Chem. Chem. Phys. (2015).

Kitos mokslinės publikacijos

[A6] A. Matijoška, T. Charkova, Z. Kuodis, **V. Voiciuk** and O. Eicher-Lorka, Synthesis and properties of new biotin compounds containing hexyltriethylene glycol chain, *Central European Journal of Chemistry* **10**, 113–120 (2012).

[A7] **V. Voiciuk**, G. Valincius, R. Budvytytė, A. Matijoška, I. Matulaitienė and G. Niaura, Surface-enhanced Raman spectroscopy for detection of toxic amyloid β oligomers adsorbed on self-assembled monolayers, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **95**, 526–532 (2012).

[A8] R. Budvytyte, G. Valincius, G. Niaura, **V. Voiciuk**, M. Mickevicius, H. Chapman, H.-Z. Goh, P. Shekhar, F. Heinrich, S. Shenoy, M. Lösche and D.J. Vanderah, Structure and Properties of Tethered Bilayer Lipid Membranes with Unsaturated Anchor Molecules, *Langmuir* **29**, 8645–8656 (2013).

[A9] M. Dagilienė, V. Martynaitis, M. Vengris, K. Redeckas, **V. Voiciuk**, W. Holzer and A. Šačkus, Synthesis of 1',3,3',4-tetrahydrospiro[chromene-2,2'-indoles] as a new class of ultrafast light-driven molecular switch, *Tetrahedron* **69**, 9309–9315 (2013).

[A10] G. Ragaite, V. Martynaitis, K. Redeckas, **V. Voiciuk**, M. Vengris and A. Sackus, Synthesis, crystal structures, and laser flash photolysis of 3-nitro-7a,15-methanonaphtho 1',2':6,7 1,3 oxazepino 3,2-a indole derivatives, *Arkivoc*, 271–290 (2014).

[A11] G. Ragaite, V. Martynaitis, V. Krisciuniene, N. Kleiziene, K. Redeckas, **V. Voiciuk**, M. Vengris and A. Sackus, Fast and stable light-driven molecular switch based on a 5a,13-methanoindolo 2,1-b 1,3 benzoxazepine ring system, *Dyes Pigm.* **113**, 546–553 (2015).

Pranešimai konferencijose

[C1] **V. Voiciuk**, K. Redeckas, V. Martynaitis, R. Steponavičiūtė, A. Šačkus and M. Vengris, Struktūriškai modifikuotų indolo-benzoksazino junginių fotochrominių savybių tyrimas laiko skyros spektroskopija, 40th Lithuanian National Physicists Conference, Vilnius, Lithuania (2013).

[C2] **V. Voiciuk**, K. Redeckas, D. Zigmantas and M. Vengris, Elaborating the excited state dynamics of the peridinin-chlorophyll-*a* protein, 11th Nordic Femtochemistry Conference, Vilnius, Lithuania (2014).

[C3] **V. Voiciuk**, K. Redeckas, V. Martynaitis, R. Steponavičiūtė, A. Šačkus and M. Vengris, Redefining the established understanding of excitation dynamics of photochromic oxazines, Naujametė Fizikos Konferencija LTφ 2015, Vilnius, Lithuania (2015).

[C4] **V. Voiciuk**, K. Redeckas, V. Martynaitis, R. Steponavičiūtė, A. Šačkus and M. Vengris, New insights into excitation dynamics of photochromic oxazines, Northern Optics and Photonics, Lappeenranta, Finland (2015).

[C5] **V. Voiciuk**, K. Redeckas, V. Martynaitis, R. Steponavičiūtė, A. Šačkus and M. Vengris, Kokybiškai naujas fotochrominių indolo-benzoksazino junginių fotodinamikos aiškinimas, 41th Lithuanian National Physicists Conference, Vilnius, Lithuania (2015).

Bendra autorių indėlis

Visi šiame darbe aprašyti eksperimentai buvo atlikti 2011–2015 metais Vilniaus universitete, Kvantinės elektronikos katedroje. Reikėtų išskirti prie šio darbo prisidėjusių bendra autorių indėlių:

- Dr. **Mikas Vengris** vadovavo visam doktorantūros studijų procesui: padėjo suformuluoti disertacijos uždavinius, atlikti eksperimentus bei analizuoti gautus duomenis, pateikė vertingų pasiūlymų rengiant mokslines publikacijas. Be to, sukūrė programinę įrangą, kuri buvo naudojama globaliajai analizei.
- Doktorantas **Kipras Redeckas** gerokai prisidėjo prie eksperimentinės dalies, padėjo ruošti PP ir PDP schemas, derino optinius parametrinius stiprintuvus. Taip pat sukūrė programinę įrangą, reikalingą duomenims vizualizuoti ir manipuluoti.
- Dr. **Vytas Martynaitis** ir dr. **Rasa Steponavičiūtė** pateikė savo laboratorijoje susintetintus fotochrominius junginius.
- Dr. **Aleksander Iščenko** pateikė polimetininius junginius ir prisidėjo prie [A2] publikacijos rengimo.

Disertacijos sandara

Šią disertaciją sudaro penki skyriai. Pirmame skyriuje yra pateikiama tyrimo objektų apžvalga, sudaryta iš trijų potemių. Čia apžvelgiamas fotochromizmo reiškiny, fotochrominių oksazinių šeima, Saulės energiją

naudojančio baltymo PCP savybės ir polimetininiai dažai bei jų fotoizomerizacija. Antrajame pristatoma laiko skyros spektroskopija ir globalioji analizė, taip pat aprašomos eksperimentų schemos. Trečiame skyriuje pateikiami fotochrominių oksazinių tyrimo rezultatai. Ketvirtas skyrius skirtas PCP komplekso tyrimo PDP rezultatams ir jų analizei. Paskutiniame penktame skyriuje nagrinėjami polimetininių dažų PDP eksperimentai. Disertacijos pabaigoje pateikiamos darbo išvados ir literatūros sąrašas.

1 Šviesos sukeltų procesų įvairovė: tyrimo objektų apžvalga

Pirmasis fotochemijos dėsnis teigia, kad visų fotocheminių reakcijų pirmasis žingsnis yra fotono sugertis. Išaiškinti tolesnius etapus dažnai yra išties sudėtinga, nes galimi įvairūs alternatyvūs relaksacijos keliai. Maža to, šių procesų trukmė gali būti ypač trumpa.

Įvykus fotono sugerčiai, molekulė perkeliama į sužadintąją elektroninę būseną. Tam, kad grįžtų į savo pagrindinę būseną, molekulė turi atsikratyti perteklinės energijos. Aukštesnės elektroninės būsenos greitai relaksuoja iki S_1 būsenos nespinduliniu vidinės konversijos būdu ir pasiekia žemiausią virpesinį lygmenį. S_1 gali toliau relaksuoti į pagrindinę būseną vidinės konversijos būdu arba išspinduliuoti fotoną (fluorescencijos procesas). Be to, gali vykti interkombinacinė konversija, kurios metu pasikeičia būsenos multiplietiškumas, t. y., singletinė būsena pereina į tripletinę. Sužadinta molekulė taip pat gali keisti savo konformaciją, panaudodama sužadinimo energiją aktyvacijos barjerui įveikti. Kai kurios sužadintos molekulės dalyvauja energijos ir krūvio pernašos procesuose. Be to, sužadintosios būsenos energiją sumažina solvatacija, kurios metu tirpiklio molekulės pakeičia savo orientaciją, taip sumažindamos sąveikos energiją.

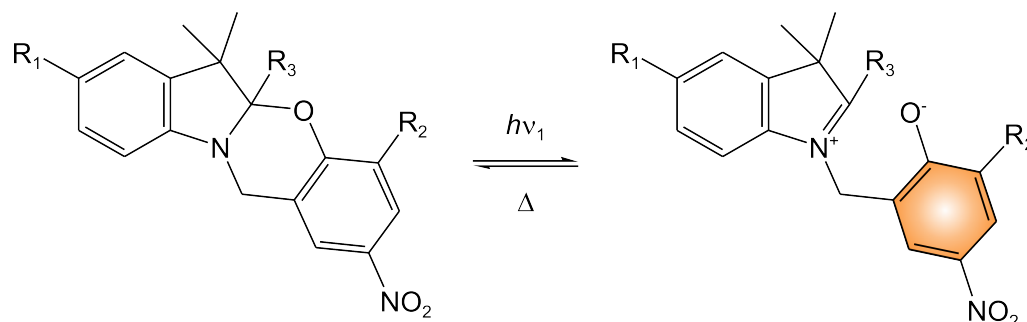
Nors yra molekulių, kurių fotoreakcijų mechanizmai yra nuodugniai iširti, tačiau esama daugybės junginių, kurių relaksacijos procesai lieka iki šiol neišaiškinti – jie ir nagrinėjami šiame darbe. Disertacijos tiriamąją dalį sudaro trys skyriai, kiekvienas jų skirtas vienai junginių grupei: fotochrominiams jungikliams, fotosintetinančiam baltymo kompleksui ir metileniniams dažams. Toliau trumpai susipažinsime su kiekvienu jų.

1.1 Fotochrominiai oksazinais

Geriausiai žinomas fotochromizmo pavyzdys iš kasdieninio gyvenimo yra fotochrominiai akinių stiklai. IUPAC (tarptautinės teorinės ir taikomosios chemijos sąjungos) pateikiamas toks fotochromizmo apibrėžimas: „*grįžtama elektromagnetinės spinduliuotės sugerties sukelta transformacija tarp dviejų formų A ir B, turinčių skirtingus sugerties spektrus*“ [1]. Trumpai tariant, apšvietus fotochromines molekules, šios geba keisti spalvą bei kitas savybes. Fotochrominiai junginiai yra pritaikomi optoelektronikoje ir fotonikoje kaip

atminties ir loginiai elementai [2-7], optiškai kontroliuojami jungikliai ir sensoriai [8-13]. Fotochrominių junginių savybėms keliami griežti reikalavimai, todėl vis ieškoma naujų molekulių, bandoma suprasti jų fotochromizmo mechanizmą.

Indolo-benzoksazinai (toliau fotochrominiai oksazinai) yra vieni naujausių fotochrominių junginių. Jų fotochromizmas pagrįstas [1,3]oksazino žiedo atsidarymu [14, 15]. Šių junginių pagrindą sudaro du heterocikliniai žiedai: 3*H*-indolas ir benzo[1,3] oksazinas (1 pav.). UV fotono sugertis nutraukia C–O jungtį ties heterociklų susijungimu, taip susidaro 4-nitrofenoliato chromoforas. Pastarajam ir yra priskiriama indukuotosios sugerties spektruose stebima juosta ties 430 nm. Fotochrominiai oksazinai išsiskiria ypač dideliais persijungimo greičiais: šviesos sukeltas žiedo atsidarymo ir terminio užsidarymo ciklas įvyksta per kelias dešimtis nanosekundžių.



1 pav. Fotochrominių oksazinų fotochrominį virsmą sukelia UV fotono sugertis ir oksazino žiedo atsidarymas.

Fotochrominių oksazinų savybės gali būti keičiamos modifikuojant pagrindinę indolo[2,1-b][1,3]bezoksazino molekulę (toliau **IB**). Tokiu būdu buvo susintetinta daugybė fotochrominių oksazinų [10, 16-21]. Ypač įdomūs pasirodė fotochrominiai oksazinai, turintys fenilinius pakaitus indolo žiede [22] – vietoj įprastos juostos ties 430 nm jų indukuotos sugerties spektre yra stebimos dvi juostos, mėlynoje ir raudonoje matomo spektro srityse. Ankstesniuose darbuose buvo teigiama, kad šviesa ir cheminiu būdu atidaryto žiedo spektrai turėtų būti tapatūs, t. y. indukuotos sugerties spektras yra rūgštimi (įprastai trifluoracto, TFA) ir baze (įprastai tetrabutilamonio hidroksidas, TBAH) paveikto junginio nuostoviosios sugerties spektrų suma. Įdomu tai, kad minėtieji fenilinius pakaitalus indolo žiede turintys junginiai savo chemiškai atidarytų formų spektruose turi įprastą 4-nitrofenoliato sugerties juostą. Tokiu būdu buvo pirmą kartą pastebėtas ypač ryškus chemiškai atidarytų ir fotoindukuotų formų nesutapimas, atkreipęs dėmesį ir į kitus iki šiol ignoruotus neatitikimus kitų panašių junginių spektruose. Netgi

paprasciausio nemodifikuoto **IB** atveju indukuotos sugerties maksimumas (440 nm) nesutampa su chemiškai atidarytos formos sugerties maksimumu (430 nm). Būtent šiuo tariamu panašumu buvo pagrindžiamas pats žiedo atsidarymo įrodymas, todėl iškilo abejonių, ar šis procesas apskritai vyksta.

Apie fotochrominių oksazinių fotodinamiką yra žinoma nedaug, kitaip nei apie kitas, gerai ištyrinėtas fotochrominių spiropiranų ir diariletenuų šeimas [1, 23, 24]. Buvo teigta, kad fotoindukuotas oksazino žiedo atsidarymas vyksta tripletinės būsenos potenciniame paviršiuje [25, 26]. Femtosekundinės skyros ekperimentai atskleidė ankstyvosios fotodinamikos sudėtingumą, buvo pasiūlyta šakota fotoprodukto susidarymo schema [27-29]. Bet kuriuo atveju, nė vienas ankstesnių darbų nenagrinėja sužadintosios formos elektroninės prigimties ir teigia žiedo atsidarymo faktą, nepagrįstą jokiais kitais įrodymais, išskyrus panašumą tarp fotoindukuotos ir chemiškai atidarytos formos spektrų.

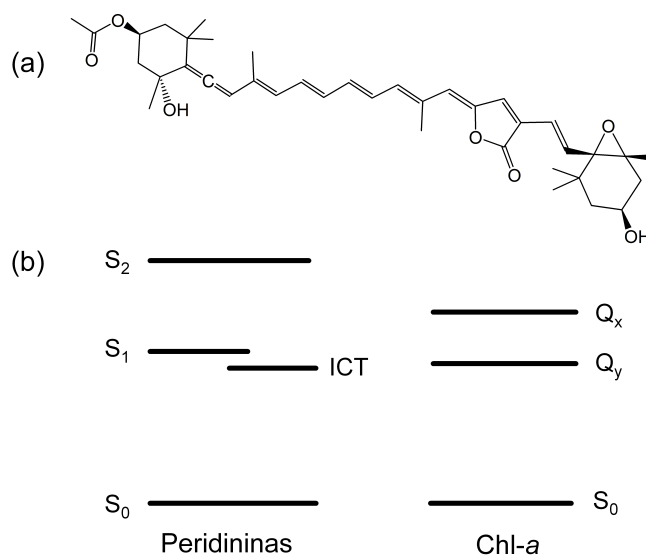
1.2 Peridinino chlorofilo-*a* baltymas

Peridinino chlorofilo-*a* baltymas (PCP) yra šviesos energiją surenkantis pigmentų ir baltymų kompleksas, randamas jūros dumbliuose. PCP sulaukia daug tyrėjų dėmesio, nes šis kompleksas yra patogi modelinė sistema pigmentų sąveikoms tirti. Baltymo viduje glaudžiai išsidėstę pigmentai karotinoidas peridininas ir chlorofilas *a* (Chl-*a*) lemia efektyvią sužadavimo energijos pernašą (SEP), siekiančią net iki 90 % [30-33].

Peridininas yra laktono žiedą ir aleno liekaną turintis karotinoidas (2 pav.). Pakaitai pažeidžia molekulės simetriją, lemiančią įprastas karotinoidų savybes. Peridininas turi neįprastą žemiausiąją sužadintąją būseną, nes šalia charakteringos S_1 egzistuoja papildoma, vidumolekulinės krūvio pernašos (ICT) būseną (2 pav. (b)). Ši būseną buvo atrasta peridinine poliniuose tirpikliuose [34-36]. Parodyta, kad tirpiklyje esančio peridinino S_1 ir ICT yra skirtingos, pusiausviros būsenos [37, 38].

Kita vertus, ryšys tarp PCP komplekse esančio peridinino ICT ir S_1 būsenų nėra iki šiol išaiškintas, nes tyrimus gerokai apsunkina SEP į Chl-*a*, dėl kurios smarkiai sutrumpėja peridinino sužadintos būsenos gyvavimo trukmė. Bendra sužadintosios būsenos dinamikos PCP schema yra žinoma: dalis sužadavimo energijos pernešama Chl-*a* tiesiogiai iš peridinino S_2 būsenos, o pagrindinis SEP kanalas yra žemiausia karotinoido sužadinta būseną [31, 39-41]. Pastaroji įvardijama kaip bendra S_1 /ICT būseną. Yra darbų, teigiančių, kad ICT būseną tiesiogiai dalyvauja SEP, nors jos ir nepavyksta atskirti nuo S_1 [42].

Kita vertus, kitų tyrėjų teigimu, ICT būsenos egzistavimas nėra būtinas PCP fotodinamikai paaiškinti [43].

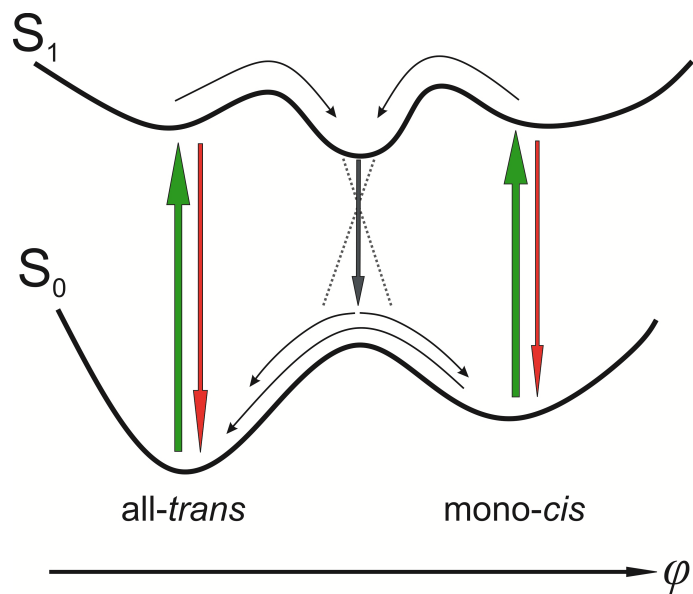


2 pav. Karotinoido peridininio cheminė struktūra (a) ir peridininio ir chlorofilo-*a* PCP komplekse energijos lygmenų schema (b).

1.3 Polimetininiai dažai

Polimetininiai dažai (dar vadinami cianiniais) buvo susintetinti prieš šimtmetį ir ypač paplito dėl vienos patrauklios savybės – jų spektrinės savybės gali būti lengvai keičiamos plačiame intervale. Pastaruoju metu polimetininiai dažai yra taikomi biomedicinoje kaip žymekliai ląstelių vaizdinimui [44-50]. Dėl neblėstančio šių dažų populiarumo išlieka aktualūs ir jų struktūros-funkcijos bei sužadintosios būsenos fotodinamikos tyrimai.

Viena įdomiausių cianinų savybių – fotoizomerizacija, vykstanti sužadintosios būsenos relaksacijos metu [51-54]. C=C ryšių (kitaip *trans-cis*) fotoizomerizacija yra viena svarbiausių fotochemijos reakcijų. Šios fotoreakcijos metu molekulė pakeičia savo konformaciją iš *trans* į *cis* (arba atvirkščiai) būdama sužadintosios būsenos, relaksuoja į pagrindinę būseną sudarydama izomerą, kuris savo ruožtu termiškai grįžta į pradinę formą. Polimetininų dažų fotoizomerizacijos modelis [55, 56] pavaizduotas 3 pav. Sužadinto *trans* izomero relaksacija gali vykti sukantis aplink dvigubą jungtį arba išspinduliuojant fotoną. 90° konformacijos sužadintos molekulės nespinduliniu būdu relaksuoja į pagrindinės būsenos *trans* arba *cis* izomerą.



3 pav. Polimetininių dažų fotoizomerizacijos modelis.

Tam tikrais atvejais galimas ir pusiausvirasis skirtingų konformacijų izomerų mišinys pagrindinėje būsenoje. Izomerams būdinga sugerties spektrų sanklota, todėl žadinant sukuriamos ir kelios sužadintosios būsenos, dėl to fotodinamika tampa kur kas sudėtingesnė.

2 Žadinimo-zondavimo spektroskopija

Molekulėse vykstančių greitų procesų stebėjimas realiu laiku yra neatsiejamas nuo kinetinės spektroskopijos metodų. Šių metodų laiko skyra yra ribojama tik šviesos impulsų trukmės. Šiandieniniams žadinimo-zondavimo eksperimentams naudojami lazerio impulsai leidžia registruoti procesus, vykstančius femtosekundinėje laiko skalėje. Šiame skyriuje pateikiami aprašomi metodo principai ir detalūs eksperimentams naudotų nanosekundinių ir femtosekundinių schemų aprašymai.

2.1 Žadinimo-zondavimo principas

Bandiniui tirti yra naudojami du trumpi impulsai: pirmasis sužadina molekulę, o antrasis seka sužadintosios būsenos evoliuciją. Zonduojantis impulsas pasiekia bandinį po tam tikro laiko intervalo nuo sužadinimo, vadinamo $\Delta\tau$. Kiekvienai $\Delta\tau$ vertei yra registruojamas per bandinį perėjusios šviesos intensyvumas ir įvertinamas sugerties skirtumas molekulėms esant sužadintosios ir pagrindinės būsenose. Šis dydis vadinamas skirtumine sugertimi ΔA , o eksperimento metu gaunamas $\Delta A = \Delta A(\lambda, \Delta\tau)$ duomenų masyvas.

2.2 Skirtuminės sugerties spektras

Skirtuminės sugerties spektrą ΔA sudaro trys dedamosios, atitinkančios skirtingus šuolius tarp elektroninių lygmenų:

1. Pagrindinės būsenos išblyškimas (PBI) atsiranda dėl sumažėjusio po sužadinimo pagrindinės būsenos molekulių skaičiaus. PBI spektro forma atitinka pagrindinės būsenos sugerties formą.
2. Indukuotoji sugertis (IS) yra sužadintosios būsenos molekulių arba fotoreakcijos produktų sugertis.
3. Stimuliuoji emisija (SE) yra zonduojančio impulso sukelta sužadintosios būsenos relaksacija išspinduliuojant fotoną.

PBI ir SE yra neigiami komponentai ΔA spektre, o IS – teigiamas. ΔA spektre slypi daug informacijos, tačiau tokio duomenų masyvo analizė ir interpretacija yra sudėtinga. Tam paprastai yra naudojami globaliosios analizės (GA) metodai [57-62].

2.3 Globalioji analizė

GA pagrindą sudaro duomenų masyvo aprašymas modeliu iš kelių atskirų komponentų, tarpusavyje susietų kinetine schema. Paprasčiausiu atveju modelis yra nuoseklios evoliucijos, kuriame vienas komponentas virsta kitu ($c_1(t) \rightarrow c_2(t) \rightarrow \dots$). Bet kurio komponento koncentracija c_i tam tikru laiko momentu aprašoma diferencialinių lygčių sistema:

$$\begin{aligned} \frac{dc_1}{dt} &= I(t) - \frac{1}{\tau_1} c_1(t), \\ \frac{dc_i}{dt} &= \frac{1}{\tau_{i-1}} c_{i-1}(t) - \frac{1}{\tau_i} c_i(t). \end{aligned} \quad (1)$$

Čia $I(t)$ atitinka žadinimo impulsą, užpildantį pirmą komponentą, kuris gęsta su relaksacijos trukme τ_1 . Kiekvieno komponento spektras yra $\sigma_i(\lambda)$ (angl. *Species-Associated Difference Spectra*, SADS). Taigi, duomenų aproksimacijai naudojama tokia funkcija:

$$F(t, \lambda) = \sum_{i=1}^n c_i(t) \sigma_i(\lambda). \quad (2)$$

2.4 Daugiaimpulsiai kinetinės sugerties spektroskopijos variantai

Žadinimo impulso inicijuotą fotoreakciją galima valdyti papildomu impulsu. Sužadintosios būsenos populiaciją galima perkelti į dar aukštesnius energijos lygmenis – tokia PP eksperimento atmaina vadinama žadinimu-peržadiniu-zondavimu (angl. *pump-repump-probe*, PrPP). Antra vertus, sužadintosios būsenos populiaciją galima priverstinai grąžinti į pagrindinę būseną pasitelkus su SE juosta rezonuojantį impulsą. Šiuo atveju eksperimentas vadinamas žadinimu-emisijos skatinimu-zondavimu (angl. *pump-dump-probe*, PDP). Abiem atvejais, fotoreakciją valdantis impulsas bandinį pasiekia praėjus fiksuotam laiko intervalui po sužadavimo, o zonduojančiojo vėlinimas yra keičiamas. Galimas ir priešingas eksperimento variantas – vėlinimas tarp

žadinančiojo ir zonduojančiojo impulsų fiksuojamas, o reakciją valdančio impulso vėlinimas keičiamas tarpiniame intervale. Toks eksperimentas yra vadinamas poveikio sekimu (angl. *action trace*, AT).

2.5 Eksperimento schemas

Kituose skyriuose aprašyti laiko skyros eksperimentai atlikti naudojant kiek pakeistas nanosekundinės skyros žybsnio fotolizės ir femtosekundinę PP bei PDP schemas, pirmąkart pristatytas [63] darbe. Toliau pateikiamas detalus jų aprašymas.

Žybsnio fotolizė. Bandiniui sužadinti naudota trečioji moduluotos kokybės Nd:YAG lazerio (NL301, Ekspla) harmonika (355 nm), impulsų trukmė – 6 ns, energija – apie 4 mJ ties bandinio plokštuma. Bandinio pralaidumas matuotas ksenono lempos impulsais, kurių trukmė – apie 100 μ s, spektrinis intervalas – 380–850 nm. Pralaidumo pokyčiai laike registruoti dviem greitais fotodiodais (DET10A, Thorlabs) ties bandinio ir atraminiu monochromatoriais. Signalai buvo užrašomi 1 GHz osciloskopu (TDS7104, Tektronix). Visos šiame darbe pateiktos kinetinės kreivės yra mažiausiai 30 matavimų vidurkis. Siekiant išvengti degradacijos, bandiniai buvo maišomi magnetine maišykle. Bandinių optinis tankis buvo apie 1 OD ties 355 nm.

Triimpulsis skirtuminės sugerties spektrometras. Schemas pagrindą sudaro 1-kHz femtosekundinė lazerinė sistema (Libra-USP-HE, Coherent), generuojanti 3,5 W, 800 nm, 100 fs impulsus. Dalis spinduliuotės buvo nukreipiama į optinius parametrinius stiprintuvus (TOPAS-800, Light Conversion) žadinančiajam ir reakciją valdančiam impulsams generuoti. Apie 20 μ J energijos spinduliuotė buvo naudojama zonduojančiojo impulso baltos šviesos kontinuumui (420–1000 nm) generuoti CaF_2 ar safyro kristaluose. Zonduojančio ir reakciją valdančio pluoštų poliarizacijos orientuotos magišku kampu žadinančiojo pluošto atžvilgiu. Impulsų vėlinimas buvo kontroliuojamas motorizuotomis vėlinimo linijomis (Aerotech ATS10060). Pluoštams blokuoti naudotos sklendės (Stanford Research SRS540). Žadinančiojo ir reakciją valdančio impulso energija buvo atitinkamai apie 300 nJ ir 5 μ J. Zonduojantysis impulsas buvo nukreipiamas į Czerny-Turner tipo spektrografą (Newport Oriel 127i) ir diodų liniuotės detektorių (Hamamatsu 3901-256Q).

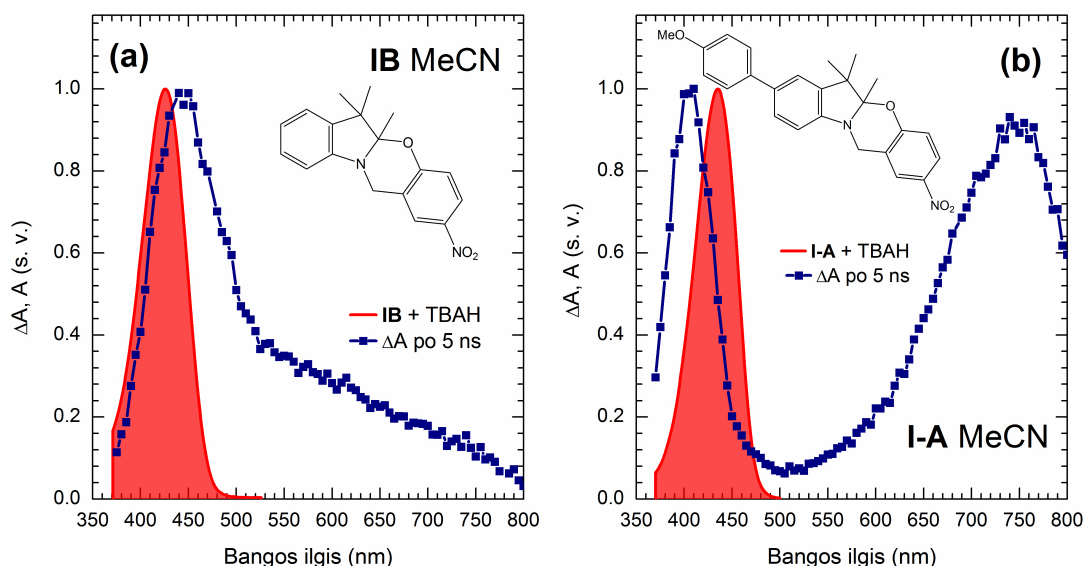
3 Kokybiškai naujas fotochrominių oksazinių fotodinamikos aiškinimas

Šios dalies medžiaga publikuota [A1] ir [A5] straipsniuose.

Iki šiol buvo manoma, kad sužadintų fotochrominių oksazinių spektruose stebimos indukuotos sugerties juostos yra atvirojo žiedo formos. Tačiau neseniai buvo pristatyta junginių serija su fenilniais pakaitais indolo žiede [22], privertusi suabejoti šiuo fotodinamikos aiškinimu. Šiame skyriuje paaiškinamos priežastys, paskatinusios iš naujo pažvelgti į įprastą fotochrominių oksazinių fotodinamikos interpretaciją ir pristatomi eksperimentų rezultatai, kurių dėka buvo pasiūlytas naujas šių junginių fotoevoliucijos mechanizmas.

3.1 Fotoinicijuotų ir chemiškai atidarytų formų panašumas

Du junginiai buvo atrinkti kaip greitųjų fotochrominių oksazinių šeimos atstovai – nemodifikuota pagrindinė molekulė **IB** ir fenilinį pakaitą indolo žiede turintis **I-A** (abiejų junginių formulės parodytos 4 pav.). Palyginus šių junginių skirtuminės sugerties spektrus su chemiškai (TBAH) atidarytų formų nuostoviosios sugerties spektrais (4 pav.) matomas akivaizdus nesutapimas. Abiejų junginių chemiškai atidarytos formos turi įprastą nitrofenoliato sugerties juostą ties 430 nm. **IB** fotoinicijuotos formos skirtuminės sugerties juosta yra ties 440 nm, o **I-A** turi dvi juostas: ties 410 nm ir 750 nm. Panašus neatitikimas yra stebimas ir kitų greitųjų fotochrominių oksazinių spektruose [10, 16-22]: paprastai skiriasi ir spektrų forma, ir juostų padėtys. Ankstesniuose darbuose šie neatitikimai nebuvo akcentuoti.

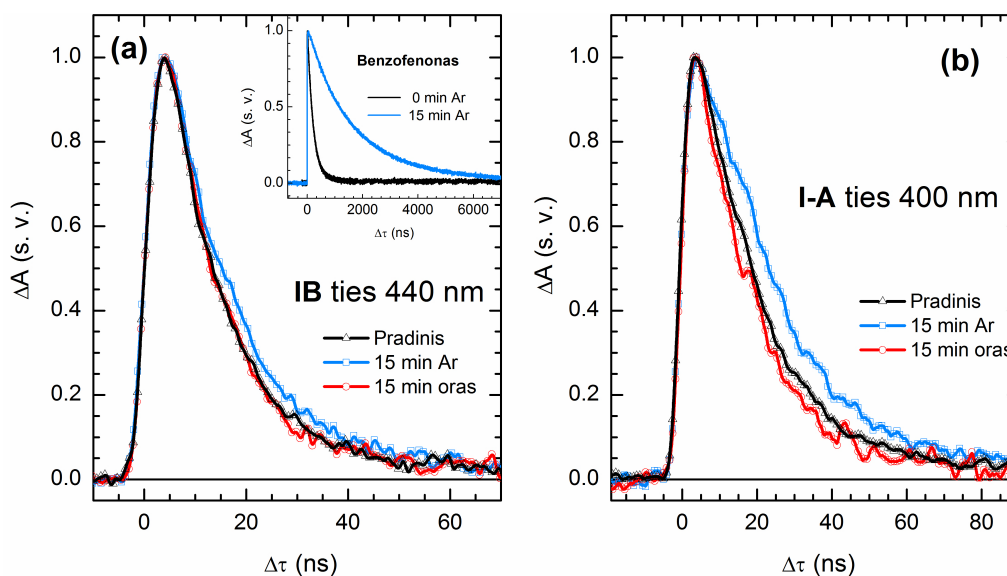


4 pav. IB (a) ir I-A (b) formulės, fotoinicijuotų formų skirtuminės sugerties ir nuostoviųjų chemiškai atidarytų formų spektrų palyginimas.

Kilus įtarimams, ar apskritai dabartinė fotochrominių oksazinių fotodinamikos interpretacija yra teisinga, buvo iškelta tripletinės būsenos hipotezė. Nuspręsta patikrinti, ar fotoindukuotos formos spektruose yra stebima tripletinės būsenos sugertis.

3.2 Tripletinės būsenos tyrimas

Įprastas metodas tripletinėms būsenoms nustatyti yra tirpale esančio deguonies pašalinimas. Deguonis yra tripletinių būsenų gesiklis, dėl to, sumažėjus jo koncentracijai tirpale, tripletinių būsenų gyvavimo trukmė pailgėja. IB ir I-A sužadintųjų būsenų gyvavimo trukmė buvo matuojama prieš deguonies pašalinimą ir po jo acetonitrilo tirpaluose. Rezultatai pavaizduoti 5 pav. Stebimas nedidelis abiejų junginių gyvavimo trukmės pailgėjimas puikiai sutampa su teorine verte, apskaičiuotą pagal Šterno-Folmerio (*Stern-Volmer*) sąryšį (šiuo atveju deguonies koncentracija buvo nustatyta netiesiogiai, kaip standartą panaudojus benzofenoną).



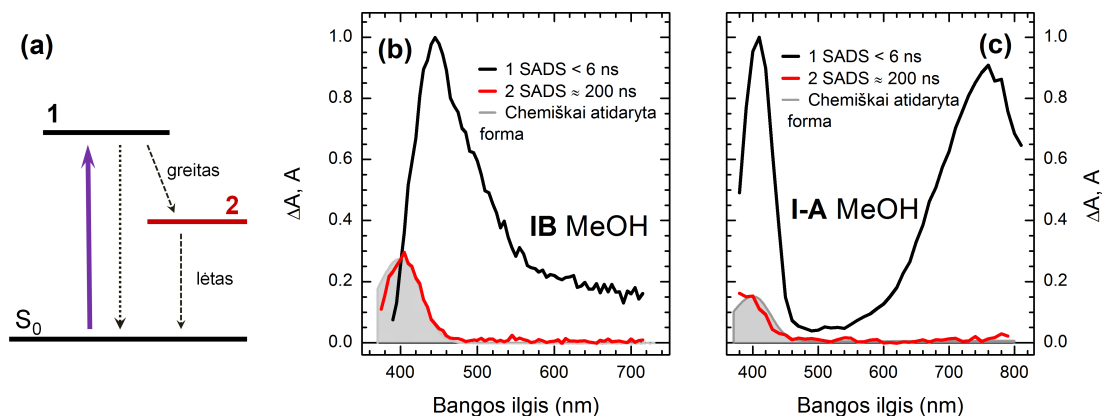
5 pav. IB (a) ir I-A (b) kinetinės kreivės, išmatuotos acetonitrile prieš deguonies pašalinimą ir po jo (15 min burbuliuojant argonu). Deguonies pašalinimo efektyvumas patikrintas naudojant benzofenoną (įterptas grafikas (a) dalyje).

Iš šio rezultato matyti, kad indukuotos sugerties juostos greitų fotochrominių oksazinių spektruose yra priskiriamos prie tripletinės būsenos, o ne prie atvirojo žiedo formos.

3.3 Žiedo atsidarymas acetonitrile ir alkoholyje

Fotochrominių oksazinių dinamika ištirta ir alkoholio tirpaluose (metanolyje ir etanolyje), kurie turėtų stabilizuoti cviterijoninę atvirojo žiedo formą (jei toks procesas apskritai vyksta). Panašūs eksperimentai iki šiol nebuvo atlikti su fotochrominiais oksaziniais.

Bandymai parodė, kad abiejų junginių atvejais, iškart po sužadavimo pasirodantis indukuotos sugerties spektras yra labai panašus į gaunamą acetonitrile. Praėjus 5 ns po sužadavimo, spektras keičiasi: pradinė forma nyksta, ir vietoj jos pasirodo mažesnio intensyvumo juosta ties 400 nm, gyvuojanti kelis šimtus nanosekundžių. Atlikus globaliąją analizę, buvo išskirti abiejų būsenų komponentiniai spektrai (SADS). Duomenų aproksimacijos modelis ir rezultatai pavaizduoti 6 pav.



6 pav. Žybsnio fotolizės metanolyje rezultatai: duomenų aproksimacijai naudotas modelis (a) ir **IB** (b) bei **I-A** (c) komponentiniai spektrai (SADS). Chemiškai atidarytų formų nuostoviosios sugerties spektrai pavaizduoti pilka spalva.

GA parodė, kad abiejų junginių $1 \rightarrow 2$ virsmo būdingoji gyvavimo trukmė τ yra apie 5 ns, $2 \rightarrow S_0$ virsmo – apie 200 ns. Palyginus ilgai gyvuojančių komponentų SADS ir chemiškai atidarytų formų nuostoviosios sugerties spektrus, pastebėta, kad jie akivaizdžiai sutampa. Iš to padaryta išvada, kad alkoholiuose vyksta fotochrominių oksazinių žiedo atsidarymas, nors ir nelabai efektyviai (fotoreakcijos kvantinis našumas siekia apie 3 %). Šiuo atveju, tokie junginiai negalėtų būti vadinami greitais molekuliniais jungikliais, nes žiedo atsidarymo ir užsidarymo ciklas trunka šimtus nanosekundžių.

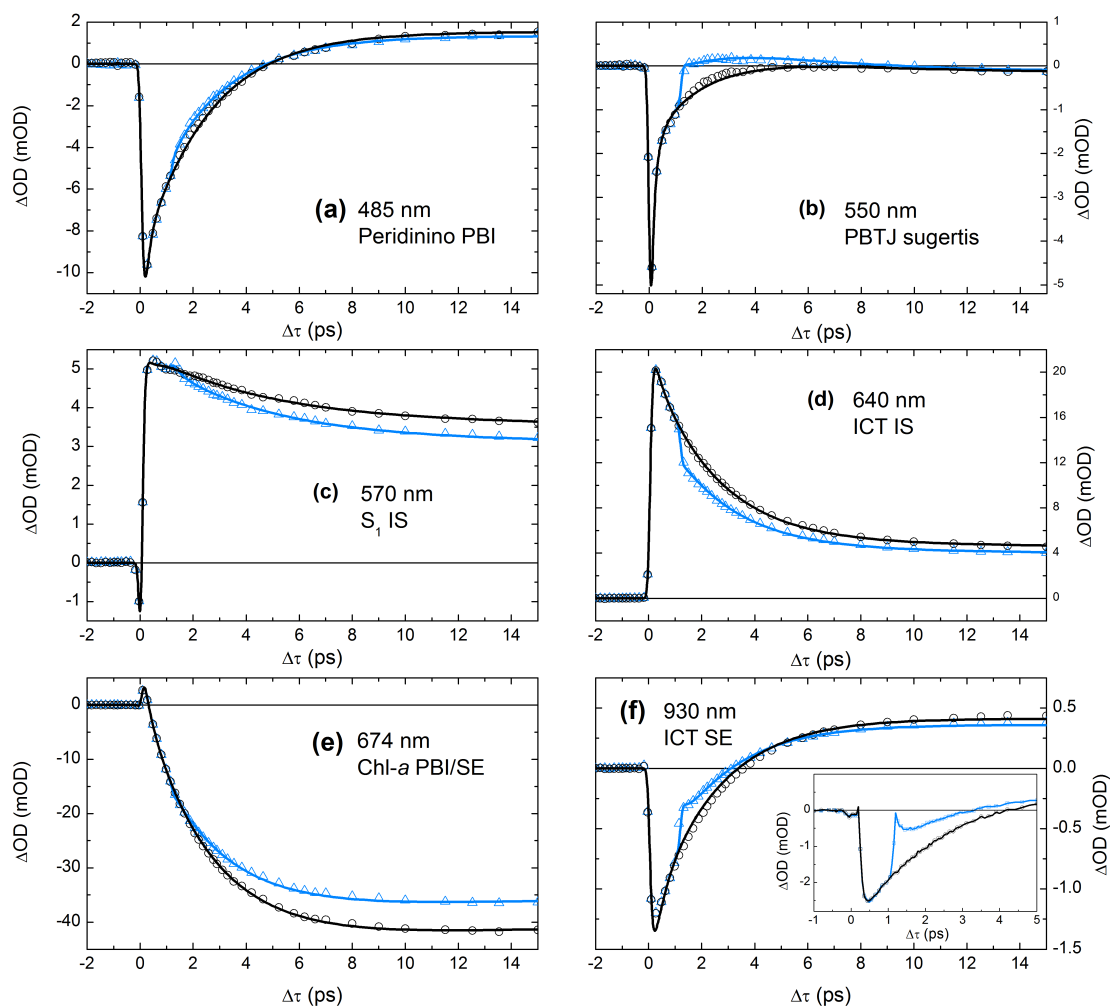
Tas pats modelis buvo pritaikytas žybsnio fotolizės acetonitrile rezultatų GA, siekiant išsiaiškinti, ar yra įmanoma išskirti bent mažo intensyvumo ilgai gyvuojančių komponentų SADS. Paaikškėjo, kad acetonitrile nėra stebimos komponentės, kurių spektro forma būtų apie atviros formos susidarymą.

4 Pagrindinio energijos donoro peridinino chlorofilo-*a* baltymo komplekse tyrimas

Energijos pernašos schema PCP komplekse nėra nuodugniai išaiškinta, nes šio baltymo sužadintos būsenos dinamika yra ypač paini. Iki šiol nėra žinoma, ar sužadintos būsenos potenciniame paviršiuje esančios S_1 ir ICT būsenos gali būti atskirtos ir kuri jų perneša energiją Chl-*a*. Yra žinoma, kad tirpale esančio pavienio peridinino molekulėje šios būsenos yra pusiausvyroje. Šiame skyriuje aprašoma, kaip PDP eksperimentas leido atskirti S_1 ir ICT būsenas PCP komplekse bei išsamiau paaiškino baltymo fotodinamikos ir SEP schemą.

4.1 Žadinimo-emisijos skatinimo-zondavimo rezultatai

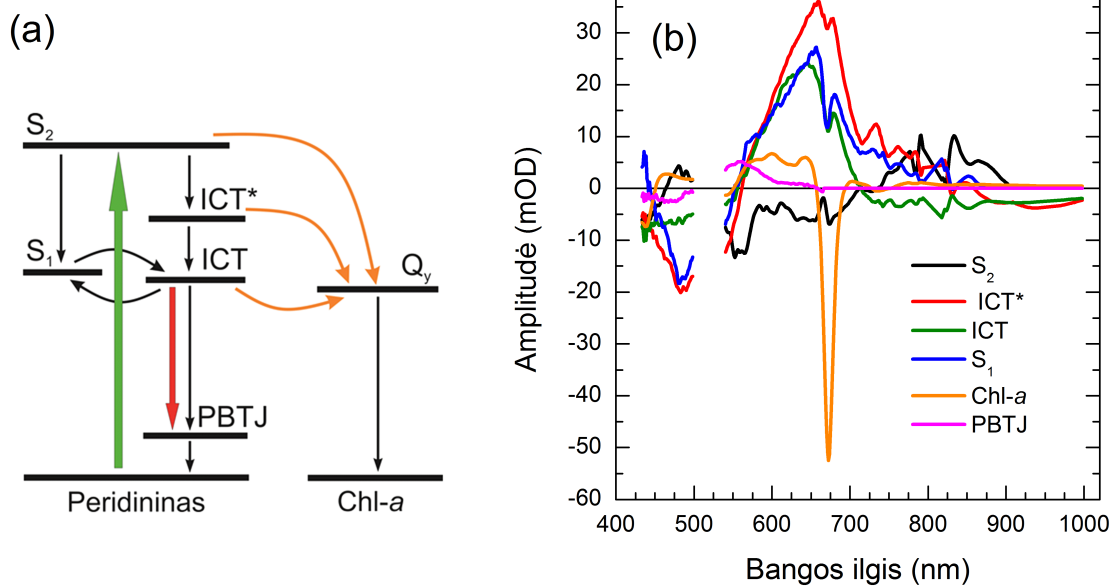
PCP kompleksai buvo sužadinti 520 nm spinduliuote. Artimojoje IR srityje esanti SE juosta yra priskiriama ICT būsenai [42], netoli jos maksimumo ties 950 nm po 1 ps po sužadinimo buvo nukreiptas sužadintą būseną nuskurdinantis impulsas. Eksperimento rezultatai pavaizduoti 7 pav. Bene svarbiausia yra PDP kinetika ties 950 nm, pavaizduota (f) grafike: staigiai sumažėjus signalui dėl dalies populiacijos grįžimo į pagrindinę būseną, po kelių pikosekundžių signalas atsistato. Šis efektas buvo ypač ryškus esant didesniam emisijos skatinimo efektyvumui – įterptame paveikslėlyje (f) grafike pavaizduotos kinetinės kreivės ICT SE srityje esant didesnei nuskurdinančio impulso energijai. Signalų sustiprėjimas po nuskurdinimo stebėtas bangų ilgių ruože apie 550 nm dėl susikūrusio pagrindinės būsenos tarpinio junginio (PBTJ), turinčio perteklinės virpesinės energijos) sugerties. Lygindami kinetikas matome, kad nuskurdinančio impulso poveikis ir atsako funkcija skiriasi ties skirtingais bangos ilgiais. Greičiausias atsakas pasireiškė spektro srityse, kuriose vyrauja ICT būsenos signalas (žr. kinetiką ties 640 nm), o mažiausiai paveiktos – S_1 signalo sritys (570 nm).



7 pav. PCP komplekso žadinimo-zondavimo (juodi apskritimai) ir PDP (mėlyni trikampiai) kinetinės kreivės. Priverstinę emisiją sukeliančio impulso vėlinimas yra 1 ps.

4.2 PCP fotodinamikos schema

PDP eksperimentai atskleidė, kad pagrindiniai PCP komplekse esančio peridinino fotodinamikos etapai yra panašūs į stebėtus pavienėse molekulėse, esančiose poliniuose tirpikliuose. Todėl modelis, iki šiol sėkmingai taikytas peridinino tirpale duomenų aproksimacijai [37, 38] buvo panaudotas ir PCP duomenų analizei. Šiame modelyje peridinino S_2 būseną relaksuoja į S_1 ir „karštą“ ICT (žymima ICT*) būseną, o pastaroji, netekusi virpesinės energijos, virsta ICT. ICT ir S_1 būsenos yra pusiausviros. ICT grįžta į pagrindinę būseną ne tiesiogiai, o per virpesinės energijos perteklių turintį PBTJ. Pagrindinis peridinino relaksacijos būdas – energijos pernaša į Chl-*a*, vykstanti tiek iš S_2 , tiek iš S_1 /ICT būsenų. Galutinis duomenų aproksimacijos modelis ir GA rezultatai yra pavaizduoti 8 pav.



8 pav. Modelis, taikytas PCP komplekso PDP duomenų aproksimacijai (a) ir PCP komponentiniai skirtuminiai spektrai (b).

Nustatyta, kad pagrindinis SEP kanalas į Chl-*a* yra ICT būseną, o S_1 beveik visą savo sužadimą perduoda ICT. Nors duomenų aproksimacijos metu nepavyko išskirti švirių S_1 ir ICT būsenų komponentinių spektrų, šis modelis labai gerai aprašo duomenis, o iš jo įvertintas SEP efektyvumas gerai sutampa su ankstesniuose darbuose pateiktomis vertėmis.

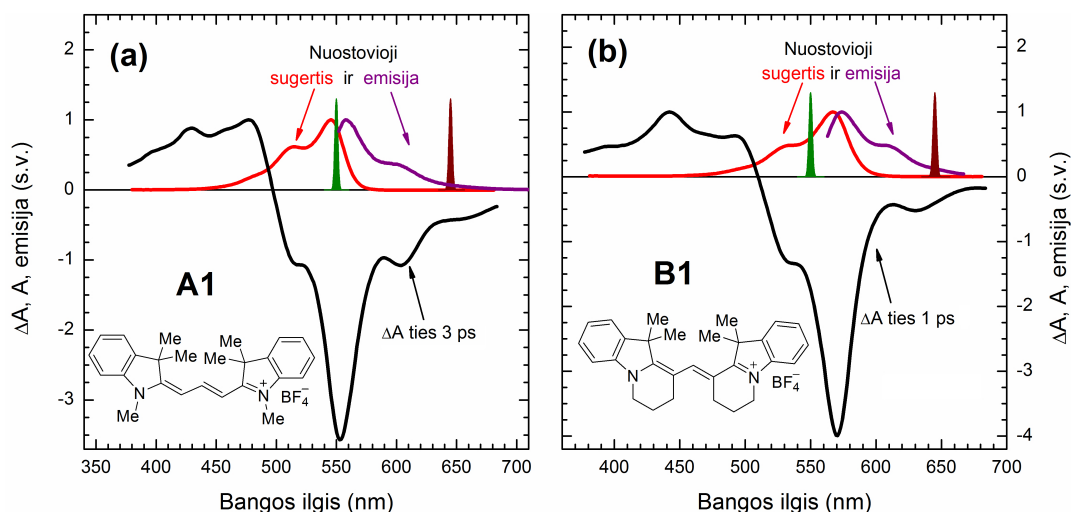
5 Simetrinių polimetininių dažų fotoizomerizacijos tyrimas triimpulse spektroskopija

Šios dalies medžiaga publikuota [A2] straipsnyje.

Nors ir kelis dešimtmečius buvo vykdomi tyrimai, polimetininių dažų fotoizomerizacijos mechanizmas nėra iki galo suprastas. Ankstesnis žadinimo-zondavimo tyrimas atskleidė naujų simetrinių polimetininių dažų seriją [64]. Iš jos buvo atrinkti du junginiai, išsiskiriantys savo įdomiomis savybėmis. Pirmas junginys turi didelę fotoizomerų formavimo išeigą ir ilgą jų gyvavimo trukmę. Antro junginio gyvavimo trukmė yra itin trumpa (apie 3 ps). Jo pagrindinėje būsenoje egzistuoja du izomerai, be to, jis efektyviai fotoizomerizuojasi. Šiame skyriuje yra aprašomas šių dviejų polimetininių dažų fotoizomerizacijos tyrimas žadinimo-emisijos skatinimo-zondavimo būdu.

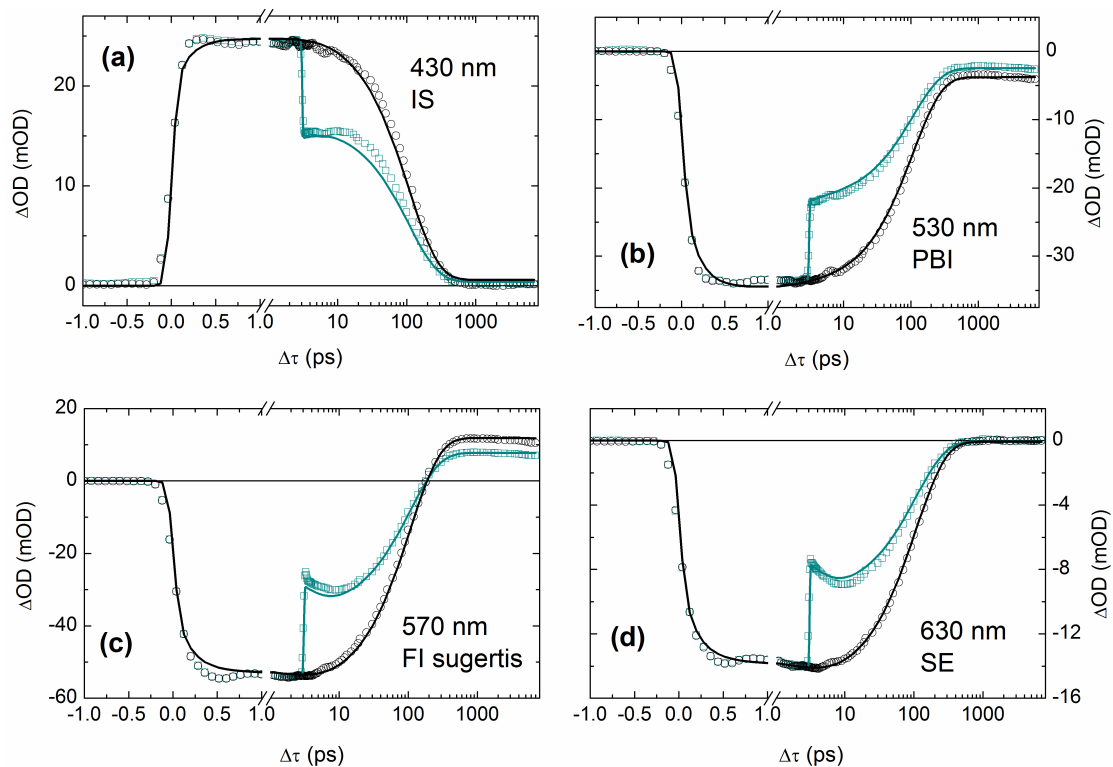
5.1 Žadinimo-emisijos skatinimo-zondavimo eksperimentai

A1 ir B1 dažų fotoizomerizacija buvo tiriama sužadintąją būseną nuskurdinant reakciją valdančiu impulsu, kuris rezonuoja su SE juosta. Abiejų junginių formulės, nuostoviosios sugerties ir emisijos spektrai, taip pat skirtuminės sugerties spektrai pavaizduoti 9 pav. Abiem atvejais bandiniai žadinti 550 nm, o emisija skatinta 645 nm impulsais.



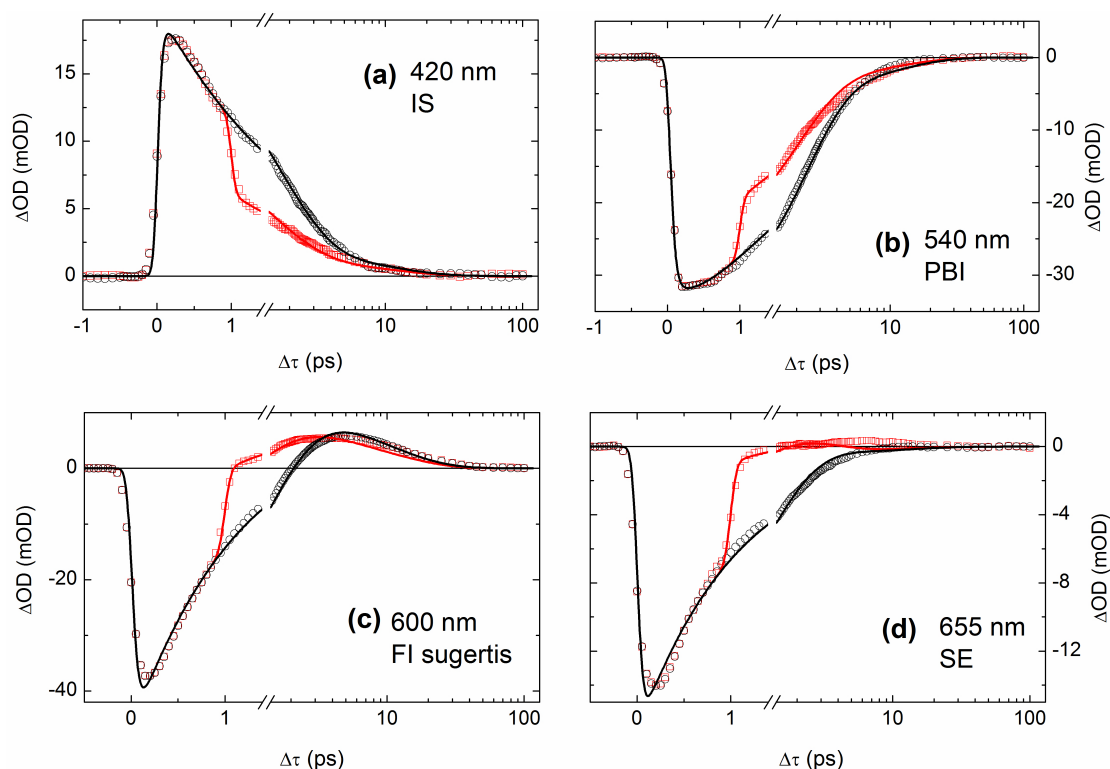
9 pav. Polimetininių dažų **A1** (a) ir **B1** (b) cheminės formulės, nuostoviosios sugerties ir emisijos bei skirtuminės sugerties spektrai. Žadinimo ir emisijos skatinimo impulsai pavaizduoti atitinkamai žalia ir tamsiai raudona spalvomis.

A1 sužadintoji būseną buvo nuskurdinta praėjus 3 ps po sužadavimo. PDP kinetikos ties įvairiais bangos ilgiais pavaizduotos 10 pav. Beveik visame spektro intervale stebėtas netikėtas rezultatas: iškart po nuskurdinimo sumažėjęs signalas ėmė didėti, augimas truko kelias pikosekundes. Šis efektas ypač ryškus švaraus SE signalo spektriniame intervale (kinetika ties 630 nm). Bendroju atveju šis signalo atsistatymas galėtų būti aiškinamas dviem būdais. Pirma, užuot sukėlęs emisiją, nuskurdinimo impulsas galėtų peržadinti dalį populiacijos į aukštesnius energijos lygmenis; antra, yra stebimas populiacijos atstatymas iš kitos, emisijos neturinčios būsenos. Pirmąją hipotezę galima iškart atmesti dėl per ilgo, kelių pikosekundžių trukmės, atsako laiko: relaksacija iš aukštesnių sužadintų elektroninių lygmenų vyksta labai greitai, vos per kelis šimtus femtosekundžių. Todėl galime teigti, kad skirtuminės sugerties atsistatymas vyksta dėl to, kad šalia šviečiančiosios (turinčios emisiją) būsenos esama ir kitos būsenos, kuri ir perneša savo sužadimą.



10 pav.: A1 PP (juodi apskritimai) ir PDP (mėlyni kvadratai) kinetikos kreivės ties bangos ilgiais, atitinkančiais maksimalius PBI, IS, fotoizomero (FI) sugerties ir SE indėlius. Taškai vaizduoja eksperimento duomenis, o linijos – duomenų aproksimacijos rezultatus.

Trumpai gyvuojančio junginio **B1** atveju PDP rezultatai atskleidė kiek kitokius dėsningumus (11 pav.). Nuskurdinus emisiją praėjus 1 ps po sužadavimo, beveik visiškai išnyko signalas švariame SE regione (kinetinė kreivė ties 655 nm), tačiau IS sugerties srityje (kinetika ties 420 nm) užregistruotas sumažėjimas siekia tik apie trečdalį signalo. Po nuskurdinimo sumažėjusio signalo atsistatymas nevyko.

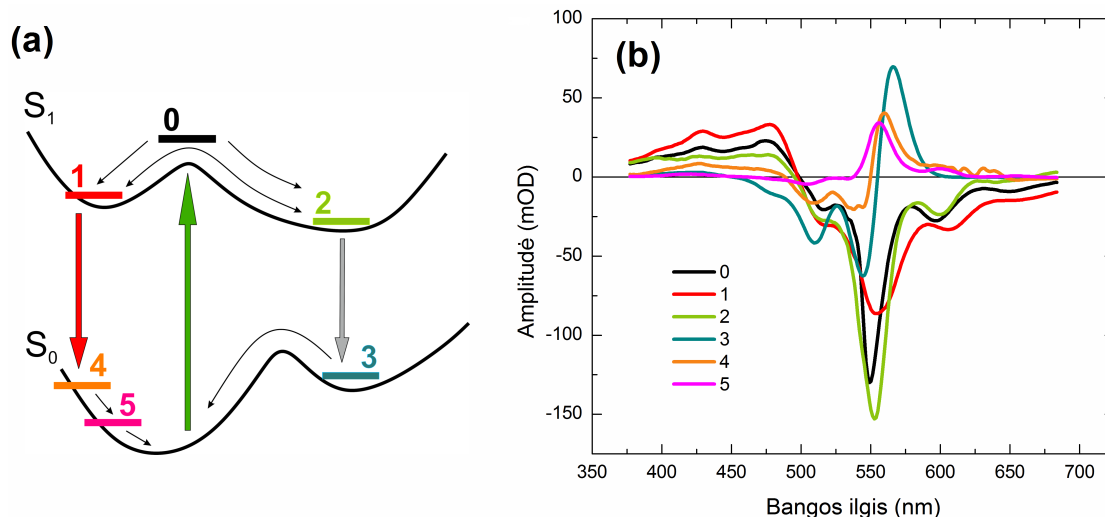


11 pav. B1 PP (juodi apskritimai) ir PDP (raudoni kvadratai) kinetikos kreivės ties bangos ilgiais, atitinkančiais maksimalius PBI, IS, fotoizomero (FI) sugerties ir SE indėlius. Taškai vaizduoja eksperimento duomenis, o linijos – duomenų aproksimacijos rezultatus.

5.2 Fotoizomerizacijos schema

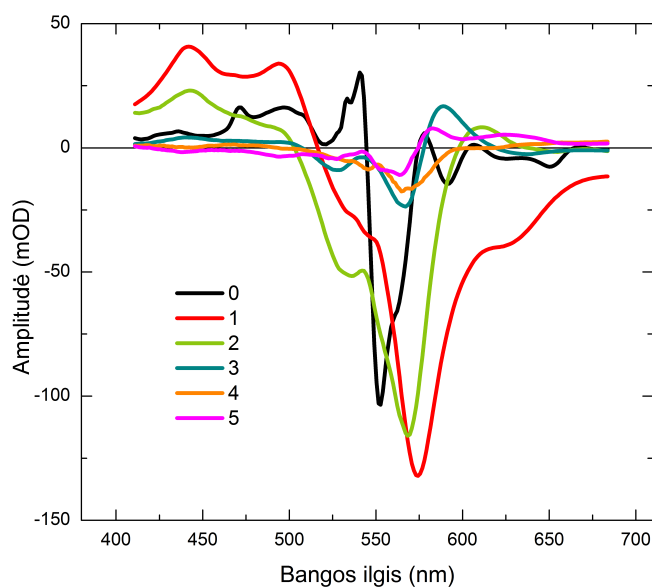
Abiejų junginių sužadintos būsenos potenciniame paviršiuje yra mažiausiai dvi būsenos: šviečiančioji ir tamsioji. **A1** tamsiosios (emisijos neturinčios) būsenos egzistavimas yra akivaizdus iš nuskurdinto signalo atsistatymo, o **B1** atveju tai yra matoma iš nehomogeniško santykinio emisiją skatinančio impulso poveikio skirtingiems spektro intervalams.

Atsižvelgus į pagrindinius PDP rezultatų dėsninumus, sukurta abiejų junginių sužadintosios būsenos evoliucijos schema, kuri buvo naudota duomenims aproksimuoti. **A1** GA rezultatai pavaizduoti 12 pav. Remiantis analizės rezultatais, žadinimo impulso užpildoma būsena **0** relaksuoja per trumpiau nei pikosekundę, užpildydama emisiją turinčią būseną **1** ir tamsiąją būseną **2**. Tarp šių būsenų yra pusiausvyra, paslinkta **1** būsenos link. Fotoizomeras **3** formuojamas iš būsenos **2**, o emisija į pagrindinę būseną vyksta per du perteklinės virpesinės energijos turinčius PBTJ **4** ir **5**. Iš grafiko (b) matyti, kad komponentų skirtuminiai spektrai buvo atskirti sėkmingai.



12 pav. Modelis, naudotas A1 ir B1 PDP ir PP duomenims aproksimuoti (a) ir komponentiniai skirtuminiai spektrai (b).

B1 duomenims aproksimuoti taip pat prireikė 6 komponentų modelio, analizės rezultatai pateikti 13 pav. Šis junginys pagrindinėje būsenoje turi dvi formas, kurios yra sužadintos tuo pat metu, todėl sukuriama iškart dvi sužadintosios būsenos. Tokį modelį praktiškai realizuoti yra labai sudėtinga. Todėl buvo pasirinktas paprastesnis sprendimas: tariama, kad sužadinimas sukuria vieną būseną 0, kuri per subpikosekundinį laiką relaksuoja sukurdamą būsenas 1 ir 2. Šiuo atveju 0 neatitinka jokios realios fizikinės būsenos.



13 pav. Modelis, naudotas B1 PDP duomenų aproksimacijai (a) ir komponentiniai skirtuminiai spektrai (b).

GA rezultatai patvirtino, kad fotoizomeras **3** yra sukuriamas iš skurdinančiojo impulso nepaveiktos būsenos **2**. Emisiją turinti būseną **1** relaksuoja į pagrindinę būseną per du PBTJ **4** ir **5**. Iš komponentinio spektro matoma, kad izomeras **4** iš esmės neturi jokio signalo, išskyrus PBI. Nors modelyje buvo įskaityta pusiausvyra $1 \leftrightarrow 2$, duomenų aproksimacija parodė, kad $0 \rightarrow 1$ virsmas nevyksta.

Pagrindiniai rezultatai ir išvados

1. Pristatyta nauja greitųjų fotochrominių junginių serija su fenilinais pakaitais indolo žiede. Palyginus šių junginių chemiškai atidarytų formų nuostoviosios sugerties ir fotoindukuotų formų skirtuminės sugerties spektrus acetonitrile pastebėta, kad jie akivaizdžiai neatitinka. Būtent šiuo spektrų panašumu iki šiol buvo remtasi teigiant šviesos sukeltą oksazino žiedo atsidarymo faktą. Buvo iškelta hipotezė, kad stebima skirtuminė sugertis priklauso ne atvirai formai, o tripletinei būsenai. Ši hipotezė buvo patikrinta su dviem greitaisiais fotochrominiais oksazinais. Atlikus deguonies gesinimo eksperimentus ir palyginus rezultatus su teoriškai apskaičiuotomis vertėmis, nustatyta, kad tirtų junginių sužadintoji būsena acetonitrile yra tripletas, o ne atvirojo žiedo forma, kaip manyta iki šiol.
2. Pirmą kartą atlikti greitųjų fotochrominių oksazinių žybsnio fotolizės eksperimentai alkoholio tirpaluose. Nustatyta, kad metanolio (arba etanolio) terpė stabilizuoja atvirą cviterijoninę formą. Skirtuminės sugerties spektruose stebimi du komponentai: kelias nanosekundes gyvuojanti forma, kurios spektras panašus į stebimą acetonitrile, ir šimtus nanosekundžių gyvuojanti forma, kurios spektras identiškas chemiškai atidarytos formos spektrui.
3. Pirmą kartą atlikti PCP komplekso žadinimo-emisijos skatinimo-zondavimo eksperimentai nukreipiant skurdinantį impulsą į artimoje IR srityje esančią ICT būsenos SE juostą. Nustatyta, kad tarp baltymo komplekse esančio peridinino S_1 ir ICT būsenų yra pusiausvyra ir dalis nuskurdintos ICT populiacijos atstatoma S_1 būsenos sąskaita. Tirpale esančio peridinino modelis buvo integruotas į PCP modelį, kuriuo remiantis buvo atliekama duomenų globalioji analizė. Padaryta išvada, kad PCP komplekse esančio peridinino S_1 ir ICT būsenos gali būti atskirtos, nors tarp jų yra stipri sąveika, o pagrindinis sužadinimo energijos pernešimo į Chl-*a* kanalas yra ICT būsena.
4. Atlikti dviejų simetrinių polimetininių dažų fotoizomerizacijos žadinimo-emisijos skatinimo-zondavimo eksperimentai. Nustatyta, kad abiejų tirtų junginių sužadintosios būsenos potenciniame paviršiuje egzistuoja dvi būsenos, kurių viena yra šviečiančioji (t. y. turi emisiją), o kita – tamsioji. Ilgai gyvuojančio junginio atveju nuskurdinta stimuliuotos emisijos būsena yra iš dalies atstatoma iš pusiausvyroje esančios emisijos neturinčios būsenos. Abiejų junginių atveju fotoizomeras susidaro iš tamsiosios būsenos.

Literatūra

1. H. Dürr and H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules and systems*. 2003, Amsterdam: Elsevier.
2. G. Berkovic, V. Krongauz, and V. Weiss, *Spiroyrans and Spirooxazines for Memories and Switches*. *Chemical Reviews*, 2000. **100**(5): p. 1741-1754.
3. T. A. Darwish, R. A. Evans, and T. L. Hanley, *Spiropyran, chromene and spirooxazine, mélange á trois: Molecular logic systems through selective and reversible deactivation of photochromism mediated by CO₂ gas*. *Dyes and Pigments*, 2012. **92**(2): p. 817-824.
4. S. Kawata and Y. Kawata, *Three-Dimensional Optical Data Storage Using Photochromic Materials*. *Chem Rev*, 2000. **100**(5): p. 1777-1788.
5. S. Pu, Q. Xiao, T. Yang, J. Xu, B. Chen, and L. Shen, *Photochromic diarylethene for two-photon 3D optical storage*. 2006: p. 60290C-60290C.
6. A. P. de Silva and S. Uchiyama, *Molecular logic and computing*. *Nat Nanotechnol*, 2007. **2**(7): p. 399-410.
7. D. Steinitz, F. Remacle, and R. D. Levine, *On Spectroscopy, Control, and Molecular Information Processing*. *ChemPhysChem*, 2002. **3**(1): p. 43-51.
8. M. Irie, *Diarylethenes for Memories and Switches*. *Chem Rev*, 2000. **100**(5): p. 1685-1716.
9. E. Deniz, M. Tomasulo, J. Cusido, S. Sortino, and F. M. Raymo, *Fast and stable photochromic oxazines for fluorescence switching*. *Langmuir*, 2011. **27**(19): p. 11773-83.
10. M. Tomasulo, S. Sortino, A. J. White, and F. M. Raymo, *Chromogenic oxazines for cyanide detection*. *J Org Chem*, 2006. **71**(2): p. 744-53.
11. M. M. Russew and S. Hecht, *Photoswitches: from molecules to materials*. *Adv Mater*, 2010. **22**(31): p. 3348-60.
12. J. Zhang, R. E. Campbell, A. Y. Ting, and R. Y. Tsien, *Creating new fluorescent probes for cell biology*. *Nat Rev Mol Cell Biol*, 2002. **3**(12): p. 906-18.
13. C. Weber, F. Rustemeyer, and H. Dürr, *A Light-Driven Switch Based on Photochromic Dihydroindolizines*. *Advanced Materials*, 1998. **10**(16): p. 1348-1351.
14. M. Tomasulo, S. Sortino, and F. M. Raymo, *A fast and stable photochromic switch based on the opening and closing of an oxazine ring*. *Org Lett*, 2005. **7**(6): p. 1109-12.
15. M. Tomasulo, S. Sortino, A. J. White, and F. M. Raymo, *Fast and stable photochromic oxazines*. *J Org Chem*, 2005. **70**(20): p. 8180-9.

16. E. Deniz, M. Tomasulo, S. Sortino, and F. M. Raymo, *Substituent Effects on the Photochromism of Bichromophoric Oxazines*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009. **113**(19): p. 8491-8497.
17. M. Tomasulo, E. Deniz, T. Benelli, S. Sortino, and F. M. Raymo, *Photochromic Polymers Based on the Photoinduced Opening and Thermal Closing of [1,3]Oxazine Rings*. *Advanced Functional Materials*, 2009. **19**(24): p. 3956-3961.
18. M. Tomasulo, S. Sortino, and F. M. Raymo, *A new family of photochromic compounds based on the photoinduced opening and thermal closing of [1,3]oxazine rings*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008. **200**(1): p. 44-49.
19. M. Tomasulo, S. Sortino, and F. M. Raymo, *Bichromophoric photochromes based on the opening and closing of a single oxazine ring*. *Journal of Organic Chemistry*, 2008. **73**(1): p. 118-126.
20. M. A. Petersen, E. Deniz, M. B. Nielsen, S. Sortino, and F. M. Raymo, *Photochromic Oxazines with Extended Conjugation*. *European Journal of Organic Chemistry*, 2009(25): p. 4333-4339.
21. Y. Prostota and P. J. Coelho, *Cationic 3H-indolium dyes by ring-opening of benzo[1,3]oxazine*. *Dyes and Pigments*, 2013. **98**(1): p. 93-99.
22. V. Voiciuk, K. Redeckas, V. Martynaitis, R. Steponavičiūtė, A. Šačkus, and M. Vengris, *Improving the photochromic properties of indolo[2,1-b][1,3]benzoxazines with phenylic substituents*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2014. **278**(0): p. 60-68.
23. T. L. Dawson, *Changing colours: now you see them, now you don't*. *Coloration Technology*, 2010. **126**(4): p. 177-188.
24. N. Tamai and H. Miyasaka, *Ultrafast dynamics of photochromic systems*. *Chemical Reviews*, 2000. **100**(5): p. 1875-1890.
25. E. Deniz, M. Battal, J. Cusido, S. Sortino, and F. M. Raymo, *Insights into the isomerization of photochromic oxazines from the excitation dynamics of BODIPY-oxazine dyads*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012. **14**(29): p. 10300-10307.
26. F. M. Raymo, *Computational insights on the isomerization of photochromic oxazines*. *J Phys Chem A*, 2012. **116**(48): p. 11888-95.
27. M. Barkauskas, V. Martynaitis, A. Sackus, R. Rotomskis, V. Sirutkaitis, and M. Vengris, *ULTRAFast DYNAMICS OF PHOTOCROMIC COMPOUND BASED ON OXAZINE RING OPENING*. *Lithuanian Journal of Physics*, 2008. **48**(3): p. 231-242.
28. K. Redeckas, V. Voiciuk, R. Steponavičiūtė, V. Martynaitis, A. Šačkus, and M. Vengris, *Ultrafast spectral dynamics of structurally modified photochromic indolo[2,1-b][1,3]benzoxazines*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2014. **285**(0): p. 7-15.

29. K. Redeckas, V. Voiciuk, R. Steponaviciute, V. Martynaitis, A. Sackus, and M. Vengris, *Optically controlled molecular switching of an indolobenzoxazine-type photochromic compound*. J Phys Chem A, 2014. **118**(30): p. 5642-51.
30. J. A. Bautista, R. G. Hiller, F. P. Sharples, D. Gosztola, M. Wasielewski, and H. A. Frank, *Singlet and Triplet Energy Transfer in the Peridinin–Chlorophyll a–Protein from Amphidinium carterae*. The Journal of Physical Chemistry A, 1999. **103**(14): p. 2267-2273.
31. B. P. Krueger, S. S. Lampoura, I. H. M. van Stokkum, E. Papagiannakis, J. M. Salverda, C. C. Gradinaru, D. Rutkauskas, R. G. Hiller, and R. van Grondelle, *Energy Transfer in the Peridinin Chlorophyll-a Protein of Amphidinium carterae Studied by Polarized Transient Absorption and Target Analysis*. Biophysical Journal, 2001. **80**(6): p. 2843-2855.
32. R. P. Ilagan, T. W. Chapp, R. G. Hiller, F. P. Sharples, T. Polivka, and H. A. Frank, *Optical spectroscopic studies of light-harvesting by pigment-reconstituted peridinin-chlorophyll-proteins at cryogenic temperatures*. Photosynth Res, 2006. **90**(1): p. 5-15.
33. S. Akimoto, S. Takaichi, T. Ogata, Y. Nishimura, I. Yamazaki, and M. Mimuro, *Excitation energy transfer in carotenoid-chlorophyll protein complexes probed by femtosecond fluorescence decays*. Chemical Physics Letters, 1996. **260**(1–2): p. 147-152.
34. H. A. Frank, J. A. Bautista, J. Josue, Z. Pendon, R. G. Hiller, F. P. Sharples, D. Gosztola, and M. R. Wasielewski, *Effect of the Solvent Environment on the Spectroscopic Properties and Dynamics of the Lowest Excited States of Carotenoids*. The Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(18): p. 4569-4577.
35. D. Zigmantas, R. G. Hiller, A. Yartsev, V. Sundström, and T. Polívka, *Dynamics of Excited States of the Carotenoid Peridinin in Polar Solvents: Dependence on Excitation Wavelength, Viscosity, and Temperature*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(22): p. 5339-5348.
36. D. Zigmantas, T. Polívka, R. G. Hiller, A. Yartsev, and V. Sundström, *Spectroscopic and Dynamic Properties of the Peridinin Lowest Singlet Excited States†*. The Journal of Physical Chemistry A, 2001. **105**(45): p. 10296-10306.
37. E. Papagiannakis, D. S. Larsen, I. H. van Stokkum, M. Vengris, R. G. Hiller, and R. van Grondelle, *Resolving the excited state equilibrium of peridinin in solution*. Biochemistry, 2004. **43**(49): p. 15303-9.
38. E. Papagiannakis, M. Vengris, D. S. Larsen, I. H. van Stokkum, R. G. Hiller, and R. van Grondelle, *Use of ultrafast dispersed pump-dump-probe and pump-repump-probe spectroscopies to explore the light-induced*

- dynamics of peridinin in solution*. J Phys Chem B, 2006. **110**(1): p. 512-21.
39. P. A. Linden, J. Zimmermann, T. Brixner, N. E. Holt, H. M. Vaswani, R. G. Hiller, and G. R. Fleming, *Transient Absorption Study of Peridinin and Peridinin–Chlorophyll a–Protein after Two-Photon Excitation*†. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(29): p. 10340-10345.
 40. N. Christensson, P. Chábera, R. G. Hiller, T. Pullerits, and T. Polívka, *Four-wave-mixing spectroscopy of peridinin in solution and in the peridinin–chlorophyll-a protein*. Chemical Physics, 2010. **373**(1–2): p. 15-22.
 41. A. Damjanovic, T. Ritz, and K. Schulten, *Excitation transfer in the peridinin-chlorophyll-protein of Amphidinium carterae*. Biophys J, 2000. **79**(4): p. 1695-705.
 42. D. Zigmantas, R. G. Hiller, V. Sundström, and T. Polívka, *Carotenoid to chlorophyll energy transfer in the peridinin–chlorophyll-a–protein complex involves an intramolecular charge transfer state*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2002. **99**(26): p. 16760-16765.
 43. I. H. M. van Stokkum, E. Papagiannakis, M. Vengris, J. M. Salverda, T. Polívka, D. Zigmantas, D. S. Larsen, S. S. Lampoura, R. G. Hiller, and R. v. Grondelle, *Inter-pigment interactions in the peridinin chlorophyll protein studied by global and target analysis of time resolved absorption spectra*. Chemical Physics, 2009. **357**(1–3): p. 70-78.
 44. S. van de Linde, S. Aufmkolk, C. Franke, T. Holm, T. Klein, A. Löschberger, S. Proppert, S. Wolter, and M. Sauer, *Investigating Cellular Structures at the Nanoscale with Organic Fluorophores*. Chemistry & Biology, 2013. **20**(1): p. 8-18.
 45. M. Ptaszek, *Chapter Three - Rational Design of Fluorophores for In Vivo Applications*, in *Progress in Molecular Biology and Translational Science*, C.M. May, Editor. 2013, Academic Press. p. 59-108.
 46. R. M. Clegg, *Chapter 1 Förster resonance energy transfer—FRET what is it, why do it, and how it's done*, in *Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology*, T.W.J. Gadella, Editor. 2009, Elsevier. p. 1-57.
 47. R. M. Clegg, *Fluorescence resonance energy transfer*. Current Opinion in Biotechnology, 1995. **6**(1): p. 103-110.
 48. H. Wallrabe and A. Periasamy, *Imaging protein molecules using FRET and FLIM microscopy*. Current Opinion in Biotechnology, 2005. **16**(1): p. 19-27.
 49. J. A. Levitt, D. R. Matthews, S. M. Ameer-Beg, and K. Suhling, *Fluorescence lifetime and polarization-resolved imaging in cell biology*. Current Opinion in Biotechnology, 2009. **20**(1): p. 28-36.

50. R. M. Clegg, O. Holub, and C. Gohlke, [22] *Fluorescence lifetime-resolved imaging: Measuring lifetimes in an image*, in *Methods in Enzymology*, I.P. Gerard Marriott, Editor. 2003, Academic Press. p. 509-542.
51. C. J. Tredwell and C. M. Keary, *Picosecond time resolved fluorescence lifetimes of the polymethine and related dyes*. Chemical Physics, 1979. **43**(3): p. 307-316.
52. D. N. Dempster, T. Morrow, R. Rankin, and G. F. Thompson, *Photochemical characteristics of cyanine dyes. Part 1.-3,3[prime or minute]-diethylloxadicarbocyanine iodide and 3,3[prime or minute]-diethylthiadicarbocyanine iodide*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 1972. **68**(0): p. 1479-1496.
53. J. T. Knudtson and E. M. Eyring, *Photophysical Effects of Sterolsomers in Thlacarbocynaine Dyes*. The Journal of Physical Chemistry, 1974. **78**(23): p. 2355-2363.
54. D. Fassler and K. H. Feller, *Picosecond spectroscopy of polymethine dyes*. Journal of Molecular Structure, 1988. **173**(0): p. 377-387.
55. S. K. Rentsch, *Modeling of the fast photoisomerisation process in polymethine dyes*. Chemical Physics, 1982. **69**(1-2): p. 81-87.
56. F. Dietz and S. K. Rentsch, *On the mechanism of photoisomerization and the structure of the photoisomers of cyanine dyes*. Chemical Physics, 1985. **96**(1): p. 145-151.
57. A. Holzwarth, *Data Analysis of Time-Resolved Measurements*, in *Biophysical Techniques in Photosynthesis*, J. Ames and A. Hoff, Editors. 1996, Springer Netherlands. p. 75-92.
58. R. Bonneau, J. Wirz, and A. D. Zuberbuhler, *Methods for the analysis of transient absorbance data (Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, 1997. **69**(5).
59. J. F. Nagle, *Solving complex photocycle kinetics. Theory and direct method*. Biophysical Journal, 1991. **59**(2): p. 476-487.
60. I. H. M. van Stokkum, D. S. Larsen, and R. van Grondelle, *Global and target analysis of time-resolved spectra (vol 1658, pg 82, 2004)*. Biochimica Et Biophysica Acta-Bioenergetics, 2004. **1658**(3): p. 262-262.
61. A. K. Dioumaev, *Evaluation of intrinsic chemical kinetics and transient product spectra from time-resolved spectroscopic data*. Biophys Chem, 1997. **67**(1-3): p. 1-25.
62. J. M. Beechem, *Global analysis of biochemical and biophysical data*. Methods Enzymol, 1992. **210**: p. 37-54.
63. M. Barkauskas, *Time-resolved spectroscopy of nonlinear crystals and photochromic switches*, 2008, Vilnius university: Vilnius.

64. V. Voiciuk, K. Redeckas, N. A. Derevyanko, A. V. Kulinich, M. Barkauskas, M. Vengris, V. Sirutkaitis, and A. A. Ishchenko, *Study of photophysical properties of a series of polymethine dyes by femtosecond laser photolysis*. *Dyes and Pigments*, 2014. **109**(0): p. 120-126.

Summary

MOLECULAR PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOPHYSICS EXPLORED BY ULTRAFAST MULTI-PULSE SPECTROSCOPY

This dissertation aims at exploring excited state photoevolution of three different systems by the means of transient absorption spectroscopy. First two chapters are dedicated to the theoretical background, the description of the objects of the study and the experimental tools used. The following three chapters correspond to three different systems explored by ultrafast spectroscopy.

First, photochromic indolo-benzoxazines, which are considered as the fastest molecular switches, are investigated. It was found that the current understanding must be redefined, as these compounds do not actually undergo ring-opening in acetonitrile solutions, therefore they are not “switches” by definition. Instead, it is shown that the induced absorption is assigned to the triplet form. Additionally, photoexcitation in alcohol solutions was investigated, where ring-opening was observed.

Second, another chapter is devoted to peridinin-chlorophyll-*a* protein (PCP), which is a light-harvesting protein with complex excited state dynamics. Within the protein complex, carotenoid peridinin absorbs the radiation and transfers the excitation energy to chlorophyll-*a*. The exact involvement of peridinin states in the process of energy transfer was rather obscure. In this work, the results of pump-dump-probe (PDP) experiments revealed the main channel of energy transfer in PCP and explained the relationship between the peridinin excited states.

Finally, the third object of investigation was the photoisomerization reaction of two symmetric polymethine dye compounds. PDP experiments demonstrated for the first time the presence of emissive and non-emissive state and the equilibrium between them. The non-emissive state is the main channel of photoisomer formation, while the emission of a photon returns the molecule to the original ground state.

Curriculum vitae

Name: Vladislava
Surname: Voiciuk
Date of birth: 1986 02 18
Place of birth: Vilnius
Nationality: Lithuanian
E-mail: vlada.voiciuk@gmail.com

Education:

1993 – 2005 Vilnius Viršuliškės secondary school
2005 – 2009 Vilnius Gediminas Technical University –
Bioengineering (Bachelor)
2009 – 2011 Vilnius University – Biophysics (Master)
2011 – 2015 Vilnius University, Faculty of Physics (PhD
student)