

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

KIPRAS REDECKAS

ELEKTRONINIAI VIRSMAI IR STRUKTŪRINĖ DINAMIKA
FOTOCHROMINIUOSE BEI FOTOSINTETINIUOSE
PIGMENTUOSE

DAKTARO DISERTACIJOS SANTRAUKA

FIZINIAI MOKSLAI, FIZIKA (02P)

Vilnius, 2016

Disertacija rengta 2012–2016 metais Vilniaus universitete.

MOKSLINIS VADOVAS:

Prof. 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:

Prof. habil. dr. Saulius Antanas Juršėnas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika — 02P);

Prof. habil. dr. Gediminas Niaura (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija — 03P);

Dr. Arvydas Ruseckas (St Andrews universitetas (Škotija), fiziniai mokslai, fizika — 02P);

Prof. dr. Valdas Šablinskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika — 02P).

Disertacija bus ginama viešame Fizikos mokslo krypties tarybos posėdyje 2016 m. gruodžio mėn. 2 d. 15 val. Vilniaus universiteto Lazerinių tyrimų centre, 306 auditorijoje.

Adresas: Saulėtekio al. 10, LT-10223, Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2016 m. lapkričio mėn. 2 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

KIPRAS REDECKAS

ELECTRONIC KINETICS AND STRUCTURAL DYNAMICS OF
PHOTOCHROMIC AND PHOTOSYNTHETIC PIGMENTS

SUMMARY OF DOCTORAL THESIS
PHYSICAL SCIENCES, PHYSICS (02P)

Vilnius, 2016

Thesis was prepared at Vilnius University in 2012–2016, Vilnius, Lithuania.

SCIENTIFIC SUPERVISOR:

Prof. dr. Mikas Vengris (Vilnius University, Physical sciences, Physics — 02P).

DOCTORAL COMMITTEE:

CHAIRMAN:

Prof. dr. Roaldas Gadonas (Vilnius University, Physical sciences, Physics — 02P).

MEMBERS:

Prof. habil. dr. Saulius Antanas Juršėnas (Vilnius University, Physical sciences, Physics — 02P);

Prof. habil. dr. Gediminas Niaura (Center for Physical Sciences and Technology, Physical sciences, Chemistry — 03P);

Dr. Arvydas Ruseckas (University of St Andrews (Scotland), Physical sciences, Physics — 02P);

Prof. dr. Valdas Šablinskas (Vilnius University, Physical sciences, Physics — 02P).

The thesis will be defended under open consideration in the Council of Physics on the 2nd of December, 2016, 3 p.m. at the Vilnius University Laser Research Center, room 306.

Address: Saulėtekio av. 10, LT-10223, Vilnius, Lithuania.

Summary of the thesis was distributed on 2nd of November, 2016.

The thesis 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

1	ĮVADAS	8
2	SPEKTROSKOPINIAI IR DUOMENŲ ANALIZĖS METODAI	14
2.1	Įvadas į skirtuminės sugerties spektroskopiją	14
2.2	Daugiaimpulsiai spektroskopiniai metodai	15
2.2.1	Nekoherentinė ultrasparčioji triimpulsė spektroskopija	15
2.2.2	Femtosekundinės priverstinės Ramano sklaidos spektroskopija	16
2.3	Universalus ŽZ/ŽEsZ/FPRS spektrometras	17
2.3.1	Žadinančiosios spinduliuotės generavimas	17
2.3.2	Zonduojančiosios spinduliuotės generavimas	18
2.3.3	Ramano sklaidą žadinančiosios spinduliuotės generavimas	19
2.4	FPRS duomenų apdorojimas	21
2.5	Globalioji laikinės skyros duomenų analizė	23
3	ULTRASPARČIOJI VIBRONINĖ KAROTINOIDŲ FOTODINAMIKA	24
3.1	Trumpas įvadas į karotinoidų fotofiziką	24
3.2	β -karotino FPRS dinamika	24
3.3	Dinaminės pusiausvyros tarp fukoksantino sužadintųjų būsenų tyrimas daugiimpulsės spektroskopijos metodais	27
3.3.1	Jūrinis karotinoidas fukoksantinas	27
3.3.2	Bandinio paruošimas bei eksperimentiniai metodai	28
3.3.3	FX ŽEsZ eksperimentų rezultatai	29
3.3.4	FX FPRS eksperimentų rezultatai	31
3.3.5	Rezultatų interpretacija ir išvados	32
4	ULTRASPARTŪS ELEKTRONINIAI VIRSMAI IR JŲ VALDYMAS INDOLO-BENZOKSAZINO SISTEMOSE: OKSAZINO ŽIEDO ATSIDARYMO PRIELAIDA	34
4.1	Fotochromizmo pagrindai ir indolo-benzoksazino junginiai	34
4.2	Pirminiai elektroniniai virsmai struktūriškai modifikuotose IB sistemose: nuo fotono sugerties iki fotoprodukto susiformavimo	35
4.2.1	Struktūriškai modifikuoti indolo-benzoksazinais	35
4.2.2	Bandinių paruošimas bei eksperimentiniai metodai	36
4.2.3	Femtosekundinės skyros žadinimo-zondavimo eksperimentų rezultatai	36
4.2.4	Rezultatų interpretacija ir išvados	37
4.3	Optinis indolo-benzoksazino tipo junginio fotociklo valdymas	40
4.3.1	Šviesa indukuojamas fotochrominio proceso valdymas	40
4.3.2	Bandinių paruošimas bei eksperimentiniai metodai	40
4.3.3	Eksperimentų rezultatai	41
4.3.4	Rezultatų interpretacija ir išvados	43

5	KOKYBIŠKAI NAUJA INDOLO-BENZOKSAZINO SISTEMŲ FOTODINAMIKOS INTERPRETACIJA	45
5.1	Abejonės šešėlis — tripletinės IB būsenos hipotezė	45
5.2	Oksazino žiedo atsidarymo tyrimas FPRS spektroskopijos metodais	46
5.2.1	Bandinių paruošimas bei eksperimentiniai ir teoriniai metodai	46
5.2.2	Rezultatai ir jų aptarimas	47
	PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS	50
	SUMMARY	52
	LITERATŪRA	54
	CURRICULUM VITAE	62

SANTRUMPŲ SAŖAŠAS

$\Delta\Delta\text{SUG}$	Dviguba skirtuminė sugertis
ΔSUG	Skirtuminė sugertis
BŠSK	Baltos šviesos superkontinuumas
EsPP	Emisijos skatinimo poveikio pėdsakas
FPRS	Femtosekundinė priverstinė Ramano sklaida
FpS	Fotoprodukto sugertis
FX	Fukoksantinas (angl. <i>fucoxanthin</i>)
GSI	Pagrindinės būsenos tarpinis junginys (angl. <i>ground state intermediate</i>)
IAS	Instrumentinė atsako funkcija
IB	Indolo[2,1- <i>b</i>][1,3]benzoksazinai
ICT	Vidumolekulinė krūvio pernaša (angl. <i>intramolecular charge transfer</i>)
IND	3H-indolas ($\text{C}_8\text{H}_8\text{N}^+$)
IS	Indukuotoji sugertis
KDP	Kalio divandenilio fosfatas (KH_2PO_4)
KoSS	Komponentinis skirtuminis spektras
MeCN	Acetonitrilas (CH_3CN)
MeOH	Metanolis (CH_3OH)
OPS	Optinis parametrinis stiprintuvas
PBI	Pagrindinės būsenos išblyškimas
PEP	Potencinės energijos paviršius
pNPH	4-nitrofenolis ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$)
pNPHE	4-nitrofenoliatas ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3^-$)
PRS	Priverstinė Ramano sklaida
pŽPP	Peržadinimo poveikio pėdsakas
SBS	Sužadintosios būsenos sugertis
SE	Stimuliuotoji emisija
SpRS	Spontaninė Ramano sklaida
TBAH	Tetrabutilamonio hidroksidas ($(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$)
Ti:SA	Titanas-safyras ($\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$)
ŽEsZ	Žadinimas-emisijos skatinimas-zondavimas (kinetinis pėdsakas)
ŽpŽZ	Žadinimas-peržadinimas-zondavimas (kinetinis pėdsakas)
ŽZ	Žadinimas-zondavimas

 ĮVADAS

NUŠVIESTI MOLEKULINĮ PASAULĮ

Prieš beveik šimtą metų Henris Eiringas (*Henry Eyring*) ir, nepriklausomai, Meredith Gvin Evans (*Meredith Gwynne Evans*) ir Maiklas Polanis (*Michael Polanyi*) suformulavo pereinamosios būsenos teoriją, teigiančią, jog cheminės reakcijos vyksta aktyvioms dalelėms (atomams ar molekulėms) sudarant tam tikrą tarpinį produktą — vadinamąjį aktyvuotąjį kompleksą — kuris vėliau skyla, susidarant reakcijos produktams [1]. Norint inicijuoti cheminę reakciją, sąveikaujančios dalelės turi turėti pakankamai energijos (ΔE_a) tokio aktyvuotojo komplekso suformavimui, o tipinės cheminių reakcijų spartos yra:

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger, \quad (1.1)$$

kur $K^\ddagger \sim \exp(-\Delta E_a/k_B T)$ yra vadinamoji koncentracijų pusiausvyros konstanta. Kitaip sakant, šios teorijos rėmuose pačios sparčiausios reakcijos, tokios kaip atomų suartėjimas susidarant aktyviam kompleksui, kambario temperatūroje vyksta $h/k_B T \approx 160$ fs laikinėje skalėje [2, 3]. Sparčiai besivystant lazerinėms technologijoms, tokia teorinė riba, užbrėžta praėjusio amžiaus pirmojoje pusėje, fizikams bei chemikams tapo nesunkiai pasiekama. Šio mokslinio bei technologinio progreso eigoje per pastaruosius 30–40 metų susiformavo nauja fizikinės chemijos atšaka — femtochemija [2, 3]. Šiuolaikiniai femtosekundiniai lazeriai bei parametriniai įrenginiai, galintys generuoti stabilią spinduliuotę, kurios trukmė siekia iki kelių optinių ciklų, leidžia tiesiogiai inicijuoti bei stebėti sudėtingas fotochemines reakcijas su laikine skyra, prilygstančia (ir netgi viršijančia) molekulinio pasaulio charakteringųjų vyksmų greičiams. Kitaip sakant, šiuolaikinėje femtochemijoje laikinė skyra įprastai nebėra suvokimą ribojantis faktorius. Neretai vien pasyvaus fotocheminių virsmų stebėjimo nepakanka, todėl greta „klasikinių“ spektroskopinių metodų, tokių kaip žadinimas-zondavimas (ŽZ), atsiranda nauji, leidžiantys aktyviai valdyti šias fotochemines reakcijas ar pažvelgti į jas iš visai kitos perspektyvos. Būtent tokie aspektai yra gvildenami ir šioje disertacijoje. Pasinaudoję daugiaimpulsiiais spektroskopiniais metodais, mes stengiamės pažvelgti giliau į dviejų fotoaktyvių sistemų — fotosintetinių pigmentų karotinoidų bei indolo[2,1-*b*][1,3]benzoksazino (IB) tipo fotochrominių junginių — fotodinamiką. Šioje disertacijoje pamatysime, jog dažnai vienintelis požiūris į molekulinę reakciją nėra pakankamas pilnutiniam sudėtingų vidumolekulinių procesų supratimui.

PAGRINDINIAI UŽDAVINIAI

- Derinamo dažnio femtosekundinės priverstinės Ramano sklaidos (FPRS) spektrometro sukūrimas ir automatizavimas, programinio paketo, skirto FPRS duomenų rekonstravimui bei analizei, parengimas.
- Sužadintųjų būsenų dinamikos jūriniame karotinoide fukoksantine (FX) tyrimas — tarpbūseninės sąveikos tarp FX S_1 ir vidumolekulinės krūvio pernašos (ICT) būsenų nustatymas, sužadintųjų būsenų vibroninės sandaros tyrimas bei tikėtino sąveikos kanalo įvertinimas, FX fotoevoliucinio modelio sukūrimas.
- Elektroninės kinetikos bei struktūrinės dinamikos tyrimas fenilo grupėmis modifikuotuose IB tipo junginiuose — jų standartinės bei perturbuotos laikinės fotoevoliucijos tyrimas, pagrindinės bei sužadintosios būsenų vibroninių charakteristikų nustatymas, oksazino žiedo atsidarymo spektroskopinių savybių identifikavimas.

MOKSLINIO DARBO NAUJUMAS

- Sukurtas derinamo dažnio FPRS spektrometras, pagrįstas susiaurinto spektro antrosios harmonikos generavimu. Šis visiškai automatizuotas spektroskopinis aparatas praktiškai panaudotas fotosintetinių (β -karotinas, FX) bei fotochrominių (įvairūs IB tipo junginiai) pigmentų tyrimui.
- Daugiainpulsės spektroskopijos metodais pirmą kartą tiesiogiai parodyta dinaminė pusiausvyra tarp FX S_1 ir ICT sužadintųjų būsenų; taip pat įvertintas šios sąveikos „stipris“ (t. y., pusiausvyros persiskirstymo spartos).
- FX fotodinamikai paaiškinti sukurtas išsamus dinaminis modelis, įskaitantis pagrindines bei tarpines evoliucines formas FX sužadintosios bei pagrindinės būsenų potencinės energijos paviršiuose (PEP), tarpbūseninę sąveiką, bei šių būsenų vibroninę sandarą.
- Pirminiai fotocheminiai virsmai, įvykstantys nanosekundinėje laiko skalėje, fenilo grupėmis modifikuotose IB sistemose pirmą kartą buvo išmatuoti su femtosekundine laikine sky-ra. Netrivialiai jų elektroninei fotodinamikai paaiškinti pasiūlytas šakotos (angl. *branched*) evoliucijos modelis.
- Eksperimentiškai parodyta, jog skirtuminės sugerties (ΔSUG) signalą fenilo grupėmis modifikuotose IB sistemose galima tiesiogiai moduluoti, panaudojant laike sinchronizuotą UV/NIR impulsų seką.
- Įvairios IB molekulinės konformacijos pirmą kartą buvo analizuotos struktūrinę informaciją suteikiančiais metodais. Šie matavimai suteikė naujos kokybinės informacijos apie oksazino žiedo atsidarymo statiką bei dinamiką.

GINAMIEJI TEIGINIAI

1. FX sužadintosios būsenos S_1 ir ICT egzistuoja dinaminėje pusiausvyroje. Ši pusiausvyra nusistovi su $\tau_{S_1 \rightarrow \text{ICT}} = 2,4$ ps ir $\tau_{\text{ICT} \rightarrow S_1} = 4,1$ ps atvirkštinėmis spartomis ir po priverstinio jos sutrikdymo yra atstatoma ≤ 6 ps laikotarpyje.
2. FX S_1 būseną pasižymi 1250 cm^{-1} (C–C valentiniais) ir 1735 cm^{-1} (C=C valentiniais), o FX ICT būseną — 1215 cm^{-1} (C–C valentiniais) ir 1555 cm^{-1} (C=C valentiniais) charakteringaisiais virpesiais. 1555 cm^{-1} virpesinė moda ICT PEP yra tikėtinas dinaminis kanalas, per kurį vyksta $S_1 \leftrightarrow \text{ICT}$ pusiausvyros persiskirstymas.
3. Sub-nanosekundinė fotoevoliucija struktūriškai modifikuotose IB sistemose iš pirminės UV fotonu sužadintosios būsenos vyksta dviem lygiagrečiomis reakcinėmis koordinatėmis, išsiskirstančiomis į greitą ($\tau \lesssim 1$ ps) „neefektyvią“ ir lėtą ($\tau \sim 15$ ps) „efektyvią“ fotoproducto formavimosi atšakas.
4. ΔSUG signalą fenilo grupėmis modifikuotose IB molekulinėse sistemose galima kontroliuoti, UV impulsu sužadintą junginį paveikiant laike sinchronizuotu VIS/NIR impulsu, kurio rezonansinis dažnis sutampa su sužadintosios būsenos sugerties (SBS)/fotoproducto sugerties (FPS) rezonansu. Evoluicionuojančią IB sistemą sutrikdant $\sim 80 \text{ GW/cm}^2$ intensyvumo impulsine NIR spinduliuote, galima sukelti iki 20 % trumpalaikę (~ 20 ps) ir/ arba iki 6 % ilgalaikę (> 6 ns) ΔSUG signalo moduliaciją.
5. Chemiškai indukuotosios atviro oksazino žiedo bei optiškai sugeneruotosios fenilo grupėmis modifikuotų IB junginių formos skiriasi tiek savo elektroninėmis, tiek virpesinėmis spektrinėmis charakteristikomis. Tokie skirtumai tarp šių — kaip iki šiol manyta, ekvivalenčių — formų leidžia teigti, jog UV fotono sugertis fenil-IB sistemose nesukelia žiedo atsidarymo. Priešingai, vyksta kito pobūdžio elektroninė fotoreakcija, kurios produktų charakteringi bruožai vyrauja šių junginių ΔSUG spektruose bei pasižymi vibroniniu aktyvumu fenil-indoliniame (o ne nitrofenoliniame) IB molekuliniam fragmente.

DARBO APROBACIJA

Disertacijoje aprašyti rezultatai buvo išspausdinti šiose mokslinėse publikacijose:

- [A1] Kipras Redeckas, Stepas Toliautas, Rasa Steponavičiūtė, Algirdas Šačkus, Juozas Sulskus, and Mikas Vengris. „A femtosecond stimulated Raman spectroscopic study on the oxazine ring opening dynamics of structurally-modified indolobenzoxazines“. *Chemical Physics Letters* 653 (2016), 67–72. DOI: [10.1016/j.cplett.2016.04.030](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.04.030).
- [A2] Kipras Redeckas, Vladislava Voiciuk, and Mikas Vengris. „A Tunable Femtosecond Stimulated Raman Scattering System Based on Spectrally Narrowed Second Harmonic Generation“. *Lithuanian Journal of Physics* 56 (2016), 21–34. DOI: [10.3952/physics.v56i1.3273](https://doi.org/10.3952/physics.v56i1.3273).

- [A3] Kipras Redeckas, Vladislava Voiciuk, and Mikas Vengris. „Investigation of the S_1 /ICT equilibrium in fucoxanthin by ultrafast pump-dump-probe and femtosecond stimulated Raman scattering spectroscopy“. *Photosynthesis Research* 128.2 (2016), 169–181. DOI: [10.1007/s11120-015-0215-9](https://doi.org/10.1007/s11120-015-0215-9).
- [A4] Vladislava Voiciuk, Kipras Redeckas, Vytas Martynaitis, Rasa Steponavičiūtė, Algirdas Šačkus, and Mikas Vengris. „Redefining the established understanding of excitation dynamics of photochromic oxazines“. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.27 (2015), 17828–17837. DOI: [10.1039/C5CP02143J](https://doi.org/10.1039/C5CP02143J).
- [A5] Kipras Redeckas, Vladislava Voiciuk, Rasa Steponavičiūtė, Vytas Martynaitis, Algirdas Šačkus, and Mikas Vengris. „Optically Controlled Molecular Switching of an Indolobenzoxazine-Type Photochromic Compound“. *The Journal of Physical Chemistry A* 118.30 (2014), 5642–5651. DOI: [10.1021/jp505723q](https://doi.org/10.1021/jp505723q).
- [A6] Kipras Redeckas, Vladislava Voiciuk, Rasa Steponavičiūtė, Vytas Martynaitis, Algirdas Šačkus, and Mikas Vengris. „Ultrafast spectral dynamics of structurally modified photochromic indolo[2,1-*b*][1,3]benzoxazines“. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 285 (2014), 7–15. DOI: [10.1016/j.jphotochem.2014.04.010](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.04.010).
- [A7] Vladislava Voiciuk, Kipras Redeckas, Vytas Martynaitis, Rasa Steponavičiūtė, Algirdas Šačkus, and Mikas Vengris. „Improving the photochromic properties of indolo[2,1-*b*][1,3]benzoxazines with phenylic substituents“. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 278 (2014), 60–68. DOI: [10.1016/j.jphotochem.2013.12.022](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.12.022).

Kitos mokslinės publikacijos (neįtrauktos į disertacijos medžiagą):

- [A8] Angela Eckstein, Renata Karpicz, Ramūnas Augulis, Kipras Redeckas, Mikas Vengris, Imge Namal, Tobias Hertel, and Vidmantas Gulbinas. „Excitation quenching in polyfluorene polymers bound to (6,5) single-wall carbon nanotubes“. *Chemical Physics* 467 (2016), 1–5. DOI: [10.1016/j.chemphys.2015.12.006](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.12.006).
- [A9] Paulius Grivickas, Stephen Sampayan, Kipras Redeckas, Mikas Vengris, and Vytautas Grivickas. „Probing of Carrier Recombination in n- and p-Type 6H-SiC Using Ultrafast Supercontinuum Pulses“. *Materials Science Forum* 821-823 (2015), 245–248. DOI: [10.4028/www.scientific.net/MSF.821-823.245](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.821-823.245).
- [A10] Greta Ragaitė, Vytas Martynaitis, Vilija Kriščiūnienė, Neringa Kleizienė, Kipras Redeckas, Vladislava Voiciuk, Mikas Vengris, and Algirdas Šačkus. „Fast and stable light-driven molecular switch based on a 5a,13-methanoindolo[2,1-*b*][1,3]benzoxazepine ring system“. *Dyes and Pigments* 113 (2015), 546–553. DOI: [10.1016/j.dyepig.2014.09.006](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.09.006).

- [A11] Greta Ragaitė, Vytas Martynaitis, Kipras Redeckas, Vladislava Voiciuk, Mikas Vengris, and Algirdas Šačkus. „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 (Archive for Organic Chemistry)* 2014.5 (2014), 271–290. DOI: [10.3998/ark.5550190.p008.727](https://doi.org/10.3998/ark.5550190.p008.727).
- [A12] Vladislava Voiciuk, Kipras Redeckas, Nadezhda A. Derevyanko, Andrii V. Kulinich, Martynas Barkauskas, Mikas Vengris, Valdas Sirutkaitis, and Alexander A. Ishchenko. „Study of photophysical properties of a series of polymethine dyes by femtosecond laser photolysis“. *Dyes and Pigments* 109 (2014), 120–126. DOI: [10.1016/j.dyepig.2014.05.012](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.05.012).
- [A13] Miglė Dagilienė, Vytas Martynaitis, Mikas Vengris, Kipras Redeckas, Vladislava Voiciuk, Wolfgang Holzer, and Algirdas Šačkus. „Synthesis of 1',3,3',4-tetrahydrospiro[chromene-2,2'-indoles] as a new class of ultrafast light-driven molecular switch“. *Tetrahedron* 69.44 (2013), 9309–9315. DOI: [10.1016/j.tet.2013.08.020](https://doi.org/10.1016/j.tet.2013.08.020).

Disertacijoje aprašyti rezultatai buvo pristatyti šiose mokslinėse konferencijose:

- [C1] Kipras Redeckas and Mikas Vengris. *Investigation of the S_1/ICT Equilibrium in Fucoxanthin by Ultrafast Pump-Dump-Probe and Femtosecond Stimulated Raman Scattering Spectroscopy*. Nordic Femtochemistry XII. Landskrona, Švedija, 2016-05-25.
- [C2] Kipras Redeckas, Vladislava Voiciuk, and Mikas Vengris. *Femtosekundinė priverstinės Ramano sklaidos sistema: teorija, aparatūra ir taikymai*. Lietuvos Nacionalinė Fizikos Konferencija 41. Vilnius, Lietuva, 2015-06-17.
- [C3] Kipras Redeckas, Vladislava Voiciuk, and Mikas Vengris. *Femtosecond Stimulated Raman Scattering: Theory, Apparatus and Applications*. Northern Optics & Photonics 2015. Lappeenranta, Suomija, 2015-06-02.
- [C4] Kipras Redeckas, Vladislava Voiciuk, and Mikas Vengris. *Femtosecond Stimulated Raman Scattering: Theory, Apparatus and Applications*. LTΦ. Vilnius, Lietuva, 2015-01-03.
- [C5] Kipras Redeckas, Vladislava Voiciuk, Rasa Steponavičiūtė, Vytas Martynaitis, Algirdas Šačkus, and Mikas Vengris. *Optically Controlled Bidirectional Switching of an Indolobenzoxazine Type Photochromic Compound*. Nordic Femtochemistry XI. Vilnius, Lietuva, 2014-05-05.
- [C6] Kipras Redeckas, Mikas Vengris, Greta Ragaitė, Vytas Martynaitis, and Algirdas Šačkus. *Fotoizomerizacijos dinamika ir jos optinis valdymas spiropirano tipo fotochrominiame junginyje*. Lietuvos Nacionalinė Fizikos Konferencija 40. Vilnius, Lietuva, 2013-06-10.

AUTORIAUS INDĖLIS

Autorius parengė darbe aprašytas spektrometrines schemas, atliko visus femtosekundinės skyros eksperimentus, išmatuotų duomenų teorinę analizę ir kitus darbe aprašytus skaičiavimus. Autorius suprojektavo ir surinko FPRS spektroskopinį stendą bei sukūrė programinę įrangą eksperimento valdymui ir FPRS duomenų rekonstravimui, apdorojimui, bei analizei. Autorius parengė straipsnių [A1–A3, A5, A6] rankraščius bei prisidėjo prie straipsnių [A4, A7] eksperimentinės schemos kūrimo, eksperimentų atlikimo, duomenų analizės ir rankraščių redagavimo.

BENDRAAUTORIŲ INDĖLIS

- PROF. MIKAS VENGRIS¹ formulavo mokslinio darbo užduotis, padėjo analizuoti bei interpretuoti eksperimentinius rezultatus, koregavo publikacijų rankraščius, suteikė daugybę vertingų praktinių patarimų apie lazerių fiziką, molekulinę fotodinamiką ir fotofiziką, fotosintezę, eksperimentų automatizavimą, elektroniką, bei skaitinius metodus.
- DR. VLADISLAVA VOICIUK¹ atliko nanosekundinės skyros žybsnio fotolizės eksperimentus (str. [A4, A7]), padėjo ruošti mėginius femtosekundinės skyros eksperimentams, suteikė daugybę vertingų chemijos žinių, padėjo interpretuoti gautuosius rezultatus bei atliko pirminę rankraščių (bei šios santraukos) korekciją.
- DR. RASA STEPONAVIČIŪTĖ^{2,3}, PROF. VYTAS MARTYNAITIS², ir PROF. ALGIRDAS ŠAČKUS^{2,3} susintetino tirtus IB junginius bei pateikė juos spektroskopinei analizei, dokumentuoti str. [A1, A4–A7].
- DR. STEPAS TOLIAUTAS⁴ ir PROF. JUOZAS ŠULSKUS⁴ atliko kvantinės chemijos skaičiavimus, padėjusius kokybiškai charakterizuoti IB virpesinius dažnius (str. [A1]).
- PROF. GEDIMINAS NIAURA⁵ ir PROF. VALDAS ŠABLINSKAS⁶ padėjo atlikti nuostoviosios spontaninės Ramano sklaidos (SPRS) matavimus (str. [A1]).

¹Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Kvantinės elektronikos katedra

²Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Organinės chemijos katedra

³Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Sintetinės chemijos institutas

⁴Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Teorinės fizikos katedra

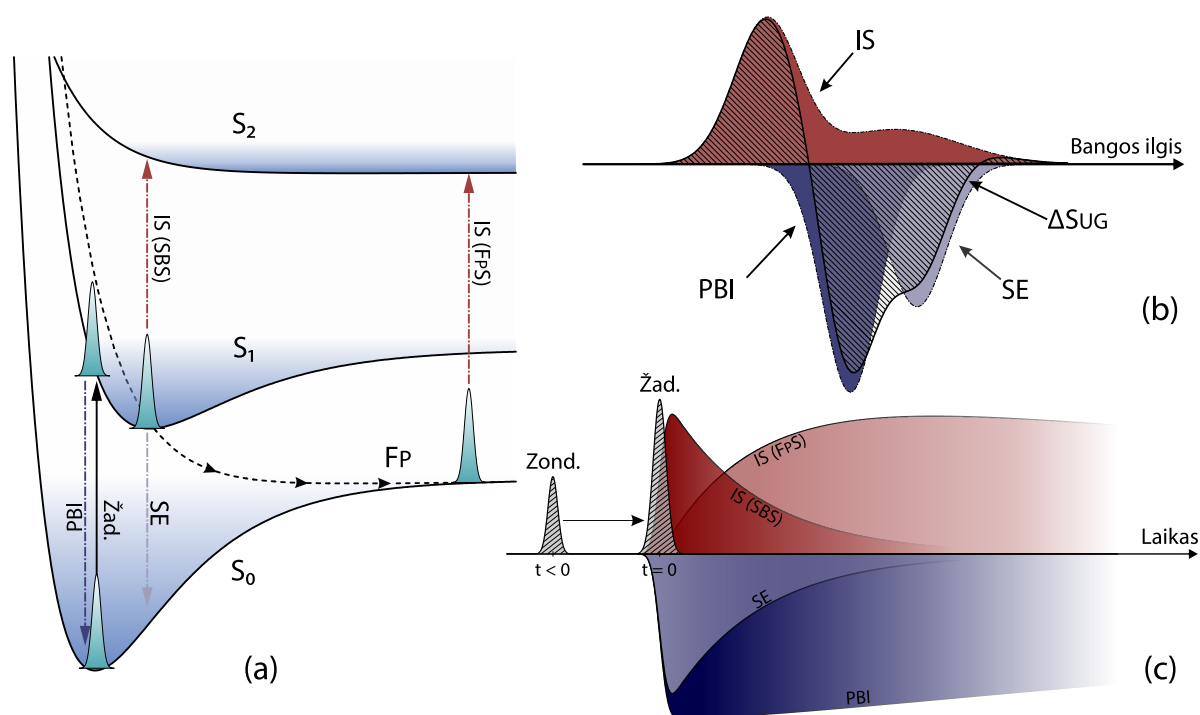
⁵Fizinių ir technologijos mokslų centras, Organinės chemijos skyrius

⁶Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Bendrosios fizikos ir spektroskopijos katedra

SPEKTROSKOPINIAI IR DUOMENŲ ANALIZĖS METODAI

2.1 ĮVADAS Į SKIRTUMINĖS SUGERTIES SPEKTROSKOPIJĄ

Skirtuminės sugerties (ΔSUG) arba žadinimo-zondavimo (ŽZ) spektroskopija yra vienas iš labiausiai paplitusių itin sparčių fotovirsmų tyrimo metodų. Fotoaktyviai sistemai tirti yra naudojami du trumpi impulsai, įprastai generuojami to paties lazerinio šaltinio. Pirmasis (žadinantis) impulsas inicijuoja fotovyksmą, kurio evoliuciją antrasis (zonduojantis) impulsas gali sekti (žr. 2.1



2.1 PAV.: (a) ŽZ eksperimentas hipotetinėje trijų elektroninių lygmenų sistemoje. Paveiksle (b) pavaizduoti pagrindiniai komponentai, suformuojantys ΔSUG spektrą: pagrindinės būsenos išblyškimas (PBI), stimuluotoji emisija (SE), ir indukuotoji sugertis (IS; įprastai skirstoma į sužadintosios būsenos sugerties (SBS) ir fotoproducto sugerties (FpS) komponentus). Paveiksle (c) pavaizduota idealizuota šių sudedamųjų signalų laikinė evoliucija.

pav.). Sužadintos sistemos vyksmų raida ŽZ eksperimente yra stebima kaip fotoindukuotas sugerties pokytis bandinyje, kintant laikiniam uždelsimui tarp šių dviejų impulsų [4]:

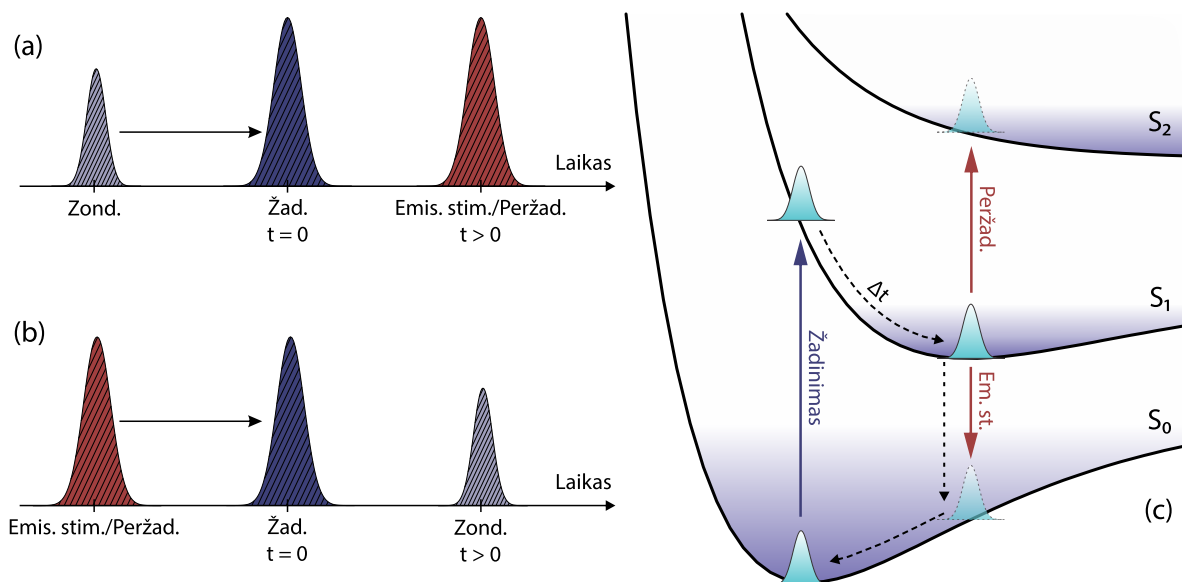
$$\Delta A(t, \lambda) = A_1(t, \lambda) - A_0(t, \lambda) = \log_{10} \frac{I_0(t, \lambda)}{I_1(t, \lambda)}, \quad (2.1)$$

kur $A_0(t, \lambda)$ ir $A_1(t, \lambda)$ yra, atitinkamai, sužadinto ir nesužadinto bandinio sugertis, o $I_0(t, \lambda)$ ir $I_1(t, \lambda)$ — eksperimentiškai registruojami bandinį praėjusios šviesos intensyvumo signalai. Laikinis vėlinimas ŽZ eksperimentuose yra praktiškai realizuojamas keičiant impulsų eigos kelius optinėmis vėlinimo linijomis, o tokio eksperimento laikinę skyrą riboja tik pačių impulsų trukmės. Žadinimo ir zondavimo metodas, pasitelkiant šiuolaikinius modų sinchronizacijos principu veikiančius ultrasparčiuosius lazerius, generuojančius kelių dešimčių ar šimtų femtosekundžių trukmės impulsus, yra nepakeičiamas nagrinėjant pačius sparčiausius molekulinis vyksmus (tokius kaip vidinė energetinė konversija, energijos ar krūvio pernaša, fotojonizacija, ir t. t.) [4, 5].

2.2 DAUGIAIMPULSIAI SPEKTROSKOPINIAI METODAI

2.2.1 Nekoherentinė ultrasparčioji triimpulsė spektroskopija

Šiame skyrelyje pristatomi daugiimpulsiai metodai gali būti priskirti nekoherentiniams, nes, lyginant su daug plačiau paplitusiais trijų impulsų spektroskopiniais metodais (pvz., fotonųaidu ar dvimate elektronine spektroskopija [6]), jie yra pagrįsti molekulių būsenų populiacijų (o ne koherentiškumų jose) dinamika [7–9]. Iš esmės šie daugiimpulsiai metodai yra tam tik-

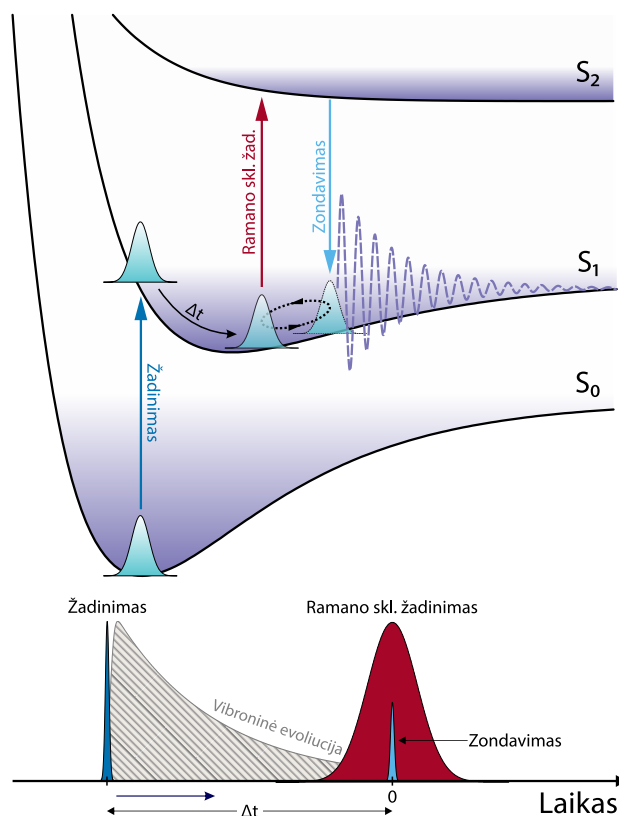


2.2 PAV.: Impulsų sekos (a) ŽEsZ/ŽPŽZ ir (b) EsPP/PŽPP eksperimentuose. Paveiksle (c) pavaizduota PEP schema, kur fotoevoliucija yra sutrikdoma emisijos stimuliavimo/peržadinimo impulsu.

ras ŽZ metodikos išplėtimas. Į standartinę ŽZ schemą yra įtraukiamas papildomas impulsas. Šis impulsas gali sukelti SE, taip privestinais sugražindamas sistemą į S_0 (žadinimas-emisijos skatinimas-zondavimas (ŽEsZ)), arba peržadinti evoliucionuojančią sistemą į aukštesnį sužadintąjį lygmenį ar grąžinti ją į ankstesnę evoliucinę būseną (žadinimas-peržadinimas-zondavimas (ŽPŽZ)). Įprastai tokie eksperimentai yra atliekami atskaitos sistemoje, kurioje žadinimo impulsas yra stacionarus ir $t_{ZD} = 0$ (žr. 2.2 pav.). Priklausomai nuo laikinio visų trijų sąveikaujančių impulsų išsidėstymo galima realizuoti ŽEsZ/ŽPŽZ (kinetinio pėdsako) arba emisijos skatinimo poveikio pėdsako (EsPP)/peržadinimo poveikio pėdsako (PŽPP) tipo eksperimentus. ŽEsZ/ŽPŽZ atveju sužadintosios sistemos fotoevoliucija yra sutrikdoma tam tikru evoliucijos momentu $t_{Es/PŽ} > 0$ (žr. 2.2(a) pav.) ir yra stebima, kaip dėl to pakinta tolimesnė sistemos fotodinamika. EsPP/PŽPP eksperimentuose laikinis vėlinimas tarp žadinimo ir zondavimo impulsų yra išlaikomas pastovus ($t_{ZND} > 0$), o trečiasis impulsas yra transliuojamas laike (žr. 2.2(b) pav.). Taip yra nustatoma, kaip perturbacijos laiko parinkimas paveikia konkrečią fotoevoliucinę fazę.

2.2.2 Femtosekundinės priverstinės Ramano sklaidos spektroskopija

Virpesinė spektroskopija su laikine skyra leidžia tiesiogiai „pažvelgti“ į molekulinės sandaros bei struktūros pokyčius, vykstančius šviesa indukuotų reakcijų metu, bei suteikia papildomos vertingos informacijos, kuri yra prarandama įprastiniuose elektroniniuose ŽZ eksperimentuose. Femtosekundinės priverstinės Ramano sklaidos (FPRS) spektroskopija — tai sąlyginai naujas, tačiau daug žadantis virpesinės spektroskopijos metodas [10–12], leidžiantis pasiekti tiek gerą spektrinę ($\Delta\nu \leq 5 \text{ cm}^{-1}$), tiek laikinę ($\Delta\tau \leq 50 \text{ fs}$) skyras, nepažeidžiant Heizenbergo neapibrėžtumo principo [10, 13, 14]. FPRS yra trijų impulsų metodas, kurio apibendrinta schema yra pateikta 2.3 pav. FPRS principus galima paaiškinti taip: femtosekundinis žadinantysis impulsas inicijuoja fotoreakciją, perkeldamas molekulinę sistemą iš pagrindinio S_0 ($|g, 0\rangle \langle g, 0|$) į sužadintąjį S_1 ($|e, n\rangle \langle e, n|$) lygmenį. Dviejų laike sinchronizuotų impulsų pora zondoja sužadintosios būsenos (ar ilgainiui susiformuojančio fotoproducto) vibroninę evoliuciją. Pirmasis iš jų dviejų – siaurajuostis (pikosekundinis) Ramano sklaidos žadinimo impulsas — sukelia priverstinę Ramano sklaidą (PRS) sužadintoje būsenoje (įprastai šis impulsas yra suderinamas su tam tikru sužadintosios būsenos elektroniniu rezonansu, siekiant realizuoti efektyvią PRS). Šis sklaidos procesas vyksta, iš esmės, nekoherentiškai iki antrojo — Ramano sklaidos zondavimo impulso — pasirodymo. Tik trumpu šių impulsų laikinio persiklojimo metu sužadintoje būsenoje yra sukuriamas aukštas vibroninis koherentiškumas ($|e, n\rangle \langle e, m \neq n|$), kurį palydi charakteringų Stokso ir anti-Stokso dažnių pastiprinimas (arba susilpninimas) zondojuojančio impulso spektrinėje gaubtinėje. Kadangi abu impulsai nesudaro Furjė transformacija susietos poros, galima teigti, jog pirmasis iš jų lemia spektrinę, o antrasis — laikinę eksperimento skyrą. Keisdami vėlinimą tarp žadinančiojo bei ps/fs Ramano impulsų poros, mes galime sekti sužadintoje būsenoje vykstančius virpesinius pokyčius (kaip matome 2.3 pav., eksperimentas yra įprastai vykdomas „apgręžtoje“ laiko atskaitos sistemoje, t. y., laike transliuojant žadinantįjį impulsą nuo $t = -\infty$ iki $t \gtrsim 0$).



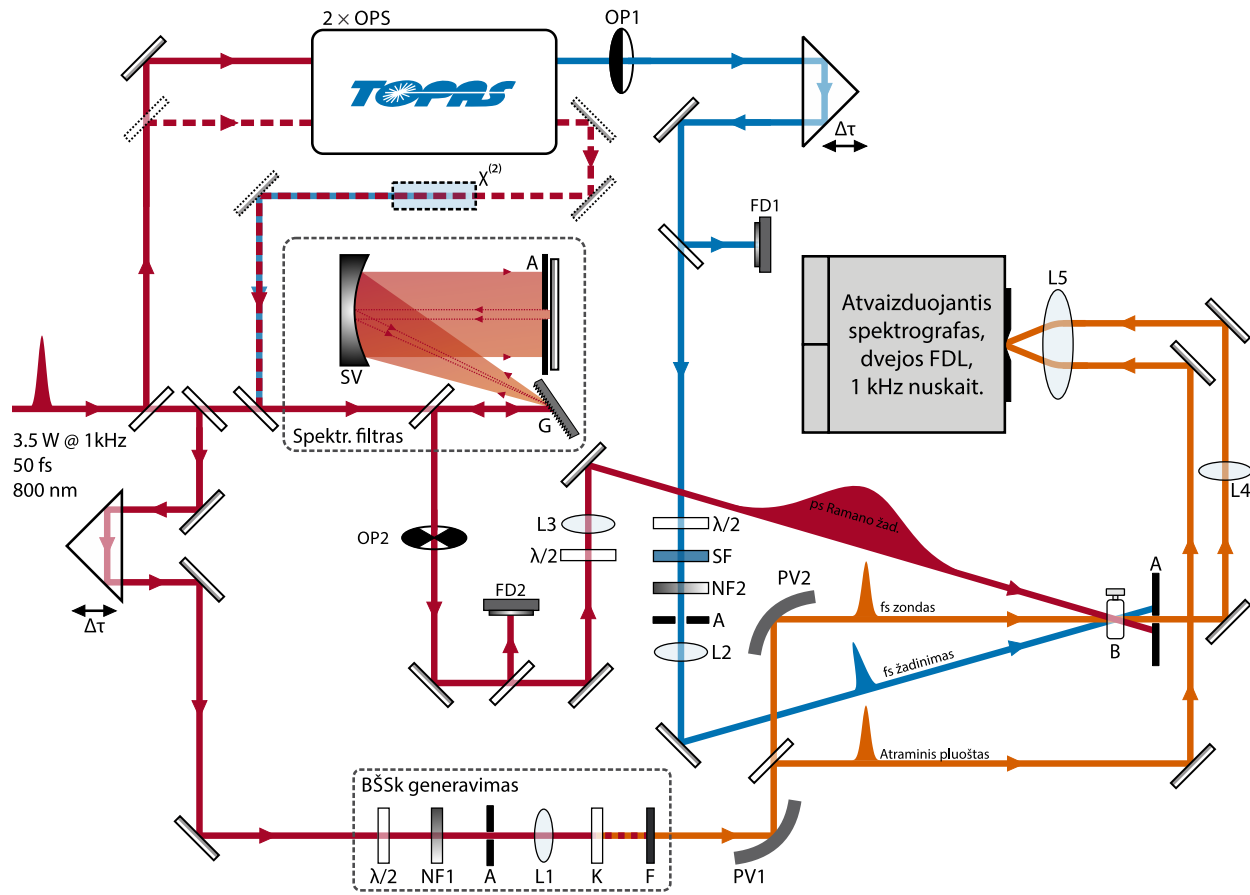
2.3 PAV.: Idealizuotas FPRS procesas trijų lygmenų vibroninėje sistemoje.

2.3 UNIVERSALUS ŽZ/ŽESZ/FPRS SPEKTROMETRAS

Tiek ŽESZ/ŽPŽZ, tiek FPRS yra trijų impulsų eksperimentai, kuriuos yra įmanoma praktiškai įgyvendinti viena spektroskopine konfigūracija. Tokiame universaliame spektrometre reikia sugebėti valdyti sąveikaujančių impulsų išsidėstymą laike, bei, FPRS eksperimentų atveju, galėti kontroliuoti Ramano sklaidą žadinančiųjų impulsų spektrinį plotį bei trukmę. Šiame skyriuje yra apžvelgiamas sukurtas trijų impulsų spektrometras, daugiausia akcentuojant FPRS modulį (kadangi, grynai iš eksperimentinio ir/ar konstrukcinio požiūrio, FPRS įgyvendinimas yra schematiškai sudėtingesnis, t. y., FPRS spektrometrą galima lengvai pakeisti į ŽESZ/ŽPŽZ spektrometrą, panaikinus impulsų spektrinį formuoklį bei pakeitus impulsų laikinę tvarką).

2.3.1 Žadinančiosios spinduliuotės generavimas

Apibendrinta FPRS spektrometro optinė konfigūracija yra pavaizduota 2.4 pav. Pirminis visų trijų eksperimente naudojamų impulsų šaltinis yra komercinė titano-safyro (Ti:SA) femtosekundinė sistema LIBRA (COHERENT), generuojanti 1 kHz, 3,5 mJ, 50 fs, $\lambda_0 = 800$ nm, $\Delta\lambda_{FWHM} = 25$ nm ultratrumpųjų impulsų vorą. Žadinančiųjų impulsų generavimui ~ 750 μ J lazerio energijos yra panaudojama bėgančios bangos optinio parametrinio stiprintuvo (OPS) TOPAS-800



2.4 PAV.: FPRS spektrometro optinė schema. Žymėjimai: A: apertūra, B: bandinys, F: BŠSk generuojančią spinduliuotę užkertantis (juostinis arba spalvinis) filtras, FDL: fotodiodų liniuotė, FD_n : fotodiodai, G: difrakcinė gardelė, K: BŠSk generavimo kristalas (Al_2O_3 arba CaF_2), L_n : lęšiai, NF_n : neutralaus OD filtrai, OP_n : optiniai pertraukikliai, PV_n : paraboliniai veidrodžiai, SF: spalvinis filtras, SV: sferinis veidrodis, $\lambda/2$: fazinės plokštelės, $\chi^{(2)}$: netiesinis kristalas (KDP).

(LIGHT CONVERSION) kaupimui, pasiekiant iki $\sim 30\%$ keitimo efektyvumą ties 1300 nm (signaline) ir 2080 nm (šalutinė) bangomis. Su lazerinės sistemos impulsų pasikartojimo dažniu fiziškai sinchronizuotas rotacinis optinis pertraukiklis (STANFORD RESEARCH SYSTEMS SR540) cikliškai blokuoja žadinimo pluoštą ir leidžia nepriklausomai išmatuoti sužadinto ir nesužadinto bandinio sugertį. Žadinančiųjų impulsų vėlinimas laike yra įgyvendinamas 30 cm ilgio viengubo praėjimo vėlinimo linija (AEROTECH ALS10030), užtikrinančia ~ 2 ns zondavimo laikinį langą.

2.3.2 Zonduojančiosios spinduliuotės generavimas

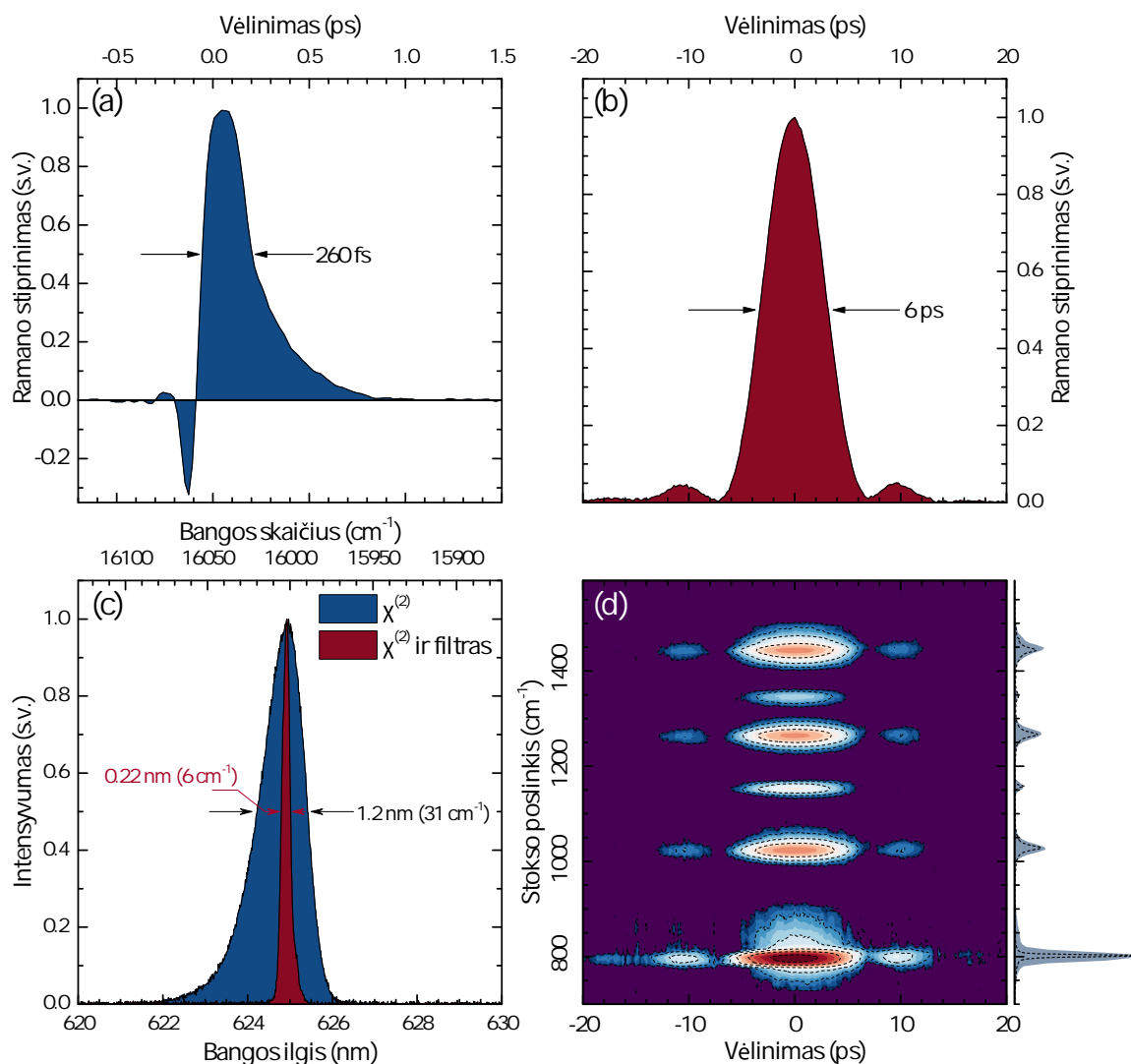
Maždaug 1% fundamentinės Ti:SA spinduliuotės yra aštriai sufokusuojama į safyro kristalą, taip generuojant baltos šviesos superkontinuumą (BŠSk), išplintantį 450–1100 nm spektriniame ruože (kalcio fluoridas yra naudojamas, kai detekciją reikia išplėsti į NUV iki ~ 300 nm). Nuo per-

teklinės 800 nm spinduliuotės BŠSK yra išvalomas, naudojant dielektrinę juostinę ($\lambda_0 = 815$ nm, $\Delta\lambda_{\text{juost.}} = 200$ nm, $T_{>85\%} = 300\text{--}730$ nm) or arba ilgabangio pralaidumo spalvinį (SHOTT GLASS RG830, $T_{>85\%} = 830\text{--}2700$ nm) filtrus. Kadangi Ramano sklaidą žadinančiojo pluošto kelias yra fiksuotas (žr. 2.4 pav.), Ramano sklaidos žadinimo bei zondavimo impulsai laike yra suvedami 60 cm dvigubo praėjimo vėlinimo linija (AEROTECH ALS10060), realizuojant didžiausią PRS signalą ties $t_{\text{ZND}} = 0$ (žr. 2.5(d) pav.).

2.3.3 Ramano sklaidą žadinančiosios spinduliuotės generavimas

Praktikoje dažniausiai yra sutinkami keli standartiniai siaurajuotės Ramano sklaidos žadinimo spinduliuotės generavimo, turint femtosekundinį lazerinį šaltinį, metodai. Pats paprasčiausias (kartu ir pigiausias) metodas pikosekundinių impulsų generavimui yra fundamentinės Ti:SA spinduliuotės siaurinimas spektriniu Furjė $4f$ filtru [12, 15] ar Fabri–Pero etalonu [16, 17], arba lokaliai siaurajuotės faziškai moduluotos spinduliuotės, atskeliamos po impulso išmetimo iš regeneratyvinio stiprintuvo, panaudojimas [18, 19]. Atsižvelgiant į tipinį ~ 400 cm⁻¹ LIBRA sistemos generuojamų impulsų spektrinį plotį, spektrinį filtravimą įmanoma nesunkiai įgyvendinti $\sim 775\text{--}825$ nm NIR diapazone (arba, ties $\sim 395\text{--}405$ nm UV/VIS riba, generuojant antrąją fundamentinės spinduliuotės harmoniką). Pagrindiniai tokios eksperimentinės schemos trūkumai yra santykinai dideli energijos nuostoliai (pvz., generuojant 5 cm⁻¹ spektrinio pločio impulsus, yra prarandama virš 98 % pradinės spinduliuotės dėl filtravimo ir difrakcinių nuostolių), taip pat spektrinis šios spinduliuotės derinamumas yra ribotas. Energetine prasme efektyviausias siauro spektro impulsų generavimas yra pasiekiamas, pasitelkiant komercinius [20, 21] ar savadarbius [22–24] pikosekundinius OPS, kaupinamus spektriškai suspausta antrąja Ti:SA optine harmonika. Ši metodika ženkliai sumažina energijos nuostolius, atsirandančius pikosekundinės konversijos metu, taip pat suteikia plačiajuostį spinduliuotės derinimą VIS–NIR srityse, leidžiantį įgyvendinti tinkamas rezonansines sąlygas FPRS eksperimentuose. Savaimė suprantama, pagrindinis tokios prieigos trūkumas yra išauganti visos spektroskopinės sistemos kaina.

Pikosekundinės spinduliuotės spektrinis derinimas yra itin svarbus FPRS sistemos dizaino aspektas, kadangi FPRS yra a $\chi^{(5)}$ netiesiškumo procesas ir rezonansinis signalų pastiprinimas gali žymiai pagerinti virpesinio signalo ir elektroninio fono santykį [23–25]. Kurdami derinamą pikosekundinės spinduliuotės šaltinį, mes pasirinkome savotišką kompromisą tarp aukščiau apžvelgtų metodų. Didžioji dalis, t. y., $\sim 1,2$ mJ, LIBRA spinduliuotės buvo panaudota papildomo (didelės galios) OPS TOPAS-800 kaupinimui, kuriame buvo pasiektas ~ 50 % energijos keitimo efektyvumas ties 1300/2080 nm (signalinė ir šalutinė bangos standartiškai gali būti derinamos 1150–2500 nm ruože). Šio didelės galios OPS išėjimo pluoštas vėliau buvo praleidžiamas pro ilgą kalio divandenilio fosfato (KDP) kristalą (I tipo: $\vartheta = 41^\circ$, $\phi = 45^\circ$, 65 mm ilgio, arba II tipo: $\vartheta = 58^\circ$, $\phi = 0^\circ$, 45 mm ilgio; abiejų kristalų apertūros 20 × 20 mm), kuriame buvo generuojamos antrosios arba ketvirtosios fundamentinių bangų harmonikos arba suminiai dažniai su OPS kaupinančiaja spinduliuote. Tokiu būdu pirminė spinduliuotė efektyviai (~ 45 % ties 650 nm) yra konvertuojama į VIS sritį (kaip pavaizduota 2.4 pav., sistema leidžia „apeiti“ OPS ir naudoti funda-



2.5 PAV.: Laikiniai Ramano sklaidos profiliai, išmatuoti 802 cm^{-1} (C–C valentiniams) virpesiams cikloheksane, naudojant spektriškai susiaurintą $\lambda_{R\check{Z}D} = 625\text{ nm}$ spinduliuotę. Paveiksle (a) pavaizduotas kryžminės koreliacijos tarp Ramano sklaidos žadinančiojo bei zondojančiojo impulsų prieš, o paveiksle (b) — po spektrinio impulsų filtravimo. Paveiksle (c) pavaizduoti spektriniai impulsų profiliai, o (d) — pilnas laikinės bei spektrinės skyros kryžminės koreliacijos signalas cikloheksane su (b) paveiksle pavaizduotuojų impulsu.

mentinę Ti:SA spinduliuotę ar antrąją jos harmoniką). Ilgas optinis kelias KDP kristale užtikrina aukštą netiesinio keitimo efektyvumą, o grupinių greičių nederinimas (GGN) tarp pirmosios ir antrosios harmonikos impulsų bei griežtos fazinio sinchronizmo sąlygos tik konkrečiai banginių vektorių kombinacijai ($\Delta kz \gg 0$) užtikrina konvertuotųjų impulsų išplitimą laike bei spektrinį susiaurėjimą [26]. Dėl laikinio impulsų išsivaikščiojimo ir pastovaus fundamentinės bangos nuskurdinimo netiesinio kristalo eigoje, antrosios harmonikos impulsai įgauna eksponentinį laikinį profilį [26, 27], o tokio impulso laikines ir spektrines charakteristikas galima papildomai kontroliuoti, panaudojus spektrinį $4f$ filtravimą (žr. 2.5 pav.).

2.4 FPRS DUOMENŲ APDOROJIMAS

FPRS eksperimente, kuriame impulsų sekos yra teisingai sinchronizuotos, per vieną detekcijos periodą yra registruojami keturi diskretūs bandinį praėjusios šviesos ($I(t, \nu)$) bei atraminiai ($R(t, \nu)$) spektriniai signalai. Pasinaudojus šiais duomenimis, sužadintosios būsenos FPRS signalas gali būti apskaičiuotas iš:

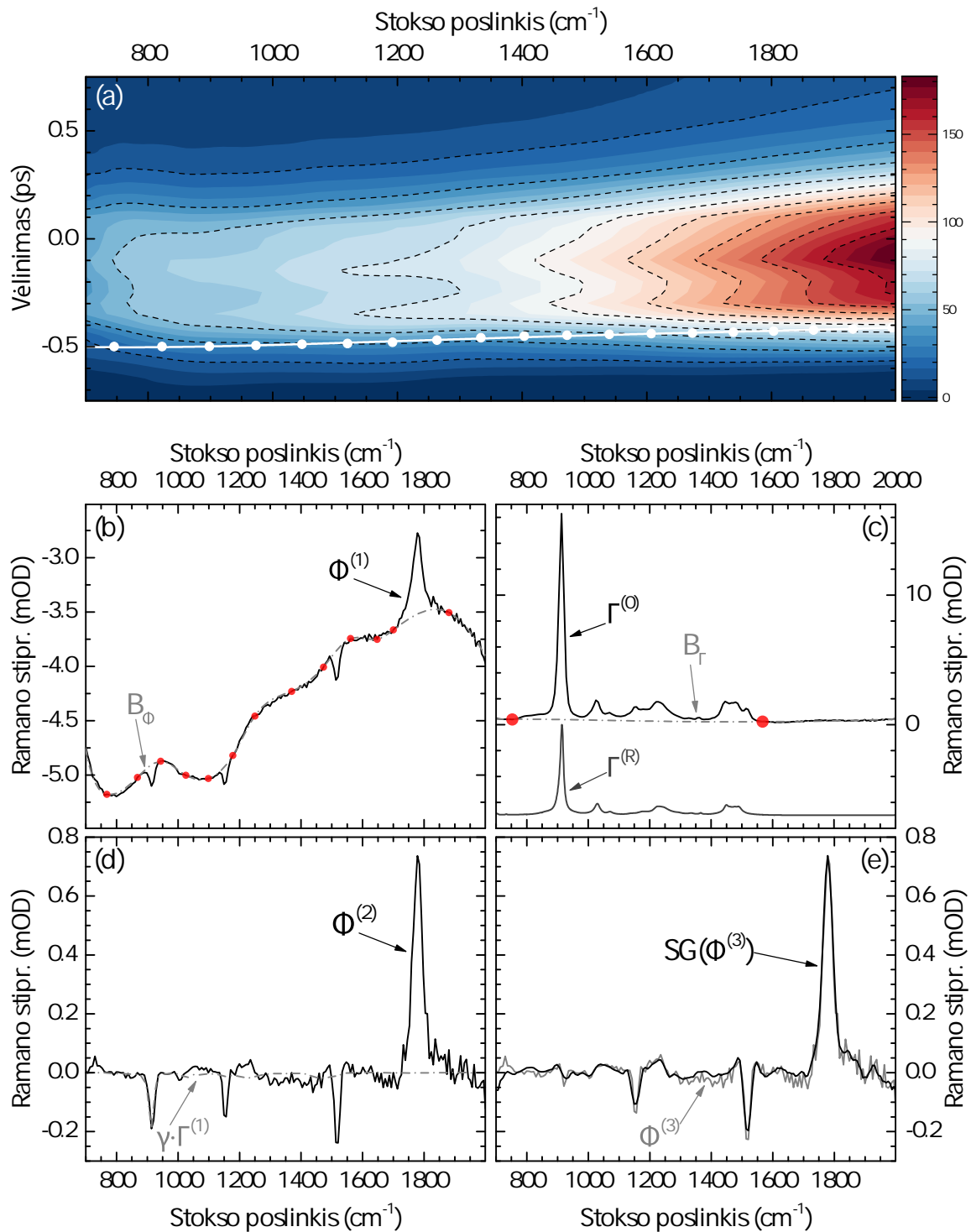
$$\Phi^{(0)}(t, \nu) = 1000 \cdot \log_{10} \left(\left(\frac{I_{11}(t, \nu)}{R_{11}(t, \nu)} \cdot \frac{I_{00}(t, \nu)}{R_{00}(t, \nu)} \right) / \left(\frac{I_{01}(t, \nu)}{R_{01}(t, \nu)} \cdot \frac{I_{10}(t, \nu)}{R_{10}(t, \nu)} \right) \right), \quad (2.2)$$

o pagrindinės būsenos FPRS stiprinimas iš:

$$\Gamma^{(0)}(t, \nu) = 1000 \cdot \log_{10} \left(\left(\frac{I_{01}(t, \nu)}{R_{01}(t, \nu)} \right) / \left(\frac{I_{00}(t, \nu)}{R_{00}(t, \nu)} \right) \right), \quad (2.3)$$

kur pirmasis indeksas nusako žadinančiojo (elektroninio), o antrasis — Ramano sklaidą žadinančiojo pluošto būseną (uždengtas/atidengtas). Tiek $\Phi^{(0)}$, tiek $\Gamma^{(0)}$ signaluose šalia virpesinių linijų yra stebimas ir elektroninis fonas, pasireiškiantis dėl SE, netiesinių $\chi^{(3)}$, $\chi^{(5)}$, ... sąveikos reiškinių, [13] ar žadinimo-emisijos stimuliavimo/peržadinimo efektų [28]. Atsižvelgdami į anksčiau apžvelgtas metodikas [29–32], mes suformulavome tokį FPRS duomenų apdorojimo algoritmą:

1. Laikinis zonduojančiojo impulso spektrinių komponentų išsifazavimas (laikinis „čirpas“) yra nustatomas pagal ŽZ signalo pobūdį ankstyvajame $-1 \text{ ps} \leq t_i \leq 1 \text{ ps}$ intervale, dispersija yra aproksimuojama $N_{\text{Poly}} \geq 4$ polinomu ir ištaisoma, interpoliuojant FPRS duomenis fiksuotoje laiko skalėje (žr. 2.6(a) pav.).
2. FPRS signalas prieš sąveiką su žadinančiuoju impulsu (t. y., $t \leq -1 \text{ ps}$) yra suvidurkinamas ir atimamas iš $\Phi(t, \nu)$ duomenų paketo, taip panaikinant (arba bent jau sumažinant) likutinius tirpiklio Ramano linijų artefaktus.
3. Elektroninis fonas yra apibrėžiamas kaip rinkinys $N \geq 10$ fiksuotų spektrinių taškų (žr. 2.6(b) pav.), per kuriuos yra aproksimuojama $N_{\text{Poly}} \geq 5$ polinominė kreivė, kuri kiekviename laiko FPRS taške yra atimama iš pagrindinio spektrinio signalo. Jei elektroninis fonas yra pakankamai tolydus, tuomet virpesines juostas galima „izoliuoti“, t. y., apibrėžti N ($N \bmod 2 = 0$) taškų, nusakančių pavienius juostų (ar juostų sanklotų) regionus, o visą likusį signalą (t. y., „ne pikus“) panaudoti polinominei aproksimacijai ir gautąją foninę kreivę atimti iš pirminio spektro (žr. 2.6(c) pav.).
4. $\Gamma(t, \nu)$ spektras yra normuojamas pagal liekamąją pagrindinės būsenos signalo amplitudę $\Phi(t, \nu)$ spektre (pvz., 2.6(d) pav. faktorius γ buvo nustatytas pagal $913,1 \text{ cm}^{-1}$ tetrahidrofurano (THF) Ramano liniją [33]) ir yra atimamas iš galutinio FPRS spektro.
5. Duomenų glotninimui (t. y., aukštadažnio pikselių triukšmo sumažinimui) yra naudojamas Savickio–Golajaus filtras (įprastai naudojamas 4-o laipsnio polinomas 6-ių taškų spektriniame lange, žr. 2.6(e) pav.).



2.6 PAV.: FPRS signalo rekonstravimo procedūra β -karotinui (tirpiklis — THF, $\lambda_{\text{žD}} = 490$ nm, $E_{\text{žD}} = 150$ nJ, $\tau_{\text{žD}} = 70$ fs; $\lambda_{\text{RžD}} = 790$ nm, $E_{\text{RžD}} = 3$ μ J, $\tau_{\text{RžD}} = 6$ ps).

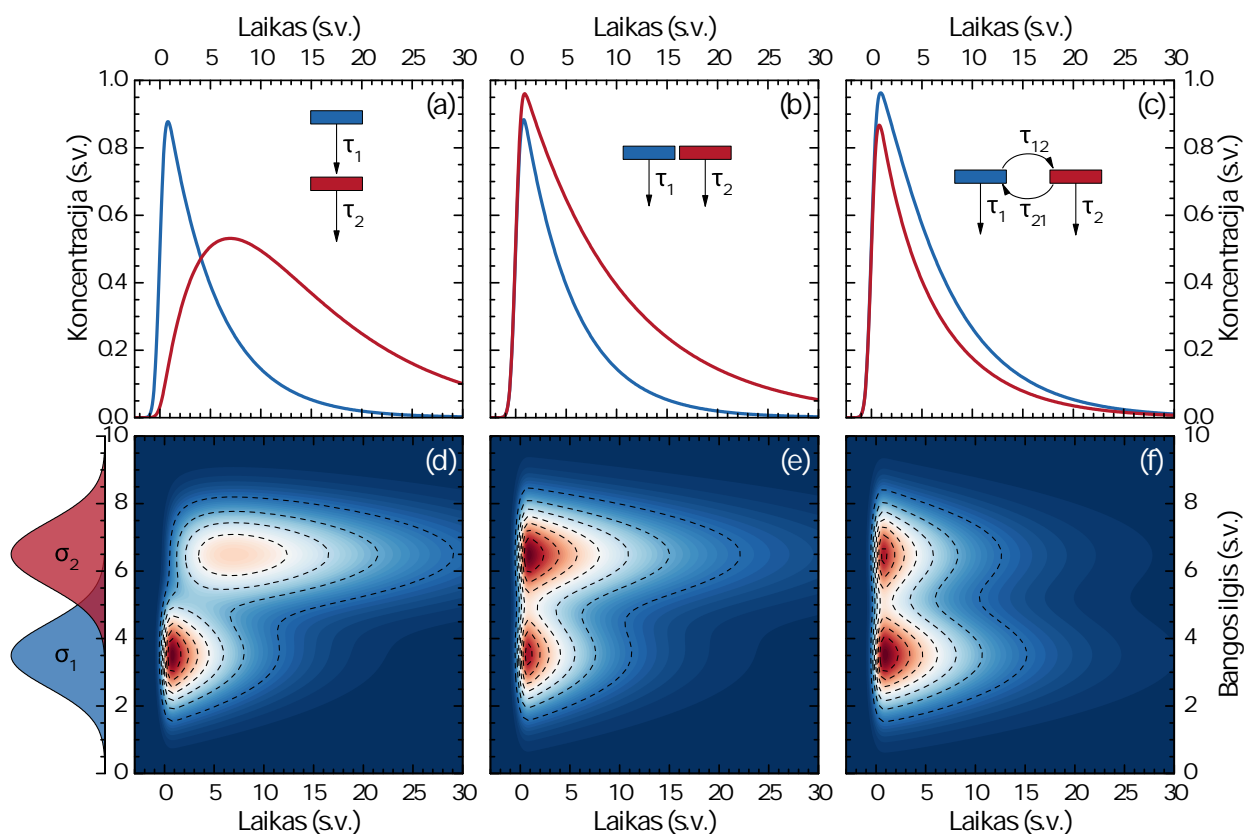
Aprašytas FPRS duomenų apdorojimas yra atliekamas savadarbe programine įranga, parašyta C++ kalba, naudojant QT 5.4 bei QCUSTOMPLOT bibliotekas. Duomenų apdorojimo programa bei jos kodas yra atvirai prieinami visiems, žr. šalt. [34].

2.5 GLOBALIOJI LAIKINĖS SKYROS DUOMENŲ ANALIZĖ

Globalioji analizė yra vienas iš tinkamiausių metodų laiko skyros spektroskopiniams duomenims analizuoti bei interpretuoti [35–37]. Globaliojoje analizėje visas laiko ir spektrinės skyros duomenų masyvas yra aproksimuojamas bendrai. Žadinančiojo impulso $I_P(t)$ sukurta sužadintosios būsenos populiacija yra priskiriama vienam ar keliems (α_i) diskretiems komponentams, kurių tarpusavio koncentracijų $c_i(t)$ užpilda laikui bėgant gali keistis įvairiais būdais (žr. 2.7 pav.). Laisvi tokios aproksimacijos parametrai yra užpildos tarp komponentų persiskirstymo spartos $\tau_{i \rightarrow j}$ bei kiekvienam komponentui priskiriamas komponentinis skirtuminis spektras (KOSS) $\sigma_i(\lambda)$. ŽZ atveju koncentracijų kitimas laike bei galutinė duomenų aproksimacija yra nusakomi, atitinkamai:

$$\frac{dc_i}{dt} = \delta_{i,P} \alpha_i I_P(t) \pm \sum_{j=1}^n \frac{c_j(t)}{\tau_{i \rightarrow j}}, \quad (2.4)$$

$$S(t, \lambda) = \sum_{i=1}^n c_i(t) \sigma_i(\lambda). \quad (2.5)$$



2.7 PAV.: Globaliosios analizės modeliai, aprašantys (a) ir (d) nuoseklia, (b) ir (e) lygiagrečiai, ir (c) ir (f) lygiagrečiai su dinamine pusiausvyra spektrines evoliucijas. Modelių laikiniai parametrai: $\tau_1 = 5$, $\tau_2 = 10$, $\tau_{1 \rightarrow 2} = 8$, ir $\tau_{2 \rightarrow 1} = 4$.

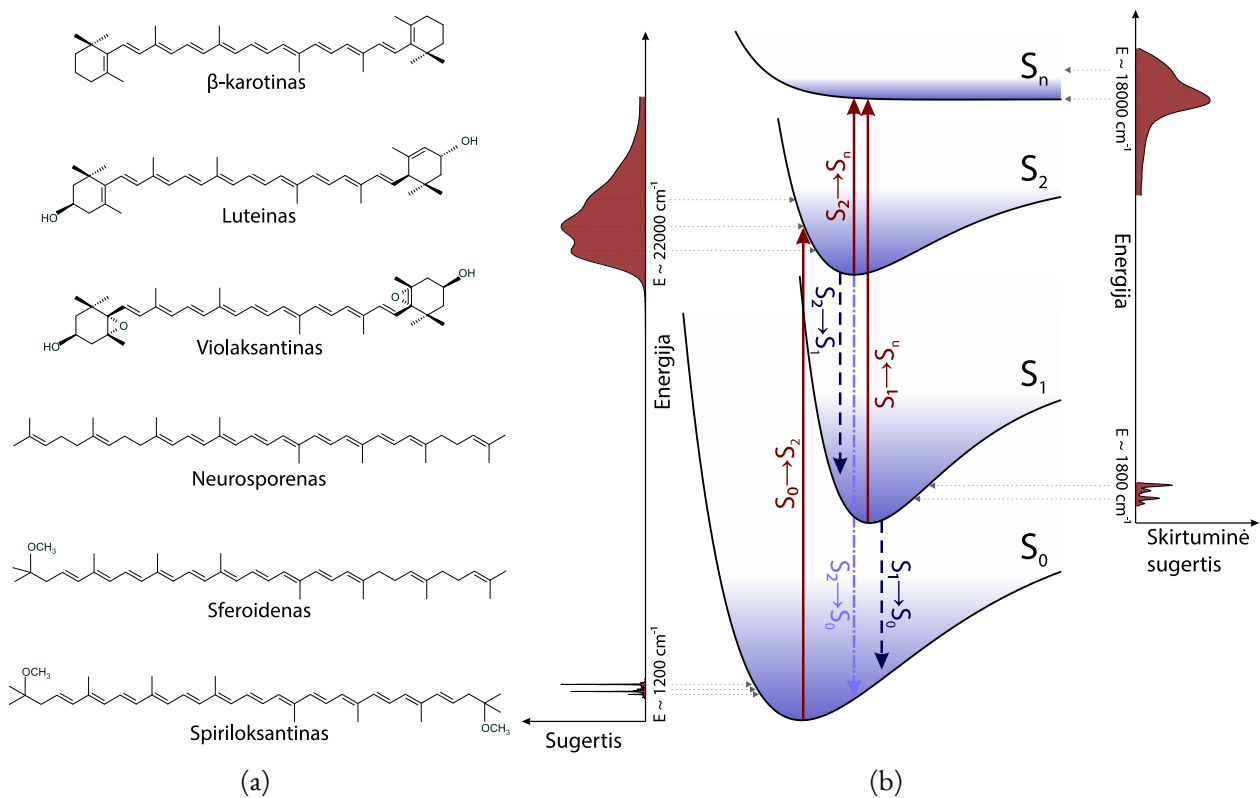
ULTRASPARCHIOJI VIBRONINĖ KAROTINOIDŲ FOTODINAMIKA

3.1 TRUMPAS ĮVADAS Į KAROTINOIDŲ FOTOFIZIKĄ

Karotinoidai (žr. 3.1 pav.) yra vieni labiausiai pasaulyje paplitusių fotosintetinių pigmentų. Gamtinėse fotosintetinėse sistemose karotinoidai yra atsakingi už tokias gyvybiškai svarbias funkcijas kaip šviesos surinkimas mėlynajame VIS ruože bei fotosintetinio aparato apsauga, malšinant chlorofilų tripletines būsenas [38–41]. Karotinoidų yra ilgos polieninės molekulės, t. y., jų molekulinį „stuburą“ sudaro ilga anglies atomų grandinė (žr. 3.1(a) pav.), suformuojanti per visą molekulės ilgį delokalizuoatą π -elektronų sistemą. Karotinoidai pasižymi aukštu simetrijos laipsniu ir yra priskiriami C_{2h} taškinei simetrijos grupei. Dėl šios priežasties karotinoidų pagrindinė (S_0) ir žemiausia sužadintoji (S_1) singuletinės būsenos yra tos pačios simetrijos ir vienfotoniai elektroniniai šuoliai tarp jų yra uždrausti: $S_0(1^1A_g^-) \rightarrow S_1(2^1A_g^-)$. Karotinoidų nuostoviosios sugerties charakteristikas nulemia intensyvūs (iki $\epsilon = 150\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) optiškai leistini $S_0(1^1A_g^-) \rightarrow S_2(1^1B_u^+)$ elektroniniai šuoliai, pasireiškiantys trumpabangėje VIS spektro dalyje ($\sim 460\text{--}500\text{ nm}$). Karotinoidų nuostovioji sugertis taip pat pasižymi išreikšta keleto juostų, išskirtų per $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$, vibronine struktūra (vadinamaisiais vibroniniais „pirštais“) [41]. Įprastinės S_2 būsenos gyvavimo trukmės yra $\sim 100\text{ fs}$ eilės ir didžioji dalis S_2 užpildos vidinės konversijos keliu patenka į optiškai „tamsią“ S_1 . Karotinoidų $S_1 \rightarrow S_{n>1}$ SBS įprastai pasireiškia $500\text{--}600\text{ nm}$ spektriniame diapazone ir, panašiai kaip pagrindinės būsenos sugertis, pasižymi didele moline ekstinkcija. Dėl jau minėtų simetrijos draudimo sąlygų, karotinoidų S_1 būseną gęsta tik nespindulinės vidinės konversijos keliu (žr. 3.1(b) pav.), todėl jos gyvavimo trukmė yra proporcinga absoliutiniam energijų skirtumui tarp S_1 ir S_0 (arba, atsižvelgiant į polienų savybes, yra atvirkščiai proporcinga konjuguotos π -elektronų grandinės ilgiui, t. y., $\tau_{S_1 \rightarrow S_0} \sim \exp(\Delta E_{S_1-S_0}) \sim 1/N_\pi$) [42]. Įprastinės karotinoidų S_1 būsenos gyvavimo trukmės gali siekti nuo $\sim 1,4\text{ ps}$ spiriloksantinui iki $\sim 407\text{ ps}$ sintetiniam septynių C=C jungčių tetrahidrosferoidenui [42].

3.2 β -KAROTINO FPRS DINAMIKA

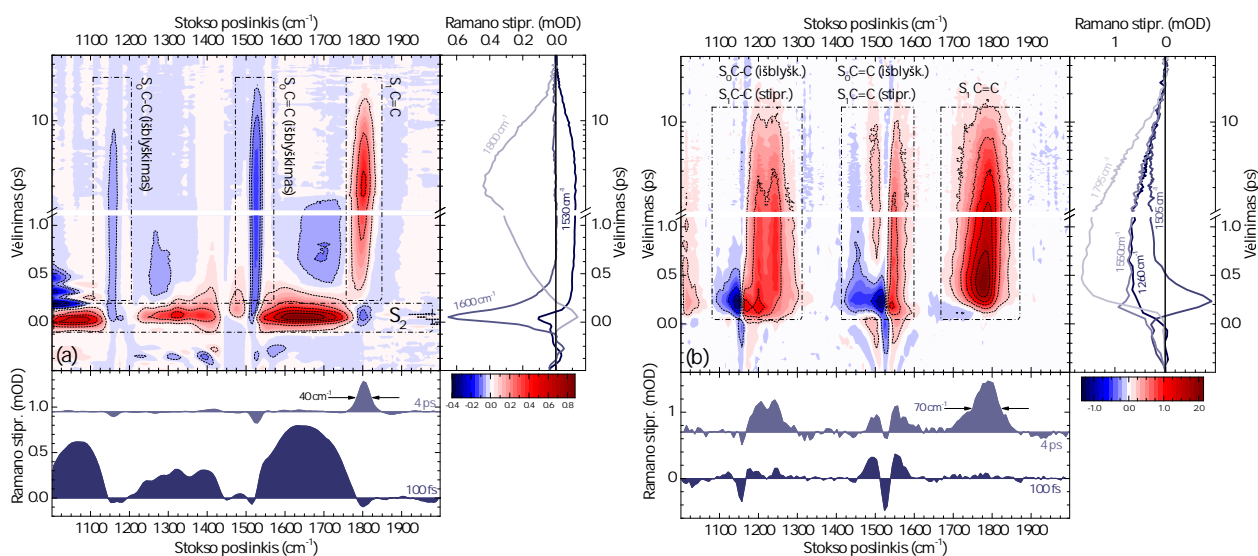
Karotinoidai pasižymi intensyvia Ramano sklaida tiek savo pagrindinėje, tiek sužadintose būsenose, todėl yra vieni tinkamiausių bandinių FPRS eksperimentams. β -karotinas yra vienas la-



3.1 PAV.: Keleto natūraliai gamtoje randamų karotinoidų cheminės formulės (a): viršuje pavaizduotieji karotinoidai — β -karotinas, luteinas, violaksantinas — yra randami augaluose, o apatiniai — neurosporenas, sferoidenas, spiriloksantinas — fotosintetinėse bakterijose [41]. PEP diagrama (b) vaizduoja tipinę karotinoidų fotodinamiką. Aukštykn nukreiptos rodyklės žymi optiškai leidžiamus elektroninius šuolius; žemyn nukreiptos rodyklės žymi nespindulinius vidinės konversijos (brūkšninės linijos) bei santykinai silpnos $S_2 \rightarrow S_0$ SE (brūkšninė-taškinė linija) kanalus.

biausiai gamtoje paplitusių karotinoidų, randamas daugybėje augalų bei vaisių. β -karotinas kaip tiriamasis objektas buvo panaudotas jau ne vienoje FPRS spektroskopinėje analizėje [43–46]. Kadangi β -karotino FPRS (kartu ir IR [47, 48]) virpesinė fotodinamika yra pakankamai gerai aprašyta mokslinėje literatūroje, šis karotinoidas yra tinkamas kandidatas pristatytajai FPRS sistemai charakterizuoti bei jos galimybėms pademonstruoti.

β -karotino $S_2 \rightarrow S_n$ SBS pasireiškia NIR spektriniame ruože, savo piką pasiekdama ties 900–1100 nm [49], o $S_1 \rightarrow S_n$ SBS maksimumas iškyla ties ~ 450 nm [8] (žr. 3.1(b) pav.). Atsižvelgdami į šias β -karotino spektrines savybes, mes galime panaudoti skirtingus Ramano sklaidos žadinimo bangos ilgius, taip pasiekdami (tinkamesnes) rezonansinės Ramano sklaidos sąlygas $1^1B_u^+$ arba $2^1A_g^-$ būsenoms. FPRS eksperimentams β -karotinas (SIGMA-ALDRICH 22040) buvo ištirpintas n -heksane (ROTISOLV, HPLC grade), o matavimams buvo naudoti vienetinio optinio tankio (OD) ties 490 nm tirpalai (1 mm storio kiuvetėje). $S_0 \rightarrow S_2$ elektroninis žadinimas buvo atliktas $\lambda_{ZD} = 490$ nm, $E_{ZD} = 150$ nJ, $\tau_{ZD} = 70$ fs ultratrumpaisiais impulsais. Ramano sklaidos žadi-



3.2 PAV.: β -karotino, ištirpinto n -heksane, FPRS dinamika, išmatuota pasitelkiant (a) 790 nm, ir (b) 550 nm Ramano sklaidos žadinimo impulsus. Charakteringos spektrinės sritys (žr. aprašymus) centriniuose grafikuose yra išskirtos punktyrinėmis linijomis.

nimui iš sužadintosios būsenos buvo panaudoti $\lambda_{R\check{Z}D} = 550$ nm, $E_{R\check{Z}D} = 500$ nJ, $\tau_{R\check{Z}D} = 3$ ps, arba $\lambda_{R\check{Z}D} = 615$ nm, $E_{R\check{Z}D} = 2$ μ J, $\tau_{R\check{Z}D} = 6,5$ ps spektriškai susiaurinti impulsai.

790 nm siaurajuostė spinduliuotė patenka į mėlynąjį $S_2 \rightarrow S_n$ SBS maksimumo šlaitą [49], tačiau silpnas rezonansas yra realizuojamas ir su $S_1 \rightarrow S_n$ šuoliais (šis bangos ilgis užkabina mažo spektrinio intensyvumo ilgabangę S_1 SBS uodegą [8]). 3.2(a) pav. matome iškart po pagrindinės būsenos sužadavimo susiformuojančią β -karotino S_2 būseną. Per pirmąsias 500 fs po elektroninio sužadavimo 3.2(a) pav. FPRS spektre yra stebimas trijų išreikštų virpesinių juostų susiformavimas. Šios plačios spektrinės juostos pasiekia savo maksimumus ties ~ 1070 , 1350 ir 1640 cm^{-1} (ankstesniame tyrime ši pikų grupė buvo išskaldyta į septynių tarpusavyje persiklojančių Gausinių juostų kombinaciją [44]). Plačiąjuostis S_2 virpesių spektrinis signalas užgęsta per sub-pikosekundinį laikotarpį (kas koreliuoja su rezultatais, pateiktais šalt. [44]) ir FPRS spektre palengva pradeda ryškėti S_1 būsenos virpesinės charakteristikos. Atsižvelgiant į tai, jog 790 nm Ramano virpesius žadinančioji spinduliuotė yra nutolusi nuo S_1 SBS rezonanso, vėlyvesnėje (> 1 ps) 3.2(a) pav. fotodinamikoje matome tik pačios intensyviausios S_1 virpesinės juostos — C=C valentinių (angl. *stretching*) virpesių ties $\nu \approx 1800$ cm^{-1} — pasireiškimą [44, 47, 48]. 3.2(a) pav. taip pat galime matyti tai, jog šios virpesinės modos pilnutinis susiformavimas yra realizuojamas pikosekundiniame laikotarpyje po vidinės konversijos iš S_2 . Šiame evoliuciniame periode stebimas šios spektrinės linijos slinkimasis į didesnių energijų pusę bei spektrinės juostos siaurėjimas, rodantys S_1 PEP vykstančią virpesinę relaksaciją [43]. FPRS spektre taip pat galime matyti ir kitus rodiklius, nusakančius, jog sužadintoji sistema tebėra S_1 būsenos PEP — ties 1159 ir 1526 cm^{-1} išryškėja silpni neigiami PBI signalai, apibrėžiantys S_0 PEP priklausančių, atitinkamai, C-C ir C=C valentinių svyravimų susilpnėjimą [50].

550 nm Ramano sklaidos žadinimo impulsai, kita vertus, yra rezonanse tik su $S_1 \rightarrow S_n$ elektroniniais šuoliais, todėl 3.2(b) pav. pavaizduota FPRS fotodinamika turi išreikštų skirtumų, lyginant su 790 nm žadinimo eksperimentais. Per pirmąją elektroninio sužadavimo evoliucijos pikosekundę 3.2(b) pav. nestebime jokių S_2 būsenai būdingų Ramano sklaidos pėdsakų — vienintelė šios būsenos „užumina“ yra lėtas — t. y., lėtesnis už instrumentinę atsako funkciją (IAS) — S_1 virpesinio signalo augimas. Akivaizdu, jog pati intensyviausia S_1 virpesinė moda, atitinkanti C=C valentinius virpesius, 3.2(b) pav. yra stebima ties 1800 cm^{-1} . Kaip ir 790 nm virpesių žadinimo eksperimentuose, 3.2(b) pav. galime įžvelgti ankstyvąją virpesinę dinamiką, rodančią virpesinį atšalinimą vibroniškai karštame S_1 PEP, t. y., nedidelius spektrinius poslinkius aukštesnių bangos skaičių link bei virpesinių linijų siaurėjimą, vykstančius pirmosiomis fotoevoliucijos pikosekundėmis. Skirtingai nei 790 nm eksperimentuose, 3.2(b) pav. išryškėja papildomos S_1 būdingos vibracijos, pasirodančios ties 1240 cm^{-1} (S_1 C–C valentiniai virpesiai) bei 1550 cm^{-1} (S_1 C=C virpesiai) [30]. Abi sužadintosios būsenos virpesinės juostos išskyla arti išblyškusių S_0 svyravimų (žr. 3.2(a) pav.), todėl žemadažnės virpesinės juostos 3.2(b) pav. įgauna įpjautą spektrinį profilį dėl teigiamo (Ramano stiprinimo) ir neigiamo (Ramano išblyškimo) signalų kompensavimosi. Registruojamos spektrinės linijos taip pat yra šiek tiek platesnės, esant 550 nm žadinimui, ką būtų galima paaiškinti parazitinių $\chi^{(5)}$ pobūdžio signalų, tokių kaip karštoji liuminescencija [13, 51, 52], pasireiškimu.

Atliktieji FPRS matavimai rodo, jog tinkamai parinktos sužadintosios būsenos rezonanso sąlygos gali suteikti daug naudingos ir, svarbiausia, selektyvios informacijos apie virpesinę dinamiką, vykstančią skirtingų elektroninių būsenų PEP. 3.2 pav. yra pateikti du kraštutiniai atvejai, kai yra sukuriama palankesnė sąlyga vienos arba kitos būsenos rezonansui. Iš tikro galima prognozuoti ir kitą šio spektroskopinio metodo pritaikymo būdą. Su derinamu pikosekundinės spinduliuotės šaltiniu įmanoma lengvai atlikti dvimatį FPRS eksperimentą, t. y., išmatuoti pilną dinaminį $S(\nu_{ZD}, \nu_{ZND}, t_{ZND})$ spektrą.

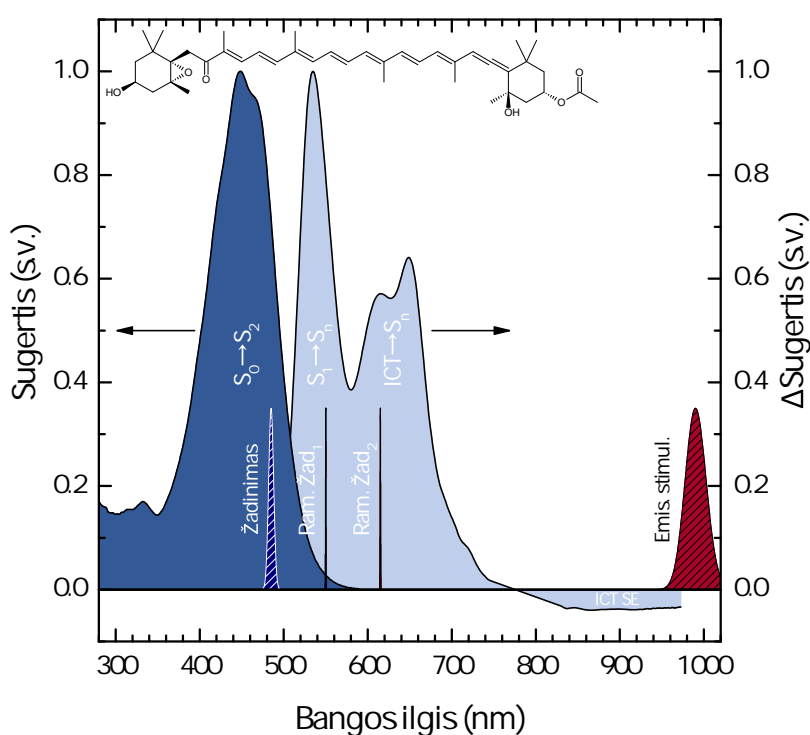
3.3 DINAMINĖS PUSIAUSVYROS TARP FUKOKSANTINO SUŽADINTŲJŲ BŪSENŲ TYRIMAS DAUGIAIMPULSĖS SPEKTROKOPIJOS METODAIS

3.3.1 Jūrinis karotinoidas fukoksantinas

Fukoksantinas (FX) yra vienas labiausiai paplitusių karotinoidų pasaulyje. Šis fotosintetinis pigmentas yra sutinkamas tokiuose gamtiniuose biomasės „milžinuose“ kaip įvairūs rudadumbliai, jūržolės, bei jūriniai titnagdumbliai [53, 54]. FX molekulinį skeletą sudaro aštuonios konjuguotos C=C jungtys — septynios pačioje polieninėje grandinėlėje, o aštuntoji prisitęsia iki vieno iš molekulės galinių žiedų (žr. 3.3 pav.). Pastarasis žiedas kartu yra ypatingas tuo, jog prie jo yra prijungta karbonilinė ($-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$) grupė, kuri drastiškai pakeičia šio karotinoido sužadintosios būsenos savybes. Karbonilinės grupės dėka FX sužadintųjų lygmenų sistemoje susiformuoja vadinamoji vidumolekulinės krūvio pernašos (ICT) būseną, egzistuojanti greta FX S_1 [55–57]. Ši ICT būseną pasižymi santykinai intensyvia, į ilgesnių bangų pusę nuo S_1 IS pasislinkusia, SBS, pasi-

reiškiančia ties 600–700 nm [58–61]. Taip pat, skirtingai nuo įprastinių karotinoidų sužadintųjų būsenų, ICT pasižymi SE, nusidriekiančia į NIR link $\lambda > 775$ nm [58] (žr. 3.3 pav.).

S_1 ir ICT yra dvi atskiros būsenos FX elektroninėje sistemoje, tarp kurių, manoma, nusistovi dinaminė pusiausvyra [58, 62]. Dinaminės pusiausvyros egzistavimas iš esmės paaiškina, kodėl FX sužadintosios būsenos gyvavimo trukmė yra pakankamai trumpa (~ 15 – 20 ps) tokio nedidelio ilgio karotinoidui. Nepaisant to, jog per pastarąjį dešimtmetį buvo atlikta nemažai FX spektroskopinių tyrimų [58–61], dinaminės pusiausvyros egzistavimas tarp S_1 ir ICT būsenų (kartu ir visiškai šių būsenų spektrinis atskyrimas) niekada nebuvo tiesiogiai įrodytas. Šiame skyriuje yra pristatomas dinaminės pusiausvyros tarp FX S_1 ir ICT sužadintųjų būsenų tyrimas, kuriame, pasitelkus daugiainpulsės spektroskopijos metodus, yra nustatomas šios sąveikos „stipris“ (t. y., tarpbūseninės užpildos pernašos spartos), bei galimi vibroninės sąveikos kanalai.



3.3 PAV.: FX, ištirpinto MeOH, pagrindinės bei sužadintosios būsenų sugerties spektrai. Δ SUG signalas išmatuotas naudojant $\lambda_{zb} = 485$ nm žadinančiąją spinduliuotę, esant 4 ps vėlinimui tarp žadinančiojo ir zonduojančiojo impulsų. Neigiamas signalas ties $\lambda > 775$ nm žymi ICT būsenos SE. Elektroninių šuolių priskyrimas yra adaptuotas iš šalt. [63].

3.3.2 Bandinio paruošimas bei eksperimentiniai metodai

FX (SIGMA-ALDRICH F6932, > 95 % grynumo) buvo ištirpintas metanolyje (MeOH) (CHROMASOLV, HPLC Grade). Daugiainpulsiams eksperimentams buvo panaudoti OD = 1 (ties 485 nm, 1 mm optinio kelio kvarcinėje kiuvetėje (HELLMA)) tirpalai.

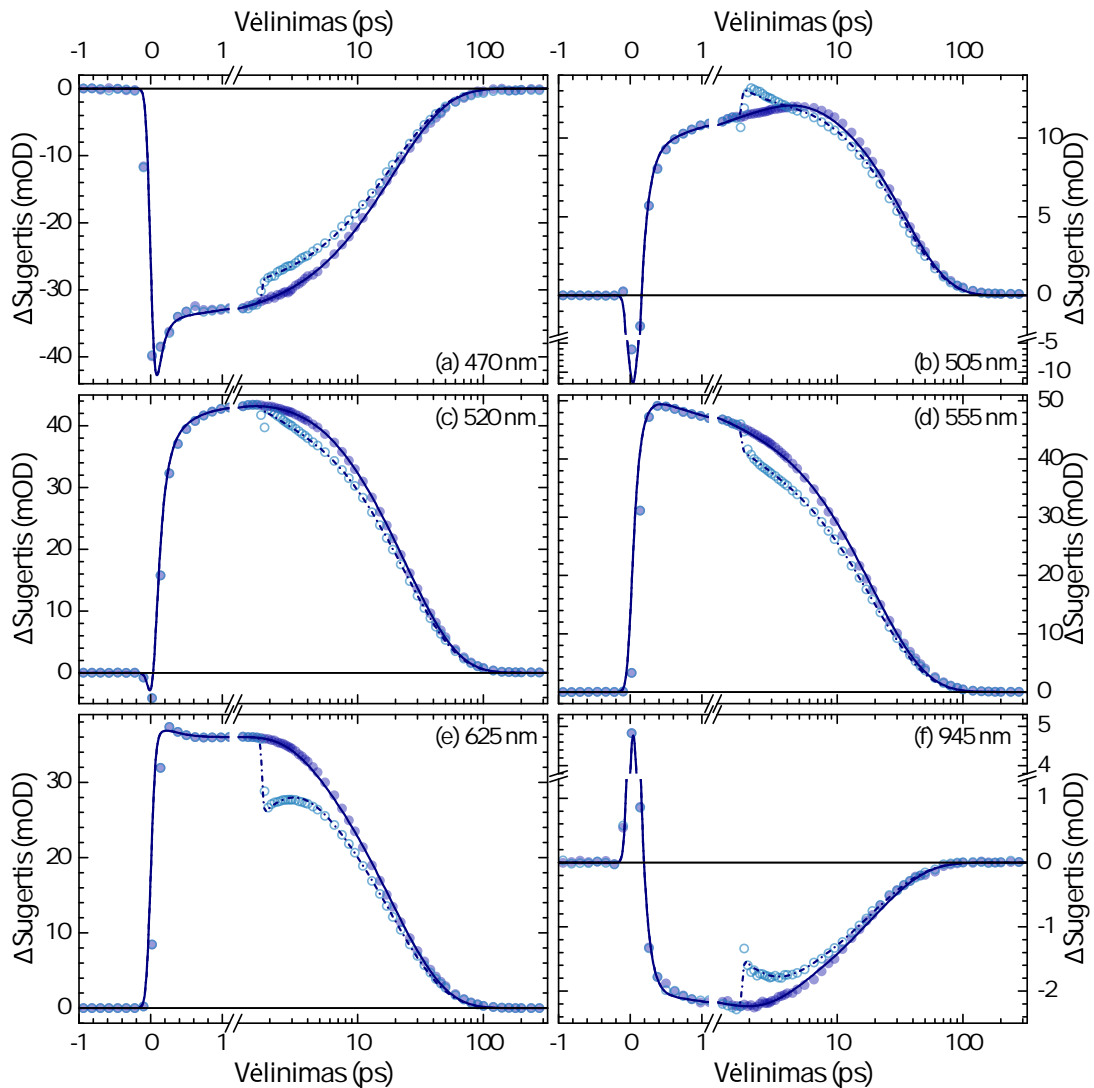
ŽEsZ eksperimentuose FX elektroniniam $S_0(1A_g^-) \rightarrow S_2(1B_u^+)$ žadinimui buvo panaudoti $\lambda_{ZD} = 485$ nm, $E_{ZD} = 150$ nJ ($\tau_{ZD} = 70$ fs) ultratrumpieji lazeriniai impulsai. Emisijos stimuliavimo impulsai buvo spektriškai ir laikiškai suderinti su ICT busenos SE rezonansu (žr. 3.3 pav.): $\lambda_{Es} = 990$ nm, $E_{Es} = 400$ nJ ($\tau_{Es} = 70$ fs), priverstinis emisijos stimuliavimas įgyvendintas, esant $t_{Es} = 1,8$ ps vėlinimui po žadinančiojo impulso poveikio.

FPRS eksperimentuose elektroninis žadinimas buvo atliktas $\lambda_{ZD} = 485$ nm, $E_{ZD} = 250$ nJ, $\tau_{ZD} = 70$ fs ultratrumpaisiais impulsais. Ramano sklaidai žadinti buvo panaudoti $\lambda_{RZD} = 550$ nm, $E_{RZD} = 500$ nJ, $\tau_{RZD} = 3$ ps ($S_1 \rightarrow S_n$ rezonansas) arba $\lambda_{RZD} = 615$ nm, $E_{RZD} = 1500$ nJ, $\tau_{RZD} = 6,5$ ps (ICT $\rightarrow S_n$ rezonansas) spektriškai siaurinti impulsai.

3.3.3 FX ŽEsZ eksperimentų rezultatai

485 nm sužadinimas iš pradžių perkelia FX sistemą į optiškai leidžiamą būseną S_2 , pasižyminčią intensyvia SBS NIR diapazone (žr. 3.4(f) pav.) ir silpna SE žaliajame VIS ruože (žr. 3.4(b) pav.). Po < 1 ps po elektroninio sužadinimo S_2 vidinės konversijos keliu yra deaktyvuojama, taip suformuojant S_1 ir ICT. Kadangi iš šių dviejų būsenų tik ICT pasižymi SE (S_1 šiame spektriniame ruože turi tik silpną SBS), emisiją skatinantis impulsas paveikia tik pastarąją, taip sutrikdydamas tarp dviejų būsenų egzistuojančią dinaminę pusiausvyrą. FX perturbuotoje ŽEsZ fotodinamikoje (tuščiaiduriai simboliai 3.4 pav.) galima išskirti keletą pagrindinių dinaminių aspektų:

1. Emisijos stimuliavimo impulso pasirodymas ties $t_{Es} = 1,8$ ps sukelia ICT signalo sumažėjimą ~ 25 % (žr. 3.4(f) pav.). Kadangi NIR spektriniame ruože iš esmės yra aktyvi tik ICT, tai reiškia, jog, esant duotosioms eksperimentinėms sąlygoms, emisiją stimuliuojantis impulsas panaikina ~ 25 % šios būsenos užpildos. Per vėlesnes ~ 5 ps SE amplitudė ŽPŽZ signale pamažu pradeda augti, t. y., ICT būseną yra iš naujo užpildoma ir dinaminė pusiausvyrą po sutrikdymo yra pamažu atstatoma. Tolimesnėje fotoevoliucijoje (> 6 ps) nėra stebima jokių charakteringų dinaminių pokyčių, kas rodo, jog nuo pastarojo momento stebime pusiausvyrą atgavusios sistemos, sužadintoje būsenoje turinčios mažesnę užpildą (lyginant su ŽZ evoliucija), grįžimą į pagrindinę būseną.
2. Panaši ŽEsZ dinamika yra stebima ties ICT SBS juosta (žr. 3.4(e) pav.). Pagrindinis skirtumas yra tas, jog šiame ruože matome trečiuoju impulsu indukuotą SBS (t. y., teigiamo) signalo nuslopimą. Santykinis šio signalo sumažėjimas ties $t_{Es} = 1,8$ ps yra mažesnis nei tapačiu laiko momentu NIR SE srityje — čia jis yra tik ~ 11 %. Šis pastebėjimas rodo, jog šioje spektrinėje srityje dalinai pasireiškia ir emisijos stimuliavimo impulsu nepaveiktos būsenos S_1 įtaka. Analogiškai SE signalui, IS ties 625 nm atsistato per ~ 5 ps ir vėlyvesnėje FX fotoevoliucijoje matome tik savaiminį šio spektrinio signalo gesimą.
3. Mėlynajame/žaliajame spektriniame ruože (žr. 3.4(c) pav.), įprastai siejamame su S_1 SBS, matome priešingo pobūdžio dinaminį pėdsaką. Iškart po emisiją stimuliuojančio impulso poveikio IS signalas ties 520 nm beveik nepatiria jokių nuostolių. Laikui bėgant, amplitudės nuostoliai šioje spektrinėje srityje pradeda augti. Dinaminis šio signalo slopimas sutam-



3.4 PAV.: Eksperimentiškai išmatuotos FX ŽZ (pilnaviduriai apskritimai) ir ŽEsZ (tuščiaviduriai apskritimai) kinetinės kreivės ties pasirinktomis zondo bangos ilgio vertėmis. Ištininės bei brūkšninės-taškinės tiesės žymi globaliosios analizės rezultatus, atitinkamai, ŽZ ar ŽEsZ duomenų rinkiniams.

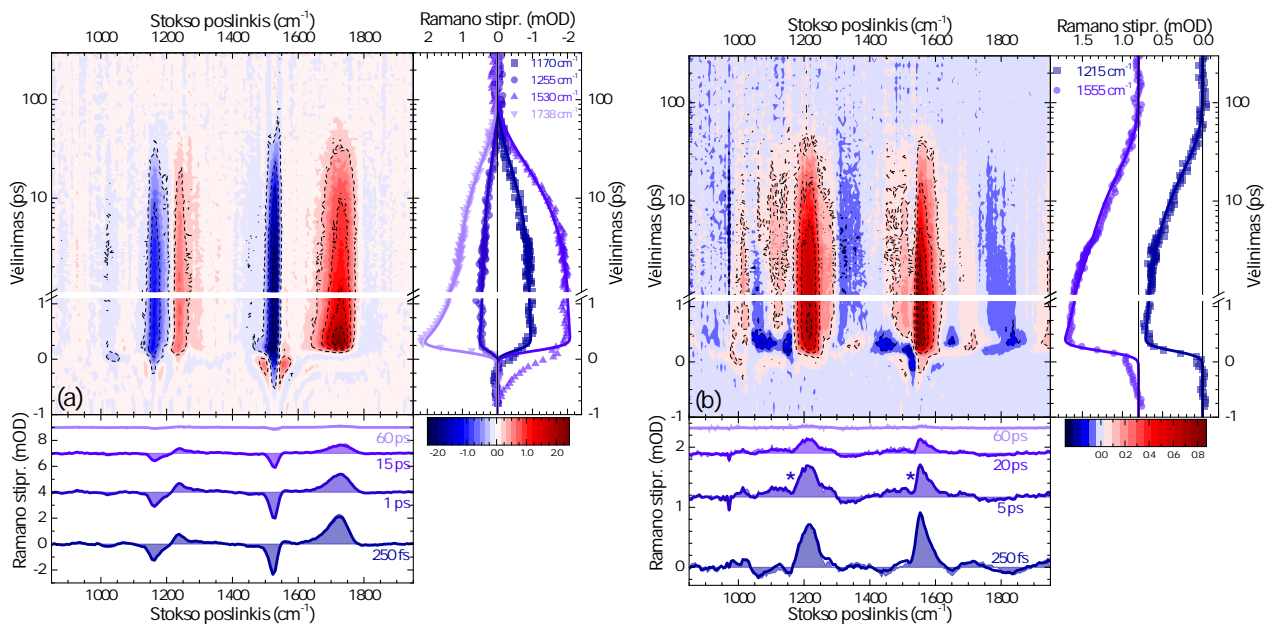
pa su jo augimu raudonesniajame spektriniame lange, t. y., ties ICT IS (3.4(e) pav.) ir ICT SE (3.4(f) pav.). Toks signalo elgesys leidžia manyti, jog S_1 veikia kaip rezervuaras, kuris papildoma NIR impulsu ištuštintą ICT.

4. Ties ~ 505 nm kinetinis signalas, skirtingai nei likusiame eksperimentiniame lange, laikinai sustiprėja (žr. 3.4(b) pav.). IS signalas po emisiją stimuliuojančio impulso poveikio iškyla virš savo pirminės amplitudės. Laikas, per kurį ŽEsZ signalas pasiveja ŽZ signalą, yra 2–3 kartus ilgesnis, nei tas, per kurį yra atstatoma S_1 /ICT pusiausvyra.
5. ŽEsZ ΔSUG spektre egzistuoja ir dinamiškai mažiau „vaizdūs“ regionai, kur abiejų sąveikaujančių būsenų — S_1 ir ICT — įtaka yra maždaug vienoda (IS sritis ties ~ 555 nm, žr.

3.4(a) pav.) arba atvirkščiai — abi būsenos ten turi mažą spektrinį indėlį (PBI regionas ties ~ 470 nm, žr. 3.4(d) pav.). Šiuose regionuose dinamika po priverstinio emisijos stimuliavimo yra, iš esmės, plokščia, t. y., ji iškart pradeda atkartoti ŽZ signalo gesimą.

3.3.4 FX FPRS eksperimentų rezultatai

FX FPRS dinamika, kartu su charakteringais laikiniais ir spektriniais FPRS duomenų paketo pjūviais, yra pavaizduota 3.5 pav. Iš pirmo žvilgsnio FX FPRS fotodinamika yra panaši į β -karotino ar daugelio kitų jam giminingų karotinoidų. 550 nm Ramano sklaidą žadinančioji spinduliuotė yra santykinai arti pagrindinės būsenos (t. y., $S_0 \rightarrow S_2$) rezonanso, todėl 3.5 pav. pavaizduotose spektruose matome stiprų PBI indėlį. Neigiami PBI pėdsakai šiuose eksperimentuose atsiranda beveik iškart po elektroninio sužadavimo ties 1170 cm^{-1} (C–C valentinės modos išblyškimas [64, 65]) ir 1530 cm^{-1} (C=C valentinės modos išblyškimas [64, 65]) ir, nekeisdami savo pobūdžio, išlieka visos fotoevoliucijos metu. Pagrindiniai teigiami (t. y., FPRS stiprinimo) signalai pasireiškia ties 1250 ir 1735 cm^{-1} . Pirmoji iš šių juostų išskyla greta 1170 cm^{-1} PBI linijos, todėl visos virpesinės fotoevoliucijos metu išlaiko dispersinę spektrinę formą. Šis pikas gali būti priskirtas į aukštesnių dažnių pusę (per ~ 75 cm^{-1}) pastumtiems C–C virpesiams S_1 būsenos PEP [30, 43, 44]. Intensyvi 1735 cm^{-1} juosta, panašiai kaip ir β -karotino atveju, gali būti priskirta S_1 C=C valentiniams virpesiams [30, 43, 44].



3.5 PAV.: FX FPRS spektrai, išmatuoti realizuojant (a) $S_1 \rightarrow S_n$ ($\lambda_{R\check{Z}D} = 550$ nm) arba (b) $ICT \rightarrow S_n$ ($\lambda_{R\check{Z}D} = 615$ nm) sužadintųjų elektroninių būsenų rezonansus.

Kita vertus, 615 nm eksperimentai pateikia nemažai charakteringų skirtumų. FPRS signalai yra silpnesni ir dėl Ramaną žadinančiosios spinduliuotės postūmio tolyn nuo pagrindinės būsenos

sugerties maksimumo PBI indėlis tampa mažiau išreikštas. PBI FPRS spektre pasireiškia įdubimų, išskylančių arti ICT būsenos teigiamųjų maksimumų, pavidalu (žr. žvaigždutes 3.5 pav.). Taip pat yra įdomu tai, jog 615 nm nesukuria jokio pastebimo $S_1 \rightarrow S_n$ rezonanso, kadangi 3.5 pav. nematome jokių charakteringų aukštadažnių C = C virpesių. Pagrindiniai ICT būsenos FPRS rezonansai pasireiškia ties 1215 ir 1555 cm^{-1} . Pirmąją iš šių juostų, panašiai kaip ir $S_1 \rightarrow S_n$ Ramano rezonanso eksperimentuose, galima priskirti C – C valentiniams virpesiams, šiuo atveju priklausantiems ICT būsenai. 1555 cm^{-1} FPRS juosta sužadintoje būsenoje iškyla arti charakteringųjų pagrindinės būsenos C = C virpesių, tad šią juostą paprasčiausiai galima priskirti ICT būsenos C = C valentiniams virpesiams.

3.3.5 Rezultatų interpretacija ir išvados

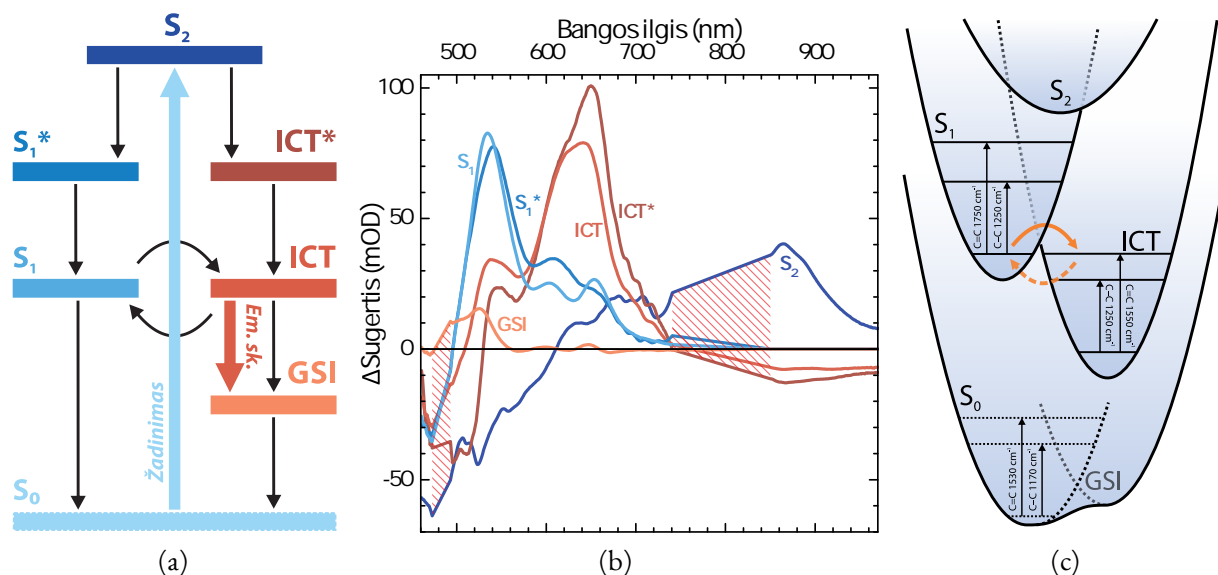
Eksperimentiniai rezultatai rodo, jog:

1. Ultraspartus optinis sužadinimas sukuria optiškai leidžiamą būseną S_2 , gyvuojančią ~ 100 fs. S_2 depopuliacijos metu įvyksta vidinė konversija, kurios metu yra užpildomos S_1 ir ICT būsenos. S_2 populiacija pasiskirsto $\sim 75/25$ (S_1 naudai), kas kartu leidžia manyti, jog abiejų būsenų susiformavimas įvyksta lygiagrečiai (o ne pakopiškai).
2. Pirmąją fotoevoliucijos pikosekundę po S_2 užgesimo, S_1 ir ICT PEP vyksta virpesinė relaksacija, kurios metu abi sužadintosios būsenos yra stabilizuojamos tirpiklio aplinkos. Ši virpesinį atšalimą rodo tiek ŽZ, tiek FPRS eksperimentai — abiem atvejais ankstyvojoje fotoevoliucijoje yra matomi spektriniai poslinkiai bei juostų siaurėjimas, įprastai siejami su virpesine relaksacija elektroniniame PEP.
3. Tarp S_1 ir ICT būsenų nusistovi dinaminė pusiausvyra, kuri yra atstatoma ~ 6 ps laikotarpyje. Kitaip sakant, tarp šių dviejų sąveikaujančių būsenų vyksta nuolatinis užpildos persiskirstymas ($S_1 \leftrightarrow \text{ICT}$), kurio eigoje didžioji dalis populiacijos „suteka“ iš energetiškai aukščiau esančios S_1 į energetiškai žemiau esančią ICT (t. y., $\tau_{S_1 \rightarrow \text{ICT}} < \tau_{S_1 \leftarrow \text{ICT}}$, o $\tau_{S_1 \rightarrow \text{ICT}}^{-1} - \tau_{S_1 \leftarrow \text{ICT}}^{-1} \approx (6 \text{ ps})^{-1}$) [59].
4. ICT būseną tiek savaiminės, tiek priverstinės (t. y., dėl emisiją stimuliuojančio impulso poveikio) fotoevoliucijos metu relaksuodama į S_0 PEP pirmiausiai atsiduria tirpiklio aplinkos stabilizuotoje pagrindinės būsenos tarpinio junginio (GSI) būsenoje. Ši GSI būseną pasižymi į ilgabangę nuo PBI paslinkta IS ir jos gyvavimo trukmė yra 10–20 ps eilės.

Remiantis šia informacija mes galime suformuoti matematinį modelį jungtinei ŽZ/ŽEsZ duomenų aproksimacijai. Komponentinio modelio schema, naudota globaliajai spektroskopinių duomenų analizei, yra pateikta 3.6(a) pav., o apskaičiuotieji KOSS — 3.6(b) pav. (aproksimuotos kinetinės kreivės yra pateiktos 3.4 pav.). Charakteringieji būsenų gyvavimo laikai bei tarpbūseninės užpildos persiskirstymo spartos yra pateiktos 3.1 lent.

Dvifotonio žadinimo eksperimentais buvo nustatyta, jog energetiniai tarpai tarp vienfotoniškai draustinių FX elektroninių būsenų yra 2,06 eV ($S_0 \rightarrow S_1$) ir 1,86 eV ($S_0 \rightarrow \text{ICT}$) [59]. Kitaip

sakant, energijos tarpas tarp S_1 ir ICT lygmenų yra $\Delta E = 0,2 \text{ eV} \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ eilės. Šis rezultatas yra labai artimas ICT būdingiems 1555 cm^{-1} C=C virpesiams ir tai leidžia preziumuoti, jog ši vibroninė moda yra S_1 ir ICT sąryšio kanalas. Galima numanyti, jog užpilda yra pernešama iš S_1 PEP į ICT — $S_1(\nu_0) \rightarrow \text{ICT}(C=C) \rightarrow \text{ICT}(\nu_0)$ — o atgalinė populiacijos pernaša yra mažiau efektyvi, nes tam reikia įveikti tarpbūseninį energetinį barjerą (žr. 3.6(c) pav.).



3.6 PAV.: Komponentinis modelis, naudotas globaliojoje FX ŽZ/ŽEsZ duomenų analizėje (a), ir nustatyti FX KOSS (b). Paveikslas (c) vaizduoja apibendrintą FX PEP diagramą, aprašančią šio karotinoide elektroninius lygmenis bei virpesinius polygmenis.

EVOLIUCINIS TARPSNIS	PERĖJIMAS	ATV. SPARTOS KONSTANTA (PS)
SUŽADINTOSIOS S_2 GESIMAS	$S_2 \rightarrow S_1^*$	0.12
	$S_2 \rightarrow \text{ICT}^*$	0.40
VIRPESINIS ATŠALIMAS S_1/ICT BŪSENOSE	$S_1^* \rightarrow S_1$	0.51
	$\text{ICT}^* \rightarrow \text{ICT}$	1.25
TARBŪSEININĖ SĄVEIKA	$S_1 \rightarrow \text{ICT}$	2.4
	$\text{ICT} \rightarrow S_1$	4.1
RELAKSACIJA Į PAGRINDINĘ MOLEKULINĘ BŪSENĄ	$S_1 \rightarrow S_0$	75
	$\text{ICT} \rightarrow \text{GSI}$	6.8
	$\text{GSI} \rightarrow S_0$	20

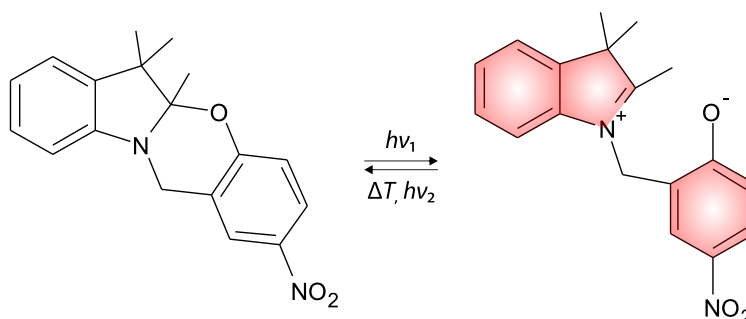
3.1 LENTELĖ: Charakteringosios tarpbūseninės užpildos pernašos spartos FX fotodinamikoje.

 ULTRASPARTŪS ELEKTRONINIAI VIRSMAI IR JŲ VALDYMAS
 INDOLO-BENZOKSAZINO SISTEMOSE: OKSAZINO ŽIEDO
 ATSIDARYMO PRIELAIDA

4.1 FOTOCHROMIZMO PAGRINDAI IR INDOLO-BENZOKSAZINO JUNGINIAI

Fotochromizmas — tai grįžtamąjį pobūdį turintis šviesos sukeltas cheminis procesas, kurio metu junginys gali kaitaliotis tarp dviejų būsenų, turinčių skirtingus šviesos sugerties spektrus [66–68]. Kitaip sakant, fotochromizmą tiesiog galima būtų apibūdinti kaip šviesa indukuojamą medžiagos spalvos pokytį. Didžioji dalis fotochrominių medžiagų yra skaidrios VIS spektriniame diapazone (sugeria UV spinduliuotę) ir pasižymi teigiamu fotochromizmu, t. y., indukuotas sugerties pokytis pasireiškia ilgesniųjų bangų srityje (medžiagos „nusispalvina“).

Viena iš naujų fotochrominių junginių grupių — indolo[2,1-*b*][1,3]benzoksazinai (IB) [69–74]. Pamatinis šios grupės junginys ir jo (preziumuojamas) fotochrominis virsmas yra pateikti 4.1 pav. Savo molekuline sandara šie junginiai yra giminingi spiropiranams ir spiroksazinams, todėl šviesos kvanto sugertis juose turėtų inicijuoti C–O jungties nutrūkimą ir dviejų atskirų chromoforinių grupių susidarymą. Pirmosios iš jų — 3H-indolo (IND) — susidarymas įvyksta dėl ryšio nutrūkimo metu suformuojamo π elektroninio ryšio tarp azoto katijono ir chiralinio anglies atomo, taip praplečiant visą indolo dalies konjuguotą elektronų sistemą [71, 73]. Jungties nutrūkimas taip suformuoja 4-nitrofenoliato (PNPHE) anijoną, pasižymintį sugertimi VIS diapazone (spektrinis maksimumas ties ~ 430 nm) [71, 73].

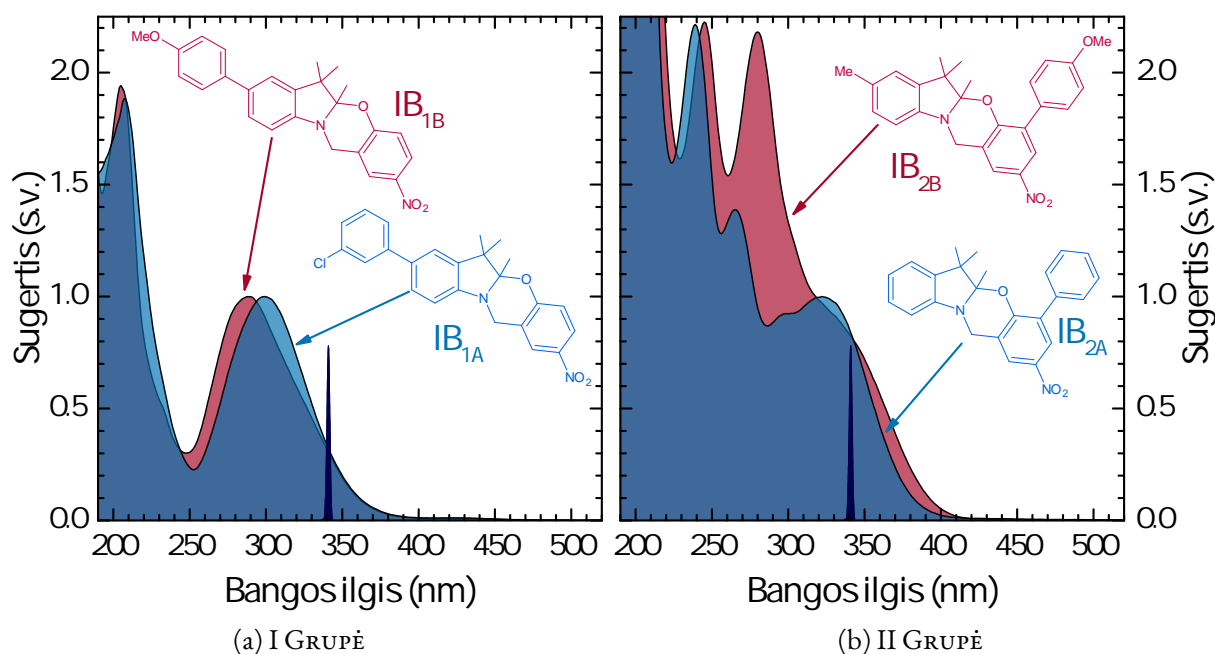


4.1 PAV.: Numanoma bazinio IB junginio fotochrominė reakcija (pagal šalt. [72, 73, 75]). $h\nu_1$ žymi tiesioginę, o $h\nu_2$ — grįžtamąją fotochrominę reakciją ($h\nu_1 > h\nu_2$); ΔT — savaiminę terminę reciklizaciją.

4.2 PIRMINIAI ELEKTRONINIAI VIRSMAI STRUKTŪRIŠKAI MODIFIKUOTOSE IB SISTEMOSE: NUO FOTONO SUGERTIES IKI FOTOPRODUKTO SUSIFORMAVIMO

4.2.1 *Struktūriškai modifikuoti indolo-benzoksazina*

Iki šiol beveik visi IB šeimos junginių tyrimai buvo atlikti sub-mikrosekundinėje laiko skalėje [69–75]. Kitaip sakant, vienas iš pagrindinių tokių tyrimų tikslų buvo nustatyti „lėtų“ grįžtamųjų fotochrominių reakcijų spartas bei santykinius šių reakcijų (t. y., numanomo [1,3]oksazino žiedo atsidarymo) efektyvumus, pernelyg nesigilinant į ankstyvuosius virsmus fotosužadintose sistemoje. Dauguma šių tyrimų parodė, jog IB junginių fotodinamikai didelę įtaką padaro struktūrinės modifikacijos bazinio IB junginio (žr. 4.1 pav.) molekuliniam skelete. Eksperimentiniame tyrime, aprašytame šalt. [76], buvo pristatytos dvi naujos IB junginių grupės: 8-fenilindolo[2,1-*b*][1,3]benzoksazina (I GRUPĖ), kuriuose fenilinėmis modifikacijomis yra išplėsti bazinės IB molekulos indolo pamatiniai fragmentai (4.2(a) pav.), ir 4-(*)fenilindolo[2,1-*b*][1,3]benzoksazina (II GRUPĖ), kuriuose panašūs feniliniai pakaitalai yra įvesti 4-nitrofenolio (pNPH) dalyse (4.2(b) pav.). Šių dviejų grupių junginiai pasižymėjo santykinai didelėmis atgalinių fotoreakcijų spartomis ($\tau = 14\text{--}25$ ns), kvantinėmis išieigomis (iki 30 %), bei baziniam IB junginiui tapačiomis (arba net kelis kartus geresnėmis) atsparumo nuovargiui charakteristikomis [76]. Dėl šių priežasčių šie junginiai buvo pasirinkti femtosekundinės skyros spektroskopinei analizei, siekiant ištirti ankstyvuosius virsmus, įvykstančius po UV sugerties sub-nanosekundinėje laikinėje skalėje.



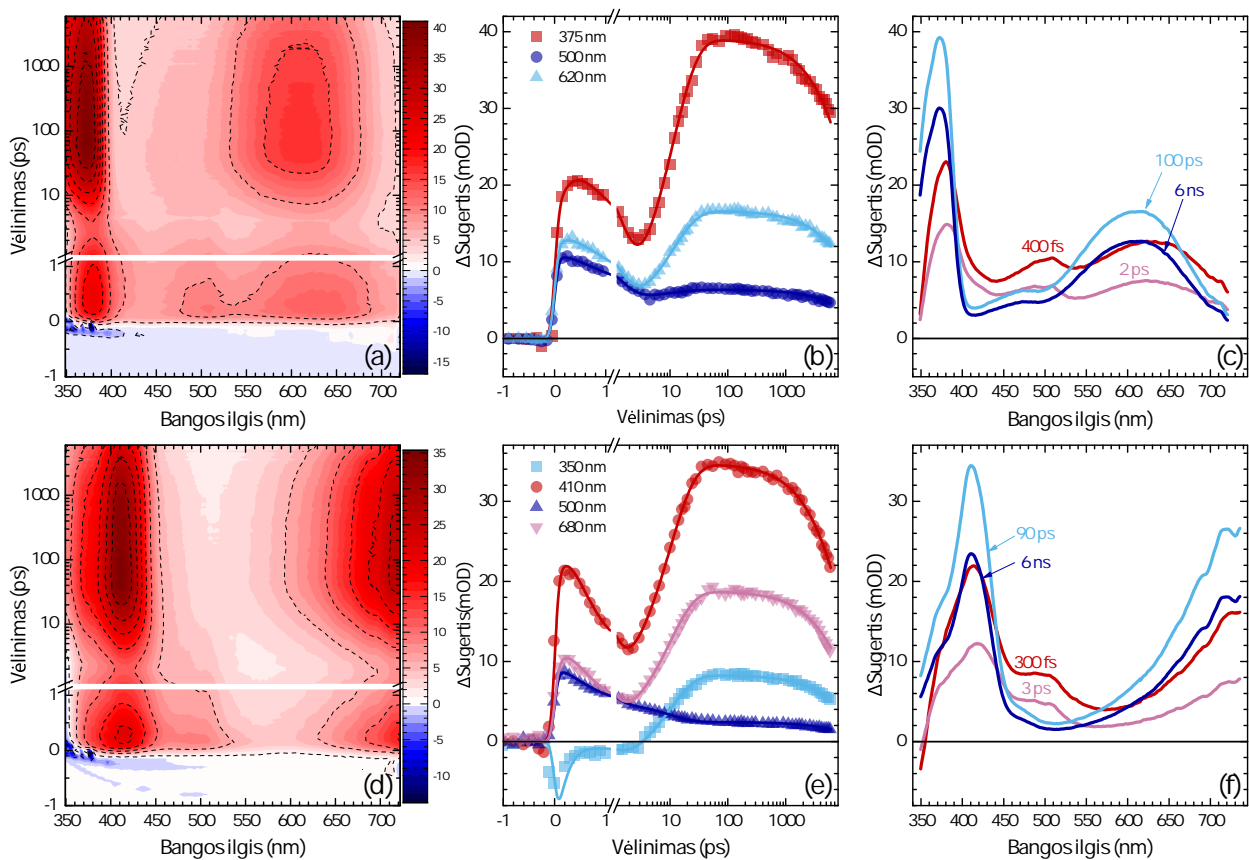
4.2 PAV.: Struktūrinės tirtų fotochrominių junginių formulės bei jų nuostoviosios sugerties spektrai. Visų junginių pagrindą sudaro bazinis IB (4.1 pav.) su papildomais 4-metoksifenilo (IB_{1A}, IB_{2B}), 3-chlorofenilo (IB_{1B}), ar fenilo (IB_{2A}) pakaitalais indolo arba pNPH chromoforinėse grupėse.

4.2.2 Bandinių paruošimas bei eksperimentiniai metodai

Tirtųjų bandinių sintezė yra aprašyta šalt. [76]. Laiko skyros eksperimentams bandiniai buvo ištirpinti acetonitrile (MECN) (SIGMA ALDRICH LiCHROSOLV), o jų tirpalai atskiesti iki $OD = 1$ ties $\lambda_{zd} = 340$ nm (žr. 4.2 pav.) 1 mm optinio kelio kvarcinėje kiuvetėje (STARNA SCIENTIFIC). Eksperimentuose bandinių žadinimui buvo panaudotos 600 nJ (I-AI GRUPEI) arba 800 nJ (II-AI GRUPEI) impulsų energijos. Siekiant išgauti kuo daugiau informacijos apie fotoevoliuciją kuo platesniame spektriniame lange (t. y., stengiantis užregistruoti ir tikėtinus PBI regionus, žr. 4.2 pav.), zondavimui buvo naudojamas BŠSK, generuojamas skersai pluošto sklidimo krypties transliuojamoje 3 mm storio CaF_2 plokštelėje.

4.2.3 Femtosekundinės skyros žadinimo-zondavimo eksperimentų rezultatai

I-IOŠ GRUPĖS fotochrominių junginių ŽZ fotodinamika yra pavaizduota 4.3 pav. (II-IOŠ GRUPĖS ŽZ rezultatai detalizuojami nebus; jie yra plačiau apžvelgti pagrindiniame disertacijos tekste). Iš karto po femtosekundinio sužadavimo susiformuoja plačiąjuostė IS struktūra, kurioje išsiskiria trys išreikšti spektriniai maksimumai — siaura ir intensyvi trumpabangė smailė (385 nm/415 nm,



4.3 PAV.: I-IOŠ GRUPĖS junginių IB_{1A} ((a)–(c)) ir IB_{1B} ((d)–(f)) ŽZ fotodinamika.

atitinkamai, IB_{IA}/IB_{IB}), kiek glodesnė centrinė IS ketera VIS ruožo centre (~ 500 nm) ir plati, intensyvi juosta ilgabangiam spektre (650 nm/750 nm). Į akis iš karto krenta stebėtinas panašumas tarp pačių ankstyviausių ir vėlyviausių spektrinių pasiskirstymų — nepaisant nedidelio spektrinio postūmio ir santykinio amplitudžių neatitikimo, matome didelę koreliaciją tarp šių ΔSUG spektrų. Po IAS ribojamo pirminio IS spektrinio pasiskirstymo prasideda kelias pikosekundes trunkantis gesimas visame spektriniame lange. Visuminis IS signalas pamažu slopsa, apytikriai išlaikydamas savo pirmąją spektrinę pavidalą, kol galiausiai pasiekia žemiausią savo tašką ties 2–4 ps. Vėlinimui perkopus 4 ps, ΔSUG spektro mėlynojoje srityje prasideda IS signalo didėjimas ir nežymus spektrinis persiskirstymas. Trumpabangės spektrinės smailės per ~ 15 ps dar labiau pasilenka į mėlynąją spektro sritį, taip pat sparčiai išauga ir per $\Delta\lambda \approx 25$ nm į trumpabangę sritį pasistumia ir raudoniausioji spektrinė juosta. Tuo tarpu ties 450–550 nm pasireiškia tolimesnis IS slopimas (IB_{IB}), arba labai silpnas jos augimas (IB_{IA}). Netolydus signalo formavimasis spektrinio lango kraštuose bei centre nulemia tai, jog 500 nm spektrinė juosta po ~ 10 ps tampa sunkiai išskiriama tarp intensyvių ją supančių maksimumų. Tokia dvijuostė IS sandara auga likusias ~ 70 ps, o paskui po truputį pradeda gęsti. Vyraujančios spektrinės smailės I-IOŠ GRUPĖS junginių pereinamosios dinamikos metu viršija iš karto po sužadavimo metu įgytas amplitudes ir nusistovi ties maždaug 1,5 karto didesnėmis vertėmis. Galutinis šių spektrinių struktūrų slopimas, išlaikant vėlyvojo pikosekundinio spektro formą, užsibaigia jau nanosekundinėje laiko skalėje [76].

4.2.4 Rezultatų interpretacija ir išvados

Tiek I-IOŠ, tiek II-IOŠ GRUPĖS junginiams yra būdinga gana netipiška ankstyvoji fotodinamika, kurioje galime įžvelgti keletą būdingų ypatybių:

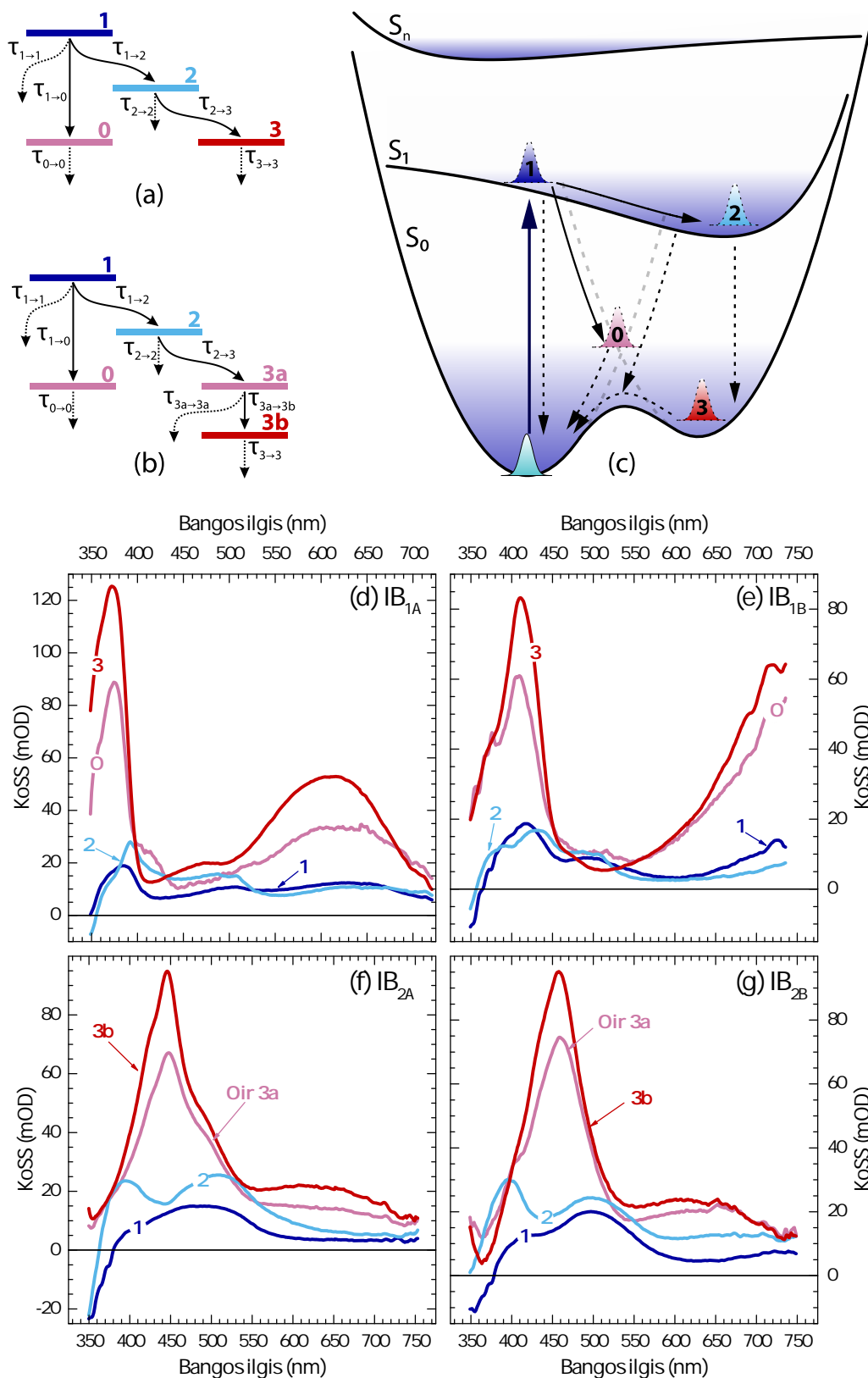
1. Pradinei UV fotono sugertimi indukuotai būsenai pereinant į galutinį fotoproduktą pasireiškia globalus IS signalo sumažėjimas „tamsiniame“ fotoevoliucijos žingsnyje (tarp 2–6 ps). Dėl šios priežasties IB junginių fotoevoliucinės kreivės įgyja savotišką „M“ raidės formą (t. y., augimas \rightarrow slopimas \rightarrow augimas \rightarrow slopimas).
2. Atsižvelgiant į tokius signalo svyravimus, mažiausiai 4–5 KOSS yra reikalingi tokiai fotoevoliucijai aproksimuoti.
3. Itin didelis spektrinis panašumas yra matomas tarp ankstyvųjų (išaugimas ties < 1 ps) ir vėlyvųjų (išaugimas ties > 100 ps) dinamikos etapų. Tai ypač būdinga I-IOŠ GRUPĖS junginių fotodinamikai, tačiau ir II-IOŠ GRUPĖS atveju panašumas yra įžvelgiamas pagrindinio spektrinio piko (~ 450 nm) aplinkoje.

Bet koks bandymas globaliai aprašyti šią fotodinamiką elementariu nuosekliu evoliuciniu modeliu (žr. 2.7(a) pav.) duoda gana neadekvačius rezultatus [77] — ankstyvojoje bei vėlyvojoje fotoevoliucijoje mes matome dviejų beveik identiškų KOSS, atskirtų per beveik 3-is laiko eiles, pasirodymą (išreikštai tiek I-IOŠ, tiek II-IOŠ GRUPĖS duomenims neparodyta). Iš esmės sunku numanyti

kokią nors pagrįstą fizikinę priežastį, dėl kurios dvi spektriškai beveik tapačios formos pasireiškėtu po tokios didelės pertraukos. Siekdami paaiškinti tokį ankstyvą galutinio fotoproducto (t. y., tariamo atviros [1,3] oksazino žiedo formos junginio) pėdsakų pasirodymą sub-pikosekundiniuose laikuose (kartu ir netipinį IS signalo kitimą), mes pasitelkėme šakotos fotoevoliucijos modelį, netiesiogiai adaptuotą iš kitų fotochrominių junginių fotoevoliucijos interpretacijų [68, 78, 79]. Pastarasis modelis yra schematiškai pavaizduotas 4.4 pav. Jį galima paaiškinti taip: UV sužadimas perkelia sistemą į S_1 lygmenį, kuriame vyksta vidulygmeninė relaksacija (ir adaptacija prie tirpiklio aplinkos) iš Frenko–Kondono paviršiaus į singuletinės būsenos minimumą ($1 \rightarrow 2$). Galutinis fotoproductas („atvira forma“) susiformuoja nespindulinių perėjimų $2 \rightarrow 3$ į lokalų pagrindinės būsenos minimumą metu. Dalis pirminės, sužadavimo metu sukurtos populiacijos „pasirenka“ kitą fotoevoliucijos koordinatę — būseną 1 veikia kaip pereinamoji būseną (ar kūginio susikirtimo klostė), per kurią iki 43 % populiacijos (žr. 4.1 lent.) pasiekia nestabilų tašką (kaip manoma, lokalų maksimumą) pagrindinės būsenos PEP. Ši būseną (0) yra sparčiai deaktyvuojama į S_0 globalų minimumą ir nepasireiškia vėlyvesnėje fotoevoliucijoje. Kitaip sakant, IB molekulė nesėkmingai bando prasiverti, tačiau 0-inę būseną pasiekusi populiacija nesuteka į galutinio fotoproducto PEP (nes šiai būsenai būdingos spektrinės charakteristikos išnyksta pirmosiomis pikosekundėmis ir nėra stebimos tolesnėje 10–100 ps fotoevoliucijoje). Šis modelis, įskaitantis du — „nesėkmingą“ tarpinio ir „sėkmingą“ pagrindinio — fotoproducto susiformavimo kelius, gerai paaiškina modifikuotųjų IB sistemų fotodinamiką bei leidžia kokybiškai atskirti būsenas priklausančias skirtingiems (t. y., sužadintosios (1/2) ir pagrindinės (0/3)) būsenų PEP, žr. 4.4 pav.

ATVIRKŠTINĖS SPARTOS (PS)		FOTOCHROMINIAI JUNGINIAI			
		I		II	
		A	B	A	B
SUŽADINTOSIOS BŪSENOS	$\tau_{1 \rightarrow 2}$	2,1	0,8	1,04	1,6
	$\tau_{2 \rightarrow 3(a)}$	13,1	11,9	11,1	20
	$\tau_{1 \rightarrow 1}$	3	6	4,1	10
	$\tau_{2 \rightarrow 2}$	83	65	20	20
PAGRINDINIO FOTOPRODUKTO BŪSENOS	$\tau_{3a \rightarrow 3b}$	—	—	56,2	46,4
	$\tau_{3a \rightarrow 3a}$	—	—	120	90
	$\tau_{3(b) \rightarrow 3(b)}$	18 200	12 700	15 900	12 100
ŠALUTINIO FOTOPRODUKTO BŪSENOS	$\tau_{1 \rightarrow 0}$	1,9	0,9	2	2
	$\tau_{0 \rightarrow 0}$	0,6	0,4	0,6	0,4

4.1 LENTELĖ: Būsenų užpildų persiskirstymo spartos, apskaičiuotos globaliojoje eksperimentinių ŽZ duomenų analizėje pagal modelius, pavaizduotus 4.4 pav.



4.4 PAV.: Komponentinių modelių schemas (a) ir (b) bei apibendrinta PEP diagrama (c), apibūdinantys globaliojoje analizėje naudotus evoliucinius modelius. Paveiksluose (d)–(g) pavaizduoti fotoevoliuciniai tirtų junginių Koss (būsenų gyvavimo trukmės pateiktos 4.1 lent.).

4.3 OPTINIS INDOLO-BENZOKSAZINO TIPO JUNGINIO FOTOCIKLO VALDYMAS

4.3.1 Šviesa indukuojamas fotochrominio proceso valdymas

Vienas iš įdomesnių fotochromizmo aspektų yra šio molekulinio proceso dvikryptiškumas. Pirminė fotochrominė reakcija („įsijungimas“) yra inicijuojama fotono sugerties, o atgalinė fotoreakcija („išsijungimas“, t. y., grįžimas į globalų S_0 energetinį minimumą) tipiškai vyksta terminės relaksacijos keliu [66, 68]. Išskirtiniais atvejais ši procesą galima paspartinti — atbulinę fotoreakciją įmanoma inicijuoti optiškai, t. y., paveikiant sužadintąją molekulinę sistemą kito dažnio, esančio rezonanse su FPS, spinduliuote [66]. Iš esmės tokia galimybė valdyti fotochrominį procesą yra labai įdomi praktiniu požiūriu, nes ji hipotetiškai leidžia padidinti signalų moduliacijos spartas, fotochromines medžiagas naudojant kaip optinius jungiklius [80, 81].

Ypač tinkami kandidatai tokio dvispalvio optinio valdymo galimybėms išmėginti yra praėjusiam skyrelyje aprašytieji I-10S GRUPĖS junginiai. Pagrindinės charakteristikos, dėl kurių šie junginiai yra tinkami tokio tipo eksperimentams yra:

- santykinai didelis pirminės fotoreakcijos — kaip manoma, žiedo atsidarymo — efektyvumas (kas leidžia manyti, jog ir atgalinė fotoreakcija gali būti indukuojama efektyviai);
- geras atsparumas fotocheminiam nuovargiui, kas užtikrina mažesnę degradaciją, veikiant bandinius keliais lazeriniais pluoštais;
- didelis spektrinis atskyrimas tarp pagrindinės būsenos bei sužadintosios būsenos sugerties juostų (pvz., virš $\Delta\nu = 22\,400\text{ cm}^{-1}$ junginiui IB_{1B}), kas sumažina daugiafotonių reiškinių įtaką, peržadinant fotoproduktą, bei leidžia manipuluoti labai skirtingo bangos ilgio šviesa (t. y., „įjungimas“ su NUV, o „išjungimas“ su NIR spinduliuote).

Atsižvelgdami į šiuos kriterijus, triūmpulsiams eksperimentams mes pasirinkome junginį IB_{1B} . Šiame skyrelyje yra supažindinama su ŽPŽŽ ir PŽPP eksperimentais, atliktais su IB_{1B} bei ŽŽ eksperimentų metu nustatytas IB fotoevoliucinis modelis yra praplečiamas, įskaitant ir peržadinimo fotodinaminę koordinatę.

4.3.2 Bandinių paruošimas bei eksperimentiniai metodai

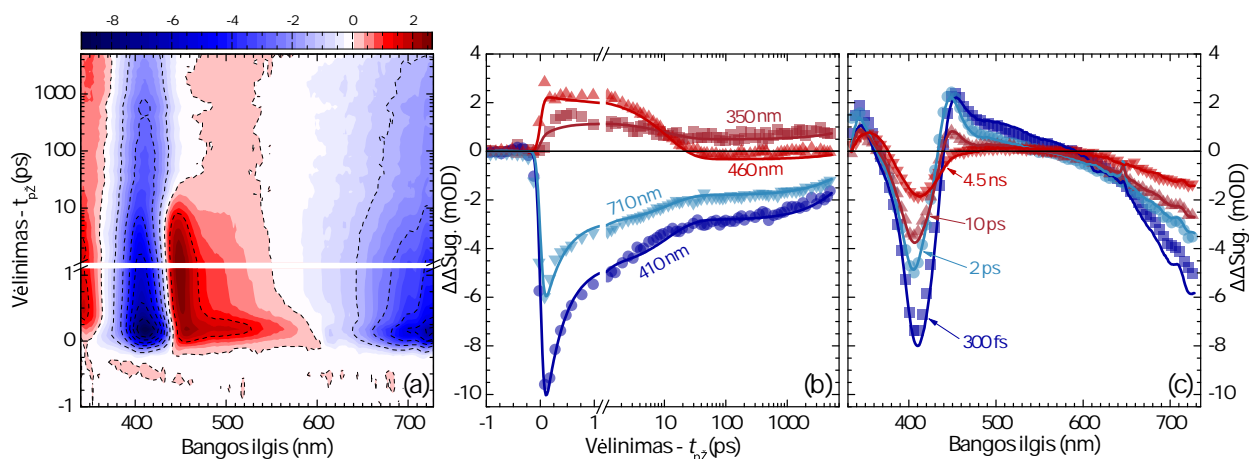
Kristalinio būvio IB_{1B} buvo ištirpintas MECN (SIGMA ALDRICH LI CHROSOLV) ir atskiestas iki $OD = 1$ ties žadinimo bangos ilgiu 1 mm optinio kelio kvarcinėje kiuvetėje (STARNA SCIENTIFIC). Stengiantis sumažinti bandinio degradavimą, kiuvetė buvo lėtai transliuojama skersai pluoštų sklaidimo krypties Lisažu figūros trajektorija, naudojant du statmenai sujungtus transliacinius stalelius (STANDA 8MT173). Žadinimas buvo atliktas su $\lambda_{\text{žD}} = 325\text{ nm}$, $E_{\text{žD}} = 1\text{ }\mu\text{J}$, $\tau_{\text{žD}} = 150\text{ fs}$, o peržadinimas su $\lambda_{\text{pž}} = 750\text{ nm}$, $E_{\text{pž}} = 8,5\text{ }\mu\text{J}$, $\tau_{\text{pž}} = 100\text{ fs}$ lazeriniais impulsais (abiejų pluoštų $\varnothing \approx 300\text{ }\mu\text{m}$ bandinio plokštumoje, t. y., $I_{\text{žD}} = 6,5\text{ GW/cm}^2$ ir $I_{\text{pž}} = 83\text{ GW/cm}^2$). Zondavimas buvo atliktas BŠSK, sugeneruotu CaF_2 kristale ($\varnothing \approx 80\text{ }\mu\text{m}$ bandinio plokštumoje).

Žadinimo ir peržadinimo pluoštų poliarizacijos buvo išstatytos lygiagrečios viena kitai ir pasuktos „magiškuoju“ kampu ($54,7^\circ$) zonduojančiojo pluošto atžvilgiu. ŽPŽZ eksperimentuose peržadinimas, o PŽPP eksperimentuose — zondavimas buvo atliekamai esant 1 ns laikiniam vėlinimui žadinančiojo impulso atžvilgiu.

4.3.3 Eksperimentų rezultatai

4.3.3.1 ŽPŽZ eksperimento rezultatai

ŽPŽZ eksperimento rezultatai yra pateikti 4.5 pav. Santraukoje yra pateikiami tik eksperimento metu gauti dvigubos skirtuminės sugerties ($\Delta\Delta\text{SUG}$) signalai, t. y., skirtumas tarp ŽPŽZ ir ŽZ ΔSUG ($\Delta\Delta A = \Delta A_{\text{ŽPŽZ}} - \Delta A_{\text{ŽZ}}$); jungtinės ŽPŽZ/ŽZ kinetinės kreivės (analogiškos pateiktoms 3.4 pav.) gali būti rastos pagrindiniame disertacijos tekste. 4.5 pav. matome, jog peržadinimo impulso pasirodymas ties $t_{\text{PŽ}} = 1$ ns (šiam paveiksle $t' = t - t_{\text{PŽ}}$) sukelia staigų pagrindinių FPS pikų išblyškimą. IS signalas sumažėja $\sim 20\%$ mėlynojo (410 nm) piko aplinkoje. Panašaus dydžio išblyškimas yra stebimas ir ties raudonuoju piku, tačiau dėl intensyvios peržadinimo pluošto sklaidos ilgabangis signalas virš 730 nm yra prarandamas, todėl 4.5 pav. regime tik trumpabangį šios juostos šlaitą. Neigiamas $\Delta\Delta\text{SUG}$ signalas savo piką pasiekia ties ~ 407 nm, t. y., silpnai hipsochromiškai pasislinkęs nuo fundamentinio FPS maksimumo. Detektuojamojo spektrinio lango viduryje, ties 430–550 nm, stebimas teigiamo $\Delta\Delta\text{SUG}$ signalo pasirodymas. Peržadinimo suformuotas IS pjedestalas nepasižymi išreikšta spektrine struktūra — teigiamas $\Delta\Delta\text{SUG}$ signalas intensyvėja į trumpabangę sritį, evoliucijos pradžioje pasiekdamas maksimumą ties ~ 455 nm. $\Delta\Delta\text{SUG}$ signalas sparčiai slopsta per pirmąją perturbuotosios fotodinamikos pikosekundę, prarasdamas iki

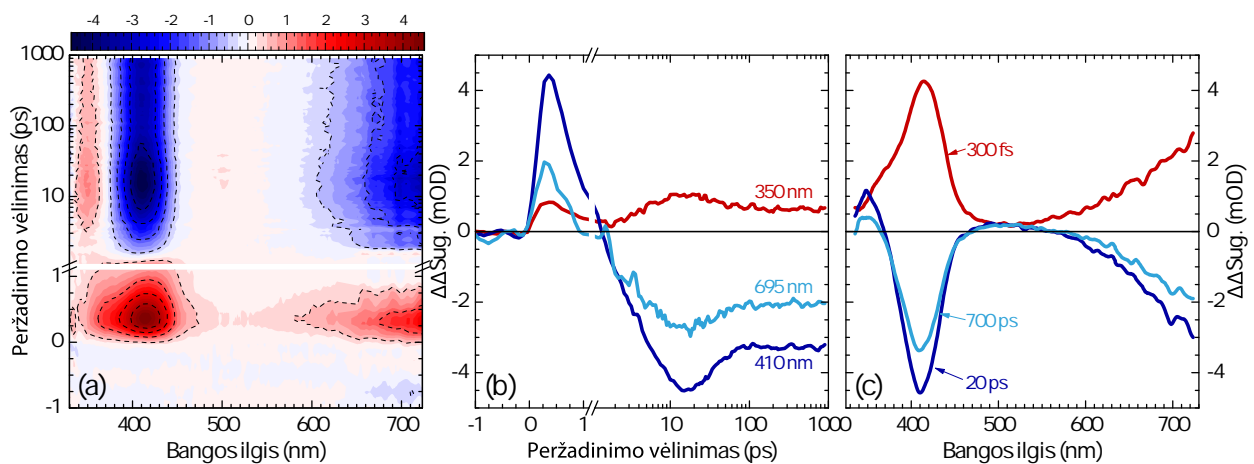


4.5 PAV.: Junginio IB_{IB} laiko bei spektrinės skyros $\Delta\Delta\text{SUG}$ signalai, išmatuoti ŽPŽZ eksperimento metu prie $t_{\text{PŽ}} = 1$ ns (laiko ašys yra atitinkamai koreguotos). Pilnaviduriai simboliai žymi eksperimentiškai išmatuotus taškus, o ištisinės linijos — globaliosios aproksimacijos rezultatus, perskaiciuotus į atitinkamų signalų skirtumą, t. y., $\Delta\Delta A^{\text{GA}} = \Delta A_{\text{ŽPŽZ}}^{\text{GA}} - \Delta A_{\text{ŽZ}}^{\text{GA}}$.

50 % moduliacijos ties pagrindinėmis FpS juostomis. Per tolimesnį 1–10 ps evoliucinį laikotarpį signalų slopinimas sulėtėja, raudonoji IS užgęsta beveik pilnai, o indukuotojo išblyškimo spektrinis maksimumas pradeda slinkti į ilgabangę pusę. Praėjus ~ 100 ps po peržadinimo $\Delta\Delta\text{SUG}$ signalo dinamika neberodo jokių charakteringų spektrinių pokyčių, tačiau visoje tolimesnėje fotoevoliucijoje mes stebime ~ 6 % liekamąjį ilgalaikį išblyškimą.

4.3.3.2 pŽPP eksperimento rezultatai

pŽPP eksperimento duomenyse (žr. 4.6 pav.) išsiskiria trys charakteringi peržadinimo poveikio tarpiniai. Ankstyvasis peržadinimas (0–1 ps kinetiniai signalai 4.6(b) pav.) sukelia visuminio FpS signalo padidėjimą vėlyvuosiuose fotoevoliucijos laikuose. Maksimalus santykinis signalo išaugimas yra pasiekiamas ties $t_{p\check{z}} = 300$ fs (žr. 4.6(c) pav.), t. y., beveik iškart po pirminio UV elektroninio sužadavimo, ir siekia ~ 6 %, lyginant su vėlyvąja ΔSUG ties $t_{ZND} = 1$ ns. Šio signalo spektrinė forma visiškai atkartoja charakteringą FpS, regimą ŽZ eksperimentuose (žr. 4.3 pav.). Peržadinimo impulsui laike tostant nuo žadinančiojo, santykinis IS priaugis mažėja ($\Delta\Delta\text{SUG}$ signalas pamažu slopsta) ir ties $t_{p\check{z}} \approx 1,3$ ps visas $\Delta\Delta\text{SUG}$ spektras tampa artimas 0-iui, t. y., peržadinimas, įvykdytas šiuo laikiniu momentu, neturi jokių ilgalaikių pasekmių vėlyvai fotoevoliucijai. Per tolesnes ~ 10 ps $\Delta\Delta\text{SUG}$ signalas pakeičia ženklą ir ima augti — kitaip sakant, peržadinimas, įvykdomas $t_{p\check{z}} > 1,3$ ps, galiausiai įneša ilgalaikius ΔSUG nuostolius. $\Delta\Delta\text{SUG}$ signalo maksimumas yra pasiekiamas ties $t_{p\check{z}} \approx 20$ ps vėlinimu (žr. 4.6(c) pav.), o visiška stabilizacija įvyksta per ~ 100 ps. Vėlyvesnio peržadinimo metu, t. y., 100–900 ps, $\Delta\Delta\text{SUG}$ signalai daugiau nebekinta. Savo forma vėlyvieji pŽPP spektrai (700 ps 4.6(c) pav.) idealiai atkartoja ŽPŽZ eksperimento rezultatus ties vėlyvais zondo vėlinimais (4,5 ps 4.5(c) pav.) ir taip pat rodo ilgalaikį ~ 6 % spektrinės amplitudės praradimą. pŽPP duomenyse gana ryškiai atsiskleidžia pagrindinės fotoevoliucinės būsenos, numatytos 4.4 pav. (t. y., galime išvelgti koreliaciją tarp fotoproducto formavimosi bei $\Delta\Delta\text{SUG}$ neigiamėjimo signalų).

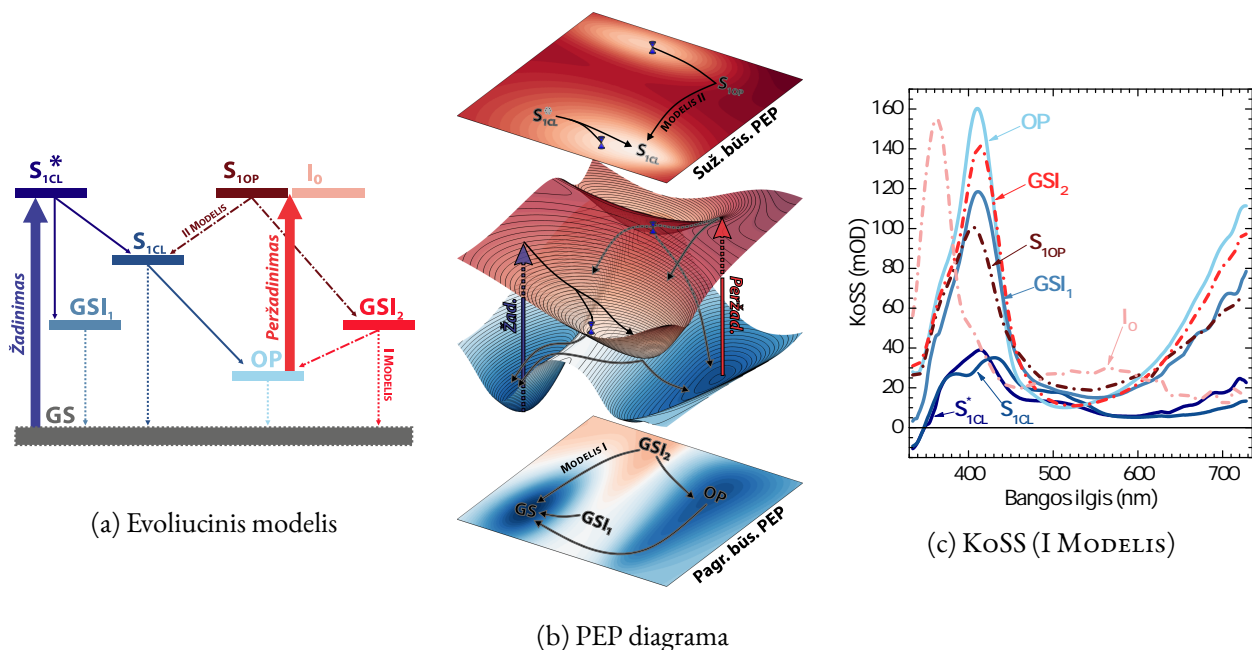


4.6 PAV.: Junginio IB_{IB} laikinės bei spektrinės skyros $\Delta\Delta\text{SUG}$ signalai, išmatuoti pŽPP eksperimente prie $t_{ZND} = 1$ ns.

4.3.4 *Rezultatų interpretacija ir išvados*

ŽPŽZ fotoevoliuciją galima padalinti į tris svarbius etapus:

1. Ankstyvasis etapas (< 1 ps), kuriame NIR impulso pasirodymas sukelia staigų ir intensyvių FPS signalo išblyškimą bei trumpalaikės $\Delta\Delta\text{SUG}$ IS susiformavimą. Globaliai aproksimuojant ŽZ/ŽPŽZ duomenis išryškėja, jog peržadinama yra apie 60 % fotoprodukto populiacijos, o ši būseną, atsižvelgus į trumpą jos gyvavimo trukmę (~ 1 ps) gali būti priskirta fotoprodukto (t. y., atvirosios [1,3]oksazino žiedo formos junginio) žemiausiajai sužadintajai būsenai $S_{1\text{OP}}$ (žr. 4.7 pav.). Atsižvelgiant į ŽZ eksperimentus, galima intuityviai įtarti, jog peržadinimas grąžina į „karštą“ S_1 tašką, regimą ir standartinės UV indukuotos fotoevoliucijos metu (žr. 4.1 lent.), tačiau bet koks mėginimas grąžinti populiaciją į ankstyvąją trumpai gyvuojančią būseną $S_{1\text{CL}}^*$ ir taip „persukti“ fotociklą, nesuteikia geros duomenų aproksimacijos (žr. pagrindinį disertacijos tekstą).
2. Tarpiniame ~ 20 ps evoliuciniame laikotarpyje dalis peržadinimo indukuoto išblyškimo yra atgaunama ir spektre pradeda vyrauti nedidelis $\Delta\Delta\text{SUG}$ maksimumas, silpnai paslinktas į ilgabangę sritį nuo pagrindinio spektrinio maksimumo. Čia galime užtikrintai teigti, jog spektre regime sugrįžimą į fotoprodukto PEP, tačiau sugrįžusi populiacija dar tebėra vibroniškai karšta, dėl ko spektre stebimas batochromiškai pasislinkusio tarpinio GSI (GSI_2 4.7(c) pav.) pasireiškimas. „Atšalimas“ į fotoprodukto potencinį minimumą vyksta su ~ 10 ps atvirkštine sparta (žr. 4.2 lent.).
3. Vėlyvojoje fotoevoliucijoje regime likutinę FPS signalo deaktivaciją, siekiančią iki 6 % pradinės amplitudės. Ne visas vėlyvasis $\Delta\Delta\text{SUG}$ signalas 4.5 pav. yra neigiamas (ko galima būtų tikėtis, jeigu galutinis peržadinimo evoliucijos žingsnis būtų tik grįžimas į S_0) — nedideli liekamosios $\Delta\Delta\text{SUG}$ IS pėdsakai ties 350 nm ir 450–540 nm išsilaiko ir už laikinių eksperimento ribų (> 6 ns). Aproksimuojant duomenis globaliai, galima išskirti šios būsenos KOSS (žr. I_0 4.7(c) pav.), o ją pačią, atsižvelgiant į panašius eksperimentus su kitais fotochrominiais junginiais [82], galima priskirti jonizuotai fotoprodukto būsenai. Peržadintos populiacijos dalis, kuri nėra grąžinama į atvirosios būsenos fotoprodukto PEP minimumą (OP 4.7 pav.) ir kuri „neužsilaiko“ I_0 , yra grąžinama atgal pagrindinę būseną. Tikslus šios populiacijos „ištekėjimo“ kelias nėra žinomas, tačiau tam galima pasiūlyti du modelius, papildančius 4.4 pav. pristatytą evoliucinę schemą:
 - I. Populiacija yra prarandama molekulei esant vibroniškai karštoje GSI_2 , t. y., iš dalies sumažėjus energijos barjerui, skiriančiam fotoprodukto bei pagrindinės molekulinės būsenos PEP (panašiai į šalt. [83]).
 - II. Dalis peržadintosios populiacijos S_1 paviršiumi „suteka“ atgal į pirminės fotoevoliucijos būseną $S_{1\text{CL}}$. Kadangi pagal numatytąjį modelį (žr. 4.1 lent. ir 4.2 lent.) ši būseną yra susieta su savaimine deaktivacijos koordinate ($\tau \sim 50$ ps), dalis „atnaujintosios“ šios būsenos užpildos yra grąžinama standartiniu tiesioginės (t. y., ŽZ eksperimentuose regimos) fotoevoliucijos keliu į S_0 .



4.7 PAV.: Junginio IB_{IB} ŽZ/ŽPŽZ fotoevoliucijos modeliavimas: (a) supaprastinta komponentinė diagrama, (b) ją atitinkantis dvimatis PEP, (c) iš globaliosios analizės nustatyti KoSS.

I MODELIS („IŠTEKĖJIMAS PRO NESANDARIĄ KARŠTĄJĄ PAGRINDINĘ BŪSENĄ“):						
DINAMIKA PO UV SUŽADINIMO:						
PERĖJIMAS:	$S_{1CL}^* \rightarrow S_{1CL}$	$S_{1CL}^* \rightarrow GSI_1$	$S_{1CL} \rightarrow OP$	$OP \rightarrow GS$	$S_{1CL} \rightarrow GS$	$GSI_1 \rightarrow GS$
ATV. SPARTA (ps):	0,95	0,70	11,7	12 800	50	0,37
DINAMIKA PO NIR PERŽADINIMO:						
(PERŽADINIMO EFEKTYVUMAS: 58,0 % Į BŪSENĄ S_{1OP} , 3,2 % Į BŪSENĄ I_0)						
PERĖJIMAS:	$S_{1OP} \rightarrow GSI_2$	$GSI_2 \rightarrow OP$	$GSI_2 \rightarrow GS$	$I_0 \rightarrow GS$		
ATV. SPARTA (ps):	0,35	11,9	194,5	∞		
II MODELIS („SUGRĮŽIMAS Į PEREINAMĄJĄ BŪSENĄ“):						
DINAMIKA PO UV SUŽADINIMO: IDENTIŠKA I-AM MODELIIUI.						
DINAMIKA PO NIR PERŽADINIMO:						
(PERŽADINIMO EFEKTYVUMAS: 58,1 % Į BŪSENĄ S_{1OP} , 3,2 % Į BŪSENĄ I_0)						
PERĖJIMAS:	$S_{1OP} \rightarrow GSI_2$	$S_{1OP} \rightarrow S_{1CL}$	$GSI_2 \rightarrow OP$	$I_0 \rightarrow GS$		
ATV. SPARTA (ps):	0,5	1,34	10,8	∞		

4.2 LENTELĖ: Populiacijų užpildų persiskirstymo spartos, apskaičiuotos iš ŽZ/ŽPŽZ duomenų globaliosios analizės, naudojant evoliucinius modelius, pateiktus 4.7 pav.

KOKYBIŠKAI NAUJA INDOLO-BENZOKSAZINO SISTEMŲ FOTODINAMIKOS INTERPRETACIJA

5.1 ABEJONĖS ŠEŠĖLIS — TRIPLETINĖS IB BŪSENOS HIPOTEZĖ

Nuo pat pirmojo IB šeimos junginių pristatymo [69, 71–73, 75] neginčijamai buvo priimta manyti, jog:

- (a) UV fotono sugertis inicijuoja C–O jungties nutrūkimą ir IND ir PNP_H chromoforų susiformavimą [69, 71–73]. Šie rezultatai buvo paremti nanosekundinės skyros FPS spektrų panašumu į PNP_HE nuostoviosios sugerties spektrą ($\lambda_{\max} \approx 430$ nm), tačiau šis panašumas yra tik sąlyginis — net paprasčiausiame struktūriškai nemodifikuotame IB junginyje spektrinis maksimumas pasireiškia kiek raudoniau (~ 440 nm) [84], o pats spektras savo forma nėra panašus į PNP_HE sugerties spektrą [69, 75]. Skirtumai yra dar ryškesni struktūriškai modifikuotose IB sistemose [69, 76].
- (b) IB fotoevoliucijoje nedominuoja tripletinės būsenos [75]. Dėl labai greitų reakcijų laikų nuolatos buvo teigiama, jog visa IB fotodinamika vyksta išskirtinai per singuletines būsenas, tačiau jungtiniai eksperimentiniai/teoriniai tyrimai su BODIPY-oksazinių diadomis [85] parodė, jog tripletinės būsenos egzistavimas IB junginiuose yra labai tikėtinas.

Kilus tokioms abejonėms, tyrimai, aprašyti šalt. [84], parodė, jog:

- (a) Nanosekundinei IB kinetikai yra būdingas gesinimo deguonimi efektas — vėlyvoji relaksacijos trukmė išauga apie 10–20 % po deguonies pašalinimo azotu ir atsistato į pirminę būklę, deguonį į tirpalą sugrąžinus. Tokio nedidelio pailgėjimo nuo standartinių $\tau \approx 20$ ns charakteringųjų trukmių galima tikėtis, atsižvelgiant į Šterno–Folmerio sąryšį.
- (b) Efektyvesnė solvatacija bei cviterjoninės atviro žiedo IB formos stabilizacija vyksta protoniniuose tirpikliuose. Žybsnio fotolizės eksperimentai, atlikti su IB_{IB}, ištirpintu MeOH, parodė, jog vėlyvuose laikuose galima stebėti evoliucinių konformerų, gerai koreliuojančių su PNP_HE spektrinėmis charakteristikomis, pasirodymą.

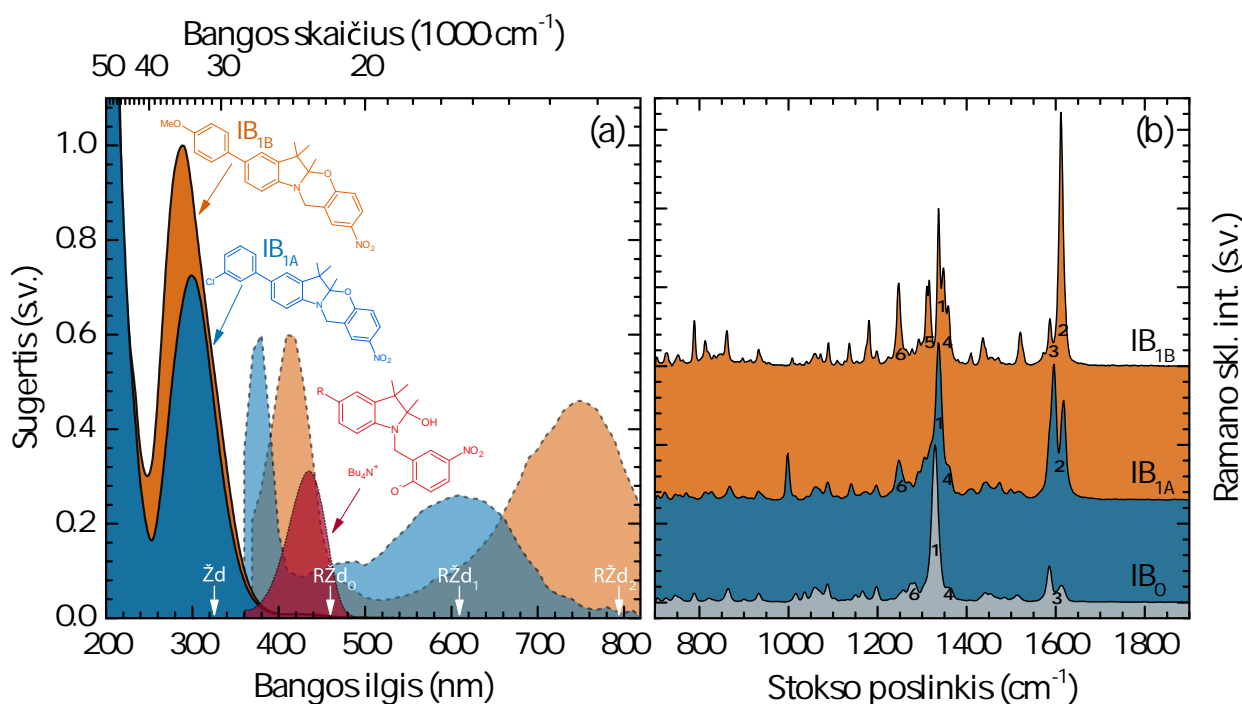
Siekiant sužinoti daugiau apie [1,3]oksazino žiedo atsidarymo faktą struktūriškai modifikuotose IB sistemose, šių molekulinų junginių fotodinamiką buvo nuspręsta ištirti struktūriniais pokyčiams jautriais metodais.

5.2 OKSAZINO ŽIEDO ATSIDARYMO TYRIMAS FPRS SPEKTROSKOPIJOS METODAIS

5.2.1 Bandinių paruošimas bei eksperimentiniai ir teoriniai metodai

Pasinaudojant FPRS sistema, aprašyta 2.3 skyr., su IB junginiais buvo atlikti dviejų tipų Ramano sklaidos eksperimentai:

- (a) Nuostoviosios PRS eksperimentai, atlikti be žadinančiojo impulso, t. y., matuojant tik chemiškai indukuotų formų pagrindinės būsenos virpesines charakteristikas. Šiems eksperimentams tinkamai MEON atskiesti IB tirpalai buvo paveikti nedideliu kiekiu ($\sim 10 \mu\text{L}$) stipriai koncentruoto tetrabutilamonio hidroksido (TBAH) (1,0 M, ištirpintas MEON, ALFA AESER), taip indukuojant cheminį [1,3]oksazino žiedo atsідarymą ir sugerties pasireiškimą mėlynajame VIS spektro krašte (ties $\sim 430 \text{ nm}$, žr. 5.1(a) pav.). Šie PRS eksperimentai buvo atlikti naudojant $\lambda_{\text{RŽD}} = 460 \text{ nm}$, $E_{\text{RŽD}} = 2 \mu\text{J}$, $\tau_{\text{RŽD}} = 2 \text{ ps}$ spektriškai susiaurintą spinduliuotę (RŽD₀ 5.1(a) pav.).
- (b) Standartiniai laikinės skyros FPRS eksperimentai, kuriuose IB fotoreakcija buvo inicijuojama ultratrumpuoju UV impulsu, o dinaminė virpesių evoliucija buvo detektuojama dviejų impulsų — siaurajuosčio Ramano sklaidą žadinančiojo ir plačiajuosčio BŠŠK — pora.



5.1 PAV.: Pav. (a): modifikuotų IB tipo junginių IB_{1A} ir IB_{1B} pagrindinės būsenos (ištinės linijos) bei sužadintosios būsenos (brūkšninės linijos) sugerties spektrai. Taškinėmis linijomis pavaizduota tipinė chemiškai indukuotų atviro [1,3]oksazino žiedo formos IB konformerų sugertis [76]. Pav. (b): kristalinio būvio junginių IB_{1B}, IB_{1A}, ir bazinio IB₀ nuostoviosios SPRS spektrai.

Šiuose eksperimentuose elektroninis žadinimas buvo atliktas $\lambda_{\check{Z}D} = 325$ nm, $E_{\check{Z}D} = 1$ μ J, $\tau_{\check{Z}D} = 70$ fs lazerine spinduliuote (ŽD 5.1(a) pav.), o Ramano sklaida buvo indukuojama $\lambda_{R\check{Z}D} = 795$ nm, $E_{R\check{Z}D} = 5$ μ J, $\tau_{R\check{Z}D} = 3,5$ ps impulsais junginiui IB_{IB} (RŽD₂ 5.1(a) pav.), ir $\lambda_{R\check{Z}D} = 610$ nm, $E_{R\check{Z}D} = 4$ μ J, $\tau_{R\check{Z}D} = 4$ ps impulsais junginiui IB_{IA} (RŽD₁ 5.1(a) pav.).

Atsižvelgiant į tai, jog tiriamųjų junginių nuostovioji sugertis išeina už pristatytojo FPRS spektrometro spinduliuotės derinimo ribų, tirtų junginių pagrindinės būsenos virpesinės charakteristikos buvo išmatuotos SPRS spektrometrais PERKINELMER RAMANFLEX 400 ($\lambda = 785$ nm, $P = 30$ mW) bei BRUCKER OPTIK MULTIRAM ($\lambda = 1064$ nm, $P = 300$ mW).

Kokybiniam virpesių identifikavimui buvo atlikti kvantinės chemijos skaičiavimai, naudojant GAUSSIAN09 paketą [86] bei atviros prieigos skaičiavimo centro HPC SAULĖTEKIS skaitmeninius resursus. Molekulinės IB struktūros buvo optimizuotos, naudojant tankio funkcionalo teoriją [87] (B3LYP funkcionalas [88] ir cc-pVTZ bazių rinkinys [89]), o optimizuotoms struktūroms buvo atlikta virpesinė analizė, kartu įskaitant ir anharmonines virpesių pataisas [90].

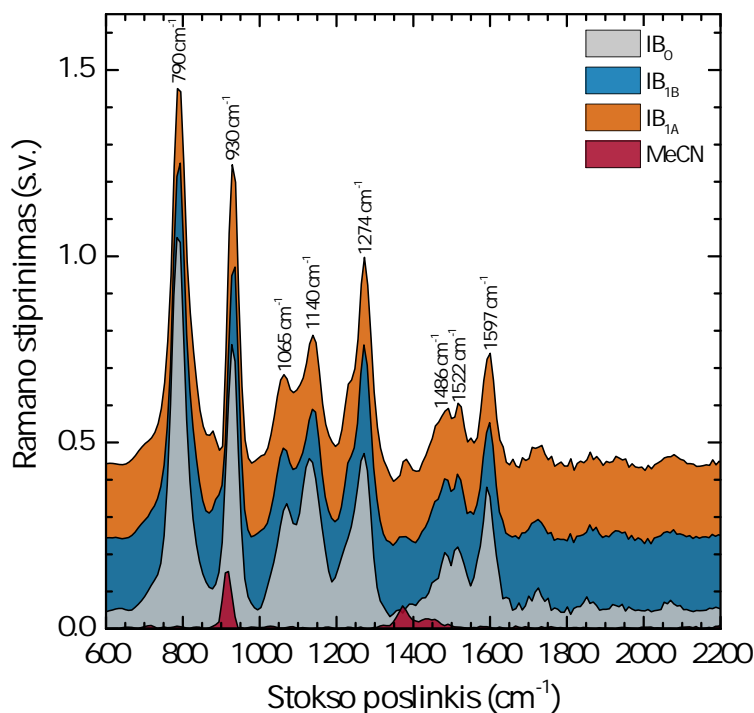
5.2.2 Rezultatai ir jų aptarimas

IB junginių SPRS spektruose (5.1(b) pav.) yra stebima nemažai charakteringų virpesinių smailių, tačiau pačiomis reikšmingiausiomis galime laikyti dvi iš jų, pasirodančias ties ~ 1330 cm^{-1} ir ~ 1600 cm^{-1} . Intensyvūs 1330 cm^{-1} Ramano signalai yra be išimties būdingi visiems IB tipo junginiams ir gali būti priskirti antisimetriniams $-\text{NO}_2$ valentiniams virpesiams [91]. 1600 cm^{-1} regione pasireiškiantys molekuliniai virpesiai yra žymiai labiau išreikšti struktūriškai modifikuotose IB sistemose ir gali būti siejami su bifenilo žiedo išilginiais valentiniais virpesiais [92–94]. Kiti charakteringi IB junginių virpesiai yra detalizuoti 5.1 lent.

5.2 pav. matome, jog, nepriklausomai nuo molekulinio IB skeleto modifikacijų, visų tirtųjų IB junginių (įskaitant ir bazinį IB₀) PRS spektrai yra iš esmės identiški. Šie rezultatai leidžia manyti, jog šios virpesinės charakteristikos išimtinai priklauso PNPHE chromoforiniams fragmentams

NR.	INTENSYVUMAS	IB ₀	IB _{IB}	IB _{IA}	VIRPESIŲ TIPAS
1.	Labai didelis	1334	1331	1332	$-\text{NO}_2$ simetriniai valentiniai
2.	Labai didelis	—	1604	1588, 1609	Bifenilo žiedų valentiniai išilginiai
3.	Didelis	1585, 1615 [†]	1582 [†]	1583 [†]	Fenilo žiedo bei $-\text{NO}_2$ valentiniai
4.	Didelis	1315–1360	1315–1360	1315–1360	CH ₂ vėduokliniai
5.	Didelis	—	1282, 1306	1282	Bifenilo žiedų CH švytuokliniai/sukamieji
6.	Didelis	1233 [†]	1237	1237	Įvairūs CH žirkliniai

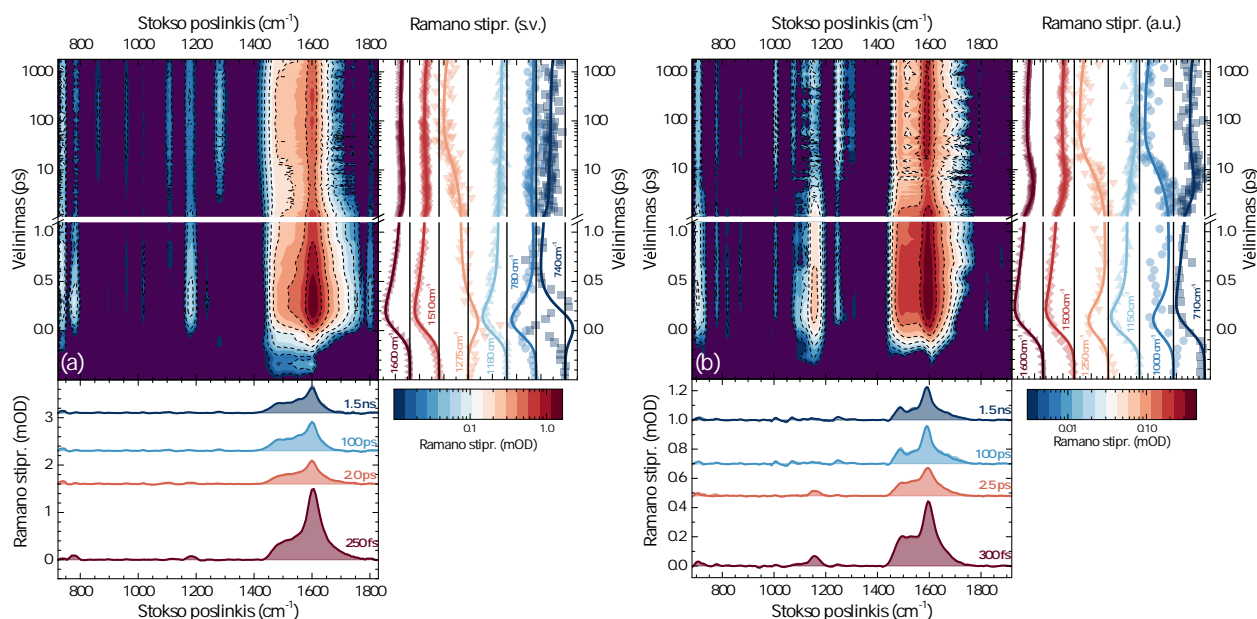
5.1 LENTELĖ: Apskaičiuotos IB pagrindinės būsenos SPRS charakteristikos. Santykiniai virpesių intensyvumai gali būti įvertinti iš 5.1(b) pav. Kryželiais (†) pažymėtos vertės nurodo virpesius, kurių įtaka yra silpnesnė konkrečiam junginiui. Visas virpesių sąrašas yra pateiktas šalt. [95].



5.2 PAV.: Modifikuotų IB junginių IB_{1B} , IB_{1A} bei bazinio IB_0 chemiškai indukuotų atviro [1,3]oksazino žiedo formų, gaunamų paveikiant junginių tirpalus TBAH, PRS spektrai. Apačioje pavaizduotas tinkamai sunormuotas (pagal 2250 cm^{-1} $C \equiv N$ liniją) MeCN PRS spektras.

(nes tik pastarieji yra elektroniniame rezonanse su $\lambda_{R\check{Z}D_0} = 460\text{ nm}$ spinduliuote). Dauguma virpesių $1000\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ regione koreliuoja su analogais, regimais PNP_H deprotonacijos metu [96, 97]. Šiuose PRS spektruose yra matomas žymus $-\text{NO}_2$ virpesių susilpnėjimas ties $\sim 1330\text{ cm}^{-1}$; šios vibracijos slenkasi į mažesnių energijų pusę ir dalinai keičia savo pobūdį [96, 97]. Ypač įdomus yra dviejų itin intensyvių Ramano pikų pasirodymas ties 790 ir 930 cm^{-1} — šie pikai yra būdingi visiems trims IB junginiams ir nėra itin išreikšti PNP_H formavimosi spektruose [96, 97]. Tai leidžia manyti, jog šie virpesiai atsiranda dėl tam tikrų tarpchromoforinių vibracijų, pasireiškiančių po C–O disociacijos, ir yra vieni iš pagrindinių atviros formos indikatorių.

Skirtingai nuo pakankamai „turingų“ IB PRS duomenų, spektriniai signalai, ryškėjantys dinaminėje FPRS evoliucijoje (žr. 5.3 pav.), yra ganėtinai vienalyčiai ir daugiausia sutelkti $1400\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ ruože. Pagrindinis FPRS spektrinis pikas yra stebimas ties 1606 cm^{-1} junginiui IB_{1B} ir ties 1595 cm^{-1} junginiui IB_{1A} , o jo žemadažniame krašte — ties $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ — taip pat galima išskirti ir keletą artimai išsidėsčiusių mažesnio intensyvumo spektrinių juostų (junginio IB_{1A} atveju jos išreikštai pasiekia savo maksimumą ties 1490 ir 1540 cm^{-1}). Intensyvus spektrinis signalas $1400\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ ruože yra detektuojamas tiek ankstyvosios, tiek vėlyvosios fotoevoliucijos metu. Daug silpnesni spektriniai signalai (atkreipkite dėmesį, jog spalvinė skalė 5.3 pav. yra logaritminė) yra matomi $750\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ srityje. Dalį jų (780 ir 1180 cm^{-1} junginiui IB_{1B} , bei 1000 ir 1250 cm^{-1} junginiui IB_{1A}) galima susieti su UV sužadavimo sugeneruotomis singuletinėmis būsenomis S_1^*/S_1 , kaip ir praėjusiuose skyriuose siūlytuose evoliuciniuose modeliuose. Toks priskyri-



5.3 PAV.: Junginių (a) IB_{IB} ir (b) IB_{IA} FPRS spektrai, išmatuoti naudojant, atitinkamai, $\lambda_{R\check{Z}D} = 610$ nm ir $\lambda_{R\check{Z}D} = 795$ nm Ramano sklaidą žadinančiąją spinduliuotę.

mas yra pagrįstas išskirtiniu šių virpesių aktyvumu ankstyvuosiuose evoliucijos tarpsniuose. Analogiškai, virpesiai, sietini išskirtinai su galutiniu fotoproduku, pasireiškia ties 1275 cm^{-1} junginiui IB_{IB} ir 1000 ir 1250 cm^{-1} junginiui IB_{IA} (kadangi šiuose ruožuose yra stebimas ~ 100 ps trunkantis signalo augimas bei galutinis pakilimas virš pirminių amplitudžių).

Lyginant rezultatus 5.2 pav. ir 5.3 pav., į akį iš karto krenta akivaizdus nesutapimas tarp chemiškai atidarytųjų bei optiškai indukuotųjų IB formų virpesinių spektrų. Chemiškai atidarytųjų formų spektrai turi struktūrinio panašumo į PNPHE [96, 97], tačiau to paties negalima pasakyti apie formas, sugeneruotas UV sužadimu. Žemų bei vidutinių dažnių srityje ($< 1400\text{ cm}^{-1}$), kur pasireiškia pagrindinės PNPHE virpesinės smailės, tarp šių dviejų spektrų jokios spektrinės koreliacijos praktiškai nėra. Kitaip sakant, dinaminuose IB spektruose nėra matoma jokių konkrečių struktūrinių rodiklių, įrodančių UV sužadintose sistemose vykstantį [1,3]okszino žiedo atsida-rymą. Tai patvirtina ankstesnes hipotezes, jog žiedo atsidarymas šiose sistemose yra neefektyvus ir konkuruoja su kitu, lygiagrečiai vykstančiu elektroniniu virsmu [84, 85]. FPRS spektruose vyrauja teigiami (t. y., Ramano stiprinimo) signalai, išskylantys greta pagrindinės būsenos bifeni- lės prigimties virpesių. Virpesių suintensyvėjimas šiame konkrečiame molekuliniam fragmen- te rodo stiprią fenilo modifikacijų įtaką visumolekulinei fotodinamikai. Atsižvelgus į bifeni- lių fragmentų svarbą, įdomu yra tai, jog nemažas spektrinis panašumas yra matomas tarp bifeni- lo radikalų IS [93, 98] bei virpesinių [94, 99] spektrų, ir rezultatų, matomų fenilo grupėmis modifi- kuotų IB junginių fotodinamikoje (5.1(a) pav. ir 5.3 pav.). Todėl kaip alternatyvą galima pasiūlyti hipotezę, jog IB junginių evoliucijoje galimas nebūtinai tripletinės (kaip pasiūlyta šalt. [84, 85]), o radikalinės ar krūvio atskyrimo formos pasireiškimas.

PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS

- Šiame darbe buvo pristatyta savadarbė FPRS sistema. Pirminis visų trijų eksperimente naudojamų impulsų šaltinis yra femtosekundinė lazerinė sistema COHERENT LIBRA, kaupianti du bėgančios bangos OPS. Vienas iš OPS yra naudojamas derinamų femtosekundinių žadinančiųjų impulsų generavimui. Kito (didelės išvadinės galios) OPS spinduliuotė yra nukreipiama į ilgą netiesinį kristalą bei $4f$ spektrinio filtravimo sistemą, taip formuojant siaurajuosčius (pikosekundinius) Ramano sklaidos žadinimo impulsus. Plačiajuostis BŠSK yra naudojamas PRS zondavimui. Tokia eksperimentinė konfigūracija leidžia generuoti Ramano sklaidos žadinimo impulsus 400–800 nm diapazone ir leidžia pasiekti $\Delta\nu \leq 6 \text{ cm}^{-1}$ spektrinę bei $\Delta\tau \leq 70 \text{ fs}$ laikinę skyras. Šiame darbe apžvelgta techninė šios matavimo sistemos dalis, jos optinė konfigūracija bei pagrindiniai spektrinių signalų registravimo ir rekonstrukcijos aspektai. Sistemai charakterizuoti bei jos galimybės pristatyti pateikti β -karotino sužadintųjų būsenų S_2 ($1^1B_u^+$) ir S_1 ($2^1A_g^-$) laikinės skyros tyrimai.
- Daugiaimpulsiai spektroskopiniai metodai buvo panaudoti jūrinio karotino FX sužadintųjų būsenų fotodinamikai tirti. ŽEsZ tyrimai parodė, jog dinaminė pusiausvyra egzistuoja tarp FX singuletinių būsenų S_1 ir ICT. Po priverstinio šios pusiausvyros sutrikdymo (sukeliant ICT būsenos SE), ji yra atstatoma sub-6-pikosekundžių laikotarpyje. Jungtiniai ŽZ/ŽEsZ eksperimentai rodo, jog ICT būseną tiek savaiminės, tiek perturbuotosios fotoevoliucijos eigoje gęsta, suformuodama GSI, stabilizuotą polinio tirpiklio aplinkoje. Šis GSI termiškai relaksuoja į pagrindinę molekulinę būseną S_0 su $\tau \sim 20 \text{ ps}$ atvirkštine sparta. FPRS eksperimentai rodo, jog savo virpesinėmis charakteristikomis FX S_1 yra panaši į daugelio kitų karotino S_1 , o ICT pasižymi savybėmis artimesnėmis S_0 . ICT FPRS spektre yra regimi C=C valentiniai virpesiai ties 1555 cm^{-1} , kurie, atsižvelgiant į dabartinį FX sužadintųjų būsenų tarpusavio išsidėstymo suvokimą, gali būti laikomi kanalu, per kurį nusistovi $S_1 \leftrightarrow \text{ICT}$ pusiausvyra.
- Pirmą kartą modifikuotų IB šeimos junginių fotodinamika buvo ištirta su femtosekundine laikine skyra. Nanosekundinei šių junginių fotoevoliucijai nusakyti buvo pasiūlytas šakotas evoliucinis globalusis modelis. Šio modelio rėmuose pagrindinio fotoprodukto susiformavimas vyksta nespindulinės vidinės konversijos keliu iš sužadintosios būsenos $S_1 \sim 100 \text{ ps}$ laikinėje skalėje, o terminis atsistatymas į S_0 įvyksta per dešimtis nanosekundžių. Netipinei ankstyvajai fotodinamikai paaiškinti į modelį buvo įtraukta trumpai gyvuojanti tarpinė būseną pagrindinės būsenos PEP, susiformuojanti tiesiai iš sužadintosios būsenos. Pirminė femtosekundinės skyros duomenų interpretacija šiuos „lėtai“ ir „greitai“ susiformuojančius fotoproduktus priskyrė atviro (ar tik prasivėrusio) [1,3] oksazino žiedo formoms. Vėlesni eksperimentai parodė, jog, nepaisant modelio tinkamumo fotodinamikai aprašyti,

šie fotoproduktai gali būti siejami ir su IB molekulės tripletinėmis ar radikalinėmis būsenomis.

- Daugiaimpulsiai ŽPŽZ/PŽPP eksperimentai su fenilo grupėmis modifikuotomis IB sistemomis parodė, jog šių junginių fotociklą galima valdyti, parinkus tinkamai laike išdėstytą UV/NIR ultratrumpųjų impulsų seką. NIR impulso pasirodymas ankstyvosios fotoevoliucijos eigoje ($0 < t_{pž} < 1$ ps) sukelia ~ 6 % galutinio FPS signalo padidėjimą, o peržadinimas vėlyvosios fotoevoliucijos metu ($t_{pž} > 100$ ps) sukelia negrįžtamą fotoprodukto išblyškimą su panašiu perjungimo efektyvumu. ŽPŽZ eksperimentai rodo, jog daugiau nei pusė fotoprodukto populiacijos gali būti peržadinta į aukštesnę sužadintąją būseną, kuri, laikui bėgant, relaksuoja į „karštą“ konfigūraciją fotoprodukto PEP. Šio proceso eigoje galima realizuoti trumpalaikę (~ 20 ps) didesnio efektyvumo (~ 20 %) FPS signalo moduliaciją.
- Eksperimentiškai ištirta chemiškai indukuotųjų bei optiškai sugeneruotųjų fenil-IB formų virpesinė statika bei dinamika. Vibroniniai chemiškai indukuotųjų atviro [1,3]oksazino žiedo formų spektrai savo sudėtimi yra artimi PNPHE, o UV spinduliuote indukuotosiose formose vyrauja vienintelė išreikšta virpesinė juosta ties ~ 1600 cm⁻¹, žymintis virpesių suintensyvėjimą fenil-indolo (o ne PNPH) molekuliniam fragmente. Šie PRS/FPRS rezultatai patvirtina ankstesnes hipotezes, jog žiedo atsidarymas modifikuotose IB sistemose nėra efektyvus ir konkuruoja su kitais elektroniniais procesais (manoma, tripletinių ar radikalinių būsenų formavimusi).

SUMMARY

- We have demonstrated an economic home-built FSRS apparatus, capable of time-resolved vibrational measurements with a spectral resolution of $\Delta\nu \leq 6 \text{ cm}^{-1}$, temporal resolution of $\Delta\tau \leq 70 \text{ fs}$, and a resolvable spectral bandwidth of up to ca. 3000 cm^{-1} . Tunability of the narrowband (up to ca. 1.5 cm^{-1}) Raman pump pulses are produced by generating and spectrally filtering the second harmonic of a high-power OPA output, and can be implemented in the 400–800 nm region. Time-resolved vibrational dynamics of β -carotene S_2 ($1^1B_u^+$) and S_1 ($2^1A_g^-$) states are presented as a functional example of the FSRS setup, highlighting its qualities. The setup simultaneously measures PP and FSRS signals and allows combining excellent dynamic resolution and signal-to-noise of the former with the structural sensitivity of the latter.
- Multi-pulse time-resolved spectroscopic methods were applied to investigate the excited state dynamics of the marine carotenoid FX. PDP measurements indicate that an equilibrium exists between the two FX excited state species S_1 and ICT. This equilibrium is restored on a sub-6-picosecond timescale, after the ICT is deliberately depopulated via NIR SE. The joint PP/PDP experiments indicate that ICT decays—both naturally and via forced SE—to a GSI form on the molecular ground state PES. This GSI is thermally re-equilibrated to S_0 with a reciprocal rate of ca. 20 ps. FSRS experiments show that S_1 and ICT are two vibronically distinct states. The FX S_1 possesses a vibrational structure comparable to S_1 of many other carotenoids, whereas the ICT bears a vibrational semblance to the FX S_0 . The ICT FSRS spectrum exhibits characteristic C=C vibrations at 1555 cm^{-1} , that, based on the current understanding of the FX excited state structure, may act as a coupling channel for the $S_1 \leftrightarrow \text{ICT}$ equilibrium.
- Ultrafast dynamics of four novel IB compounds were, for the first time, investigated with the means of PP spectroscopy. The excited state dynamics of the IB was described by a branched evolutionary model, which was used for global analysis of the experimental transient data. In the suggested model, the final forms are created in ca. 100 ps via radiationless transitions from the molecular excited state S_1 , and a full thermal restoration to S_0 occurs with a rate of tens of nanoseconds on a sub-microsecond timescale. Intricate spectral development in the early photodynamic stages is explained by the appearance of a short-lived photoproduct directly from the initial excited state of the molecule. Initially the “fast” and “slow” forming intermediates were associated with the ring-opened (or a bond-cleaved) molecular form. Judging on later findings it is safe to assume that the kinetic model still holds, albeit the late transient species should be “relocated” to either triplet or radical PES.

- Multi-pulse PDP measurements on a phenyl-substituted IB compound indicate that its photocycle can be controlled by a properly timed UV/NIR pulse sequence. A NIR re-excitation pulse, succeeding directly after ($0 < t_{\text{RP}} < 1$ ps) the primary UV excitation pulse, causes a 6 % net increase of the photoproduct population, whereas a late reexcitation ($t_{\text{RP}} > 100$ ps) triggers a back-switching reaction (i.e., permanent loss of PA) with a similar efficiency. PrPP experiments indicate that more than half of the photoproduct population can be reexcited to a short lived state, that eventually decays to hot ground state manifold of the photoproduct PES. These transient dynamics likewise induce a short term (ca. 20 ps) ~ 20 % modulation of the PA signal.
- An experimental FSRS study was carried out on chemically-induced and optically-generated molecular forms of phenyl-substituted IB. The full vibronic spectra of the “factual” ring-opened molecules show an inherent similarity to PNPHE, whereas the UV excitation generated species exhibit a single dominant vibrational peak at ca. 1600 cm^{-1} . The latter results suggest an increased vibronic activity (i.e., excitation re-allocation) within the phenyl-indolic (and not the nitrophenolic) moiety, thus indicating that the substituents heavily alter the vibronic photodynamics of IB systems. The SRS/FSRS data likewise support the assumptions that the ring-opening competes with an auxiliary electronic process.

LITERATŪRA

- [1] Keith J. Laidler and M.Christine King. „Development of transition-state theory“. *The Journal of Physical Chemistry* 87.15 (1983), 2657–2664. DOI: [10.1021/j100238a002](https://doi.org/10.1021/j100238a002).
- [2] Ahmed H. Zewail. „Femtochemistry. Past, present, and future“. *Pure and Applied Chemistry* 72.12 (2000), 2219. DOI: [10.1351/pac200072122219](https://doi.org/10.1351/pac200072122219).
- [3] Ahmed H. Zewail. „Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond“. *The Journal of Physical Chemistry A* 104.24 (2000), 5660–5694. DOI: [10.1021/jp001460h](https://doi.org/10.1021/jp001460h).
- [4] Rudi Berera et al. „Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems“. *Photosynthesis Research* 101.2 (2009), 105–118. DOI: [10.1007/s11120-009-9454-y](https://doi.org/10.1007/s11120-009-9454-y).
- [5] Dario Polli et al. „Conical intersection dynamics of the primary photoisomerization event in vision“. *Nature* 467.7314 (2010), 440–443. DOI: [10.1038/nature09346](https://doi.org/10.1038/nature09346).
- [6] Shaul Mukamel. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Oxford Series in Optical and Imaging Sciences. New York, USA: Oxford University Press, 1999, 576. ISBN: 978-0195132915.
- [7] Johannes Buback et al. „Ultrafast Bidirectional Photoswitching of a Spiropyran“. *Journal of the American Chemical Society* 132.46 (2010), 16510–16519. DOI: [10.1021/ja1062746](https://doi.org/10.1021/ja1062746).
- [8] Delmar S. Larsen et al. „Excited state dynamics of β -carotene explored with dispersed multi-pulse transient absorption“. *Chemical Physics Letters* 381.5–6 (2003), 733–742. DOI: [10.1016/j.cplett.2003.10.016](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.10.016).
- [9] Delmar S. Larsen et al. „Photoisomerization and Photoionization of the Photoactive Yellow Protein Chromophore in Solution“. *Biophysical Journal* 86.4 (2004), 2538–2550. DOI: [10.1016/S0006-3495\(04\)74309-X](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(04)74309-X).
- [10] Philipp Kukura et al. „Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy“. *Annual Review of Physical Chemistry* 58.1 (2007), 461–488. DOI: [10.1146/annurev.physchem.58.032806.104456](https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104456).
- [11] David W. McCamant et al. „Femtosecond Broadband Stimulated Raman: A New Approach for High-Performance Vibrational Spectroscopy“. *Applied Spectroscopy* 57.11 (2003), 1317–1323. DOI: [10.1366/000370203322554455](https://doi.org/10.1366/000370203322554455).

- [12] David W. McCamant et al. „Femtosecond broadband stimulated Raman spectroscopy: Apparatus and methods“. *Review of Scientific Instruments* 75.11 (2004), 4971–4980. DOI: [10.1063/1.1807566](https://doi.org/10.1063/1.1807566).
- [13] Bin Zhao et al. „Simple aspects of femtosecond stimulated Raman spectroscopy“. *Science China Chemistry* 54.12 (2011), 1989–2008. DOI: [10.1007/s11426-011-4430-8](https://doi.org/10.1007/s11426-011-4430-8).
- [14] Renee R. Frontiera et al. „Probing structural evolution along multidimensional reaction coordinates with femtosecond stimulated Raman spectroscopy“. *Physical Chemistry Chemical Physics* 14.2 (2012), 405–414. DOI: [10.1039/C1CP22767J](https://doi.org/10.1039/C1CP22767J).
- [15] William Rock et al. „2D IR Spectroscopy using Four-Wave Mixing, Pulse Shaping, and IR Upconversion: A Quantitative Comparison“. *The Journal of Physical Chemistry A* 117.29 (2013), 6073–6083. DOI: [10.1021/jp312817t](https://doi.org/10.1021/jp312817t).
- [16] W.Ruchira Silva et al. „Determination of Resonance Raman Cross-Sections for Use in Biological SERS Sensing with Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy“. *Analytical Chemistry* 86.15 (2014), 7782–7787. DOI: [10.1021/ac501701h](https://doi.org/10.1021/ac501701h).
- [17] Dominique Verreault et al. „Sample cells for probing solid/liquid interfaces with broadband sum-frequency-generation spectroscopy“. *Review of Scientific Instruments* 81.6 (2010), 063111. DOI: [10.1063/1.3443096](https://doi.org/10.1063/1.3443096).
- [18] Matthew J. Nee et al. „Two-dimensional infrared spectroscopy detected by chirped pulse upconversion“. *Optics Letters* 32.6 (2007), 713–715. DOI: [10.1364/OL.32.000713](https://doi.org/10.1364/OL.32.000713).
- [19] Jingyi Zhu et al. „Ultrafast mid-infrared spectroscopy by chirped pulse upconversion in 1800–1000 cm^{-1} region“. *Optics Express* 20.10 (2012), 10562–10571. DOI: [10.1364/OE.20.010562](https://doi.org/10.1364/OE.20.010562).
- [20] Ryan M. Young et al. „Ultrafast Conformational Dynamics of Electron Transfer in ExBox⁴⁺ \subset Perylene“. *The Journal of Physical Chemistry A* 117.47 (2013), 12438–12448. DOI: [10.1021/jp409883a](https://doi.org/10.1021/jp409883a).
- [21] Wenjian Yu et al. „Ultrafast photo-induced nuclear relaxation of a conformationally disordered conjugated polymer probed with transient absorption and femtosecond stimulated Raman spectroscopies“. *The Journal of Chemical Physics* 141.4 (2014), 044201. DOI: [10.1063/1.4890326](https://doi.org/10.1063/1.4890326).
- [22] A. Weigel and N.P. Ernsting. „Excited Stilbene: Intramolecular Vibrational Redistribution and Solvation Studied by Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy“. *The Journal of Physical Chemistry B* 114.23 (2010), 7879–7893. DOI: [10.1021/jp100181z](https://doi.org/10.1021/jp100181z).
- [23] S.A. Kovalenko et al. „An efficient setup for femtosecond stimulated Raman spectroscopy“. *Review of Scientific Instruments* 82.6 (2011), 063102. DOI: [10.1063/1.3596453](https://doi.org/10.1063/1.3596453).
- [24] Liangdong Zhu et al. „A versatile femtosecond stimulated Raman spectroscopy setup with tunable pulses in the visible to near infrared“. *Applied Physics Letters* 105.4 (2014), 041106. DOI: [10.1063/1.4891766](https://doi.org/10.1063/1.4891766).

- [25] A.L. Dobryakov et al. „Femtosecond Raman spectra of *cis*-stilbene and *trans*-stilbene with isotopomers in solution“. *The Journal of Chemical Physics* 137.24 (2012), 244505. DOI: [10.1063/1.4769971](https://doi.org/10.1063/1.4769971).
- [26] E. Pontecorvo et al. „Spectrally tailored narrowband pulses for femtosecond stimulated Raman spectroscopy in the range 330–750 nm“. *Optics Express* 21.6 (2013), 6866–6872. DOI: [10.1364/OE.21.006866](https://doi.org/10.1364/OE.21.006866).
- [27] M.A. Marangoni et al. „Narrow-bandwidth picosecond pulses by spectral compression of femtosecond pulses in second-order nonlinear crystals“. *Optics Express* 15.14 (2007), 8884–8891. DOI: [10.1364/OE.15.008884](https://doi.org/10.1364/OE.15.008884).
- [28] David W. McCamant et al. „Femtosecond Stimulated Raman Study of Excited-State Evolution in Bacteriorhodopsin“. *The Journal of Physical Chemistry B* 109.20 (2005), 10449–10457. DOI: [10.1021/jp050095x](https://doi.org/10.1021/jp050095x).
- [29] Hikaru Kuramochi et al. „Ultrafast Structural Evolution of Photoactive Yellow Protein Chromophore Revealed by Ultraviolet Resonance Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy“. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3.15 (2012), 2025–2029. DOI: [10.1021/jz300542f](https://doi.org/10.1021/jz300542f).
- [30] Sangdeok Shim and Richard A. Mathies. „Development of a Tunable Femtosecond Stimulated Raman Apparatus and Its Application to β -Carotene“. *The Journal of Physical Chemistry B* 112.15 (2008), 4826–4832. DOI: [10.1021/jp710518y](https://doi.org/10.1021/jp710518y).
- [31] Kristen E. Brown et al. „Vibrational Dynamics of a Perylene-Perylenediimide Donor-Acceptor Dyad Probed with Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy“. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3.17 (2012), 2362–2366. DOI: [10.1021/jz301107c](https://doi.org/10.1021/jz301107c).
- [32] S. Laimgruber et al. „A femtosecond stimulated raman spectrograph for the near ultraviolet“. *Applied Physics B* 85.4 (2006), 557–564. DOI: [10.1007/s00340-006-2386-8](https://doi.org/10.1007/s00340-006-2386-8).
- [33] John R. Ferraro et al. *Introductory Raman Spectroscopy*. 2nd ed. Amsterdam, The Netherlands: Academic Press, 2003, 434 p.
- [34] *Raman Manager | A Qt/C++ FSRs Data Management Tool*. URL: www.github.com/KiprasR/RamanManager.
- [35] Ivo H.M. van Stokkum et al. „Global and target analysis of time-resolved spectra“. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics* 1657.2–3 (2004), 82–104. DOI: [10.1016/j.bbabi.2004.04.011](https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2004.04.011).
- [36] Alfred R. Holzwarth. „Data Analysis of Time-Resolved Measurements“. *Biophysical Techniques in Photosynthesis*. Ed. by Jan Ames and Arnold J. Hoff. Springer Netherlands, 1996, 75–92. ISBN: 978-0-306-47960-1. DOI: [10.1007/0-306-47960-5_5](https://doi.org/10.1007/0-306-47960-5_5).
- [37] Luuk J.G.W. van Wilderen et al. „Modelling Multi-Pulse Population Dynamics from Ultrafast Spectroscopy“. *PLoS ONE* 6.3 (2011), 1–14. DOI: [10.1371/journal.pone.0017373](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0017373).

- [38] Harry A. Frank and Richard J. Cogdell. „Carotenoids in Photosynthesis“. *Photochemistry and Photobiology* 63.3 (1996), 257–264. DOI: [10.1111/j.1751-1097.1996.tb03022.x](https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1996.tb03022.x).
- [39] Barbara Demmig-Adams and William W. Adams III. „The role of xanthophyll cycle carotenoids in the protection of photosynthesis“. *Trends in Plant Science* 1.1 (1996), 21–26. DOI: [10.1016/S1360-1385\(96\)80019-7](https://doi.org/10.1016/S1360-1385(96)80019-7).
- [40] Yasushi Koyama et al. „Singlet Excited States and the Light-Harvesting Function of Carotenoids in Bacterial Photosynthesis“. *Photochemistry and Photobiology* 63.3 (1996), 243–256. DOI: [10.1111/j.1751-1097.1996.tb03021.x](https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1996.tb03021.x).
- [41] Herbert van Amerongen et al. *Photosynthetic Excitons*. Singapore: World Scientific, 2000, 590. ISBN: 978-981-02-3280-1.
- [42] Tomáš Polívka and Villy Sundström. „Ultrafast Dynamics of Carotenoid Excited States—From Solution to Natural and Artificial Systems“. *Chemical Reviews* 104.4 (2004), 2021–2072. DOI: [10.1021/cr020674n](https://doi.org/10.1021/cr020674n).
- [43] David W. McCamant et al. „Femtosecond Time-Resolved Stimulated Raman Spectroscopy: Application to the Ultrafast Internal Conversion in β -Carotene“. *The Journal of Physical Chemistry A* 107.40 (2003), 8208–8214. DOI: [10.1021/jp030147n](https://doi.org/10.1021/jp030147n).
- [44] Philipp Kukura et al. „Femtosecond Time-Resolved Stimulated Raman Spectroscopy of the S_2 ($1B_u^+$) Excited State of β -Carotene“. *The Journal of Physical Chemistry A* 108.28 (2004), 5921–5925. DOI: [10.1021/jp0482971](https://doi.org/10.1021/jp0482971).
- [45] Miroslav Kloz et al. „Wavelength-modulated femtosecond stimulated raman spectroscopy—approach towards automatic data processing“. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13.40 (2011), 18123–18133. DOI: [10.1039/C1CP21650C](https://doi.org/10.1039/C1CP21650C).
- [46] Miroslav Kloz et al. „Correction for the time dependent inner filter effect caused by transient absorption in femtosecond stimulated Raman experiment“. *Chemical Physics Letters* 544 (2012), 94–101. DOI: [10.1016/j.cplett.2012.07.005](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.07.005).
- [47] T. Noguchi et al. „Resonance Raman spectrum of the excited $2^1A_g^-$ state of β -carotene“. *Photochemistry and Photobiology* 50.5 (1989), 603–609. DOI: [10.1111/j.1751-1097.1989.tb04315.x](https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1989.tb04315.x).
- [48] David W. McCamant et al. „Vibrational Relaxation in β -Carotene Probed by Picosecond Stokes and Anti-Stokes Resonance Raman Spectroscopy“. *The Journal of Physical Chemistry A* 106.25 (2002), 6030–6038. DOI: [10.1021/jp0203595](https://doi.org/10.1021/jp0203595).
- [49] Jian-Ping Zhang et al. „Transient Absorption from the $1B_u^+$ State of All-*trans*- β -carotene Newly Identified in the Near-infrared Region“. *Photochemistry and Photobiology* 73.3 (2001), 219–222. DOI: [10.1562/0031-8655\(2001\)0730219TAFTUS2.0.CO2](https://doi.org/10.1562/0031-8655(2001)0730219TAFTUS2.0.CO2).

- [50] Hideki Hashimoto et al. „S₁ and T₁ species of β-carotene generated by direct photoexcitation from the all-trans, 9-cis, 13-cis, and 15-cis isomers as revealed by picosecond transient absorption and transient Raman spectroscopies“. *The Journal of Physical Chemistry* 95.8 (1991), 3072–3076. DOI: [10.1021/j100161a022](https://doi.org/10.1021/j100161a022).
- [51] Renee R. Frontiera et al. „Origin of negative and dispersive features in anti-Stokes and resonance femtosecond stimulated Raman spectroscopy“. *The Journal of Chemical Physics* 129.6 (2008), 064507. DOI: [10.1063/1.2966361](https://doi.org/10.1063/1.2966361).
- [52] Zhigang Sun et al. „Wave packet theory of dynamic stimulated Raman spectra in femtosecond pump-probe spectroscopy“. *The Journal of Chemical Physics* 126.17 (2007), 174104. DOI: [10.1063/1.2715593](https://doi.org/10.1063/1.2715593).
- [53] Claudia Büchel. „Fucoxanthin-Chlorophyll Proteins in Diatoms: 18 ir 19 kDa Subunits Assemble into Different Oligomeric States[†]“. *Biochemistry* 42.44 (2003), 13027–13034. DOI: [10.1021/bi0349468](https://doi.org/10.1021/bi0349468).
- [54] Paul G. Falkowski et al. „Biogeochemical Controls and Feedbacks on Ocean Primary Production“. *Science* 281.5374 (1998), 200–206. DOI: [10.1126/science.281.5374.200](https://doi.org/10.1126/science.281.5374.200).
- [55] James A. Bautista et al. „Excited State Properties of Peridinin: Observation of a Solvent Dependence of the Lowest Excited Singlet State Lifetime and Spectral Behavior Unique among Carotenoids“. *The Journal of Physical Chemistry B* 103.41 (1999), 8751–8758. DOI: [10.1021/jp9916135](https://doi.org/10.1021/jp9916135).
- [56] Harry A. Frank et al. „Effect of the Solvent Environment on the Spectroscopic Properties and Dynamics of the Lowest Excited States of Carotenoids“. *The Journal of Physical Chemistry B* 104.18 (2000), 4569–4577. DOI: [10.1021/jp000079u](https://doi.org/10.1021/jp000079u).
- [57] Donatas Zigmantas et al. „Spectroscopic and Dynamic Properties of the Peridinin Lowest Singlet Excited States[†]“. *The Journal of Physical Chemistry A* 105.45 (2001), 10296–10306. DOI: [10.1021/jp010022n](https://doi.org/10.1021/jp010022n).
- [58] Daisuke Kosumi et al. „Characterization of the intramolecular transfer state of marine carotenoid fucoxanthin by femtosecond pump-probe spectroscopy“. *Photosynthesis Research* 121.1 (2014), 61–68. DOI: [10.1007/s11120-014-9995-6](https://doi.org/10.1007/s11120-014-9995-6).
- [59] Daisuke Kosumi et al. „One- and two-photon pump-probe optical spectroscopic measurements reveal the S₁ and intramolecular charge transfer states are distinct in fucoxanthin“. *Chemical Physics Letters* 483.1–3 (2009), 95–100. DOI: [10.1016/j.cplett.2009.10.077](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.10.077).
- [60] Daisuke Kosumi et al. „Ultrafast S₁ and ICT state dynamics of a marine carotenoid probed by femtosecond one- and two-photon pump-probe spectroscopy“. *Journal of Luminescence* 131.3 (2011), 515–518. DOI: [10.1016/j.jlumin.2010.09.018](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.09.018).
- [61] Daisuke Kosumi et al. „Ultrafast excited state dynamics of fucoxanthin: excitation energy dependent intramolecular charge transfer dynamics“. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13.22 (2011), 10762–10770. DOI: [10.1039/C0CP02568B](https://doi.org/10.1039/C0CP02568B).

- [62] Donatas Zigmantas et al. „Effect of a conjugated carbonyl group on the photophysical properties of carotenoids“. *Physical Chemistry Chemical Physics* 6.11 (2004), 3009–3016. DOI: [10.1039/B315786E](https://doi.org/10.1039/B315786E).
- [63] Daisuke Kosumi et al. „Elucidation and Control of an Intramolecular Charge Transfer Property of Fucoxanthin by a Modification of Its Polyene Chain Length“. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 5.5 (2014), 792–797. DOI: [10.1021/jz5000287](https://doi.org/10.1021/jz5000287).
- [64] L.J. Ballard et al. „The resonance Raman excitation profile of fucoxanthin“. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 45.12 (1989), 1235–1238. DOI: [10.1016/0584-8539\(89\)80235-1](https://doi.org/10.1016/0584-8539(89)80235-1).
- [65] Lavanya Premvardhan et al. „Carotenoid Structures and Environments in Trimeric and Oligomeric Fucoxanthin Chlorophyll a/c₂ Proteins from Resonance Raman Spectroscopy“. *The Journal of Physical Chemistry B* 113.37 (2009), 12565–12574. DOI: [10.1021/jp903029g](https://doi.org/10.1021/jp903029g).
- [66] Henri Bouas-Laurent and Heinz Dürr. „Organic photochromism (IUPAC Technical Report)“. *Pure and Applied Chemistry* 73.4 (2001), 639–665. DOI: [10.1351/pac200173040639](https://doi.org/10.1351/pac200173040639).
- [67] Heinz Dürr and Henri Bouas-Laurent. *Photochromism: Molecules and Systems*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2003, 1218. ISBN: 978-0-444-87432-0.
- [68] Naoto Tamai and Hiroshi Miyasaka. „Ultrafast Dynamics of Photochromic Systems“. *Chemical Reviews* 100.5 (2000), 1875–1890. DOI: [10.1021/cr9800816](https://doi.org/10.1021/cr9800816).
- [69] Erhan Deniz et al. „Substituent Effects on the Photochromism of Bichromophoric Oxazines“. *The Journal of Physical Chemistry C* 113.19 (2009), 8491–8497. DOI: [10.1021/jp901494c](https://doi.org/10.1021/jp901494c).
- [70] Massimiliano Tomasulo et al. „Photochromic Polymers Based on the Photoinduced Opening and Thermal Closing of [1,3]Oxazine Rings“. *Advanced Functional Materials* 19.24 (2009), 3956–3961. DOI: [10.1002/adfm.200901364](https://doi.org/10.1002/adfm.200901364).
- [71] Massimiliano Tomasulo et al. „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* 200.1 (2008), 44–49. DOI: [10.1016/j.jphotochem.2008.03.016](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.03.016).
- [72] Massimiliano Tomasulo et al. „Bichromophoric Photochromes Based on the Opening and Closing of a Single Oxazine Ring“. *The Journal of Organic Chemistry* 73.1 (2008), 118–126. DOI: [10.1021/jo7017119](https://doi.org/10.1021/jo7017119).
- [73] Massimiliano Tomasulo et al. „Fast and Stable Photochromic Oxazines“. *The Journal of Organic Chemistry* 70.20 (2005), 8180–8189. DOI: [10.1021/jo051417w](https://doi.org/10.1021/jo051417w).
- [74] Michael Åxman Petersen et al. „Photochromic Oxazines with Extended Conjugation“. *European Journal of Organic Chemistry* 2009.25 (2009), 4333–4339. DOI: [10.1002/ejoc.200900604](https://doi.org/10.1002/ejoc.200900604).

- [75] Massimiliano Tomasulo et al. „A Fast and Stable Photochromic Switch Based on the Opening and Closing of an Oxazine Ring“. *Organic Letters* 7.6 (2005), 1109–1112. DOI: [10.1021/o1050045a](https://doi.org/10.1021/o1050045a).
- [76] Vladislava Voiciuk et al. „Improving the photochromic properties of indolo[2,1-*b*][1,3] benzoxazines with phenylic substituents“. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 278 (2014), 60–68. DOI: [10.1016/j.jphotochem.2013.12.022](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.12.022).
- [77] Martynas Barkauskas et al. „Ultrafast dynamics of photochromic compound based on oxazine ring opening“. *Lithuanian Journal of Physics* 48.3 (2008), 231–242. DOI: [10.3952/lithjphys.48311](https://doi.org/10.3952/lithjphys.48311).
- [78] Martin Handschuh et al. „Dynamics of the Cyclization Reaction in Photochromic Furyl Fulgides“. *The Journal of Physical Chemistry A* 101.4 (1997), 502–506. DOI: [10.1021/jp961905v](https://doi.org/10.1021/jp961905v).
- [79] Guy Buntinx et al. „Evidence for a photophysical deactivation pathway competing with the photochromic transformation in a cyano-substituted spironaphthoxazine“. *Chemical Physics Letters* 391.1-3 (2004), 33–37. DOI: [10.1016/j.cplett.2004.04.057](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.04.057).
- [80] Francisco M. Raymo and Massimiliano Tomasulo. „Optical Processing with Photochromic Switches“. *Chemistry – A European Journal* 12.12 (2006), 3186–3193. DOI: [10.1002/chem.200501178](https://doi.org/10.1002/chem.200501178).
- [81] F.M. Raymo. „Digital Processing and Communication with Molecular Switches“. *Advanced Materials* 14.6 (2002), 401–414. DOI: [10.1002/1521-4095\(20020318\)14:6<401::AID-ADMA401>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020318)14:6<401::AID-ADMA401>3.0.CO;2-F).
- [82] Stefan Ruetzel et al. „Tracing the Steps of Photoinduced Chemical Reactions in Organic Molecules by Coherent Two-Dimensional Electronic Spectroscopy Using Triggered Exchange“. *Physical Review Letters* 110.14 (2013), 148305. DOI: [10.1103/PhysRevLett.110.148305](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.148305).
- [83] Jörg Kohl-Landgraf et al. „Ultrafast Dynamics of a Spiropyran in Water“. *Journal of the American Chemical Society* 134.34 (2012), 14070–14077. DOI: [10.1021/ja304395k](https://doi.org/10.1021/ja304395k).
- [84] Vladislava Voiciuk et al. „Redefining the established understanding of excitation dynamics of photochromic oxazines“. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.27 (2015), 17828–17837. DOI: [10.1039/C5CP02143J](https://doi.org/10.1039/C5CP02143J).
- [85] Francisco M. Raymo. „Computational Insights on the Isomerization of Photochromic Oxazines“. *The Journal of Physical Chemistry A* 116.48 (2012), 11888–11895. DOI: [10.1021/jp3095787](https://doi.org/10.1021/jp3095787).
- [86] Michael J. Frisch et al. *Gaussian 09, Revision D.01*. 2013.
- [87] R.G. Parr. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, USA, 1989. ISBN: 9780195357738.

- [88] P.J. Stephens et al. „Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields“. *The Journal of Physical Chemistry* 98.45 (1994), 11623–11627. DOI: [10.1021/j100096a001](https://doi.org/10.1021/j100096a001).
- [89] Rick A. Kendall et al. „Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions“. *The Journal of Chemical Physics* 96.9 (1992), 6796–6806. DOI: [10.1063/1.462569](https://doi.org/10.1063/1.462569).
- [90] Vincenzo Barone. „Anharmonic vibrational properties by a fully automated second-order perturbative approach“. *The Journal of Chemical Physics* 122.1 (2005), 014108. DOI: [10.1063/1.1824881](https://doi.org/10.1063/1.1824881).
- [91] Daimay Lin-Vien et al. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. San Diego, USA: Academic Press, 1991, 503 p. ISBN: 0-12-451160-0.
- [92] P. Sett et al. „Excited state molecular configuration of biphenyl“. *Chemical Physics Letters* 331.2–4 (2000), 215–223. DOI: [10.1016/S0009-2614\(00\)01173-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)01173-8).
- [93] Chihiro Kato et al. „Transient absorption and Raman spectra of the S₁ state and the cation radical of biphenyl in solution“. *Chemical Physics Letters* 120.2 (1985), 183–187. DOI: [10.1016/0009-2614\(85\)87037-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(85)87037-8).
- [94] G. Buntinx and O. Poizat. „Triplet (T₁) state and radical cation resonance Raman investigation of biphenyl derivatives“. *The Journal of Chemical Physics* 91.4 (1989), 2153–2162. DOI: [10.1063/1.457023](https://doi.org/10.1063/1.457023).
- [95] Kipras Redekas et al. „A femtosecond stimulated Raman spectroscopic study on the oxazine ring opening dynamics of structurally-modified indolobenzoxazines“. *Chemical Physics Letters* 653 (2016), 67–72. DOI: [10.1016/j.cplett.2016.04.030](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.04.030).
- [96] Rômulo A. Ando et al. „Saturation of the Electron-Withdrawing Capability of the NO₂ Group in Nitroaromatic Anions: Spectroscopic and Quantum-Chemical Evidence“. *The Journal of Physical Chemistry A* 111.30 (2007), 7194–7199. DOI: [10.1021/jp072097i](https://doi.org/10.1021/jp072097i).
- [97] Maurizio Muniz-Miranda. „SERS monitoring of the catalytic reduction of 4-nitrophenol on Ag-doped titania nanoparticles“. *Applied Catalysis B: Environmental* 146 (2014), 147–150. DOI: [10.1016/j.apcatb.2013.03.008](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.008).
- [98] Jungkweon Choi et al. „Structural Study of Various Substituted Biphenyls and Their Radical Anions Based on Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy Combined with Pulse Radiolysis“. *The Journal of Physical Chemistry A* 119.5 (2015), 851–856. DOI: [10.1021/jp511229t](https://doi.org/10.1021/jp511229t).
- [99] Takakazu Nakabayashi et al. „Time-Resolved Raman Studies of Photoionization of Aromatic Compounds in Polar Solvents: Picosecond Relaxation Dynamics of Aromatic Cation Radicals“. *The Journal of Physical Chemistry A* 105.38 (2001), 8605–8614. DOI: [10.1021/jp0110105](https://doi.org/10.1021/jp0110105).

CURRICULUM VITAE

ASMENINĖ INFORMACIJA

<i>Vardas, pavardė</i>	Kipras Redeckas
<i>Gimimo data</i>	1987 vasario 16
<i>Gimimo vieta</i>	Vilnius
<i>Tautybė</i>	Lietuvis
<i>El. paštas</i>	kipras.redeckas@ff.vu.lt , kiprasr@gmail.com

IŠSILAVINIMAS

<i>2012–2016</i>	Fizikos krypties doktorantūros studijos Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas
<i>2010–2012</i>	Fizikos magistro laipsnis (<i>cum laude</i>) Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, studijų programa: lazerinė fizika ir optinės technologijos
<i>2006–2010</i>	Fizikos bakalauro laipsnis (<i>cum laude</i>) Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, studijų programa: kompiuterinė fizika
<i>2002–2006</i>	Vidurinis išsilavinimas (su pagyrimu) Vilniaus Mykolo Biržiškos gimnazija

DARBO PATIRTIS

<i>2012.12–2015.06</i>	Jaunesnysis mokslo darbuotojas Vilniaus universitetas, Bendrosios fizikos ir spektroskopijos katedra, projektas „LAME TECH“ mokslas
<i>2010.09–2012.01</i>	Tyrėjas UAB MGF „Šviesos konversija“
<i>2011.01–2011.09</i>	Inžinierius Vilniaus universitetas, Lazerinių tyrimų centras
<i>2009.04–2010.06</i>	Laborantas Vilniaus universitetas, Teorinės fizikos katedra