

Netiesinės singuletų anihiliacijos modeliavimas molekulinėje gardelėje

Modeling of singlet–singlet annihilation in molecular lattice

Gabrielė Rankelytė^{1,2}, Jevgenij Chmeliov^{1,2}

¹Cheminės fizikos institutas, Fizikos fakultetas, Vilniaus universitetas, Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-10222, Vilnius

²Molekulinių darinių fizikos skyrius, Fizinių ir technologijos mokslų centras, Saulėtekio al. 3, LT-10257 Vilnius

gabriele.rankelyte@ff.stud.vu.lt

Eksitonų singuletų anihiliacija yra dažnai molekulinėse sistemose pasireiškiantis procesas. Užtikrinti eksperimentines sąlygas, kurios padėtų išvengti anihiliacijos, gali būti sudėtinga: naudojant mažo intensyvumo spinduliuotę, mažėja registruojamo signalo ir triukšmo santykis, o matavimo laiko ilginimas siekiant mažinti triukšmą ne visoms molekulinėms sistemoms yra tinkamas ar lengvai įgyvendinamas sprendimas. Todėl dažnai yra būtina atsižvelgti į anihiliacijos reiškinį modeliuojant molekulinės sistemas.

Paprasčiausias anihiliacijos modelis išreiškiamas lygtimi:

$$\frac{dn}{dt} = -\gamma n^2, \quad (1)$$

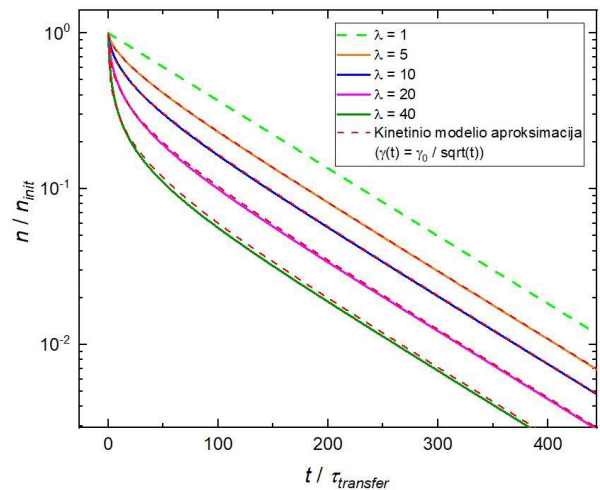
kurioje $n(t)$ yra vidutinis sistemoje išlikusių sužadintų skaičius laiko momentu t , o γ yra anihiliacijos sparta. Šiame modelyje agregato dydis, sužadintimo pernašos sparta ir pradinis sužadintų skaičius agregate yra laikomi dideliais dydžiais, todėl į pradinio sužadintimo skaičiaus diskretiškumą galima neatsižvelgti. Norint empiriškai įskaityti baigtinio dydžio pernašos spartą, anihiliacijos sparta γ yra laikoma nuo laiko priklausančia funkcija $\gamma(t)$, kuri vėlesniais laiko momentais yra proporcinga laipsniniam dėsnui [1]. Tikslesnė tokio modelio modifikacija – statistinis modelis. Jis laiko pradinį sužadintų skaičių diskrečiu dydžiu, tačiau agregatas vis tiek laikomas viena supermolekule, kurios energijos lygmenys aprašomi Pauli pagrindinių kinetinių lygčių sistema [2].

Tam, kad pernašos spartą ir diskretų sužadintų skaičių būtų galima laikyti baigtiniais dydžiais, anihiliaciją molekuliname agregate buvo pasirinkta modeliuoti naudojant Monte Karlo metodą ir tolydžiojo laiko atsitiktinio klaidžiojimo algoritmą. Modeliuojant suskaičiuojamas vieno milijono atsitiktinių kinetikų vidurkis naudojant diskretų pradinį sužadintų skaičių gardelėje. Laikant, kad pradinis sužadintų skaičius gardelėje aprašomas Puasono skirstiniu, gaunama kinetika su vidutiniu pradinio sužadintų skaičiumi. Tokios kinetikos suskaičiuojamos keičiant relaksacijos spartos dydį, Puasono skirstinio vidurkį bei molekulinio agregato dydį. Siekiant surasti labiausiai prie Monte Karlo metodu gautos kinetikos tinkantį laikinę funkcijos

$\gamma(t)$ pavidalą, gautos kreivės yra aproksimuojamos statistikiniu bei kinetiniu (2) modeliais:

$$\frac{dn}{dt} = -\gamma(t)n^2 - k_{\text{rel}}n. \quad (2)$$

Čia k_{rel} yra sužadintimo relaksacijos sparta.



1 pav. Sužadintų skaičiaus kinetika vienmatėje molekulinėje gardelėje (λ – Puasono skirstinio vidurkis, molekulinės gardelės dydis – $N = 100$ mazgų). Gardelėje likus vienam sužadintimui, gesimas tampa eksponentinis dėl tiesinės relaksacijos (relaksacijos sparta yra $k_{\text{rel}} = 10^{-2} k_{\text{transfer}}$. Dydžiai τ_{transfer} ir k_{transfer} yra atitinkamai pernašos trukmė ir sparta).

Reikšminiai žodžiai: anihiliacija, kinetika, kinetinis modelis, statistinis modelis.

Literatūra

- [1] H. van Amerongen, L. Valkunas, R. van Grondelle. *Photosynthetic Excitons* (Singapore, World Scientific, 2000).
- [2] V. Barzda, V. Gulbinas, R. Kananavicius, V. Cervinskas, H. van Amerongen, R. van Grondelle, L. Valkunas, *Singlet-Singlet Annihilation Kinetics in Aggregates and Trimers of LHCII*, *Biophys. J.* **80**, 2409–2421 (2001).