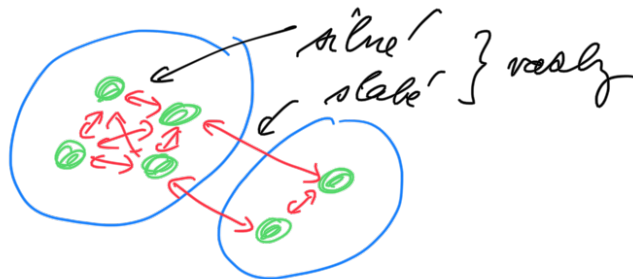


Limity platnosti Försterovy teorie

Autény jsou často strukturální jako slabé vazby
 lokality silně vazany a chromofory



Je vhodné používat Försterovu teorii pro interakce
 mezi lokality a Redfieldovu teorii mezi lokality.

Silně vazané lokality umíme popsat pomocí Redfieldovy teorie

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} \end{pmatrix}$$

Labels:
 - H_{11} is labeled 'male' (donor)
 - H_{22} is labeled 'relaxace' (relaxation)
 - H_{33} is labeled 'relaxace' (relaxation)

Provedeme blokovou diagonalizaci hamiltoniánu

$$S = \begin{pmatrix} S_1 & 0 \\ 0 & S_2 \end{pmatrix}$$

Label: S_1 is labeled 'matice diagonalizující' (diagonalizing matrix) and 'bloky' (blocks)

$$H = S^{-1} H S =$$

$$\begin{pmatrix} \begin{matrix} \diagup & 0 \\ 0 & \diagdown \end{matrix} & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & \begin{matrix} \diagup & 0 \\ 0 & \diagdown \end{matrix} & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & \begin{matrix} \diagup & 0 \\ 0 & \diagdown \end{matrix} \end{pmatrix}$$

Label: H_{12} is labeled 'přechod mezi' (transition between) and 'přijímání' (reception)

Návrhu' blokov' matice

blokov' diagonáln' matice

$$S_{\alpha_i \beta_j} = S_{\alpha_i \beta_i} \delta_{ij} \quad ; \quad S_{\alpha_i \beta_j} = S_{\beta_j \alpha_i}$$

okrem návrhu':

$$\sum_{\beta_j} a_{\alpha_i \beta_j} b_{\beta_j \gamma_k} = c_{\alpha_i \gamma_k}$$

$$\sum_{\epsilon} \sum_{\delta} \underbrace{S_{\alpha_i \gamma_{\epsilon}}}_{=} \delta_{\epsilon \delta} a_{\gamma_{\epsilon} \delta_{\epsilon}} \underbrace{S_{\delta_{\epsilon} \beta_j}}_{=} \delta_{\epsilon j} = \sum_{\delta} S_{\alpha_i \gamma_{\delta}} a_{\gamma_{\delta} \delta_{\delta}} S_{\delta_{\delta} \beta_j} =$$

$$= \sum_{\alpha_i \beta_j}$$

do bloku (ij) pripadája
jeden element z bloku (ij)
matice a
Elementy nepušiť iný blok!!

Bloková diagonalizácia hamiltoniánu

$$H = \sum_{\epsilon} \left(\underbrace{\sum_{m_{\epsilon}} \epsilon_{m_{\epsilon}} |m_{\epsilon}\rangle \langle m_{\epsilon}|}_{\text{hamiltonián bloku } \epsilon} + \sum_{m_{\epsilon} m_{\ell}} J_{m_{\epsilon} m_{\ell}}^{(\epsilon \ell)} |m_{\epsilon}\rangle \langle m_{\ell}| \right)$$

$$+ \sum_{\substack{\epsilon \ell \\ \epsilon \neq \ell}} \underbrace{\sum_{m_{\epsilon}} \sum_{m_{\ell}} J_{m_{\epsilon} m_{\ell}}^{(\epsilon \ell)} |m_{\epsilon}\rangle \langle m_{\ell}|}_{\text{interakcie medzi blokmi } \epsilon \text{ a } \ell}$$

Báze vlastn' stavu bloku i $\{ |\alpha_i\rangle \}$

Relace úplnosti:

$$\sum_i \sum_{\alpha_i} |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i|$$

↑
sumace přes bloky

←
sumace uvnitř bloku

Diagonalizace hamiltoniánu

$$H = \sum_i \sum_{\alpha_i} |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i| H \sum_j \sum_{\beta_j} |\beta_j\rangle \langle \beta_j|$$

diagonalizace tedy:

$$H = \sum_i \sum_{\alpha_i} |\alpha_i\rangle \left(\underbrace{\sum_{\mu_i} \overbrace{\varepsilon_{\mu_i}}^{\varepsilon_{\alpha_i}} \langle \alpha_i | \mu_i \rangle \langle \mu_i | \alpha_i \rangle}_{H_0} + \sum_{\mu_i, \mu_i'} J_{\mu_i \mu_i'}^{(\alpha_i)} \langle \alpha_i | \mu_i \rangle \langle \mu_i' | \alpha_i \rangle \right) \langle \alpha_i|$$

+ (mimo diagonální členy)

H_J

$$H_J = \sum_{\substack{\varepsilon \ell \\ \varepsilon \neq \ell}} \sum_{\alpha_\varepsilon \beta_\ell} |\alpha_\varepsilon\rangle \left(\underbrace{\sum_{\mu_\varepsilon \mu_\ell} J_{\mu_\varepsilon \mu_\ell}^{(\varepsilon \ell)} \langle \alpha_\varepsilon | \mu_\varepsilon \rangle \langle \mu_\ell | \beta_\ell \rangle}_{\overline{J}_{\alpha_\varepsilon \beta_\ell}^{(\varepsilon \ell)}} \right) \langle \beta_\ell|$$

Dostáváme nové úhlové energie, které jsou lineárními kombinacemi malých členů $J_{\mu_\mu}^{(\alpha \ell)}$

$\Rightarrow \overline{J}_{\alpha_\varepsilon \beta_\ell}^{(\varepsilon \ell)}$ jsou také malé (veličiny)

Pro nové stavové vektory potřebujeme diagonalizaci můžeme použít vyrostlou konstrukci

$$K_{\alpha_\varepsilon \beta_\ell} = \frac{2}{\hbar^2} |\overline{J}_{\alpha_\varepsilon \beta_\ell}^{(\varepsilon \ell)}|^2 \hbar \omega_{\varepsilon \ell} \quad (\text{něco})$$

\nearrow
co je něco?

Do Redfielda i pro Förstera pohybující nádob, fah a mění
interakce nptém - lačen při blokové diagonalizaci

$$H_{S-B} = \begin{pmatrix} \boxed{\text{diagonal}} & 0 & 0 \\ 0 & \boxed{\text{diagonal}} & 0 \\ 0 & 0 & \boxed{\text{diagonal}} \end{pmatrix}$$

interakce je
diagonalní!

Po blokové diagonalizaci H_S máme

$$H_{S-B} = \begin{pmatrix} \boxed{\text{diagonal}} & 0 & 0 \\ 0 & \boxed{\text{diagonal}} & 0 \\ 0 & 0 & \boxed{\text{diagonal}} \end{pmatrix}$$

není to minus-
diagonalní členy

do 2. řádku teorie poved \Rightarrow Redfieldův pět
nových bloků

Diagonalní členy \Rightarrow spárovaní a rozfázování! \leftarrow

Víme, že se Förstera teorie rozvíjí v důsledku rozfázování
mají základní roli \Rightarrow měli bychom ho započítat do Förstera
teorie pomocí mezi bloky.

Návrh: POUŽÍT DIAGONALIZAČNÍ ELEMENTY H_{S-B}

na vyřešení PRŮKRÝVU spektra se Förstera teorie

Jak vypadá $\Delta V_{\alpha_\epsilon}$?

$$\left[\Delta V_{\alpha_\epsilon} \equiv \Delta V_{\alpha_\epsilon \alpha_\epsilon} = \langle \alpha_\epsilon | \sum_{\beta} | \beta \rangle \langle \beta | \sum_{n_\epsilon} \Delta V_{n_\epsilon} | n_\epsilon \rangle \langle n_\epsilon | \sum_{j} | j \rangle \langle j | \right] | \alpha_\epsilon \rangle$$

$$= \sum_{m_\varepsilon} \langle \alpha_\varepsilon | m_\varepsilon \rangle \langle m_\varepsilon | \alpha_\varepsilon \rangle \Delta V_{m_\varepsilon}$$

$$= \sum_{m_\varepsilon} |\langle \alpha_\varepsilon | m_\varepsilon \rangle|^2 \Delta V_{m_\varepsilon}$$

Do Försterovy teorie přecházíme

$$C_{\alpha_\varepsilon}(t) = \langle \Delta V_{\alpha_\varepsilon}(t) \Delta V_{\alpha_\varepsilon} \rangle_{eq} \quad \leftarrow \text{korulační funkce}$$

$$C_{\alpha_\varepsilon}(t) = \sum_{m, n} |\langle \alpha_\varepsilon | m_\varepsilon \rangle|^2 |\langle \alpha_\varepsilon | n_\varepsilon \rangle|^2 \langle \Delta V_{m_\varepsilon}(t) \Delta V_{n_\varepsilon} \rangle$$

↑ molekuly
v stejném prostředí
 $\sim \delta_{mn}$

$$= \sum_n |\langle \alpha_\varepsilon | m_\varepsilon \rangle|^4 C_{m_\varepsilon}(t)$$

Korulační funkce $C_{m_\varepsilon}(t)$ popisuje relaxační
 $|g\rangle \rightarrow |m_\alpha\rangle$

jako

$$\sim \mathcal{L}^{-1} \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' C_{m_\varepsilon}(\tau') = \mathcal{L}^{-1} g_{m_\varepsilon}(t)$$

(něco) ve Försterově teorii je přechyť operátor vyjádřený

jako

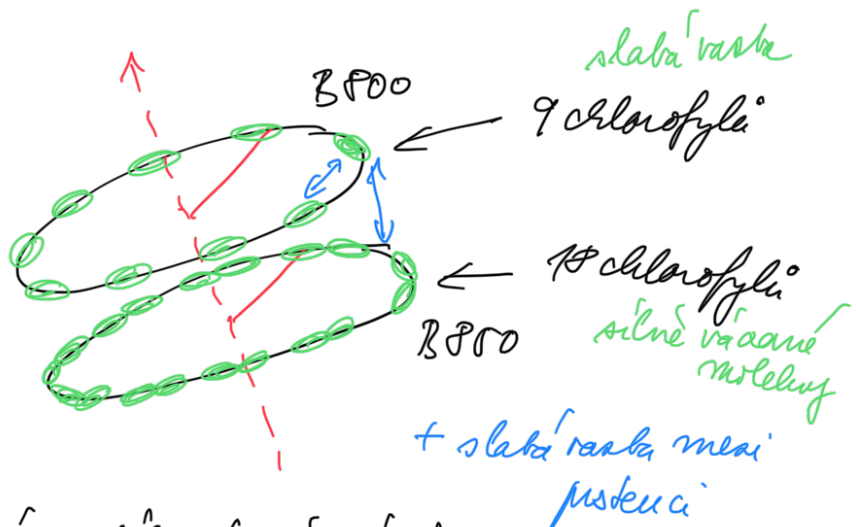
$$\int_0^\infty dt \mathcal{L}^{-1} g_{\alpha_\varepsilon}(t) = g_{\alpha_\varepsilon}(t) - g_{\alpha_\varepsilon}(t) - i\omega_{\alpha_\varepsilon} \rho_\varepsilon t$$

Försterova teorie pro přechod mezi stavy globálně diagonalizovanými stavy

$$K_{\alpha_E/\beta_E} = \frac{2\hbar e}{\hbar^2} |\bar{J}_{\alpha_P}^{(ee)}|^2 \int_0^\infty dt \mathcal{L} \left[-g_{\alpha_E}^{(e)} - g_{\beta_E}^{(e)} - (i\omega) + \dots \right]$$

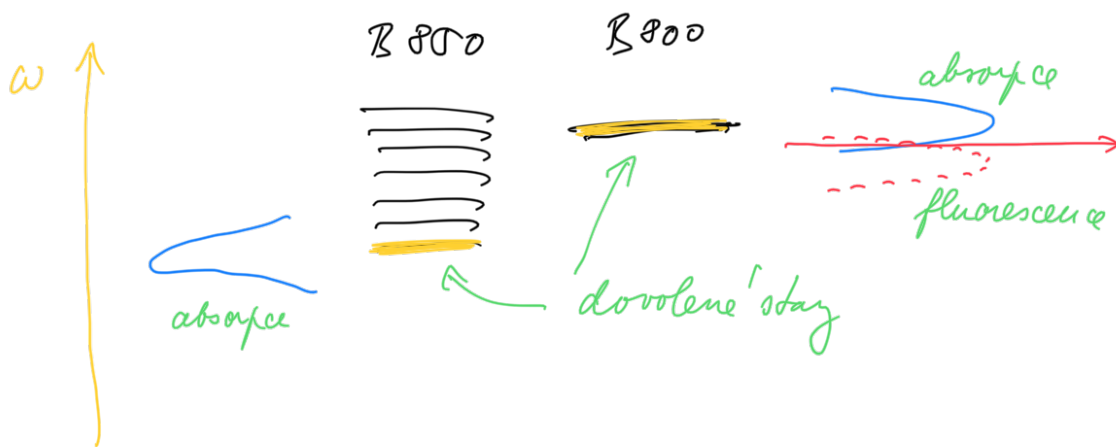
Slabný prípad antény LH2

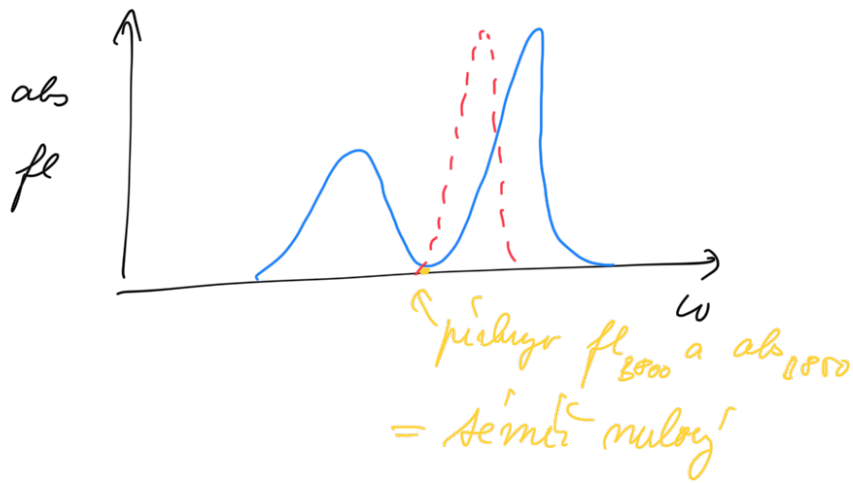
anténa usporiadaná z 2 prostencí chlorofylu
odlišujú sa



Symetrický problém delenia, ak rôzne stavy prostencí je
zaháňajú pre púchod a odľadnutie stam

Diagram stam





$$K_{8000-1800} \approx 0$$

Experiment ukazuje poměrně rychlý přechod $\sim 1\text{ps}$

- Förster mechanismus je to "experimentální forma"
- pouze dovedeme si to mají nemulom
dipol-dipolom interakce

V našem zobrazení Försteru má vada

$$J_{\alpha\beta}^{(ee)} = \sum_{m_n} \langle \alpha_e | \mu_e \rangle \langle \mu_e | \beta_e \rangle J_{mn}^{(ee)}$$

↑ mohou být
dipol-dipolom
interakce

$J_{\alpha\beta}^{(ee)}$ budou nemulom i pro
sahávané otaz

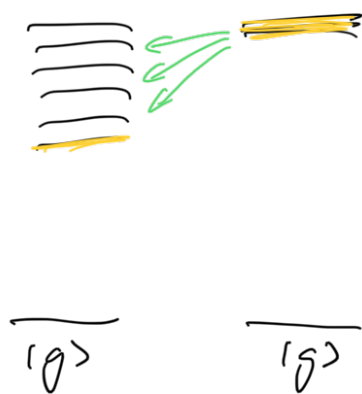
Tam cāy

$$G_{\alpha_e}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-g_{\alpha_e}(t) + i\omega t}$$

lečují i pro sahávané příchody

///

Naše dotknutá Förstera teorie dává nemulou
přechodové rychlostní konstanty i pro „zemní stavy“ !!!



V autěné LF2 dochází
k přechodům mezi prvky
při určité poloze
zemní stavy

Teorie slabě reaguje plati; konkrétní Förstera teorie
opírá o experiment neplatí!

Problém je neplatnost dipól-dipólové interakce
pro dvě blízká ležící rovině autěny

