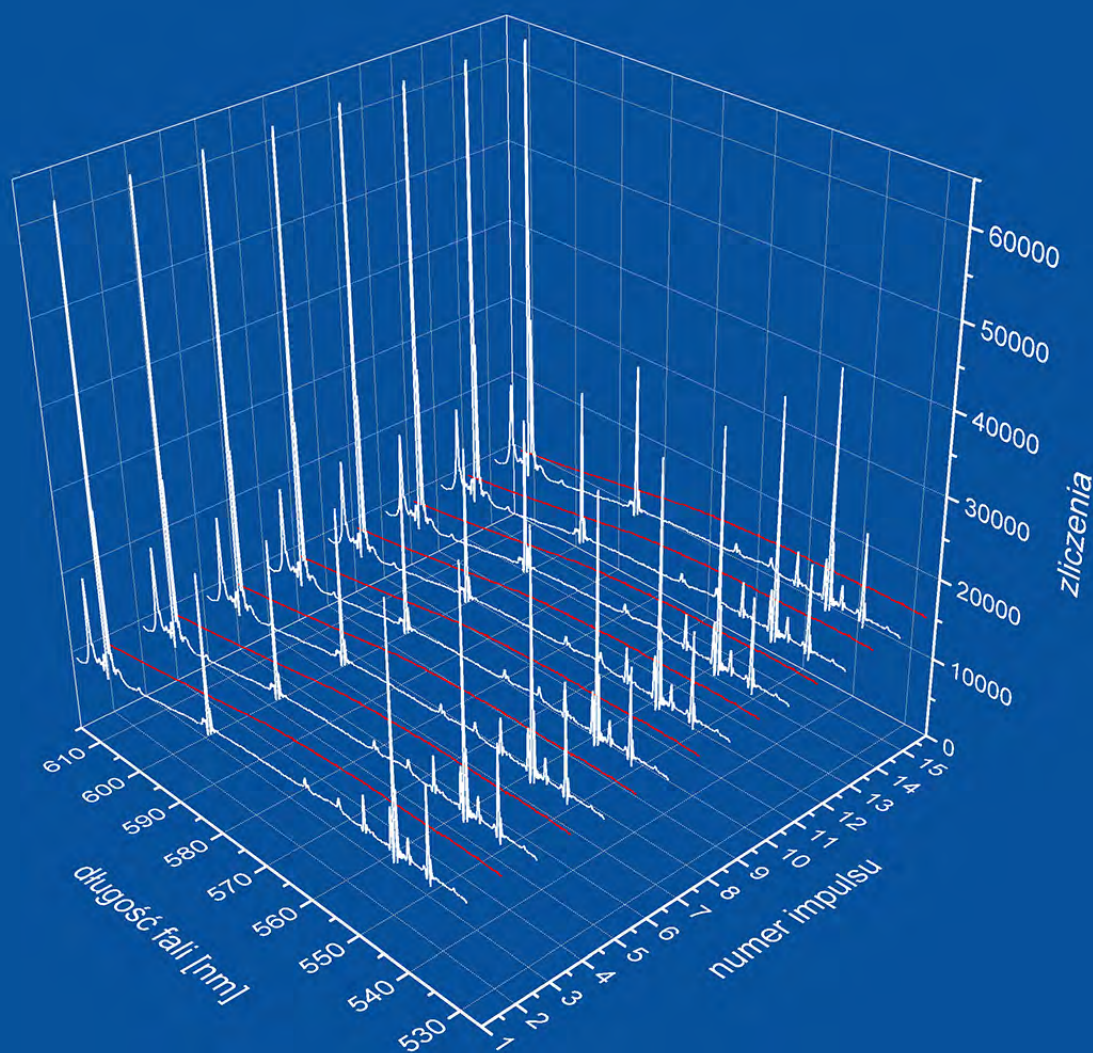


Ultraszybka spektroskopia Ramana

Budowa układu i zastosowanie do wybranych
układów chemicznych



Michał Nejbauer

Ultraszybka spektroskopia Ramana

Budowa układu i zastosowanie do wybranych
układów chemicznych

Michał Nejbauer

A-21-2, A-21-7, A-21-15, K-c-123, H-66, K-g-150



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.477/15



*Rozprawa doktorska przygotowana w ramach
Międzynarodowych Studiów Doktoranckich
Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie
pod kierunkiem prof. dra hab. Czesława Radzewicza
Warszawa, lipiec 2015 r.*

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa



B. 477 / 15

Podziękowania

Chciałbym podziękować mojemu promotorowi, prof. drowi hab. Czesławowi Radzewiczowi, za jego wsparcie, cierpliwość oraz swobodę w wyborze ostatecznego kształtu i tematyki pracy.

Podziękowania kieruję także do kolegów z Centrum Laserowego: Yurii Stepanenko, Pawła Wnuka, Piotra Skibińskiego oraz Bartka Białkowskiego za stymulujące dyskusje i wspaniałą atmosferę sprzyjającą zgłębianiu tajemnic, nie tylko z dziedziny fizyki laserów. Chciałbym podziękować także Gonzalowi Angulo za wyczerpujące dyskusje i wskazówki, które pomogły mi odnaleźć się w świecie femtochemii, a także prof. dr hab. Annie Grabowskiej, prof. drowi hab. Jackowi Walukowi – którzy motywowali mnie do ciągłej pracy poprzez swoje zainteresowanie postępami w budowie nowego narzędzia spektroskopowego.

Pracę tę dedykuję mojej Rodzinie.

Spis treści

1	Wprowadzenie	1
2	Ultraszybka spektroskopia Ramana	5
2.1	<i>Rozpraszanie Ramana</i>	5
2.2	<i>Femtosekundowa spektroskopia wymuszonego rozpraszania Ramana</i>	16
2.2.1	Technika stacjonarna	16
2.2.2	Technika czasowo-rozdzielcza	22
2.2.3	Inne możliwe konfiguracje pomiarowe	25
2.3	<i>Podstawy teoretyczne FSRS.....</i>	28
3	Układ doświadczalny	35
3.1	<i>Wprowadzenie do konstrukcji układu doświadczalnego.....</i>	35
3.1.1	Wymagania dla impulsów w FSRS	35
3.1.2	Podstawy fizyczne przekształcania impulsów laserowych	38
3.2	<i>Ogólna charakterystyka układu doświadczalnego.....</i>	44
3.2.1	Lasery pompujące Yb:KYW	46
3.2.2	Układ stabilizacji kierunku wiązki	49
3.2.3	Systemy dostarczania próbki do pomiarów	51
3.2.4	Układ detekcji	53
3.3	<i>Szerokopasmowe źródło impulsów próbkujących.....</i>	55
3.3.1	Układ doświadczalny	57
3.3.2	Charakterystyka źródła	59
3.4	<i>Źródło przestrajalnych ultrakrótkich impulsów wzbudzających.....</i>	67
3.4.1	Zasada działania i możliwości strojenia układu	68
3.4.2	Układ doświadczalny	72
3.4.3	Wyniki	74
3.5	<i>Źródło strojonych wąskopasmowych impulsów ramanowskich</i>	77
3.5.1	Przegląd metod.....	77
3.5.2	Układ doświadczalny	80
3.5.3	Wyniki	84
3.6	<i>Zdolność rozdzielcza układu</i>	87
3.6.1	Rozdzielczość czasowa.....	87
3.6.2	Rozdzielczość spektralna	92
3.7	<i>Podsumowanie i porównanie z innymi układami.....</i>	92

4	Zastosowania w spektroskopii układów chemicznych	95
4.1	<i>Analiza danych</i>	95
4.1.1	Proces obróbki danych	96
4.1.2	Kalibracja osi poziomej.....	100
4.2	<i>Ogólne cechy rejestrowanych widm</i>	105
4.2.1	Zależność od natężenia impulsu ramanowskiego	105
4.2.2	Profil linii Ramana	106
4.2.3	Sygnal pochodzący od kuwety pomiarowej.....	108
4.3	<i>β-karoten – standard w czasowo-rozdzielczych pomiarach ramanowskich</i>	110
4.4	<i>Rezonansowe widma Ramana stanu S_1 perylenu</i>	116
4.5	<i>Sygnal stanu S_1 porfircenu.....</i>	122
4.6	<i>Czasowo-rozdzielcze widma Ramana cząsteczek biologicznych.....</i>	129
4.6.1	EGFP – białko o wzmożonej zielonej fluorescencji	132
4.6.2	Padron – fotoprzełączalne białko zielonej fluorescencji.....	135
4.7	<i>Dynamika cząsteczek rozpuszczonych widziana w liniach rozpuszczalnika.....</i>	144
5	Podsumowanie	149
	Dodatek A: Układ do pomiaru czasu trwania impulsów femtosekundowych	155
	Dodatek B: Kalibracja spektrometru	156
	Dodatek C: Wyznaczenie własnych standardów dla wybranych rozpuszczalników.....	158
	Dodatek D: Opis języka skryptowego do programowania sekwencji pomiarowych	159
	Dodatek E: Wybrane zdjęcia układu doświadczalnego.....	161
	Bibliografia	165

Słowniczek pojęć

- koherencja oscylacyjna – spójne drganie zespołu cząsteczek w rozpatrywanej jednostce objętości
- białe światło – spójne źródło światła (w tej pracy w postaci krótkiego impulsu) o bardzo szerokim widmie, znane także pod nazwą *superkontinuum*
- czirp – z ang. *chirp* inaczej świergot, cecha impulsu światła odpowiedzialna za zmianę częstości chwilowej impulsu w czasie.
- streczer – jednostka dyspersyjna, składająca się z elementów optycznych (siatek dyfrakcyjnych, zwierciadeł, pryzmatów), nadająca impulsowi światła dodatni czirp
- filament – struktura światła, która podczas propagacji w ośrodku nie ulega dyfrakcji
- impuls ograniczony fourierowsko – najkrótszy możliwy impuls dla danego widma
- natężenie szczytowe impulsu – zdefiniowane dla wiązki o rozkładzie gaussowskim w czasie i przestrzeni jako $I_p = 2P_0/\pi w^2$, gdzie P_0 to moc szczytowa dana przez wyrażenie $P_0 = 0.938 \cdot E/t_{FWHM}$ (E - energia impulsu, t_{FWHM} - czas trwania impulsu), a w - parametr rozkładu poprzecznego wiązki
- fluktuacje – ilekroć mowa jest w pracy o fluktuacjach impulsów w sposób skwantyfikowany, to są one obliczone ze wzoru $\sigma_A/\langle A \rangle$, gdzie σ_A to odchylenie standardowe, a $\langle A \rangle$ to wartość średnia parametru A opisującego impuls.

Konwencje znaków:

- Przesunięcia Ramana przyjęto za dodatnie dla pasma stokesowskiego oraz ujemne dla pasma antystokesowskiego.
- ΔT lub $\Delta \tau$ – opóźnienie impulsu próbkującego względem impulsu wzbudzającego lub ramanowskiego. Ujemny czas oznacza, że impuls próbkujący wyprzedza pozostałe impulsy w czasie.

Akronimy wykorzystane w pracy:

- FSRS lub FSR – *Femtosecond Stimulated Raman (Spectroscopy)*, str. 16
- SRS – *Stimulated Raman Scattering*, str. 11
- IRS – *Inverse Raman Scattering*, str. 12
- RRS – *Resonance Raman Scattering*, str. 31
- HL – *Hot Luminescence*, str. 31
- CARS – *Coherent Anti-Stokes Raman Scattering*, str. 11
- CSRS – *Coherent Stokes Raman Scattering*, str. 12
- OKE – *Optical Kerr Effect*, str. 88

- OD – *Optical Density*, str. 95
- GVM – *Group Velocity Mismatch*, str. 41
- IRF – *Instrumental Response Function*, str. 100
- FWHM – *Full Width at Half Maximum* = szerokość półwkowa
- EMCCD – *Electron Multiplying Charge Coupled Device*, str. 53
- BBO – *Beta Barium Borate*, str. 42
- NOPA – *Noncollinear Optical Parametric Amplifier*, str. 69
- GDD – *Group Delay Dispersion*, str. 40
- ASTM – *American Society for Testing and Materials*, str. 101
- HBDI – *4-hydroksybenzyliden-2,3-dimetylo-imidazolinon*, str. 131
- DFT – *Density Functional Theory*, str. 134
- GFP – *Green Fluorescent Protein*, str. 129
- EGFP – *Enhanced Green Fluorescent Protein*, str. 131

1 Wprowadzenie

Kluczem do zrozumienia przebiegu wielu reakcji chemicznych i biochemicznych zachodzących w otaczającym nas świecie jest poznanie, jak zmieniają się konfiguracje jąder cząsteczek (i ich elektronów) podczas przemiany chemicznej. Współczesne narzędzia służące do określania struktury cząsteczek takie jak: spektroskopia NMR, krystalografia rentgenowska, czy spektroskopia masowa, nie są w stanie udzielić odpowiedzi na to pytanie, gdyż charakterystyczna skala czasowa ruchu jąder atomowych w cząsteczkach wynosi dziesiątki femtosekund ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$), a dla ruchu elektronów jest o ok. 3 rzędy wielkości mniejsza [1]. Jest ona poza zasięgiem czasowo-rozdzielczych wersji wyżej wymienionych metod z uwagi na ich rozdzielczość czasową sięgającą co najwyżej setek mikrosekund [2][3]. Tymczasem wiadomo, że pierwsze etapy wielu ważnych reakcji fotochemicznych zachodzą w femtosekundowej skali czasowej. Przykładem jest fotoizomeryzacja cząsteczki retinalu w rodopsynie – białku znajdującym się w ludzkim oku. Pierwszy fotoprodukt tej reakcji powstaje w niespełna 200 fs po absorpcji kwantu światła [4], a pełna transformacja z formy 11-cis do całkowicie-trans zajmuje około 1 ps [5]. Fotoizomeryzacja retinalu uruchamia całą sekwencję reakcji biochemicznych, prowadząc do powstania sygnału komórkowego, który w ostateczności odczuwamy jako widzenie.

Spektroskopia optyczna należy do najbardziej rozwiniętych metod badawczych i jest zarazem najstarszą spektroskopią w historii nauki. To właśnie dzięki spektroskopii optycznej w latach 80-tych ubiegłego wieku udało się po raz pierwszy zaobserwować przebieg reakcji chemicznej z femtosekundową rozdzielczością czasową [6]. Nie byłoby to możliwe, gdyby nie dynamiczny rozwój laserów, jaki nastąpił po 1960 roku [7]. Wykorzystanie ultrakrótkich impulsów laserowych pozwoliło ograniczyć czas oddziaływania światła z badaną cząsteczką nawet do kilku femtosekund. Dysponując parą impulsów femtosekundowych opóźnionych względem siebie, w której pierwszy inicjuje reakcję fotochemiczną, a drugi bada stan pośredni, możemy odtworzyć przebieg reakcji z niewiarygodnie wysoką rozdzielczością czasową. Wymaga to rejestracji stanu pośredniego cząsteczki dla wielu różnych opóźnień pomiędzy impulsami, co nie jest technicznie trudne, biorąc pod uwagę skończoną prędkość impulsów światła.

Dziś jesteśmy świadkami narodzin jeszcze bardziej zaawansowanych czasowo-rozdzielczych metod badania struktury materii, wśród których należy wymienić spektroskopię attosekundową [8], rozpraszanie promieni X wytwarzanych przez laser na swobodnych elektronach [9], czy femtosekundową dyfrakcję wiązki elektronów [10]. Choć metody te wydają się być bardzo obiecujące (i wymagające zarazem), to **spektroskopia femtosekundowa**, rozumiana jako metoda wykorzystująca co najmniej dwa synchroniczne impulsy femtosekundowe z zakresu widzialnego, bliskiego ultrafioletu lub podczerwieni, rozpowszechniła się w wielu laboratoriach na świecie, stając się powoli standardowym narzędziem w rękach badaczy [11].

Istnieje wiele spektroskopii femtosekundowych, a większość z nich opiera się na tym samym schemacie pomiarowym: pierwszy impuls wprowadza zaburzenie do badanego układu (np. pobudza elektronowo cząsteczkę), a drugi lub kolejne impulsy, opóźnione w kontrolowany sposób względem pierwszego, badają stan przejściowy. To właśnie różny sposób próbkowania stanu, w jakim znajduje się cząsteczka, tworzy bogatą paletę czasowo-rozdzielczych spektroskopii femtosekundowych. Wśród nich najczęściej stosowane są te, które badają stany elektronowe cząsteczki, jak na przykład: absorpcja przejściowa oraz fluorescencja czasowo-rozdzielcza. Pozwalają one wyznaczyć charakterystyczne czasy procesów zachodzących w cząsteczkach, jednak typowe widma uzyskane tymi metodami zawierają co najwyżej kilka szerokich spektralnie pasm, z których trudno uzyskać szczegółowe informacje na temat ścieżek relaksacji energii wzbudzenia, czy zmian konformacyjnych w cząsteczce. Dlatego wiele nadziei pokłada się w czasowo-rozdzielczych technikach oscylacyjnych.

Spektroskopia oscylacyjna, do której zaliczamy spektroskopię w podczerwieni oraz spektroskopię Ramana, to potężne i uniwersalne narzędzie do identyfikacji i badania ogromnej liczby związków chemicznych oraz struktur biologicznych [12]. Szkielet każdej cząsteczki wykazuje nieustanny ruch związany z niezerową energią drgań wynikającą z praw mechaniki kwantowej. Liczba możliwych drgań normalnych cząsteczki wynosi $3N-6$ ($3N-5$ dla cząsteczek liniowych), gdzie N to liczba atomów. Dla cząsteczek badanych w tej pracy liczba ta rozciąga się od ~ 100 do ~ 300 modów, przy czym każdy z modów potencjalnie może nieść informację o charakterystycznej energii, szerokości czy amplitudzie pasma. I choć wiele z tych drgań będzie nieaktywnych, zdegenerowanych lub nieistotnych z punktu widzenia roli, jaką odgrywają podczas przemiany chemicznej, to wciąż możemy żywić nadzieję, że znajdą się takie, które ujawnią nam sekrety przebiegu ultraszybkich reakcji chemicznych.

Niniejsza praca dotyczy ultraszybkiej spektroskopii Ramana, czyli połączenia spektroskopii oscylacyjnej z ultrakrótkimi impulsami światła. Słowo *ultraszybka* w tytule pracy skrywa wiele istotnych cech – nie tylko fakt wykorzystania krótkich impulsów światła. W spontanicznym rozpraszaniu Ramana, w którym stosowana jest pojedyncza wiązka laserowa, czas potrzebny na zebranie pojedynczego widma Ramana trwa relatywnie długo. Żeby poznać dynamiczny proces przemiany chemicznej, potrzebujemy zebrać dziesiątki czasowo-rozdzielczych widm Ramana. To oznacza długi czas trwania całego eksperymentu. W tej pracy do sondowania przebiegu reakcji po wzbudzeniu wybrano wymuszony proces rozpraszania Ramana, który pozwala znacznie przyspieszyć tempo rejestrowania

sygnału. Jak się okaże w dalszej części pracy, optymalną do tego celu kombinacją impulsów jest pikosekundowy wąskopasmowy impuls (ramanowski) oraz szerokopasmowy impuls próbkujący. Razem z trzecim, femtosekundowym impulsem wzbudzającym (aktywującym reakcję) tworzą trójimpulsową technikę określaną w literaturze jako **czasowo-rozdzielcza femtosekundowa spektroskopia wymuszonego rozpraszania Ramana (FSRS)**. Stanowi ona podstawę metody wykorzystanej w tej pracy. Unikalne połączenie trzech impulsów tworzy kolejny aspekt *ultraszybkiej* spektroskopii Ramana – FSRS pozwala uzyskać wysoką instrumentalną rozdzielczość czasową przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej rozdzielczości spektralnej rejestrowanych widm.

Femtosekundowa spektroskopia wymuszonego rozpraszania Ramana jest stosunkowo nową techniką. Jej początków można się doszukać w pionierskich pracach Masayuki Yoshizawy z lat 90-tych [13]. W pierwszej dekadzie XXI wieku technika ta była niemal wyłącznie rozwijana w kręgu jednej grupy badawczej skupionej wokół Richarda Mathiesa z Uniwersytetu Kalifornijskiego w Berkeley [14], by w ostatnich latach zadomowić się na stałe w wielu innych ośrodkach naukowych na świecie [15][16][17]. Walory techniki FSRS są powoli doceniane, a największą przeszkodą w jej stosowaniu stanowią dość wysokie wymagania techniczne. Dlatego spora liczba eksperymentów jest przeprowadzana z wykorzystaniem impulsów wytwarzanych na kilku ustalonych długościach fali, pasujących do lasera używanego w eksperymencie. Tym laserem – we wszystkich znanych autorowi pracach dotyczących FSRS – jest femtosekundowy laser na ośrodku Ti:szafir, z którego łatwo można otrzymać impulsy o długościach fali 800 nm, 400 nm oraz 267 nm (II i III harmoniczna wiązki 800 nm). Stosując odpowiednie metody zawężania widma w celu uzyskania wąskopasmowego impulsu ramanowskiego, oraz generując impuls próbkujący, otrzymujemy komplet impulsów niezbędnych do przeprowadzenia eksperymentu typu FSRS. Niestety, dyskretnie wartości długości fal wymienione wcześniej ograniczają liczbę cząsteczek, które można badać. Dlatego w ostatnich latach położono szczególny nacisk na rozwinięcie metod pozwalających dowolnie przestrajać zarówno impuls wzbudzający, jak i ramanowski przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej rozdzielczości czasowej i spektralnej pomiaru.

W ten nurt wpisuje się niniejsza praca. Jej głównym celem była budowa uniwersalnego układu doświadczalnego zdolnego do badania przejściowych stanów oscylacyjnych w niemal dowolnej cząsteczce z femtosekundową rozdzielczością czasową. Do tego celu wykorzystano nowoczesny laser iterbowy, emitujący na długości fali 1030 nm, oraz szereg nowatorskich metod efektywnego przetwarzania impulsów światła. Pozwoliło to na osiągnięcie wszystkich pożądaných w technice FSRS parametrów, czyli: praktycznie nieograniczone strojenie z zakresu od bliskiego ultrafioletu, poprzez część widzialną, do bliskiej podczerwieni, wysoką rozdzielczość spektralną i czasową układu oraz szum pomiaru, bliski granic wyznaczonych przez szum śrutowy. Działanie układu zademonstrowano na kilku układach chemicznych (β -karoten, perylen, porficen) oraz biochemicznych (genetycznie modyfikowane białka zielonej fluorescencji).

Praca została podzielona na trzy części. W pierwszej części (rozdział 2) zostaną omówione podstawy praktyczne i teoretyczne wykorzystanej techniki, w tym zjawisko rozpraszania Ramana, a także inne pokrewne konfiguracje pomiarowe. Kolejny rozdział 3 dotyczy układu doświadczalnego. Jego opis zostanie poprzedzony zwięzłym przedstawie-

niem zjawisk fizycznych niezbędnych do zrozumienia działania układu. W rozdziale 4 zaprezentowano wyniki pomiarów zarówno stacjonarnych widm Ramana, które posłużyły do analizy jakości widm uzyskanych metodą FSRS, oraz widm czasowo-rozdzielczych, z których można wyznaczyć własności cząsteczek i informacje o procesach zachodzących w stanie wzbudzonym.

Konstrukcję układu doświadczalnego opisanego w niniejszej pracy przeprowadzono w Centrum Laserowym przy Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie. Prace rozpoczęto w maju 2010 roku, a pierwszy sygnał Ramana pochodzący od stanu przejściowego cząsteczki zarejestrowano dwa lata później. Od tamtego czasu układ był stale udoskonalany oraz wykonywano pomiary wielu innych cząsteczek opisanych w rozdziale 4.

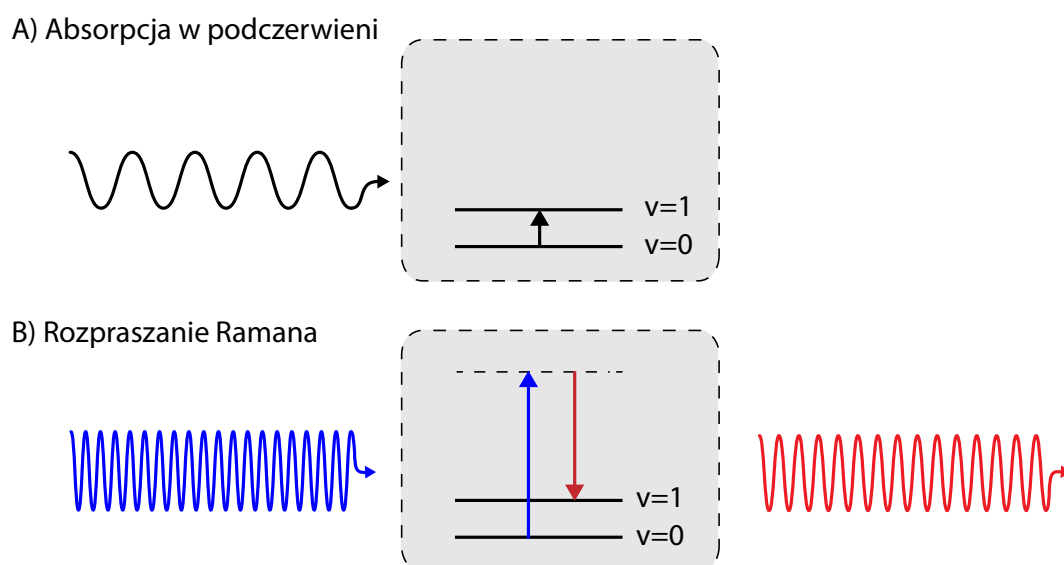
Niektóre wyniki opisane na łamach tej pracy były przedstawiane na XXIII i XXIV Międzynarodowej Konferencji Spektroskopii Ramanowskiej ICORS (International Conference On Raman Spectroscopy) odpowiednio w 2012 oraz 2014 roku w formie wystąpień ustnych. Fragment układu doświadczalnego opisany w rozdziale 3.5 został opublikowany w czasopiśmie *Optics Express* **20**, 2136 (2012) w artykule zatytułowanym „*Efficient spectral shift and compression of femtosecond pulses by parametric amplification of chirped light*”.

2 Ultraszybka spektroskopia Ramana

2.1 Rozpraszanie Ramana

Rozpraszanie Ramana, obok spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni, stanowi jedną z podstawowych metod badania struktury oscylacyjno-rotacyjnej cząsteczek. W spektroskopii w podczerwieni dochodzi do bezpośredniego aktu absorpcji, gdy energia kwantu promieniowania padającego odpowiada energii przejścia pomiędzy poziomami energetycznymi cząsteczki oraz spełnione są odpowiednie reguły wyboru (rys. 2.1.1A). W rozpraszaniu Ramana energia kwantu promieniowania padającego jest zwykle dużo większa od energii przejść oscylacyjnych w cząsteczce (rys. 2.1.1B). Różnica pomiędzy energią fotonu rozproszonego a energią fotonu padającego odpowiada energii przejścia pomiędzy poziomami oscylacyjnymi lub oscylacyjno-rotacyjnymi cząsteczki.

Tymi dwoma procesami rządzą odmienne reguły wyboru, dlatego często mówi się o nich jako o komplementarnych technikach badania struktury oscylacyjnej materii. Dla układów o dużej liczbie atomów i niskiej symetrii informacje, jakie mogą dostarczyć te dwie techniki są podobne, a o wyborze konkretnej techniki decydują inne czynniki, jak choćby prostota instrumentalna. Największa trudność w spektroskopii w podczerwieni wynika z samego zakresu stosowanego promieniowania. Aby objąć badaniem spektroskopowym szeroki zakres częstości oscylacyjnych cząsteczek o liczbach falowych od 100 do 3500 cm^{-1} , odpowiadające promieniowanie podczerwone musi rozciągać od 2.8 do 100 μm , czyli na ponad 5 oktaw spektralnych. Eksperymentator musi zmierzyć się z szeregiem problemów technicznych takich jak: stabilność źródła promieniowania, termiczne promieniowanie otoczenia, absorpcja przez cząsteczki powietrza, ograniczona transmisja elementów optycznych. Dla porównania: rozpraszanie Ramana pozwala rejestrować pełne widmo częstości drgań oscylacyjnych cząsteczki poprzez obserwacje jedynie wąskiego (~ 100 nm) fragmentu widma z obszaru promieniowania widzialnego.



Rysunek 2.1.1 Dwie fundamentalne metody badania stanów oscylacyjnych cząsteczek z wykorzystaniem promieniowania elektromagnetycznego: (A) bezpośrednia absorpcja w obszarze podczerwieni, (B) rozpraszania Ramana. Ilustracja przedstawia najczęściej występującą sytuację, w której liczba kwantowa v , określająca stan oscylacyjny danego drgania cząsteczki, zmienia się z 0 na 1.

Słabym punktem rozpraszania Ramana jest natomiast jego niezwykle niska wydajność. Dlatego zjawisko to długo uchodziło uwadze badaczom. Pierwszą wzmiankę o możliwości nieelastycznego rozpraszania światła w materii można znaleźć w pracy teoretycznej austriackiego fizyka Adolfa Smekala z 1923 roku [18][19]. Dwa lata wcześniej, w 1921 roku, hinduski fizyk Chandrasekhara Venkata Raman, zainspirowany błękitem Morza Śródziemnomorskiego podczas podróży po Europie, rozpoczął serie badań nad rozpraszaniem światła w cieczech. Dopiero na początku 1928 roku Raman i jego współpracownicy uzyskali przekonujące dowody na to, że efekt zmiany częstości promieniowania padającego jest nowym, nieznanym wcześniej zjawiskiem, występującym we wszystkich (ponad 60) badanych cieczech [20]. W odróżnieniu od fluorescencji światło rozproszone było częściowo spolaryzowane, a jego intensywność nie malała po wielokrotnych próbach destylacji cieczy w próżni [21]. W tym samym roku rosyjscy badacze Grigory Landsberg i Leonid Mandelstam niezależnie zaobserwowali podobne zjawisko w krystalicznym kwarcu [22]. Do końca roku 1928 ukazało się przeszło 70 prac naukowych odnoszących się do efektu, który dziś nosi nazwę efektu lub rozpraszania Ramana [19]. W niecałe dwa lata później C.V. Raman został uhonorowany Nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki za „prace nad rozpraszaniem światła i odkrycie efektu, który nazwany został jego imieniem” [23].

Wynalezienie lasera w 1960 roku przez Teodora Maimana [7] miało istotny wpływ na rozwój spektroskopii Ramana. Laser okazał się idealnym źródłem w badaniach ramanowskich ze względu na unikalne cechy emitowanego promieniowania: duże natężenie i spójność przestrzenną wiązki oraz wąską linię spektralną. Zastosowanie lasera jeszcze w latach 60-tych pozwoliło zaobserwować szereg nieliniowych efektów rozpraszania Ramana takich jak: wymuszony proces Ramana [24], odwrotny efekt Ramana [25], spójne

antystokesowskie rozpraszanie Ramana [26] czy rozpraszanie hiper-Ramana [27]. Dzisiaj trudno sobie wyobrazić współczesną spektroskopię Ramana bez lasera. Dzięki postępowi w dziedzinie ultraczułych detektorów oraz innych technik, bazujących na wzmocnieniu rezonansowym, doszliśmy do momentu, w którym możliwa się stała spektroskopia Ramana pojedynczych cząsteczek [28].

Opis teoretyczny zjawiska rozpraszania Ramana, jaki można odnaleźć w literaturze naukowej i wielu podręcznikach, jest bardzo zróżnicowany. Poniżej zostały przedstawione trzy najczęściej spotykane opisy zjawiska rozpraszania Ramana, które pozwolą wprowadzić najważniejsze pojęcia używane w spektroskopii Ramana i zorientować się, na jakim poziomie teorii dane pojęcie funkcjonuje. Choć rozpraszanie Ramana z formalnego punktu widzenia może dotyczyć również atomów [29], to w dalszej części pracy będzie mowa wyłącznie o cząsteczkach, w których możliwe są drgania atomów wokół położenia równowagi. Ponadto zanedbana będzie struktura rotacyjna poziomów oscylacyjnych z uwagi na przeprowadzenie badań w materii skondensowanej, głównie w roztworach ciekłych. W cieczech dyskretna struktura poziomów rotacyjnych jest niemożliwa do zaobserwowania, gdyż średni czas kolizji pomiędzy cząsteczkami jest mniejszy niż czas obrotu swobodnie rotujących cząsteczek [30].

Opis zjawiska rozpraszania Ramana w ujęciu klasycznym

Intuicyjny obraz rozpraszania Ramana uzyskamy, gdy potraktujemy cząsteczkę oraz pole elektromagnetyczne w sposób klasyczny. Gdy cząsteczka znajdzie się w polu elektromagnetycznym o częstotliwości ω_0 lekkie elektrony zlokalizowane wokół ciężkich, dodatnio naładowanych jąder również zaczynają oscylować w takt zmian zewnętrznego pola. Wychylenie ujemnie naładowanych elektronów z położenia równowagi powoduje powstanie indukowanego momentu dipolowego. Jeśli pole nie jest za silne, możemy zapisać liniową zależność pomiędzy zewnętrznym polem elektrycznym $\mathbf{E}(t)$ a indukowanym momentem dipolowym $\boldsymbol{\mu}'$ cząsteczki w następującej postaci:

$$\boldsymbol{\mu}'(t) = \alpha \mathbf{E}(t) \quad (2.1.1)$$

gdzie α to liniowy tensor polaryzowalności cząsteczki. Według elektrodynamiki klasycznej oscylujący dipol staje się źródłem promieniowania nowej fali.

Ruch elektronów będzie w dużej mierze naśladował oscylacyjny charakter pola. Jednak dla cząsteczki adiabatyczny potencjał ruchu elektronów zależy także od konfiguracji jąder. Można zatem oczekiwać, że polaryzowalność cząsteczki będzie zależała od współrzędnej normalnej Q drgania cząsteczki i rozwinąć α w szereg Taylora:

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q(t) + \dots \quad (2.1.2)$$

Drganie jąder cząsteczki może być dobrze opisane jako ruch harmoniczny współrzędnej normalnej w następujący sposób:

$$Q(t) = 2Q_0 \cos(\omega_v t + \phi) = Q_0 (e^{i\omega_v t + i\phi} + e^{-i\omega_v t - i\phi}) \quad (2.1.3)$$

gdzie Q_0 to amplituda ruchu, ω_v częstość rezonansowa, a ϕ faza ruchu.

Łącząc powyższe równania oraz podstawiając zewnątrz pole w postaci $E(t) = Ae^{-i\omega_0 t} + c. c.$, gdzie ω_0 to częstość pola, a A jego amplituda, otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \mu'(t) = \alpha_0 A e^{-i\omega_0 t} + A \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 [e^{-i(\omega_0 - \omega_v)t + i\phi} + e^{-i(\omega_0 + \omega_v)t - i\phi}] \\ + c. c. \end{aligned} \quad (2.1.4)$$

Z powyższego równania wynika, że indukowany moment dipolowy cząsteczki oscyluje na kilku częstościach. Pierwszy człon wyrażenia 2.1.4 odpowiada za elastyczne rozpraszanie Rayleigha, a kolejne dwa człony odpowiadają za rozpraszanie Ramana o częstościach $\omega_0 \pm \omega_v$. Z tego prostego modelu wynikają dwa ważne wnioski. Aby mogło dojść do rozpraszania Ramana, pochodna $\partial \alpha / \partial Q$ nie może być równa zero. Wielkość ta opisuje siłę sprzężenia pomiędzy ruchem elektronów a ruchem jąder. W ramach powyższej teorii rozpraszanie Ramana w cząsteczce może być więc interpretowane jako efekt sprzężenia ruchu elektronów z ruchem jąder. Faza promieniowania rozproszonego ramanowsko zależy od fazy ruchu jąder ϕ . To powoduje, że światło rozproszone od wielu takich samych cząsteczek jest niespójne, gdyż w stanie równowagi fazy indywidualnych cząsteczek są nieskorelowane. Brak takiej zależności dla rozpraszania Rayleigha sprawia, że światło rozproszone w ten sposób jest w ogólności uważane za światło spójne [31][32].

Podejście klasyczne poprawnie przewiduje wiele geometrycznych i polaryzacyjnych efektów rozpraszania Ramana, jednak tensor polaryzowalności α nie może być obliczony na gruncie tej teorii. Dlatego niewiele można powiedzieć na temat intensywności promieniowania rozproszonego.

Kwantowa teoria polaryzowalności

Rozwinięciem teorii klasycznej jest podejście półklasyczne, w którym cząsteczka traktowana jest jako obiekt kwantowy. Obliczenie tensora polaryzowalności cząsteczki staje się możliwe w oparciu o fundamentalne równania fizyczne. Formalnie, klasyczny tensor polaryzowalności zostaje zastąpiony swoim kwantowym odpowiednikiem – tensorem polaryzowalności przejścia $[\alpha_{mn}]_{fi}$ pomiędzy początkowym $|i\rangle$, a końcowym stanem kwantowym układu $|f\rangle$. Do jego obliczenia wykorzystuje się równanie Schrödingera, a jako formę zaburzenia potencjał oddziaływania w postaci iloczynu operatora elektrycznego momentu dipolowego μ z zewnętrznym polem elektrycznym E . Stosując pierwszy rząd rachunku zaburzeń zależnego od czasu uzyskuje się tzw. **równanie dyspersyjne Kramersa-Heisenberga-Diraca (formuła KHD)** [33][34, s. 52]:

$$[\alpha_{mn}]_{fi} = \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq i, f} \left\{ \frac{\langle f | \mu_m | r \rangle \langle r | \mu_n | i \rangle}{\omega_{ri} - \omega_0 - i\Gamma_r} + \frac{\langle f | \mu_n | r \rangle \langle r | \mu_m | i \rangle}{\omega_{rf} + \omega_0 + i\Gamma_r} \right\} \quad (2.1.5)$$

W powyższym wzorze $\langle f | \mu_m | r \rangle$ oznacza składową m momentu przejścia pomiędzy stanami $|f\rangle$ i $|r\rangle$, ω_{ri} – różnicę energetyczną pomiędzy stanami $|r\rangle$ oraz $|i\rangle$. Dokładna postać wyrażenia 2.1.5 zmieniała się na przestrzeni wielu dekad. Z czasem w literaturze zaczęła pojawiać się poprawka do równania dyspersyjnego (zaznaczona na niebiesko), która nie

występuje w oryginalnej pracy Kramersa i Heisenberga [35]. Uwzględnia ona skończony czas życia poziomu pośredniczącego $|r\rangle$, co ratuje równanie przed dzieleniem przez zero w sytuacji rezonansu $\omega_{ri} \approx \omega_0$. Wzór 2.1.5 jest bardzo ogólny i mało praktyczny do opisu ilościowego rozpraszania, gdyż wymaga sumowania po wszystkich możliwych stanach własnych układu.

W przypadku cząsteczek najważniejsze reguły wyboru przejść oscylacyjnych w stanie podstawowym można łatwo wyprowadzić po zastosowaniu przybliżenia Borna-Oppenheimera, które pozwala zapisać stan własny cząsteczki jako iloczyn funkcji falowych części elektronowej i części jądrowej. Rozpatrzmy faktoryzację stanu początkowego i końcowego na postać $|i\rangle = |g\rangle|v_k\rangle$ oraz $|f\rangle = |g\rangle|v'_k\rangle$, gdzie $|g\rangle$ oznacza część elektronową funkcji falowej stanu podstawowego, a $|v_k\rangle$ i $|v'_k\rangle$ to funkcje falowe opisujące stany oscylacyjne drgania k o liczbach kwantowych odpowiednio v oraz v' . Po podstawieniu tych wyrażeń do równania 2.1.5 otrzymujemy $[\alpha]_{fi} = \langle v'_k | \hat{\alpha}_{fi} | v_k \rangle$, gdzie $\hat{\alpha}_{fi}$ to część elektronowa stanu podstawowego tensora polaryzowalności przejścia cząsteczki i jest analogiem do klasycznego tensora polaryzowalności. Nie zagłębiając się w dokładne obliczenie wielkości $\hat{\alpha}_{fi}$, podobnie jak w równaniu 2.1.2, możemy założyć, że wielkość ta będzie zależała od współrzędnych normalnych drgań i rozwinąć $\hat{\alpha}_{fi}$ w szereg Taylora:

$$\hat{\alpha}_{fi} = (\hat{\alpha}_{fi})_0 + \sum_{k=1} \left(\frac{\partial \hat{\alpha}_{fi}}{\partial Q_k} \right)_0 \Delta Q_k + \sum_{k=1} \sum_{l=1} \left(\frac{\partial^2 \hat{\alpha}_{fi}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 \Delta Q_k \Delta Q_l + \dots \quad (2.1.6)$$

Aby doszło do rozproszenia światła na cząsteczce, jej tensor polaryzowalności nie może być równy zero. Mając to na uwadze, możemy przeanalizować znaczenie poszczególnych członów. Pierwszy człon rozwinięcia nie pozwala na zmianę liczby kwantowej stanu oscylacyjnego. Dzieje się tak ze względu na ortogonalność funkcji falowych $\langle v'_k | \hat{\alpha}_{fi} | v_k \rangle = (\hat{\alpha}_{fi})_0 \langle v'_k | v_k \rangle = (\hat{\alpha}_{fi})_0 \delta_{v'v}$. Człon ten jest niezerowy, gdy $v' = v$, a więc odpowiada za rozproszenie Rayleigha. Drugi człon odpowiada za rozpraszanie Ramana i daje przyczynek do całkowitego tensora polaryzowalności, gdy spełnione są następujące warunki:

- przynajmniej jedna ze składowych pochodnej tensora polaryzowalności jest niezerowa, $\partial \hat{\alpha}_{fi} / \partial Q_k \neq 0$,
- wyrażenie $\langle v'_k | \Delta Q_k | v_k \rangle \neq 0$

Jeśli skorzysta się z funkcji falowych kwantowego oscylatora harmonicznego do ścisłego opisu stanów oscylacyjnych, wyrażenie $\langle v'_k | \Delta Q_k | v_k \rangle$ jest niezerowe tylko wówczas, gdy dochodzi do zmiany oscylacyjnej liczby kwantowej o jeden, tj. $v' = v \pm 1$. Wynika to wprost z własności matematycznych tychże funkcji [36]. Trzeci człon rozwinięcia 2.1.6 może spowodować pojawienie się pierwszych nadtonów (zmiana oscylacyjnej liczby kwantowej o dwa w obrębie tego samego drgania) oraz przejść kombinacyjnych (zmiana oscylacyjnej liczby kwantowej o jeden jednocześnie w dwóch różnych drganiach). Wielkość poszczególnych członów rozwinięcia jest malejąca, co pokazują liczne eksperymenty.

Przedstawiona wyżej teoria rozpraszania Ramana, której centralnym elementem jest rozwinięcie w szereg Taylora tensora polaryzowalności według równania 2.1.6, nazywana jest **teorią polaryzowalności Placzka** od czeskiego fizyka Georga Placzka, który jako

pierwszy zapostulował tę formę rozwinięcia [37]. Teoria polaryzowalności sprawdza się jedynie w przypadku braku rezonansu elektronowego z zewnętrznym polem, oraz gdy elektronowy stan podstawowy cząsteczki jest niezdegenerowany [34, s. 64]. Wiele programów do modelowania molekularnego (np. GAUSSIAN [38], GAMESS [39]) wykorzystuje teorię polaryzowalności do obliczenia teoretycznych widm Ramana. Z formuły KHD można wyprowadzić opis rezonansowego rozpraszania Ramana, którego reguły wyboru oraz zależności polaryzacji dla pasm są nieco odmienne od zwykłego (nie rezonansowego) rozpraszania Ramana [40][34].

Nieliniowe spontaniczne rozpraszanie Ramana

W obrazie korpuskularnym promieniowania elektromagnetycznego rozpraszanie Ramana może być opisane jako akt absorpcji fotonu padającego ω_0 , po którym następuje emisja fotonu rozproszonego o zmienionej częstotliwości ω_s . Z małym prawdopodobieństwem może dojść także do jednoczesnej absorpcji dwóch kwantów z promieniowania padającego ($2\omega_0$) z równoczesną emisją pojedynczego fotonu o zmienionej częstotliwości ω'_s . Taki proces nazywany jest **rozpraszaniem hiper-Ramana**, gdyż różnica energetyczna $2\omega_0 - \omega'_s$ odpowiada przejściu oscylacyjnemu w cząsteczce, tak jak w zwykłym rozpraszaniu Ramana. W rozpraszaniu hiper-Ramana rządzą inne reguły wyboru, dlatego możliwa jest obserwacja drgań, których nie można zobaczyć innymi metodami takimi jak: zwykłe rozpraszanie Ramana, absorpcja w podczerwieni czy nieelastyczne rozpraszanie wiązką neutronów [41]. Niższy, o 5-7 rzędów wielkości, przekrój czynny na rozpraszanie w porównaniu ze spontanicznym procesem Ramana sprawia, że ta forma rozpraszania Ramana jest trudna do zaobserwowania w typowych warunkach. Wykorzystanie laserów o wysokich mocach szczytowych, a także efekty wzmocnienia rezonansowego (elektronowego bądź powierzchniowego) łagodzą nieco te trudności doświadczalne. Rozpraszanie hiper-Ramana nie może być opisane liniową zależnością wyrażoną równaniem 2.1.1. Ogólną zależność pomiędzy indukowanym dipolem μ' w cząsteczce a zewnętrznym polem elektrycznym E zwykle zapisuje się w następującej formie:

$$\mu' = \alpha E + \beta EE + \gamma EEE + \dots \quad (2.1.7)$$

rozpraszanie hiper-Ramana
↓
↑
rozpraszanie Ramana

W powyższym wzorze α to dyskutowany wcześniej tensor polaryzowalności (drugiego rzędu), β to pierwszy tensor hiperpolaryzowalności (trzeciego rzędu), a γ to drugi tensor hiperpolaryzowalności (czwartego rzędu). Rozpraszanie hiper-Ramana zaliczane jest do zjawisk nieliniowych. Makroskopowe promieniowanie emitowane od wielu cząsteczek w tym procesie – podobnie jak w spontanicznym rozpraszaniu – jest niespójne.

Nieliniowe spójne rozpraszanie Ramana – język macierzy gęstości

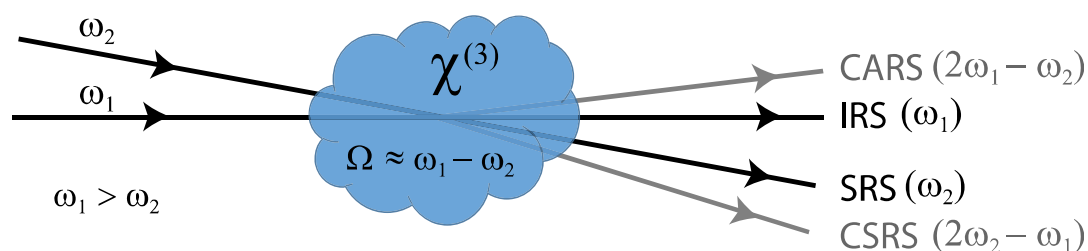
Do tej pory rozważane było jedno i to samo pole elektryczne, a opis oddziaływania dotyczył pojedynczej odizolowanej od otoczenia cząsteczki. W przypadku oddziaływania

wielu różnych pól zwykle rozpatruje się makroskopową polaryzację ośrodka, gdyż ostatecznie interesuje nas makroskopowy sygnał pochodzący od próbki, składającej się z wielu identycznych cząsteczek. Polaryzację \mathbf{P} ośrodka na jednostkę objętości można zapisać w następujący sposób:

$$\mathbf{P} = N\langle\boldsymbol{\mu}'\rangle = \epsilon_0\chi^{(1)}\mathbf{E} + \epsilon_0\chi^{(2)}\mathbf{E}\mathbf{E} + \epsilon_0\chi^{(3)}\mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \quad (2.1.8)$$

gdzie N to liczba cząsteczek w jednostce objętości, $\langle\boldsymbol{\mu}'\rangle$ to uśredniony wyindukowany moment dipolowy pojedynczej cząsteczki, ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni, a $\chi^{(n)}$ tensor $(n + 1)$ -tego rzędu opisujący podatność elektryczną ośrodka. Takie sformułowanie pozwala wykluczyć z rozważań wpływ nieliniowości drugiego rzędu opisanej przez $\chi^{(2)}$, gdyż dla ośrodków posiadających symetrię inwersji (niektóre klasy kryształów, amorficzne ciała stałe, ciecze, gazy) $\chi^{(2)}$ znika tożsamościowo [42, s. 44]. Ten warunek spełniony jest dla wszystkich próbek badanych w tej pracy. Wszelkie oddziaływania dwóch pól w ośrodku izotropowym muszą być więc rozpatrywane jako nieliniowość trzeciego lub wyższego rzędu.

Nieliniowość trzeciego rzędu $\chi^{(3)}$ implikuje ogromną liczbę nieliniowych spektroskopii, w tym wiele spektroskopii Ramana. Andreas C. Albrecht wprowadził ciekawą klasyfikację, która pozwala odnaleźć się w ich gąszczu [43]. W jego klasyfikacji rozpatrywane są wszystkie możliwe iloczyny pól w reprezentacji zespolonej. Każdy taki iloczyn, nazwany generatorem (polowym), reprezentuje daną spektroskopię. Generatory uzyskuje się po przedstawieniu j -tego rzeczywistego pola elektrycznego w formie zespolonej: $\mathbf{E}_j = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\varepsilon}_j + \boldsymbol{\varepsilon}_j^*)$, gdzie $\boldsymbol{\varepsilon}_j = \mathbf{E}_j^0 e^{-i(\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r} - \omega_j t)}$, \mathbf{E}_j^0 to amplituda pola, \mathbf{k}_j wektor falowy, a ω_j częstość pola. Skupiając uwagę na nieliniowości trzeciego rzędu, musimy w ogólności rozważyć 3 różne pola. Zatem \mathbf{E} we wzorze 2.1.8 przedstawia sumę trzech pól $\sum_{i=1}^3 \frac{1}{2}(\boldsymbol{\varepsilon}_i + \boldsymbol{\varepsilon}_i^*)$, a iloczyn $\mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E}$ prowadzi do 216 (6^3) generatorów, np. $\boldsymbol{\varepsilon}_2 \boldsymbol{\varepsilon}_3^* \boldsymbol{\varepsilon}_1$. Generatory można uporządkować we wzajemnie sprzężone ze sobą pary, ponieważ ostatecznie polaryzacja jest wielkością rzeczywistą. Daje to w efekcie 108 par. 27 z nich to niezdegenerowane pary typu $\boldsymbol{\varepsilon}_i \boldsymbol{\varepsilon}_j \boldsymbol{\varepsilon}_k + \boldsymbol{\varepsilon}_i^* \boldsymbol{\varepsilon}_j^* \boldsymbol{\varepsilon}_k^*$ ($i, j, k = 1 \dots 3$) i żadna z nich nie opisuje spektroskopii Ramana, jeśli wykorzystywane są częstości optyczne. Można się o tym przekonać wykonując prostą algebrę wykładników funkcji eksponencjalnej – dla wszystkich niezdegenerowanych par częstości nośne pól sumują się i nie może dojść do pobudzenia rezonansu oscylacyjnego (sygnał powstaje na częstości: $\omega_s = \omega_i + \omega_j + \omega_k$). Aby mówić o spektroskopii Ramana, przynajmniej dwa pola muszą być sprzężone względem siebie, np. $\boldsymbol{\varepsilon}_1 \boldsymbol{\varepsilon}_2^*$, a różnica ich częstości odpowiadać rezonansowi oscylacyjnemu $\Omega \approx \omega_1 - \omega_2$. Dudnienie na częstości różnicowej powoduje, że wszystkie cząsteczki zaczynają drgać spójnie. Oddziaływanie z trzecim polem przenosi tę niskoczęstotliwościową koherencję z powrotem do domeny optycznej. Okazuje się, że jest tylko 12 generatorów odpowiedzialnych za wszystkie spektroskopia Ramana trzeciego rzędu, z czego 8 to generatory dwukolorowe (tj. realizowane przez pola o dwóch różnych częstościach). Przykładowo, generator $\boldsymbol{\varepsilon}_1^* \boldsymbol{\varepsilon}_2 \boldsymbol{\varepsilon}_1$ reprezentuje **wymuszone rozpraszanie Ramana** (z ang. SRS – Stimulated Raman Spectroscopy). Emisja sygnału następuje w tym samym kierunku co jedno z zewnętrznych pól ($\mathbf{k}_s = -\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2$) i na tej samej częstości ($\omega_s = -\omega_1 + \omega_2 + \omega_1 = \omega_2$). Inny z generatorów $\boldsymbol{\varepsilon}_2^* \boldsymbol{\varepsilon}_1 \boldsymbol{\varepsilon}_1$ odpowiada za spójne antystokesowskie rozpraszania Ramana (z ang. **CARS** – Coherent Anti-



Rysunek 2.1.2 Przykłady dwukolorowych spektroskopii Ramana trzeciego rzędu. CSRS oznacza spójne stokesowskie rozpraszanie Ramana (z ang. Coherent Stokes Raman Scattering). Pozostałe wyjaśnienia akronimów w tekście.

stokes Raman Scattering). Emisja sygnału ma miejsce na innej częstotliwości ($\omega_s = 2\omega_1 - \omega_2$) i w innym kierunku ($\mathbf{k}_s = 2\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$) niż pola zewnętrzne. Inne znane dwukolorowe spektroskopie Ramana zostały przedstawione na rysunku 2.1.2.

Pojedynczy generator może być odpowiedzialny za kilka spektroskopii, np. zwykłe oraz rezonansowe rozpraszanie Ramana są uznawane za osobne spektroskopie, chociaż opisane są przez ten sam generator. Odwrotny efekt Ramana (z ang. **IRS** – Inverse Raman Spectroscopy) to przejaw działania tego samego generatora, za które odpowiedzialne jest wymuszone rozpraszanie Ramana. W wymuszonym rozpraszaniu Ramana obserwowany jest wzrost natężenia pola ω_2 kosztem natężenia pola ω_1 . Odwrotny efekt Ramana to nic innego jak obserwacja strat pola ω_1 . Licząc spektroskopie Ramana w ten sposób, można powiedzieć, że znanych już ponad 30 różnych spektroskopii Ramana [43].

Należy pamiętać, że wszystkie rodzaje nieliniowych spektroskopii są w pewnym stopniu obecne w każdym eksperymencie – pary sprzężonych generatorów polowych działają jednocześnie na badany układ. To szczegółowa implementacja doświadczalna decyduje o tym, który z sygnałów jest rejestrowany. Podstawowe kryterium różnicujące spektroskopie to kierunek oraz częstotliwość emitowanego sygnału. Niewspółliniowa geometria wiązek niekiedy pomaga w separacji właściwego sygnału (por. rys. 2.1.2). Wiele różnych generatorów może powodować emisję sygnału w tym samym kierunku i nie da się ich łatwo odseparować.

Dokładne obliczenie amplitudy sygnału danej spektroskopii sprowadza się do obliczenia wielkości indukowanego momentu dipolowego cząsteczki ($\langle \mu' \rangle$) (równanie 2.1.8). Powszechnie stosowanym podejściem w kontekście nieliniowych spektroskopii jest opis układu za pomocą **macierzy gęstości** [44]. Reprezentowanie układu za pomocą funkcji falowej oraz rozwiązywanie równania Schrödingera – tak, jak to miało miejsce przy wyrowadzeniu liniowego tensora polaryzowalności przejścia (równanie 2.1.5) – jest niewystarczające do poprawnego opisu układu w fazie skondensowanej, w której dochodzi do ciągłego oddziaływania pomiędzy cząsteczkami. Wielkość Γ_r w równaniu 2.1.5, odpowiadająca za szerokość linii spektralnej, jest wstawiana do końcowej formuły KHD *ad hoc*, gdyż cały układ traktowany jest jako nieoddziaływujący z otoczeniem a jedynie z zewnętrznym polem. Teoria macierzy gęstości i towarzyszący mu rachunek perturbacyjny poprawie przewiduje zjawisko dekoherencji (utruty spójności) cząsteczek związane ze statystyczną

naturą oddziaływania między cząsteczkami i otoczeniem [45]. Obliczenia z wykorzystaniem macierzy gęstości sprowadzają się do rozwiązania równania von Neumanna, a szczegółowy przebieg obliczeń można znaleźć w wielu podręcznikach [42][44]. Najważniejszym wnioskiem płynącym z rozwiązania równania von Neumanna w sposób perturbacyjny jest to, że w spektroskopii n -tego rzędu układ może oddziaływać n razy z polem elektrycznym albo z wektorem *bra* albo z wektorem *ket* macierzy gęstości. Dla spektroskopii trzeciego rzędu oznacza to, że istnieje 8 (2^3) podstawowych **ścieżek ewolucji** układu dla danego generatora (*bra*→*bra*→*bra*, *bra*→*ket*→*bra*, itp.), a każda może mieć inną kolejność oddziaływania z polami (6 permutacji), dając w rezultacie 48 możliwych ścieżek. Wszystkie ścieżki ewolucji zachodzą jednocześnie i wiele z nich może wnieść istotny wkład do rejestrowanego sygnału. Zostanie to szczegółowo opisane na przykładzie femtosekundowej spektroskopii wymuszonego rozpraszania Ramana w rozdziale 2.3.

Warto porównać dwie, najczęściej wykorzystywane spektroskopie Ramana trzeciego rzędu: spektroskopię CARS oraz spektroskopię wymuszonego rozpraszania Ramana (SRS). Współcześnie odgrywają one istotną rolę w wysokorozdzielczej mikroskopii, w której możliwa jest obserwacja w czasie rzeczywistym zmian zachodzących w żywych organizmach [46][47]. Amplitudę sygnału każdej spektroskopii można wyrazić za pomocą tensora podatności elektrycznej zapisanego w postaci sumy części rezonansowej i nierezonansowej [44]:

$$\chi^{(3)} = \chi_{NR}^{(3)} + \chi_R^{(3)} = \chi_{NR}^{(3)} - \sum_n \frac{A_n^{(3)}}{\omega_p - \omega_s - \Omega_n - i\Gamma_n} \quad (2.1.9)$$

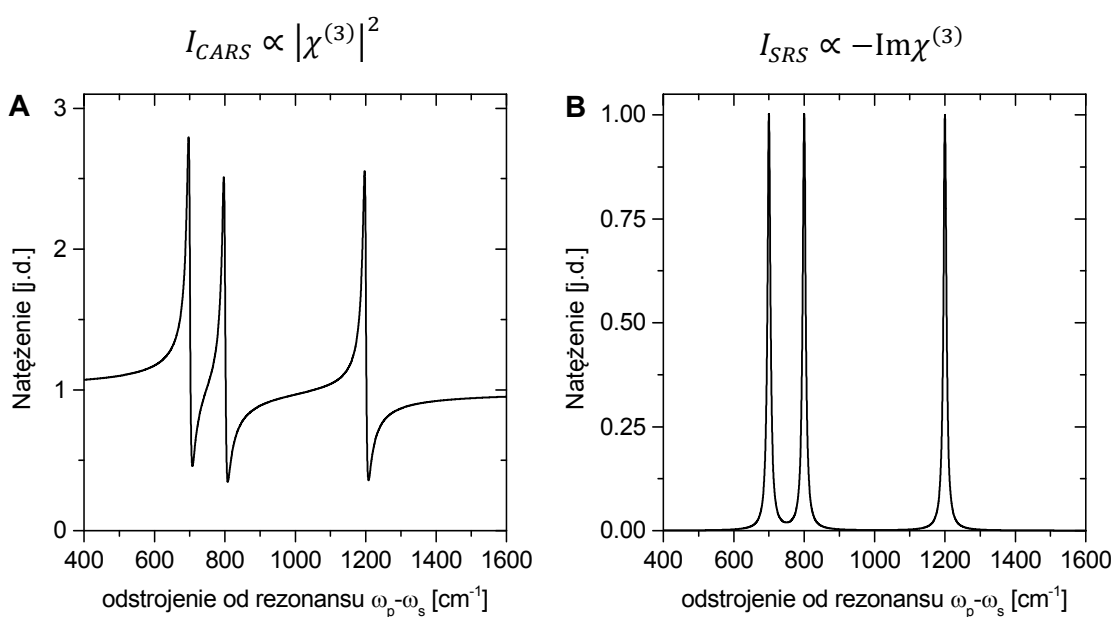
W powyższym wzorze $\chi_{NR}^{(3)}$ przedstawia część nierezonansową, pochodzącą od innych generatorów, które nie tworzą koherencji Ramana, lub od cząsteczek rozpuszczalnika. Można ją uznać za rzeczywistą wielkość stałą. Drugi składnik sumy we wzorze 2.1.9 stanowi część rezonansową, w której ω_p oraz ω_s oznaczają częstotliwości zewnętrznych pól elektrycznych, odpowiednio pola pompującego i próbkującego ($\omega_p > \omega_s$), Ω_n – to częstotać n -tego rezonansu oscylacyjnego, Γ_n – szerokość tego rezonansu, a $A_n^{(3)}$ – amplituda rzeczywista.

Natężenie sygnału CARS (rejestrowanego homodynowo) jest proporcjonalne do kwadratu tensora podatności elektrycznej $\chi^{(3)}$ [48], co po podstawieniu zależności 2.1.9 daje:

$$I_{CARS} \propto |\chi^{(3)}|^2 = |\chi_{NR}^{(3)}|^2 + |\chi_R^{(3)}|^2 + 2\chi_{NR}^{(3)}\text{Re}\chi_R^{(3)} \quad (2.1.10)$$

Natomiast wielkość sygnału w spektroskopii wymuszonego rozpraszania Ramana jest proporcjonalna jedynie do części urojonej tensora podatności elektrycznej [49]:

$$I_{SRS} \propto -\text{Im}\chi^{(3)} \quad (2.1.11)$$



Rysunek 2.1.3 Porównanie sygnałów uzyskanych w spektroskopii CARS (A) i SRS (B) dla trzech rezonansów oscylacyjnych: 700, 800 i 1200 cm^{-1} o szerokości $\Gamma_n = 5 \text{ cm}^{-1}$. Do symulacji widm wykorzystano wzory 2.1.9-2.1.11 oraz relację $A_n^{(3)} = 5\chi_{NR}^{(3)}$.

Ma to istotne konsekwencje dla profili widmowych rejestrowanych sygnałów. Obecność członu mieszanego w spektroskopii CARS sprawia, że gdy tylko wkład części nierezonansowej jest porównywalny z częścią rezonansową, rejestrowane linie stają się dyspersyjne (rys. 2.1.3A). Bierze się to stąd, że część rzeczywista składnika rezonansowego $\text{Re}\chi_R^{(3)}(\omega_p - \omega_s)$ ma charakter dyspersyjny zlokalizowany wokół rezonansu oscylacyjnego. Z kolei część urojona składnika rezonansowego $\text{Im}\chi_R^{(3)}(\omega_p - \omega_s)$ generuje profil Lorentza wokół częstości rezonansowej o szerokości półówkowej równej $2\Gamma_n$ (rys. 2.1.3B). Widma uzyskane w spektroskopii wymuszonego procesu Ramana przypominają widma rejestrowane w spontanicznym rozpraszaniu Ramana. Natomiast widma CARS – z uwagi na zaburzony kształt linii – nierzadko powodują duże trudności interpretacyjne, szczególnie gdy widmo składa się z wielu blisko leżących rezonansów oscylacyjnych o nieznanymi szerokościach półówkowych.

Na tym nie kończą się różnice pomiędzy spektroskopią SRS i CARS. Ponieważ podatność elektryczna $\chi_R^{(3)}$ jest wielkością bardzo małą ($\text{Re}\chi_R^{(3)}, \text{Im}\chi_R^{(3)} \ll 1$), podniesienie do kwadratu tej wielkości (równanie 2.1.10) sprawia, że sygnał CARS jest w ogólności o wiele rzędów wielkości słabszy od sygnału SRS [50]. Emisja sygnału CARS w innym kierunku i na innej częstości to niezaprzeczalna zaleta tej spektroskopii, gdyż pozwala na łatwe odfiltrowanie pożądanego sygnału. Natomiast emisja sygnału SRS w tym samym kierunku i na tej samej częstości, co jedno z zewnętrznych pól, to jednocześnie zaleta i wada tej spektroskopii. Zaleta – gdyż dopasowanie fazowe dla powstającego sygnału jest automatycznie spełnione niezależnie od kąta pomiędzy wiązkami czy ośrodką. Wada – ponieważ trzeba szukać zwykle małego sygnału na tle bardzo dużego. Jest to kłopotliwe szczególnie wtedy, gdy zewnętrzne pole wykazuje duże fluktuacje. Prawdopodobnie był to jeden z powodów,

dla których to spektroskopia CARS, a nie SRS, dominowała wśród nieliniowych spektroskopii Ramana przez wiele dekad poprzedniego stulecia. Wraz z rozwojem stabilnych źródeł światła sytuacja ta zaczyna się zmieniać. Można powiedzieć, że spektroskopia SRS jest na nowo odkrywana i ulepszana zarówno jako narzędzie do badań podstawowych cząsteczek i ich reakcji (czego przedmiotem jest niniejsza praca), ale również w dziedzinie nieinwazyjnej mikroskopii np. próbek biologicznych [51][52].

Spontaniczne rozpraszanie Ramana ma wiele wspólnego z wymuszonym rozpraszaniem Ramana. Oba procesy opisane są przez ten sam generator, a uzyskany sygnał proporcjonalny jest do $-\text{Im}\chi^{(3)}$ – stąd podobieństwo rejestrowanych widm [45]. Zasadniczą różnicą między nimi jest to, że w spontanicznym procesie brakuje zewnętrznego pola próbkującego ω_s . Rolę tego pola może przejąć wszechobecne pole termiczne (ciała doskonale czarne), będące w równowadze termodynamicznej z otoczeniem. W temperaturze pokojowej i na częstościach optycznych średnia liczba fotonów w danym modzie pola termicznego jest niezwykle mała (10^{-40}) [53], dlatego w procesie spontanicznym kluczową rolę odgrywają kwantowe fluktuacje modów próżni [27, str. 261]. Mody próżni są przestrzennie izotropowe i spektralnie „białe” (w rozpatrywanym przedziale częstości), stąd promieniowanie rozproszone w procesie spontanicznym jest również emitowane we wszystkich kierunkach jednakowo (dla zespołu cząsteczek zorientowanych losowo w przestrzeni). Częstości obecne w modach próżni „wyszukują” wszystkie możliwe rezonanse oscylacyjne cząsteczek, dzięki czemu powstaje pełne widmo Ramana, pomimo zastosowania pojedynczej wiązki pompującej o częstości ω_p . Natomiast w spektroskopii wymuszonego rozpraszania Ramana częstość pola próbkującego ω_s musi być skanowana, aby uzyskać to samo widmo co w rozpraszaniu spontanicznym. Współczesne źródła promieniowania laserowego pozwoliły na zastąpienie żmudnego procesu skanowania częstości ω_s pojedynczym szerokopasmowym impulsem próbkującym, zawierającym dość częstości, aby objąć jednocześnie wiele rezonansów oscylacyjnych badanej cząsteczki. Rozwiązanie to stanowi podstawę metody wykorzystanej w niniejszej pracy i będzie szerzej opisane w następnym podrozdziale.

Na koniec warto zwrócić uwagę, że z przedstawionego opisu nieliniowych spektroskopii wynika, że spontaniczne rozpraszanie Ramana należy do zjawisk nieliniowych, gdyż opisane jest przez tensor podatności elektrycznej $\chi^{(3)}$ czwartego rzędu (równanie 2.1.8). Tymczasem z opisu mikroskopowego (równanie 2.1.7) wyłania się obraz zwykłego rozpraszania Ramana jako zjawiska liniowego opisanego przez liniowy tensor polaryzowalności drugiego rzędu. Jak pogodzić tę sprzeczność? Okazuje się, że opis spontanicznego rozpraszania Ramana za pomocą $\chi^{(3)}$ jest bardziej ogólny i pewnych warunkach (zaniedbanie zjawiska dekoherencji i rezonansów elektronowych) może być zredukowany do liniowego tensora polaryzowalności α [54]. Obie teorie zgodnie przewidują liniową zależność od natężenia impulsu pompującego, więc w tym sensie spontaniczne rozpraszanie Ramana jest zjawiskiem liniowym.

2.2 Femtosekundowa spektroskopia wymuszonego rozpraszania Ramana

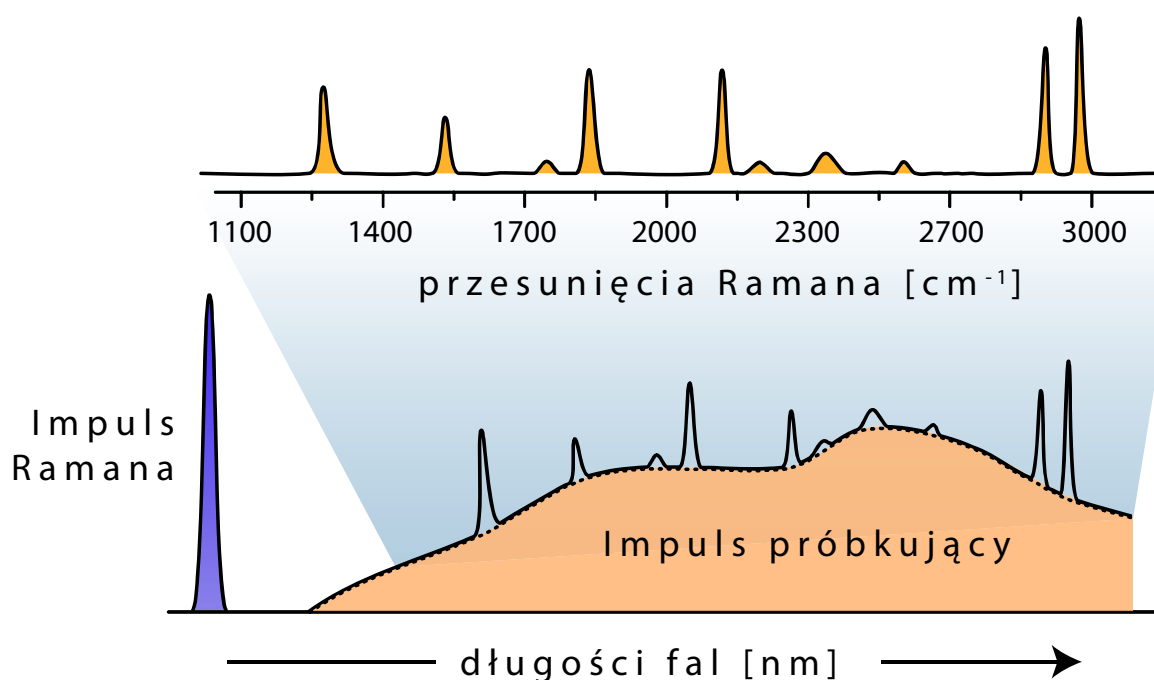
W tym podrozdziale uwaga będzie skupiona na praktycznych walorach femtosekundowej spektroskopii wymuszonego rozpraszania Ramana, nazywanej w literaturze anglojęzycznej Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy, w skrócie **FSRS** lub **FSR**¹. W języku potocznym (szczególnie w USA) używana jest nazwa *fissors* w celu łatwiejszej wymowy akronimu FSRS, ale pierwsze ślady pisanej nazwy *fissors* już pojawiają się w literaturze naukowej [55]. Istnieje pewna niejednoznaczność odnośnie nazewnictwa. W wielu publikacjach nazwa FSRS dotyczy dwuwiązkowej techniki badania stanów stacjonarnych (rozdział 2.2.1), w innych – trójwiązkowej techniki czasowo-rozdzielczej (rozdział 2.2.2). Z pewnością elementem wspólnym obu technik jest wykorzystanie kombinacji dwóch impulsów do rejestrowania widm Ramana: wąskopasmowego impulsu ramanowskiego oraz szerokopasmowego impulsu próbkującego. Do tego dochodzą inne konfiguracje doświadczalne, które wykorzystują schemat FSRS, ale kosztem niewielkiej modyfikacji układu są w stanie zbierać dodatkowe informacje o cząsteczkach. Będzie o nich mowa w rozdziale 2.2.3.

2.2.1 Technika stacjonarna

Femtosekundowa spektroskopia wymuszonego rozpraszania Ramana - w najprostszej realizacji – polega na rejestrowaniu kompletnych widm Ramana, wykorzystując wymuszone rozpraszanie Ramana. Elementem wyróżniającym ją od znanej od lat 60-tych spektroskopii wymuszonego rozpraszania Ramana (SRS), jest zastosowanie szerokopasmowego impulsu próbkującego, który pozwala objąć jednocześnie wiele rezonansów oscylacyjnych. Szerokopasmowy impuls próbkujący w kontekście nieliniowych spektroskopii Ramana pojawiał się w nielicznych pracach na przestrzeni wielu dekad, jednak klarowne wyeksponowanie zalet wykorzystania kombinacji impulsu wąsko- i szerokopasmowego do wymuszonego rozpraszania Ramana zostało dokonane przez Richarda Mathies'a i jego grupę w artykule z 2003 roku [56]. Jako impuls próbkujący wybrał on impuls superkontinuum o czasie trwania 80 fs. Ten element prawdopodobnie spowodował dodanie do klasycznej nazwy spektroskopii SRS słowa *femtosecond*. Jak się później okazało, kryterium czasu trwania impulsu w spektroskopii FSR nie jest tak ważne jak pasmo impulsu. W rozdziale 3 będzie mowa o szerokopasmowym impulsie próbkującym o czasie trwania kilku pikosekund, co nie przeszkadza w rejestrowaniu wysokiej jakości widm Ramana tą metodą. Mimo to nazwa FSRS przetrwała do dziś i jest powszechnie stosowaną nazwą.

Typowy obraz widm rejestrowanych w spektroskopii FSR przedstawia rysunek 2.2.1. Gdy wąskopasmowy impuls nakryje się z szerokopasmowym impulsem próbkującym w ośrodku, wybrane składowe spektralne impulsu próbkującego ulegną wzmocnieniu na częstościach, których różnica z częstością impulsu ramanowskiego odpowiada rezonansom ośrodka (opis tego procesu w domenie czasowej można znaleźć w pracy [14]). W celu wyeliminowania nieregularnego profilu tła impulsu próbkującego uzyskany sygnał dzieli

¹ Skrócona wersja akronimu FSR pozwala poprawniej mówić o „widmach FSR”, „sygnale FSR” lub – po polsku – o spektroskopii FSR.



Rysunek 2.2.1 Przykładowy obraz widm rejestrowanych w spektroskopii FSR. W wyniku podzielenia widma impulsu próbkującego zawierającego sygnał Ramana (linia ciągła) przez widmo impulsu próbkującego z zablokowanym impulsem ramanowskim (linia kropkowana) otrzymuje się widmo wzmocnienia Ramana (pokazane na górze).

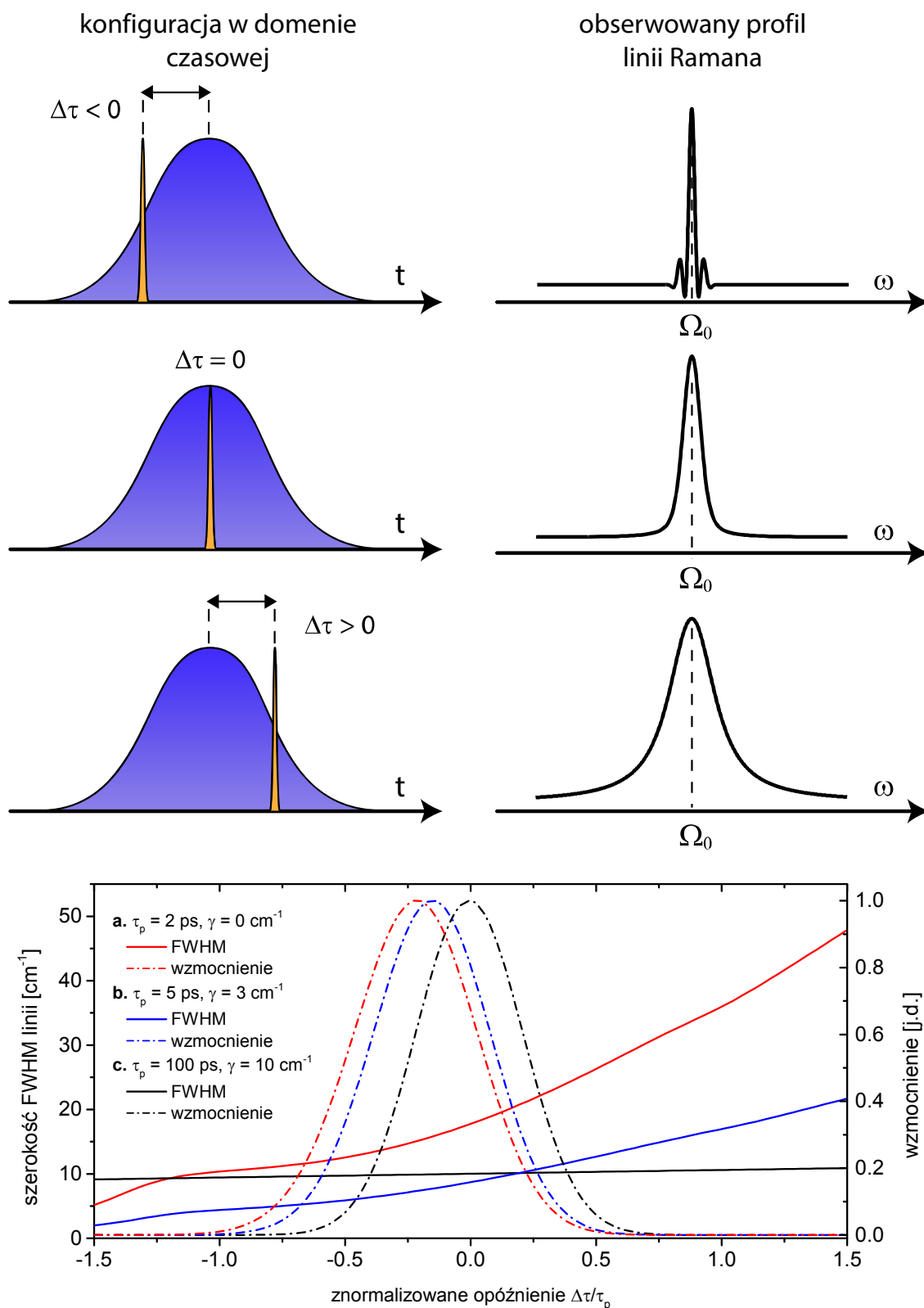
się przez profil widmowy impulsu próbkującego. W ten sposób otrzymuje się **widmo wzmocnienia Ramana** G_R (dalej nazywane także **widmem FSR**) zdefiniowane jako:

$$G_R(\omega) = \frac{I_{pr+p}(\omega)}{I_{pr}(\omega)} \quad (2.2.1)$$

gdzie $I_{pr}(\omega)$ oznacza mierzony profil widmowy impulsu próbkującego (bez obecności impulsu ramanowskiego), natomiast $I_{pr+p}(\omega)$ profil widmowy impulsu próbkującego z obecnością impulsu ramanowskiego w ośrodku. Do tak uzyskanego widma potrzebne jest stworzenie osi poziomej wyrażonej w przesunięciach ramanowskich. Wymaga to znajomości centralnej długości fali impulsu ramanowskiego. W praktyce bardzo rzadko mierzy się tę wielkość bezpośrednio. O sposobach kalibracji osi poziomej mierzonych widm będzie mowa szerzej w podrozdziale 4.1.2.

Natężenie pola impulsu ramanowskiego w spektroskopii FSR jest typowo 3-5 rzędów wielkości większa od natężenia pola impulsu próbkującego. Jak w każdej spektroskopii Ramana, przy rejestracji światła rozproszonego należy zablokować intensywne promieniowanie pochodzące od wiązki ramanowskiej. W spektroskopii FSR jest to szczególnie łatwe, gdyż światło rozproszone ramanowsko jest bardzo dobrze ukierunkowane (zawarte jest w wiązce impulsów próbkujących), podobnie jak wiązka impulsów ramanowskich. Wystarczy wprowadzić niewielki kąt pomiędzy wiązkami, aby odseparować przestrzennie obie wiązki bez potrzeby stosowania filtrów optycznych.





Rysunek 2.2.2 Wpływ względnego opóźnienia pomiędzy impulsem ramanowskim (kolor niebieski) a impulsem próbkującym (kolor żółty) na profil wzmacnienia w spektroskopii FRS na przykładzie pojedynczego rezonansu oscylacyjnego. (A) Poglądowy rysunek obrazujący profile wzmacnienia w trzech różnych konfiguracjach opóźnień. (B) Wyniki symulacji na podstawie modelu sprzężonych równań falowych [41]. Objaśnienia w tekście.

W spektroskopii FSR jako światła próbkującego prawie wyłącznie wykorzystuje się impuls białego światła, lub inaczej superkontinuum, wytworzony przez laser femtosekundowy w ośrodku przezroczystym. Wiele grup badawczych stosuje ten sam schemat generacji białego światła (więcej o nim będzie mowa w rozdziale 3.3). Przyjmując typowy strumień fotonów w impulsie próbkującym na poziomie 10^{12} fotonów/cm²/s/Hz, w procesie wymuszonym można oczekiwać nawet 10^7 razy więcej fotonów (emitowanych w jednostkowym kącie bryłowym i na danej częstotliwości) niż w procesie spontanicznym, czyli w sytuacji z zablokowaną wiązką impulsów próbkujących [56]. Pole próbkujące, ulegając wzmocnieniu, przyczynia się do jeszcze intensywniejszego procesu wymuszania przejść w nowych cząsteczkach w miarę propagacji impulsów w ośrodku. W początkowej fazie wzmocnienia narastanie sygnału w ośrodku może być opisane funkcją wykładniczą [54][57]:

$$G(\omega, z) = \frac{I_{pr+R}(\omega, z)}{I_{pr}(\omega)} = \exp(-\kappa \text{Im}\chi^{(3)} I_p z) \quad (2.2.2)$$

gdzie κ zawiera pewne stałe fizyczne, I_p to natężenie impulsu ramanowskiego a z – współrzędna przestrzenna zgodna z kierunkiem propagacji impulsów. Wielkość $\text{Im}\chi^{(3)}$ jest ujemna w okolicach rezonansu, dlatego $G(\omega, z) > 1$. Z drugiej strony maksymalne wartości w widmach wzmocnienia Ramana w spektroskopii FSR rzadko przekraczają 1.5, dlatego funkcję wykładniczą stojącą po prawej stronie równania 2.2.2 można rozwinąć w szereg $G(\omega, z) \cong 1 - \kappa \text{Im}\chi^{(3)} I_p z$ i oczekiwać liniowej zależności od natężenia pompy Ramana oraz długości propagacji w ośrodku (w praktyce: grubości kuwety zawierającej badany związek). Model opisany równaniem 2.2.2 nie uwzględnia strat w ośrodku, które mogą być istotne, gdy widma impulsów nakrywają się z pasmami absorpcji stacjonarnej lub przejściowej cząsteczek. Należy pamiętać, że spektroskopia FSR działa najskuteczniej, gdy impuls próbkujący po przejściu przez ośrodek niemal nasycza detektor. Wtedy osiąga się największy zakres dynamiczny pomiaru. Oznacza to, że ośrodek powinien być przepuszczalny lub półprzepuszczalny dla impulsu próbkującego, a oprócz tego także jednorodny, aby uniknąć rozproszeń, które wprowadzałyby dodatkowy szum do pomiaru.

Szerokość linii Ramana obserwowana w spektroskopii FSR jest najczęściej zdominowana przez dwie wielkości: czas dekoherencji oscylacyjnej oraz szerokość spektralną impulsu ramanowskiego [57]. Chwilowo zaniedbamy wpływ innych efektów, takich jak: skończony czas życia poziomów energetycznych (ważny w badaniach stanów przejściowych), poszerzenie niejednorodne czy skończona rozdzielczość spektralna układu pomiarowego (rozdział 3.6.2). Idealnie by było zastosować zaniedbywalnie wąską linię lasera. Jednak to, jak wiadomo z ograniczenia fourierowskiego, oznaczałoby długi czas trwania impulsu i mniejsze natężenie szczytowe, co z kolei przełożyłoby się na spadek sygnału Ramana (przy zachowaniu tej samej mocy średniej w wiązce). Dobrym kompromisem w badaniach fazy ciekłej jest szerokość pasma impulsu ramanowskiego pomiędzy 5 a 10 cm⁻¹, co odpowiada czasowi trwania impulsu ~2-3 ps. Ten stosunkowo krótki czas trwania impulsu powoduje powstanie dodatkowych, tzw. przejściowych efektów w wymuszonym rozpraszaniu Ramana [58]. Najsilniej objawiającą się cechą tych efektów w przypadku

spektroskopii FSR jest zmiana szerokości oraz kształtu profilu rejestrowanej linii w zależności od względnego opóźnienia pomiędzy impulsem ramanowskim a próbkującym (rysunek 2.2.2A).

Korzystając z klasycznej teorii sprzężonych równań falowych opisanej w pracy [57], można obliczyć profile wzmocnienia w funkcji względnego opóźnienia pomiędzy impulsami. Na rysunku 2.2.2B przedstawiono wyniki symulacji dla trzech przypadków względnej relacji pomiędzy szerokością pasma impulsu ramanowskiego $\Delta\nu_p$ a naturalną szerokością linii γ : (a) $\Delta\nu_p \gg \gamma$, (b) $\Delta\nu_p \approx \gamma$, (c) $\Delta\nu_p \ll \gamma$. W sytuacji gdy szerokość pasma impulsu ramanowskiego jest znacząco mniejsza od naturalnej szerokości linii (przypadek c), profil linii Ramana przybiera kształt funkcji Lorentza o prawie niezmiennej szerokości niezależnie od względnego opóźnienia pomiędzy impulsami. Wzmocnienie w funkcji opóźnienia podąża za profilem impulsu ramanowskiego, który przyjęto w symulacji w postaci funkcji Gaussa o szerokości połówkowej τ_p . Zgodnie z intuicją, maksimum wzmocnienia przypada na zerowe opóźnienie ($\Delta\tau = 0$), tj. gdy maksima obwiedni obu impulsów nakrywają się. Sytuacja ulega zmianie, gdy szerokość pasma impulsu ramanowskiego jest porównywalna lub większa niż naturalna szerokość linii (przypadek a i b). Wtedy maksimum przesuwa się w stronę ujemnych opóźnień ($\Delta\tau < 0$), co odpowiada sytuacji, w której impuls próbkujący nieco wyprzedza centralną pozycję obwiedni impulsu ramanowskiego. Natomiast szerokość obserwowanej linii rośnie istotnie wraz ze wzrostem względnego opóźnienia pomiędzy impulsami. Jak można wyjaśnić zmianę szerokości obserwowanej linii Ramana wraz z opóźnieniem? Jak wspomniano w rozdziale 2.1 proces wymuszonego rozpraszania Ramana (SRS) jest efektem trójrotnego oddziaływania zewnętrzných pól z cząsteczką. Można go podzielić na dwa etapy. W pierwszym etapie jednoczesne oddziaływanie impulsu ramanowskiego i próbkującego pobudza cząsteczki do spójnego drgania na częstotliwości różnicowej. Ma to miejsce tylko wtedy, gdy oba impulsy nakrywają się w czasie, a więc przez krótką chwilę trwania impulsu próbkującego (por. rys. 2.2.2A). W kolejnym etapie stan jest „próbkowany” przez pozostałą część trwania impulsu ramanowskiego – tak długo, aż impuls ramanowski całkowicie zaniknie. Im czas ten jest dłuższy ($\Delta\tau < 0$), tym lepiej określona jest częstota drgania, a więc mniejsza szerokość spektralna linii.

W sytuacji $\Delta\nu_p \gg \gamma$, tj. gdy czas dekoherencji danego drgania jest długi w porównaniu z czasem trwania impulsu (przypadek a), profil linii staje się czuły na strukturę czasową impulsu ramanowskiego. Może się to objawiać charakterystycznymi modulacjami wokół częstotliwości rezonansowej, przybierającymi na sile, gdy profil czasowy impulsu ramanowskiego ma strome krawędzie [59]. Dla ujemnych czasów są one widoczne nawet w przypadku impulsu gaussowskiego z płaską fazą spektralną (por. pierwszy profil z rys. 2.2.2A).

Dotychczas była mowa o impulsie próbkującym, którego częstota były mniejsze od częstotliwości impulsu ramanowskiego ($\omega_s < \omega_p$). Współczesne źródła impulsów białego światła potrafią jednak bez trudu objąć częstota leżące powyżej częstotliwości impulsu ramanowskiego. W tym rejonie także powstaje wyraźny sygnał Ramana, objawiający się jako strata w natężeniu światła próbkującego w okolicy rezonansu oscylacyjnego. Jest to opisywany wcześniej odwrotny efekt Ramana (IRS). Rola impulsu próbkującego i ramanowskiego zostaje zamieniona - to impuls próbkujący wzmacnia impuls ramanowski kosztem

swojej energii. Objawia się to w postaci „dziur” w widmie impulsu próbującego na częstościach rezonansowych. Należy podkreślić, że rejestrowany sygnał nie ma nic wspólnego z antystokesowskim spontanicznym rozpraszaniem Ramana, które wymaga niezerowej populacji cząsteczek we wzbudzonym stanie oscylacyjnym.

W pierwszym przybliżeniu widma Ramana rejestrowane po obu stronach impulsu ramanowskiego są antysymetryczne względem siebie (np. rys. 4.1.3 na stronie 101). Daje to pewną swobodę w wyborze okna spektralnego, w którym ma być rejestrowane widmo Ramana. W dalszej części pracy obszar, leżący po lewej stronie od impulsu ramanowskiego na skali wyrażonej w długościach fal, będzie nazywany **pasmem antystokesowskim**, a po prawej stronie – **pasmem stokesowskim**. Wiele widm Ramana pokazanych w tej pracy zostało zmierzonych także w paśmie antystokesowskim.

Korzystając z identycznego schematu doświadczalnego co opisany wyżej, grupa badawcza z Indii uznała rejestrowanie widm Ramana w paśmie antystokesowskiej za nową spektroskopię. Nadała jej nazwę ultraszybką spektroskopii strat Ramana (z ang. URLS – Ultrafast Raman Loss Spectroscopy) [60]. Jak twierdzą autorzy, amplituda sygnału po stronie antystokesowskiej jest 1.5-2 razy większa niż po stronie stokesowskiej [61]. Tymczasem dwa niezależne opisy teoretyczne: półklasyczny [62] oraz całkowicie kwantowy [63] zgodnie przewidują, że w ramach procesu trzeciego rzędu w spektroskopii FSR powinna istnieć całkowita antysymetria sygnałów w obu pasmach, tj. sygnały powinny mieć tę samą amplitudę (w sytuacji odstrojenia od rezonansu elektronowego). Obserwowaną asymetrię sygnałów hinduscy badacze tłumaczą procesami nieliniowymi wyższego rzędu. Również w tej pracy zaobserwowano nieco silniejszy sygnał w paśmie antystokesowskim. Jednak wg autora pracy może być to spowodowane: po pierwsze dopuszczonym przez teorię złamaniem symetrii w miarę zbliżania się do pasma absorpcji cząsteczki (np. rys. 3 z pracy teoretycznej [64] lub rys. 4.7.2 na stronie 146). Po drugie, względami doświadczalnymi spowodowanymi niejednorodnością przestrzenną impulsów próbujących (będzie o tym mowa szerzej w rozdziale 3.3.2). W dalszej części pracy sygnał rejestrowany w paśmie antystokesowskim będzie zaliczany do spektroskopii FSR.

Charakterystyczne cechy femtosekundowej spektroskopii wymuszonego rozpraszania Ramana można podsumować następująco:

- ✓ technika opiera się na wykorzystaniu dwóch impulsów: wąskopasmowego ($5-10\text{ cm}^{-1}$) impulsu ramanowskiego oraz szerokopasmowego impulsu próbującego,
- ✓ wymaga pomiaru dwóch widm: impulsu próbującego zawierającego sygnał Ramana oraz widma referencyjnego impulsu próbującego,
- ✓ sygnał jest proporcjonalny do $\text{Im}\chi^{(3)}$ i dzięki temu łatwy w interpretacji; linie są dodatnio określone po stronie stokesowskiej oraz ujemnie określone po stronie antystokesowskiej (rozpraszanie nierezonansowe),
- ✓ odbicie lustrzane sygnałów w paśmie stokesowskim i antystokesowskim daje możliwość pomiaru zarówno po stronie krótko- jak i długofalowej widma w zależności od cech badanej cząsteczki (rozpraszanie nierezonansowe),
- ✓ istotny wpływ na szerokość rejestrowanej linii ma względne opóźnienie pomiędzy impulsami, choć – co warto podkreślić – centralna pozycja linii jest zachowana,

- ✓ najsilniejszy sygnał wzmocnienia Ramana obserwuje się, gdy impuls próbkujący nieco wyprzedza impuls ramanowski w czasie; pomaga to także w zawężeniu linii,
- ✓ sygnał Ramana emitowany jest w dobrze skolimowanej wiązce impulsów próbkujących, co pozwala łatwo odciąć się od innych pasożytniczych sygnałów takich jak fluorescencja próbki.

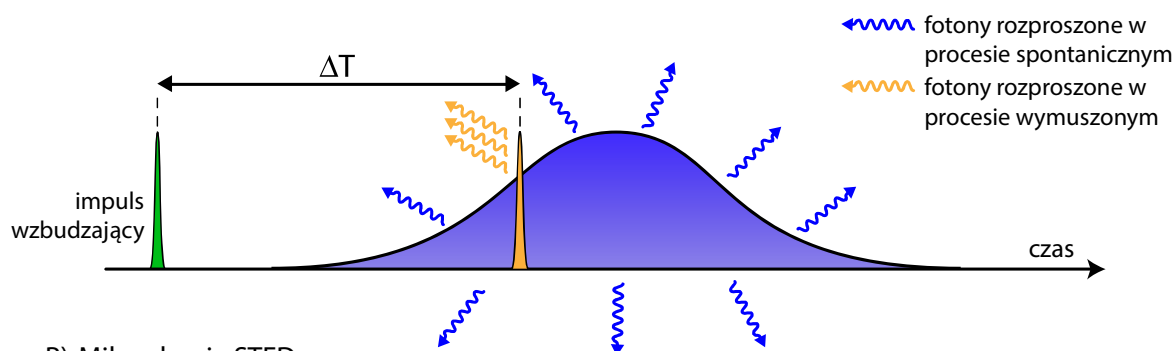
2.2.2 Technika czasowo-rozdzielcza

Prawdziwa siła spektroskopii FSR ujawnia się, gdy do przedstawionego wyżej schematu dwóch impulsów dołączy trzeci impuls. Jego rolą będzie wprowadzenie w układzie chemicznym pewnej formy zaburzenia. W tej pracy jest nią wzbudzenie do wyższego stanu elektronowego. Wprowadzając kontrolowane opóźnienie pomiędzy tym impulsem a parą impulsów opisanych wcześniej, możemy rejestrować stan przejściowy cząsteczki, a także śledzić ewolucję układu w bardzo krótkiej skali czasowej. W tym drugim przypadku ważna jest jak najlepsza rozdzielczość czasowa metody, która może być osiągnięta poprzez zastosowanie ultrakrótkich impulsów światła.

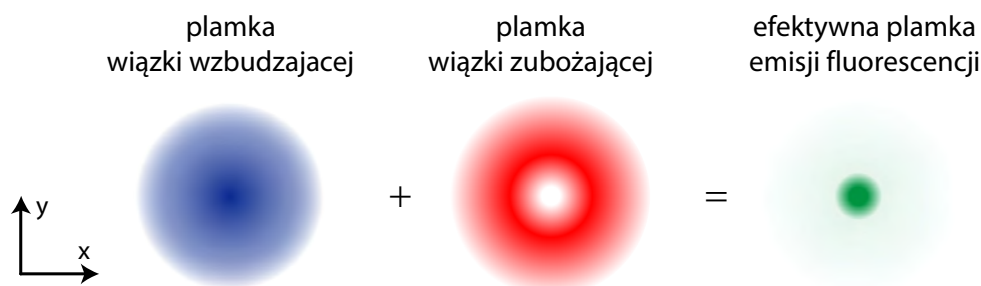
Pierwsze czasowo-rozdzielcze badania Ramana z wykorzystaniem impulsów pikosekundowych sięgają początków lat 80-tych [65][66]. Szybko zrozumiano, że wykorzystanie spontanicznego rozpraszania Ramana w badaniach stanów przejściowych cząsteczek niesie ze sobą pewne ograniczenia. Wiążą się one z limitem fourierowskim w odniesieniu do impulsu ramanowskiego, od którego zależy szerokość linii Ramana, a więc rozdzielczość spektralna rejestrowanych widm. Wąskie widmo impulsu ramanowskiego skutkuje jego długim czasem trwania, rzędu kilku pikosekund. W spontanicznym rozpraszaniu Ramana oznacza to, że moment rozpoczęcia emisji fotonów rozproszonych jest słabo określony w czasie, bo rozciągnięty na czas trwania impulsu ramanowskiego (rys. 2.2.3A). Zatem rozdzielczość czasowa w takim przypadku będzie zdominowana czasem trwania impulsu ramanowskiego (impuls wzbudzający może być dowolnie krótki). Skracając czas trwania impulsu ramanowskiego w celu polepszenia zdolności czasowej, poświęcamy rozdzielczość spektralną widm Ramana. Wydawałoby się, że jest to fundamentalne ograniczenie, którego nie można obejść [67].

Okazuje się, że w czasowo-rozdzielczej femtosekundowej spektroskopii wymuszonego rozpraszania Ramana ten limit nie istnieje (rys. 2.2.3A). Ograniczenie fourierowskie, tym razem w odniesieniu do impulsu próbkującego, jest sprzyjające. Szerokie pasmo pozwala na bardzo krótki czas trwania impulsu próbkującego. Z chwilą nadejścia impulsu próbkującego (w obecności impulsu ramanowskiego) cząsteczki zostają pobudzone do spójnego drgania na częstościach różnicowych. Gdy pole impulsu próbkującego zaniknie, koherencja drgań także zaczyna zanikać zgodnie ze swoim własnym charakterystycznym czasem dekoherencji. Dopóki cząsteczki znajdują się w polu impulsu ramanowskiego a koherencja nie zanikła całkowicie, sygnał jest emitowany w kanale wiązki próbkującej. Sygnał Ramana dociera do detektora nawet wtedy, gdy impuls próbkujący już przeszedł przez próbkę.

A) Czasowo-rozdzielcza femtosekundowa spektroskopia wymuszonego rozpraszania Ramana



B) Mikroskopia STED



Rysunek 2.2.3 Porównanie wysokiej rozdzielczości czasowej w femtosekundowej spektroskopii wymuszonego rozpraszania Ramana (A) z wysoką, łamiącą limit dyfrakcyjny rozdzielczością przestrzenną mikroskopii fluorescencyjnej STED (B).

Moment inicjacji koherencji oscylacyjnej jest wyznaczony przez czas trwania impulsu próbkującego oraz może być precyzyjnie kontrolowany poprzez opóźnienie ΔT względem impulsu wzbudzającego. Zatem instrumentalna zdolność czasowa tej techniki wyznaczona jest przez konwolucję obwiedni czasowych tych impulsów. W tle tego procesu znajduje się pole impulsu ramanowskiego, którego zadaniem jest „próbkowanie” zanikającej koherencji i podtrzymanie emisji sygnału w kierunku detektora odpowiednio długo, aby rejestrowane linie były wąskie. Dlatego jedynie impuls ramanowski spośród wszystkich trzech impulsów wpływa na szerokość rejestrowanych linii.

W czasowo-rozdzielczej spektroskopii FSR nie trzeba już wybierać pomiędzy dobrą rozdzielczością czasową a spektralną. Nowe limity są wyznaczone przez konstrukcję układu doświadczalnego, dając duże pole możliwości eksperymentatorowi.

Należy jednak podkreślić, że okno czasowe, w którym próbkujemy stan przejściowy z wysoką rozdzielczością spektralną, rozciąga się poza czas trwania impulsu próbkującego. Oznacza to, że rejestrowany sygnał jest czuły na wszelkie zmiany zachodzące w cząsteczce długo po zaniku impulsu próbkującego. Gdy zmiany te są bardzo szybkie, może to wpływać na profil rejestrowanych linii. Do tej pory zaobserwowano jeden taki przypadek, w którym

dynamika zmiany częstości drgania była na tyle duża, że rejestrowane linie tuż po wzburzeniu miały charakter dyspersyjny [5]. Proste modele matematyczne pozwalają odzyskać z takich profili charakterystyczne czasy opisujące ultraszybkie zmiany konformacyjne w cząsteczce [68].

Polepszenie zdolności czasowej bez poświęcania zdolności spektralnej w spektroskopii FSR można porównać do super-rozdzielczej metody obrazowania STED (z ang. Stimulated Emission Depletion), w której udało się pokonać limit dyfrakcyjny (rys. 2.2.3B) [69]. W tradycyjnej mikroskopii fluorescencyjnej dalekiego pola pobudzone do świecenia cząsteczki fluoroforu emitują światło fluorescencji z obszaru naświetlonego przez zogniskowaną wiązkę wzbudzającą. Ponieważ najmniejszy rozmiar plamki, jaki można wytworzyć w ognisku jest ograniczony przez limit dyfrakcyjny, nie udaje się obrazować struktur mniejszych niż ten limit. W mikroskopii STED dodatkowa wiązka zubożająca, o rozkładzie przestrzennym w ognisku w postaci pierścienia, ma za zadanie wygasić emisję fluorescencji z zewnętrznych obszarów plamki pierwotnie pobudzonej do świecenia przez wiązkę wzbudzającą. Dzięki temu efektywny rozmiar plamki pochodzący od cząsteczek fluoryzujących może być kilkukrotnie mniejszy niż w tradycyjnej mikroskopii. Analogiczny obraz można uzyskać w domenie czasu w spektroskopii FSR. Bez wiązki wymuszającej (impulsu próbkującego) moment rozpoczęcia emisji fotonów rozproszonych ramanowsko jest słabo określony w czasie (rys. 2.2.3A). Stosując impuls próbkujący, koncentrujemy uwagę tylko na fotonach rozproszonych w sposób wymuszony, zawężając moment rozpoczęcia emisji fotonów do bardzo krótkiej chwili wyznaczonej przez czas trwania impulsu próbkującego. Efekt ten jest mało istotny w badaniach stanów stacjonarnych, lecz ma niezwykle duże znaczenie w badaniach stanów przejściowych w skali femtosekundowej.

Stefan Hell za prace nad mikroskopią STED został uhonorowany w 2014 roku Nagrodą Nobla z dziedziny chemii, choć do sukcesu metody bez wątplenia przyczynił się rozwój metod fizyki optycznej, w tym kształtowania przestrzennego wiązki impulsów. Co ciekawe w kontekście niniejszej pracy, w mikroskopii STED ważną rolę odgrywa także laser femtosekundowy [69].

Polepszenie zdolności czasowej i spektralnej w spektroskopii FSR bierze się z rozdzielania ról pomiędzy impuls próbkujący i ramanowski – każdy z nich z osobna kontroluje rozdzielczość w domenie czasu i częstości. Nie wiąże ich zatem ograniczenie fourierowskie, które dotyczy tego samego impulsu. O ile limit dyfrakcyjny w mikroskopii fluorescencyjnej nie jest fundamentalnym prawem fizyki w tym sensie, że struktury poniżej 100 nm możemy zobaczyć innymi metodami (jak choćby skaningowym mikroskopem elektronowym), tak relacja nieoznaczoności czasu i energii [70], dotycząca obiektów kwantowych, wydaje się być fundamentalnym prawem fizyki, które nie może być łatwo złamane. Jeśli chcemy obserwować bardzo szybkie procesy, to szerokość linii Ramana (a więc nieoznaczoność poziomów energetycznych cząsteczki) będzie zdeterminowana czasem życia tego

procesu [71][72]. Przykładowo: czas trwania stanu przejściowego wynoszący 200 fs oznacza szerokość linii² przynajmniej $\sim 53 \text{ cm}^{-1}$. W tym przypadku linie Ramana w rejestrowanych widmach mogą być niedostatecznie rozdzielone, a interpretacja wyników utrudniona.

Przedstawiony wyżej schemat trzech impulsów, służących do monitorowania ewolucji układu chemicznego po wzbudzeniu, został po raz pierwszy wykorzystany przez Masayuki Yoshizawa'ę w Japonii w 1994 roku [13]. W jego pracy wszystkie trzy impulsy miały czas trwania poniżej 200 fs. Dopiero w 2000 roku w pracy tego samego autora podkreślono unikalną cechę kombinacji tych impulsów, pozwalającą niezależnie kontrolować czasową i spektralną zdolność rozdzielczą układu [73]. Impuls ramanowski, pierwotnie w domenie femtosekundowej, został intencjonalnie przeniesiony do domeny pikosekundowej.

Impetu do rozwoju tej techniki nadał wspomniany wcześniej Richard Mathies z Uniwersytetu Kalifornijskiego w Berkeley, publikując od 2003 roku serię artykułów wykorzystujących czasowo-rozdzielczą spektroskopię FSR do badania ultraszybkich procesów w układach chemicznych. Jego badania rzuciły nowe światło na zjawiska, zachodzące w ultrakrótkiej skali czasowej, takie jak: fotoizomeryzacja w rodopsynie (*Science* **310**, 1006 [5]), przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym w białku zielonej fluorescencji (*Nature* **462**, 200 [74]), ultraszybka konwersja wewnętrzna w β -karotenie [71] czy transfer elektronu w kompleksie kumaryna 343 - nanocząstki tlenku tytanu (*JACS* **131**, 15630 [75]). W tym samym czasie inne ośrodki badawcze także zaczęły stosować FSRS. Wśród pozostałych ośrodków aktywnie wykorzystujących spektroskopię FSR należy wymienić: Uniwersytet w Rochester (grupa Davida McCamanta), Uniwersytet Stanowy w Oregonie (grupa Chong Fang'a), Uniwersytet Humboldta w Berlinie (grupa Nikolausa Ernstinga). Teorię FSRS rozwija grupa Soo Ying Lee (Politechnika w Nanyang w Singapurze), a ostatnio także grupa Shaula Mukamela (Uniwersytet Kalifornijski w Irvine).

2.2.3 Inne możliwe konfiguracje pomiarowe

Głównym celem pracy jest wykonanie układu doświadczalnego realizującego czasowo-rozdzielczą femtosekundową spektroskopię wymuszonego rozpraszania Ramana. Wymaga to wykorzystania ultrakrótkiego impulsu wzbudzającego, pikosekundowego impulsu ramanowskiego oraz szerokopasmowego impulsu próbkującego (rys. 2.2.3A). Na bazie tej konfiguracji można zrealizować wiele innych schematów pomiarowych. Zostaną one pokrótce omówione.

Stacjonarne widma Ramana

Najprostszą modyfikacją układu doświadczalnego jest zablokowanie wiązki impulsów wzbudzających i rejestrowanie stacjonarnych widm Ramana (rozdział 2.2.1). Widma stacjonarne są istotnym elementem analizy danych także w pomiarach czasowo-rozdzielczych, co zostanie omówione w rozdziale 4. W porównaniu z klasyczną spektroskopią Ramana światło fluorescencji emitowane przez próbkę nie ma żadnego wpływu na widma

⁽²⁾ Szerokość połówkowa linii $\Delta\nu$ obliczona ze wzoru $\Delta\nu = 1/\pi\tau$, gdzie τ to charakterystyczny czas zaniku wykładniczego $e^{-t/\tau}$

FSR. Może być to bardzo pomocne na przykład w wyznaczaniu absolutnych przekrojów czynnych na rezonansowe rozpraszanie Ramana próbek fluorescencyjnych [76].

Absorpcja przejściowa

Blokując wiązkę impulsów ramanowskich redukujemy układ do jednego z najczęściej stosowanych schematów pomiarowych spektroskopii femtosekundowej – absorpcji przejściowej (z ang. *transient absorption*) [77]. W tej pracy wykonywano pomiary absorpcji przejściowej, aby poznać cechy widm absorpcji w stanie przejściowym oraz charakterystyczne czasy procesów występujących w badanej cząsteczce. Pozwala to lepiej zaplanować czasowo-rozdzielczy eksperyment ramanowski. Ponadto, monitorując ewolucję stanu polaryzacji impulsu próbującego (pomiar anizotropii przejściowej) można uzyskać dodatkowe informacje o dynamice reorientacji cząsteczek czy kierunkach momentów przejść dipolowych.

Indukowany ramanowsko efekt Kerra

Istnieje alternatywny sposób zbierania widm Ramana wykorzystujący stacjonarny schemat FSRS. By skorzystać z tej metody, w tor wiązki impulsów próbujących należy wstawić dwa skrzyżowane polaryzatory, a pomiędzy nimi badaną próbkę. Silny impuls ramanowski w momencie przejścia przez próbkę będzie indukował chwilową dwójtomność (efekt Kerra), ale tylko na częstościach ramanowskich [78]. Stan polaryzacji składowych spektralnych impulsu próbującego, które spełniają warunek rezonansu oscylacyjnego, ulegnie zmianie. Dzięki temu przenikają one przez drugi polaryzator i trafią do detektora, tworząc widmo Ramana. Gdy wiązka impulsów ramanowskich ma dodatkowo kołową polaryzację, uzyskane widmo Ramana będzie wolne od podkładu stałego [79]. W kontekście spektroskopii FSR opisana wyżej technika pomiarowa została nazwana femtosekundową spektroskopią indukowanego ramanowsko efektu Kerra (z ang. FRIKES – Femtosecond Raman Induced Kerr Effect Spectroscopy) [80]. Nie cieszy się on zbyt dużą popularnością, głównie z powodu kwadratowej zależności sygnału od $\chi^{(3)}$, przez co sygnał jest słabszy niż w spektroskopii FSR. Technika FRIKES była głównie stosowana w wersji stacjonarnej. Dopiero niedawno, bo w 2014 roku, zademonstrowano po raz pierwszy czasowo-rozdzielczą wersję FRIKES [81].

Technika impulsowa

Informacje o drganiach w cząsteczkach można uzyskać także w domenie czasu stosując tzw. wzbudzenie impulsowe. W tej metodzie rolę impulsu ramanowskiego przejmuje ultrakrótki impuls światła, którego czas trwania jest mniejszy niż okres oscylacji drgań cząsteczki (przykładowo dla modu 1000 cm^{-1} okres oscylacji wynosi 33 fs). W wyniku oddziaływania ultrakrótkiego impulsu światła dochodzi do wytworzenia koherencji oscylacyjnej w stanie podstawowym (i wzbudzonym – w zależności od częstości pola wzbudzającego i układu). Spójne drgania cząsteczek powodują, że makroskopowe własności optyczne ośrodka ulegają niewielkiej modulacji. Rejestrując zmiany absorpcji w funkcji czasu po wzbudzeniu, w tle głównego sygnału (zwykle jest nim zanik populacji cząsteczek wzbudzo-

nych) obserwuje się małe oscylacje, których amplituda maleje w przeciągu kilku pikosekund. Wykonując transformatę Fouriera tych oscylacji, odyskujemy charakterystyczne częstotliwości odpowiadające drganiom cząsteczki.

Opisana wyżej metoda znana jest w literaturze jako impulsowe wymuszone rozpraszanie Ramana (z ang. ISRS – Impulsive Stimulated Raman Scattering) [82]. W wymuszonym procesie, jak wiadomo, potrzebne są dwie częstotliwości, których różnica spełnia warunek rezonansu oscylacyjnego cząsteczki. Ponieważ impuls w metodzie wzbudzenia impulsowego jest bardzo krótki, a więc szeroki spektralnie, dwie częstotliwości spełniające warunek rezonansu oscylacyjnego odnajdują się w obrębie tego samego impulsu.

Układ doświadczalny potrzebny do przeprowadzenia wyżej opisanego eksperymentu niczym nie różni się od układu do pomiaru absorpcji przejściowej, przy czym nacisk położony jest na trzy cechy: 1) ultrakrótkie wzbudzenie, 2) wysoka rozdzielczość czasowa, oraz 3) wysoka stabilność światła próbkującego. Pewnym postępowaniem w tej technice jest zastosowanie impulsu białego światła o ultraszerokim widmie do próbkowania cząsteczek po wzbudzeniu zamiast impulsu jednokolorowego o ograniczonym widmie stosowanego do tej pory. Pozwala to na obserwacje oscylacji na wielu długościach fal jednocześnie, co może potencjalnie dostarczyć nowych informacji o układzie. W rozdziale 4.5 zademonstrowano wykorzystanie tej techniki w badaniach porficenu.

Technika dwuwymiarowa

Kilka prac zostało poświęconych na zbadanie możliwości obserwacji anharmoniczności drgań w spektroskopii FSR. Jednoczesne przejścia kombinacyjne czy nadtony w spektroskopii oscylacyjnej są rzadko obserwowane i żeby uchylić nieco rąbka tajemnicy na temat kształtu powierzchni energii potencjalnej cząsteczki, przeprowadza się wielowymiarowe eksperymenty badające korelacje pomiędzy różnymi drganiami. Najbardziej rozpowszechnionym narzędziem do tego celu jest dwuwymiarowa spektroskopia w podczerwieni [83]. Przeniesienie tej techniki do domeny widzialnej zostało zademonstrowane w oparciu o czasowo-rozdzielczy schemat FSRS [84]. Aby zaobserwować sprzężenie pomiędzy modami, impuls wzbudzający musi być bardzo krótki, aby pobudzić spólnie do drgania mody o niskiej częstotliwości ω_{low} , które w następstwie będą modulowały inne częstotliwości. W czasowo-rozdzielczych widmach FSR obserwuje się słabe pasma na częstotliwościach $\omega_{hi} \pm \omega_{low}$ zlokalizowane wokół drgań o wysokiej częstotliwości ω_{hi} . Początkowo te wyniki interpretowane jako rzeczywiste sprzężenie pomiędzy modami, jednak wnikliwe prace teoretyczne i doświadczalne Davida McCamanta doprowadziły do konkluzji, że obserwowany sygnał nie jest efektem sprzężenia pomiędzy modami a efektem kaskady sygnałów, w której zwykły proces trzeciego rzędu zachodzący w jednej cząsteczce emituje foton do sąsiedniej cząsteczki, w której z kolei zachodzi inny, równie wysoce prawdopodobny proces trzeciego rzędu. Z analizy teoretycznej wynika, że sygnał kaskady dominuje o kilka rzędów wielkości nad poszukiwanym sygnałem $\chi^{(5)}$. Spektroskopia 2D-FSRS wykonywana w ten sposób stanęła pod znakiem zapytania, choć wciąż pojawiają się nowe prace na ten temat [85][86].

Następca spektroskopii FSR?

Jak każda spektroskopia, tak FSRS nie jest pozbawiona wad. Choć zostanie to omówione szerzej dopiero w rozdziale 4, to w tym miejscu należy wspomnieć o problemie, jakim jest ustalenie linii bazowej w przejściowych widmach Ramana. Jest to najtrudniejszy element analizy danych – przeprowadzony źle, może prowadzić do fałszywych wniosków.

W pracy Philippa Kukury udało się ominąć trudności związane z linią bazową, stosując metody impulsowe oraz wykonując odpowiednie operacje algebraiczne (takie jak odejmowanie wkładu rozpuszczalnika i stanu podstawowego) bezpośrednio na sygnałach w domenie czasu [87]. Wykorzystane podejście doświadczalne nawiązuje do wcześniejszych prac japońskiego badacza Tahei Tahara'y [88], który razem ze swoją grupą niezależnie rozwija czasowo-rozdzielczą spektroskopię impulsową. Stosowana przez nich metoda opiera się na opisanym wyżej impulsowym wymuszonym rozpraszaniu Ramana (odpowiednik pary impulsu ramanowskiego i próbkującego w FSRS). Samo wzbudzenie impulsowe, nawet rezonansowe, rzadko ujawnia pożądany sygnał w stanie wzbudzonym [87]. Dlatego autorzy dodali trzeci impuls, którego zadaniem jest wytworzenie populacji cząsteczek wzbudzonych. Według najnowszego protokołu doświadczalnego, wytworzenie populacji cząsteczek wzbudzonych powinno się odbyć niespójnie, tj. z wykorzystaniem długiego impulsu o czasie trwania rzędu 200 fs, po to, aby nie zdominować sygnału koherencjami pochodzącymi ze stanu podstawowego.

Czasowo-rozdzielcza spektroskopia impulsowa w wykonaniu P. Kukury i T. Tahary, podobnie jak FSRS, jest metodą trójimpulsową ale nieco bardziej wymagającą od strony technicznej (ultrakrótki impuls < 10 fs, dwie linie opóźniające, itp.). Jednak jej duże zalety, takie jak bezpośrednia obserwacja drgań cząsteczki w stanie wzbudzonym, czy brak problemów z linią bazową, powodują, że w niedalekiej przyszłości może okazać się poważną alternatywą dla femtosekundowej spektroskopii wymuszonego rozpraszania Ramana.

2.3 Podstawy teoretyczne FSRS

Kompletny opis teoretyczny spektroskopii FSR w ramach rachunku perturbacyjnego macierzy gęstości został podany przez Soo Y. Lee i jego współpracowników [62]. Jego teoria doskonale odtwarza wiele wyników doświadczalnych [64][89][90]. W tym rozdziale zostaną przytoczone najważniejsze aspekty opisu teoretycznego, które rzucają nieco więcej światła na procesy zachodzące w samej cząsteczce podczas tworzenia sygnału FSR i pomagają w zrozumieniu pochodzenia nieregularnych kształtów linii.

Podejście teoretyczne Soo Y. Lee sprowadza się do obliczenia macierzy gęstości $\rho(t)$ cząsteczki, która poddana jest oddziaływaniu z zewnętrznymi polami. W tym celu rozwiązuje się równanie von Neumanna:

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho(t)] - \frac{i}{\hbar}[H_{int}, \rho(t)] - \Gamma\rho(t) \quad (2.3.1)$$

w którym H oznacza hamiltonian swobodnej cząsteczki (z elementami diagonalnymi h_1 oraz h_2 opisującymi swobodną cząsteczkę w stanie elektronowym S_1 i S_2), a H_{int} – hamiltonian oddziaływania cząsteczki z zewnętrznym polem, Γ – macierz opisująca czasy dekoherencji oscylacyjnej oraz dezaktywacji stanów wzbudzonych z elementami macierzy

$\gamma_{ab} = (\gamma_a + \gamma_b)/2$, gdzie γ_a oznacza czas życia stanu a . Hamiltonian oddziaływania przyjmuje się w postaci iloczynu elektrycznego momentu dipolowego μ z zewnętrznym polem elektrycznym $H_{int} = -\mu E(t)$, natomiast zewnątrz pole to suma pola elektrycznego impulsu ramanowskiego E_p oraz impulsu próbkującego E_{pr} : $E(t) = E_p(t) + E_{pr}(t)$, przy czym $E_p(0)$ i $E_{pr}(0)$ wyznaczają maksima obwiedni impulsów. Równanie 2.3.1 rozwiązuje się w sposób perturbacyjny po przedstawieniu macierzy gęstości w formie szeregu potęgowego: $\rho(t) = \rho^{(0)}(t) + \rho^{(1)}(t) + \rho^{(2)}(t) + \rho^{(3)}(t) + \dots$, w którym n -ty człon opisuje układ po n -krotnym oddziaływaniu z zewnętrznym polem. Ostatecznie interesuje nas polaryzacja trzeciego rzędu (por. równanie 2.1.8), której wartość oczekiwana jest śladem iloczynu macierzy gęstości z momentem dipolowym przejścia:

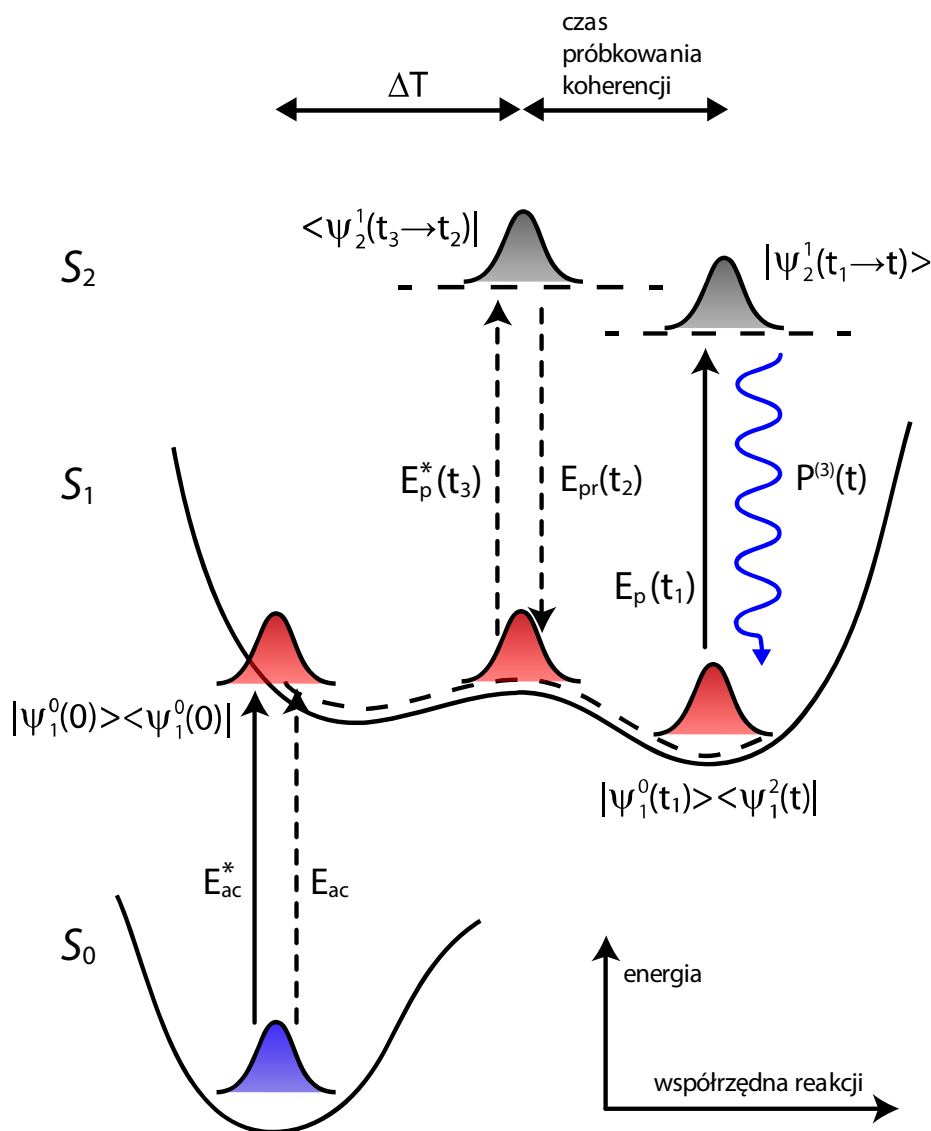
$$P^{(3)}(t) = Tr[\mu\rho^{(3)}(t)] \quad (2.3.2)$$

Jako efekt rozwiązania równania 2.3.1 otrzymuje się osiem wyrażeń – każde odpowiadające innej ścieżce ewolucji układu. Przytoczymy tu pełne wyrażenie tylko jednej ścieżki, oznaczanej w literaturze jako ścieżka RRS(I), która odpowiada za powstawanie wąskich linii po stronie stokesowskiej widma FSR. Ma ono następującą postać [62]:

$$\begin{aligned} P_{RRS(I)}^{(3)}(t) = & \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 E_p(t_1 - \Delta T) E_{pr}(t_2 - \Delta T) \\ & \times E_p^*(t_3 - \Delta T) \langle \psi_1^0(0) | e^{\frac{(ih_1 - \gamma_1)}{\hbar} t_3} \mu^* e^{\frac{(ih_2 - \gamma_2)}{\hbar} (t_2 - t_3)} \mu \\ & \times e^{\frac{(ih_1 - \gamma_1)}{\hbar} (t - t_2)} \times \mu^* e^{\frac{(-ih_2 - \gamma_2)}{\hbar} (t - t_1)} \mu e^{\frac{(-ih_1 - \gamma_1)}{\hbar} t_1} | \psi_1^0(0) \rangle \\ & + c. c. \end{aligned} \quad (2.3.3)$$

Aby zinterpretować to skomplikowane wyrażenie, warto posłużyć się obrazem ewolucji **paczki falowej**, będącej superpozycją wielu stanów oscylacyjnych w danym stanie elektronowym (rys. 2.3.1) [91]. W oznaczeniu paczki falowej $|\psi_e^n(t)\rangle$ indeks e będzie numerował stan elektronowy, a n rząd oddziaływania z zewnętrznym polem. Dodatkowo przyjmiemy, że w chwili $t = 0$ w wyniku absorpcji ultrakrótkiego impulsu wzbudzającego E_{ac} ze stanu podstawowego powstała paczka falowa $|\psi_1^0(0)\rangle\langle\psi_1^0(0)|$ na powierzchni stanu S_1 . Czas liczony jest od momentu wzbudzenia ($t = 0$), a ewolucję układu śledzimy przyglądając się porządkowi zmiennych całkowania $t_3 \rightarrow t_2 \rightarrow t_1 \rightarrow t$ oraz wyrażeniom pod całką zawierającym te zmienne. Należy pamiętać, że ewolucja paczki falowej w języku macierzy gęstości przebiega osobno dla wektora ket $|\psi_1^0(0)\rangle$ oraz osobno dla wektora dualnego bra $\langle\psi_1^0(0)|$.

Od chwili $t = 0$ do czasu t_3 paczka falowa swobodnie ewoluuje w stanie wzbudzonym S_1 zgodnie z hamiltonianem h_1 . W chwili t_3 impuls ramanowski oddziałuje z częścią bra $\langle\psi_1^0(t_3)|$ paczki falowej i przenosi ją do stanu elektronowego S_2 , gdzie następnie ewoluuje zgodnie z hamiltonianem h_2 do chwili wyznaczonej zmienną t_2 jako $\langle\psi_2^1(t_3 \rightarrow t_2)|$.



Rysunek 2.3.1 Ewolucja paczki falowej w potencjale stanu wzbudzonego S_1 oraz etapy oddziaływania z polem zewnętrznym na przykładzie ścieżki RRS(I) w czasowo-rozdzielczej femtosekundowej spektroskopii wymuszonego rozpraszania Ramana (opis w tekście). Zadaptowano z pracy [91].

Czas t_2 pokrywa się z nadejściem impulsu próbkującego, a na bezwzględnej osi czasu z czasem ΔT , który wyznacza kontrolowane w eksperymencie opóźnienie pomiędzy impulsem wzbudzającym a próbkującym. Oddziaływanie z impulsem próbkującym przenosi pakiet $|\psi_2^1(t_2)\rangle$ z powrotem na powierzchnię stanu S_1 , gdzie kontynuuje ewolucję do chwili t jako $|\psi_1^0(t_2 \rightarrow t)\rangle$. W międzyczasie część ket $|\psi_1^0(0)\rangle$ paczki falowej, która swobodnie ewoluowała na powierzchni stanu S_1 dopiero w chwili t_1 oddziałuje z impulsem ramanowskim i przenosi ją do stanu S_2 , gdzie rozwija się przez okres $t_1 \rightarrow t$ zgodnie z hamiltonianem h_2 . Po wycałkowaniu wszystkich zmiennych pozostaje tzw. operacja zamknięcia (z ang. *closure*) – na rys. 2.3.1 oznaczona jako falista strzałka – która jest interpretowana jako ostateczna emisja sygnału w chwili t . Formalnie odpowiada ona obliczeniu wartości oczekiwanej momentu dipolowego przejścia po ewolucji paczki falowej: $P^{(3)}(t) =$

$\langle \psi_1^2(t) | \mu | \psi_2^1(t) \rangle$. Jednocześnie, w trakcie ewolucji pakietu falowego jego populacja zanika (np. z powodu emisji fluorescencji czy przejść bezpromienistych) zgodnie ze swoim czasami własnymi γ_1^{-1} i γ_2^{-1} , odpowiednio dla stanu S_1 i S_2 .

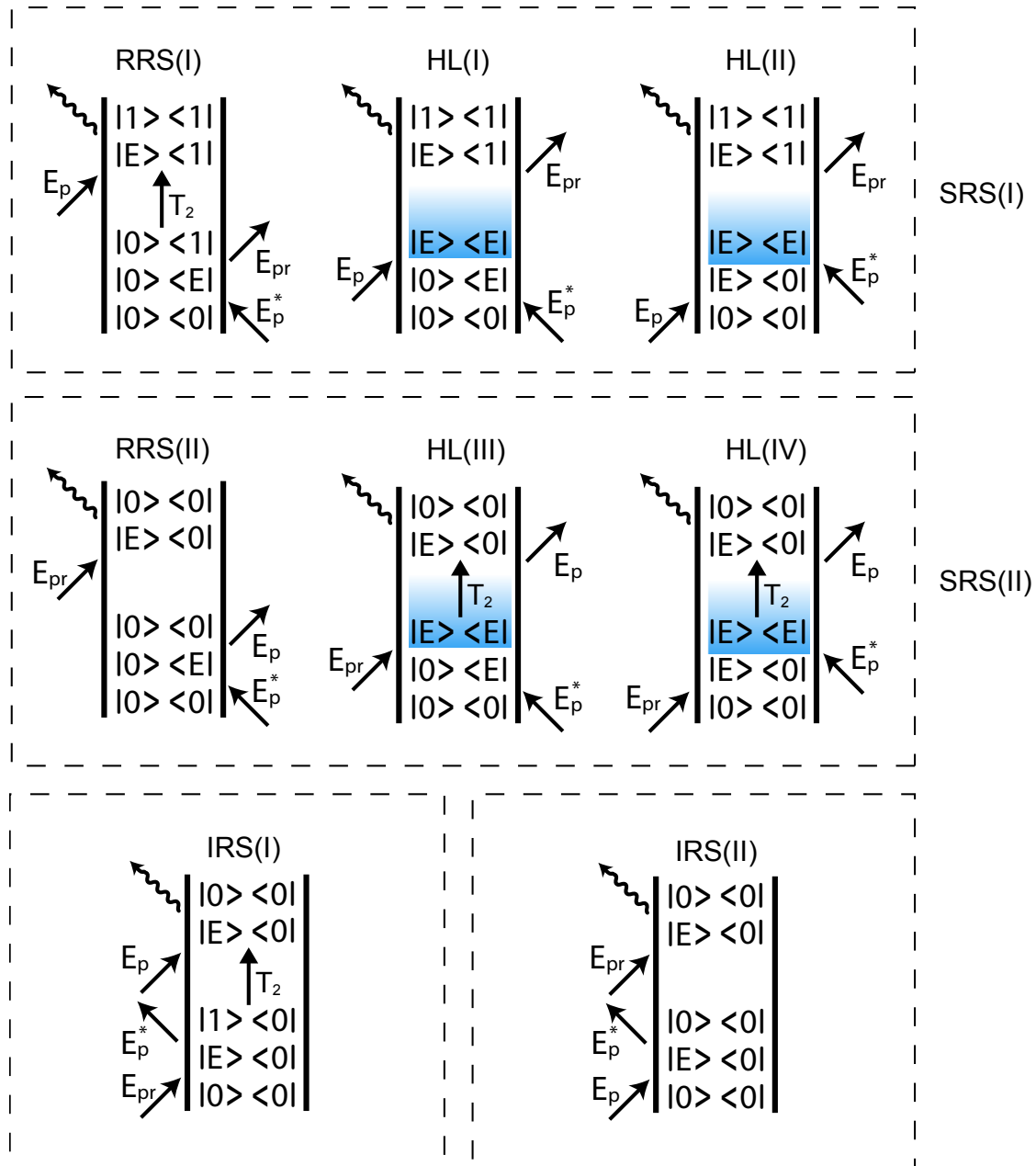
Zamiast pisać skomplikowane całki, w których łatwo o błędy, często wykorzystuje się dwustronne diagramy Feynmana do graficznej reprezentacji ewolucji wektorów falowych bra i ket [92] (rys. 2.3.2). Składają się one z dwóch pionowych linii symbolizujących oś czasu (czas biegnie od dołu od góry) oraz strzałek reprezentujących oddziaływanie z wektorem bra (prawa linia) oraz ket (lewa linia). Oddziaływanie po lewej stronie diagramu (z wektorem ket) pola niesprzężonego symbolizuje absorpcję, a pola sprzężonego – emisję. Na odwrót jest z oddziaływaniami po prawej stronie diagramu.

W spektroskopii FSR mamy generator $E_p^* E_{pr} E_p$, czyli trzy oddziaływania z polem E_p^* , E_{pr} oraz E_p . Spośród 48 możliwych diagramów w spektroskopii trzeciego rzędu tylko 8 jest istotnych w FSRS przy założeniu, że proces nie może zacząć się od emisji, ani że po absorpcji do stanu wyższego nie nastąpi absorpcja do jeszcze wyżej leżącego stanu. Na rys. 2.3.2 pokazano osiem możliwych ścieżek ewolucji układu w spektroskopii FSR, w tym opisaną wcześniej ścieżkę RRS(I). Wewnątrz linii czasu przedstawiono przykładową zmianę stanów energetycznych w układzie w wyniku kolejnych oddziaływań z polami.

Interpretacja ścieżki RRS(I) (z ang. *Resonance Raman Scattering*) jest następująca: w wyniku oddziaływania pól E_p^* oraz E_{pr} wektor bra zmienia swój stan oscylacyjny z $\langle 0 |$ na $\langle 1 |$. Stan macierzy gęstości wynosi teraz $|0\rangle\langle 1|$, co w ogólności (w teorii macierzy gęstości) oznacza wytworzenie kwantowej koherencji pomiędzy stanami $|1\rangle$ a $|0\rangle$. W interpretacji klasycznej odpowiada to pobudzeniu do drgań układu na częstości różnicowej wynikającej z różnicy energetycznej pomiędzy stanami $|0\rangle$ oraz $|1\rangle$. Koherencja $|0\rangle\langle 1|$ zanika zgodnie ze swoim charakterystycznym czasem T_2 . Po kolejnym oddziaływaniu z polem E_p po stronie ket następuje emisja sygnału na częstości pola próbkującego.

W ścieżkach HL(I) oraz HL(II) (HL – z ang. *Hot Luminescence*) pola E_p^* oraz E_p oddziałują jako pierwsze po obu stronach macierzy gęstości, co prowadzi do wytworzenia przejściowej populacji w stanie wzbudzonym $|E\rangle\langle E|$. Emisja sygnału jest niczym innym jak fluorescencją z nierelaksowanego stanu elektronowego – skąd nazwa „gorąca luminescencja” w odróżnieniu od typowej fluorescencji, która rozciąga się na cały okres relaksacji w stanie wzbudzonym [93]. Ponieważ te ścieżki wymagają wytworzenia populacji, odgrywają one rolę tylko przy wzbudzeniu rezonansowym.

Ścieżki RRS(I), HL(I) oraz HL(II) różnią się jedynie kolejnością oddziaływań z polami. Zwykle grupuje się je w jeden proces o nazwie SRS(I). Oddziaływanie z polem próbkującym zawsze powoduje przejście układu ze stanu wyżej leżącego do niżej leżącego. Dlatego w tych diagramach możliwe jest zastąpienie pola próbkującego kwantowym polem próżni, a opis procesu SRS(I) będzie pokrywał z opisem spontanicznego rezonansowego rozpraszania Ramana [94][62].



Rysunek 2.3.2 Ośiem podstawowych ścieżek w spektroskopii FSR przedstawionych w postaci dwustronnych diagramów Feynmana. Wewnątrz linii czasu pokazano przykładową ewolucję macierzy gęstości ośrodka trójpoziomowego, w którym $|0\rangle$ i $|1\rangle$ oznaczają podstawowy oraz wzbudzony stan oscylacyjny, a $|E\rangle$ wysoko leżący stan wirtualny lub rzeczywisty wzbudzony stan elektronowy. T_2 to zwyczajowe oznaczenie właściwego czasu dekoherencji oscylacyjnej. Kolorem niebieskim zaznaczono wytworzenie przejściowej populacji w stanie wzbudzonym. Akronimy to ogólnie przyjęte oznaczenia ścieżek (patrz np. [62] albo [94]).

W pozostałych diagramach z rys. 2.3.2 uwzględniono możliwość „wzbudzenia” układu przez makroskopowe pole próbkujące. W szczególności ścieżka IRS(I) przypomina ścieżkę RRS(I), ponieważ tworzy przejściową koherencję $|1\rangle < 0|$. Podstawową różnicą jest to, że to pole próbkujące oddziałuje jako pierwsze, co nie może mieć miejsca w procesie

spontanicznym. W typowych warunkach sygnał IRS obserwuje się po stronie antystokesowskiej widma, co wymaga, aby fotony impulsu próbkującego miały większą energię od fotonów impulsu ramanowskiego. Ścieżki IRS(II) i RRS(II) nie tworzą żadnej koherencji, a wynikowy sygnał odzwierciedla jedynie widmo impulsu próbkującego [95]. W ścieżkach HL(III) i HL(IV) możliwe jest powstanie koherencji w stanie wzbudzonym i pod pewnymi warunkami może prowadzić do wąskich ustrukturyzowanych widm [90]. Zgrupowane razem ze ścieżką RRS(II) tworzą proces oznaczany jako SRS(II).

W sytuacji nierezonansowej dominuje sygnał SRS(I) odpowiedzialny za powstawanie wąskich dodatnio określonych linii po stronie stokesowskiej, oraz sygnał pochodzący od ścieżki IRS(I) odpowiedzialnej za powstawanie wąskich ujemnych linii po stronie antystokesowskiej. Natomiast sygnały SRS(II) oraz IRS(II) w sytuacji nierezonansowej całkowicie się znoszą [96]. Gdy zbliżamy się do rezonansu, ścieżka SRS(I) cały czas tworzy wąskie dodatnio określone linie, natomiast ujemne linie pochodzące od ścieżki IRS(I) stają się dyspersyjne, by w sytuacji dokładnego rezonansu stać się dodatnio określone [97][89]. Z kolei szerokie nieustrukturyzowane sygnały pochodzące od SRS(II) i IRS(II) nie znoszą się całkowicie i odpowiadają za pofalowaną linię bazową w końcowym sygnale FSR [64].

Przedstawiona wyżej charakterystyka sygnałów pochodzących od ośmiu diagramów z rysunku 2.3.2 stanowi jedynie punkt wyjścia do analizy rzeczywistych widm FSR mierzonych w danej cząsteczce. Wiele zależy od konkretnych stanów energetycznych, przez które przechodzi cząsteczka w wyniku oddziaływania z zewnętrznym polem oraz stanu początkowego, który zmienia się w trakcie ewolucji układu po wzbudzeniu. Przykładowo: proces FSR może się rozpocząć we wzbudzonym stanie oscylacyjnym (na rysunku 2.3.2 założyliśmy stan podstawowy $|0\rangle\langle 0|$ jako stan początkowy). Wtedy ścieżka IRS(I) spowoduje powstanie ujemnego sygnału również po stronie stokesowskiej widma [98]. Inna wędrówka pakietu falowego pomiędzy stanami S_0 , S_1 i S_2 niż pokazano to na rysunku 2.3.1 może także spowodować pojawienie się ujemnego sygnału w paśmie absorpcji cząsteczki po stronie stokesowskiej widma [99].

Nietrywialny kształt linii Ramana obserwowany w ultraszybkiej skali czasowej trudno będzie jednoznacznie zinterpretować bez pełnych obliczeń uwzględniających ruch pakietu falowego. Z drugiej strony rzadko kiedy prace doświadczalne są uzupełniane wyczerpującym modelowaniem układu chemicznego. Brak skrupulatnej analizy danych prowadzi czasami do mylnej interpretacji wyników, co jest niekiedy prostowane *post factum* jako rezultat wnikliwej analizy teoretycznej (np. [90][64][68][100]). Pełne modelowanie sygnału przejściowego wymaga uwzględnienia wszystkich możliwych ścieżek procesu, w tym obliczenia potrójnych całek (takich jak ta opisana równaniem 2.3.3). Jest to niezwykle czasochłonne i wymaga zaangażowania superkomputerów³. Dlatego w tej pracy nacisk położono bardziej na stronę doświadczalną techniki FSRS. Do tego celu potrzebny jest odpowiedni układ doświadczalny, którego opis będzie przedmiotem kolejnego rozdziału.

³ Informacja uzyskana z prywatnej rozmowy z Soo-Y. Lee.

3 Układ doświadczalny

3.1 Wprowadzenie do konstrukcji układu doświadczalnego

3.1.1 Wymagania dla impulsów w FSRS

Do przeprowadzenia czasowo-rozdzielczego eksperymentu FSRS potrzebne są trzy stabilne źródła impulsów, których kluczowe cechy zostały podsumowane w tabeli 3.1.1. Źródła muszą być zsynchronizowane, tj. pracować z tą samą częstotliwością repetycji i posiadać fluktuacje czasowe pomiędzy impulsami istotnie mniejsze niż czas trwania najkrótszego impulsu. Najlepiej gdy źródłem wszystkich impulsów jest ten sam laser pompujący i powstają one w wyniku optycznej konwersji impulsu pompującego. Jest to najczęstsze podejście (choć nie jedyne [101]), również wykorzystane w układzie opisanym w tej pracy. Największą trudnością staje się efektywna konwersja impulsu pompującego w pozostałe trzy impulsy. Szczególnie przejście z domeny impulsu femtosekundowego do fourierowsko ograniczonego impulsu pikosekundowego z możliwością strojenia wymaga zastosowania szczególnych metod.

Z pomocą przychodzą optyczne metody nieliniowej konwersji promieniowania, które w domenie impulsów femtosekundowych – z uwagi na ich wysoką moc szczytową – zachodzą z dużą łatwością i sprawnością. Będzie o nich mowa szerzej w rozdziale 3.1.2. Poniżej znajduje się rozbudowana charakterystyka impulsu wzbudzającego oraz ramanowskiego w kontekście FSRS. Bazuje ona na danych literaturowych oraz doświadczeniu autora pracy.

Impuls wzbudzający to impuls, który inicjuje badany proces czy reakcję fotochemiczną. Im jest on krótszy, tym lepiej lokalizujemy w czasie początek reakcji i potencjalnie zwiększamy rozdzielczość czasową metody. W praktyce to nie czas trwania impulsów

Impuls	Pożądane parametry
Impuls wzbudzający	Strojenie: możliwie najszersze (UV-VIS-NIR) Czas trwania: <100 fs, ograniczony fourierowsko Energia: 0.1-1 μJ
Impuls ramanowski	Strojenie: możliwie najszersze (UV-VIS-NIR) Widmo: profil gaussowski o szerokości 5-10 cm^{-1} FWHM Czas trwania: ograniczony fourierowsko Energia: 0.5 – 5 μJ
Impuls próbkujący	Widmo: możliwie jak najszersze, gładkie bez modulacji Fluktuacje energii: <<1%

Tabela 3.1.1 Podsumowanie najważniejszych parametrów impulsów laserowych wykorzystanych w FSRS.

ogranicza rozdzielczość czasową metody, a niedopasowanie prędkości grupowych pomiędzy impulsem wzbudzającym a impulsem próbkującym (rozdział 3.6). W zakresie widzialnym powyżej 500 nm (impuls wzbudzający i próbkujący) najlepiej pracować z impulsami o czasie trwania 20-30 fs przy stosowaniu kuwet o grubości 1 mm. Dla impulsów wzbudzających poniżej 450 nm, a próbkujących powyżej 600 nm optymalne impulsy to 50-100 fs. Przy wzbudzeniu w zakresie ultrafioletu i próbkowaniu w obszarze widzialnym należy zdecydowanie zastosować cieńszą kuetę, jeżeli rozdzielczość czasowa mniejsza niż 100 fs ma zostać zachowana. Powyższe wytyczne dotyczą popularnych rozpuszczalników organicznych oraz wody.

Bardziej istotnym niż czas trwania impulsu jest możliwość przestrajania długości centralnej. Pozwala to na selektywne wzbudzenie wyżej leżących stanów elektronowych cząsteczek. Zdecydowana liczba cząsteczek ważnych w fotofizyce absorbuje w zakresie widzialnym (400-700 nm) oraz bliskim i średnim ultrafiolecie (odpowiednio 300-400 nm i 200-300 nm). Możliwość płynnego przestrajania impulsu wzbudzającego w tym zakresie czyni układ niezwykle uniwersalnym, gdyż pozwala badać praktycznie dowolny związek chemiczny.

Ostatnia uwaga dotyczy energii pojedynczego impulsu. Przekłada się ona wprost na siłę mierzonego sygnału Ramana, gdyż zwiększamy ilość cząsteczek wzbudzonych. Wiele jednak zależy od pozostałych warunków doświadczalnych takich jak: rozmiar wiązki w kuwecie pomiarowej, koncentracja związku oraz grubość kuwety. W praktyce należy tak dostosować energię impulsu wzbudzającego, aby nasycić absorpcję i stworzyć istotną populację cząsteczek w stanie wzbudzonym w stosunku do cząsteczek niewzbudzonych. Górnym ograniczeniem na energię impulsu jest fotodegradacja cząsteczek, zachodząca np. w wyniku absorpcji dwufotonowej. Dla pomiarów przeprowadzonych w ramach tej pracy, zastosowanego rozmiaru wiązki w kuwecie pomiarowej wynoszącej ok. 100 μm i gęstości optycznych 1-2 OD energia impulsu wzbudzającego rzadko przekraczała 1 μJ .

W przypadku **impulsu ramanowskiego** najistotniejszym parametrem jest szerokość połówkowa widma, która wpływa na szerokość linii Ramana. Była już o tym mowa w rozdziale 2.2.1. Dla pomiarów w fazie skondensowanej optymalna szerokość widmowa impulsu powinna się zawierać w zakresie 5-10 cm^{-1} . Dla widma o szerokości połówkowej

10 cm^{-1} minimalny czas trwania impulsu – z uwagi na ograniczenie fourierowskie – wynosi 1.47 ps , natomiast dla widma 5 cm^{-1} blisko 3 ps^4 .

Można by myśleć o wytworzeniu impulsu o mniejszej szerokości widmowej w celu polepszenia zdolności rozdzielczej metody. Nie jest to jednak korzystne, gdyż oznaczało by to wydłużenie impulsu w czasie, spadek mocy szczytowej i tym samym spadek sygnału Ramana. Obniżenie mocy szczytowej można skompensować wyższą energią impulsu. Niestety, i tu przychodzi praktyczne ograniczenie związane z depopulacją wzbudzonych cząsteczek impulsem ramanowskim (wyjaśnienie tego efektu będzie podane w podrozdziale 4.1.1). Dlatego energia impulsu powinna być niewiele większa niż energia impulsu pompującego, a najlepiej gdy jest dostosowana do eksperymentu, tak aby zmaksymalizować siłę przejściowego sygnału Ramana. Warto podkreślić, że dla danego układu chemicznego i konfiguracji doświadczalnej istnieje optymalna energia impulsu ramanowskiego prowadząca do największego sygnału przejściowego Ramana. Dla pomiarów przeprowadzonych w ramach tej pracy stosowano energię impulsu ramanowskiego z przedziału $1\text{-}3 \mu\text{J}$.

Proces rozpraszania Ramana teoretycznie zachodzi niezależnie od centralnej długości fali promieniowania, która go inicjujące. W praktyce – jeśli mamy taką możliwość – wybieramy obszar spektralny, w którym wygodnie jest nam rejestrować widmo Ramana. Możliwość strojenia impulsu ramanowskiego jest szczególnie przydatna w sytuacji, gdy chcemy skorzystać z rezonansu elektronowego badanej cząsteczki. W tej sytuacji linie Ramana ulegają bardzo silnemu wzmocnieniu. Czasami jest to jedyna metoda, żeby odnaleźć przejściowy sygnał Ramana.

W czasowo-rozdzielczej femtosekundowej spektroskopii wymuszonego rozpraszania Ramana długość fali impulsu ramanowskiego powinna być większa od długości fali impulsu wzbudzającego. Inaczej impuls ramanowski inicjowałby reakcję chemiczną i eksperyment nie miałby sensu. Stąd użyteczny zakres strojenia impulsu ramanowskiego przypada na zakres widzialny i bliskiej podczerwieni.

Zarówno impuls wzbudzający jak i ramanowski powinny w idealnym przypadku być impulsami fourierowsko ograniczonymi. Wszelkie odstępstwa od tego skutkują pogorszeniem jakości zbieranego sygnału. Przykładowo w jednej z ostatniej prac dotyczących wytwarzania strojonych impulsów ramanowskich [16] autorzy uzyskali iloczyn szerokości widmowej i czasu trwania impulsów (tzw. *time-bandwidth product*) 3-krotnie większy niż dla impulsu fourierowsko ograniczonego. Oznacza to, że impuls o takiej samej szerokości widmowej i energii, ale fourierowsko ograniczony spowoduje uzyskanie 3-krotnie większego sygnału Ramana. Podobnie jest z impulsem wzbudzającym. Zbyt szerokie widmo impulsu wzbudzającego (szersze niż wynikałoby to z czasu trwania) może niepotrzebnie pogarszać rozdzielczość czasową metody.

Te uwagi pokazują, że nie tylko parametry takie jak szerokość widmowa impulsu ramanowskiego czy czas trwania impulsu wzbudzającego są istotne, ale także jakość impulsów wyrażona przez żądanie aby były to impulsy fourierowsko ograniczone lub bliskie temu ograniczeniu. W rzeczywistym eksperymencie wykorzystującym nieliniowe metody konwersji światła bardzo łatwo jest „popsuć” impuls pozostawiając w widmie rezydualną

⁴ Wartości te dotyczą impulsów o kształcie gaussowskim w czasie i widmie.

niekompresowalną fazę spektralną. Może to przełożyć się na jakość widm FSR, a w skrajnych przypadkach spowodować dodatkowe trudności interpretacyjne.

Osobnym zagadnieniem jest optymalny kształt impulsów w domenie czasowej. W tej pracy impuls wzbudzający służy jedynie do wytworzenie populacji cząsteczek wzbudzonych w dobrze określonej chwili czasu, dlatego najprościej wykorzystać jest profil gausowski lub podobny. W przypadku impulsu ramanowskiego nie przykładano większej uwagi do profilu czasowego. Dopiero niedawno, bo w 2014 roku zasugerowano, by optymalny profil impulsu ramanowskiego był celowo asymetryczny z energią skoncentrowaną z przodu impulsu [102]. Taki impuls można stosunkowo łatwo wytworzyć w płytce płaskorównoległej działającej jak interferometr Fabry-Perot. Jednak na potwierdzenie przydatności takiego rozwiązania należy jeszcze poczekać.

3.1.2 Podstawy fizyczne przekształcania impulsów laserowych

Układ doświadczalny wykorzystuje wiele procesów fizycznych przekształcania impulsu lasera pompującego. Podstawy fizyczne i pojęcia potrzebne do zrozumienia działania układu doświadczalnego są przedstawione w tym podrozdziale. Impulsy femtosekundowe posiadają dwie wyróżniające się cechy: stosunkowo szerokie widmo oraz wysoką moc szczytową. Te dwie cechy sprawiają, że opisane niżej zjawiska szczególnie nabierają na znaczeniu.

Liniowe transformacje impulsu

Pole elektryczne impulsu laserowego obserwowane w wybranym punkcie przestrzeni (np. przez nieskończenie szybki detektor) może być opisane wyrażeniem:

$$E(t) = A(t) \cos(\underbrace{\phi_0 + \omega_0 t + \phi_a(t)}_{\phi(t)}) \quad (3.1.1)$$

gdzie $A(t)$ to obwiednia impulsu, ϕ_0 – faza absolutna, ω_0 – częstość nośna, $\phi_a(t)$ – dowolna holomorficzna funkcja rzeczywista. Mierzalną wielkością fizyczną jest **natężenie pola elektrycznego** zdefiniowane jako:

$$I(t) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c n |E(t)|^2 \quad (3.1.2)$$

gdzie ε_0 to przenikalność elektryczna próżni, c – prędkość światła w próżni, a n – współczynnik załamania ośrodka. Pojedyncza oscylacja wynikająca z częstości nośnej ($\phi_a(t) = 0$) dla impulsu o centralnej długości fali 500 nm wynosi jedynie 1.6 fs. Dla impulsów stosowanych w tej pracy faza absolutna ϕ_0 oraz oscylacyjny charakter pola impulsu w dalszych rozważaniach będzie pomijany. Istotne natomiast jest pojęcie **częstości chwilowej** impulsu, które definiujemy poprzez różniczkowanie wyrażenia $\phi(t)$ po czasie:

$$\omega(t) = \frac{d\phi(t)}{dt} = \omega_0 + \frac{d\phi_a(t)}{dt} \quad (3.1.3)$$

Jeśli założymy prostą postać funkcji $\phi_a(t) = at^2$, to dla parametru $a > 0$ częstość chwilowa impulsu zwiększa się w czasie i o takim impulsie mówimy, że ma **czirp dodatni**. Jeśli $a < 0$, impuls ma **czirp ujemny**. Ilustruje to rysunek 3.1.1. Dodatkowo dla założonej postaci funkcji $\phi_a(t)$ czirp ten jest liniowy (pierwsze przybliżenie opisu impulsu o zmiennej częstości chwilowej).

Aby poznać widmo impulsu wygodnie jest najpierw zapisać pole elektryczne impulsu w postaci zespolonej:

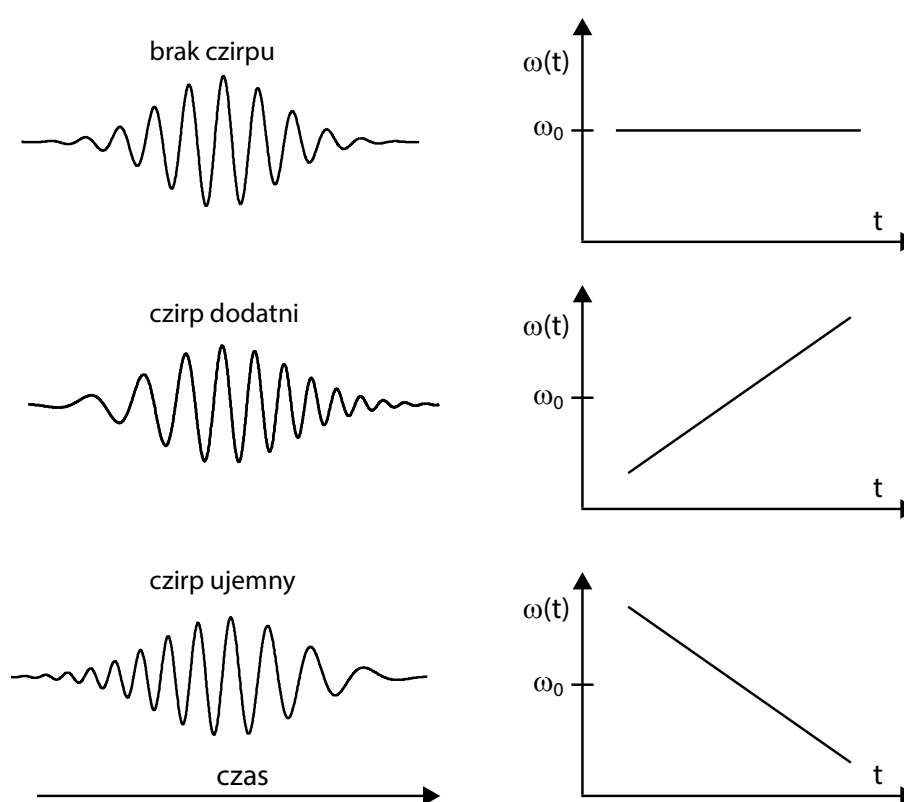
$$\tilde{E}(t) = \frac{1}{2}A(t)e^{-i\phi(t)} \quad (3.1.4)$$

(rzeczywiste pole elektryczne otrzymujemy po wykonaniu operacji $E(t) = 2\text{Re}\{\tilde{E}(t)\}$), a następnie wykonać transformatę Fouriera daną wyrażeniem:

$$\tilde{E}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{E}(t)e^{-i\omega t} dt \quad (3.1.5)$$

Funkcję zespoloną $\tilde{E}(\omega)$ możemy zapisać jako iloczyn pewnej amplitudy i czynnika fazowego:

$$\tilde{E}(\omega) = A(\omega)e^{-i\phi(\omega)} = \sqrt{\frac{\pi}{\epsilon_0 cn}} I(\omega)e^{-i\phi(\omega)} \quad (3.1.6)$$



Rysunek 3.1.1 Przebieg pola elektrycznego impulsu laserowego (lewa strona) oraz odpowiadający mu wykres częstości chwilowej (prawa strona).

gdzie $I(\omega)$ to **widmo impulsu** mierzone przez spektrometr, a $\phi(\omega)$ to **faza spektralna** impulsu. O wiele prościej jest myśleć o kształtowaniu impulsu właśnie w domenie częstotliwości niż w domenie czasu (w równaniu 3.1.6 występuje jawna zależność od częstotliwości). Impuls możemy modyfikować w dwojaki sposób: wpływając na kształt widma $I(\omega)$ (np. stosując filtr optyczny) lub zmieniając fazę $\phi(\omega)$. Przykładowo, przejście impulsu przez ośrodek o normalnej dyspersji, np. szkło, skutkuje tym, że każda ze składowych impulsu nabiera innej fazy zgodnie ze wzorem $\phi(\omega) = \omega n(\omega)L/c$, gdzie L to długość ośrodka, a $n(\omega)$ współczynnik załamania ośrodka. Podstawiając tę zależność do wyrażenia 3.1.6 i wykonując odwrotną transformatę Fouriera otrzymujemy profil impulsu w czasie. W ogólności modyfikacja fazy spektralnej (nawet bez zmiany widma) skutkuje zmianami w profilu czasowym impulsu. Oznacza to, że dwa impulsy o tym samym widmie mogą mieć zupełnie odmienną strukturę w czasie. W przypadku przejścia impulsu przez szkło impuls zwykle ulega rozciągnięciu w czasie. Istnieje oprócz tego szeroka klasa (dyspersyjnych) układów optycznych, których celem jest wprowadzenie do impulsu czirpu dodatniego lub ujemnego w kontrolowany sposób. Ich szczegółowa konstrukcja będzie omawiana w dalszej części rozdziału 3.

Na koniec warto wprowadzić pojęcia, które pozwolą na ilościowy opis układów dyspersyjnych wykorzystanych w doświadczeniu. Fazę spektralną zwykle zapisuje się w postaci rozwinięcia w szereg Taylora wokół częstotliwości centralnej ω_0 :

$$\phi(\omega) = \phi(\omega_0) + \phi^{(1)}(\omega_0) \cdot (\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\phi^{(2)}(\omega_0) \cdot (\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6}\phi^{(3)}(\omega_0) \cdot (\omega - \omega_0)^3 + \dots \quad (3.1.7)$$

Dowolny układ dyspersyjny może być scharakteryzowany poprzez podanie tylko jednej lub więcej liczb, tj. współczynników rozwinięcia szeregu $\phi^{(n)}(\omega_0)$. Współczynnik $\phi^{(1)}(\omega_0)$ nazywany jest opóźnieniem grupowym GD (z ang. *group delay*), $\phi^{(2)}(\omega_0)$ – dyspersją opóźnienia grupowego GDD (z ang. *Group Delay Dispersion*), natomiast $\phi^{(3)}(\omega_0)$ to trzeci rząd dyspersji TOD (z ang. *Third Order Dispersion*). W tym miejscu można podać formalną definicję impulsu fourierowsko ograniczonego – pojęcia, które niejednokrotnie pojawiało się już w pracy. Impuls taki ma najkrótszy czas trwania dla danego widma, jeśli współczynniki $\phi^{(n)}(\omega_0)$ w rozwinięciu 3.1.7 dla $n \geq 2$ wynoszą zero [103, s. 32]. O **kompresji optycznej** impulsu mówimy wtedy, gdy staramy się uzyskać impuls fourierowsko ograniczony, stosując odpowiednie układy (kompresory) optyczne.

Prędkość grupowa

Kolejnym ważnym pojęciem jest wypadkowa prędkość obwiedni impulsu $A(t)$ w ośrodku dyspersyjnym. Prędkość fazowa fali monochromatycznej o długości fali λ w ośrodku dyspersyjnym o współczynniku $n(\lambda)$ wynosi $c/n(\lambda)$. Ponieważ impuls składa się z wielu fal monochromatycznych, każda poruszająca z nieco inną prędkością fazową, wypadkowa prędkość obwiedni impulsu, czyli tzw. *prędkość grupowa* v_{gr} , wynosi [104]:

$$v_{gr}(\lambda_0) = \frac{c}{n - \lambda_0 \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)_0} \quad (3.1.8)$$

gdzie λ_0 to centralna długość fali impulsu, a $(dn/d\lambda)_0$ to pochodna współczynnika załamania. Niewielkie różnice prędkości grupowych dwóch impulsów o różnych centralnych długościach fali zaczynają mieć znaczenie, gdy impulsy mają krótki czas trwania. Może się okazać, że dwa oddziaływujące ze sobą impulsy femtosekundowe, poruszające się w ośrodku dyspersyjnym, tracą nakrywanie czasowe już po przebyciu niewielkiego dystansu. Do ilościowego opisu tego zjawiska wprowadzono pojęcie **niedopasowania prędkości grupowych** (z ang. **GVM** – *Group Velocity Mismatch*), będące różnicą odwrotności prędkości grupowych dwóch impulsów:

$$GVM = \left(\frac{1}{v_{gr,1}} - \frac{1}{v_{gr,2}} \right) \quad (3.1.9)$$

To pojęcie będzie niejednokrotnie wykorzystywane w dalsze części pracy.

Procesy nieliniowe i dopasowanie fazowe

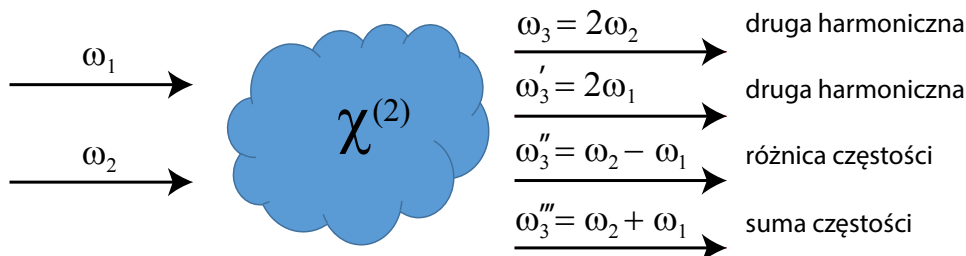
Zmiana częstości nośnej impulsu jest możliwa w reżimie nieliniowego oddziaływania światła z materią. Była już o tym mowa w rozdziale 2.1 przy okazji omawiania spójnego rozpraszania Ramana, które stanowi przykład nieliniowego procesu trzeciego rzędu. Makroskopowa polaryzacja ośrodka rozwinięta w szereg względem zewnętrznego pola E wygląda następująco (por. wzór 2.1.8):

$$P(t) = \epsilon_0 [\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t) + \dots] \quad (3.1.10)$$

W powyższym wzorze napisano jawną zależność od czasu, sugerując natychmiastową odpowiedź ośrodka na amplitudę pola elektrycznego (założenie słuszne dla ośrodka bez dyspersji i bez strat [42, s. 2]). W przypadku przetwarzania częstości impulsów laserowych będziemy chcieli skorzystać z najniższego rzędu nieliniowości opisanej przez $\chi^{(2)}$ (tzw. mieszanie trzech fal) oraz nie polegać na częstościach rezonansowych ośrodka, czy to oscylacyjnych czy elektronowych, aby przetwarzanie impulsów mogło zachodzić dla pewnego zakresu długości fal. Podstawiając do równania pole elektryczne będące sumą dwóch pól zewnętrznych o różnych częstościach $E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c. c.$ otrzymujemy:

$$P^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} [E_1^2 e^{-i2\omega_1 t} + E_2^2 e^{-i2\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + c. c.] + \dots \quad (3.1.11)$$

W powyższym równaniu napisano jedynie istotne człony powstałe w wyniku procesu drugiego rzędu $\chi^{(2)}$, a pozostałe pominięto. Wynika z niego, że w ośrodku tworzą się fale o podwojonej częstotliwości nośnej (tzw. druga harmoniczna) oraz będące sumą lub różnicą częstotliwości pól zewnętrznych (rys. 3.1.2).



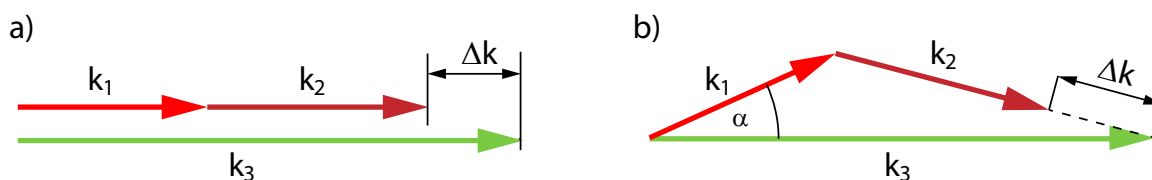
Rysunek 3.1.2 Możliwe procesy mieszania trzech fal zachodzące w ośrodku nieliniowym, w którym $\chi^{(2)} \neq 0$.

Procesy mieszania trzech fal z rysunku 3.1.2 prawie nigdy nie zachodzą jednakowo z wysoką sprawnością. Musi być dodatkowo spełniony, tzw. **warunek dopasowania fazowego**. Jeśli dodamy wektory falowe wszystkich trzech fal, to otrzymamy wielkość niedopasowania fazowego Δk (rys. 3.1.3):

$$\Delta k = k_3 - k_1 - k_2 \quad (3.1.12)$$

W przypadku gdy $\Delta k = 0$, mamy spełniony warunek dopasowania fazowego, a sprawność przetwarzania częstotliwości dla danego procesu jest największa. Kontrolę dopasowania fazowego osiąga się poprzez wybór odpowiedniego współczynnika załamania dla fali ω_3 . W praktyce korzysta się z kryształów dwójłomnych, w którym współczynnik załamania może być płynnie strojony (w ograniczonym zakresie) poprzez zmianę kąta pomiędzy kierunkiem wiązki a osią kryształu. W tej pracy do przetwarzania częstotliwości wykorzystano nieliniowe kryształy $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (faza β boranu baru, w skrócie **BBO**), które cechuje duża nieliniowość oraz wysoki próg zniszczenia [105].

Oprócz spełnienia relacji 3.1.12 musi być spełniona także zasada zachowania energii, gdyż jak wspomniano wyżej opisywane procesy mieszania trzech fal zachodzą nierezonansowo, czyli bez przekazu energii do lub z ośrodka ($\chi^{(2)}$ w równaniu 3.1.11 jest rzeczywiste). Takie zjawiska są nazywane także **procesami parametrycznymi**.



Rysunek 3.1.3 Dopasowanie fazowe na przykładzie procesu mieszania trzech fal w sytuacji współliniowej (a) i niewspółliniowej (b).

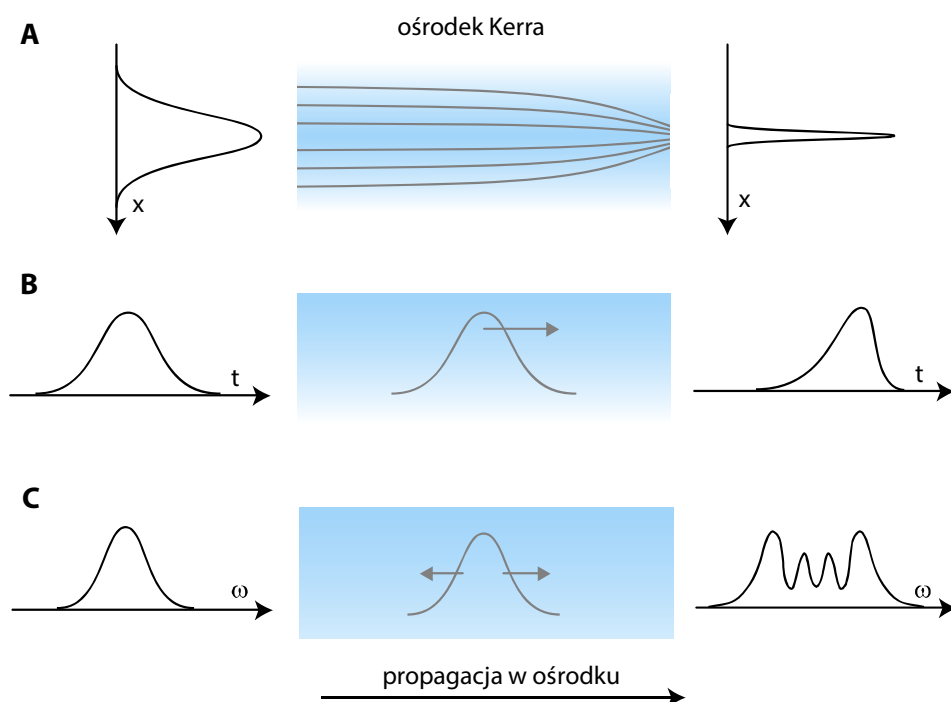
Nieliniowość Kerra

Optyczny efekt Kerra jest zjawiskiem, polegającym na modyfikacji współczynnika załamania ośrodka pod wpływem silnego natężenia światła. Całkowity współczynnik załamania ośrodka w wyniku obecności pola elektrycznego o natężeniu I zapisuje się w postaci [42, s. 207]:

$$n(I) = n_0 + n_2 I \quad (3.1.13)$$

gdzie n_0 to współczynnik załamania ośrodka, a n_2 to nieliniowy (zwykle dodatni) współczynnik załamania światła. Ta prosta relacja odpowiedzialna jest za szereg ważnych efektów, które wpływają na impuls podczas propagacji w ośrodku. Efekty te mają kluczowe znaczenie w procesie generowania białego światła. Są to m. in. (rys. 3.1.4):

- samoogniskowanie** (soczewka Kerra) – efekt działający na poprzeczny profil wiązki. Efekt Kerra powoduje większe opóźnienie fazowe w środku wiązki (gdzie natężenie jest największe) niż na skraju wiązki, skutkiem czego powstaje front falowy przypominający przejście wiązki przez soczewkę ogniskującą. Propagująca się wiązka o dostatecznie wysokim natężeniu ulega ogniskowaniu.
- samowystromienie** – efekt modyfikujący profil czasowy obwiedni impulsu. Środkowa część profilu impulsu o większym natężeniu doznaje większego opóźnienia grupowego niż pozostałe części profilu (o mniejszym natężeniu) i przesuwa się względem całego profilu. Skutkiem tego procesu jest powstanie stromego zbocza z tyłu impulsu [106].
- samomodulacja fazy** – efekt modulujący fazę spektralną impulsu, pośrednio wpływający także na jego widmo. Samomodulacja fazy jest bardzo ważnym zjawiskiem,



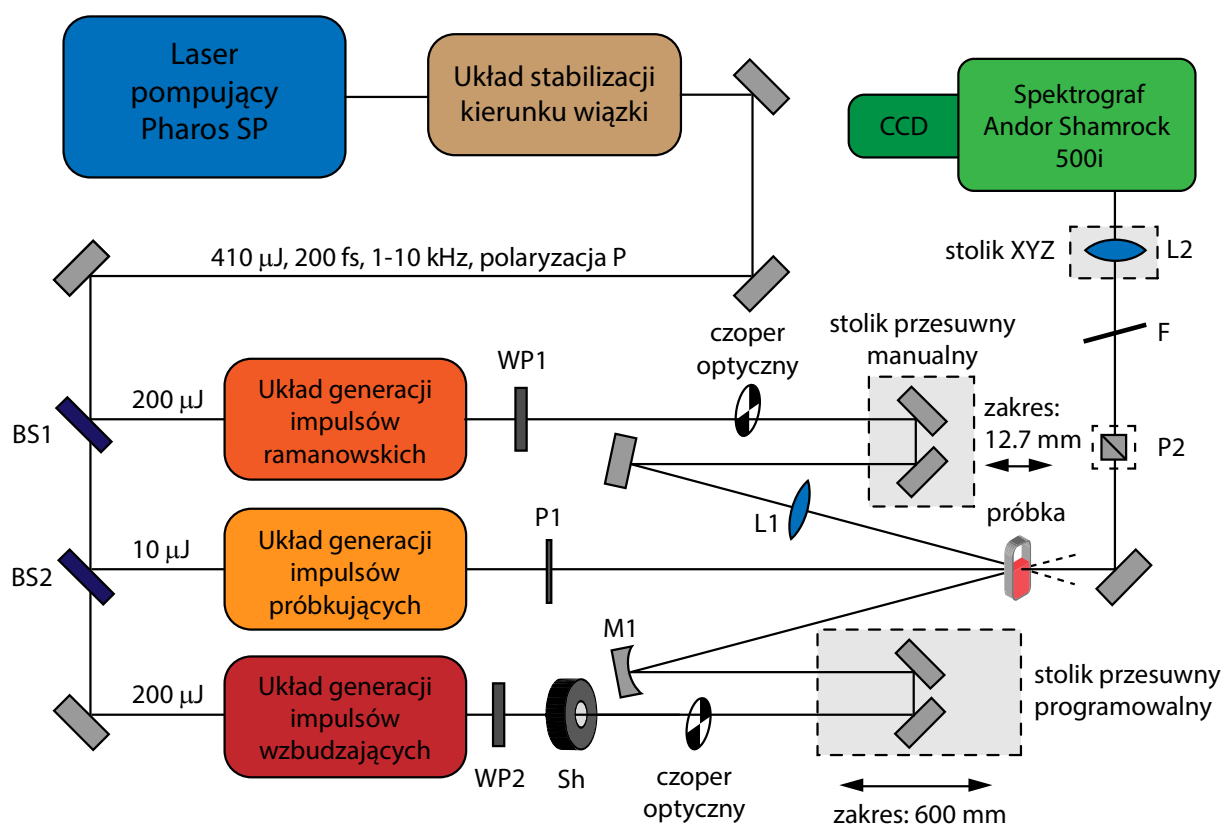
Rysunek 3.1.4 Wpływ optycznego efektu Kerra na profil poprzeczny (A), profil czasowy (B) oraz widmo impulsu (C) podczas jego propagacji w ośrodku Kerra.

pozwalającym tworzyć nowe częstotliwości w impulsie, co w efekcie prowadzi do poszerzenia jego widma [107, s. 87].

3.2 Ogólna charakterystyka układu doświadczalnego

Schemat układu doświadczalnego wykorzystany w pracy został przestawiony na rysunku 3.2.1. Aby zachować czytelność rysunku, układ służący do stabilizacji kierunku wiązki oraz układy do wytwarzania impulsów wzbudzających, próbkujących i ramanowskich zostaną omówione osobno w dalszej części rozdziału 3. Przedstawiony schemat ilustruje działanie układu jako całości. Z uwagi na ograniczoną przestrzeń na stole doświadczalnym oraz wygodę w użytkowaniu praktyczna realizacja układu nieco odbiega od tego schematu. Duża liczba płaskich zwierciadeł wykorzystana w prawdziwym układzie służy jedynie do prowadzenia wiązki. Nie modyfikują one własności wiązki laserowej, dlatego nie są pokazywane tu, ani na pozostałych schematach przedstawianych w tym rozdziale.

Bieg wiązek w układzie rozpoczyna się od wysokoenergetycznych impulsów femtosekundowych emitowanych z lasera pompującego Pharos SP litewskiej firmy Light Conversion. Impulsy o centralnej długości fali 1030 nm mają czas trwania ok. 180 fs i energię 440 μ J. Częstota repetycji lasera może być zmieniana od 1 kHz do 10 kHz z zachowaniem stałej energii w impulsie, co odpowiada średniej mocy wiązki od 440 mW (1 kHz) do 4.4 W



Rysunek 3.2.1 Schemat układu doświadczalnego do ultraszybkiej spektroskopii Ramana (wyjaśnienia w tekście). BS – płytka światłodzielnąca, WP – półfalówka, L – soczewki, M1 – lustro wklęsłe, P – polaryzatory, F – filtry absorpcyjne szare, Sh – elektroniczna migawka

(10 kHz). Impulsy przechodzą kolejno przez układ stabilizacji kierunku wiązki wykorzystujący dwie diody kwadrantowe, dwa uchwyty kinematyczne z siłownikami piezo oraz autonomiczny układ elektroniczny do korekcji dryfu kierunkowego wiązki. Następnie wiązka jest dzielona na płytce światłodzielną BS1 w stosunku ok. 50:50. Niewielka część wiązki (<5%) odbija się od kolejnej płytki światłodzielną BS2 i kierowana jest do układu generacji impulsów próbkujących. W efekcie układ do generacji impulsów ramanowskich i wzbudzających dysponują impulsami o energii 200 μJ . Po wytworzeniu wszystkich trzech impulsów o odpowiednich parametrach i wyrównaniu dróg optycznych wiązki kierowane są do miejsca, w którym znajduje się badana próbka. W torze wiązki impulsów ramanowskich i wzbudzających umieszczone są półfalówki (WP1 i WP2) do swobodnego obracania polaryzacji oraz czopery optyczne MC2000 firmy Thorlabs synchronizowane z laserem pompującym. Zadaniem czoperów jest fizyczne blokowanie co drugiego impulsu z ciągu impulsów, dzięki czemu możliwe jest bardzo szybkie porównywanie impulsu zawierającego sygnał przejściowy z sygnałem referencyjnym (więcej na temat metody detekcji znajduje się w rozdziale 3.2.4). Wiązka impulsów ramanowskich przechodzi przez parę zwierciadeł (ustawionych pod kątem 90 stopni do siebie) zamontowanych na stoliku przesuwym o rozdzielczości 10 μm i zakresie 12.7 mm. Stolik pozwala precyzyjnie nakryć impuls ramanowski względem impulsu próbkującego w czasie. W torze wiązki impulsów wzbudzających znajduje się programowalny stół przesuwany (Aerotech PRO165LM) z zamontowanymi dwoma zwierciadłami płaskimi pod kątem 90 stopni. Jego zadaniem jest wprowadzenie kontrolowanego opóźnienia pomiędzy impulsem wzbudzającym a pozostałymi impulsami (parametr ΔT – por. rys. 2.2.3A). Stół przesuwany charakteryzuje się rozdzielczością wynoszącą 100 nm, co odpowiada najmniejszemu krokowi czasowemu 0.66 fs, oraz zakresem 600 mm, z którego wynika maksymalne opóźnienie wynoszące 4 ns.

Wiązka impulsów ramanowskich ogniskowana jest w miejscu próbki przez soczewkę L1 o ogniskowej +300 mm, a wiązka impulsów wzbudzających przez zwierciadło wklęsłe M1 o promieniu krzywizny -750 mm. Rozmiary wiązek w ognisku wahają się od 80 do 160 μm ($1/e^2$) w zależności od eksperymentu. Impulsy próbkujące przechodzą przez szerokopasmowy polaryzator cienkowarstwowy P1 typu *wire grid* (Meadowlark Optics VLR-100-NIR) o grubości 0.7 mm. Niewielka grubość polaryzatora minimalizuje całkowitą dyspersję materiałową tego elementu. Sposób wytwarzania impulsu – opisany w rozdziale 3.3 – powoduje nieznaczny degradację stanu polaryzacji impulsu. Polaryzator P1 jest zawsze ustawiony tak, że wybiera liniową polaryzację impulsu w kierunku prostopadłym do płaszczyzny stołu (polaryzacja S). Za próbką w torze wiązki próbkującej znajduje się dodatkowy polaryzator krystaliczny P2 skrzyżowany z polaryzatorem P1. Jest on tam wstawiany tylko wtedy, gdy wyznaczana jest rozdzielczość czasowa układu z wykorzystaniem optycznego efektu Kerra (rozdział 3.6.1).

Układ doświadczalny pozwala wykonać kilka rodzajów pomiarów w zależności od wybranego schematu (tabela 3.2.1). W każdym rodzaju pomiaru rejestrowane jest widmo impulsu próbkującego. Po przejściu przez próbkę soczewka L2 ($f=+125$ mm) ogniskuje wiązkę impulsów próbkujących na szczeliny spektrometru. Tuż przed soczewką wstawiane są szare filtry absorpcyjne (ND) tak, aby dobrać odpowiedni poziom sygnału na de-

tektorze. Spektrometr składa się ze spektrografu w konfiguracji Czerny-Turnera o ogniskowej $f = 500$ mm z wymiennymi siatkami i regulowaną elektronicznie szczeliną (Andor Shamrock 500i). Do spektrografu przyłączona jest kamera EMCCD Andor Newton 971, chłodzona do temperatury ok. 0°C , przy której wyrównuje się i stabilizuje tło kamery.

W eksperymencie ramanowskim wszystkie trzy wiązki mają tę samą polaryzację (S), a w pomiarach absorpcji przejściowej ustawiany jest kąt magiczny (54.7°) pomiędzy kierunkiem polaryzacji wiązki wzbudzającej i próbkującej.

Dane napływające z kamery są przetwarzane i wyświetlane na bieżąco przez specjalny program komputerowy napisany w środowisku LabView. Program wydaje komendy oraz kontroluje bieżące parametry spektrografu, kamery CCD oraz stolika przesuwne. Pozwala wykonać dowolną sekwencję pomiarową w specjalnie napisanym do tego celu języku skryptowym. Więcej na ten temat znajduje się w dodatku D.

Rodzaj pomiaru	Stan układu			
	wiązka impulsów ramanowskich	wiązka impulsów wzbudzających	wiązka impulsów próbkujących	polaryzator P2
widma Ramana stacjonarne	modulowana	zablokowana	pełna wiązka	brak
widma Ramana czasowo-rozdzielcze	modulowana	pełna wiązka	pełna wiązka	brak
absorpcja przejściowa	zablokowana	modulowana	pełna wiązka	brak
optyczny efekt Kerra	zablokowana	modulowana	pełna wiązka	obecny

Tabela 3.2.1 Schematy pomiarowe wykorzystane w układzie doświadczalnym. W zależności od schematu wiązka może być zablokowana, całkowicie przepuszczana lub modulowana przez czopier optyczny w sposób opisany w tekście.

3.2.1 Laser pompujący Yb:KYW

Obecnie technologia laserów femtosekundowych wciąż jest zdominowana przez lasery, w których ośrodkiem czynnym jest kryształ szafiru domieszkowany jonami tytanu (angielskie oznaczenie: *Ti:sapphire*). Prace naukowe z ostatniej dekady wykorzystujące do badań femtosekundową spektroskopię prawie wyłącznie wykorzystują ten typ lasera jako źródło lasera pompującego. W tej pracy wykorzystano nowoczesne źródło lasera pompującego opartego na ośrodku Yb:KGW (kryształ wolframianu gadolinowo-potasowego domieszkowanego jonami iterbu). Warto przyjrzeć się bliżej tym dwóm typom laserów.

Ośrodki iterbowe w ogólności cechuje niski defekt kwantowy wynoszący typowo 5% w porównaniu z 34% dla ośrodka Ti:szafir⁵, co potencjalnie przekłada się na mniejsze

⁵ Defekt kwantowy został obliczony wg formuły $1 - \lambda_{abs}/\lambda_{em}$, gdzie λ_{abs} to długość fali fotonu zaabsorbowanego przez ośrodek, a λ_{em} to długość fali fotonu wyemitowanego przez ośrodek. Do obliczenia wartości

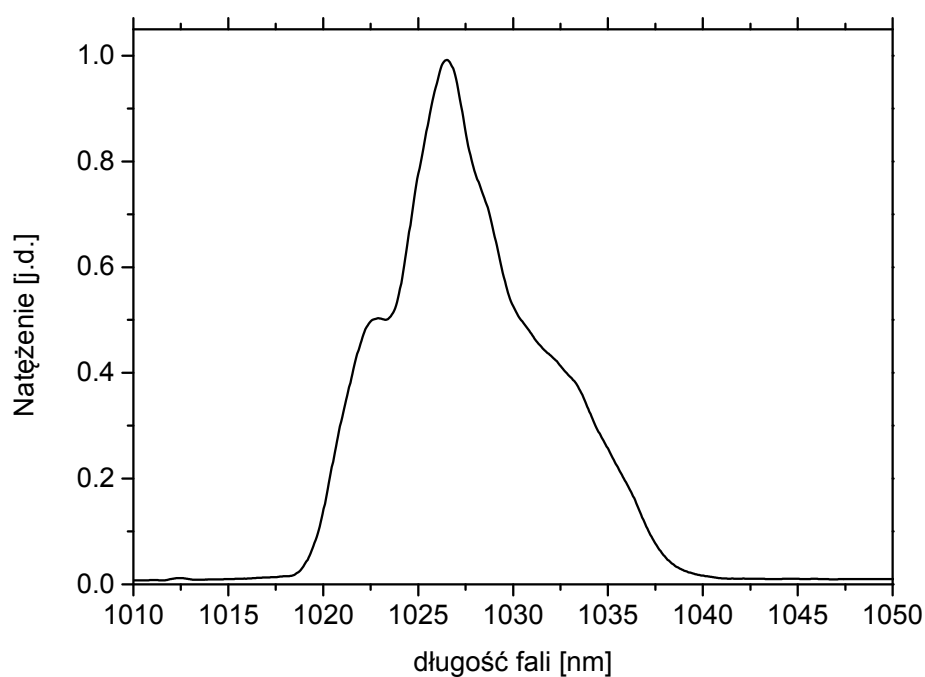
efekty termiczne i lepszą sprawność. Jednak, co ważniejsze, ośrodki iterbowe mogą być pompowane bezpośrednio diodami laserowymi dużej mocy, które są tanie i niezawodne. Z kolei ośrodek Ti:szafir musi być pompowany innym laserem na ciele stałym o długości fali w okolicy 500 nm, gdyż diody laserowe w tym zakresie są wciąż mało wydajne [108]. To znacząco podnosi koszty i złożoność konstrukcji. Kolejną zaletą ośrodków iterbowych jest obszar emisji promieniowania laserowego, które najczęściej wypada na długości fali ok. 1030 nm. Przesunięcie centralnej długości fali lasera pompującego w stronę długofalową ma istotne konsekwencje w przetwarzaniu częstości promieniowania, gdyż poszerza zakres strojenia w bliskiej podczerwieni. Szerzej na ten temat będzie mowa w dalszej części rozdziału 3. Cechą ośrodków iterbowych, którą jedni mogliby uznać za wadę, to stosunkowo wąskie pasmo w porównaniu z ośrodkiem Ti:szafir – w rezultacie uzyskuje się dłuższe czasy trwania impulsów z laserów iterbowych. Nie jest to przeszkodą w uzyskaniu bardzo krótkich impulsów światła w procesie przetwarzania częstości, a wręcz może być korzystne.

Laser pompujący Pharos SP wykorzystuje technikę wzmacniania impulsów z czirpem [109]. Składa się z oscylatora femtosekundowego, wzmacniacza regeneratywnego oraz modułów stretchera i kompresora optycznego. Oscylator działa w trybie pasywnej synchronizacji modów (mechanizm soczewki Kerra) [110] oraz wykorzystuje lustro z czirpem do kompensacji dyspersji materiałowej wnęki. Wiązka z oscylatora o mocy średniej pomiędzy 700 mW a 1000 mW zasiewa wzmacniacz regeneratywny zbudowany w oparciu o kryształ Yb:KGW. Ośrodek czynny pompowany jest modułami diodowymi pracy ciągłej o mocy do 60 W zainstalowanymi bezpośrednio we wzmacniaczu. Wpuszczanie i wypuszczanie impulsu z wnęki wzmacniacza regeneratywnego realizowane jest przez komórkę Pockelsa, która dodatkowo obniża częstość repetycji impulsów do zakresu od 1 kHz do 600 kHz. Niezwykle kompaktowy moduł stretchera i kompresora optycznego wykorzystuje tylko jedną siatkę dyfrakcyjną. Poszczególne moduły są skomunikowane między sobą poprzez interfejs CAN. Nie ma centralnej jednostki sterującej. Komendy sterujące laserem (a w zasadzie poszczególnymi modułami) najczęściej napływają z komputera PC. Brak konieczności codziennego justowania lasera oraz odpowiednie oprogramowanie sprawiają, że można go włączyć i wyłączyć całkowicie z poziomu aplikacji rejestrującej pomiary.

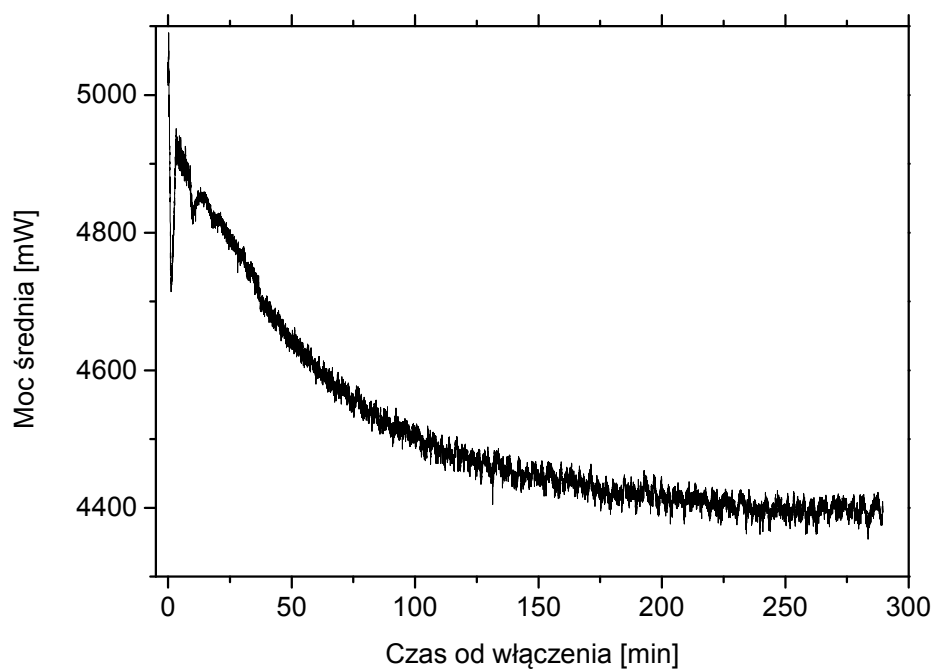
Cała głowica lasera zajmuje na stole optycznym powierzchnię jedynie 0.2 m². Do pomiarów wykonanych w ramach tej pracy laser był ustawiany na częstości powtarzania 10 kHz z mocą średnią 4.4 W, a wewnętrzny selektor impulsów (ang. *pulse picker*) przepuszczał co dziesiąty impuls z ciągu impulsów i w rezultacie redukował częstość repetycji do 1 kHz. W ten sposób laser pracuje stabilniej, niż gdyby redukcja do 1 kHz odbywała się bezpośrednio we wzmacniaczu regeneratywnym (z uwagi na pracę ciągłą diody pompującej i możliwość wystąpienia samoistnego przełączania dobroci wnęki), a dodatkowo w każdej chwili jest gotowy do pracy na częstości 10 kHz z tą samą energią w impulsie.

Widmo impulsu lasera pompującego, zlokalizowane w obszarze 1020-1040 nm, przedstawione zostało na rys. 3.2.2. Nieregularny kształt widma ma istotne konsekwencje

numerycznych wykorzystano najczęściej spotykane konfiguracje: $\lambda_{abs} = 978$ nm, $\lambda_{em} = 1030$ nm dla ośrodka iterbowego, $\lambda_{abs} = 532$ nm, $\lambda_{em} = 800$ nm dla ośrodka szafirowego.



Rysunek 3.2.2 Widmo impulsu lasera pompującego (10 kHz, 4400 mW, 180 fs) o szerokości półwkowej ok. 8 nm (74 cm^{-1})



Rysunek 3.2.3 Stabilizacja termiczna lasera pompującego od momentu włączenia po długim okresie nieużywania (powyżej 12 godzin)

w późniejszym przetwarzaniu impulsu pompującego do impulsu ramanowskiego.

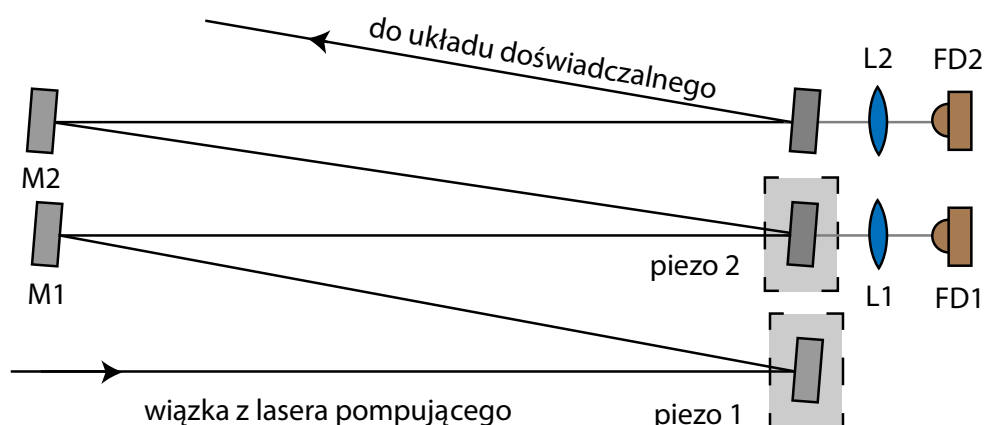
Jak każda złożona konstrukcja laserowa laser pompujący wykorzystany w układzie doświadczalnym ma swój charakterystyczny czas, w ciągu którego stabilizuje się termicznie. Żeby go poznać, najlepiej jest prześledzić moc wyjściową lasera w funkcji czasu. Przedstawia to rysunek 4. Najbardziej dynamiczne zmiany są obecne na początku od chwili włączenia lasera. Dopiero po około 4 godzinach laser nie zmienia istotnie swojej mocy wyjściowej. Spadek mocy o ponad 10% może się przyłożyć na destabilizację impulsów wytworzonych metodami nieliniowymi – a to przy wielogodzinnych pomiarach ramanowskich może istotnie zaburzać pomiar. Na szczęście producent przewidział funkcję ustalania mocy wyjściowej (tzw. *power lock*) regulowaną poprzez prąd diody pompującej w pętli sprzężenia zwrotnego, dzięki czemu laser można używać po 10-20 minutach od włączenia.

Pomiar fluktuacji energii dał wynik 0.7% (1 minuta pomiaru), a jakość przestrzenna wiązki była bliska ograniczeniu dyfrakcyjnemu (parametr $M^2 < 1.3$).

3.2.2 Układ stabilizacji kierunku wiązki

O ile problem powolnych zmian mocy wyjściowej lasera pompującej został rozwiązany przez producenta lasera, tak dryf kierunku i pozycji wiązki stanowi osobną kwestię, o którą musi zatroszczyć się użytkownik. Stosowanie układów stabilizacji kierunku wiązki w układach do pomiarów femtochemicznych jest rzadko spotykane i można powiedzieć, że jest to nowatorskie podejście. Potrzebę zastosowania układu do stabilizacji kierunku wiązki autor pracy wyniósł z doświadczeń nad budową innego układu, w którym laser pompujący był konstruowany w laboratorium od podstaw. Tamte doświadczenia pokazały jak istotne jest stabilizowanie kierunku wiązki w sytuacji, gdy wiązka pompująca ulega transformacji przez szereg następujących po sobie procesów nieliniowych, czułych m. in. na kąt. W obecnym układzie doświadczalnym liczba procesów nieliniowych jest jeszcze większa, a droga jaką pokonuje światło od głowicy lasera pompującego do próbki wynosi 13.4 m.

Schemat układu stabilizacji kierunku wiązki został przedstawiony na rysunku 3.2.4. Idea jego działania polega na stabilizowaniu miejsca padania wiązki w dwóch punktach w

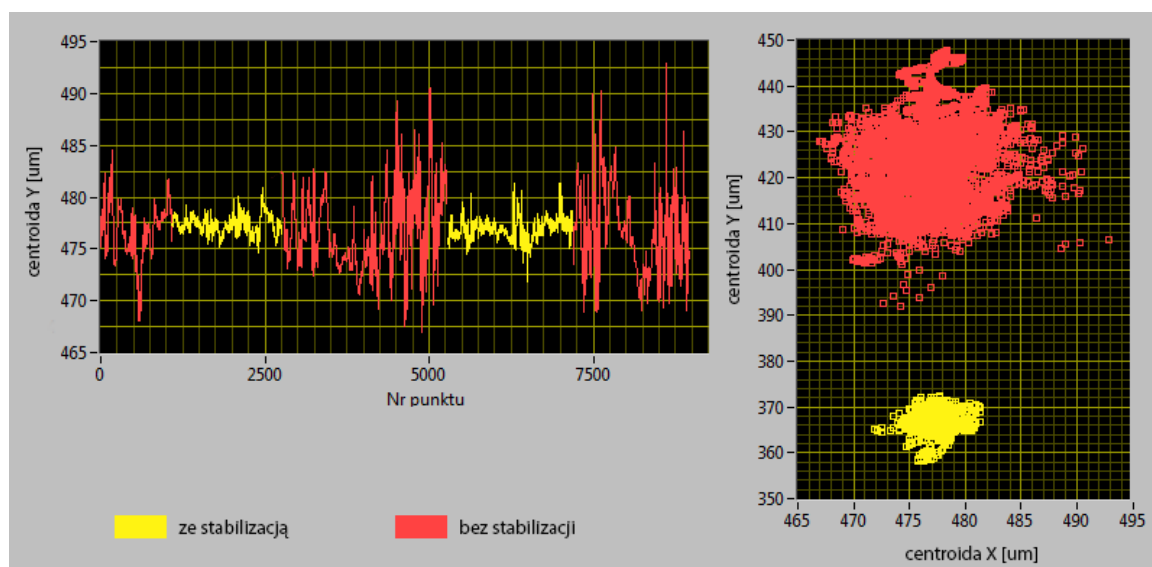


Rysunek 3.2.4 Układ stabilizacji kierunku wiązki laserowej, będący częścią układu doświadczalnego z rysunku 3.2.1. Odległość pomiędzy fotodiodą FD1 a FD2 wynosi około 120 cm. Szare prostokąty symbolizują zwierciadła dielektryczne. Soczewki L1 i L2 pomniejszają (ale nie ogniskują) wiązkę na fotodiodach.

przestrzeni, przy czym im większa odległość pomiędzy punktami, tym większa stabilność kierunku wiązki. W układzie wykorzystano elektronicznie sterowane uchwyty kinematyczne XY oparte na siłownikach piezo z zamontowanymi zwierciadłami dielektrycznymi (odbicie >99%) oraz fotodiody kwadrantowe. Uchwyt piezo 1 kieruje wiązkę na centrum fotodiody FD1, natomiast uchwyt piezo 2 kieruje wiązkę na centrum fotodiody FD2. Sygnały różnicowe z fotodiod trafiają do komercyjnego sterownika z pasmem 100 Hz (MRC Systems), który steruje siłownikami piezo tak, aby zniwelować sygnał różnicowy i tym samym utrzymać stałą pozycję wiązki w centrum fotodiody kwadrantowej.

Można wyróżnić dwie fazy dryfu kierunku wiązki lasera pompującego. Pierwsza związana jest ze stabilizacją termiczną lasera (por. rys. 3.2.3). Według danych producenta lasera amplituda zmiany kierunku od momentu włączenia lasera do momentu, w którym dryf oscyluje wokół stałego położenia, może sięgać nawet 130 μrad . Ten proces trwa średnio 60 minut. Z tak dużą zmianą kierunku układ stabilizacji doskonale sobie radzi. Po tym czasie następuje druga faza niestabilności krótkoczasowych. Okazuje się, że i te mogą być zredukowane. Rysunek 3.2.5 pokazuje jak zmienia się centralna pozycja wiązki na kamerze CCD w odległości 3 metrów od układu stabilizacji podczas cyklicznego włączania i wyłączenia układu stabilizacji. Widać na nim przynajmniej 3-krotną poprawę fluktuacji kierunku wiązki.

Układ stabilizacji kierunku wiązki odegrał kluczową rolę podczas budowy układu doświadczalnego. Jak napisano wyżej, codzienne włączanie lasera skutkuje istotnym dryfem kierunku wiązki (pierwsza faza dryfu). Zwykle eksperymentator kontynuuje prace z poprzedniego dnia, optymalizując układ do nowego kierunku, nie zważając na charakterystyczny czas stabilizacji kierunku wiązki lasera. To najczęściej popełniany błąd, który niepotrzebnie wydłuża prace przy konstrukcji układu i jego justowaniu.

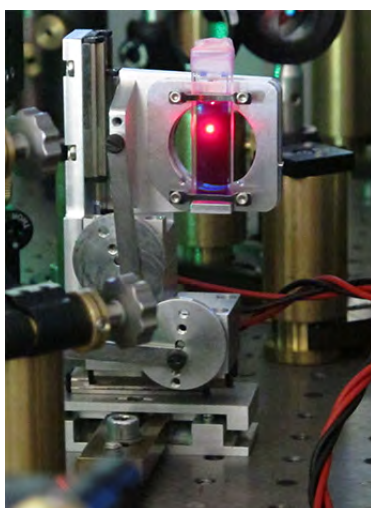
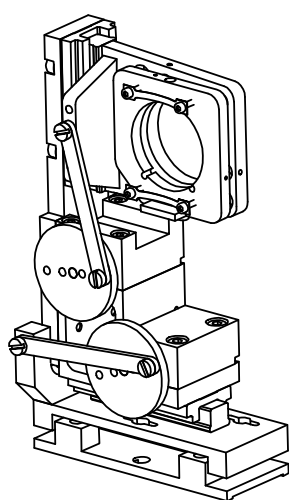


Rysunek 3.2.5 Porównanie fluktuacji krótkoczasowych pozycji wiązki na kamerze CCD w odległości 3 metrów od układu stabilizacji z włączoną i wyłączoną stabilizacją kierunku wiązki. Kamera CCD rejestrowała centroidę wiązki z szybkością 10 klatek na sekundę.

3.2.3 Systemy dostarczania próbki do pomiarów

Sposób wykonywania pomiarów czasowo-rozdzielczych opisanych w ramach tej pracy zakłada milcząco, że wielokrotne powtórzenie pomiaru da ten sam wynik. Ten warunek jest spełniony, jeśli mamy pewność, że próbka nie ulega zmianie pomiędzy kolejnymi impulsami, czyli w czasie 100 μ s lub dłuższym. Nawet gdy jesteśmy pewni, że w tym czasie główny proces przemiany fotochemicznej zakończył się i cząsteczka powróciła do swojego stanu podstawowego, to istnieją inne procesy, które mają tendencję do akumulacji. Są to np. podgrzewanie próbki w wyniku przejść bezpromienistych w fotoaktywowanej cząsteczce oraz fotodegradacja. W tym drugim przypadku wystarczy, by tylko 1 promil cząsteczek był tracony w wyniku naświetlenia próbki impulsem laserowym, żeby po ok. 3 sekundach pomiaru (z częstością powtarzania 1 kHz) populacja badanych cząsteczek spadała do 5%. Stąd potrzeba unikania ciągłego naświetlania impulsami laserowymi tego samego miejsca w próbce.

A) Translator kuwet



Zalety:

- mała objętość potrzebna do wypełnienia kuwety
- możliwość stosowania dowolnego rozpuszczalnika

Wady:

- niestabilność sygnału spowodowana mikrozanieczyszczeniami na okienkach kuwety

B) Kuweta przepływowa z pompą perystaltyczną



Zalety:

- wysoka jakość zbieranego sygnału, wolna od rozprożeń dla jednorodnego roztworu

Wady:

- ograniczona liczba rozpuszczalników organicznych możliwych do zastosowania z uwagi na wykorzystanie giętkich wężyków

Rysunek 3.2.6 Systemy dostarczania próbki do pomiarów

W tej pracy stosowano zamiennie dwa systemy dostarczania świeżej próbki w miejsce przestrzennego przecinania się wiązek (rysunek 3.2.6). Pierwszy system to zaprojektowany przez autora pracy translator kuwet o dużej amplitudzie ruchu (rysunek 3.2.6A). Przesuwa on zamontowane kuwety po płaszczyźnie prostopadłej do kierunku wiązki próbkującej. W ustawieniu tej płaszczyzny pomagają wbudowane mechanizmy podobne do tych stosowanych w uchwytach kinematycznych z wykorzystaniem śrub zdobno-zwojowych. Za pomocą korbowodów ruch obrotowy miniaturowych silników prądu stałego zamieniany jest na ruch posuwisto-zwrotny części ruchomych. Kierunek ruchu wyznaczają prowadnice liniowe, dzięki czemu kuweta przesuwana się w dobrze zdefiniowanej płaszczyźnie. Amplituda ruchu wybierana jest w sposób dyskretny od 8 do 24 mm poprzez zaczepienie korbowodu w odpowiednim punkcie tarczy obrotowej przymocowanej do wału silnika. Częstotliwość ruchu określona jest przez częstość obrotową silnika (od 1 do 5 Hz), którą można regulować za pomocą potencjometrów dla każdego silnika osobno. Miejsce padania wiązki w próbce przesuwana się wg krzywej Lissajous powstałej wskutek złożenia dwóch ruchów harmonicznym o różnej częstotliwości i fazie. Jeśli stosunek częstotliwości jest liczbą wymierną krzywe Lissajous tworzą wzór zamknięty [111]. Matematyczny ideał liczby wymiernej trudno zrealizować w praktyce, dlatego ścieżka ruchu wypełnia prawie jednorodnie obszar prostokątny ograniczony przez amplitudy ruchu. Obszar ten może objąć ponad 50 % całego użytecznego obszaru kuwety. Kuwety stosowane w tym rozwiązaniu to najczęściej zamknięte demontowalne kuwety kwarcowe o nominalnej długości dla cieczy 1 mm (typ 20 z firmy Precision Cells) i objętości 0.3 ml.

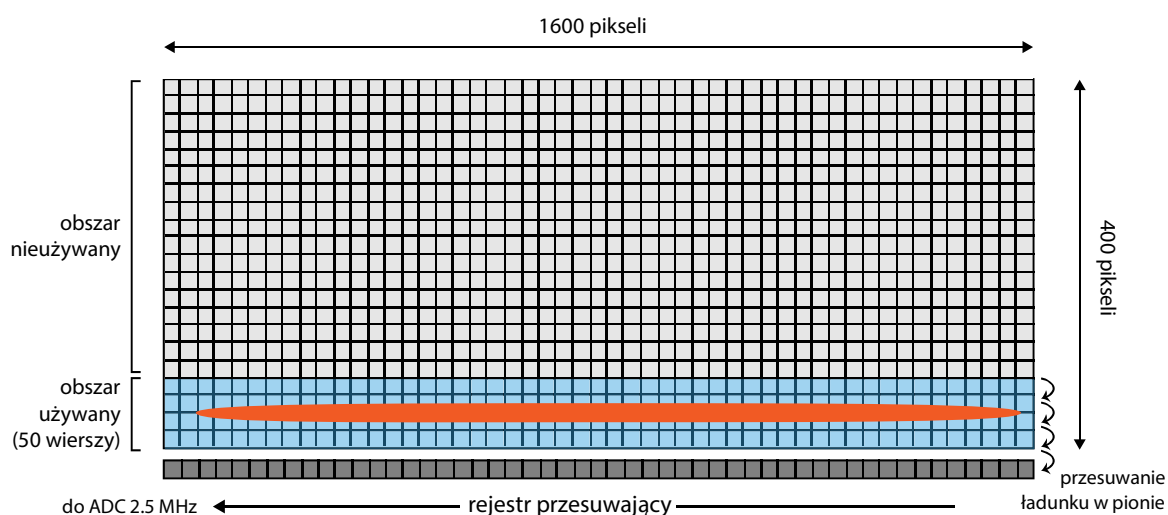
Drugim stosowanym systemem dostarczania próbki do pomiarów jest kuweta przepływowa z pompą perystaltyczną (rysunek 3.2.6B). W tym przypadku kuweta jest nieruchoma, a obieg cieczy wymuszony jest przez pompę. Kuweta (typ 48 z firmy Precision Cells) posiada wyprowadzenia cylindryczne, do których wtykany jest elastyczny wężyk. Ruch cieczy następuje poprzez dociskanie wężyka przez 6 toczących się rolek pompy, gwarantując minimalną pulsację przepływu (pompa Ismatec Reglo Digital ISM831C). Wężyki należy dobierać odpowiednio do stosowanego medium. Długość wężyka wynosiła od 30 do 40 cm, a średnica wewnętrzna 1.5 mm, co daje objętość cieczy potrzebną do wypełnienia wężyka mniejszą niż 1 ml. Stosowane prędkości przepływu wahały się pomiędzy 2 a 6 ml/min.

Różnice pomiędzy systemami wyglądają następująco. System A może być stosowany do szerokiej klasy rozpuszczalników (z uwagi na kontakt próbki jedynie ze szkłem), natomiast system B najlepiej nadaje się do środowisk wodnych oraz w ogólności nie nadaje się do rozpuszczalników organicznych. System A sprawdza się, gdy szkło kuwety jest wolne od zanieczyszczeń i zarysowań. Detekcja sygnału jest bardzo czuła nawet na niewielkie niejednorodności na okienkach kuwety. Skutkuje to losowymi rozproszeniami sygnału w trakcie pomiaru, zaburzającymi uśrednianie pomiaru. Z kolei w systemie B tylko ciecz się przemieszcza. Jeśli badany związek jest dobrze rozpuszczony (w roztworze nie ma agregatów), a ciecz jednorodna – sygnał jest bardzo stabilny i można prowadzić rejestrację widm przez bardzo długi okres czasu, tym samym osiągnąć wysoki stosunek sygnału do szumu.

3.2.4 Układ detekcji

Sygnałem rejestrowanym podczas pomiaru jest widmo impulsu próbkującego, niezależnie od schematu pomiarowego (por. tab. 3.2.1). Pojedynczy impuls próbkujący zawiera wystarczająco dużo fotonów, aby nasycić detektor taki jak CCD. Warto było wykorzystać ten fakt i zastosować dostatecznie szybką kamerę CCD, która będzie w stanie rejestrować i przetwarzać każdy impuls osobno. Sprzyjający jest również fakt, że dostarczenie fotonów do matrycy zajmuje tylko kilka pikosekund (tyle wynosi całkowity czas trwania impulsu próbkującego z czirpem). Cały pozostały czas może być wykorzystany na proces odczytywania ładunku z matrycy i przygotowanie jej do kolejnego naświetlenia.

Zastosowana kamera EMCCD Andor Newton DU971N-UVB posiada matrycę o rozmiarze 1600 x 400 pikseli (rysunek 3.2.7). Podczas odczytu kamera wykorzystuje 2.5 MHz 16-bitowy przetwornik analogowo-cyfrowy (ADC) oraz najkrótszy dostępny czas pionowego przesunięcia ładunku wynoszący 4.95 μ s. Mimo to, odczytywanie wszystkich 640 000 pikseli tysiąc lub więcej razy na sekundę jest niemożliwe, dlatego potrzebne są pewne uproszczenia przyspieszające odczyt. Po pierwsze ładunek może być sumowany po kolumnie w dolnym rejestrze przesuwającym (rozdzielczość pionowa jest nieistotna). Po drugie, możemy odczytywać tylko tyle wierszy matrycy, ile to konieczne. Procedura odczytu matrycy jest następująca: impuls próbkujący po przejściu przez spektrograf naświetla dolną część matrycy o wysokości 50-ciu wierszy (maksymalna fizyczna wysokość obszaru to 0.8 mm). Po wytworzeniu ładunku następuje jego przesuwanie wiersz po wierszu i sumowanie w rejestrze przesuwającym. Po zsumowaniu 50-ciu wierszy rejestr przesuwający ładunki w kierunku przetwornika ADC, gdzie są zamieniane na reprezentację cyfrową. Wszystkie te operacje mogą być wykonane w czasie niewiele krótszym niż 1 ms. Przy wyzwaniu kamery zewnętrznym sygnałem zsynchronizowanym z laserem pompującym możemy rejestrować każde widmo impulsu próbkującego osobno z częstotliwością 1 kHz.



Rysunek 3.2.7 Sposób odczytu matrycy CCD pozwalający rejestrować 1000 widm na sekundę. Kolorem pomarańczowym zaznaczono rozdzieloną spektralnie wiązkę impulsu próbkującego, która naświetla dolną część matrycy.

Do precyzyjnej synchronizacji obu układów wykorzystano generator opóźnień BNC 565. Warto podkreślić, że pojedyncze widmo opisane jest przez 1600 liczb o rozdzielczości pionowej wyznaczonej przez przetwornik ADC (16 bitów). Transfer danych z prędkością >3.2 MB/s odbywa się po interfejsie USB 2.0 do komputera PC, gdzie widma są dalej przetwarzane w czasie rzeczywistym przez program komputerowy.

Jak wspomniano wcześniej laser pompujący jest w stanie pracować z częstotliwością do 10 kHz. Opisana wyżej kamera jest głównym elementem limitującym częstotliwość repetycji pracy układu do 1 kHz. Obecnie najszybsze komercyjnie dostępne kamery CCD są w stanie podnieść ten limit 2- lub 3-krotnie (przy zachowaniu odczytu 1600 pikseli w rzędzie [112]). Większą częstotliwość odczytu mogą osiągnąć liniowe detektory typu CMOS (z ang. *Complementary metal-oxide semiconductor*). Niestety są one mniej czułe [113, s. 546], a produkowane układy mają ograniczoną (typowo do 12 bitów) dynamikę przetwornika ADC [114]. W przeciwieństwie do spontanicznego rozpraszania Ramana, w którym liczy się detekcja każdego fotonu, w wymuszonym procesie sygnał Ramana „wyrasta” na widmie światła

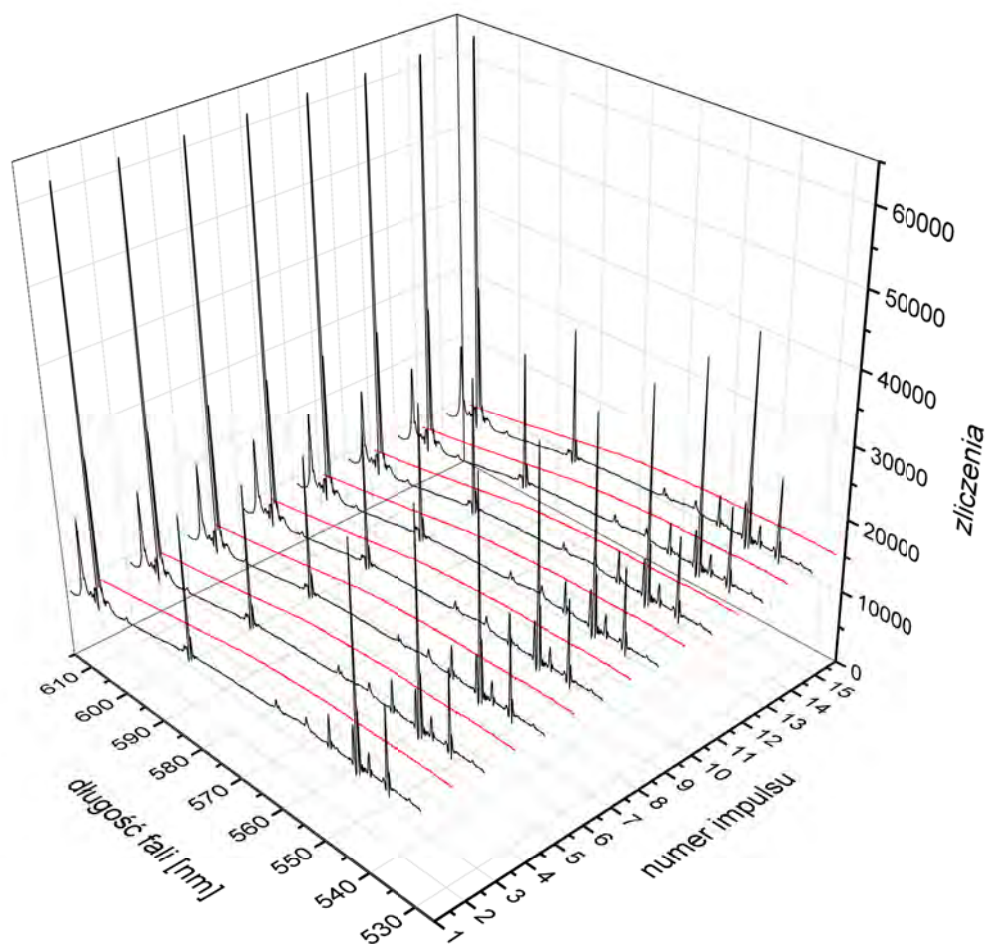


Figure 1 Rysunek 3.2.8 Sekwencja widm impulsów próbkujących rejestrowana przez kamerę CCD z częstotliwością powtarzania 1 kHz. Czarna linia oznacza widma zawierające sygnał wzmocnienia Ramana (pochodzący od mieszaniny acetonitrylu i toluenu), czerwona – widmo z zablokowanym przez czoper optyczny impulsem ramanowskim. Długość fali impulsu ramanowskiego wynosiła 515 nm.

próbkującego, zawierającego dość sporą liczbę fotonów. Dlatego w tej metodzie detekcji ważniejsza jest jak największa dynamika detektora.

Na początku rozdziału 3.2 była mowa o wykorzystaniu czopera optycznego do blokowania co drugiego impulsu ramanowskiego (bądź wzbudzającego). W przypadku pomiaru widm Ramana można zobrazować, jak wygląda typowa seria widm impulsów próbkujących napływająca z kamery w przypadku modulowania wiązki impulsów ramanowskich (rys. 3.2.8). Widmo Ramana w metodzie FSRS powstaje jako efekt dzielenia widma impulsu próbkującego z obecnością pompy Ramana w próbce przez widmo referencyjne (por wzór 2.2.1). Czas potrzebny do zebrania pojedynczego widma Ramana w opisywanym układzie zajmuje zatem 2 ms, a wykorzystanie impulsów jest 100%.

3.3 Szerokopasmowe źródło impulsów próbkujących

W tym podrozdziale zostanie omówiony układ wytwarzający impulsy próbkujące charakteryzujące się bardzo szerokim widmem. Opisany tu sposób wytwarzania impulsów – nazywany w literaturze procesem generacji **białego światła** (lub superkontinuum) – jest wykorzystany także w pozostałych układach wytwarzających strojone impulsy wzbudzające i ramanowskie (rozdział 3.4 oraz 3.5).

Generacja białego światła to jedno z najbardziej spektakularnych zjawisk optyki fizycznej. Pozwala w stosunkowo prosty sposób uzyskać niezwykle użyteczne właściwości światła. Sam proces polega na przemianie krótkiego impulsu światła w ośrodku nieliniowym w impuls o bardzo szerokim widmie, obejmującym typowo ponad jedną oktawę częstotliwości, zachowując jednocześnie wysoką spójność przestrzenną wiązki oraz stałe relacje fazowe pomiędzy składowymi spektralnymi [115]. Proces generacji białego światła po raz pierwszy został opisany w roku 1970 przez R. R. Alfano i S. L. Shapiro dla impulsów pikosekundowych w kryształach i szklach [116]. Od tamtego czasu zjawisko to zaobserwowano także w gazach [117] i cieczach [118], a źródła promieniowania laserowego wykorzystane w tym procesie rozciągają się od laserów femtosekundowych do laserów pracy ciągłej [119]. Białe światło znalazło zastosowanie w takich dziedzinach jak: spójna tomografia optyczna [120], metrologia optyczna [121] czy telekomunikacja [122]. Co ciekawe, jednym z pierwszych zastosowań białego światła była pikosekundowa spektroskopia odwrotnego efektu Ramana [123]. Szczególnie dynamicznie rozwijana jest w ostatnich latach dziedzina generacji białego światła w światłowodach o dużej nieliniowości.

W ośrodkach przezroczystych proces generacji białego światła przez swobodnie propagującą wiązkę światła jest nieodłącznie związany ze zjawiskiem tworzenia się **filamentu** – struktury światła, która propagując się w ośrodku, nie ulega dyfrakcji. Filament tworzy się w wyniku jonizacji ośrodka przez promieniowanie o dostatecznie wysokiej mocy. Z licznych eksperymentów wynika, że warunkiem wytworzenia się zarówno filamentu, jak i białego światła, jest przekroczenie pewnego progu mocy promieniowania, który w obu przypadkach jest równy mocy krytycznej P_{kr} zajścia procesu samoogniskowania (patrz rozdział 3.1.2). Moc krytyczna procesu samoogniskowania dana jest przez wyrażenie [124]:

$$P_{kr} \approx \frac{0.15\lambda_0^2}{n_0 n_2} \quad (3.3.1)$$

gdzie n_0 to zwykły, a n_2 nieliniowy współczynnik załamania ośrodka zdefiniowany w równaniu 3.1.13, λ_0 to centralna długość fali impulsu. Moc promieniowania laserowego jest cechą niezależną od rozmiaru wiązki. Oznacza to, że aby wytworzyć białe światło poprzez ogniskowanie impulsów światła w przezroczystym ośrodku nieliniowym potrzebna jest dostateczna energia impulsu. Moce krytyczne oraz minimalne energie potrzebne do wytworzenia białego światła dla wybranych ośrodków zostały zebrane w tabeli 3.3.1. Wynika z niej, że dla lasera pompującego wykorzystanego w układzie doświadczalnym potrzebna jest energia ok. 1 μJ .

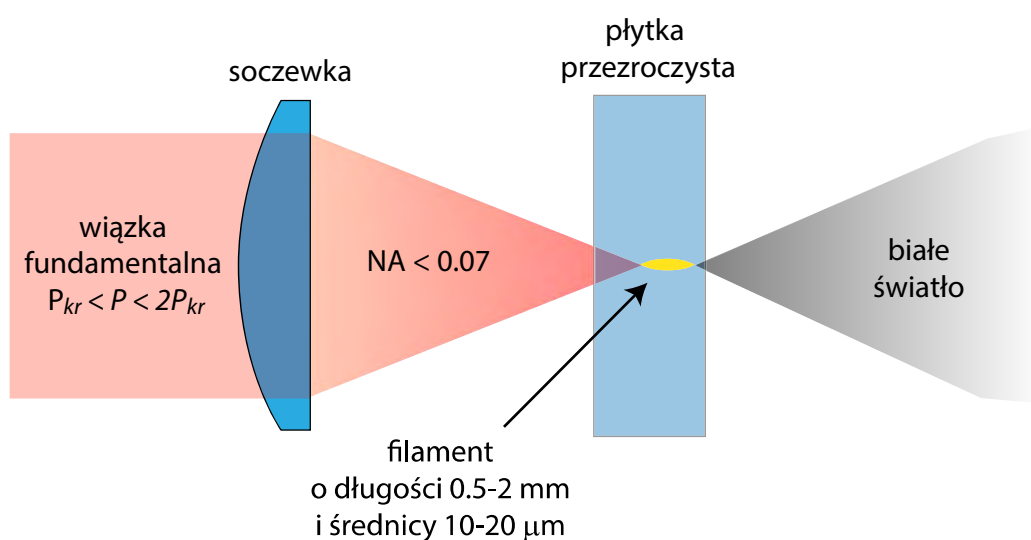
Wiele prac naukowych poświęcono próbom wyjaśnienia dokładnego mechanizmu tworzenia się białego światła. Różni się on bowiem w zależności od parametrów promieniowania laserowego oraz ośrodka. Dla wiązki swobodnie propagujących się impulsów femtosekundowych proces generacji białego światła przebiega następująco: po przekroczeniu mocy krytycznej P_{kr} wiązka impulsów ulega samoogniskowaniu, przeciwstawiając się dyfrakcji do momentu, aż natężenie w ognisku osiągnie wartość ok. 10^{13} W/cm^2 i dojdzie do wytworzenia swobodnych elektronów w ośrodku [129]. W przypadku ciał stałych (szkieł albo kryształów) wytworzenie swobodnych elektronów wiąże się z przeniesieniem ich z pasma walencyjnego do pasma przewodzenia, czyli pokonaniem przerwy energetycznej w wyniku wielofotonowej absorpcji. Gęstość swobodnych elektronów wynosi około 10^{18} – 10^{20} cm^{-3} i odpowiada plazmie o niskiej gęstości [130]. Plazma działa jak ujemna soczewka, przeciwstawiając się samoogniskowaniu i pozwalając impulsowi na propagację przez krótki dystans w postaci filamentu. Jednocześnie dochodzi do samowystromienia impulsu oraz ogniskowania czasowo-przestrzennego [131], które powodują koncentrację energii w tylnym zboczku impulsu. To tam efektywnie powstaje dużo nowych częstości na skutek samomodulacji fazy. Samomodulacja fazy jest dodatkowo wzmocniona przez plazmę [130]. Proces ustaje, gdy gęstość plazmy stanie się na tyle duża, że wiązka zaczyna się rozbiegać i opuszcza obszar plazmy. Jeśli moc wiązki wciąż przekracza P_{kr} , cały proces może się powtórzyć wielokrotnie, tworząc w rezultacie długie filamenty przekraczające nawet 1 kilometr [132].

Parametr	CaF ₂	szafir	kwarc topiony	powietrze
n_0	1.4278 [124]	1.7555 [124]	1.45 [125]	1.0003 [126]
n_2	1.9 [127]	2.9 [127]	2.7 [127]	0.004 [128]
P_{cr}	5.9 MW	3.2 MW	4 MW	4 GW
E_{min}	1.05 μJ	0.56 μJ	0.73 μJ	730 μJ

Tabela 3.3.1 Porównanie ośrodków pod względem zaistnienia warunków generacji białego światła dla impulsu o centralnej długości fali 1030 nm. Jednostką nieliniowego współczynnika załamania jest $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$. Energię minimalną liczone ze wzoru $E_{min} = 0.94P_{cr}/t$ dla gaussowskiego profilu impulsu o czasie trwania $t=180 \text{ fs}$.

W praktycznej realizacji generacji białego światła na potrzeby układu doświadczalnego samoogniskowanie jest wspomagane przez dodatkową soczewkę, która skraca drogę ogniskowania wiązki (rysunek 3.3.1). Energia impulsu jest dobrana tak, aby moc wiązki nieznacznie przekraczała moc krytyczną P_{kr} . W płytce materiału przezroczystego dochodzi do wytworzenia się krótkiego filamentu widocznego gołym okiem o długości od 0.5 do 2 mm i średnicy 10-20 μm [124]. Dzięki temu, że moc wiązki znajduje się tuż nad progiem P_{kr} , energia tracona na jonizację nie pozwala na ponowne samoogniskowanie i poszerzona spektralnie wiązka białego światła zaczyna się rozbiegać. Moc wiązki dobierana tak, aby widmo białego światła było gładkie i miało jak najmniejsze fluktuacje. Przy zbyt dużej mocy widmo jest silnie zmodulowane, co może być tłumaczone podzieleniem impulsu na dwie kopie w trakcie propagacji w filamencie i ich interferencje spektralną na spektrometrze. Takie białe światło jest bezużyteczne do zastosowań w spektroskopii.

Nie bez znaczenia jest także apertura numeryczna światła w procesie generacji białego światła. Okazuje się, że efektywny próg mocy krytycznej podnosi się, gdy apertura numeryczna wiązki zaczyna przekraczać 0.07, natomiast zawartość składowych krótkofalowych zwiększa się, gdy zastosuje się słabe ogniskowanie (<0.05) [133]. Z drugiej strony, własne doświadczenia pokazały, że bardzo małe apertury numeryczne skutkowały trudnościami w uzyskaniu symetrii osiowej rozkładu przestrzennego białego światła.



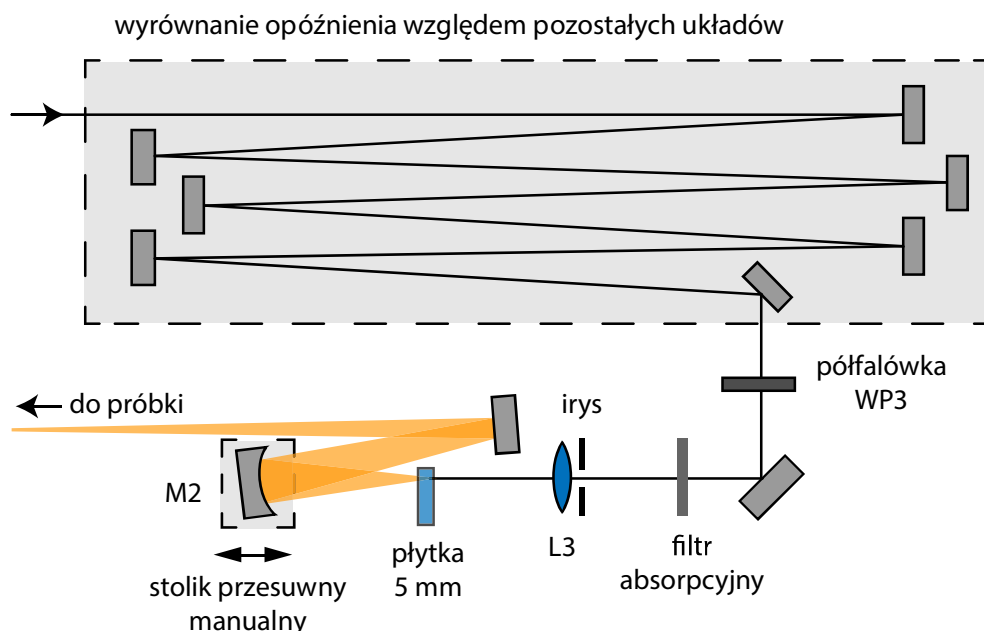
Rysunek 3.3.1 Sposób generacji białego światła wykorzystany w układzie doświadczalnym. P – moc wiązki fundamentalnej, NA – apertura numeryczna światła po soczewce

3.3.1 Układ doświadczalny

Układ generujący impulsy próbkujące został przedstawiony na rysunku 3.3.2. Stanowi on uzupełnienie schematu z rysunku 3.2.1. Wiązka lasera pompującego, zanim trafi do właściwego układu generacji białego światła, odbija się wielokrotnie od zwierciadeł dielektrycznych w celu wyrównania opóźnienia optycznego względem układów generujących pozostałe impulsy. Liczba odbić wynosi 10, a całkowita droga geometryczna od ostatniego zwierciadła układu stabilizacji kierunku wiązki do soczewki L3 wynosi 9 m. Półfalówka WP3

obraca polaryzację impulsu o 90 stopni i ustala ją w kierunku prostopadłej do płaszczyzny biegu wiązki (polaryzacja S). Energia impulsu jest wstępnie osłabiana przez filtr absorpcyjny, a dalej przez przesłonę o regulowanej średnicy otworu. Soczewka L3 o ogniskowej 75 mm i rozmiar wiązki tworzą w efekcie stożek światła o aperturze numerycznej około 0.055, którego ognisko znajduje się w płytce szafirowej lub fluorku wapnia CaF_2 (w zależności od pomiaru) o grubości 5 mm. Płytkę ustawioną jest w taki sposób, aby filament białego światła był tworzony przy krawędzi płytki. Dzięki temu sferyczne zwierciadło wklęsłe M2 o ogniskowej 150 mm odbija wiązkę pod jak najmniejszym kątem. Zadaniem zwierciadła M2 – zamontowanego na stoliku przesuwным – jest jednocześnie ogniskowanie wiązki w kuwecie pomiarowej.

Zastosowanie zwierciadła sferycznego do kolimacji silnie rozbieżnego białego światła to najbardziej optymalne rozwiązanie spośród pozostałych, jakimi są: kolimacja przez soczewkę oraz kolimacja przez pozaosiowe zwierciadło paraboliczne. Pierwsze rozwiązanie gwarantuje zadowalające symetryczne rozkłady przestrzenne wiązki kosztem wprowadzenia aberracji chromatycznej oraz dodatkowego rozciągnięcia czasowego impulsu na skutek dyspersji materiałowej soczewki. Drugie rozwiązanie pozwala uniknąć najważniejszych aberracji (sferycznej, astygmatyzmu), jednak metody produkcji takich zwierciadeł nie pozwalają na uzyskanie gładkiej powierzchni odbijającej, wskutek czego wiązka doznaje istotnych zniekształceń w profilu przestrzennym. Pozaosiowe odbicie od zwierciadła sferycznego nie wprowadza dodatkowego rozciągnięcia do impulsu a jakość powierzchni zwierciadła jest bardzo wysoka. Aberracje pozaosiowe można minimalizować poprzez stosowanie najmniejszego możliwego kąta pomiędzy wiązką padającą a odbitą, natomiast najsilniejsza aberracja, czyli astygmatyzm, może zostać całkowicie wyeliminowana.

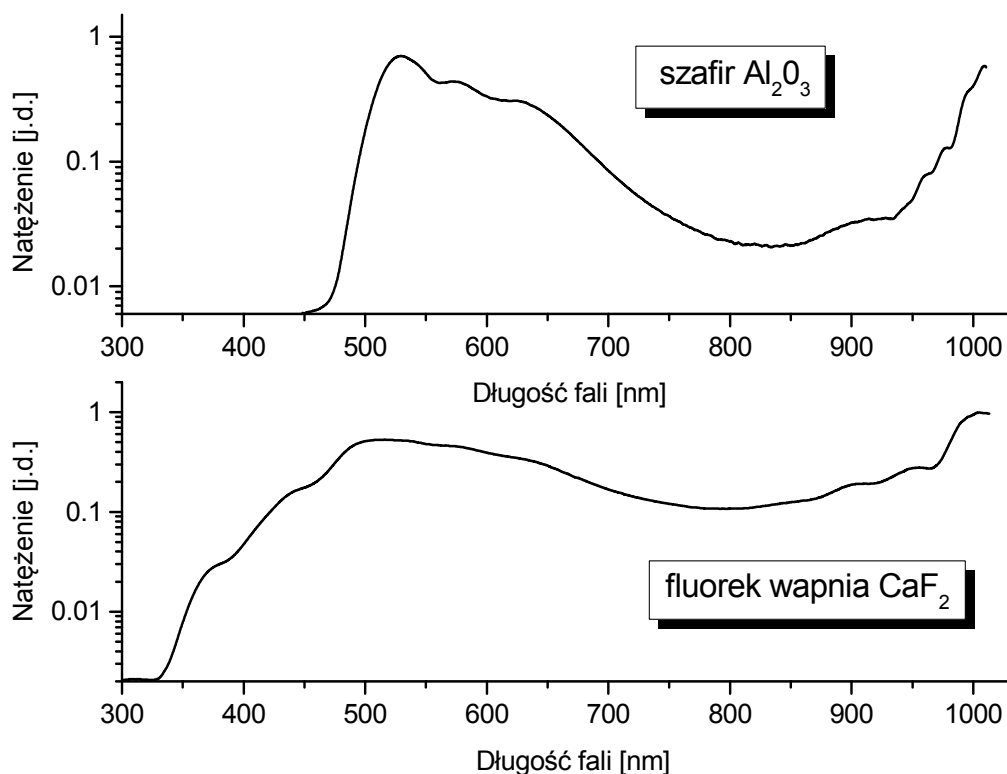


Rysunek 3.3.2 Schemat układu do wytwarzania impulsów próbkujących (uwzględnia dodatkowy tor wyrównania drogi optycznej względem pozostałych impulsów)

Impulsy białego światła opuszczające układ mają dodatni czirp. Jego pochodzenie związane jest głównie z dyspersją płytki, w której dochodzi do wytworzenia białego światła [134]. Jak pokazano w pracy [135] czirp w impulsie białego światła, służącym do próbkowania stanu materii po wzbudzeniu, nie pogarsza czasowej zdolności rozdzielczej pomiaru, jeśli uwzględnia się różne położenia czasu zero (T_0) dla każdej składowej spektralnej osobno. Procedura wyznaczania takiej krzywej podana została w rozdziale 3.6.1. W przypadku femtosekundowej spektroskopii wymuszonego rozpraszania Ramana impuls próbkujący znajduje się dodatkowo w polu impulsu ramanowskiego. Oczywistym jest, aby rzeczywisty czas trwania impulsu nie przekraczał czasu trwania impulsu ramanowskiego, co oznaczało by zanik procesu wymuszonego rozpraszania Ramana dla skrajnych składowych spektralnych. Oprócz tego nawet niewielki czirp może zaburzać względną amplitudę linii Ramana, gdyż różne składowe spektralne białego światła przekrywają się w czasie z innym natężeniem chwilowym obwiedni impulsu ramanowskiego. Z tego powodu niektóre grupy badawcze wciąż kompresują impuls próbkujący do impulsu fourierowsko ograniczonego w zewnętrznym kompresorze pryzmatycznym [136]. W układzie opisywanym w tej pracy opóźnienie pomiędzy składowymi spektralnymi impulsami próbkującego, które odpowiadają zakresowi częstości drgań $0-3000\text{ cm}^{-1}$, wynosi typowo 150-200 fs. Stanowi to jedynie 1/10 czasu trwania impulsu ramanowskiego, a więc zaburzenie względnej amplitudy linii jest niewielkie. Warto wspomnieć, że sama kompresja impulsu nie gwarantuje wyrównania względnych amplitud linii Ramana, gdyż profil poprzeczny impulsu białego światła w miejscu oddziaływania w próbce nie zawsze jest taki sam dla każdej długości fali białego światła. Istnieje powszechne domniemanie, że tak jest, tymczasem może się on istotnie zmieniać, co zostanie pokazane w dalszej części tego rozdziału. Ponadto niewielkie systematyczne zaburzenia względnych amplitud linii w mierzonych widmach mogą być skorygowane przez pomiary związków o znanych przekrojach czynnych. Z tego powodu, jak również z chęci uniknięcia zbędnej komplikacji układu, zrezygnowano z budowy kompresora optycznego do kompresji impulsu próbkującego.

3.3.2 Charakterystyka źródła

W układzie doświadczalnym stosowano zamiennie dwa popularne ośrodki, w których wytwarzane było białe światło. Płytką szafirową to materiał o wysokiej odporności mechanicznej i stosunkowo dużej dyspersji materiałowej. Białe światło generowane w płytce szafirowej wykazuje się wysoką stabilnością energetyczną. Płytkę może być naświetlana przez wiele dni bez oznak degradacji czy pogorszenia jakości białego światła. Wytworzenie (użytecznych) nowych częstości po stronie krótkofalowej kończy się na około 470 nm. Płytkę szafirową była najczęściej wykorzystywana w pomiarach widm Ramana, gdyż rejestracja widm najczęściej odbywała się w zakresie 500-850 nm. Aby poszerzyć zakres częstości białego światła w kierunku ultrafioletu, zastosowano fluorek wapnia CaF_2 . Ten materiał pozwala uzyskać gładkie widmo rozciągające się od 1030 nm (długość fali lasera pompującego) do 340 nm, czyli na prawie 1.7 oktawy spektralnej. Jest on jednak mało odporny mechanicznie i szybko degraduje się w warunkach generacji białego światła. Już po kilku

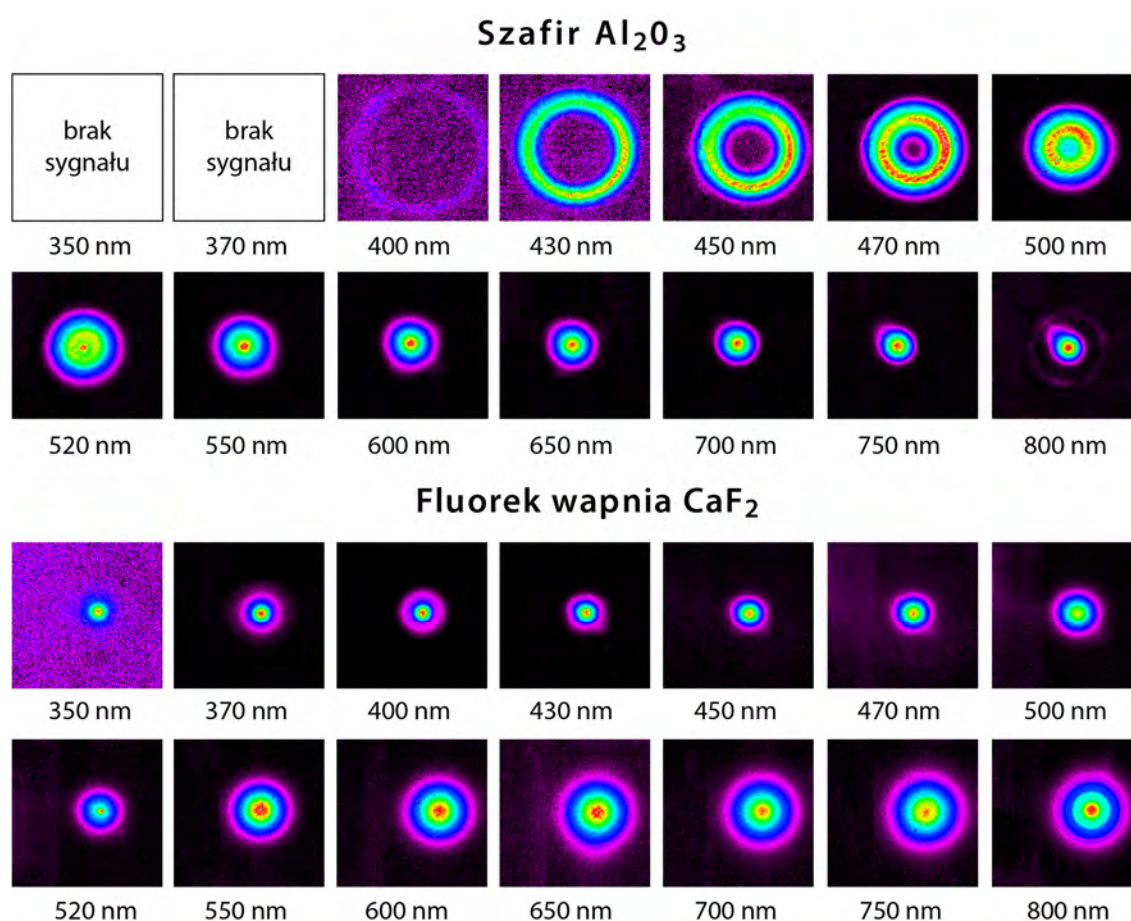


Rysunek 3.3.3 Widma impulsów próbkujących powstałych w płytce szafirowej i fluorku wapnia w wyniku procesu generacji białego światła z wykorzystaniem impulsu lasera pompującego o centralnej długości fali 1030 nm i czasie trwania 180 fs

sekundach naświetlania impulsami z częstotliwością repetycji 1 kHz białe światło zanika i potrzebne jest nowe miejsce do naświetlania. Omija się ten problem poprzez ciągłą translację płytki w kierunku prostopadłym do kierunku wiązki. Mechaniczny ruch płytki zwiększa jednak szum tła w widmach Ramana. Porównanie widm białego światła leżących po stronie krótkofalowej wytwarzanych przez laser pompujący o długości fali centralnej 1030 nm przedstawiono na rysunku 3.3.3. Bezwzględne wartości gęstości spektralnych nie były mierzone, ale z danych literaturowych wiadomo, że przy podobnych warunkach generacji wynoszą typowo od 10 do 30 pJ/nm w części widzialnej [124]. Warto na koniec zwrócić uwagę na zalety wykorzystania lasera pompującego o centralnej długości fali lasera przesuniętego dalej w stronę podczerwieni. W porównaniu z popularnym laserem Ti:szafir (centralna długość fali 800 nm) uzyskano ponad 200 nm dodatkowego zakresu spektralnego. Zakres ten przypada na bliską podczerwień, który jest optymalnym obszarem rejestracji widm Ramana cząsteczek absorbujących w obszarze widzialnym.

Struktura spektralno-przestrzenna

W literaturze mało uwagi poświęca się zagadnieniu struktury przestrzennej białego światła. Dla impulsów białego światła o niezwykle szerokim widmie, które powstaje jako efekt działania wielu złożonych procesów fizycznych, trudno oczekiwać, by profil przestrzenny był identyczny dla każdej długości fali. Prace nad optymalizacją sygnału Ramana i jakością zasiewania wzmacniaczy parametrycznych (rozdziały 3.4 i 3.5) doprowadziły do konieczności zbadania profilu przestrzennego białego światła dla różnych długości fal. Układ do pomiaru profili przestrzennych białego światła zasadniczo wygląda tak samo jak na rysunku 3.3.2 z tą różnicą, że zwierciadło M2 zostało zastąpione soczewką asferyczno-achromatyczną (Edmund Optics NT49-663). Zadaniem soczewki była kolimacja światła oraz wprowadzenie jak najmniejszego zaburzenia do profilu wiązki. Tuż za soczewką umieszczono kamerę CCD (Pike F421B), a przed nią wymienne filtry interferencyjne wąskopasmowe o szerokości połówkowej 10 nm (Thorlabs FKB-VIS-40, Edmund Optics NT65-140 i podobne). Zarejestrowane rozkłady przestrzenne przedstawia rysunek 3.3.4. Widać na nim jak zamiana samego ośrodka, w którym dochodzi do wytworzenia filamentu, może mieć zasadniczy wpływ na całkowity profil impulsu białego światła. Szczególnie nieocze-



Rysunek 3.3.4 Porównanie profili przestrzennych na różnych długościach fal białego światła wytworzonego w płytce szafirowej i fluorku wapnia.

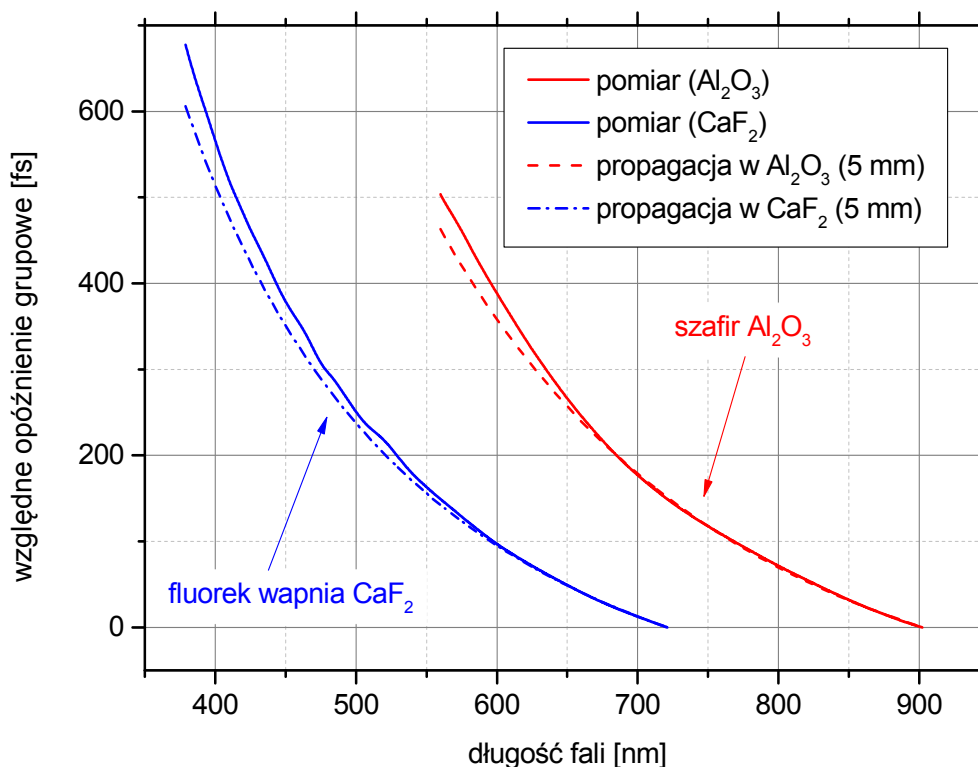
kiwane okazały się struktury pierścieni obserwowane poniżej 500 nm w przypadku płytki szafirowej, nieobecne we fluorku wapnia.

Wytwarzanie fotonów w płytce szafirowej sięga znacznie dalej po stronie krótkofalowej niż powszechnie się sądzi, bo nawet do 400 nm, ale są to fotony w poprzecznym modzie w kształcie pierścienia z dziurą w środku, dlatego typowo się ich nie rejestruje. Białe światło poniżej 520 nm ze względu trudności przy ogniskowaniu ma ograniczone zastosowanie zarówno w wymuszonym procesie Ramana oraz jako światło służące do zasiewania wzmacniaczy parametrycznych. Bardziej regularny i oczekiwany kształt ma światło wytworzone we fluorku wapnia. Jeśli założy się, że fotony powstają z tego samego filamentu (o stałym wymiarze) i w tym samym kierunku, profile na dłuższych długościach fal powinny być większe ze względu na dyfrakcję, co zgadza się jakościowo z danymi doświadczalnymi.

Wytłumaczenie obserwowanej struktury profilu białego na gruncie modeli teoretycznych wymaga przeprowadzenia symulacji nieliniowej propagacji impulsu w 3 wymiarach przestrzennych, co wykracza poza zakres niniejszej pracy. Jakościowo, strukturę pierścieniową można powiązać ze zjawiskiem towarzyszącym filamentacji nazywanym **emisją stożkową** (z ang. *conical emission*), która objawia się w postaci kolorowych pierścieni otaczających centralną część białego światła. Charakterystyczną cechą emisji stożkowej jest zwiększanie średnicy pierścieni w miarę zmniejszania długości fali światła [137]. Jeden z modeli teoretycznych przewiduje, że składowe krótkofalowe białego światła zyskują składową poprzeczną podczas propagacji w plazmie efektywniej, gdyż są zlokalizowane z tyłu propagującego się impulsu i wydajniej oddziałują z plazmą niż składowe długofalowe z czoła impulsu [138]. To tłumaczyłoby pojawienie się pierścieni w płytce szafirowej. Zagadkowy jest natomiast całkowity brak emisji stożkowej we fluorku wapnia. Jednym z powodów może być krótka kolumna plazmy (w porównaniu z szafirem) oraz mała dyspersja materiału, co mogło by wskazywać na niedostateczne silne rozpraszanie w kierunku pozaosiowym. Zaprezentowane dane dostarczają niewątpliwe nowych danych do zrozumienia zjawiska emisji stożkowej, dla którego istnieje kilka rywalizujących teorii [130].

Struktura czasowa

Niezaniedbywalny czirp oraz szerokie widmo pozwalają scharakteryzować impuls białego światła w domenie czasowej przy pomocy optycznego efektu Kerra. Metoda ta będzie opisana w części 3.6.1 dotyczącej rozdzielczości czasowej układu. W tym miejscu zostaną podane jedynie wyniki pomiarów, które charakteryzują impuls próbkujący w domenie czasowej. Na rysunku 3.3.5 przedstawiono rozkłady opóźnień grupowych składowych spektralnych białego światła wytworzonych w płytce fluorku wapnia i szafiru o grubości 5 mm. Opóźnienie grupowe mówi nam, o ile jednostek w czasie dana składowa spektralna jest opóźniona względem pozostałych. Dla porównania pokazano także opóźnienie grupowe, jakiego doznaje impuls fourierowsko ograniczony podczas liniowej propagacji w ośrodku o długości 5 mm. Jak wynika z rysunku 3.3.5, rzeczywisty czirp impulsu jest większy, aniżeli wynikałby z samej propagacji liniowej w płytce. Ponieważ filament nie tworzy na początku

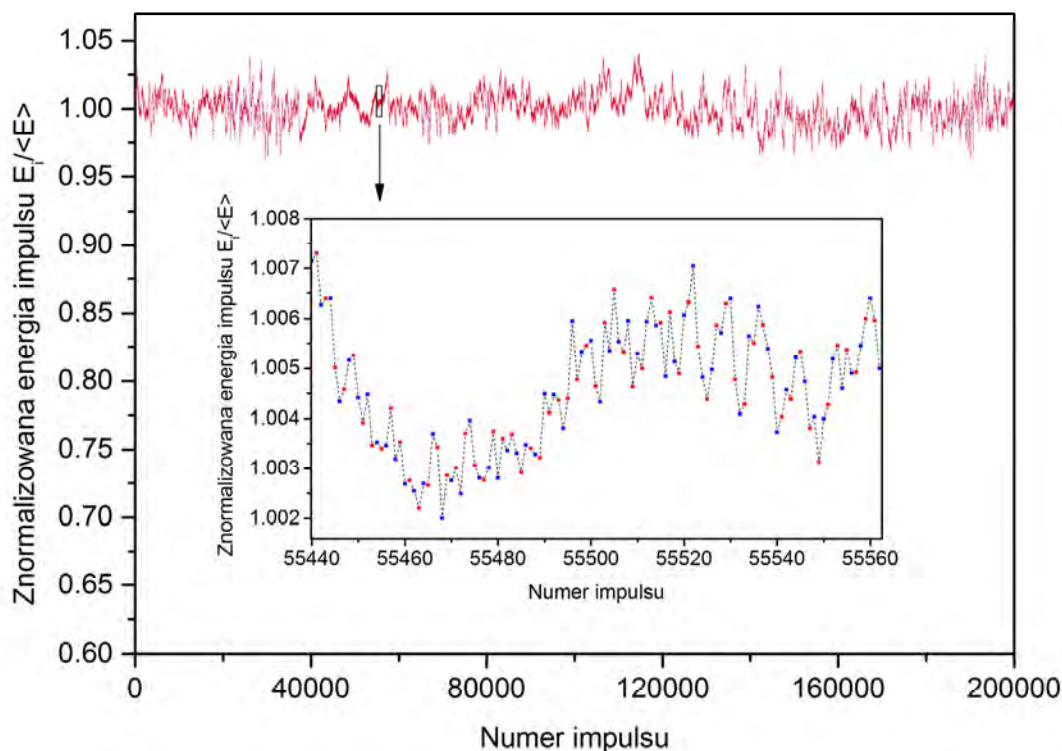


Rysunek 3.3.5 Charakterystyki czasowe impulsów próbkujących wytworzonych we fluorku wapnia i szafirze o grubości 5 mm oraz porównanie ich z całkowitą dyspersją materiałową ośrodków. Zakres opóźnień grupowych nie obejmuje wszystkich dostępnych składowych spektralnych białego światła.

płytki, a raczej blisko tylnej ścianki płytki, mierzony czirp impulsu próbkującego nie może być tłumaczony jedynie samą dyspersją ośrodka. Można oczekiwać, że jego pochodzenie wiąże się częściowo z samym procesem generacji białego światła.

Stabilność źródła

Fluktuacje to jeden z najważniejszych parametrów opisujących impulsy próbkujące. Przekłada się on wprost na jakość mierzonych widm Ramana. Do wyznaczenia fluktuacji potrzebna jest dobra miara. Pomiar fluktuacji energii całego impulsu próbkującego jest pozbawiony sensu, gdyż tylko kilka procent energii impulsu pompującego tworzy nowe częstotliwości w wyniku procesu generacji białego światła. Badanie fluktuacji należy zawęzić do obszaru widmowego, który jest wykorzystywany w pomiarach. Kilka prac naukowych poświęcono na badania fluktuacji oraz korelacji czasowych i spektralnych białego światła do zastosowań w spektroskopii femtosekundowej [139][140]. Wynika z nich, że częstotliwości białego światła nie fluktuują statycznie, a wykazują silne korelacje zarówno w czasie, jak i w widmie (tj. pomiędzy różnymi zakresami spektralnymi). Wysokie korelacje spektralne i czasowe mogą prowadzić do pojawienia się pseudostruktur w linii bazowej widm Ramana i absorpcji przejściowej. Rysunek 3.3.6 przedstawia przykładowy przebieg fluktuacji energii białego światła mierzony poprzez całkowanie widma odczytywanego z kamery CCD dla



Rysunek 3.3.6 Typowe fluktuacje energii impulsów białego światła wytworzonych w płytce szafirowej i rejestrowanych na kamerze CCD (całkowany zakres 650-735 nm, częstość repetycji: 1 kHz). W ramce znajduje się powiększony obszar charakterystyki, na którym widać poszczególne próbki serii – naprzemiennie zaznaczone kolorem czerwonym i niebieskim.

kolejnych 200 000 impulsów (czyli przez okres 3 minut i 20 sekund). Wartość fluktuacji dla całej serii danych wyniosła 1.1%, co nieznacznie przewyższa fluktuacje lasera pompującego (0.7%). Na wykresie widać wolnozmienny charakter fluktuacji o dużej amplitudzie, spowodowany prawdopodobnie ruchami powietrza. Natomiast mała amplituda zmian energii jest widoczna dla małych zakresów czasowych (impulsów blisko siebie leżących).

Aby skwantyfikować te obserwacje, wyznaczono korelacje czasowe pomiędzy impulsami. Współczynnik korelacji Pearsona [141] w tym przypadku dany jest wyrażeniem:

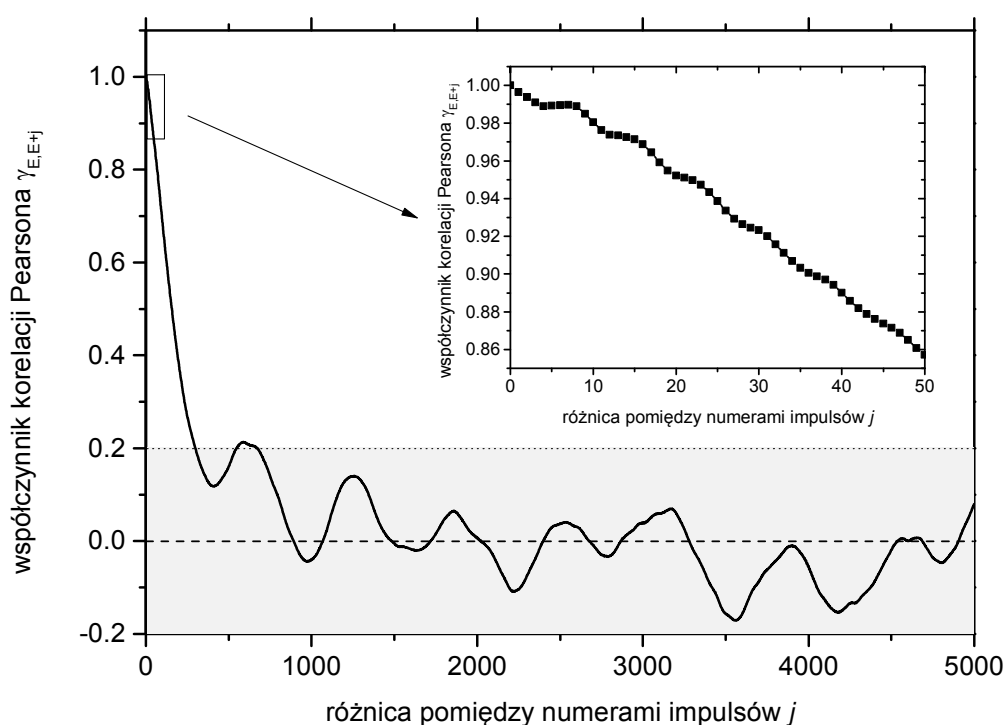
$$\gamma_{E,E+j} = \frac{\sum_{i=1}^{N-j} (E_i - \bar{E}) \cdot (E_{i+j} - \bar{E})}{\sum_{i=1}^N (E_i - \bar{E})^2} \quad (3.3.2)$$

gdzie E_i oznacza energię impulsu, \bar{E} – wartość średnią energii w serii, N – liczbę próbek w serii. Korelacje czasowe w funkcji parametru j – odległości pomiędzy porównywanymi impulsami – przedstawiono na wykresie 3.3.7. Pokazuje on wysoką korelację impulsów leżących blisko siebie w czasie, natomiast praktycznie brak korelacji dla par impulsów oddalonych od siebie o więcej niż 300 ms w czasie ($j > 300$). Największy współczynnik korelacji wynoszący **0.997** uzyskano dla par impulsów następujących po sobie. Mimo, że korelacja

dotyczy scałkowanego pola pod widmem impulsu, podobne wyniki otrzymuje się dla pojedynczych pikseli kamery. Należy oczekiwać, że impulsy następujące po sobie są do siebie podobne także dla całego zakresu spektralnego. Usprawiedliwia to wykorzystanie czopera optycznego do blokowania co drugiego impulsu ramanowskiego bądź wzbudającego z ciągu impulsów i wyznaczania pojedynczego widma Ramana bądź absorpcji przejściowej z dwóch kolejnych impulsów próbkujących. Ponieważ do wyznaczenia pojedynczego widma Ramana potrzebna jest para impulsów, można wprowadzić pojęcie **źródła pochodnego** zdefiniowanego wzorem:

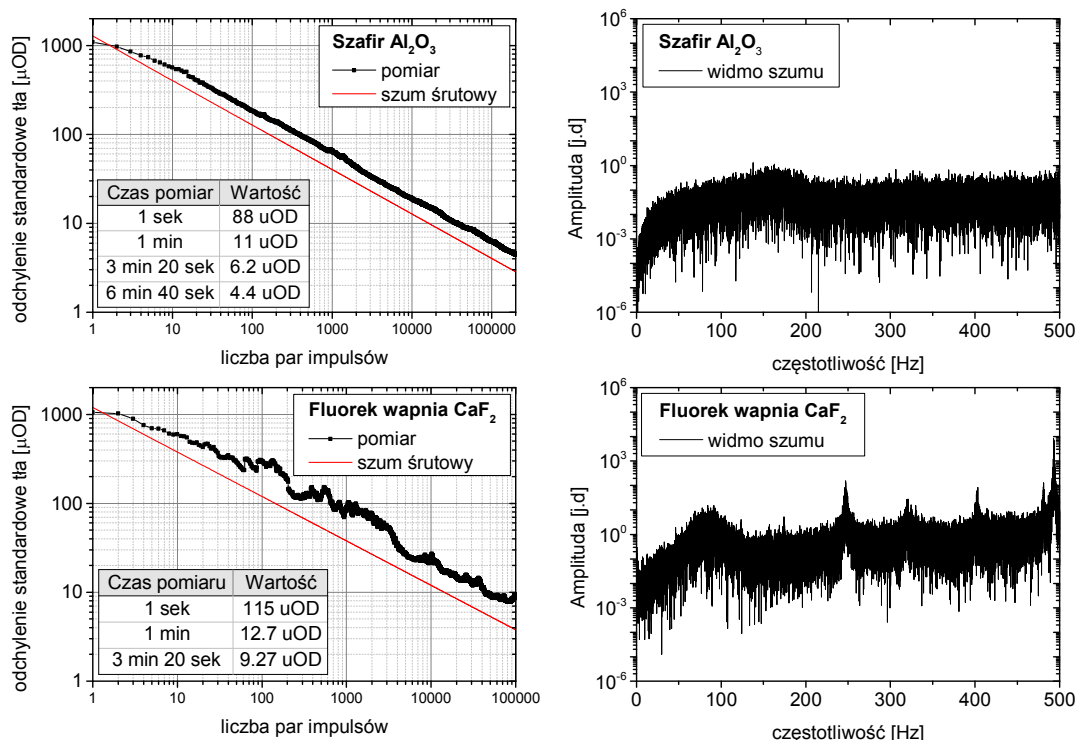
$$I'_n(\lambda) = I_{2n}(\lambda)/I_{2n-1}(\lambda) \quad (3.3.3)$$

gdzie $I_n(\lambda)$ oznacza widmo n-tego impulsu próbkującego. Fluktuacje dla tak zdefiniowanego źródła i serii danych z rysunku 3.3.6 wynoszą teraz 0.087%. Oznacza to 13-krotną redukcję fluktuacji. Wielkość $I'_n(\lambda)$ powinna w idealnym przypadku wynosić 1 dla wszystkich długości fal, gdy w układzie nie ma próbki, lub gdy pozostałe impulsy są zablokowane. W tej sytuacji wielkość $I'_n(\lambda)$ jest dobrą miarą szumu tła widm Ramana. Należy oczekiwać, że szum tła będzie się zmniejszał w miarę uśredniania par wyznaczonych równaniem 3.3.3. Dynamika redukcji szumu tła wraz ze wzrostem liczby uśrednień oraz widma szumu



Rysunek 3.3.7 Korelacje czasowe energii białego światła dla serii pomiarowej z rysunku 3.3.6.

źródeł pochodnych zostały pokazane na rysunku 3.3.8. W ogólności szum tła uzyskany w eksperymencie podąża wzdłuż prostej wyznaczonej przez limit dla szumu śrutowego, który maleje wraz ze wzrostem liczby uśrednień jak \sqrt{N} [142]. W przypadku płytki szafirowej uzyskuje się gładką krzywą redukcji szumu, która dla czasu uśredniania 6 minut i 40 sekund pozwala uzyskać szum tła na poziomie 4.4 μOD (szum śrutowy $\sim 3 \mu\text{OD}$). Nie zaobserwowano nasycenia szumu tła przy zwiększaniu liczby uśrednień, jak w pracy [143], spowodowanych niejednorodnością pikseli urządzenia rejestrującego. Możliwa jest dalsza redukcja szumu poprzez wydłużenie czasu pomiaru. W rzeczywistych pomiarach czas uśredniania pojedynczego widma Ramana rzadko przekraczał 1 minutę, a szum tła osiągał typowo wartości 15-20 μOD . Jak pisano wcześniej, fluktuacje białego światła generowanego we fluorku wapnia są o wiele większe niż dla szafiru. Spowodowane jest to koniecznością mechanicznego ruchu płytką fluorku wapnia. Płytkę wykonuje ruch translacyjny w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku wiązki, kreśląc niedomknięte figury Lissajous, podobnie jak translator kuwet opisany wcześniej. W tym przypadku amplituda ruchu wynosi ok. 1 mm, a częstotliwość waha się między 40 a 100 Hz. Wszelkie niejednorodności mate-



Rysunek 3.3.8 Dynamika redukcji szumu tła źródła pochodnego wraz ze wzrostem liczby uśrednień oraz widma Fouriera. Odchylenie standardowe (lewy panel) było wyznaczone dla obszaru 560-580 nm (szafir) oraz 490-500 nm (fluorek wapnia). Tabele przedstawiają wartości liczbowe szumu dla wybranych czasów (1 sekunda = 500 par impulsów). Szum śrutowy dla pojedynczego widma FSR był obliczony ze wzoru $\sqrt{2}/\sqrt{NQ}$, gdzie N to maksymalna wartość pojemności studni detektora wynosząca 300 000 fotoelektronów (dane producenta [144]), a Q to poziom wypełnienia studni równy 0.77 (szafir) lub 0.87 (fluorek wapnia).

riału i powierzchni mają efekt w postaci istotnych wahań amplitudy widma białego światła, co przekłada się na chaotyczny kształt krzywej redukcji szumu fluorku wapnia. Mimo tego szum tła efektywnie jest większy jedynie o 30-50% niż dla światła wytworzonego w szafirze.

Odstępstwa od krzywej wyznaczonej przez limit szumu śrutowego sugerują, że szum pomiaru nie ma charakteru dokładnie losowego, co widać także w widmie szumu na rys 3.3.8 (dla procesu Poissona widmo szumu powinno być płaskie [145]). Najniższy szum obserwuje się na najniższych częstościach. Szum związany z powolnym dryfem energii światła białego (por. rys. 3.3.6) jest redukowany dzięki definicji źródła pochodnego 3.3.3. Szeroki rezonans w widmie fluktuacji fluorku wapnia zlokalizowany w obszarze 60-100 Hz związany jest z mechanicznym ruchem płytki fluorku wapnia. Źródła wysoko leżących rezonansów 247, 320 oraz 403 Hz, itp. nie udało się ustalić, choć mogą one pochodzić od rezonansów mechanicznych urządzenia poruszającego płytkę.

3.4 Źródło przestrajalnych ultrakrótkich impulsów wzbudających

W tym podrozdziale zostanie opisana budowa uniwersalnego źródła krótkich impulsów światła, służących do wzbudzenia elektronowego cząsteczek. Najważniejszą cechą tego układu jest możliwość swobodnego i łatwego strojenia centralnej długości fali. Obecnie układy, spełniające ten warunek, realizuje się prawie wyłącznie jako **optyczne wzmacniacze parametryczne**, w których wysokoenergetyczny impuls wzmacnia światło o żądanej długości fali w nieliniowym procesie mieszania trzech fal. Idealnym kandydatem na światło, która ma być wzmacniana, jest opisane wcześniej białe światło.

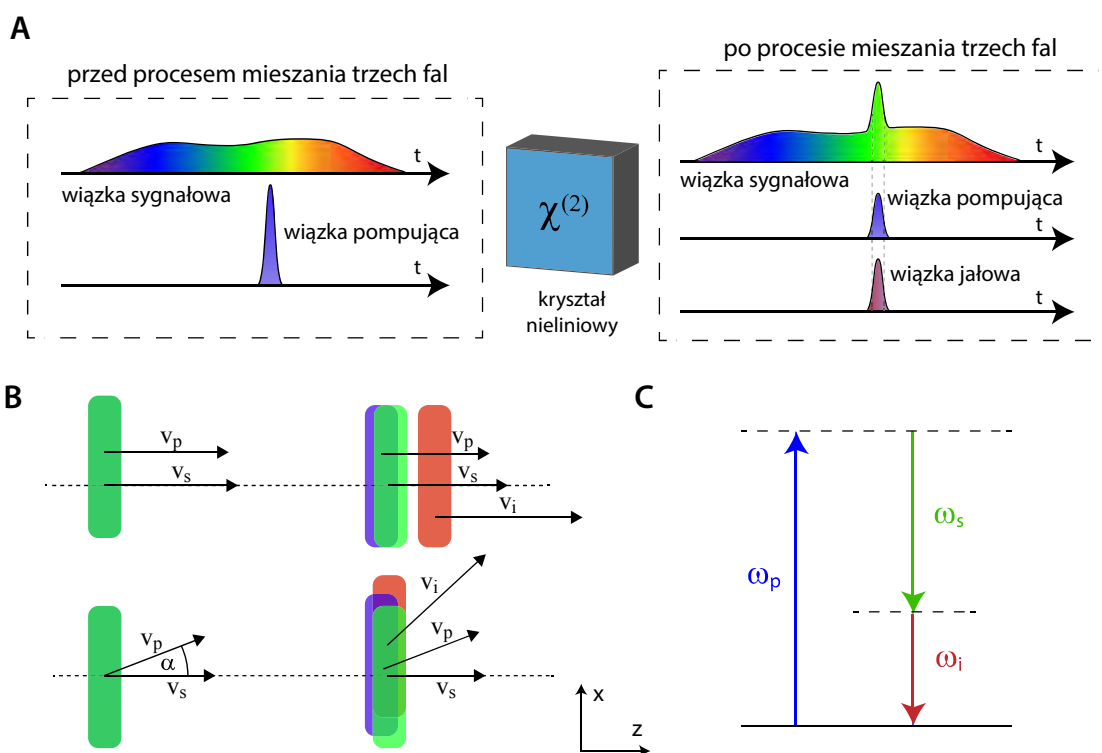
Femtosekundowe optyczne wzmacniacze parametryczne to wciąż temat żywy, szczególnie w domenie wzmacniania impulsów o wysokich mocach szczytowych [146], czy wzmacniania impulsów o bardzo szerokim widmie [147]. W przeciwieństwie do klasycznych wzmacniaczy laserowych proces parametryczny zachodzi bez przekazania ciepła do ośrodka, co stwarza duży potencjał w skalowaniu wzmacniaczy parametrycznych w kierunku wysokich mocy średnich [148]. W dziedzinie optycznych wzmacniaczy parametrycznych o niskich energiach ($\sim 1 \mu\text{J}$ lub mniej) pompowanych laserem femtosekundowym Ti:szafir (800 nm) od czasu pierwszych konstrukcji z lat 90-tych [149][150] do dziś niewiele się zmieniło, a urządzenia tego typu zostały skomercjalizowane⁶. Pewne nowe możliwości dało wykorzystanie laserów iterbowych (1030 nm) do pompowania wzmacniaczy parametrycznych. Pierwsze konstrukcje wykorzystywały źródła o wysokiej częstości repetycji [151][152][153], a ostatnie prace demonstrują generację strojonych impulsów o energiach powyżej $1 \mu\text{J}$ [154][155]. Opisany w tym rozdziale układ należy do tej ostatniej klasy, a do elementów nowych (w kontekście wzmacniaczy parametrycznych pompowanych laserem 1030 nm) należy zaliczyć wzmocnienie z pochylaniem obwiedni impulsów, dwa stopnie wzmocnienia oraz wykorzystanie fluorku wapnia jako źródła światła zasiewającego.

⁶ Np. produkty firmy Light Conversion z serii TOPAS

3.4.1 Zasada działania i możliwości strojenia układu

Zasada działania układu generującego strojone femtosekundowe impulsy światła została przedstawiona na rysunku 3.4.1A. Impuls białego światła (wiązka sygnałowa) oraz impuls o dużej energii (wiązka pompująca) propagują się razem w kryształku nieliniowym. Po spełnieniu odpowiedniego warunku dopasowania fazowego w wyniku parametrycznej różnicy częstości (procesu mieszania trzech fal – por. rozdział 3.1.2) impuls pompujący przekazuje część swojej energii do fragmentu spektralnego białego światła, który nakrywa się w danej chwili z impulsem pompującym. Ponieważ wiązka białego światła po procesie generacji posiada czirp (por. rys. 3.3.5), to zmieniając względne opóźnienie pomiędzy impulsami wchodzącymi możliwe jest płynne strojenie centralnej długości fali wzmacnianej.

W parametrycznym procesie różnicy częstości dochodzi efektywnie do podziału fotonu pompy na dwa fotony: jeden wiązki sygnałowej i drugi wiązki jałowej (rys. 3.4.1C). Zasady zachowania wymagają, aby powstała trzecia fala – wiązka jałowa, która jest nieobecna przed procesem mieszania trzech fal. Zwykle pomija się ją jako efekt uboczny



Rysunek 3.4.1 Zasada działania układu generującego strojone impulsy femtosekundowe. (A) Profile czasowe wiązek przed i po procesie mieszania trzech fal w kryształku nieliniowym. (B) Prędkości grupowe impulsów w geometrii współliniowej i niewspółliniowej na początku procesu mieszania trzech fal i po przebycia pewnej odległości w kryształku nieliniowym. (C) Podział fotonu w procesie wytwarzania różnicy częstości przedstawiony w formie diagramu poziomów energetycznych, w którym linia przerywana oznacza poziom wirtualny. Indeksy „p”, „s” oraz „i” dotyczą odpowiednio wiązek pompującej, sygnałowej oraz jałowej.

wzmocnienia wiązki sygnałowej, jednak odgrywa ona istotną rolę w dynamice wzmocnienia. W warunkach wzmocnienia nienasyconego (tj. w początkowym etapie wzmocnienia) zarówno natężenie wiązki sygnałowej, jak i jałowej rośnie wykładniczo wraz z drogą propagacji w kryształach [156] pod warunkiem, że ich pola nakrywają się w czasie i przestrzeni w trakcie całego procesu mieszania trzech fal oraz nie występują inne pasożytnicze procesy, jak np. absorpcja. Te dwa warunki nie zawsze mogą być spełnione, co efektywnie ogranicza możliwy zakres strojenia układu.

Proces mieszania trzech fal jest niezwykle czuły na warunek dopasowania fazowego, który był dyskutowany w rozdziale 3.1.2. Ponadto krótkie impulsy światła wymagają szerokiego widma, co wymaga od procesu również szerokiego pasma wzmocnienia. Analiza, którą można znaleźć w wielu podręcznikach (np. [104, s. 251]), pokazuje, że aby to osiągnąć, należy w pierwszym przybliżeniu wyrównać prędkości grupowe pomiędzy impulsem wiązki sygnałowej a impulsem wiązki jałowej. Wykonuje się to poprzez wprowadzenie kąta α pomiędzy wiązkami wchodzącymi (sygnałową i pompującą), tak aby składowe prędkości wiązki sygnałowej i jałowej rzutowane na jeden kierunek były takie same (rys. 3.4.1B). Ponieważ kąty pomiędzy wiązkami są małe (co się za chwilę okaże), a droga oddziaływania krótka, zwykle pomija się dryf poprzeczny wiązek. Niewspółliniowa geometria tworzy klasę tzw. niewspółliniowych optycznych wzmacniaczy parametrycznych (z ang. **NOPA** – *Noncollinear Optical Parametric Amplifier*), które cechuje szerokie pasmo wzmocnienia, i do której należy opisywany układ.

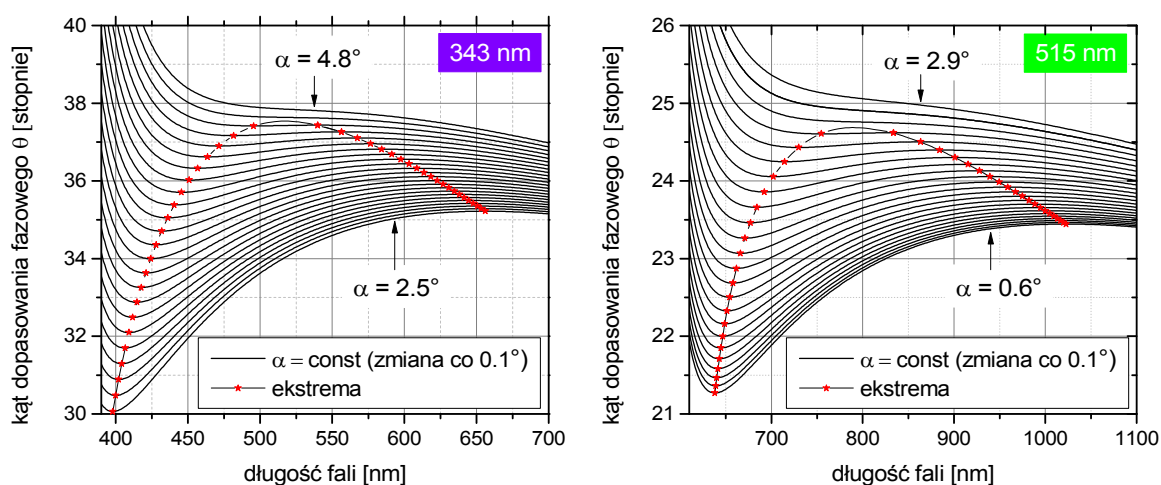
Z warunku dopasowania fazowego $\Delta k = 0$ (por. równanie 3.1.12) można wyliczyć kąt dopasowania fazowego θ I-ego typu⁷, czyli kąt pomiędzy kierunkiem wiązki pompującej a osią optyczną kryształu [157]:

$$\theta = \sin^{-1} \left[\left(\frac{n_{o,p}^2}{\eta^2} - 1 \right)^{1/2} \left(\frac{n_{e,p}^2}{n_{e,p}^2} - 1 \right)^{-1/2} \right] \quad (3.4.1)$$

$$\eta = \frac{\lambda_p}{\lambda_s} n_{o,s} \left[\cos \alpha + \sqrt{\frac{\lambda_s^2 n_{o,i}^2}{\lambda_i^2 n_{o,s}^2} - \sin^2 \alpha} \right]$$

W powyższych wzorach α oznacza kąt pomiędzy wiązką pompującą a sygnałową w ośrodku nieliniowym, λ – centralną długość fali impulsu, n_o oraz n_e współczynniki załamania dla fali zwyczajnej i nadzwyczajnej. Indeksy p, s, i dotyczą odpowiednio wiązki pompującej, sygnałowej i jałowej. Wykresy dopasowania fazowego dla kryształu BBO wyliczone ze wzorów 3.4.1 zostały przedstawione na rysunku 3.4.2. Szerokopasmowe dopasowanie fazowe możliwe jest wtedy, gdy dla ustalonego kąta α kąt dopasowania fazowego jest w przybliżeniu jednakowy dla szerokiego zakresu długości fal. Istnieją punkty w przestrzeni parametrów α oraz θ , dla których można uzyskać szerokie pasmo wzmocnienia. Takimi wyróżnionymi punktami są z pewnością ekstrema krzywych (minima lub maksima)

⁷ I typ dopasowania fazowego oznacza, że wiązka sygnałowa i jałowa poruszają się w kryształach jako fala zwyczajna, natomiast wiązka pompująca jako fala nadzwyczajna.



Rysunek 3.4.2 Wykresy dopasowania fazowego procesu różnicy częstości dla kryształu BBO z wykorzystaniem drugiej (515 nm) i trzeciej (343 nm) harmonicznej lasera iterbowego (1030 nm) jako wiązki pompującej w procesie parametrycznym. Dla każdej krzywej ($\alpha = \text{const}$) wyznaczono ekstrema funkcji (czerwona gwiazdka).

z rysunku 3.4.2 o stałym kącie α . Począwszy od kąta $\alpha = 0^\circ$ każda krzywa dopasowania fazowego posiada dwa ekstrema, które dzieli duży dystans. W miarę zwiększania kąta α dwa ekstrema zaczynają się zbliżać do siebie, a krzywa dopasowania fazowego zaczyna być w przybliżeniu płaska dla szerokiego zakresu długości fal. Jest to miejsce szerokopasmowego wzmocnienia, które dla pompy 343 nm oznacza $\alpha = 4.6^\circ$ oraz $\theta = 37^\circ$ z widmem scentrowanym wokół 540 nm, a dla pompy 515 nm: $\alpha = 2.5^\circ$, $\theta = 24.4^\circ$ oraz centrum widma zlokalizowanym wokół 800-850 nm. Są to szczególne konfiguracje, które pozwalają wzmacniać widmo na tyle szeroko, że po skompresowaniu impulsy mogą osiągnąć czas trwania poniżej 5 fs. Warunkiem dodatkowym dla takiego wzmacniania jest stosunkowo niewielki czirp białego światła, który pozwoli fizycznie nakryć wiele składowych spektralnych z impulsem pompującym podczas wzmacniania parametrycznego.

W typowych zastosowaniach spektroskopowych liczy się także selektywność wzbudzenia. Zbyt szerokie widmo nie zawsze jest pożądane. Możliwość kształtowania pasma wzmocnienia w opisywanym układzie została osiągnięta na dwa sposoby. Po pierwsze wzmacniacz może pracować w konfiguracji szerokopasmowego wzmocnienia opisanej powyżej ($\alpha, \theta = \text{const}$), a selektywność wzmocnienia uzyskuje się poprzez wprowadzenie dodatkowego czirpu do białego światła (np. wstawiając płytkę szklaną w torze wiązki sygnałowej) tak, aby tylko wybrany zakres długości fal fizycznie nakrywał się w czasie z impulsem pompującym podczas wzmacniania w kryształach nieliniowych. Wielkość czirpu można regulować grubością płytki. Drugi sposób zakłada swobodne dostosowanie kąta α , a razem z nim kąta dopasowania fazowego θ , w celu uzyskania docelowego pasma wzmocnienia. Ten drugi sposób pozwala także uzyskać szersze widma impulsów wzmacnianych na krańcach zakresu strojenia (por. ekstrema krzywych na rys. 3.4.2).

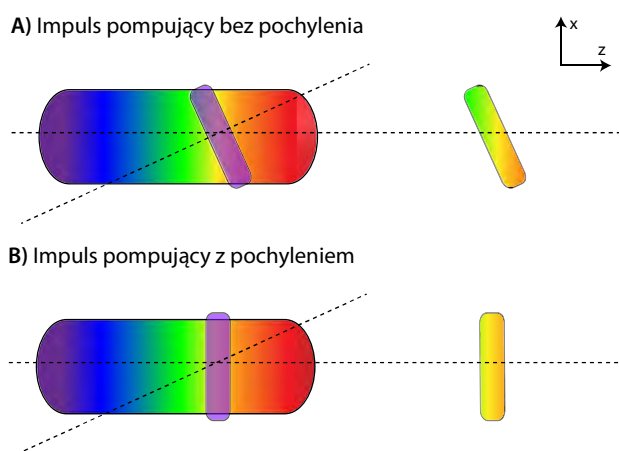
Możliwości strojenia układu są wyznaczone od strony krótkofalowej absorpcją wiązki jałowej w kryształach nieliniowych. W przypadku BBO krawędź absorpcji zaczyna na

ok. 2 μm , co oznacza spadek efektywności wzmocnienia dla wiązek sygnałowych poniżej 414 nm w przypadku wykorzystania pompy 343 nm oraz 693 nm w przypadku pompy 515 nm. Ograniczeniem od strony długofalowej jest dostępność składowych spektralnych w białym świetle. Silne modulacje w widmie białego światła wokół długości fali lasera pompującego (1030 nm) utrudniają wzmocnienie w tym zakresie i strojenie w praktyce kończy się na ok. 900-950 nm. Dzięki zastosowaniu II i III harmonicznej lasera pompującego do wzmocnienia białego światła, obszary strojenia nakładają się, co efektywnie pozwala uzyskać ciągłe strojenie obejmujące ponad jedną oktawę częstości.

Ostatni aspekt niewspółliniowego wzmocnienia parametrycznego, który pozostał do omówienia, to pochylenie obwiedni frontów falowych wzmocnianych impulsów. Sytuację ilustruje rysunek 3.4.3. W geometrii nie-

współliniowej podczas wzmocnienia obwiednia impulsu wzmocnianego naśladuje rozkład natężenia pola impulsu pompującego i w rezultacie impuls wiązki wzmocnionej na wyjściu ma pochylony front obwiedni względem swojego kierunku propagacji (rys. 3.4.3A). Ponieważ wiązka sygnałowa posiada czirp, impuls wzmocniony będzie także niejednorodny spektralnie wzdłuż swojego profilu poprzecznego (tj. będzie posiadał *czirp przestrzenny*). Tak skomplikowana struktura przestrzenno-spektralna impulsu może powodować wydłużenie efektywnego czasu trwania impulsu [158][159]. Efekt staje się tym silniejszy, im większe energie chcemy osiągnąć.

Przykładowo: fizyczna długość impulsu o czasie trwania 180 fs w przestrzeni wynosi 54 μm , a optymalna średnica wiązki⁸ impulsów pompujących o energii 100 μJ – 1.4 mm ($1/e^2$). Oznacza to stosunek wymiarów 1:26. Literatura naukowa sugeruje korektę pochylenia obwiedni, gdy impulsy pompujące przekraczają 70-80 μJ [160][161]. Pochylenie frontu obwiedni impulsów wzmocnianych niweluje się poprzez pochylenie frontu obwiedni impulsów pompujących o kąt równy kątowi α w kryształach (rys. 3.4.3B). Zgodnie z analizą zawartą w [159] można to osiągnąć na dwa sposoby: albo poprzez wprowadzenie jednoczesnego czirpu przestrzennego i czasowego do wiązki (takiego jak na rysunku 3.4.4A po prawej stronie) albo poprzez wprowadzenie czirpu kąтового, wykorzystując elementy optyczne o dyspersji kątowej (np. pryzmat, siatka dyfrakcyjna).



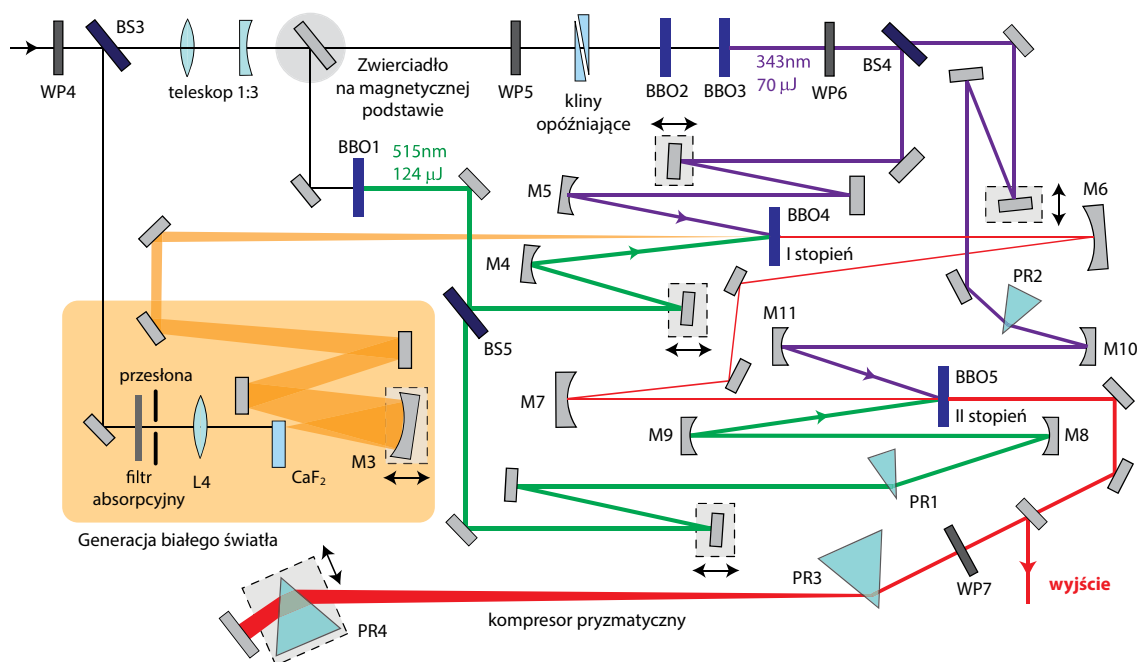
Rysunek 3.4.3 Rezultat (po prawej stronie) niewspółliniowego wzmocnienia parametrycznego białego światła z czirpem z (A) i bez (B) pochylonego frontu obwiedni impulsu pompującego (kolor fioletowy). Linie przerywane oznaczają kierunki propagacji wiązek.

⁸ Optymalna średnica wynika z żądania, aby natężenie szczytowe impulsu pompującego w kryształach wynosiło 70 GW/cm^2 . Powyżej tej wartości obserwuje się pogorszenie jakości przestrzennej wiązki wzmocnionej.

3.4.2 Układ doświadczalny

Układ do wytwarzania strojonych impulsów femtosekundowych został przestawiony na rysunku 3.4.4. Impulsy lasera pompującego o energii $200 \mu\text{J}$ dzielone są płytce światłodzielną BS3 w stosunku 98:2. Wiązka impulsów o energii około $4 \mu\text{J}$ trafia do układu wytwarzającego białe światło, natomiast pozostała energia jest zużywana do generacji II lub III harmonicznej wiązki 1030 nm . Cały układ został zaplanowany w taki sposób, aby posiadał jeden tor wyjściowy dla wiązki sygnałowej oraz dwa alternatywne tory dla wiązki pompującej, tj. osobno dla II i III harmonicznej. W zależności od tego, który fragment widma białego światła chcemy wzmocnić, wybierany jest odpowiedni tor wiązki pompującej poprzez zamontowanie lub zdemonowanie zwierciadła na kinematycznej podstawie magnetycznej o wysokiej powtarzalności kątowej (Thorlabs SB1/M). W ten sposób istnieje tylko jeden główny tor wiązki strojonych impulsów, który nie ulega zmianie, a cała energia impulsu 1030 nm może być wykorzystana na generację impulsu wzbudzającego.

Sposób generowania białego światła w tym układzie niewiele różni się od tego opisanego w rozdziale 3.3.1 z zastrzeżeniem, że prawie wyłącznie wykorzystywano fluorek wapnia z uwagi na jego bardzo dobre rozkłady przestrzenne dla długości fal poniżej 500 nm (por. rys. 3.3.4). Zwierciadło wklęsłe M3 o ogniskowej 75 mm obrazuje ognisko płytki



Rysunek 3.4.4 Układ generacji strojonych impulsów femtosekundowych. Oznaczenia: BS – płytka światłodzielną, WP – półfalówki, L – soczewki, M – zwierciadła wklęsłe, PR – pryzmaty, BBO – kryształy BBO z odpowiednimi pokryciami antyrefleksyjnymi. W torze wiązek 1030 , 515 i 343 nm wykorzystano zwierciadła dielektryczne, natomiast w torze wiązki sygnałowej wykorzystano zwierciadła srebrne. Strzałki oznaczają precyzyjną kontrolę ruchu elementu objętego szarym polem.

na kryształ BBO I stopnia z powiększeniem około 1:12. Polaryzacja wiązki sygnałowej jest utrzymywana w kierunku prostopadłym do płaszczyzny wiązek (S).

Wysokoenergetyczna część impulsu po płytce światłodzielącej BS3 kierowana jest do toru II lub III harmoniczej, po wcześniejszym 3-krotnym pomniejszeniu profilu przestrajnego. Druga harmoniczna (515 nm) powstaje w kryształ BBO1 o długości 1 mm ze sprawnością około 63% (124 μJ). Powstała wiązka (o polaryzacji P) jest dzielona na płytce światłodzielącej BS5 w stosunku 10:90. Niskoenergetyczna część wiązki (ok. 12 μJ) wykorzystana zostaje jako wiązka pompująca w I stopniu wzmacniacza parametrycznego (kryształ BBO4 typ I, długość 1.5 mm). Zwierciadło M4 o ogniskowej -500 mm ogniskuje wiązkę pompującą mniej więcej 3 cm za kryształem. W przypadku toru III harmoniczej wytworzenie impulsów o długości fali 343 nm odbywa się w następujący sposób. Półfalówka WP5 obrazuje polaryzację impulsu wejściowego 1030 nm o niewielki kąt w taki sposób, że po przejściu przez kryształ dwójłomny powstają dwa impulsy o prostopadłych polaryzacjach opóźnione względem siebie o ok. 120 fs. Kryształ dwójłomny składa się z dwóch połówek kwarcu krystalicznego pokrytych powłoką antyrefleksyjną w kształcie klina, co pozwala płynnie dobrać optymalne opóźnienie pomiędzy impulsami. Impuls o polaryzacji S, niosący około 2/3 energii pierwotnego impulsu, porusza się jako pierwszy i przetwarza się w drugą harmoniczną w kryształ BBO2 (typ I) o grubości 1.5 mm. Powstały impuls II harmoniczej o polaryzacji P w trakcie propagacji zmniejsza dystans do impulsu 1030 nm o polaryzacji P, który przeszedł przez kryształ BBO2 bez przetwarzania. Te dwa impulsy następnie są sumowane (w procesie mieszania trzech fal) w kryształ BBO3 (I typ, grubość kryształu: 0.6 mm), tworząc wiązkę III harmoniczej ze sprawnością sięgającą 35%. Ponieważ wyjściowa wiązka ma polaryzację S, półfalówka WP6 obraca ją do polaryzacji P – wymaganej w procesie parametrycznego wzmacniania. Analogicznie jak dla toru II harmoniczej, tu też następuje podział wiązki pompującej na dwie przy pomocy płytki światłodzielącej BS4. Zwierciadło M5 o ogniskowej -500 mm zmniejsza rozmiar wiązki do takiego, który daje zadowalające parametry impulsu wzmacnianego – wysoką energię i niezaburzony gaussowski profil poprzeczny wiązki.

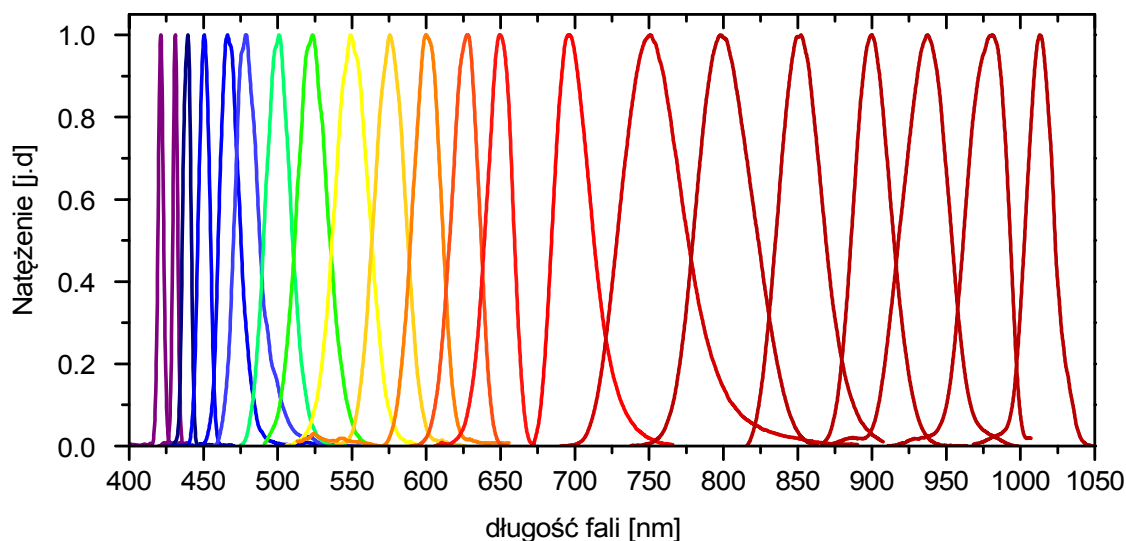
Po wzmocnieniu wiązka sygnałowa jest powiększana przy użyciu dwóch zwierciadeł wklęsłych M6 oraz M7 do rozmiaru ok. 1.5 mm ($1/e^2$) w kryształ II stopnia (BBO5 typ I, grubość 2 mm). Wiązki pompujące wykorzystane w II stopniu wzmocnienia mają pochylony front obwiedni impulsów dopasowany do kierunku propagacji wiązki sygnałowej (por. rys. 3.4.3B). Pochylenie obwiedni impulsu jest wprowadzane przez pryzmat ustawiony w konfiguracji kąta najmniejszego odchylenia. Kąt pochylenia obwiedni powstały po przejściu przez pryzmat obliczony został na podstawie wzorów podanych w [162]. Ponieważ zmienia się on wraz z propagacją wiązki, konieczne jest przeniesienie obrazu tuż za pryzmatem do kryształu II stopnia. Aby odpowiednio zaprojektować układ pochylania obwiedni impulsów, zaczynamy od określenia optymalnego natężenia szczytowego wiązki pompującej w kryształ, które wyznaczono na ok. 70 GW/cm², oraz ustalonego stałego kąta α pomiędzy wiązkami w kryształ. W przypadku toru II harmoniczej wybrano pryzmat z kwarcu topionego (PR1) o kącie łamiącym równym 59.07°, który wprowadza pochylenie do impulsu równe 2.13°. Wiązka następnie jest obrazowana na powierzchni

kryształu BBO5 za pomocą dwóch zwierciadeł wklęsłych (M8 i M9 o ogniskowych odpowiednio 250 mm i 125 mm) z pomniejszeniem równym 2. Analogiczny tor dla wiązki pompującej 343 nm jest w drugim stopniu wzmacniacza. Tu wykorzystano pryzmat o kącie łamiącym 52° (PR2), który pochyla impuls o 4.05° , a teleskop obrazujący, składający się ze zwierciadeł M10 i M11 (ogniskowe 250 i 125 mm) powiększa to pochylenie 2-krotnie. Ostatecznie, pochylenie obwiedni impulsu pompującego 343 nm przez przed kryształem II stopnia wynosi 8.1° , a wewnątrz kryształu osiąga docelową wartość 4.6° .

Wzmocnione impulsy są następnie kompresowane w kompresorze pryzmatycznym [163, s. 105], składającym się z dwóch pryzmatów wykonanych z kwarcu topionego o kącie łamiącym 69° (PR3 i PR4). Pryzmaty są ustawiane w kącie najmniejszego odchylenia. Wiązka po przejściu przez dwa pryzmaty jest zawracana na lustrze pod niewielkim kątem i kierowana w dół, a następnie wychwytywana przez zwierciadło ustawione poniżej głównej płaszczyzny biegu wiązek. Odległość pomiędzy pryzmatami typowo wynosi 26 do 40 cm, a precyzyjną wartość drugiego rzędu dyspersji (GDD) zapewnia wsuwanie lub wysuwanie pryzmatu PR4 prostopadle do toru wiązki. Ponieważ wiązka sygnałowa ma polaryzację S, szerokopasmowa półfalówka WP7 na czas przejścia przez kompresor pryzmatyczny obraca ją do polaryzacji P w celu zminimalizowania strat na odbiciach od powierzchni pryzmatów. Całkowita sprawność energetyczna kompresora wynosi nieco powyżej 60%.

3.4.3 Wyniki

Typowe widma wiązki sygnałowej uzyskane w opisywanym układzie zostały przedstawione na rysunku 3.4.5. Strojenie centralnej długości fali było możliwe w zakresie od 410 nm do 1030 nm „bez dziur”, tj. bez obszarów, w których wzmocnienie jest problematyczne lub niemożliwe. Część krótkofalową zakresu strojenia do ok. 670 nm wzmacnia III harmoniczna lasera pompującego (343 nm), a powyżej 670 nm – II harmoniczna (515 nm). Jest to jak dotąd najszersze strojone źródło ultrakrótkich impulsów femtosekundowych, będące efektem wzmacniania różnych obszarów spektralnych tej samej wiązki. Nie byłoby to możliwe bez zastosowania fluorku wapnia, w którym generowane białe światło ma doskonałe parametry spektralne i przestrzenne w całym zakresie widzialnym. Płynne strojenie w obrębie ponad jednej oktawy spektralnej pozwala poszerzyć możliwy zakres strojenia w kierunku ultrafioletu poprzez generację II harmonicznej wiązki sygnałowej. Obszary strojenia wiązki sygnałowej i jej drugiej harmonicznej nakrywają się, a więc możliwe jest poszerzenie ciągłego strojenia układu nawet do 215 nm [155]. Na rysunku 3.4.6 przedstawiono wybrane profile autokorelacji natężeniowej impulsów wyjściowych. Pomiar autokorelacji były wykonywane na autokorelatorze skanującym własnej konstrukcji, którego opis znajduje się w dodatku A. Do profili autokorelacji dopasowano funkcję Gaussa, z której odczytano szerokość funkcji autokorelacji τ_{AC} , a z niego wyliczono czas trwania impulsu τ_p , wykorzystując współczynnik dekonwolucji równy 1.414 [163, s. 477]. Tam, gdzie nie udało się wykonać bezpośredniego pomiaru czasu trwania impulsu (centralne długości fali impulsów: 426 i 395 nm), pokazano zmierzone widma impulsów i na ich podstawie – zakła-

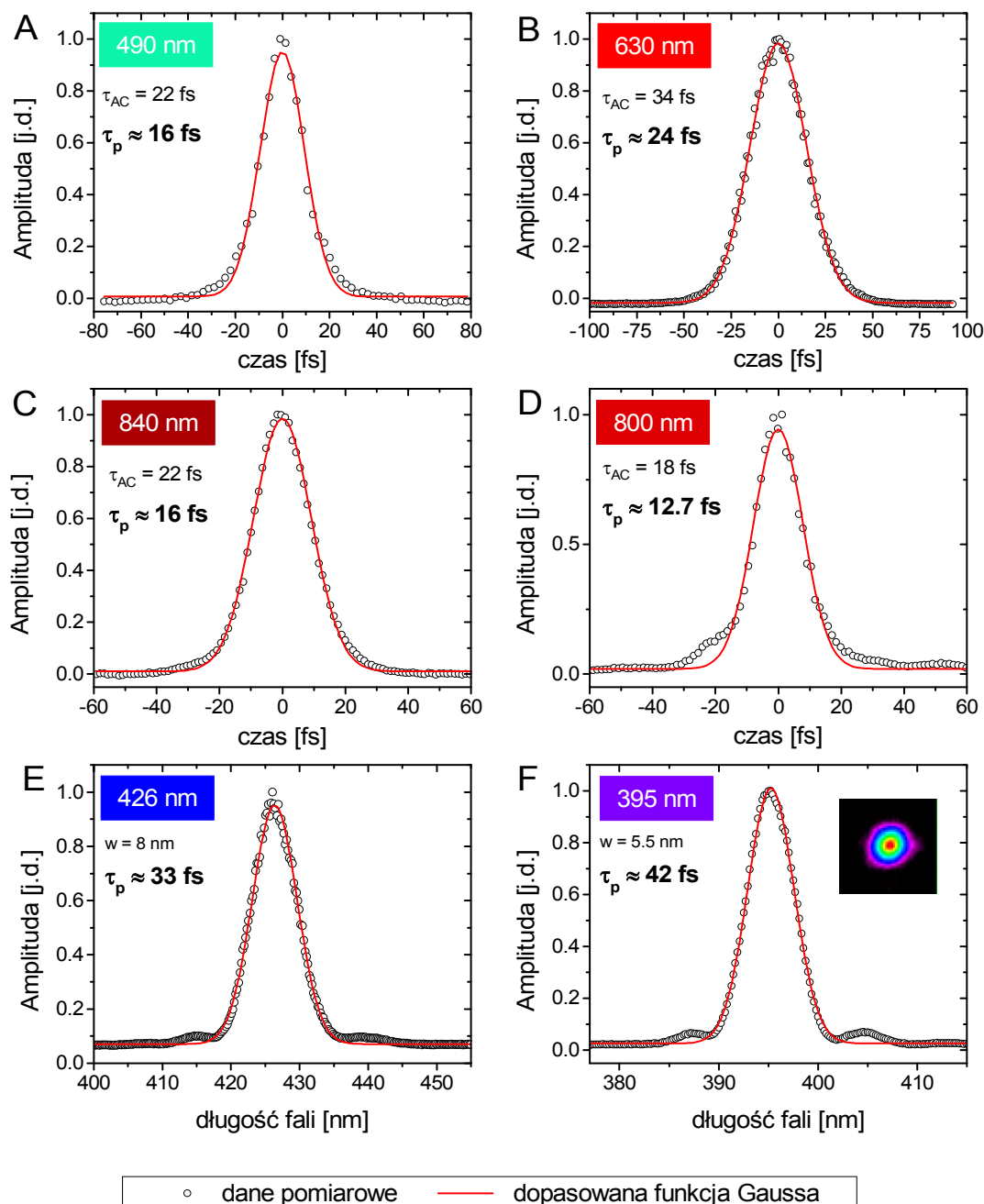


Rysunek 3.4.5 Widma impulsów wzmocnionych uzyskanych w układzie do generacji strojonych impulsów femtosekundowych. Impulsy z zakresu 410-670 nm zostały wzmocnione impulsem pompującym 343 nm, a impulsy z zakresu 670-1030 nm – impulsem pompującym 515 nm.

dając impuls fourierowsko ograniczony – podano szacunkowe czasy trwania τ_p . Dla impulsów (A)-(D) z rysunku 3.4.6 iloczyn szerokości widmowej i czasu trwania impulsów był średnio 1.2-rza większy niż dla impulsów fourierowsko ograniczonych.

Impuls o długości fali 395 nm jest przykładem zastosowania procesu generacji drugiej harmonicznej wiązki sygnałowej – w tym przypadku impulsu o centralnej długości fali 790 nm. Do generacji drugiej harmonicznej wykorzystano kryształ BBO o grubości 300 μm . Wiązka 790 nm była ogniskowana przez zwierciadło wklęsłe o ogniskowej 375 mm, a następnie kolimowana przez zwierciadło o tej samej ogniskowej. W okolicy przewężenia wiązki znajdował się kryształ BBO. Separację drugiej harmonicznej (395 nm) od wiązki fundamentalnej (790 nm) osiągnięto poprzez wstawienie kilku zwierciadeł dielektrycznych na zakres 390-410 nm w torze propagacji wiązek. Wybór akurat tych a nie innych długości fal na rysunku 3.4.6 był podyktowany tym, że wykorzystano je przy pomiarach czasowo-rozdzielczych widm Ramana. Nie wykonywano pomiaru czasu trwania impulsów na innych długościach fal, ale można domniemywać są one bliskie ograniczenia fourierowskiego, podobnie jak zmierzone impulsy 490, 630 oraz 840 nm.

Zarówno sprawność konwersji jak i jakość przestrzenna wiązki wzmocnionej nie były przedmiotem wnikliwych prac, gdyż są to parametry drugorzędne z punktu widzenia wzbudzenia układów chemicznych. Z łatwością udało się uzyskać energie powyżej 1 μJ dla całego zakresu spektralnego, a największą wartość 21 μJ udało się uzyskać dla impulsów 820 nm. Typowe fluktuacje energetyczne nie przekraczały 2% (mierzone w czasie 5 minut).



Rysunek 3.4.6 Charakterystyka czasowa impulsów wzbudzających o wybranych długościach fali. (A-D) - autokorelacja natężeniowa: τ_{AC} – szerokość połówkowa funkcji autokorelacji natężeniowej, τ_p – czas trwania impulsu FWHM. (E-F) – widma impulsów, dla których nie było możliwe zmierzenie autokorelacji: w – szerokość widma, τ_p – szacowany czas trwania impulsu. (F) – impuls uzyskany metodą generacji II harmonicznej skompresowanego impulsu 790 nm. Panel w (F): rozkład przestrzenny wiązki 395 nm (energia $1.5 \mu\text{J}$).

3.5 Źródło strojonych wąskopasmowych impulsów ramanowskich

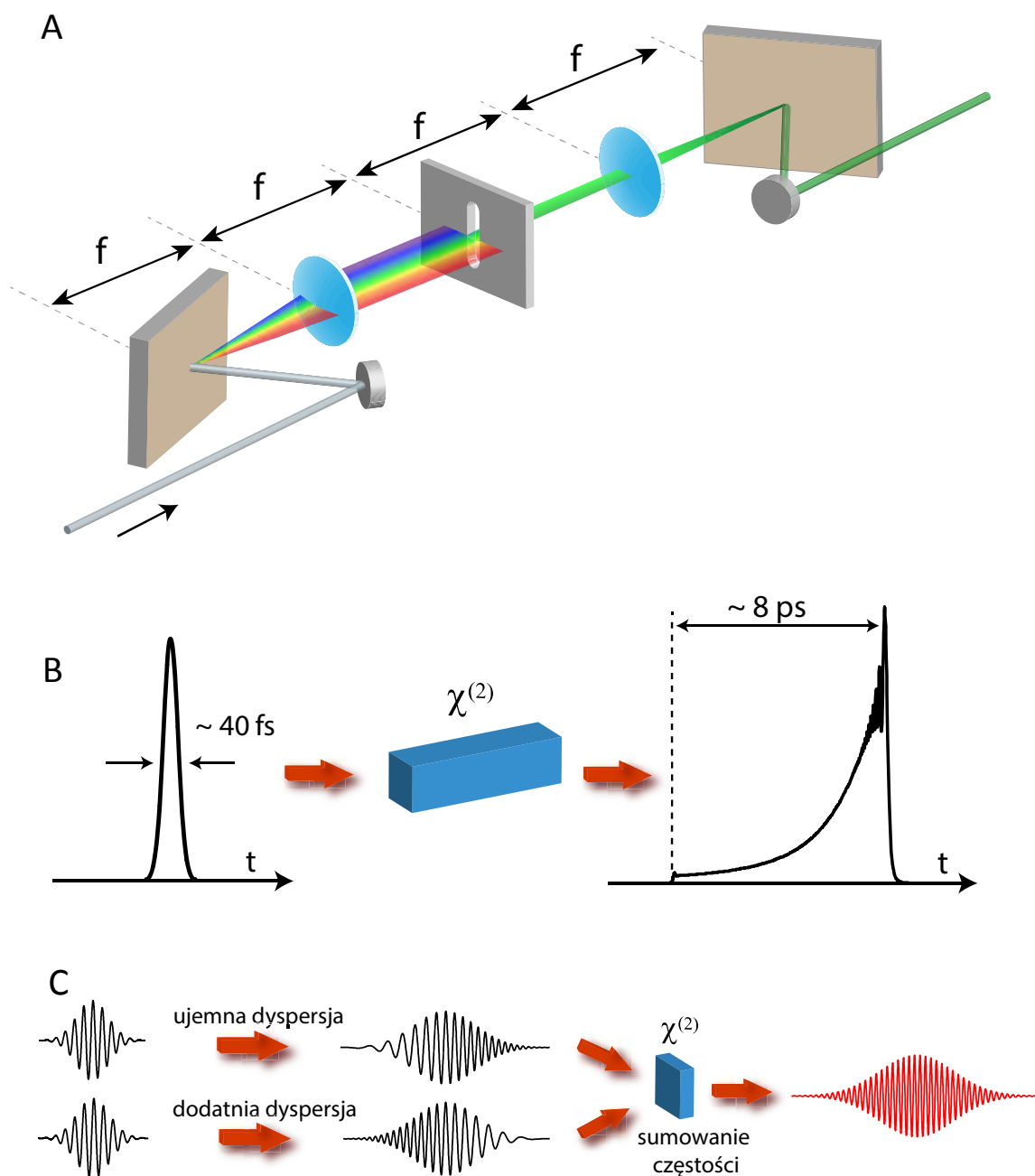
Kolejny i ostatni element układu doświadczalnego, która wymaga szczegółowego omówienia, to układ do generacji impulsów ramanowskich (por. rys. 3.2.1). Cechą charakterystyczną impulsów ramanowskich jest wąskie widmo, docelowo osiągające $5\text{-}10\text{ cm}^{-1}$, które sprawia, że czas trwania impulsów wynosi co najmniej kilka pikosekund. Przejście z domeny impulsów femtosekundowych do pikosekundowych nie jest trywialne, jeśli te ostatnie mają być fourierowsko ograniczone, strojone i o wysokiej energii.

W ostatnich latach można zauważyć rosnącą potrzebę łączenia impulsów femto- i pikosekundowych nie tylko w FSRS, ale także w innych odmianach spektroskopii oscylacyjnych takich jak: CARS [164][165] czy spektroskopia sumy częstości na powierzchni [166]. Dlatego ważne jest rozwijanie nowych technik efektywnej generacji strojonych wąskopasmowych impulsów z lasera femtosekundowego [167].

3.5.1 Przegląd metod

W przeciągu ostatniej dekady zaproponowano wiele metod, pozwalających na transformację impulsów femtosekundowych w pikosekundowe. Można je podzielić na dwie grupy: metody liniowe i nieliniowe. W metodzie liniowej niepotrzebne składowe spektralne impulsu femtosekundowego są blokowane przez optyczny filtr wąskopasmowy lub za pomocą układu $4f$. Układ $4f$ pozwala na bardziej wszechstronne działanie niż optyczny filtr pasmoprzepuszczalny. Układ $4f$ (rysunek 3.5.1A) składa się z dwóch elementów dyfrakcyjnych (np. siatek dyfrakcyjnych) oraz dwóch soczewek (lub zwierciadeł) o ogniskowej f rozmieszczonych w jednakowej odległości równej f (stąd nazwa „ $4f$ ”). W środku układu, w tzw. płaszczyźnie Fouriera, tworzy się przestrzennie rozszczepione widmo impulsu, które można dowolnie kształtować. Zawężanie widma polega na wstawieniu w tej płaszczyźnie szczeliny i przepuszczenie przez nią odpowiednio wąskiego fragmentu widma. Jeszcze innym sposobem zawężania widma impulsom femtosekundowym jest wykorzystanie etalonu, który jednocześnie kształtuje profil czasowy impuls pikosekundowego w taki sposób, aby był korzystny w procesie wymuszonego rozpraszania Ramana [168]. Metody liniowe są niezwykle mało efektywne, osiągając zaledwie kilka procent sprawności, a strojenie jest ograniczone do szerokości widma impulsu femtosekundowego.

O wiele efektywniejsze są metody nieliniowe. Najprostsza realizacja tej metody to generacji drugiej harmonicznej w długim kryształ nieliniowym [170][171]. Wiadomo, że pasmo impulsu drugiej harmonicznej zawęża się wraz z długością oddziaływania w kryształ oraz wielkością niedopasowania prędkości grupowych (GVM) pomiędzy impulsem fundamentalnym a drugą harmoniczną [169]. Wykorzystując odpowiedni kryształ nieliniowy, można uzyskać wąskopasmowy impuls pikosekundowy na podwojonej częstości. Efektem ubocznym tej transformacji jest wysoce asymetryczny profil czasowy impulsu (rysunek 3.5.1B). Dopiero niedawno, bo w 2013 roku, autorzy, którzy rozwijali tę metodę, przyznali, że bez dodatkowych zabiegów czyszczenia spektralnego powstałych impulsów (np. za pomocą układu $4f$), impulsy te nie nadają się do spektroskopii wymuszonego procesu Ramana [59]. Spowodowane jest to niekorzystnym profilem czasowym, który koncentruje energię w tylnym zboczku impulsu. W efekcie w widmach FSR pojawiają się silne



Rysunek 3.5.1 Przykłady liniowych (A) i nieliniowych (B i C) metod filtracji widmowej impulsów femtosekundowych. (A) Schemat działania układu 4f. (B) Profile czasowe impulsu przed i po procesie generacji II harmonicznej w długim kryształcie nieliniowym (profile zaadaptowano z pracy [169]). (C) Zasada działania układu do sumowania częstotliwości impulsów z czirpem o przeciwnych znakach.

modulacje spektralne. W świetle tych danych wydaje się wątpliwe, aby ta metoda była nadal stosowana

Inne nieliniowe metody zawężania widma polegają na procesach różnicy lub sumy częstości impulsów z czirpem. Jeżeli opiszemy zmianę częstości chwilowej dwóch impulsów z czirpem jako $\omega_1(t) = \omega_0 + at$ oraz $\omega_2(t) = \omega_0 + bt$, to w wyniku sumy częstości powstanie impuls o częstości chwilowej równej $\omega(t) = \omega_1(t) + \omega_2(t) = 2\omega_0 + (a + b)t$. Jeśli $a = -b$, czyli impulsy będą miały ten sam czirp ale przeciwny znak, zniknie zależność od t i powstanie impuls fourierowsko ograniczony na podwojonej częstości ω_0 (rysunek 3.5.1C). Czas trwania tak powstałego impulsu, a więc i jego pasmo, będzie zeterminowane przez czas trwania impulsów z czirpem. Doświadczalna realizacja tej metody w domenie optycznej została wykonana po raz pierwszy w 1998 roku [172]. Analogiczne rozważanie i eksperyment przeprowadzono dla procesu różnicy częstości [173]. Są to metody bardzo efektywne, w których można uzyskać wysoki stopień kompresji spektralnej z jednoczesnym zachowaniem wysokiej sprawności przetwarzania.

Jeśli chcemy zmieniać centralną długość fali impulsu pikosekundowego, potrzebne jest źródło strojonych impulsów femtosekundowych. Układy, w których najpierw wytwarzane są strojone impulsy femtosekundowe, a potem zawężane jest ich widmo jedną z metod opisanych wyżej, były prezentowane w literaturze naukowej, ale cechuje je wysoka złożoność i mała sprawność [170][16]. Znacznie lepszym podejściem jest bezpośrednio wytwarzanie strojonych impulsów pikosekundowych. Dokonuje się tego podobnie jak w układzie do generacji strojonych impulsów wzbudzających opisanym w rozdziale 3.4, czyli poprzez parametryczne wzmacnianie fragmentu białego światła wysokoenergetycznymi impulsem pompującym. O ile tam dążyliśmy do uzyskania szerokiego pasma wzmocnienia, tak tu należy je istotnie zawęzić. Samo pasmo wzmacniacza parametrycznego w geometrii współliniowej nie jest wystarczająco wąskie [156]. Należy uciec się do dodatkowych sposobów, które nie pozwolą wzmacniać się zbyt wielu składowym spektralnym białego światła jednocześnie. Cały proces generacji przestrajalnych pikosekundowych impulsów światła z impulsu femtosekundowego, można podzielić na następujące etapy:

- 1) transformacja femtosekundowego impulsu obejmującego w wąskopasmowy impuls pikosekundowy
- 2) wytworzenie i selekcja spektralna białego światła
- 3) parametryczne wzmacnianie fragmentu spektralnego białego światła przez impuls pikosekundowy

Selekcja spektralna białego światła jest kluczowa, gdyż bez niej pikosekundowy impuls pompujący podczas wzmacniania parametrycznego będzie nakrywał czasowo wszystkie składowe spektralne białego światła (por. rys. 3.4.1A). W tym przypadku pasmo wzmocnienia jest określone przez pasmo wzmacniacza parametrycznego, które – jak wspomniano – jest zbyt szerokie. Dlatego należy dokonać wyboru bardzo wąskiego fragmentu widma przed etapem wzmocnienia, blokując pozostałe składowe spektralne białego światła. Do tego celu idealnie nadaje się układ $4f$ (rys. 3.5.1A), który pozwala na swobodę w wyborze fragmentu widma białego światła. Układy działające na tej zasadzie były

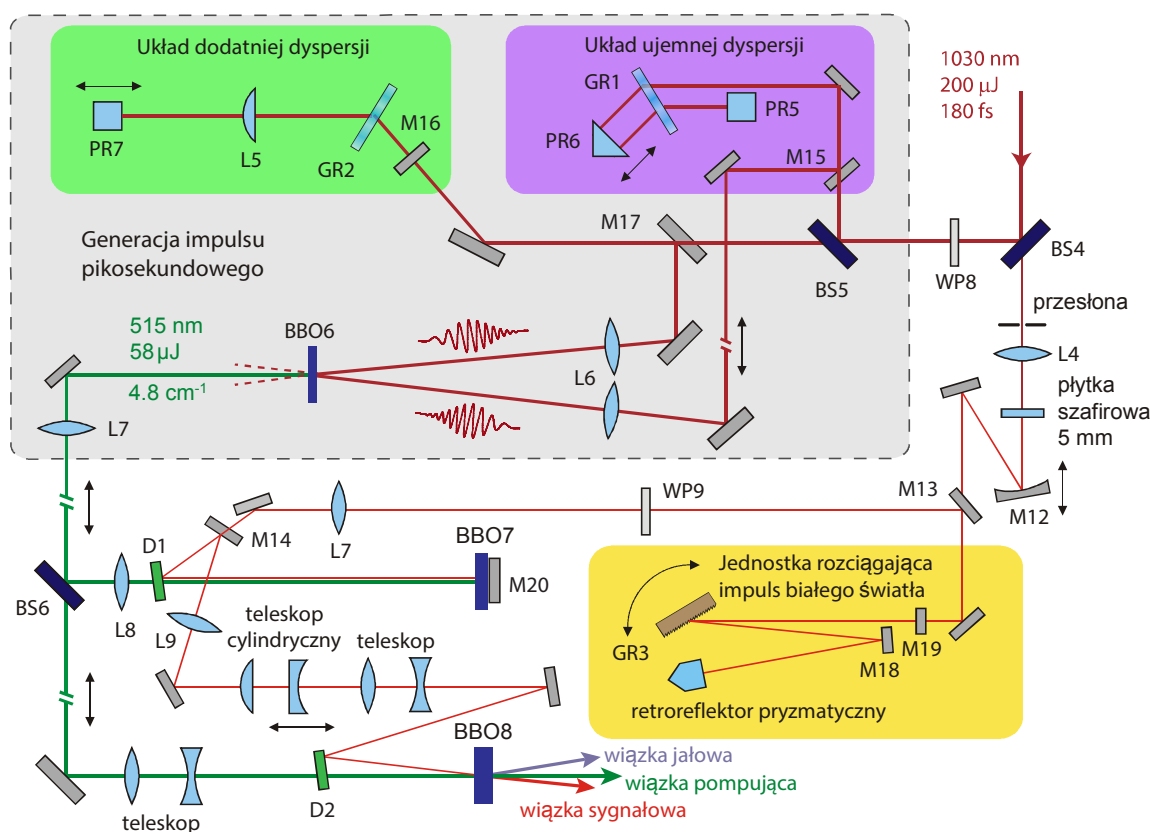
już zrealizowane przez dwie grupy badawcze, jednak w obu przypadkach uzyskane szerokości widmowe strojonych impulsów wyniosły 25-30 cm^{-1} (znacznie więcej niż pożądane 10 cm^{-1}) [174][15].

W układzie zbudowanym w ramach tej pracy zastosowano nowy, nie eksploatowany wcześniej sposób selekcji białego światła. Jego idea polega na rozciągnięciu białego światła do takiego stopnia, aby różnica skrajnych składowych spektralnych białego światła, które nakryją się z pikosekundowym impulsem pompującym, była mniejsza niż pasmo impulsu pompującego. Innymi słowy, białe światło w oknie czasowym przekrywającym się z impulsem pompującym podczas wzmocnienia staje się quasi-monochromatyczne. W przypadku transformacji femtosekundowego impulsu pompującego w impuls pikosekundowy wybrano metodę sumowania częstości impulsów z czirpem o przeciwnych znakach (rys. 3.5.1C), demonstrując jednocześnie jej wysoką efektywność.

3.5.2 Układ doświadczalny

Schemat układu do wytwarzania strojonych wąskopasmowych impulsów ramanowskich został przedstawiony na rysunku 3.5.2. Impulsy femtosekundowe z lasera pompującego o energii 200 μJ są dzielone na płytce światłdzielącej BS4 w stosunku 98:2. Wysokoenergetyczna część wiązki (>195 μJ) trafia do układu transformującego z wysoką sprawnością impuls femtosekundowy w pikosekundowy impuls wąskopasmowy. Wybrano tu metodę sumowania częstości impulsów z czirpem o przeciwnym znaku, która jednocześnie podwaja częstość nośną impulsu. Impuls zostaje podzielony na płytce światłdzielącej BS5 (w stosunku 50:50) na dwie kopie, z których jedna trafia do układu o dodatniej dyspersji, a druga do układu o ujemnej dyspersji. Oba układy rozciągają impuls do około 3 ps, nadając w przybliżeniu czirp liniowy, lecz o przeciwnym znaku. Układ o ujemnej dyspersji składa się z holograficznej siatki dyfrakcyjnej (GR1, Wasatch Photonics) o gęstości 900 rys/mm i wymiarach 40x40x2 mm oraz dwóch pryzmatów Porro PR5 i PR6. Wiązka najpierw pada na siatkę pod kątem Littrowa (27.6°) i ulega dyfrakcji w pierwszym rzędzie ugięcia. W odległości około 25 cm wiązka jest zawracana na pryzmacie (PR6) i znów przechodzi przez siatkę. Zadaniem kolejnego pryzmatu PR5, obróconego o 90 stopni względem pryzmatu PR6, jest przesunięcie równoległe wiązki w dół. Wiązka następnie powtarza wcześniej przebytą drogę na innej wysokości do momentu, aż zostanie wychwycona przez zwierciadło M15 i skierowana do kryształu sumy częstości (BBO6). Cały układ zajmuje niewiele miejsca i łatwo się go justuje. Kontrolę wielkości czirpu osiąga się poprzez zmianę odległości pomiędzy siatką a pryzmatem PR6. Całkowita sprawność układu sięga 80%.

Układ o dodatniej dyspersji to streczer w układzie Martineza [175]. Składa się z siatki dyfrakcyjnej (GR2) – identycznej jak układzie ujemnej dyspersji, pryzmatu Porro (PR7), soczewki cylindrycznej o ogniskowej 200 mm (L5) oraz zwierciadła zawracającego (M16). Wiązka impulsów 1030 nm przechodzi przez te elementy na różnych wysokościach kilkakrotnie zgodnie z sekwencją: GR2 → L5 → PR7 → L5 → GR2 → M16 → GR2 → L5 → PR7 → L5 → GR2. Zwierciadło M17 kieruje wiązkę wyjściową do kryształu sumy częstości BBO6. Wiązki impulsów po układach o dodatniej i ujemnej dyspersji są indywidualnie ogniskowe przez soczewki o ogniskowej 500 mm (L6) i przecinają się pod kątem ok. 3 stopni w kryształ BBO I typu o długości 1.5 mm. Krytyczne dopasowanie fazowe ma miejsce w



Rysunek 3.5.2 Schemat układu wytwarzającego strojone wąskopasmowe impulsy ramanowskie. Oznaczenia: BS – płytki światłdzielące, WP – półfalówka, L – soczewka, M – zwierciadła, PR – pryzmat, BBO – kryształ BBO, GR – siatka dyfrakcyjna, D – zwierciadło dichroiczne. Do prowadzenie wiązek 1030 i 515 nm wykorzystano zwierciadła dielektryczne, w pozostałych przypadkach zwierciadła srebrne. Podwójne strzałki oznaczają precyzyjną kontrolę opóźnienia optycznego.

płaszczyźnie wiązek, dzięki czemu indywidualne przetwarzanie wiązek w II harmoniczną jest zanedbywalne (brak dopasowania fazowego w tym kierunku). Położenie kryształu znajdowało się ok. 10 cm przed ogniskiem wiązek. Na dwusiecznej kąta pomiędzy wiązkami wchodzącymi powstaje nowa wiązka na centralnej długości fali 515 nm i energii 58 μJ. Sumaryczna energia wiązek przed kryształem, uwzględniając straty na wcześniej wykorzystanych elementach optycznych, wynosi 147 μJ. Oznacza to 40% sprawności procesu sumy częstości oraz prawie 30% całkowitej sprawności układu transformującego impuls femtosekundowy w pikosekundowy. Jakość przestrzenna wiązki jest wzorcowa – rozkład przestrzenny ma symetrię osiową, a pomiar parametru M^2 [176] wskazuje na wartość poniżej 1.2. Szerokość spektralna powstałego impulsu wyniosła 4.8 cm^{-1} (0.127 nm) FWHM. Niewielkie strojenie centralnej długości fali (w zakresie kilku nm) jest możliwe poprzez zmianę względnego opóźnienia pomiędzy impulsami wchodzącymi.

Wiązka stabilnych impulsów światła białego wytworzonych w płytce szafirowej w sposób opisany w rozdziale 3.3 kierowana jest do układu rozciągającego impulsy w czasie. Układ ten składa się z odbiciowej siatki dyfrakcyjnej o gęstości 2000 rys/mm (Spectrogon

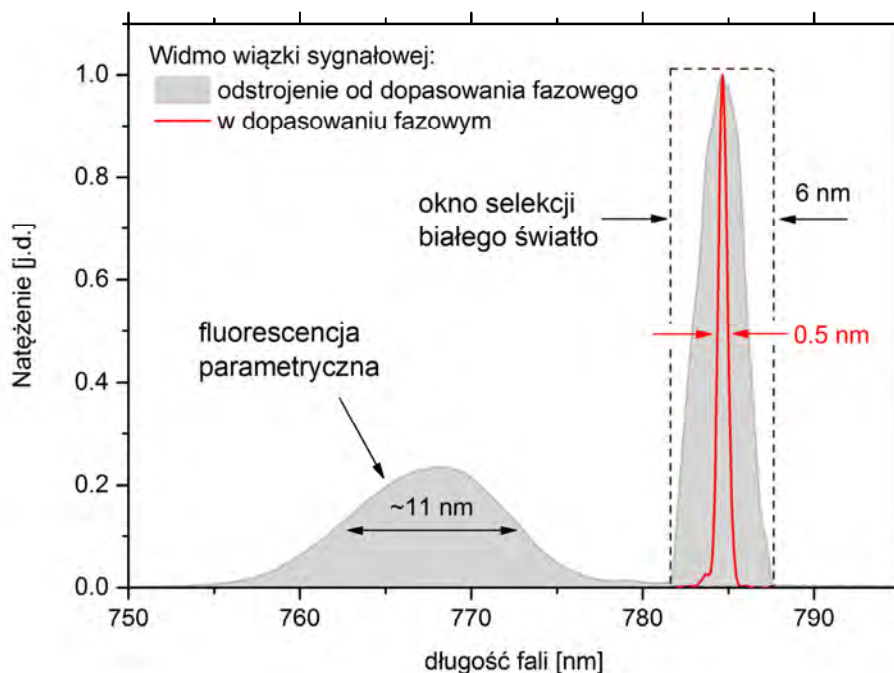
715.703.270), płaskiego zwierciadła załamującego (M18) i zawracającego (M19), oraz retroreflektora pryzmatycznego. Odległość od retroreflektora do siatki dyfrakcyjnej wynosiła 45 cm. Sekwencja odbić w układzie rozciągającym impuls białego światła jest następująca: GR3 → M18 → retroreflektor → M18 → GR3 → M19 → GR3 → M18 → retroreflektor → M18 → GR3. Tak jak poprzednio, wielokrotne przejście wiązki przez ten sam element optyczny jest możliwe, gdy poprowadzi się wiązkę na kilku wysokościach, co nie zostało uwidocznione na rys. 3.5.2. Strojenie, tj. wybór interesującego fragmentu widma białego światła, możliwe jest poprzez obrót siatki wokół osi pionowej przechodzącej przez punkt padania wiązki na siatkę. Kąt ugięcia na siatce jest stały i wynosi ok. 5 stopni. Retroreflektor pryzmatyczny pełni dwie ważne funkcje: po pierwsze zachowuje parzystość obrazu⁹, po drugie przesuwają równolegle wiązkę w pionie, dzięki czemu pokonuje ona tę samą drogę optyczną w płaszczyźnie poziomej, niezależnie od kąta obrotu siatki dyfrakcyjnej. Ta ostatnia cecha powoduje, że podczas strojenia układu całkowita droga optyczna układu rozciągającego impulsy jest zawsze taka sama, zatem nakrywanie czasowe z impulsem pompującym pozostaje niezmiennie. Dyspersja opóźnienia grupowego (GDD) dla długości fal 600 nm oraz 985 nm wynosi odpowiednio $-2 \cdot 10^6 \text{ fs}^2$ oraz $-1.4 \cdot 10^8 \text{ fs}^2$, a transmisja układu rozciągającego impulsy białego światła ograniczona jest do zakresu 610-990 nm. Górną granicę okna transmisji wyznacza wysoki i niepraktyczny kąt padania na siatkę, który dla 990 nm osiąga wartość 80 stopni, a dolną – straty na powłoce antyrefleksyjnej retroreflektora i soczewek.

Wiązka po układzie rozciągającym jest następnie wzmacniana w dwustopniowym optycznym wzmacniaczu parametrycznym opartym na kryształach nieliniowych BBO. Pikosekundowy impuls pompujący zostaje podzielony na płytce światłodzielącej BS6 w stosunku 80:20, a niskoenergetyczna część impulsu zasila I stopień wzmacniacza. Z uwagi na małą moc szczytową impulsu pompującego wykorzystano kryształ BBO o grubości 4 mm oraz współliniową geometrię wzmacniania. Wiązka pompująca jest skupiana za pomocą soczewki L8 o ogniskowej 500 mm do rozmiaru $170 \mu\text{m}$ ($1/e^2$), a w przewężeniu znajduje się kryształ BBO. Rozmiar wiązki sygnałowej (impuls białego światła po układzie rozciągającym) jest dopasowany do rozmiaru wiązki pompującej za pomocą soczewki L7 o ogniskowej 300 mm. Współliniowe łączenie wiązek, a następnie ich separacja, odbywa się przy pomocy zwierciadła dichroicznego D1 (Layertec 102246). Droga wzmacniania w kryształach jest ograniczona do około 3 mm przez dryf poprzeczny (z ang. *spatial walk-off*) impulsu pompującego, który porusza się w kryształach jako fala nadzwyczajna pod kątem ok. 3 stopni względem kierunku wiązki sygnałowej. Typowe wzmocnienie jakie osiąga się w pojedynczym przejściu wynosi 50. Aby zwiększyć wzmocnienie tuż za wyjściową powierzchnią kryształu wstawiono szerokopasmowe płaskie zwierciadło dielektryczne (M20, Newport 10Q20BB.3), które zawraca wiązki, a te, pokonując te same drogi w kryształach, powodują kolejne wzmocnienie o podobny czynnik. W wyniku podwójnego przejścia przez kryształ energie impulsów osiągają wartość 0.1-0.2 μJ . Zwierciadło M20 odbija wiązki pod niewielkim kątem w dół, tak że zwierciadło M14 wychwytytuje wiązkę sygnałową i kieruje

⁹ Odbicie od zwykłego zwierciadła zamienia lewą stronę obrazu na prawą, co spowodowałoby wadliwe działanie układu rozciągającego.

ją do II stopnia wzmacniacza. W wyniku wzmacniania w warunkach znaczącego dryfu poprzecznego wiązki sygnałowa po I stopniu wzmacniacza jest eliptyczna o stosunku półosi elipsy 1:2. Teleskop cylindryczny 1:2 przywraca wiązce okrągły kształt, a kolejny teleskop pomniejsza ją do rozmiaru 0.7 mm ($1/e^2$). Wiązka pompująca II stopnia jest również teleskopowana do podobnego rozmiaru. Obie wiązki przecinają się pod niewielkim kątem w kryształach BBO typu I o długości 6 mm (BBO8), gdzie dochodzi do wzmocnienia parametrycznego. Kąt pomiędzy wiązkami pomaga odseparować wiązki sygnałową, jałową i pompującą od siebie, gdyż wszystkie niezależnie mogą być wykorzystane w spektroskopii Ramana.

Strojenie układu jest niezwykle proste: wystarczy obrócić siatkę GR3, aby wybrać żądany fragment białego światła, i ustawić nowy kąt dopasowania fazowego w kryształach. Należy to wykonywać małymi krokami, gdyż tolerancja kąta dopasowania fazowego (z uwagi na wąskie widmo impulsów) jest niewielka. Pomocna staje się obserwacja widma wiązki sygnałowej po przejściu przez I stopień wzmacniacza. Typową sytuację ilustruje rysunek 3.5.3. W sytuacji braku dopasowania fazowego (szare pola) można dostrzec dwie struktury. Pierwsza to fragment białego światła o szerokości ok. 6 nm, który przeszedł przez układ rozciągający i dotarł do kryształu I stopnia wzmocnienia. Szerokość spektralna tego fragmentu wyznacza wielkość apertur elementów optycznych układu rozciągającego.

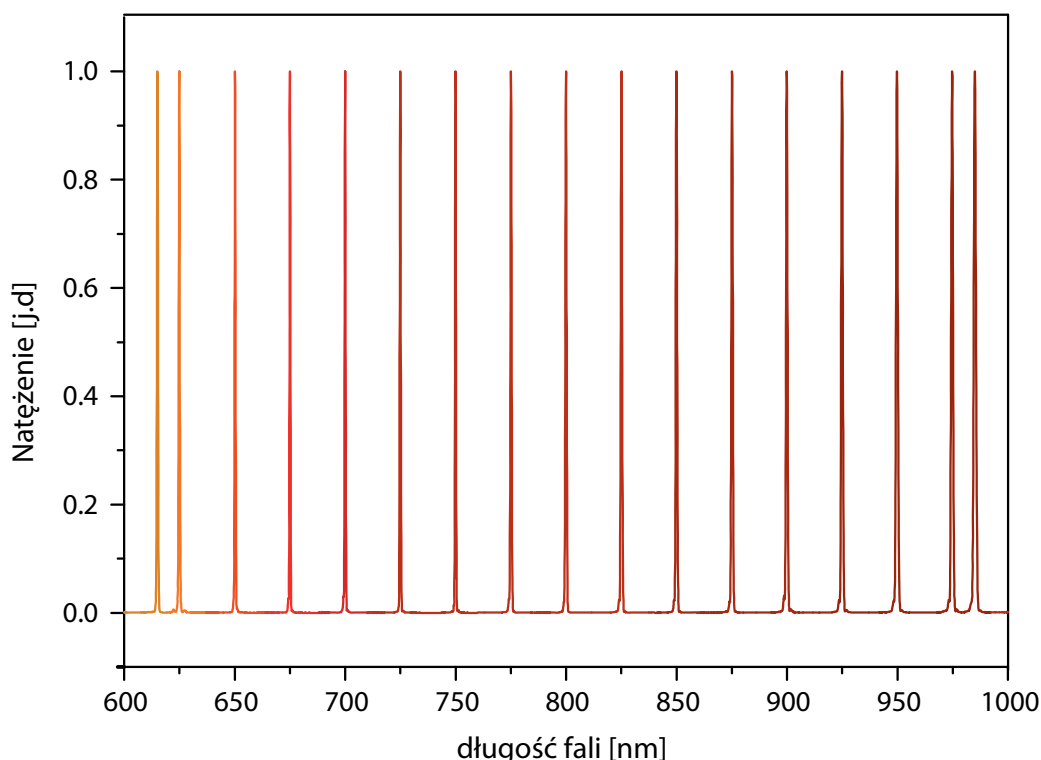


Rysunek 3.5.3 Uśrednione i znormalizowane widma kanału wiązki sygnałowej po przejściu przez I stopień wzmacniacza z rysunku 3.5.2 w sytuacji optymalnego dopasowania fazowego (czerwona krzywa) oraz w odstrojeniu od dopasowania fazowego (szare pola). W tym drugim przypadku sygnał jest co najmniej 3 rzędy wielkości mniejszy niż w warunku optymalnego dopasowania fazowego.

Druga struktura to tzw. *fluorescencja parametryczna* [177] – spontanicznie wygenerowane fotony z kwantowej próżni, które ulegają parametrycznemu wzmocnieniu przez impuls pompujący i są obserwowane w kanale wiązki sygnałowej. Położenie tej struktury mówi nam, dla jakiej długości fali zachodzi dopasowania fazowe, a szerokość struktury o parametrycznym paśmie wzmocnienia, które w tym przypadku wynosi 11 nm. Gdy nakryje się te dwie struktury (poprzez ustawienie odpowiedniego kąta dopasowania fazowego kryształu), uzyskuje się wzmocnienie parametryczne rzędu 10^3 . Wzmocnione widmo ma szerokość jedynie 0.5 nm, co demonstruje poprawne działanie koncepcji wzmocniania impulsów o dużym czirpie. Fragment białego światła, który dociera do kryształu I stopnia, jest na tyle rozciągnięty, że tylko niewielki jego ułamek nakrywa się w czasie z impulsem pompującym i ulega wzmocnieniu.

3.5.1 Wyniki

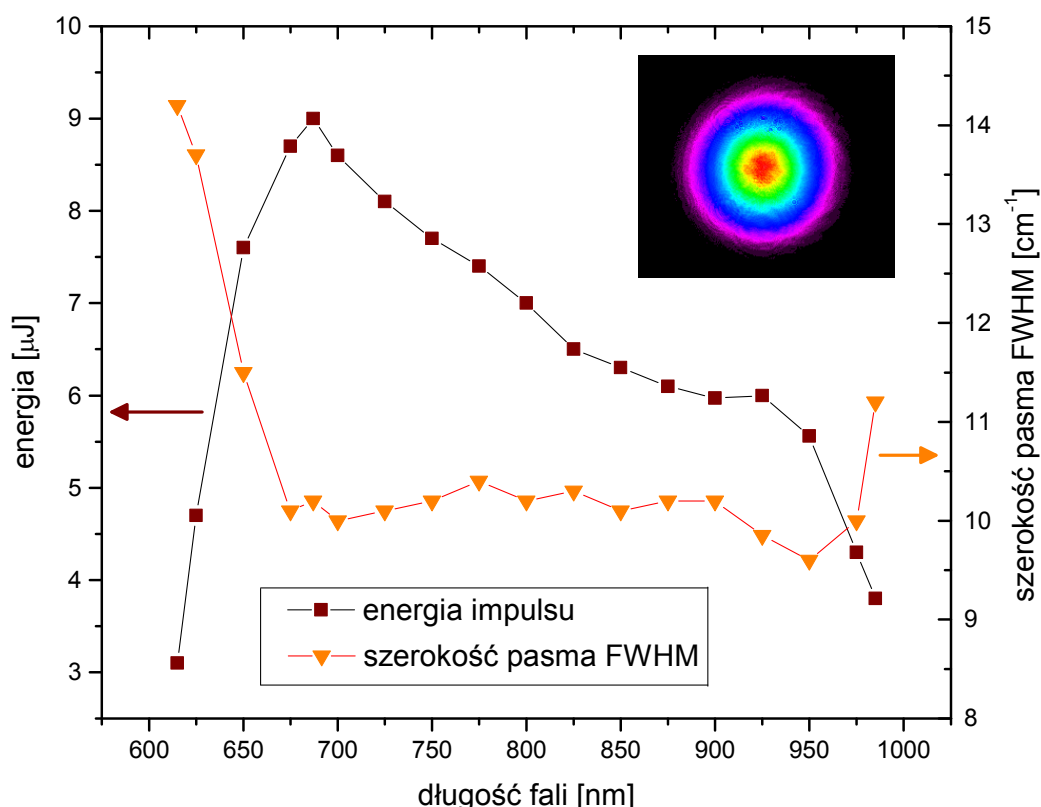
Wybrane widma impulsów wiązki sygnałowej na wyjściu z układu w całym zakresie strojenia przedstawiono na rysunku 3.5.4. Natomiast energie i szerokości widmowe impulsów pokazano na rysunku 3.5.5. Zakres strojenia układu jest możliwy od 615 nm do 985 nm. W tym zakresie energia impulsów wzmocnionych wynosi co najmniej $3 \mu\text{J}$, a szerokość widmowa impulsu przeciętnie ok. 10 cm^{-1} . Największą wartość energii wynoszącą $9 \mu\text{J}$ zarejestrowano dla impulsu o długości fali 685 nm, co przy wykorzystaniu $42 \mu\text{J}$ impulsu pompującego oznacza 21% sprawności konwersji II stopnia wzmacniacza. W zakresie 695-



Rysunek 3.5.4 Przykładowe widma wiązki sygnałowej uzyskane w układzie wytwarzającym strojone impulsy ramanowskie.

950 nm energia impulsów podąża za krzywą teoretyczną wzmocnienia przy założeniu stałej sprawności kwantowej wzmacniacza. Spadek efektywności na lewym krańcu zakresu strojenia jest spowodowany absorpcją wiązki jałowej w kryształ BBO. W tym obszarze obserwuje się nieznaczne poszerzenie szerokości widmowej impulsów, co prawdopodobnie jest spowodowane mniejszym czirpem impulsu wiązki sygnałowej. Spadek sprawności wzmacniacza od strony długofalowej można tłumaczyć pogorszeniem jakości białego światła (przestrzennej i spektralnej) w miarę zbliżania się do długości centralnej lasera pompującego. Jakość przestrzenna wiązki sygnałowej jest wysoka, gdyż naśladuje profil przestrzenny impulsu pompującego. Typowy rozkład przestrzenny wiązki sygnałowej na wyjściu z układu pokazano w ramce rysunku 3.5.5. Parametr M^2 wiązki impulsów o największej energii wyniósł 1.3.

Szczegółowy profil widmowy oraz czasowy impulsu o centralnej długości fali 680.2 nm pokazano na rysunku 3.5.6. Widmo impulsu było zmierzone przy użyciu spektrometru Andor Shamrock 500i z siatką dyfrakcyjną o gęstości 2400 rys/mm (rozdzielczość 0.6 cm^{-1}), natomiast profil czasowy był wyznaczony metodą korelacji wzajemnej z wykorzystaniem impulsu lasera pompującego (180 fs) oraz procesu sumy częstości w kryształ nieliniowym. Profil widmowy impulsu bardzo dobrze pasuje do profilu gaussowskiego, natomiast kształt profilu czasowego można wyjaśnić, odwołując się do nieregularnego kształtu widma lasera pompującego (por. rys. 3.2.2). Gdy femtosekundowy impuls pompujący

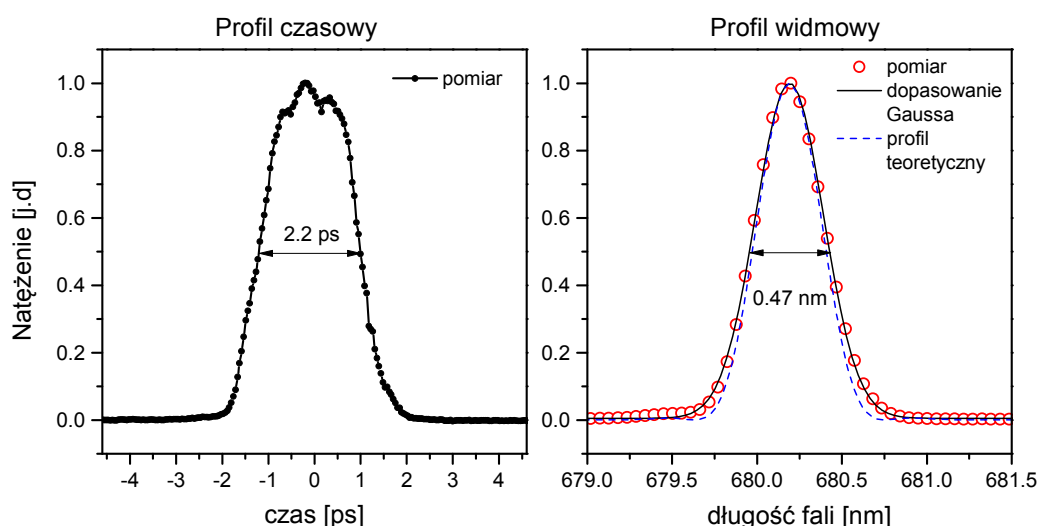


Rysunek 3.5.5 Energie oraz szerokości widmowe impulsów wzmocnionych. W ramce pokazany został typowy rozkład przestrzenny wiązki sygnałowej.

ulega rozciągnięciu w czasie (w układzie wytwarzającym pikosekundowy impuls pompujący), kształt jego widma jest mapowany na profil czasowy impulsu i utrwała się podczas procesu sumy częstości. Następnie tak powstały profil impulsu pompującego przedrukowuje się na profil czasowy impulsu wzmacnianego.

Jeśli założyć płaską fazę spektralną i profil widmowy z rysunku 3.5.6, to po wykonaniu odwrotnej transformaty Fouriera powinnyśmy otrzymać impuls o czasie trwania 1.45 ps (najkrótszy możliwy dla danego widma). Porównując to z rzeczywistym czasem trwania wynoszącym 2.2 ps, otrzymujemy iloczyn szerokości widmowej i czasu trwania impulsów około 1.5-krotnie większy niż dla impulsu fourierowsko ograniczonego. Z drugiej strony, jeśli założyć płaską fazę w domenie czasowej oraz profil czasowy z rysunku 3.5.6, to w wyniku transformaty Fouriera otrzymujemy profil widmowy, który jest jedynie ok. 5% szerszy od widma doświadczalnego (na rysunku 3.5.6 oznaczony jako „profil teoretyczny”). Oznacza to, że uzyskane impulsy są jedynie 5% szersze niż najwęższe możliwe widmo, jakie można otrzymać z doświadczalnego profilu czasowego [103, s. 32]. W tym doświadczeniu nie udało się uniknąć skomplikowanych profili czasowych wytworzonych impulsów, gdyż są one pochodną ustrukturyzowanego widma lasera pompującego.

Na koniec warto zauważyć, że dysponując wysoką energią impulsów wyjściowych stosunkowo łatwo można podwoić częstość nośną wiązki sygnałowej (615-985 nm) oraz jałowej (1074-3130 nm), i tym samym poszerzyć dostępny zakres strojenia. Sprawdzono to dla granicznych długości fal: 985 nm oraz 1074 nm, generując z wysoką sprawnością II harmoniczną w 2 mm kryształach BBO i uzyskując odpowiednio impulsy 492 nm oraz 537 nm. Ekstrapolując te wyniki na cały zakres strojenia, można powiedzieć, że układ jest w stanie wytwarzać wąskopasmowe impulsy z zakresu od 307 nm do 985 nm w sposób ciągły, z małymi niedostępnymi obszarami (o szerokości ok. 15 nm) wokół impulsu pompującego 515 nm, który sam może być strojony w zakresie +/- 5 nm.



Rysunek 3.5.6 Przykładowy profil czasowy i widmowy impulsu ramanowskiego o centralnej długości fali 680.2 nm. Profil teoretyczny był obliczony na podstawie profilu czasowego przy założeniu płaskiej fazy czasowej.

W rzeczywistym pomiarach spektroskopowych wykorzystano impulsy o długości fali 410 nm do badania widm oscylacyjnych stanu wzbudzonego porfircenu. Impulsy te otrzymano, wstawiając w istniejący tor prowadzący wiązkę sygnałową do kuwety pomiarowej, dwie soczewki, pomiędzy nimi 2-milimetrowy kryształ BBO, a za nim filtr blokujący wiązkę podczerwoną. Tak uzyskane impulsy miały energię 1.2 μJ oraz 10 cm^{-1} szerokości widmowej.

Podsumowanie wyników uzyskanych w ramach budowy układu do generacji strojonych wąskopasmowych impulsów ramanowskich wygląda następująco:

- zbudowany układ stanowi pierwszą demonstrację źródła strojonych impulsów wąskopasmowych pompowanym femtosekundowym laserem iterbowym,
- podstawowy zakres strojenia układu wynosi 615-985 nm, który stanowi dogodny obszar do badania układów fotochemicznych w stanie wzbudzonym. Zakres ten może być poszerzony do 307 nm przy wykorzystaniu prostego procesu II harmonicznej.
- typowa szerokość widmowa strojonych impulsów wynosi 10 cm^{-1} , a wysokoenergetyczny impuls 515 nm osiąga mniej niż 5 cm^{-1} szerokości połówkowej,
- rekordowa sprawność całkowita¹⁰ układu wynosząca 4.5% - największa na tle wszystkich innych układów tego typu [170][174][15],
- nowa propozycja selekcji spektralnej białego światła (patent P-397704),
- wysoka jakość przestrzenna impulsów, przydatna w spójnym rozpraszaniu Ramana,
- jednostka mechaniczna rozciągająca impuls białego, zachowująca drogę optyczną, kierunek oraz położenie wiązki dla szerokiego zakresu długości fal.

3.6 Zdolność rozdzielcza układu

3.6.1 Rozdzielczość czasowa

Instrumentalna rozdzielczość czasowa układu jest złożeniem wielu czynników takich jak: skończony czas trwania impulsów wzbudzających i próbkujących, geometria pomiaru, czy efekty propagacji impulsów w ośrodku. Dla impulsów o gaussowskim profilu czasowym przechodzących przez próbkę o długości L rozdzielczość instrumentalna Δt może być opisana analitycznym wzorem [178]:

$$\Delta t = \sqrt{\tau_{ac}^2 + \tau_{pr}^2 + (L \cdot GVM)^2} \quad (3.6.1)$$

W powyższym wzorze GVM oznacza niedopasowanie prędkości grupowych (równanie 3.1.9), a τ_{ac} oraz τ_{pr} to czasy trwania odpowiednio impulsu wzbudzającego i próbkującego. Wzór obowiązuje dla współliniowej propagacji impulsów, który można zastosować także w sytuacji niewielkich kątów pomiędzy wiązkami. Nie uwzględnia także ewentual-

¹⁰ Sprawność całkowita była liczona jako iloraz maksymalnej energii impulsu strojonego do energii impulsu pompującego. W przypadku opisywanego układu było to $9/200 = 0.045$.

nego poszerzenia czasowego impulsów w trakcie propagacji w próbce, co do którego oczekujemy, że będzie znacznie mniejsze niż pozostałe efekty uwzględnione w powyższym wzorze.

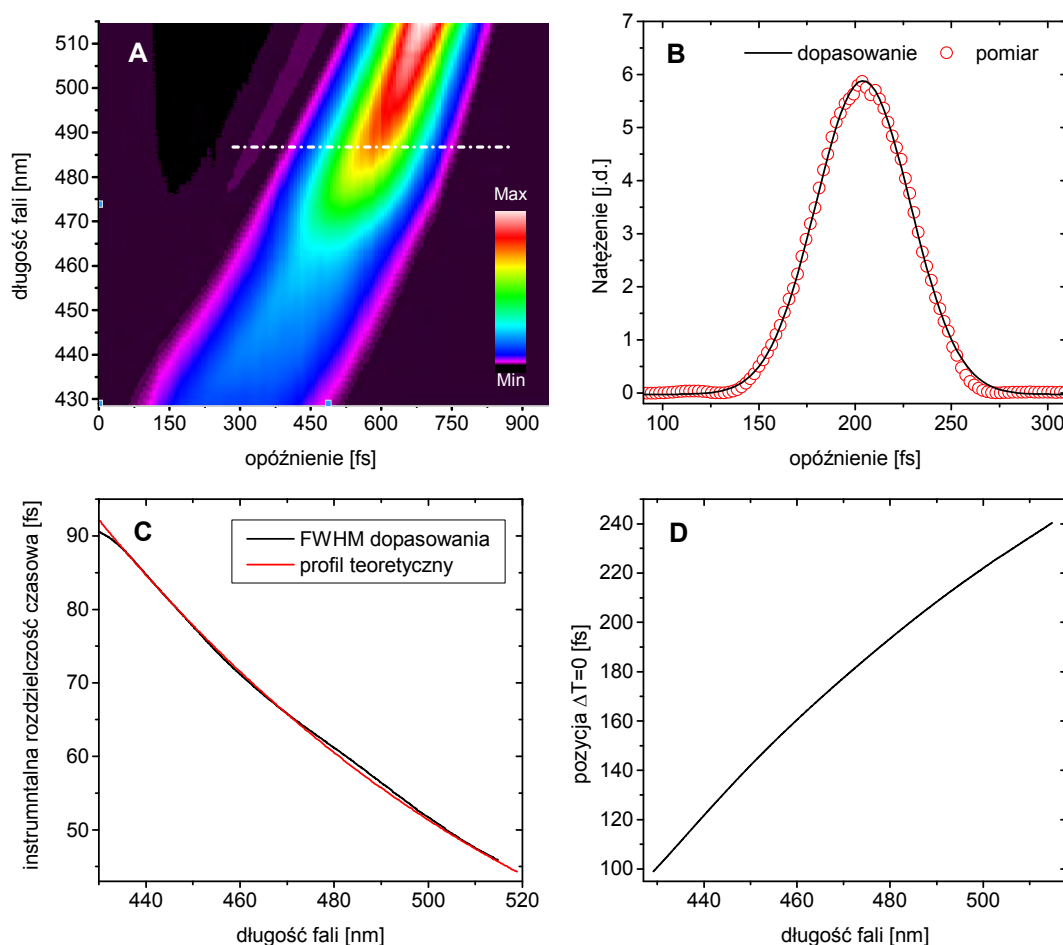
Impuls próbkujący (w postaci białego światła) posiada czirp, który sprawia, że jest on wielokrotnie dłuższy od impulsu fourierowsko ograniczonego. Wydawałoby się, że zdominuje on instrumentalną rozdzielczość czasową Δt . W istocie tak by było, gdyby sygnał zbierany był jednopunktowym detektorem całkującym wszystkie składowe spektralne. Wielokanałowa detekcja białego światła pozwala uniknąć tego problemu. Jeśli detektor będzie rejestrować bardzo wąski wycinek spektralny szerokopasmowego impulsu z czirpem, to efektywny czas trwania takiego impulsu może być bliski ograniczenia fourierowskiego wynikającego z całkowitego widma impulsu [179]. Ograniczenie fourierowskie osiąga się w sposób ścisły matematycznie, jeśli faza impulsu ma jedynie kwadratową zależność od częstości (czirp liniowy). Zatem wielkość τ_{pr} we wzorze 3.6.1 można chwilowo pominąć, a rozdzielczość czasową determinować będą: czas trwania impulsu wzbudzającego oraz różnica prędkości grupowych impulsów. W tym drugim przypadku będziemy porównywać prędkość grupową impulsu wzbudzającego z prędkością grupową impulsu o centralnej długości fali odpowiadającej wąskiemu centrum okna obserwacji na detektorze. Oznacza to, że w pojedynczym pomiarze rozdzielczość czasowa $\Delta\tau$ będzie inna dla różnych długości fal: $\Delta t \rightarrow \Delta t(\lambda)$.

Siła sygnału Ramana w FRSR wykładniczo rośnie wraz z propagacją w próbce (por. wzór 2.2.2), dlatego korzystnie jest stosować długie kuwety. Z drugiej strony, jak pokazuje wzór 3.6.1, odbędzie się to kosztem rozdzielczości czasowej pomiaru. Najlepiej gdy długość kuwety jest tak dobrana do danej sytuacji doświadczalnej, aby część odpowiedzialna za niedopasowanie prędkości grupowych nie zdominowała rozdzielczości czasowej. Przykładowe wartości niedopasowania prędkości grupowych impulsów o centralnych długościach fal ~ 500 nm oraz ~ 590 nm dla popularnych rozpuszczalników jak cykloheksan, acetonitryl, toluen czy woda wynoszą odpowiednio 48, 38, 109 i 31 fs/mm [180]. Gdy impuls wzbudzający sięgnie granicy dolnego zakresu widzialnego, tj. 400 nm, a okno obserwacji pozostanie na długości fali 590 nm, to dla większości rozpuszczalników wartość niedopasowania prędkości grupowych będzie większa niż 100 fs/mm. Dla kuwety o długości 1 mm oznacza to znaczące pogorszenie rozdzielczości czasowej.

Do oszacowania instrumentalnej rozdzielczości czasowej posłużono się metodą optycznego efektu Kerra (OKE, z ang. *Optical Kerr Effect*) [181]. W tej metodzie wysokoenerygetyczny impuls światła (impuls wzbudzający) indukuje w ośrodku izotropowym chwilową dwójłomność, która modyfikuje stan polaryzacji impulsu próbkującego. Analizując stan polaryzacji światła próbkującego w funkcji względnego opóźnienia pomiędzy impulsami, możemy m. in. badać dynamikę relaksacji cząsteczek ośrodka [182], ale także wyznaczyć funkcję aparaturową układu. Dla ośrodka o natychmiastowej odpowiedzi (dominujący wkład części elektronowej) rejestrowany sygnał $I_{Kerr}^{(3)}(\tau)$ jest proporcjonalny do iloczynu kwadratu natężenia impulsu wzbudzającego I_{ac} oraz natężenia impulsu próbkującego I_{pr} . Nie odpowiada to dokładnie rozdzielczości czasowej, która jest konwolucją natężeń tych dwóch impulsów $I_{conv}^{(2)}(\tau)$. Ilustruje to poniższa relacja:

$$I_{Kerr}^{(3)}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{ac}^2(t) I_{pr}(t - \tau) dt \neq \int_{-\infty}^{+\infty} I_{ac}(t) I_{pr}(t - \tau) dt = I_{conv}^{(2)}(\tau) \quad (3.6.2)$$

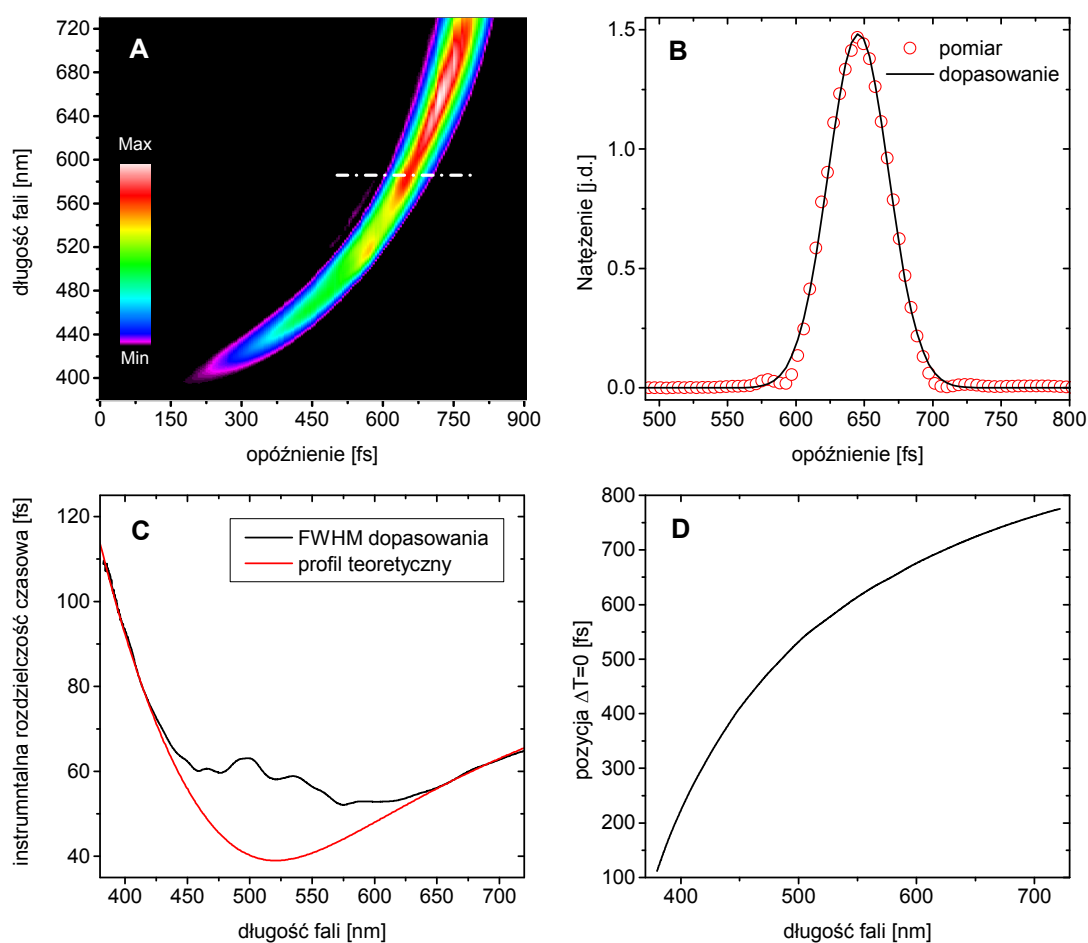
Kwadrat natężenia impulsu wzbudzającego w metodzie bramkowania Kerra zawęża efektywnie profil czasowy sygnału, czyniąc mierzoną funkcję nieco węższą niż rzeczywista konwolucja tych dwóch impulsów. Metoda bramkowania Kerra ma jednak sporo zalet: pomiar można wykonać praktycznie w dowolnym ośrodku bez istotnej ingerencji w istniejący tor wiązki w układzie opisanym na rysunku 3.2.1. Czynności, które należy wykonać przed pomiarem, to obrócenie polaryzacji wiązki wzbudzającej o 45 stopni w stosunku do polary-



Rysunek 3.6.1 (A) Przykład mapy uzyskanej metodą optycznego efektu Kerra w płytce kwarcu topionego o grubości 1 mm z wykorzystaniem impulsu wzbudzającego 630 nm. (B) Przykładowy profil czasowy wraz z dopasowaną krzywą Gaussa na długości fali 483 nm – profil odpowiada białej linii przerywanej na mapie (A). (C) Rozdzielczość czasowa oraz krzywa teoretyczna uzyskana ze wzoru 3.6.1 dla parametrów $\tau_{ac} = 17$ fs oraz $\tau_{pr} = 24$ fs. (D) Pozycje centralne profili uzyskane z parametrów dopasowania Gaussa dla każdej długości fali.

zacji wiązki próbkującej przy użyciu półfalówki WP2 oraz wstawienie w tor wiązki próbkującej za próbką polaryzatora P2 skrzyżowanego z polaryzatorem P1. Drugą korzyścią tej metody to precyzyjne wyznaczenie zerowego opóźnienia pomiędzy impulsem wzbudzającym a każdą składową spektralną impulsu białego światła.

Pomiar rozdzielczości czasowej układu polega na rejestracji widm impulsu próbkującego w funkcji opóźnienia względem impulsu wzbudzającego. W efekcie powstaje mapa, której przykłady pokazano na rysunkach 3.6.1A oraz 3.6.2A. Czarny obszar na mapie oznacza, że impuls białego światła jest blokowany na polaryzatorze P2 i nie dociera do detektora (brak nakrywania się impulsów – ośrodek pozostaje izotropowy). Z analizy pro-



Rysunek 3.6.2 Inny przykład mapy (A) uzyskanej metodą optycznego efektu Kerra w płytce kwarcu topionego o grubości 1 mm z wykorzystaniem impulsu wzbudzającego 520 nm. (B) Przykładowy profil wraz z dopasowaną krzywą Gaussa na długości fali 595 nm – profil odpowiada białej linii przerywanej na mapie (A). (C) Rozdzielczość czasowa oraz krzywa teoretyczna uzyskana ze wzoru 3.6.1 dla parametrów $\tau_{pu} = 24$ fs oraz $\tau_{pr} = 32$ fs. (D) Pozycje centralne profili uzyskane z parametrów dopasowania Gaussa dla każdej długości fali.

fili wykonanych dla każdej długości fali można uzyskać informacje takie jak: szerokość półkowa oraz pozycja centralna profilu. Pierwszy parametr mówi nam o szacunkowej rozdzielczości czasowej układu, drugi – o pozycji zerowego opóźnienia dla danej długości fali.

Pomiary z rysunków 3.6.1 oraz 3.6.2 były wykonane w płytce kwarcu topionego o grubości 1 mm, gdyż w odróżnieniu od rozpuszczalników organicznych profile uzyskane w szkle są symetryczne względem czasu (por. rys. 3.6.1B oraz 3.6.2B). Do zmierzonej instrumentalnej rozdzielczości czasowej w funkcji długości fali dopasowano teoretyczną zależność daną równaniem 3.6.1 (czerwona krzywa na rysunkach 3.6.1C oraz 3.6.2C). Parametry, takie jak centralna długość fali impulsu wzbudzającego oraz jego czas trwania τ_{pu} , były wyznaczone w osobnym pomiarze. Jedyny parametr, który był dopasowany, to efektywny czas trwania impulsu próbkującego τ_{pr} . W przypadku danych z wykresu 3.6.1C uzyskano dobrą zgodność z modelem teoretycznym, natomiast na wykresie 3.6.2C widać odstępstwo od krzywej teoretycznej w okolicy widma impulsu wzbudzającego. Jest to spowodowane interferencją spektralną w tym rejonie spektralnym rozproszonego światła impulsu wzbudzającego z przechodzącą wiązką białego światła.

W konfiguracjach doświadczalnych przedstawionych na rysunkach 3.6.1 i 3.6.2 efektywny czas trwania τ_{pr} wyniósł odpowiednio 24 i 32 fs, znacznie więcej niż przewidywania teoretyczne mówiące o zanedbywalnym wpływie tej wielkości na instrumentalną rozdzielczość czasową. Jednym z powodów tej sytuacji może być odstępstwo od czysto kwadratowej zależności fazy spektralnej impulsu, innym – nieuwzględniony czynnik geometryczny poszerzający impuls w czasie w wyniku propagacji przez elementy aberracyjne (np. pozaosiowe padanie rozbieżnej wiązki na zwierciadło wklęsłe), co w rezultacie powoduje „rozmycie” czasowe składowych spektralnych w okolicy ogniska. W wyniku aberracji ognisko białego światła tworzy się w nieco innych punktach przestrzeni dla różnych składowych spektralnych, a to powoduje także duży rozrzut kierunków wektorów falowych w miejscu oddziaływania z próbką. Metoda bramkowania Kerra jest nieczuła na kierunek wiązki i wszystkie fotony uczestniczące w tym procesie dadzą wkład do mierzonego sygnału. Podobnie jest w rzeczywistych pomiarach spektroskopowych – podczas aktu absorpcji czy w procesie wymuszonym kierunek wiązki nie odgrywa istotnej roli. W tym sensie metoda bramkowania Kerra lepiej oddaje instrumentalną rozdzielczość czasową niż inne popularne metody, które są czułe na warunek dopasowania fazowego, jak np. suma czy różnica częstości. Tam może dojść do selekcji tylko tych fotonów światła białego, których kierunek wektora falowego spełnia warunek dopasowania fazowego. To z kolei może zaburzyć obraz rzeczywistej rozdzielczości pomiarowej.

Wyniki przedstawione na rysunkach 3.6.1 oraz 3.6.2 zostały zmierzone przy wykorzystaniu impulsu białego światła generowanego we fluorku wapnia. Podobne mapy uzyskano, zastępując fluorek wapnia szafirem. W tym wypadku trudno było uzyskać dobrą zgodność mierzonej rozdzielczości czasowej z profilem teoretycznym. Spowodowane jest to o wiele bardziej skomplikowanym profilem poprzecznym białego światła powstałym w szafirze. Temat ten był dyskutowany w rozdziale 3.3.2. Nierzadko mierzona rozdzielczość czasowa była mniejsza niż wynikałoby z samego efektu niedopasowania prędkości grupowych dla kulety o długości 1 mm, co wskazywałoby na krótką drogę oddziaływania, a

więc krytyczne nakrywanie przestrzenne wiązek z uwagi na wysoce złożony profil przestrzenny wiązki białego światła w ognisku. Te przypuszczenia zostały potwierdzone poprzez bezpośrednią obserwację kształtu profilu poprzecznego wiązki w ognisku za pomocą kamery CCD.

Dotychczas przedstawione rozważania i wyniki pokazują, że nie ma jednej liczby charakteryzującej rozdzielczość czasową układu. Będzie ona różna w zależności od długości centralnej impulsu wzbudzającego, okna obserwacji, dyspersji ośrodka czy długości kulewety L . Te parametry bardziej zależą od tego, jaki związek jest badany i w jakim zakresie spektralnym. Aby uwolnić się od tych zależności warto porównywać wartości rozdzielczości czasowej, gdy nie występuje niedopasowanie prędkości grupowych, czyli gdy $GVM=0$. Tą wielkość można uzyskać z parametrów dopasowania zależności 3.6.1 do danych doświadczalnych. Dla obu zestawu danych z rysunków 3.6.1 i 3.6.2 tak określona rozdzielczość czasowa wynosi **mniej niż 40 fs**. Jest to najmniejsza możliwa do uzyskania w układzie wartość (dla danego czasu trwania impulsu wzbudzającego). W typowym pomiarze należy oczekiwać zwiększenia tej wartości. O ile? To zależy od konkretnej konfiguracji pomiarowej, która będzie omawiana w rozdziale 4.

3.6.2 Rozdzielczość spektralna

Linie ramanowskie rejestrowane na spektrometrze są konwolucją instrumentalnej rozdzielczości spektralnej oraz naturalnej szerokości linii. Instrumentalna rozdzielczość spektralna układu była głównie zdeterminowana przez szerokość widmową impulsu ramanowskiego ($\approx 10 \text{ cm}^{-1}$). Wpływ na rozdzielczość spektralną układu miał także spektrograf z siatkami dyfrakcyjnymi o małej gęstości rys (150 lub 300 rys/mm). Szerokości połówkowe pochodzącego od samego spektrografu wynosiły w tym wypadku od 4 do 11 cm^{-1} w obszarze bliskiej podczerwieni (patrz wartości w tabeli B.1 w Dodatku B). Dla siatek dyfrakcyjnych o gęstości 600 rys/mm i większych wpływ rozdzielczości spektrografu na całkowitą instrumentalną rozdzielczość spektralną układu był pomijalny. W pomiarach ramanowskich szerokość szczeliny wejściowej spektrografu wynosiła typowo 80-100 μm .

3.7 Podsumowanie i porównanie z innymi układami

Układy do femtosekundowej spektroskopii wymuszonego rozpraszania Ramana (FSRS) należą do jednych z najbardziej wymagających konfiguracji spośród innych układów do czasowo-rozdzielczych spektroskopii femtosekundowych. Są opisane przez dużą liczbę parametrów, dlatego porównanie z innymi układami należy zawęzić do kilku najistotniejszych – z punktu widzenia badań spektroskopowych – parametrów. Są to: zakres strojenia, jakość i szerokość spektralna impulsu ramanowskiego, rozdzielczość czasowa oraz szum układu.

Uzyskany w układzie zakres strojenia, zarówno impulsu wzbudzającego jak i ramanowskiego, obejmuje dowolną długość fali z zakresu widzialnego, bliskiej podczerwieni (do $\sim 1 \mu\text{m}$) i częściowo ultrafioletu. Pozwala to na badanie praktycznie dowolnego układu chemicznego i stanowi postęp w porównaniu do innych układów pompowanych laserem

Ti:szafir, w których konwencjonalne metody generacji przestrajalnych impulsów ograniczają zakres strojenia, typowo do 470-750 nm [149]. Już sam ten element stawia zbudowany układ w czołówce najlepszych układów do ultraszybkiej spektroskopii [15][16][101].

Unikalna metoda wytwarzania impulsów ramanowskich pozwala uzyskać wysokoenergetyczne strojone impulsy o szerokości widmowej rzędu 10 cm^{-1} – wartości, która należy do najniższych na tle innych opublikowanych układów tego typu [174][16][170][15] i charakteryzujących się znacznie wyższym stopniem złożoności. Pozostałe cechy impulsów takie jak: dyfrakcyjnie ograniczona jakość przestrzenna wiązki, gaussowski rozkład widmowy oraz impulsy bliskie ograniczeniu fourierowskiemu, nie są bez znaczenia przy rejestracji wysokiej jakości widm Ramana, co zostanie pokazane na wielu przykładach w rozdziale 4.

Rozdzielczość czasowa osiągnięta w układzie (najmniejsza $<40 \text{ fs}$), należy do typowych wartości uzyskiwanych w układach do spektroskopii femtosekundowej. Polepszanie jej w kontekście FSRS nie ma większego sensu, dopóki nie jest wymagane wzbudzenie impulsowe. Niniejsza praca nie obejmowała tej techniki (z małym wyjątkiem opisanym w rozdziale 4.5). Do pobudzenia spójnego drgań na częstościach do 3000 cm^{-1} potrzebne są impulsy o czasie trwania poniżej 10 fs oraz ogólna wysoka rozdzielczość czasowa układu. Najkrótszy czas trwania impulsu, jaki udało się zmierzyć to 12.7 fs (rys. 3.4.6D). Impulsy te uzyskano bez stosowania specjalnych zwierciadeł z czirpem do kompresji impulsu [154][183], a wykorzystując jedynie zwykły kompresor pryzmatyczny. Oprócz tego, w celu polepszenia zdolności czasowej układu, należałoby także zrewidować tor doprowadzenia wiązki impulsów próbujących do próbki, gdyż prawdopodobnie powoduje on efektywne poszerzenie czasowe impulsów sięgające $20\text{-}30 \text{ fs}$.

Wartość szumu tła, dochodząca do $11 \mu\text{OD}$ w ciągu 1 minuty pomiaru (rys. 3.3.8), jest jednym z najlepszych wyników na tle innych rezultatów opisanych przez grupy w wiódących ośrodkach naukowych na świecie [140][143][139][184][101].

Na zakończenie warto podkreślić, że staranne zaprojektowanie i wykonanie całego układu pozwoliło osiągnąć docelowe parametry impulsów wymagane w FSRS przy wykorzystaniu impulsu pompującego o energii jedynie $440 \mu\text{J}$ z lasera przemysłowego o przeciętnych parametrach (czas trwania ok. 200 fs , ustrukturyzowane widmo impulsu). Jest to dwukrotnie mniej niż w najbardziej efektywnym systemie do FSRS opisanym do tej pory w literaturze [15]. Sprawność układu zaczyna mieć znaczenie, gdy pomyślimy o zwiększeniu częstości repetycji lasera z 1 kHz do 10 kHz w celu skrócenia czasu pomiaru (o czynnik 10) lub zmniejszeniu szumu (o czynnik $\sqrt{10} \approx 3.3$). Jest to możliwe w obecnej konfiguracji doświadczalnej pod warunkiem wymiany detektora impulsów próbujących na szybszy. Wszystkie pomiary opisane w kolejnym czwartym rozdziale pracy były wykonane na częstości repetycji 1 kHz z energią impulsu pompującego równą $440 \mu\text{J}$, czyli średnią mocą wiązki $< 0.5 \text{ W}$.

Wybrane zdjęcia układu zamieszczono w Dodatku E.

4 Zastosowania w spektroskopii układów chemicznych

W tym rozdziale zostaną przedstawione wyniki pomiarów układów chemicznych uzyskane za pomocą aparatury opisanej szczegółowo w rozdziale trzecim. W podrozdziale 4.1 będzie omówiony pokrótce proces obróbki danych oraz sposób kalibracji osi poziomej widm Ramana. W podrozdziale 4.2 zaprezentowane zostaną wybrane cechy widm FSR w stanie stacjonarnym, a kolejne podrozdziały będą poświęcone badaniom stanów przejściowych w β -karotenie, perylenie, porficylenie oraz białkach zielonej fluorescencji. Na zakończenie zostanie opisany nieznanym dotąd efekt dynamicznej zmiany pozycji linii rozpuszczalnika po wzbudzeniu elektronowym cząsteczki rozpuszczonej.

4.1 Analiza danych

Widmo Ramana zapisywane podczas każdego eksperymentu FSRS powstawało z uśrednienia pojedynczych widm wzmocnienia Ramana (por. wzór 2.2.1). Liczba uśrednień wahała się od 1000 (2 sekundy pomiaru) do 20000 (40 sekund) w zależności od eksperymentu. W pomiarach czasowo-rozdzielczych zapisywana była seria widm – każde widmo odpowiadało innemu opóźnieniu ΔT . Cała seria widm czasowo-rozdzielczych była powtarzana po kilka razy (zwykle od 5 do 30) i uśredniana.

Pierwszą czynnością przy analizie danych było dokładne skalibrowanie osi poziomej widm, co zostanie omówione szczegółowo w podrozdziale 4.1.2. W dalszej części pracy na osi pionowej będzie pokazane wzmocnienie Ramana $G_R(\omega)$, wzmocnienie Ramana po odjęciu linii bazowej (o wartości typowo wynoszącej ~ 1) lub absorbancja wyrażona w jednostkach mOD i obliczona ze wzoru:

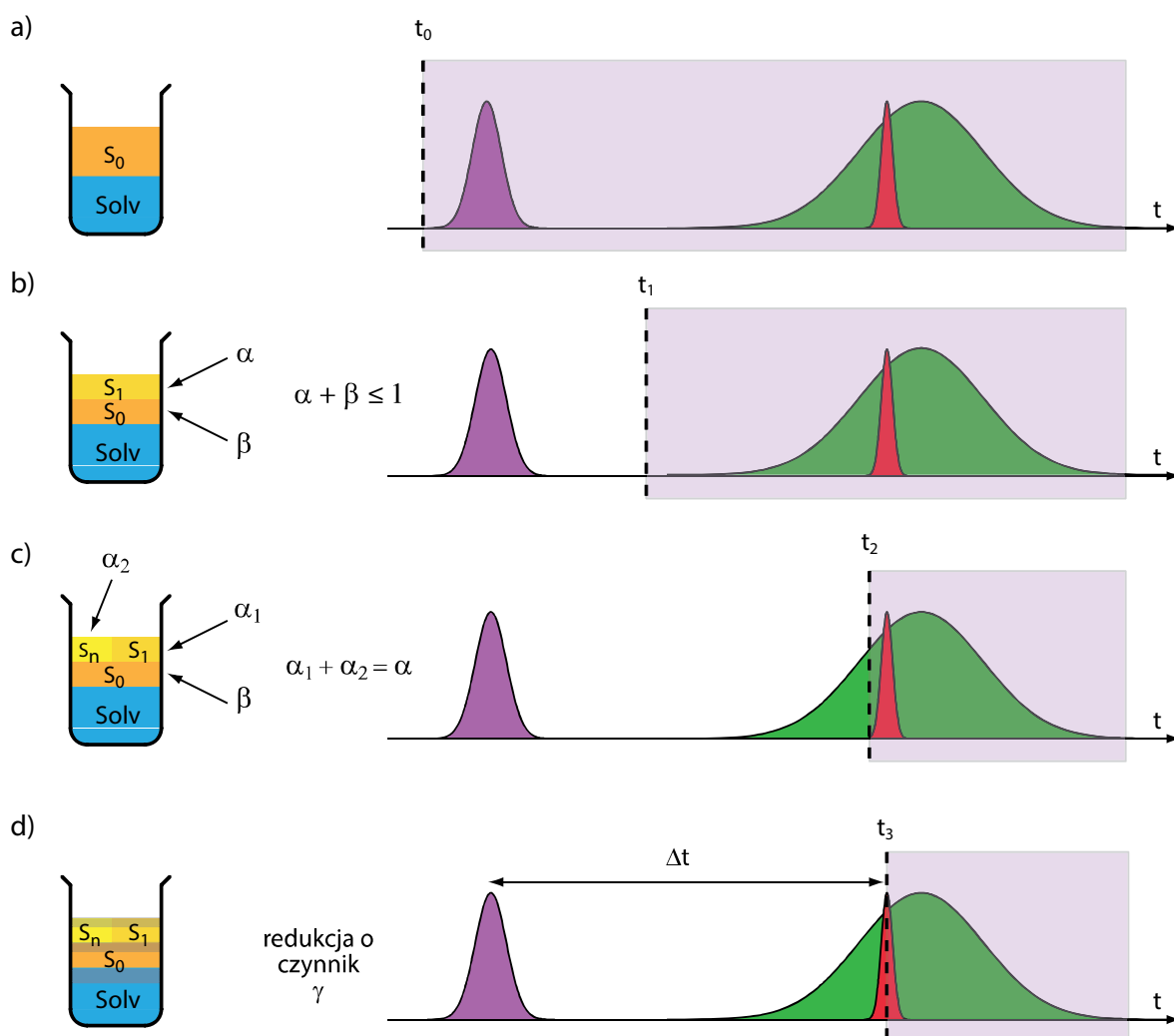
$$[mOD] = 10^3 \log_{10} G_R(\omega) \quad (4.1.1)$$

Wartość 1 mOD odpowiada wzmocnieniu 1.0023. Widma mierzone po stronie antystokesowskiej mogą być na niektórych wykresach odwrócone (czyli pokazywane jako $1/G_R(\omega)$) w celu zachowania lepszej czytelności widma. Widma FSR zawierają wiele sygnałów pochodzących od rozpuszczalnika, kuwety pomiarowej i badanej substancji w różnym stanie

wzbudzenia elektronowego. Spośród tych sygnałów należy wyodrębnić ten pożądany. Ponadto widmom Ramana towarzyszy często nieregularny kształt linii bazowej, który należy skorygować zanim przystąpi się do ich analizy.

4.1.1 Proces obróbki danych

Rejestrowane widmo Ramana podczas czasowo-rozdzielczego eksperymentu FSRS jest w ogólności mieszaniną wielu różnych sygnałów, pochodzących od rozpuszczalnika i badanego związku w różnych stanach elektronowych (S_0 , S_1 , S_n ...). Żeby dowiedzieć się, jakie operacje należy wykonać, aby uzyskać pożądany sygnał pochodzący od stanu wzbudzonego (najczęściej jest to stan S_1), rozważmy ogólny przypadek przedstawiony na rysunku 4.1.1. Zanim dojdzie do oddziaływania z jakimkolwiek polem zewnętrznym, znajdujący się z kuwecie pomiarowej roztwór składa się w przeważającej części z rozpuszczalnika oraz badanej substancji w podstawowym stanie elektronowym S_0 (rys. 4.1.1a). W wyniku absorpcji impulsu wzbudzającego część populacji stanu podstawowego substancji badanej



Rysunek 4.1.1 Zmiana reprezentacji sygnału z kuwety pomiarowej w różnych chwilach czasowo-rozdzielczego eksperymentu FSRS. Oznaczenia S_0 , S_1 , S_n – symbolizują stan elektronowy badanego związku, a „Solv” – oznacza rozpuszczalnik.

(typowo od 10 do 50%) zostaje przeniesiona do stanu wzbudzonego S_1 (lub innego wyżej leżącego stanu). Populacja cząsteczek w stanie wzbudzonym będzie zanikać zgodnie ze swoim charakterystycznym czasem zaniku i odtwarzać populacje w stanie podstawowym lub bezpowrotnie przejdzie w inne kanały reakcji (nie uwzględnione na rysunku 4.1.1). Zanim dojdzie do wymuszonego procesu Ramana (rys. 4.1.1c), impuls ramanowski niezależnie oddziałuje z frakcją α cząsteczek wzbudzonych, powodując jej ubytek albo w wyniku absorpcji do wyższej leżącego stanu elektronowego S_n albo poprzez emisję wymuszoną. Warto podkreślić, że zbyt duża energia w impulsie ramanowskim może spowodować całkowitą utratę populacji S_1 ¹¹. Dlatego ważne jest zrównoważenie energii impulsu wzbudzającego i ramanowskiego, uwzględniając przy tym przekroje czynne na absorpcję stanu S_0 oraz stanu S_1 . Ostatnim etapem jest jednoczesne oddziaływanie impulsu próbkującego i ramanowskiego w chwili ΔT (rys. 4.1.1d). Z uwagi na inne ścieżki procesów, które mogą zachodzić równoległe z procesem FSR (np. absorpcja impulsu ramanowskiego i/lub próbkującego), sygnał Ramana zostaje pomniejszony o czynnik γ . Jeśli interesują nas losy stanu S_1 , to widmo Ramana tego stanu uzyskamy po wykonaniu następujących operacji:

$$\alpha_1[S_1] = \frac{[G_R]}{\gamma} - [\text{Solv}] - \beta[S_0] - \alpha_2[S_n] \quad (4.1.2)$$

W powyższym równaniu nawiasy kwadratowe oznaczają sygnał pochodzący od rozpuszczalnika $[\text{SolV}]$ i substancji badanej w różnych stanach elektronowych ($[S_0]$, $[S_1]$, $[S_n]$), a $[G_R]$ – to rzeczywiste widmo wzmocnienia Ramana mierzone w eksperymencie. Współczynniki α_1 , α_2 i β opisują wzrost lub zanik sygnału pochodzącego od stanu odpowiednio S_1 , S_2 oraz S_0 . Współczynnik γ podąża za profilem czasowym absorpcji przejściowej [186]. Iloczyn stojący po lewej stronie równości 4.1.2 można potraktować jako jedną wielkość $[\widetilde{S}_1] = \alpha_1[S_1]$, która uwzględni jednocześnie zanik frakcji cząsteczek wzbudzonych w stanie S_1 . Ponadto rzadko kiedy obserwuje się sygnał z wysoko leżącego stanu S_n z uwagi na jego krótki czas życia ($\alpha_2 \approx 0$), stąd równanie 4.1.2 redukuje się do:

$$[\widetilde{S}_1] = [G_R] - \gamma[\text{SolV}] - \gamma\beta[S_0] \quad (4.1.3)$$

Powyzsze równanie mówi nam, że aby uzyskać widmo stanu S_1 należy odjąć widmo rozpuszczalnika oraz widmo stanu S_0 substancji badanej z odpowiednimi współczynnikami. Zwykle wyznacza się je fenomenologicznie, odejmując widmo rozpuszczalnika (lub stanu S_0) pomnożone przez taki czynnik, aby w wynikowym widmie w miejscu pozycji linii rozpuszczalnika (lub stanu S_0) sygnał zrównał się z linią bazową (np. [187][17]). W ogólności współczynniki γ oraz β będą inne w każdym widmie czasowo-rozdzielczym. Tą procedurę można zautomatyzować dla wszystkich widm, o ile uda się znaleźć taki obszar widmowy, w którym linie Ramana pochodzące od różnych frakcji nie będą się nakrywały. W przeciwnym wypadku znalezienie odpowiednich współczynników γ oraz β może być trudne.

¹¹ Analogiczne rozważanie można przeprowadzić w sytuacji braku impulsu wzbudzającego i pomiaru (stacjonarnych) rezonansowych widm FSR. W tym przypadku depopulacji ulega stan podstawowy S_0 , a sygnał FSR spada wraz ze wzrostem energii impulsu ramanowskiego. Zostało to zademonstrowane doświadczalnie w pracy [185].

Wykonanie odejmowania w równaniu 4.1.3 wymaga znajomości widma rozpuszczalnika oraz widma stanu S_0 , które muszą być zmierzone w osobnym eksperymencie. Sama operacja odejmowania widm nastęrcza dodatkowych kłopotów. Żeby to zrozumieć należy sobie przypomnieć, że sygnał Ramana jest emitowany przez cząsteczki w postaci fali pola elektrycznego, natomiast spektrometr zamienia ten sygnał na reprezentację w domenie częstości, dzięki czemu powstaje łatwo interpretowalne widmo z uwidocznionymi rezonansami w postaci linii. W tak uzyskanym widmie tracona jest informacja o fazie. Rozpatrzmy prosty przykład odejmowania widma rozpuszczalnika od widma roztworu, w którym rozpuszczony jest badany związek. W spójnej spektroskopii Ramana operacja odejmowania widm nie jest dobrze umotywowana matematycznie z uwagi na relację:

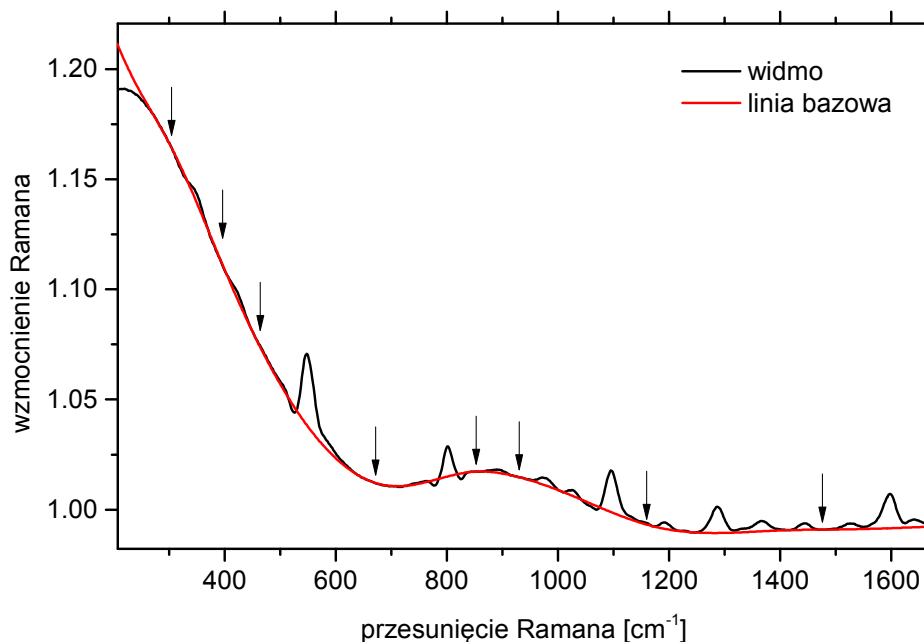
$$\underbrace{|\mathcal{F}(E_1(t))|^2}_{\substack{\text{widmo} \\ \text{substancji 1}}} + \underbrace{|\mathcal{F}(E_2(t))|^2}_{\substack{\text{widmo} \\ \text{substancji 2}}} \neq \underbrace{|\mathcal{F}(E_1(t) + E_2(t))|^2}_{\substack{\text{widmo} \\ \text{mieszaininy 1+2}}} \quad (4.1.4)$$

gdzie \mathcal{F} oznacza transformatę Fouriera sygnału pola elektrycznego E_1 i E_2 pochodzącego odpowiednio od substancji 1 (rozpuszczalnika) oraz 2 (substancji rozpuszczonej). Aby postawić znak równości w wyrażeniu 4.1.4 należy dopisać człon mieszany, który powstaje z podniesienia do kwadratu sumy sygnałów $E_1(t) + E_2(t)$, i który pozostaje zależny od względnej fazy sygnałów. Gdy rejestrowane widmo mieszaniny jest efektem uśredniania wielu sygnałów o losowej fazie, tak jak w przypadku spontanicznego rozpraszania Ramana, człon mieszany uśrednia się do zera, a nierówność 4.1.4 przechodzi w równość.

Konsekwencją nierówności 4.1.4 w spektroskopii koherentnej jest to, że przy próbie odjęcia widma rozpuszczalnika (zmierzonego w osobnym pomiarze) od widma roztworu, w pozycji linii rozpuszczalnika powstają artefakty widoczne w formie zafalowania linii bazowej (można je zobaczyć np. na rys. 3 w pracy [187] oznaczone symbolem *)¹². Z powyższych powodów nie we wszystkich czasowo-rozdzielczych widmach Ramana wykonywane było odejmowanie opisane równaniem 4.1.3, aby przypadkowo nie zniekształcić danych pomiarowych. Natomiast zawsze była odejmowana pochylona i nieregularna linia bazowa. Podczas pracy nad analizą danych, zauważono, że kształt linii bazowej często naśladował profil absorpcji przejściowej.

Linia bazowa była modelowana za pomocą funkcji sklepanej (z ang. *spline*) 3-go rzędu na podstawie punktów węzłowych (od 5 do 15), a następnie odejmowana od mierzonego widma (rys. 4.1.2). Punkty węzłowe wybierano „ręcznie” w miejscach, w których po starannej analizie nie doszukano się linii Ramana. Raz ustalone punkty węzłowe były stosowane do całej serii widm czasowo-rozdzielczych zmierzonych w danym eksperymencie.

¹² Wykonywane operacji odejmowania sygnałów staje się bardziej usprawiedliwione w domenie czasowej i jest możliwe w technikach impulsowych opisywanych w rozdziale 2.2.3. Przykładowo w pracy [87] zdemontrowano wysoką jakość sygnału stanu wzbudzonego po odjęciu innych sygnałów pochodzących od rozpuszczalnika oraz stanu S_0 , które były rejestrowane w osobnych pomiarach.



Rysunek 4.1.2 Sposób korekcji linii bazowej zastosowany w dalszej części rozdziału na przykładzie widma FSR perylenu po wzbudzeniu do stanu S_1 . Do punktów węzłowych (zaznaczonych strzałkami) dopasowano funkcję sklejaną, która następnie była odejmowana od mierzonego sygnału.

Należy zwrócić uwagę, że wybór punktów węzłowych staje się kłopotliwy dla widm o gęstym usytuowaniu linii oraz o dużym zafalowaniu linii bazowej lub o małym stosunku sygnału do szumu.

Wydaje się, że usunięcie w ogólności stromej i nieregularnej linii bazowej w technice FSRs sprawia badaczom najwięcej trudności. Poświęcono kilka prac naukowych metodom, które pozwoliłyby na niemalże automatyczną redukcję linii bazowej. Kluczem wiodącym do tego celu miałyby być modulacja częstości impulsu ramanowskiego – metoda testowana w ostatnim czasie przez kilka grup badawczych [188][189][98]. Polega ona na rejestracji dwóch widm Ramana różniących się jedynie częstością centralną impulsu ramanowskiego (o około $20\text{-}30\text{ cm}^{-1}$). Po odjęciu widm udaje się niemal automatycznie usunąć nieregularną linię bazową, ponieważ drobne przesunięcie centralnej długości fali impulsu ramanowskiego nie wpływa istotnie na jej profil. Natomiast pozycje wąskich rezonansów oscylacyjnych ulegają znaczącemu przesunięciu i w wyniku odejmowania dwóch widm w pozycji linii Ramana powstają kształty dyspersyjne. W ślad za tak pozyskanym widmem idzie dość skomplikowana procedura numeryczna, której zadaniem jest odzyskanie pierwotnego kształtu linii ramanowskich.

W tej pracy osiągnięto wysoki stosunek sygnału do szumu, a bezpośrednie odjęcie linii bazowej poprzez dopasowanie funkcji sklejaney opisane wyżej dało zadowalające rezultaty. W żadnym z pokazywanych widm nie stosowano też filtrów redukcji szumu typu Savitzky-Golay lub innych (za wyjątkiem widma kwarcu topionego pokazanego na rysunku 4.2.4).

Po odjęciu linii bazowej (i ewentualnie wkładu rozpuszczalnika oraz stanu S_0 substancji badanej) przystępowano do analizy linii ramanowskich. Do wybranego fragmentu widma dopasowywano sumę profili Gaussa lub Lorentza, a z parametrów dopasowania odczytywano amplitudy, szerokości połówek i pozycje centralne linii. W zdecydowanej większości przypadków lepszą jakość dopasowania uzyskano stosując profil gaussowski.

Parametry uzyskane dla każdego widma z serii były następnie zestawiane z wielkością opóźnienia ($\Delta T \leftrightarrow t$) i analizowane. Wykorzystano model kinetyczny, składający się z sumy zaników wykładniczych poszerzonych przez instrumentalną funkcję odpowiedzi IRF (z ang. *Instrumental Response Function*):

$$S(t) = IRF(t) \otimes \left(\Theta(t - t_0) \sum_{i=1}^n A_i e^{-(t-t_0)/\tau_i} \right) \quad (4.1.5)$$

gdzie t_0 oznacza moment rozpoczęcia reakcji, A_i to amplituda i -tego składnika, τ_i charakterystyczny czas zaniku, a $\Theta(t - t_0)$ to funkcja skokowa Heaviside'a. Na podstawie wyników z podrozdziału 3.6.1 poświęconego rozdzielczości czasowej układu funkcję $IRF(t)$ można przybliżyć profilem Gaussa. Konwolucja funkcji Gaussa z funkcją wykładniczą upraszcza się do wyrażenia [190]:

$$e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}} \otimes \Theta(t) e^{-t/\tau} = e^{\left(\frac{\sigma^2 - t}{2t^2 - \tau}\right)} \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\sigma^2 - t\tau}{\sqrt{2}\sigma\tau}\right) \right) \quad (4.1.6)$$

gdzie $\operatorname{erf}()$ to funkcja błędu, parametr szerokości funkcji Gaussa σ powiązany jest z szerokością połówkową σ_{FWHM} za pomocą wyrażenia $\sigma_{FWHM} = 2\sqrt{2\ln(2)}\sigma$. Analitycznie rozwinięcie 4.1.6 było wykorzystane w 4.1.5 podczas dopasowywania modelu kinetycznego do danych doświadczalnych.

Wszystkie elementy analizy danych opisane w tym i następnym podrozdziale zostały przeprowadzone w autorskim programie napisanym w środowisku LabView. Program pozwala na interaktywne dopasowywanie linii bazowej, wyznaczanie parametrów profili linii oraz badanie kinetyki zmian tych parametrów za pomocą modelu kinetycznego opisanego wzorem 4.1.5. Do znalezienia najlepiej pasujących parametrów wykorzystano algorytm Levenberga-Marquardta, a z uzyskanej macierzy kowariancji obliczono odchylenia standardowe dopasowywanych parametrów [191].

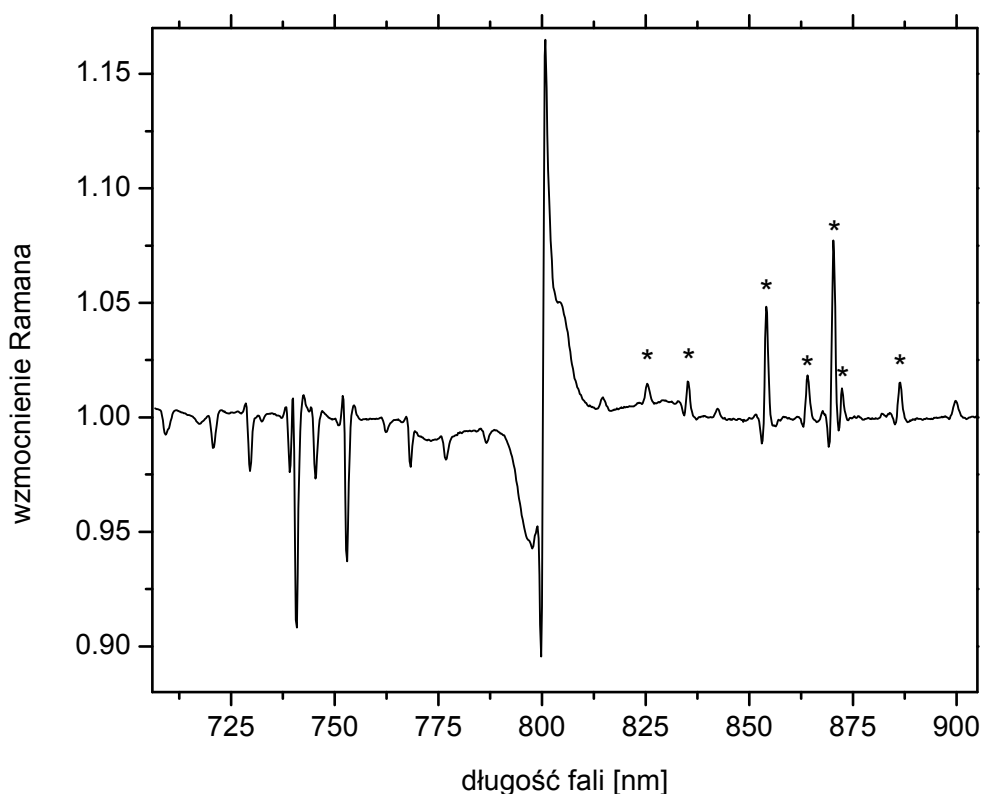
4.1.2 Kalibracja osi poziomej

Widma FSR rejestrowane przez spektrometr są wyrażone w długościach fal. Aby je opisać w przesunięciach Ramana potrzebna jest znajomość centralnej długości fali impulsu ramanowskiego. W układzie doświadczalnym długość fali impulsu ramanowskiego jest inna w każdym eksperymencie i może się nieznacznie zmieniać, gdy eksperyment trwa kilka dni. Bezpośredni pomiar długości fali impulsu ramanowskiego przed lub po eksperymencie jest niepraktyczny i może być obarczony dużym błędem z uwagi na czynnik geometryczny pomiaru (wymagany jest osobny tor doprowadzenia wiązki pompy Ramana do spektrometru). Nietrudno wprowadzić błąd odczytu na poziomie ± 0.5 nm, co przekłada

się na niedokładność przesunięć ramanowskich wynoszącą nawet $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$ w zakresie widzialnym.

Niepewność długości fali lasera wzbudzającego w spektroskopii ramanowskiej stworzyła potrzebę wyznaczenia wzorcowych przesunięć ramanowskich dla kilku popularnych substancji. Komitet ds. Spektroskopii Molekularnej przy Amerykańskim Stowarzyszeniu Badań i Materiałów (ASTM) stworzył dokument [192], w którym określił przesunięcia ramanowskie dla 7 czystych substancji (m.in.: cykloheksanu, naftalenu) i jednej mieszaniny (acetonitrylu i toluenu). Wartości tam podawane są średnimi wartościami uzyskanymi w różnych laboratoriach. Niepewności w wyznaczeniu przesunięć ramanowskich wahają się w zależności od substancji oraz zakresu spektralnego i wynoszą najczęściej poniżej 1 cm^{-1} .

Spektroskopia FSR stwarza możliwość uwolnienia się od zewnętrznych źródeł kalibracyjnych. Jak wspomniano w rozdziale 2 w pojedynczym pomiarze w FSRS można rejestrować linie zarówno po stronie stokesowskiej jak i antystokesowskiej. Amplituda linii po obu stronach jest podobna, gdyż w przeciwieństwie do procesu spontanicznego za powstawanie linii odpowiedzialne są różne procesy nieliniowe (ścieżki SRS(I) oraz IRS(I)). W



Rysunek 4.1.3 Widmo wzmocnienia Ramana mieszaniny acetonitrylu i toluenu (w stosunku objętościowym 50:50) w kuwecie kwarcowej 1 mm. Centralna długość fali impulsu ramanowskiego: 800 nm, energia: $3 \mu\text{J}$; gęstość siatki dyfrakcyjnej 150 rys/mm. Gwiazdki (*) oznaczają te drgania, które zostały wykazane w dokumencie ASTM.

sytuacji dalekiej od rezonansu elektronowego oba pasma są w przybliżeniu antysymetryczne względem pozycji impulsu ramanowskiego w widmie (rys. 4.1.3). Gdy oś poziomą widma FSR wyrazi się w liczbach falowych, połowa „odległości” pomiędzy odpowiadającymi sobie liniami ze strony stokesowskiej i antystokesowskiej w widmie Ramana wyznaczy pozycję impulsu ramanowskiego.

Taki sposób wewnętrznej kalibracji nie był wcześniej brany pod uwagę w literaturze, dlatego warto sprawdzić, jak wartości uzyskane w ten sposób są zgodne z wartościami literaturowymi. Do analizy wzięto mieszaninę acetonitrylu i toluenu (rys. 4.1.3). Tylko część linii widocznych w widmie została uwzględniona w dokumencie ASTM, natomiast przy analizie wszystkie istotne linie były brane pod uwagę.

Pierwszym krokiem jest staranne skalibrowanie osi poziomej spektrometru, czyli znalezienie funkcji odwzorowującej numer piksela matrycy CCD na długość fali. Procedura kalibracji została opisana w Dodatku B. Następnie wyznaczono centralne pozycje linii λ_i^c z parametru dopasowania profilu gaussowskiego do danej linii. Z uzyskanych wartości wyliczono przesunięcia Ramana wg wzoru:

$$\Delta\omega_i = \frac{1}{\lambda_p} - \frac{1}{\lambda_i^c} \quad (4.1.7)$$

przy czym nieznaną wartość λ_p została tak dobrana, aby zminimalizować wyrażenie:

$$\Delta\varepsilon = \sum_i |\Delta\omega_i^S + \Delta\omega_i^{AS}| \quad (4.1.8)$$

Wartości uzyskane w doświadczeniu [cm ⁻¹]			Wartości referencyjne [cm ⁻¹] (z pracy [192])	Różnice względem wartości referencyjnych [cm ⁻¹]	
S	AS	Różnice (S – AS)		S	AS
219.22	218.93	0.29	-	-	-
378.43	378.27	0.17	378.5 ± 0.92	-0.07	-0.24
521.52	521.91	0.39	521.7 ± 0.34	-0.18	0.21
622.08	621.49	0.60	-	-	-
786.77	786.99	0.23	786.5 ± 0.40	0.27	0.49
921.34	921.73	0.39	919.0 ± 0.40	2.34	2.73
1004.21	1004.80	0.59	1003.6 ± 0.37	0.61	1.20
1031.00	1034.34	3.34	1030.6 ± 0.36	0.40	3.74
1212.08	1212.51	0.43	1211.4 ± 0.32	0.68	1.11
1380.74	1380.35	0.39	-	-	-

Tab. 4.1.1 Porównanie wartości przesunięć ramanowskich uzyskanych z widma FSRs w paśmie stokesowskim (S) i antystokesowskim (AS) dla mieszaniny acetonitrylu i toluenu z wartościami referencyjnymi. Grubą czcionką zaznaczono różnice większe niż 1 cm⁻¹, kolorem czerwonym i zielonym – ujemne bądź dodatnie wartości różnic. Błędy wyznaczenia centralnych pozycji pików, wynikających z dopasowania funkcji Gaussa były mniejsze niż 0.2 cm⁻¹.

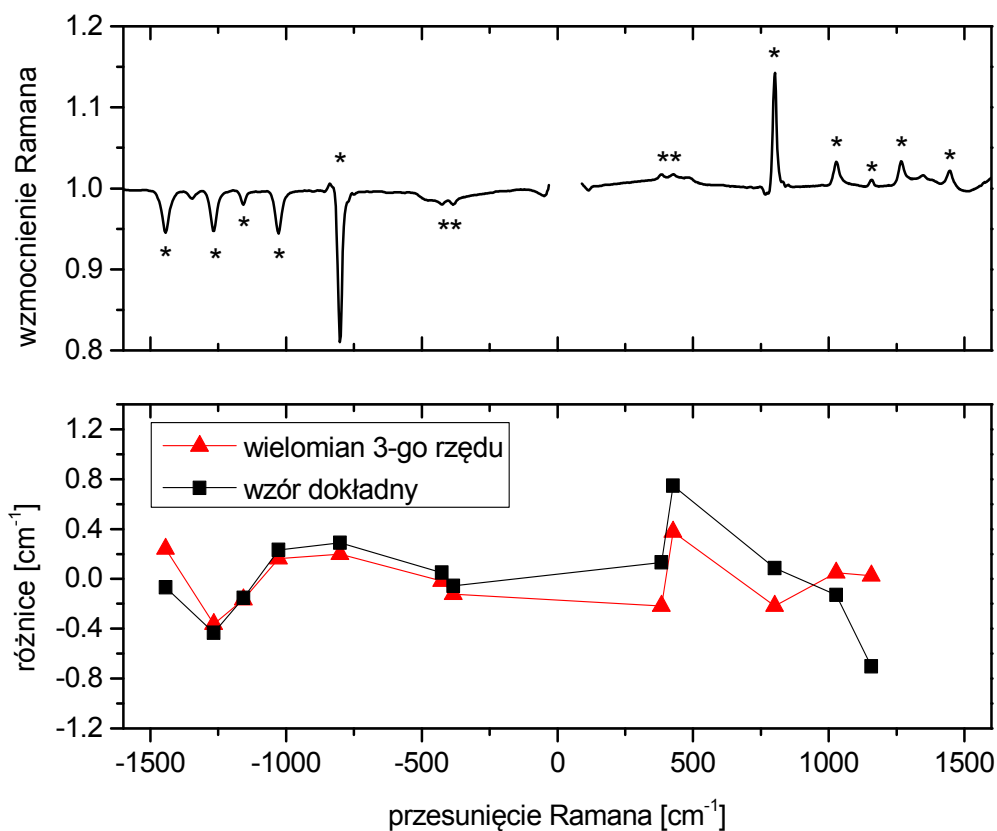
Sumowanie w powyższym wzorze przebiega po wszystkich parach odpowiadających sobie linii z pasma stokesowskiego (indeks S) i antystokesowskiego (indeks AS). W wyniku tej procedury długość fali impulsu ramanowskiego λ_p dla danych z rysunku 4.1.3 wyniosła 800.367 nm. Zestawienie pełnych danych z wartościami literaturowymi przedstawia tabela 4.1.1. Wynika z niej, że metoda kalibracji wewnętrznej, bazująca na antysymetryczności pasm, daje dobrą dokładność wyznaczenia pozycji linii, zbliżoną do dokładności wartości referencyjnych. Różnice pomiędzy liniami w paśmie stokesowskim i antystokesowskim (S-AS) dla wszystkich 10 wyznaczonych linii są niewielkie, rzędu $\sim 0.5 \text{ cm}^{-1}$, z wyjątkiem drgania toluenu 1031 cm^{-1} . To drganie, jak i drganie acetonitrylu 919 cm^{-1} , są obarczone największym błędem. Można to wytłumaczyć ich bliskim sąsiedztwem z silnym drganiem 1003 cm^{-1} , które zaburza linie bazową. Niewielkie odstępstwa w stosunku do wartości referencyjnych, widoczne szczególnie dla pasma antystokesowskiego, mogą być tłumaczone niejednorodnością spektralną impulsu ramanowskiego. Pamiętając, że impuls próbkujący posiada czirp, różne jego częstotliwości nakrywają się z inną częstotliwością chwilową impulsu ramanowskiego $\omega_p(t)$, która w idealnym przypadku powinna być stała. Jeśli tak nie jest, wzmocnienie Ramana może pojawić się na nieco innych częstotliwościach impulsu próbkującego i powodować sztuczne przesunięcie linii w widmie.

Opisana wyżej metoda pozwala na wyznaczenie absolutnych wartości przesunięć ramanowskich bez znajomości długości fali impulsu ramanowskiego. Wymagana jest natomiast bezwzględna znajomość pozycji linii Ramana wyrażonych w długościach fal. Dlatego w tej metodzie i tak konieczne jest sięgnięcie po zewnętrzne źródło kalibracyjne (np. linie atomowe) dla każdego okna spektralnego, w którym mierzone jest widmo Ramana.

Drugą metodą kalibracji, o której już wspomniano, jest kalibracja do znanych linii ramanowskich z dokumentu ASTM [192]. Ma to tę zaletę praktyczną, że nie wymaga wcale kalibracji spektrometru. Jeśli w danym pomiarze użyto rozpuszczalnika nie objętego standardem ASTM, można przed lub po pomiarze właściwym zastąpić kuwetę pomiarową identyczną kuwetą zawierającą związek referencyjny. Na rysunku 4.1.4 zaprezentowano jakość dopasowania danych doświadczalnych do wartości referencyjnych na przykładzie widma cykloheksanu. Po wyznaczeniu pozycji centralnych linii w zmierzonym widmie λ_i^c oraz znając ich wzorcowe przesunięcia Ramana $\Delta\omega_i^{ref}$, dopasowano dwie funkcje przekształcające $\lambda \rightarrow \Delta\omega$ do zbioru par $(\lambda_i^c, \Delta\omega_i^{ref})$: wielomian trzeciego rzędu (4 wolne parametry) oraz wzór dokładny (4.1.7), zawierający jeden wolny parametr λ_p . W tym drugim przypadku konieczne było dokładne skalibrowanie osi poziomej spektrometru (Dodatek B). Centralną długość fali impulsu ramanowskiego można wyznaczyć, obliczając miejsca zerowe dopasowanych funkcji ($f(\lambda) = 0$). Ze wzoru dokładnego wielkość ta wyniosła 800.511 nm, a z wielomianu 800.521 nm. Jakość dopasowania obu funkcji jest porównywalna. Różnice pomiędzy wartościami uzyskanymi z dopasowania a wynikami doświadczalnymi mieszczą się w granicach $\pm 0.8 \text{ cm}^{-1}$, a więc są na poziomie dokładności wartości referencyjnych.

Na podstawie powyższych przykładów i przeprowadzeniu podobnych analiz dla innych zestawów danych doświadczalnych można wysnuć następujące wnioski:

- dokładność wyznaczenia absolutnych wartości przesunięć ramanowskich w eksperymencie FRSR kształtuje się na poziomie nie gorszym niż $1\text{-}2 \text{ cm}^{-1}$



Rysunek 4.1.4 Widmo FSR cykloheksanu (górny panel) oraz różnice pomiędzy wartościami zmierzonymi a wartościami wyznaczonymi z dopasowania dwóch różnych funkcji do wartości referencyjnych (dolny panel). Symbol (*) oznacza drgania, dla których istnieją wartości referencyjne [179]. Ostatnie dwa punkty pomiarowe (1266 oraz 1444 cm⁻¹) nie były brane pod uwagę przy dopasowaniu z uwagi na zaburzenia linii bazowej spowodowane silnymi modulacjami białego światła w okolicy 1030 nm.

- przy kalibracji należy unikać linii, które występują w zagęszczeniu, szczególnie w okolicy silnych linii, gdyż ich pozycja może być zaburzona.
- zaproponowana metoda kalibracji wewnętrznej, bazująca na antysymetryczności pasm stokesowskiego i antystokesowskiego, daje zadowalające wyniki, a jej czułość może zostać zwiększona przy zastosowaniu węższego i „czystszej” spektralnie impulsu ramanowskiego.

W dalszej części pracy widma kalibrowano na podstawie przynajmniej 5-ciu linii o znanych przesunięciach Ramana. W zależności od badanego związku można wyróżnić trzy przypadki zastosowanej procedury kalibracji widm:

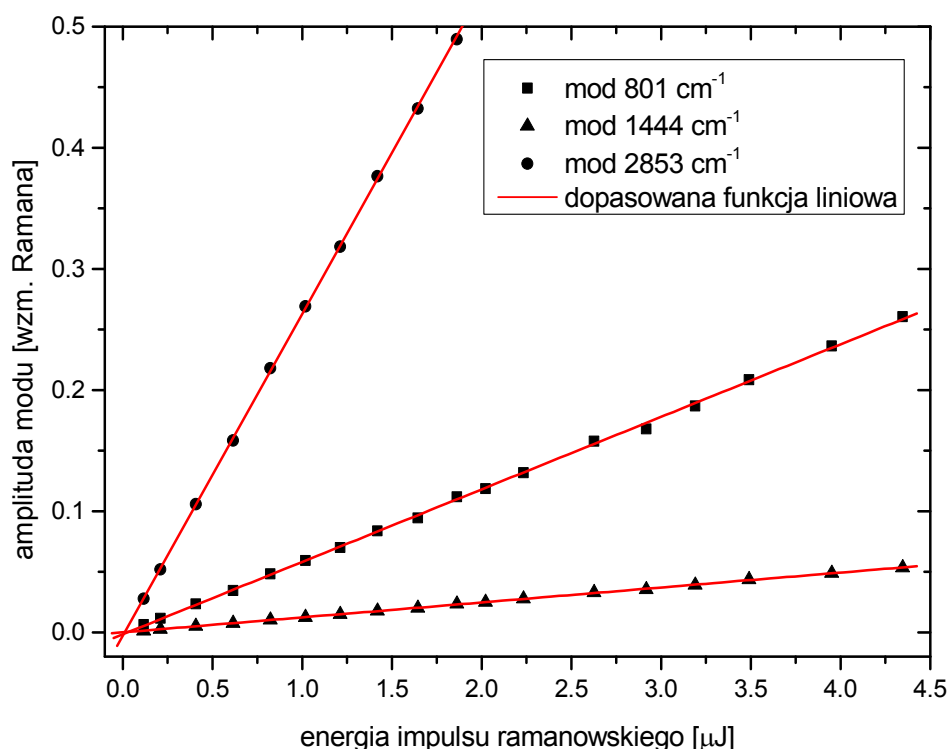
- 1) dla związków rozpuszczonych w cykloheksanie korzystano z wartości referencyjnych z dokumentu ASTM [192], a kalibracji dokonywano bezpośrednio na zmierzonym widmie roztworu, dopasowując wielomian trzeciego rzędu do pozycji linii rozpuszczalnika,

- 2) dla związków rozpuszczonych w innych rozpuszczalnikach organicznych, najpierw wyznaczano bezwzględne pozycje linii w czystym rozpuszczalniku w oparciu o metodę wewnętrzną kalibracji opisaną wyżej (wartości dla n-heksanu i dichlorometanu zamieszczono w Dodatku C), a następnie postępowano analogicznie jak w punkcie 1),
- 3) w pozostałych przypadkach, w których brakowało w widmie dostatecznej liczby linii o znanych przesunięciach Ramana, po każdym pomiarze zastępowano kuwetę pomiarową kuwetą zawierającą mieszaninę acetonitrylu i toluenu, a na podstawie wartości z dokumentu ASTM [192] dokonywano kalibracji poprzednio zmierzonego widma.

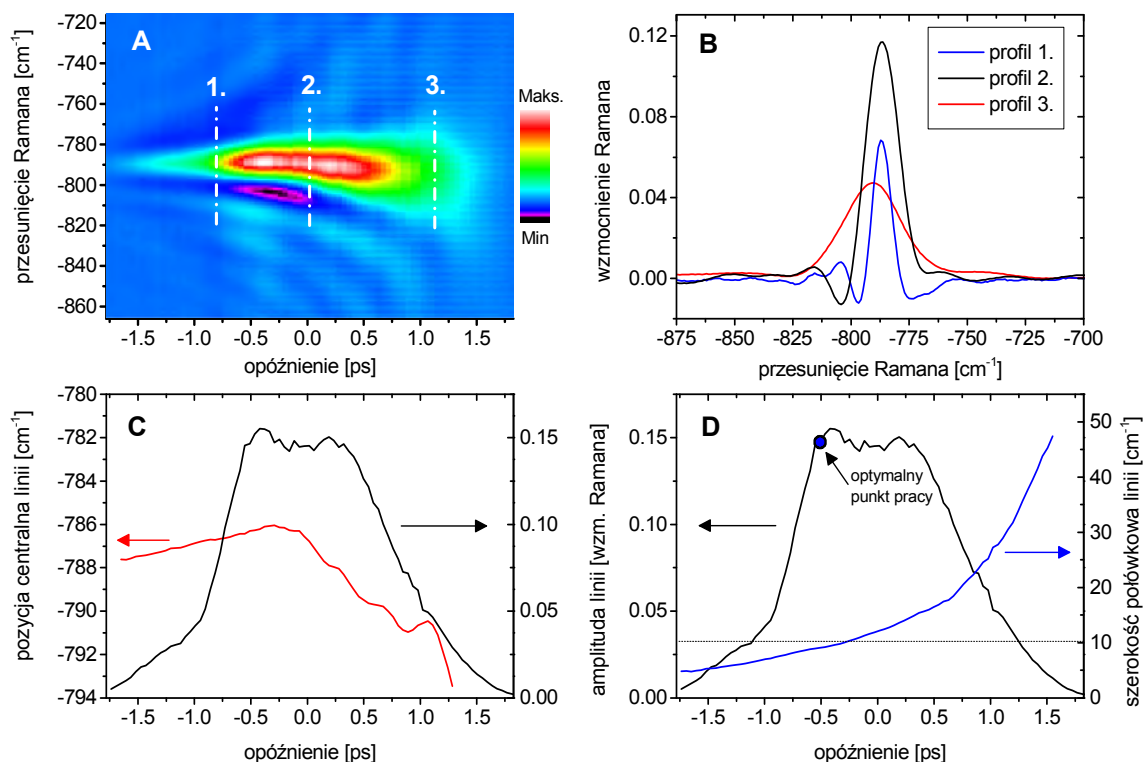
4.2 Ogólne cechy rejestrowanych widm

4.2.1 Zależność od natężenia impulsu ramanowskiego

Pierwszym testem dla układu jest upewnienie się, jak skaluje się sygnał FSR wraz z natężeniem impulsu ramanowskiego. Zgodnie z rozważaniami z rozdziału 2 i wzorem 2.2.2 dla małych wzmocnień powinniśmy oczekiwać liniowej zależności od natężenia impulsu pompującego. Jeśli wzmocnienia nie przekraczają 50% wartości natężenia impulsu próbkującego na wejściu, to zależność ta jest liniowa w całym zakresie widma, co zostało pokazane



Rysunek 4.2.1 Zmiana amplitudy trzech różnych modów w widmie cykloheksanu wraz z energią impulsu ramanowskiego. Centralna długość fali impulsu ramanowskiego wynosiła 811 nm, a długość kuwety 1 mm.

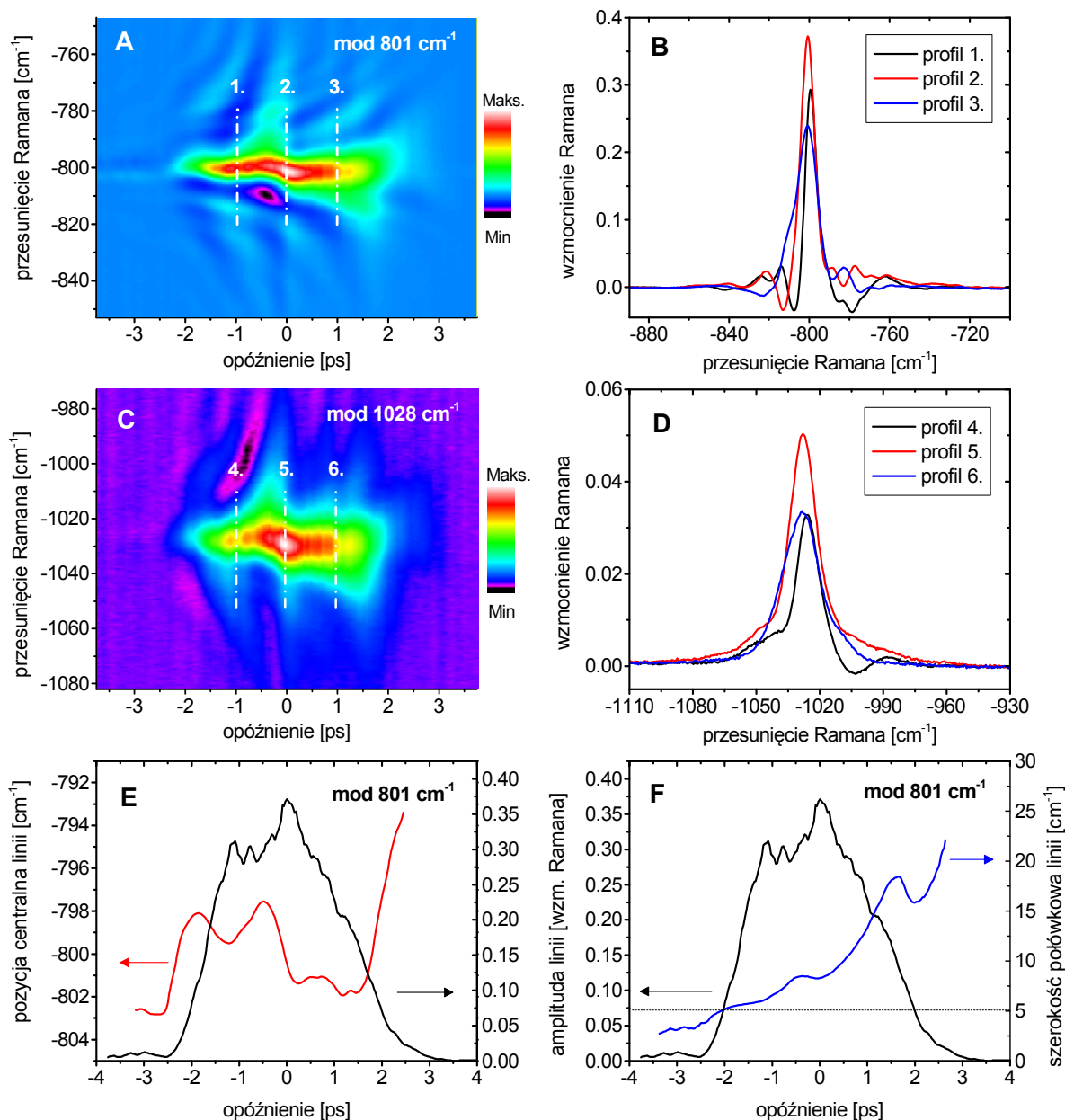


Rysunek 4.2.2 (A) Mapa profilu linii 865 cm^{-1} toluenu z wykorzystaniem impulsu ramanowskiego o centralnej długości fali 800 nm w funkcji opóźnienia pomiędzy impulsem próbkującym a ramanowskim. (B) Wybrane profile dla opóźnień -0.8 ps , 0 ps oraz 1.1 ps . (C)-(D) Zależność pozycji centralnej, amplitudy i szerokości połówkowej linii od opóźnienia.

na rys. 4.2.1. Jest to ważna cecha, ponieważ liniowość pozwala na wykonywanie wielu operacji na sygnałach, takich jak odejmowanie.

4.2.2 Profil linii Ramana

Badaniu profili linii Ramana w funkcji opóźnienia pomiędzy impulsem próbkującym a ramanowskim poświęcono w literaturze niewiele uwagi, szczególnie w przypadku impulsów ramanowskich wytworzonych metodami nieliniowymi, a te ostatnio są bardzo często wykorzystywane w doświadczeniach. W tym podrozdziale zostaną pokazane wyniki badania profilu odizolowanych linii Ramana powstałych z wykorzystaniem wytworzonych w układzie doświadczalnym impulsów ramanowskich. Na rysunku 4.2.2 oraz 4.2.3 przedstawiono mapy profilu linii Ramana wybranych modów rozpuszczalników w funkcji opóźnienia pomiędzy impulsem próbkującym a ramanowskim o centralnej długości fali 800 nm i 515 nm . W obu przypadkach kształt linii może się istotnie zmieniać w zależności od konkretnego opóźnienia pomiędzy impulsami. W przypadku impulsu ramanowskiego 515 nm do porównania wybrano dwa mody o istotnie różniących się czasach dekoherencji wynoszących 6.6 ps dla modu 801 cm^{-1} oraz 0.9 ps dla modu 1028 cm^{-1} [57]. Długi czas dekoherencji powoduje, że profil linii jest czuły na strukturę pola impulsu ramanowskiego, stąd



Rysunek 4.2.3 (A) Mapy profili linii Ramana 801 cm⁻¹ oraz 1028 cm⁻¹ cykloheksanu z wykorzystaniem impulsu ramanowskiego o centralnej długości fali 515 nm w funkcji opóźnienia pomiędzy impulsem próbkującym a ramanowskim. (B) i (D) Wybrane profile dla opóźnień -1 ps, 0 ps oraz 1 ps. (E) i (F) Zależność pozycji centralnej, amplitudy i szerokości półwkowej linii od opóźnienia.

obserwowane silne i nieregularne modulacje wokół pozycji centralnej linii. Ich wpływ na linię bazową jest widoczny nawet w odległości kilku szerokości półwkowych od centrum linii. Ujemne wartości wzmocnień Ramana (straty Ramana) wokół głównej, dodatkowo określonej linii są przewidziane przez opis teoretyczny w przypadku ujemnych wartości opóźnień (por. profile z rys. 2.2.2) dla gaussowskiego profilu czasowego i płaskiej fazy spektralnej impulsu ramanowskiego. Z uwagi na nietrywialną strukturę rzeczywistego impulsu ramanowskiego te cechy objawiają się także dla dodatnich opóźnień. Gdy czas dekoherencji

danego drgania jest krótki, jak w przypadku modu 1028 cm^{-1} , wszelkie niejednorodności spektralne impulsu ramanowskiego są częściowo maskowane i mają mniejszy wpływ na profil linii, który staje się bardziej symetryczny. W większości badanych związków stosunkowo krótki czas dekoherencji wszystkich modów pozwalał na rejestrację symetrycznych linii bez widocznych modulacji w linii bazowej. Natomiast w widmach roztworów silne linie rozpuszczalnika o długim czasie dekoherencji (jak np. mod 801 cm^{-1} cykloheksanu) mogą powodować zaburzenia okolicznej linii bazowej i trudności w odczytywaniu cech linii, należących do badanego związku. W tej sytuacji najlepszym rozwiązaniem jest zamiana rozpuszczalnika na inny.

W panelach C i D rysunku 4.2.2 oraz E i F rysunku 4.2.3 pokazano amplitudę, pozycję centralną oraz szerokość modu w funkcji opóźnienia. Amplituda linii odzwierciedla profil natężenia impulsu ramanowskiego, a jego nietrywialny kształt ma swoje źródło w ustrukturyzowanym profilu widmowym impulsu pompującego (por. rys. 3.2.2). Zależność szerokości połówkowej linii od opóźnienia jest zgodna z przewidywaniami teoretycznymi opisanymi w podrozdziale 2.2.1, tzn. linie są najwęższe gdy, impuls próbujący nieco wyprzedza impuls ramanowski. Na rysunku 4.2.2D zaznaczono typowy optymalny punkt pracy, czyli takie opóźnienie, dla którego profil linii jest wąski, a jednocześnie amplituda wysoka. Pozycja centralna linii może się istotnie zmieniać (dla modów o długim czasie dekoherencji), nawet poniżej 5 cm^{-1} , w zależności od opóźnienia. Ponieważ rezonans oscylacyjny jest niezmienny, pozycja centralna impulsu odzwierciedla częstość chwilową impulsu, z której można odcałkować fazę czasową impulsu (por. wzór 3.1.3). Znajomość fazy czasowej oraz profilu obwiedni impulsu pozwala jednoznacznie zrekonstruować pole elektryczne impulsu.

Wysoka czułość oraz powtarzalność wyników, obserwowana także dla innych modów, sugerują nową metodę charakteryzacji czasowej impulsów bazującą na rezonansowym procesie trzeciego rzędu. Do tego celu najlepiej jest wykorzystać rezonanse oscylacyjne o długim czasie dekoherencji, które działając jak wąskopasmowy filtr spektralny, pozwolą zobaczyć więcej szczegółów związanych ze strukturą spektralną impulsu. Dokładne zbadanie przydatności tej metody wykracza poza zakres niniejszej pracy.

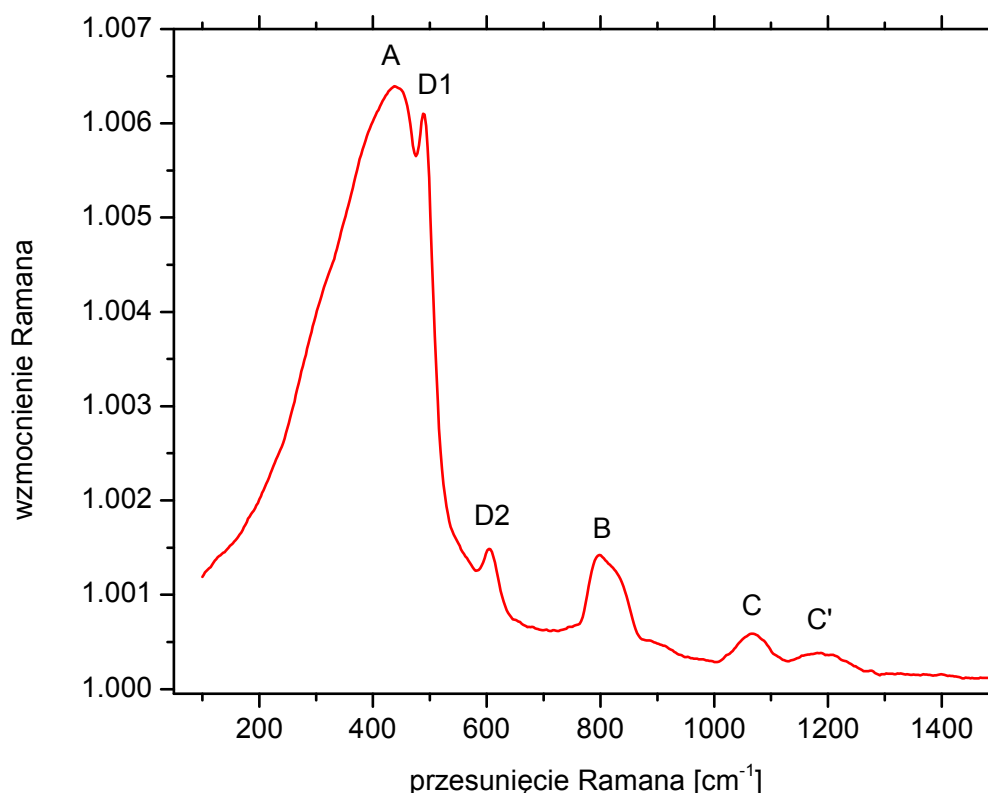
4.2.3 Sygnał pochodzący od kuwety pomiarowej

Ostatnim elementem charakterystycznym dla spójnej spektroskopii Ramana, w której wykorzystywane są skolimowane wiązki, to relatywnie silna reprezentacja sygnału pochodzącego od kuwety. We wszystkich pomiarach wykorzystano kuwety wykonane z czystego kwarcu topionego. Grubość przedniej i tylnej ścianki kuwety łącznie wynosiła $2,5\text{ mm}$ ($1,25\text{ mm}$ na ściankę). Najczęściej wykorzystywano kuwetę o wewnętrznej grubości 1 mm . Daje to 2,5-różną drogę oddziaływania impulsów laserowych ze szkłem aniżeli z badanym związkiem. Dlatego każdy pomiar widm Ramana zawierał istotny sygnał pochodzący od kuwety pomiarowej, w tym przypadku szkła kwarcowego. Nie we wszystkich pomiarach wykonano odejmowanie sygnału pochodzącego od kuwety, gdyż ta operacja może zniekształcić dane (por. dyskusję w podrozdziale 4.1.1), a z uwagi na lokalizację pasm – leżących w obszarze niskich energii drgań – często niepotrzebna. Warto się zatem bliżej przyjrzeć kształtowi widma, które można odnaleźć w większości wykonanych pomiarów.

Należy wspomnieć, że widmo Ramana kwarcu topionego ma fundamentalne znaczenie w telekomunikacji w tzw. wzmacniaczach ramanowskich [193].

Zmierzone widmo Ramana kwarcu topionego pochodzącego od pustej kuwety pomiarowej zostało przedstawione na rysunku 4.2.4. Różni się ono istotnie od widm cząsteczek, które będą prezentowane w dalszej części pracy. Żeby zrozumieć jego charakter, należy uświadomić sobie, czym tak naprawdę jest kwarc topiony. Topione szkło kwarcowe powstaje w wyniku bardzo szybkiego schładzania czystej krzemionki (SiO_2), tworząc przestrzenną sieć tetraedrów SiO_4 połączonych ze sobą poprzez każdy atom tlenu wiązaniem kowalencyjnym. Kwarc topiony różni się od jej formy krystalicznej tym, że każdy z tetraedrów jest losowo zorientowany w przestrzeni, powodując duży rozrzut kątów pomiędzy wiązaniami Si–O–Si wynoszący około 25° wokół wartości średniej 145° [194]. Mimo to, taka sieć wykazuje pewien porządek o średnim zasięgu [195]. Jednym z przykładów są struktury pierścieniowe, które tworzą naprzemienne segmenty Si–O zamknięte w pętlę. Najczęściej występujące pierścienie składające się z 6-ciu oraz 7-miu segmentów [196].

Wiele prac próbowało wyjaśnić pochodzenie pasm w widmie Ramana kwarcu topionego [197]. O ile stosunkowo łatwo jest domniemywać, jakie konkretnie drgania w sieci



Rysunek 4.2.4 Widmo Ramana kwarcu topionego pochodzącego od pustej kuwety pomiarowej model 100-1-40 typ 100-QS firmy Hellma Analytics (szkło: Quartz SUPRASIL od Heraeus Quarzglas GmbH). Energia impulsu ramanowskiego wynosiła $2 \mu\text{J}$, średnica wiązki w kuwecie ok. $100 \mu\text{m}$.

tetraedrów odpowiadają za poszczególne pasma, to znacznie trudniej przewidzieć ich skomplikowany kształt. Jest to temat wciąż żywy, będący przedmiotem badań i złożonych symulacji molekularnych [196].

Na rysunku 4.2.4 zaznaczono charakterystyczne pasma dla czystego kwarcu topionego. Największe pasmo (A) zawierające się przedziale $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ przypisuje się drganiu zginającemu Si–O–Si, które jest silnie uzależnione od kąta wiązania pomiędzy atomami [197]. Pasma B związane jest z ruchem oscylacyjnym atomu krzemu w klatce, składającej się atomów tlenu, natomiast pasma C i C' związane są antysymetrycznymi drganiami rozciągającymi Si–O–Si [198]. Wąskie pasma D1 (490 cm^{-1}) i D2 (606 cm^{-1}) zostały jednoznacznie zidentyfikowane jako „oddychające” drgania struktury pierścieniowej, opisanej wcześniej, składającej się z odpowiednio 4 i 3 segmentów [199].

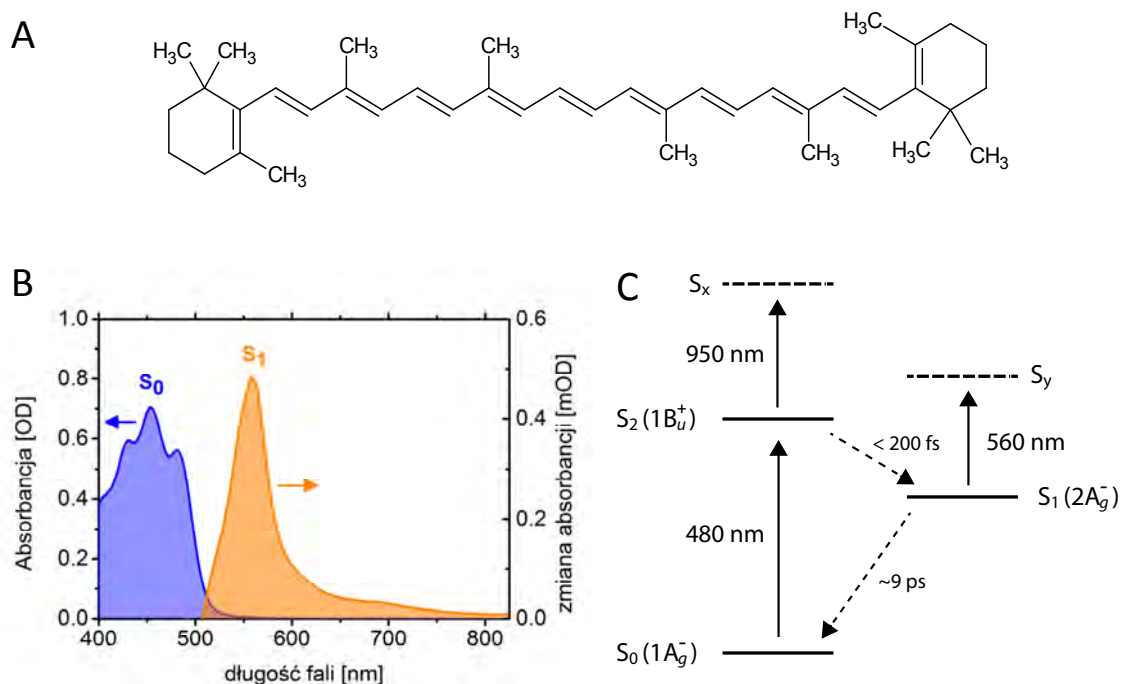
Uzyskane widmo bardzo dobrze się zgadza z danymi literaturowymi [200]. Na wykresie nie pokazano obszaru drgań o energiach poniżej 100 cm^{-1} z uwagi na duże rozproszenia od pompy Ramana, powyżej 1400 cm^{-1} obserwuje się nieistotne nadtony o bardzo małej amplitudzie.

4.3 β -karoten – standard w czasowo-rozdzielczych pomiarach ramanowskich

W tym i kolejnych podrozdziałach będą omawiane widma Ramana stanów przejściowych. Po upewnieniu się, że układ pozwala mierzyć widma Ramana stanów stacjonarnych zgodne z danymi literaturowymi, kolejną czynnością było sprawdzenie, czy to samo dotyczy czasowo-rozdzielczych widm Ramana. Do tego celu wykorzystano cząsteczkę β -karotenu występującą w najbardziej stabilnej formie całkowicie-*trans* (*all-trans*) pokazanej na rysunku 4.3.1A.

β -karoten jest przedstawicielem ogólnej klasy cząsteczek zwanych karotenoidami, które są przedmiotem intensywnych badań fotochemicznych od wielu lat [201]. Karotenoidy znajdują się w błonach komórek fotosyntezujących (w tzw. antenach fotosyntetycznych) i przekazują energię wzbudzenia do centrum reakcji fotoukładu za pośrednictwem chlorofilu. Pełnią także rolę ochronną, przejmując energię wzbudzenia chlorofili i rozpraszając ją w postaci ciepła, co chroni cząsteczki chlorofili przed fotooksydacją [202]. Wydajność przekazywania energii ze wzbudzonego β -karotenu do chlorofilu osiąga 30% *in vivo* w fotoukładzie I, natomiast w roztworze taki przekaz nie zachodzi [203]. Cząsteczka β -karotenu przechodzi konwersję wewnętrzną ze stanu wzbudzonego do podstawowego, rozpraszając energię w postaci ciepła. Poznanie dokładnego procesu redystrybucji energii po wzbudzeniu jest ważne z punktu widzenia lepszego zrozumienia fotofizyki zachodzącej w karotenoidach.

Powszechnie akceptowany schemat poziomów elektronowych dla β -karotenu przedstawiono na rysunku 4.3.1C [187]. Składa się on ze stanu podstawowego S_0 ($1A_g^-$) oraz dwóch najniżej leżących stanów wzbudzonych S_1 ($2A_g^-$) oraz S_2 ($1B_u^+$). Absorpcja do najniżej leżącego stanu S_1 jest zabroniona ze względu na reguły wyboru. Dopiero absorpcja w paśmie $400\text{--}500\text{ nm}$ (rys. 4.3.1B) przenosi cząsteczki ze stanu podstawowego do stanu S_2 , z którego następnie relaksują do stanu S_1 w czasie krótszym niż 200 fs . W pomia-

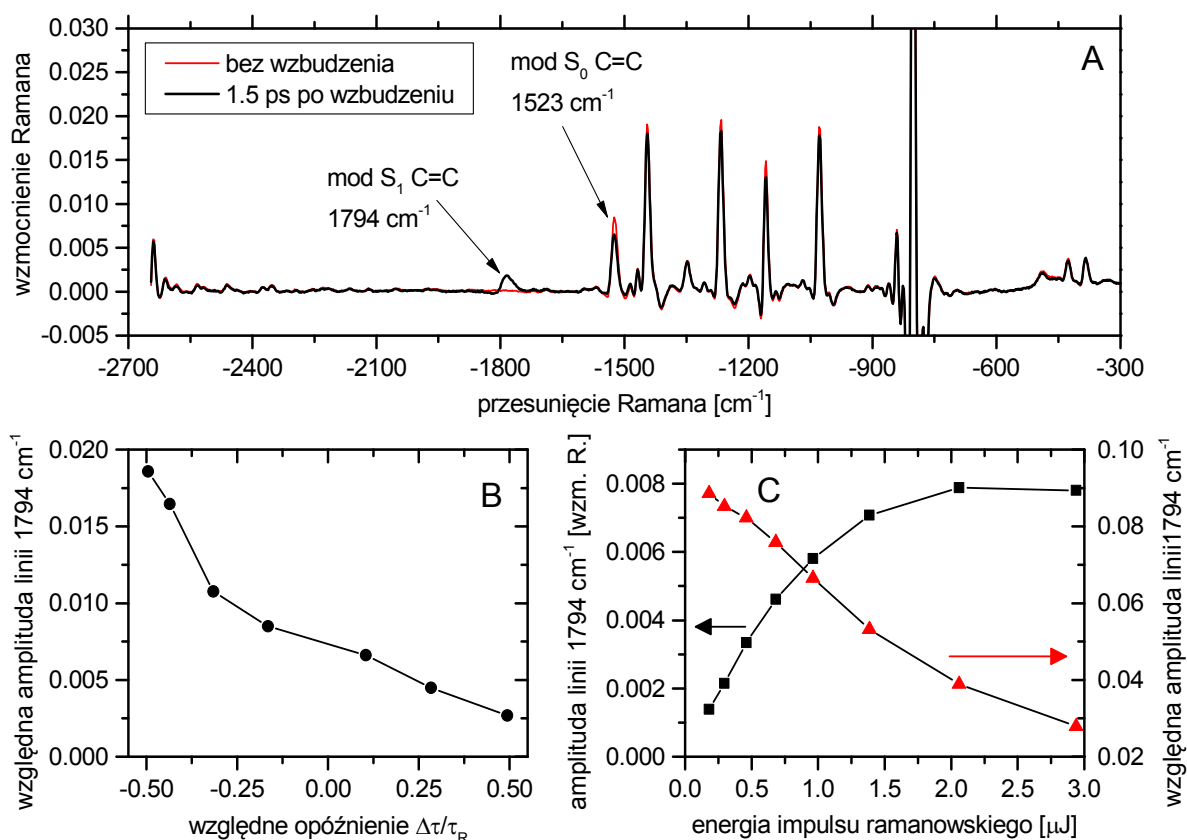


Rysunek 4.3.1 (A) Wzór strukturalny all-trans β -karotenu. (B) Widmo absorpcji stacjonarnej oraz absorpcji przejściowej ok. 600 fs po wzbudzeniu impulsem 480 nm β -karotenu w cykloheksanie (C) Schemat poziomów energetycznych w β -karotenie.

W ramach absorpcji przejściowej można zidentyfikować szybko zanikające pasmo absorpcji zlokalizowane w podczerwieni (ok. 900-1000 nm), należące do stanu S_2 , oraz pasmo absorpcji stanu S_1 z wyraźnym maksimum 560 nm (rys. 4.3.1B). Przejście ze stanu S_1 do S_0 zachodzi w czasie około 9 ps. Wciąż toczy się dyskusja, czy pomiędzy stanem S_2 i S_1 nie istnieje dodatkowy stan ciemny oraz – jeśli istnieje – jaka jest jego rola w konwersji $S_2 \rightarrow S_1$ [201].

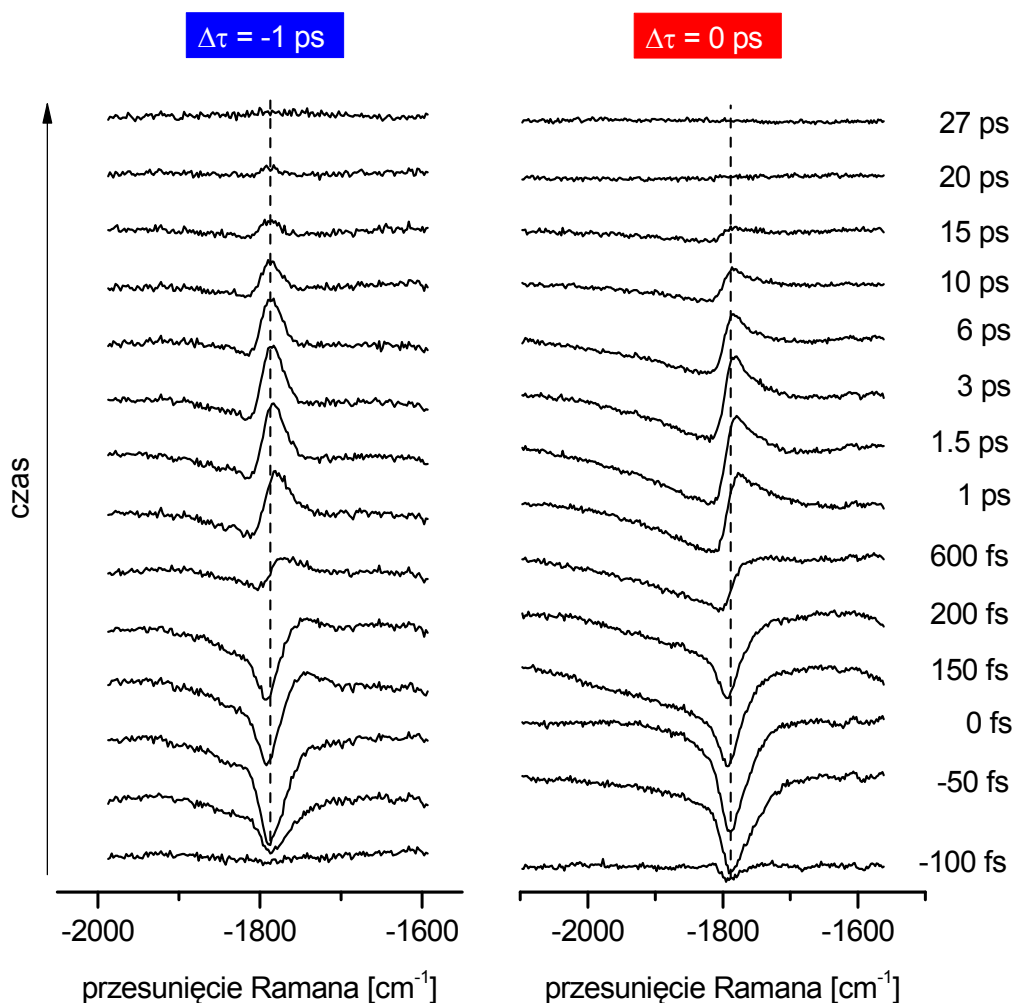
β -karoten jest także jednym z lepiej przebadanych układów za pomocą czasowo-rozdzielczej spektroskopii Ramana. Najintensywniejsza linia β -karotenu w stanie podstawowym reprezentująca symetryczne drganie rozciągające C=C o energii 1524 cm^{-1} w stanie S_1 dzieli się na dwie: ~ 1530 i $\sim 1780 \text{ cm}^{-1}$ [204][205]. W tym drugim przypadku przesunięcie linii aż o 250 cm^{-1} do obszaru rzadko zajmowanego przez inne linie (w tym linie rozpuszczalnika) pozwala stosunkowo łatwo prześledzić jej ewolucję i tym samym dynamikę relaksacji stanu S_1 .

W doświadczeniu opisanym w dalszej części podrozdziału all-trans β -karoten (zakupiony w ABCR, numer produktu AB139265) był rozpuszczony w cykloheksanie o czystości spektroskopowej przy pomocy płuczki ultradźwiękowej w zaciemnionych warunkach. Gęstość optyczna użytego roztworu wynosiła 1.2 OD w maksimum absorpcji (tj. 480 nm) z wykorzystaniem kuwety od grubości 1 mm. Związek krążył w kuwecie przypiływowej, do której doczepiono specjalne wężyki odporne na cykloheksan (Fluran HCA, Ismatec).



Rysunek 4.3.2 (A) Widmo FSR β -karotenu w cykloheksanie przed i 1.5 ps po wzbudzeniu impulsem 486 nm po niewielkiej korekcji linii bazowej z zaznaczonym modem 1794 cm⁻¹ widocznym jedynie w stanie wzbudzonym S₁. (B) i (C) Zależność amplitudy linii 1794 cm⁻¹ od opóźnienia impulsu próbkującego względem impulsu ramanowskiego (o czasie trwania $\tau_R = 2.2$ ps) oraz energii impulsu ramanowskiego. Względna amplituda oznacza amplitudę linii 1794 cm⁻¹ podzieloną przez amplitudę linii 801 cm⁻¹ cykloheksanu.

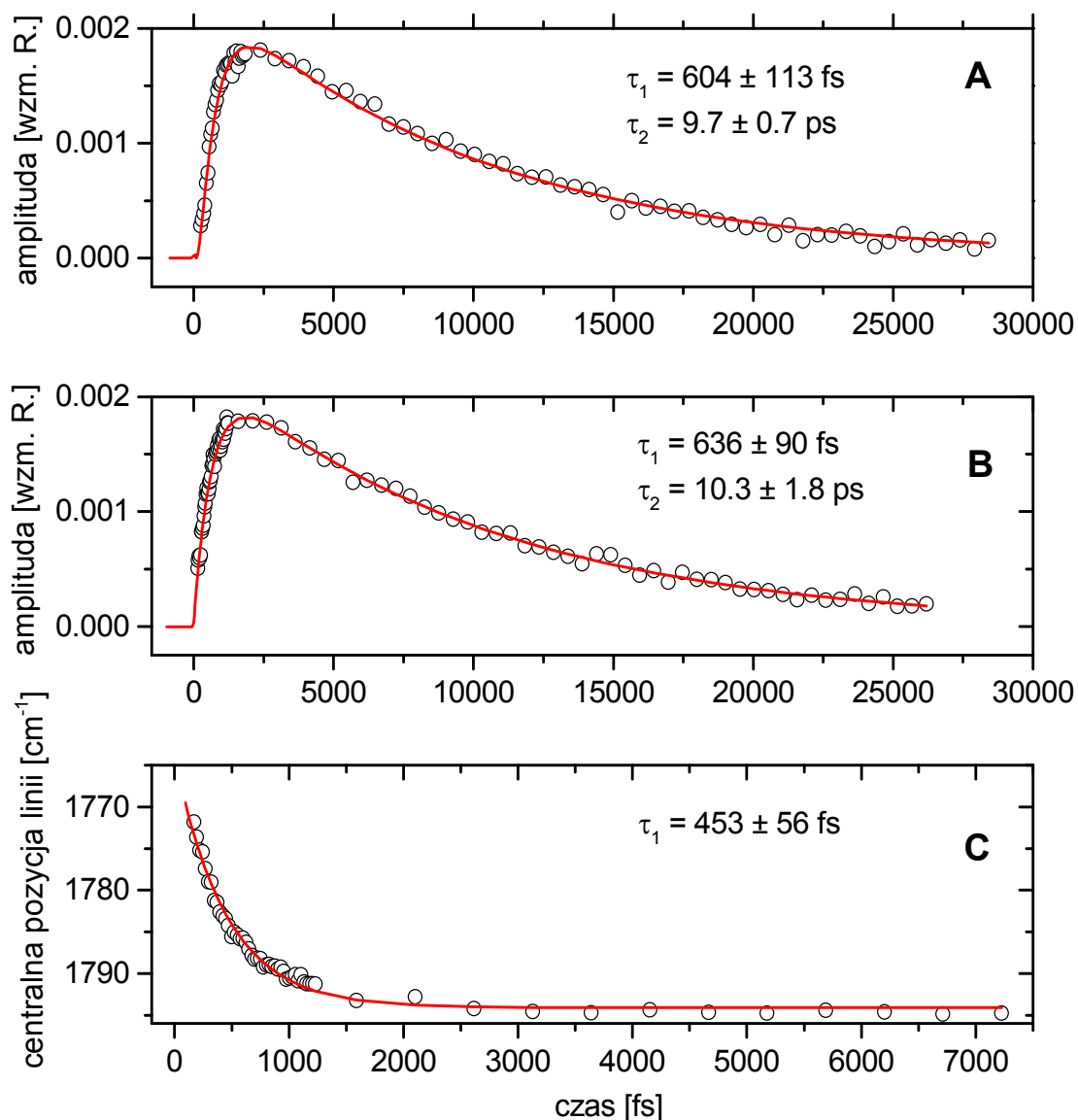
Widma Ramana stanu stacjonarnego oraz przejściowego 1.5 ps po wzbudzeniu impulsem 486 nm o czasie trwania 25 fs zostały pokazane na rysunku 4.3.2. Widma zdominowane są liniami należącymi do rozpuszczalnika. Tylko jedna linia β -karotenu w pozycji 1523 cm⁻¹ w stanie podstawowym nie nakrywa się z liniami rozpuszczalnika. W widmie przejściowym, zgodnie z oczekiwaniami, pojawia się nowa linia w pozycji ok. 1794 cm⁻¹, należąca do frakcji cząsteczek w stanie S₁. Amplituda tej linii, a więc reprezentacja sygnału stanu wzbudzonego, była dodatkowo przedmiotem badań parametrycznych, w których zmieniano opóźnienie pomiędzy impulsem próbkującym a impulsem ramanowskim (rys. 4.3.2B) oraz energię impulsu ramanowskiego (rys. 4.3.2C). W pierwszym przypadku, względnie najsilniejszy sygnał od stanu wzbudzonego otrzymano, gdy jak najmniejsza część impulsu ramanowskiego oddziaływała ze wzbudzonym związkiem przed pojawieniem się impulsu próbkującego (impuls próbkujący nieco wyprzedza impuls ramanowski; $\Delta\tau < 0$ – por. rys. 2.2.2 na str. 18). W drugim przypadku zależność amplitudy linii 1794 cm⁻¹ od energii impulsu ramanowskiego skaluje się liniowo tylko dla małych energii (do ok.



Rysunek 4.3.3 Ewolucja profilu linii 1794 cm^{-1} po wzbudzeniu obserwowana po stronie antystokesowskiej z wykorzystaniem impulsu ramanowskiego 800 nm . Ewolucję zarejestrowano dla dwóch różnych konfiguracji względnego opóźnienia pomiędzy impulsem próbkującym a impulsem ramanowskim.

$0.5\ \mu\text{J}$). Dalszy wzrost energii powoduje nasycenie, a nawet odwrócenie się tendencji wzrostu sygnału przejściowego wraz z energią. Oba efekty mają związek z depopulacją wzbudzonych cząsteczek przez impuls ramanowski zanim dojdzie do tworzenia się sygnału FSR. Konkluzja z tych obserwacji jest taka, by w badaniach stanów przejściowych impuls próbkujący znajdował jak najbliżej zbocza narastającego impulsu ramanowskiego. Jest to korzystne także ze względu na lepszą zdolność spektralną widm. Ponadto zbyt duża energia impulsu ramanowskiego może stłumić sygnał pochodzący ze stanu wzbudzonego.

Na rysunku 4.3.3 przedstawiono ewolucję profilu linii 1794 cm^{-1} dla różnych chwil po wzbudzeniu. Eksperyment wykonano w dwóch różnych konfiguracjach, różniących się opóźnieniem pomiędzy impulsem próbkującym a ramanowskim. W chwili $t = 0$ linia jest ujemna, i pozostaje taka przez około $200\text{--}300\text{ fs}$ po wzbudzeniu, po czym przechodzi w kształt dyspersyjny, nabiera na intensywności i zanika zgodnie z czasem życia stanu S_1 ($\sim 9\text{ ps}$). Ujemna linia tuż po wzbudzeniu karotenoidu była obserwowana w dwóch pracach



○ punkty doświadczalne — dopasowany model kinetyczny

Rysunek 4.3.4 Kinetyka modu 1794 cm⁻¹. (A) Amplituda linii obserwowana po stronie antystokesowskiej z wykorzystaniem impulsu ramanowskiego 800 nm. (B) Amplituda linii po stronie stokesowskiej z wykorzystaniem impulsu ramanowskiego 760 nm. (C) Zmiana centralnej pozycji linii (strona stokesowska, impuls ramanowski 760 nm).

[206][205] i tłumaczona inwersją obsadzeń poziomów oscylacyjnych w stanie S₁ po wzbudzeniu impulsem 400 nm. Natomiast w pracach innych autorów [188][207] wykorzystujących impulsy 490-530 nm do wzbudzenia β -karotenu, ujemny sygnał w pozycji 1794 cm⁻¹ we wczesnych chwilach po wzbudzeniu nie był obserwowany – być może na skutek niskiej rozdzielczości spektralnej i czasowej układu doświadczalnego. Z wykresu 4.3.3 jasno wy-

nika, że ujemny sygnał jest obecny i a jego maksimum przypada na chwilę $t = 0$. Alternatywnym wyjaśnieniem dla ujemnego sygnału mogą być też inne ścieżki procesów, rozpoczynające się ze stanu wzbudzonego [208, s. 33].

Porównując profile linii pomiędzy obiema konfiguracjami z rysunku 4.3.3, na przykład w chwili 3 ps po wzbudzeniu, możemy zauważyć, że dla ujemnego opóźnienia $\Delta\tau$ linia 1794 cm^{-1} jest dodatnio określona z niewielką asymetrią, natomiast dla opóźnienia $\Delta\tau = 0$ ma silny kształt dyspersyjny. Dyspersyjny kształt linii ramanowskiej w stanie wzbudzonym był już obserwowany w innej cząsteczce (bakteriorodopsynie) badanej techniką FSRS i tłumaczony jako proces RINE (z ang. *Raman Initiated by Nonlinear Emission*) [209]. RINE polega na wytworzeniu koherencji oscylacyjnej w stanie podstawowym w cząsteczce będącej początkowo w stanie wzbudzonym. W przypadku β -karotenu nie ma rezonansu oscylacyjnego w okolicy 1794 cm^{-1} w stanie podstawowym, dlatego obserwowany kształt dyspersyjny linii nie może być tłumaczony tym procesem. Co więcej, w pracy teoretycznej, w której próbowano odtworzyć wyniki doświadczalne w bakteriorodopsynie, wykazano że dyspersyjny charakter linii nie wynika z procesu RINE (formalnie odpowiadający ścieżkom HL(III) i HL(IV)), a że ścieżki IRS(I) i koherencji oscylacyjnej tworzonej na powierzchni stanu S_1 [90]. Ponieważ profile z rysunku 4.3.3 były rejestrowane po stronie antystokesowskiej, wydaje się że także i tu pochodzenie dyspersyjnego charakteru linii można przypisać ścieżce IRS(I). Jak opisywano w rozdziale 2.3 ścieżka IRS(I) jest czuła na warunek rezonansu elektronowego i w związku z tym linia spektralna może zmieniać się od ujemnej do dodatniej poprzez kształt dyspersyjny w zależności od szczegółowej budowy krzywej energii potencjalnej stanów elektronowych. Zmiana charakteru linii z mniej do bardziej dyspersyjnego w zależności od względnego opóźnienia pomiędzy impulsem próbkującym i ramanowskim jest efektem podobnym do zmiany szerokości linii obserwowanych po stronie stokesowskiej dla ścieżki RRS(I) (por. rys. 2.2.2). Nie zmienia to procesu relaksacji oscylacyjnej cząsteczki, a może prowadzić do błędnych interpretacji. Przykładowo, autorzy pracy [205] zinterpretowali niesymetryczne profile dyspersyjne (dla $\Delta\tau = 0$) jako złożenie dwóch krzywych Lorentza: ujemnej i dodatniej scentrowanych wokół 1770 i 1800 cm^{-1} , co miałyby odpowiadać sygnałom pochodzących z oscylacyjnego stanu wzbudzonego i podstawowego na powierzchni stanu S_1 . Tymczasem sama zmiana parametru $\Delta\tau$ powoduje, że wygląd linii istotnie się zmienia.

Na rysunku 4.3.4 pokazano najważniejsze kinetyki związane z modem 1794 cm^{-1} . W celu porównania z innymi pracami zignorowano punkty z zakresu czasowego do 300 fs, w którym dominuje sygnał ujemny. Najlepsze dopasowanie uzyskano stosując model trójstanowy $S_2 \xrightarrow{\tau_1} S_1 \xrightarrow{\tau_2} S_0$ dla zmian amplitudy modu 1794 cm^{-1} , gdzie τ_1 to czas konwersji wewnętrznej S_2 - S_1 , a τ_2 czas życia stanu S_1 . Kinetyki wyznaczono dla pomiarów wykonywanych po stronie antystokesowskiej (długość fali impulsu ramanowskiego 800 nm) i stokesowskiej (impuls ramanowski 760 nm), uzyskując spójne wyniki, tj. $\tau_1 = 604 \pm 113\text{ fs}$, $\tau_2 = 9.7 \pm 0.7\text{ ps}$ (800 nm) oraz $\tau_1 = 636 \pm 90\text{ fs}$, $\tau_2 = 10.3 \pm 1.8\text{ ps}$ (760 nm). Czas τ_2 bezsprzecznie odpowiada czasowi życia stanu S_1 , natomiast czas τ_1 zgadza się z pracą [207], w której uzyskano czasy charakterystyczne 500 fs i 7.6 ps po dopasowaniu modelu trójstanowego, oraz z pracą innych autorów [205], w której również odnaleziono składnik związany z narastaniem sygnału wynoszący 0.6 ps. Przesunięcie centralnej pozycji linii

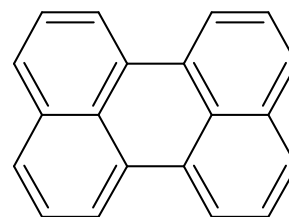
1794 cm^{-1} związane z chłodzeniem oscylacyjnym było badane jedynie w pracy [207], a wyznaczony tam czas charakterystyczny tego procesu wyniósł 470 fs. Z danych uzyskanych w niniejszej pracy (rys. 4.3.4C) czas chłodzenia oscylacyjnego wyniósł 453 ± 56 fs. Mierzona szerokość modu 1794 cm^{-1} po zrelaksowaniu (>2 ps) wyniosła 30 cm^{-1} , natomiast w pracy [207] 45 cm^{-1} , a w [205] wyznaczona była na 120 cm^{-1} . Cytowane publikacje [205][207] są jedynymi, w których warunki doświadczalne najlepiej pasowały do doświadczenia przeprowadzonego na łamach tej pracy, i w których wyznaczono ilościowe dane dotyczące konwersji wewnętrznej β -karotenu. Można uznać, że zgodność danych uzyskanych w doświadczeniu z wartościami literaturowymi jest zadowalająca.

Przedstawione wyniki dotyczyły jedynie drgania C=C 1794 cm^{-1} w stanie wzbudzonym, choć w zarejestrowanych danych kryje się ewolucja wielu innych modów należących do β -karotenu. Jednak głównym celem tego podrozdziału było zbadanie zgodności przejściowych widm Ramana z wartościami literaturowymi. Badanie procesów dynamicznych w β -karotenie pozwoliło także krytycznie spojrzeć na dotychczasowe wyniki i ich interpretacje. W przypadku bardzo szybkich procesów zawsze pozostaje pytanie, co właściwa oznacza skomplikowana ewolucja linii. Na przykład przesunięcie badanej linii z ok. 1770 cm^{-1} do 1794 cm^{-1} tłumaczone chłodzeniem oscylacyjnym i wysoką anharmonicznością krzywej potencjału może być tylko pozorną zmianą częstości związaną z płynnym przejściem linii od ujemnej do dodatniej. Z rysunku 4.3.3 wynika, że w chwili $t = 0$ ujemny profil linii jest symetryczny z centrum na ok. 1789 cm^{-1} , czyli różni się o jedynie kilka cm^{-1} od wartości końcowej. Świadczyłoby to o tym, że albo poprawka związana z anharmonicznością nie jest duża, albo podczas konwersji wewnętrznej S_2 - S_1 obsadzeniu ulegają głównie najniższe leżące poziomy oscylacyjne modu 1789 cm^{-1} . Ostatnio przeprowadzony eksperyment z wykorzystaniem impulsu ramanowskiego 560 nm pokazał, że czas narastania τ_1 jest krótszy i wynosi ~ 200 fs, co oznaczałoby bezpośrednią konwersję S_2 - S_1 bez stanu pośredniczącego [187]. Dlaczego czas narastania amplitudy modu 1789 cm^{-1} skrócił się z 600 fs do 200 fs w wyniku zmiany impulsu ramanowskiego z 800 na 560 nm ? W rozstrzygnięciu tego zagadnienia pomogłoby wyznaczenie kinetyk dla wielu różnych długości fali impulsu ramanowskiego oraz modelowanie sygnału FSR. Jak na razie takich badań nie przeprowadzono.

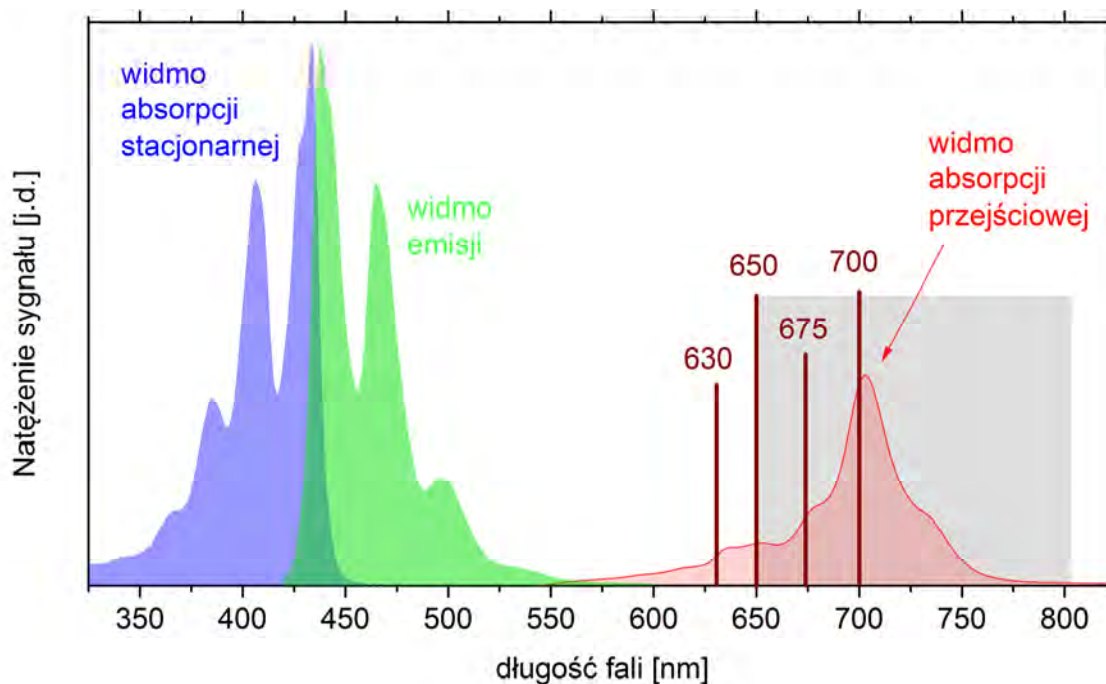
4.4 Rezonansowe widma Ramana stanu S_1 perylenu

Perylen (rys. 4.4.1) jest jednym z często badanych chromoforów o wysokiej stabilności chemicznej i fotochemicznej. Jego pasma absorpcji i emisji mogą być łatwo strojone w wyniku funkcjonalizowania grupami hydrofobowymi, hydrofilowymi, elektronodonorowymi, elektronoakceptorowymi lub innymi [210]. Współcześnie perylen jest wykorzystywany m. in. w matrycach OLED jako barwnik odpowiedzialny za barwę niebieską [211].

Struktura oscylacyjna perylenu była badana w nadźwiękowych wiązkach molekularnych [212][213] oraz niskotemperaturowych matrycach z gazów szlachetnych [214]. Badania struktury oscylacyjnej perylenu w roztworach należą do



Rysunek 4.4.1 Wzór strukturalny perylenu



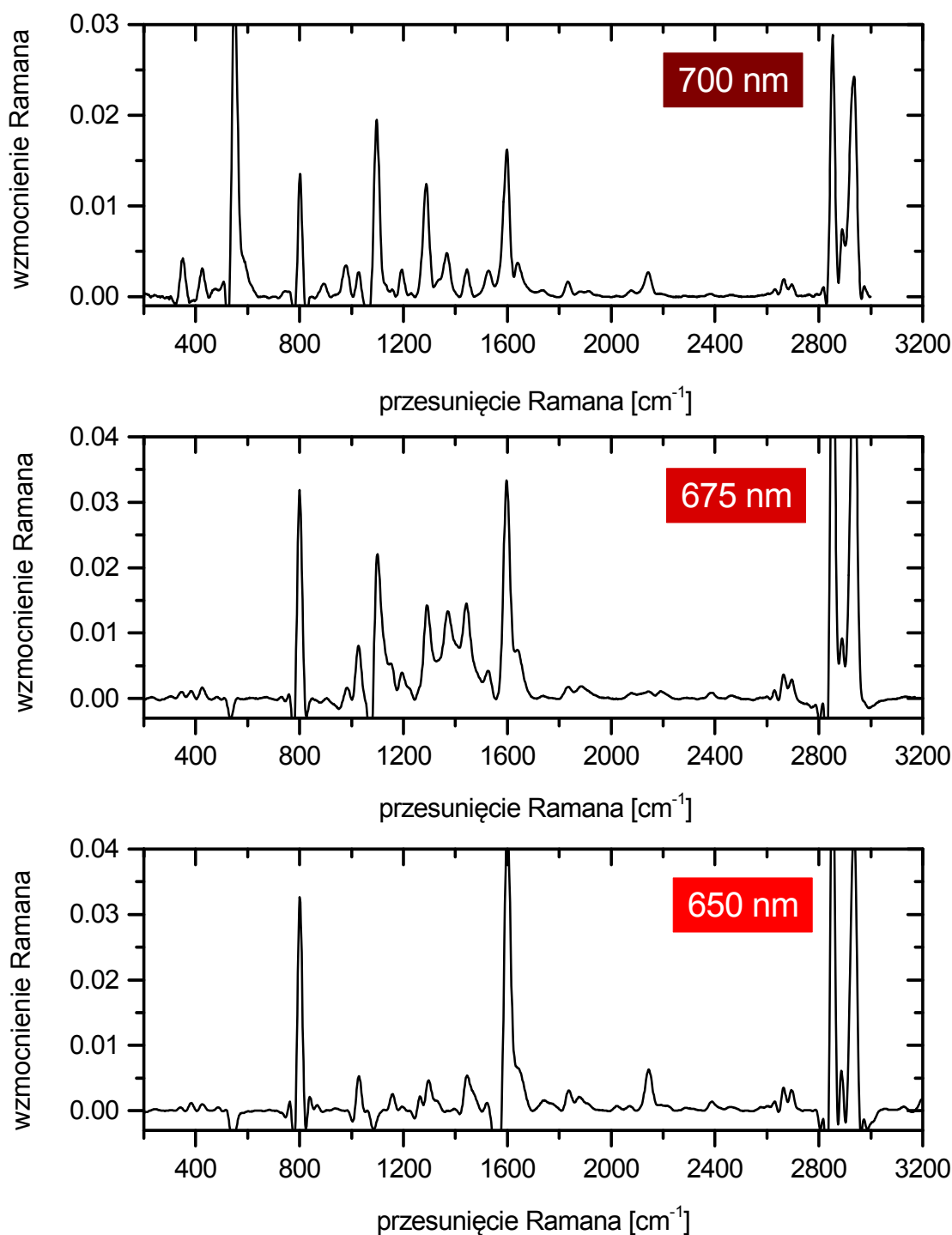
Rysunek 4.4.2 Widma absorpcji i fluorescencji stacjonarnej oraz widmo absorpcji przejściowej 10 ps po wzbudzeniu perylenu w cykloheksanie impulsem 435 nm (względna intensywność widm jest dowolna). Liniami pionowymi zaznaczono główne pozycje impulsów ramanowskich wykorzystanych w doświadczeniu. Szary prostokąt oznacza okno obserwacji drgań z zakresu 0-3000 cm^{-1} , gdy używany był impuls ramanowski o długości fali 650 nm.

rzadkości. Jedyna praca, w której mierzone były widma oscylacyjne perylenu w roztworze stanu S_0 i S_1 pochodzi z 1988 roku [215]. Z uwagi na wysoką wydajność kwantową fluorescencji perylenu, sięgającą 0.9, autorom pracy nie udało się zarejestrować widm przejściowych Ramana w procesie spontanicznego rozpraszania Ramana. Dlatego zastosowali technikę CARS, która pozwoliła im zaobserwować mody stanu S_1 do ok. 1600 cm^{-1} . Widma CARS cechuje dyspersyjny kształt linii, z których trzeba zrekonstruować rzeczywistą częstość drgań. W tym podrozdziale zaprezentowano kompletne widma Ramana stanu S_1 od 0 do 3200 cm^{-1} uzyskane z wykorzystaniem techniki FSRS.

W opisanym poniżej eksperymencie perylen był rozpuszczony w cykloheksanie, a uzyskany roztwór miał gęstość optyczną ok. 1 OD na długości fali 435 nm (grubość kuwety przepływowej 1 mm). Na rysunku 4.4.2 pokazano widma absorpcji oraz fluorescencji stacjonarnej perylenu. Maksimum absorpcji na ok. 435 nm odpowiada przejściu $S_1(1B_{3u}^+) \leftarrow S_0(1A_g^-)$. Do wzbudzenia elektronowego wykorzystano impuls 435 nm o czasie trwania 40 fs. Widmo absorpcji przejściowej stanu S_1 (pokazane na rysunku 4.4.2) jest skoncentrowane w obszarze 600-800 nm z maksimum na ok. 700 nm, a czas życia stanu S_1 wynosi 6.5 ns [216]. Przejściowe widma Ramana 10 ps po wzbudzeniu były rejestrowane z wykorzystaniem impulsu ramanowskiego o długości fali 630, 650, 675, 700 nm (strona stokesowska) oraz 870 nm (strona antystokesowska) w celu jak najlepszego wykorzystania rezonansu elektronowego $S_n \leftarrow S_1$ w różnych fragmentach widma.

Centralne pozycje linii w widmie Ramana stanu S_1 perylenu [cm^{-1}]							
Mod	Wartości reprezentatywne	Długość fali impulsu ramanowskiego (metoda FSRS)					CARS [215]
		630 nm	650 nm	675 nm	700 nm	870 nm	
$1A_g$	350				350		350
$2A_g$	426				426		
$3A_g$	549	545 (-)	543 (-)	534 (-)	549 (s)		545
$4A_g$	795 [213]	<i>silna linia rozpuszczalnika 801</i>					790 ?
$1A_g + 3A_g$	350+549				893 (w, b)		
$5A_g$	980			982	978		
$6A_g$	1096		1086 (-)	1099 (s)	1096 (s)		1095
$7A_g$	1193			1194	1193	1191	
$2A_g + 4A_g$	423+795		1231 (w)		1230 (w)	1230 (w)	
$8A_g$	1288		1293 (as, s)	1290 (s)	1288 (s)	1298	1287
$9A_g$	1371		1370 (w)	1371 (s)	1367		1372
$10A_g$	1390		1390 (w)				1390
$13A_g$	1527	1525	1530	1525	1527 (s)		
$12A_g$	1598		1599 (s)	1598 (s)	1598 (s)	1599	1594
$8A_g + 1A_g$	1288+350			1638	1640		
$10A_g + 1A_g$	1390+350		1740	1737	1735 (w)		
$5A_g + 4A_g$	980+795		1769	1766			
$8A_g + 3A_g$	1288+549	1843	1836	1834	1833 (s)		
$13A_g + 1A_g$	1527+350			1884	1882	1870	
$13A_g + 2A_g$	1527+423				1950		
$12A_g + 2A_g$	1598+423	2020	2022		2020 (w)		
$13A_g + 3A_g$	1527+549	2068	2076	2077	2077		
$12A_g + 3A_g$	1598+549	2143	2143 (s)	2144 (as)	2142 (s)		
$2 \times 6A_g$	2×1096		2192 (w)	2189	2188 (w)		
$8A_g + 1A_g$	1191+1096				2283 (w)		
$2 \times 8A_g + 9A_g$	$2 \times 423 + 1371$		2215				
$7A_g + 6A_g$	1191+1096		2287 (w)				
$8A_g + 6A_g$ $2 \times 7A_g$	1288+1096 2×1191	2385	2388	2387	2385	2381	
$9A_g + 6A_g$	1371+1096	2453	2460	2461	2462		
$2 \times 8A_g$ $12A_g + 5A_g$	2×1288 1598+980		2577		2577		
$13A_g + 6A_g$	1527+1096 =2623		2628	2630	2630		
$12A_g + 7A_g$	1598+1191		2792				
$16A_g$ $13A_g + 12A_g$	 1598+1527	3124	3125				
$2 \times 13A_g$	2×1598	3202	3198				

Tabela 4.4.1 Tabela pozycji linii ramanowskich perylenu stanu S_1 uzyskanych w eksperymencie oraz porównanie z pracą [215] (prawa kolumna). Oznaczenia modów (lewa kolumna) zostały zaczerpnięte z pracy [213]. Przypisanie niektórych modów wcześniej nieobserwowanych do modów teoretycznych może być niepewne. Oznaczenia: (s) – linia silna, (w) – słaba, (as) – asymetryczna, (b) – szeroka, (-) – ujemna. Dokładność wyznaczenia pozycji linii $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$, nie uwzględnia innych systematycznych błędów metody.

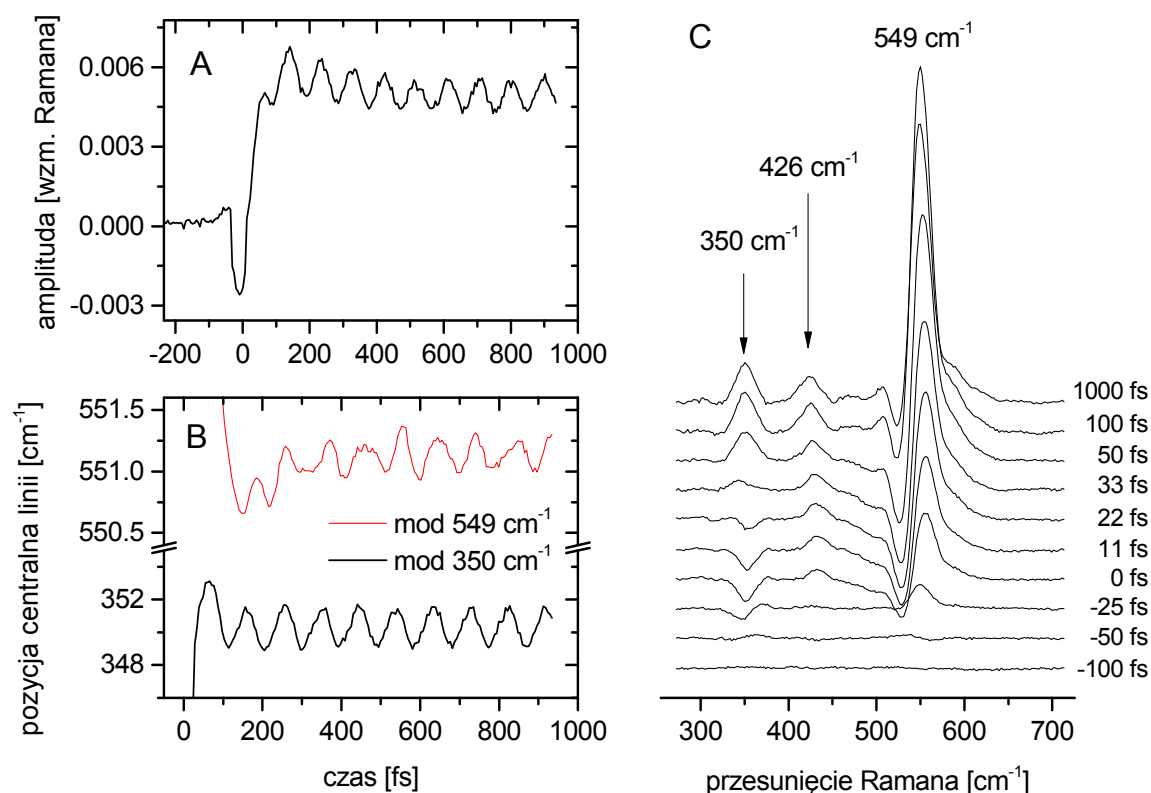


Rysunek 4.4.3 Rezonansowe widma Ramana stanu S_1 perylenu w cykloheksanie z wykorzystaniem różnych długości fali impulsu ramanowskiego.

Dzięki rezonansowemu wzmocnieniu w praktyce tylko linie należące do stanu S_1 były obserwowane. Zmiana długości fali impulsu ramanowskiego pozwoliła także na weryfikację niektórych słabych linii. W tabeli 4.4.1 zebrano pozycje centralne linii uzyskane w eksperymencie, a na rysunku 4.4.3 pokazano przykładowe widma.

Spośród 16-stu przewidzianych teoretycznie modów o symetrii A_g [213] udało się zaobserwować niemal wszystkie, także te wcześniej nieobserwowane w widmach Ramana ($5A_g$, $7A_g$, $13A_g$), a także sporą liczbę nadtonów oraz przejść kombinacyjnych. Łączna liczba obserwowanych przejść dla stanu S_1 wyniosła 33, czyli ponad 3-krotnie więcej niż w pracy [215] wykorzystującej technikę CARS.

Przestrojenie długości fali impulsu ramanowskiego o 25 nm w okolicy pasma absorpcji przejściowej $S_n \leftarrow S_1$ powoduje istotne zmiany we względnych intensywnościach linii ramanowskich (por. rys. 4.4.3). Pasma absorpcji przejściowej $S_n \leftarrow S_1$ składa się w istocie z wielu przejść do wyżej leżących stanów elektronowych o różnych symetriach [216]. Linie mogą być dodatnie, dyspersyjne oraz ujemne w zależności od wykorzystanej długości fali impulsu ramanowskiego, co może tłumaczyć pewne różnice w wyznaczeniu pozycji centralnych linii. Zróżnicowany kształt linii po stronie stokesowskiej widma świadczy o roli innych ścieżek odpowiedzialnych za powstawanie linii. Podstawowa ścieżka procesu RRS(I) powinna dać zawsze dodatnio określone linie po stronie stokesowskiej. Z analizy teoretycznej z pracy [99] wynika, że ujemne linie po stronie stokesowskiej mogą być obserwowane w rejonie zdominowanym przez emisję wymuszoną. Jest mało prawdopodobne, aby pasmo emisji wymuszonej perylenu sięgało powyżej 650 nm. Bez wątpienia



Rysunek 4.4.4 (A) Zmiana amplitudy modu 350 cm^{-1} . (B) Oscylacje pozycji centralnej modów 350 cm^{-1} oraz 549 cm^{-1} . (C) Ewolucja widm FSR obejmujących 3 mody perylenu: 350 , 426 , 549 cm^{-1} . W powyższym eksperymencie wykorzystano impuls ramanowski o długości fali 700 nm .

można stwierdzić, że wszystkie najsilniejsze mody (np. 549 cm^{-1} , 1086 cm^{-1}), leżące w rejonie poniżej 700 nm (czyli maksimum absorpcji przejściowej), niezależnie od wykorzystanej długości fali impulsu ramanowskiego, objawiają się jako symetryczne linie ujemne i pozostają takie przez cały czas życia stanu S_1 . Taka sytuacja nie była wcześniej obserwowana w żadnej innej cząsteczce badanej metodą FSRS.

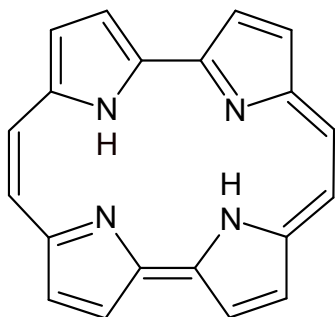
Rozdzielczość czasowa eksperymentu, wynosząca ok. 70 fs (zdominowana dużym niedopasowaniem prędkości grupowych), pozwoliła zaobserwować kilka dynamicznych efektów. Choć wzbudzenie impulsem 435 nm odbywało się bez nadmiaru energii (przejście 0-0 [217]), to krótki czas trwania impulsu powodował wytworzenie oscylacyjnej paczki falowej na krzywej energii potencjalnej w stanie wzbudzonym z udziałem całkowicie symetrycznych modów perylenu o najniższych energiach: 350 , 426 , 549 cm^{-1} . Wyraźne modulacje linii, zarówno w amplitudzie jak i w pozycji centralnej, zaobserwowano dla modu 350 cm^{-1} (rys. 4.4.4A i 4.4.4B). Częstość modulacji w obu przypadkach odpowiada dokładnie częstości samego modu 350 cm^{-1} z zachowaną stałą relacją fazową pomiędzy nimi, wynoszącą $\pi/2$, co świadczy o tym, że modulacje mają to samo źródło. Dla innych modów także odnaleziono charakterystyczne częstości modulacji odpowiadające fundamentalnym drganiom perylenu. Częstości modulacji były wyznaczone z widma transformaty Fouriera zmian pozycji centralnej danej linii w czasie. Dla modu 549 cm^{-1} (rys. 4.4.4B) odnaleziono dwie częstości modulacji: 350 cm^{-1} oraz 549 cm^{-1} , dla modu 426 cm^{-1} jedynie własną: 426 cm^{-1} . Wyżej energetyczne mody także były modulowane przez drgania o niskiej częstości, na przykład: mod 1098 cm^{-1} – częstością 550 cm^{-1} , mod 1288 cm^{-1} – częstością 350 cm^{-1} i 549 cm^{-1} , mod 1598 cm^{-1} – częstością 425 cm^{-1} . Takie modulacje uważa się za efekt sprzężenia anharmonicznego pomiędzy różnymi modami w obrębie krzywej energii potencjału. Z ich amplitudy można wyznaczyć wprost siłę sprzężenia pomiędzy poszczególnymi modami [85]. Są to dane są o wielkim znaczeniu, gdyż dotyczą reaktywnej krzywej powierzchni potencjału stanu wzbudzonego i mogą pomóc w identyfikacji ścieżek procesów zachodzących w stanie wzbudzonym. Modulacje linii ramanowskich trwają kilka pikosekund, więc cały proces w tym czasie powinien być rozpatrywany jako spektroskopia $\chi^{(5)}$ – impuls wzbudzający nie ogranicza się tylko do roli wytworzenia populacji w stanie wzbudzonym, ale także służy do wytworzenia długożyjącej koherencji. Dlatego można ją zaliczyć do spektroskopii 2D-FSRS [218][85]. Wcześniejsze próby obserwacji anharmonicności drgań w rozpuszczalniku w stanie podstawowym zakończyły się fiaskiem, gdyż skupiały się na obserwacji pasm bocznych, zdominowanych sygnałem kaskadowym [100]. Opisane wyżej wyniki (a także w pracach [85][98], dotyczących innych cząsteczek) są odmiennym sposobem obserwacji anharmonicności drgań opartym o technikę FSRS, polegającym na wyznaczeniu częstości modulacji przesunięć spektralnych głównych linii ramanowskich.

Na rysunku 4.4.4C przedstawiono także serię widm FSR obejmujących mody: 350 , 426 , 549 cm^{-1} w pierwszych chwilach po wzbudzeniu. Tylko mod 350 cm^{-1} pojawia się jako linia ujemna w chwili $t = 0$, po czym szybko (w przeciągu 50 fs) przechodzi w sygnał dodatni (por. także rys. 4.4.4A). Podobne efekty dla modów o niskiej energii były obserwowane w stilbenie [98]. Można je wytłumaczyć inwersją obsadzeń danego drgania wytworzoną przez impuls wzbudzający albo procesem 5-tego rzędu, wynikającym z nakrywania się

wszystkich trzech impulsów w próbce. Czas trwania ujemnego sygnału, porównywalny z rozdzielczością czasową eksperymentu, wskazywałby na ten drugi przypadek. Zebrane dane nie są rozstrzygające w tej kwestii, a dobrym uzupełnieniem danych byłoby zbadanie ewolucji kształtu linii w funkcji nadmiaru energii wzbudzenia.

4.5 Sygnał stanu S_1 porficenu

Porfiryny to naturalnie występujące związki makrocykliczne, których głównym motywem strukturalnym są cztery pierścienie pirolowe połączone ze sobą mostkami metylenowymi. Pełnią ważną rolę w naturalnych procesach takich jak fotosynteza, aktywacja oraz transport tlenu, a także znajdują zastosowanie w terapii fotodynamicznej, chemii supramolekularnej i ogniwach słonecznych [219]. Badania nad porfirynami zawiadły badaczy do stworzenia kilku konstytucyjnych izomerów porfiryn, wśród których **porficen** (rys. 4.5.1) okazał się najbardziej stabilny [220]. Porficen jest obecnie bardzo aktywnie badany z



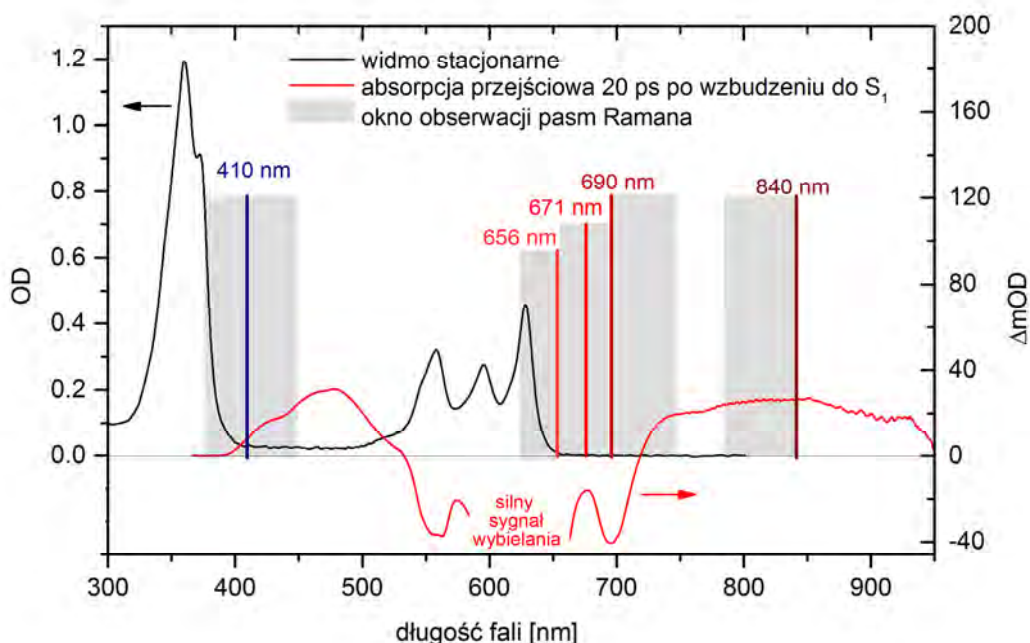
Rysunek 4.5.1 Porficen w jednej ze swoich tautomerycznych form (*trans*).

uwagi na swoje lepsze od porfiryn własności fotofizyczne istotne w terapii fotodynamicznej (większa absorpcja w obszarze >600 nm) [221] oraz jako cząsteczka modelowa w badaniach zjawiska podwójnego wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia atomów wodoru [222][223].

Struktura oscylacyjna porficenu w stanie podstawowym była przedmiotem wielu badań z wykorzystaniem różnych narzędzi spektroskopowych (spontaniczne rozpraszania Ramana, spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni, oscylacyjnie rozdzielcze widma fluorescencji cząsteczek izolowanych), a podsumowanie tych wyników można znaleźć w pracy [224]. Obserwacja struktury oscylacyjnej stanu S_1 została dokonana jedynie na podstawie widm wzbudzenia fluorescencji w wiązkach molekularnych i to w ograniczonym zakresie częstości (do 650 cm^{-1}) [225]. Pierwsze pomiary przeprowadzone metodą FSRs nie pokazały istotnych różnic pomiędzy widmami FSR bez i z obecnością impulsu wzbudzającego. Dlatego wykorzystano możliwość strojenia impulsu ramanowskiego w celu wyszukania jak największego wzmocnienia rezonansowego z wysokoleżącymi stanami elektronowymi.

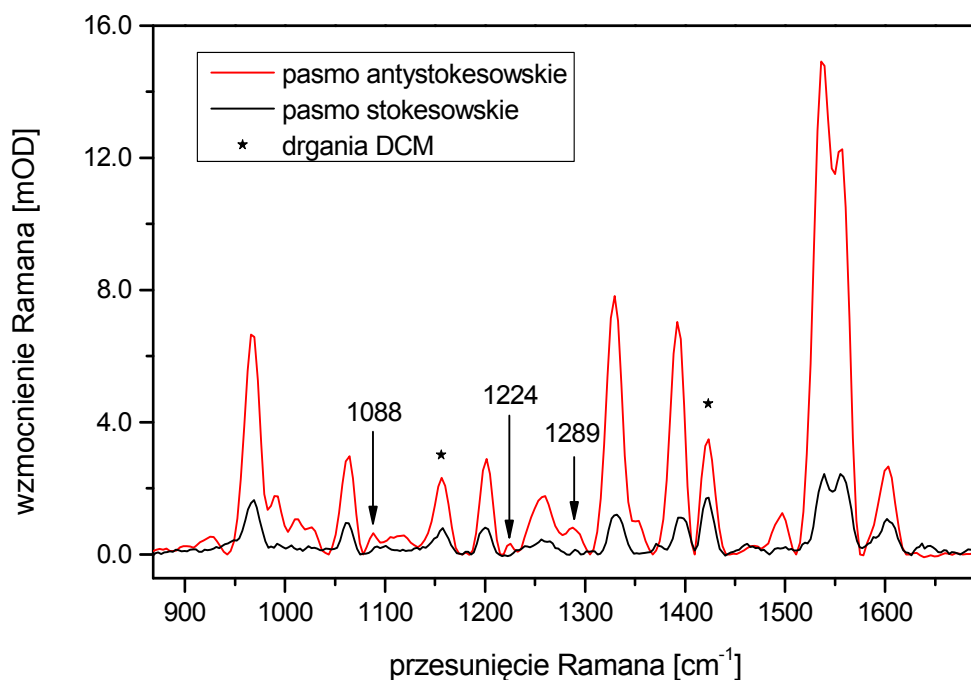
Widmo absorpcji porficenu (rys. 4.5.2) składa się z dwóch charakterystycznych pasm: pasma Q zlokalizowanego w obszarze widzialnym (przejścia do stanów elektronowych S_1 i S_2) oraz pasma Soreta (S_3 i S_4) w zakresie bliskiego ultrafioletu. Do wytworzenia znaczącej populacji cząsteczek porficenu w stanie S_1 wykorzystano impuls wzbudzający o centralnej długości fali 628 nm i czasie trwania 24 fs. Porficen był rozpuszczony w dichlorometanie (DCM), a uzyskany roztwór zamknięty w szklanej kuwecie o grubości wewnętrznej 1 mm i zamontowany w translatorze kuwet (por. rys. 3.2.6A). Gęstość optyczna próbki wynosiła 1.5.

Na rysunku 4.5.3 pokazano widma stacjonarne porficenu mierzone z wykorzystaniem impulsu ramanowskiego o długości fali 410 nm. Jest to nietypowa konfiguracja, gdyż



Rysunek 4.5.2 Stacjonarne oraz przejściowe widmo absorpcji porfircenu w dichlorometanie z zaznaczonymi pozycjami impulsu ramanowskiego wykorzystanymi w eksperymencie FSRS.

wykorzystuje okno małej absorpcji pomiędzy pasmem Q a pasmem Soreta porfircenu. Widma FSR udało się zarejestrować w obu pasmach (stokesowskim i antystokesowskim). Różnice we względnych amplitudach linii pomiędzy pasmami są efektem zmiany warunku rezonansu z sąsiadującym pasmem Soreta. Warunek ten dla pasma antystokesowskiego jest nieco korzystniejszy, co powoduje, że linie są tam silniejsze. Udało się zidentyfikować niemal wszystkie linie należące do stanu S_0 obserwowane wcześniej w roztworach w procesie spontanicznego rozpraszania Ramana [224]. Zgodność z pracą [224] dla większości modów jest na poziomie nie gorszym niż 2 cm^{-1} . Oprócz tego zaobserwowano kilka linii widocznych szczególnie w paśmie antystokesowskim, które nie pasują do znanych modów aktywnych ramanowsko. Przykładowo: pojawienie się linii na częstościach 1088, 1224, 1289 cm^{-1} nie można wytłumaczyć nawet prostymi kombinacjami modów podstawowych aktywnych ramanowsko, natomiast częstości te bardzo dobrze pasują do podstawowych modów porfircenu o symetrii B_u (aktywnych w podczerwieni) o numerach porządkowych odpowiednio 14, 17 i 20 [224]. Cząsteczka porfircenu posiada środek inwersji, co oznacza, że działa reguła wykluczania, mówiąca o wzajemnym wykluczaniu się pasm aktywnych w podczerwieni i w widmach Ramana. Jednak otoczenie cząsteczki porfircenu znajdującej w rozpuszczalniku oraz silne warunki rezonansowe mogą powodować pewne odstępstwa od tej reguły. Efekt łamania symetrii cząsteczki był już obserwowany w rezonansowych widmach Ramana porfiryny [226]. Innym wyjaśnieniem obserwowanych częstości niepasujących do znanych aktywnych ramanowsko modów porfircenu w stanie S_0 mogą być koherencje oscylacyjne wytworzone w stanie wzbudzonym.



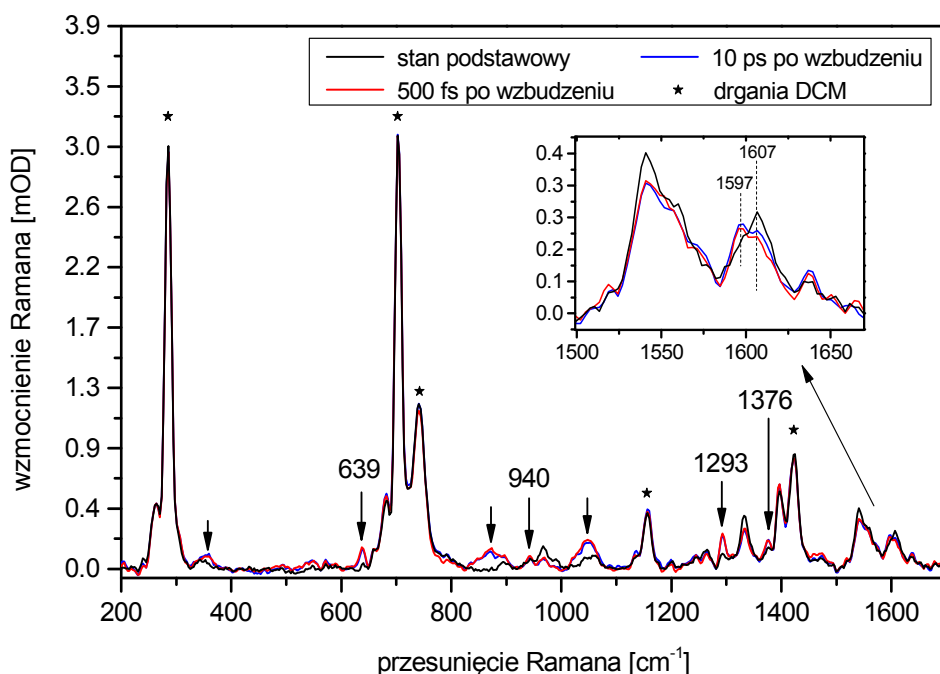
Rysunek 4.5.3 Widma stacjonarne FSR porflicenu w dichlorometanie (DCM) mierzone z wykorzystaniem impulsu ramanowskiego 410 nm po stronie stokesowskiej i antystokesowskiej. Strzałkami zaznaczono mody, które nie pasują do znanych modów porflicenu o symetrii gerade [226].

Ponieważ energia fotonów impulsu ramanowskiego 410 nm jest większa od energii przejścia S_0 - S_1 , może dojść do częściowej absorpcji fotonów z czoła impulsu, a po szybkiej relaksacji do wytworzenia długożyjącej populacji w stanie S_1 .

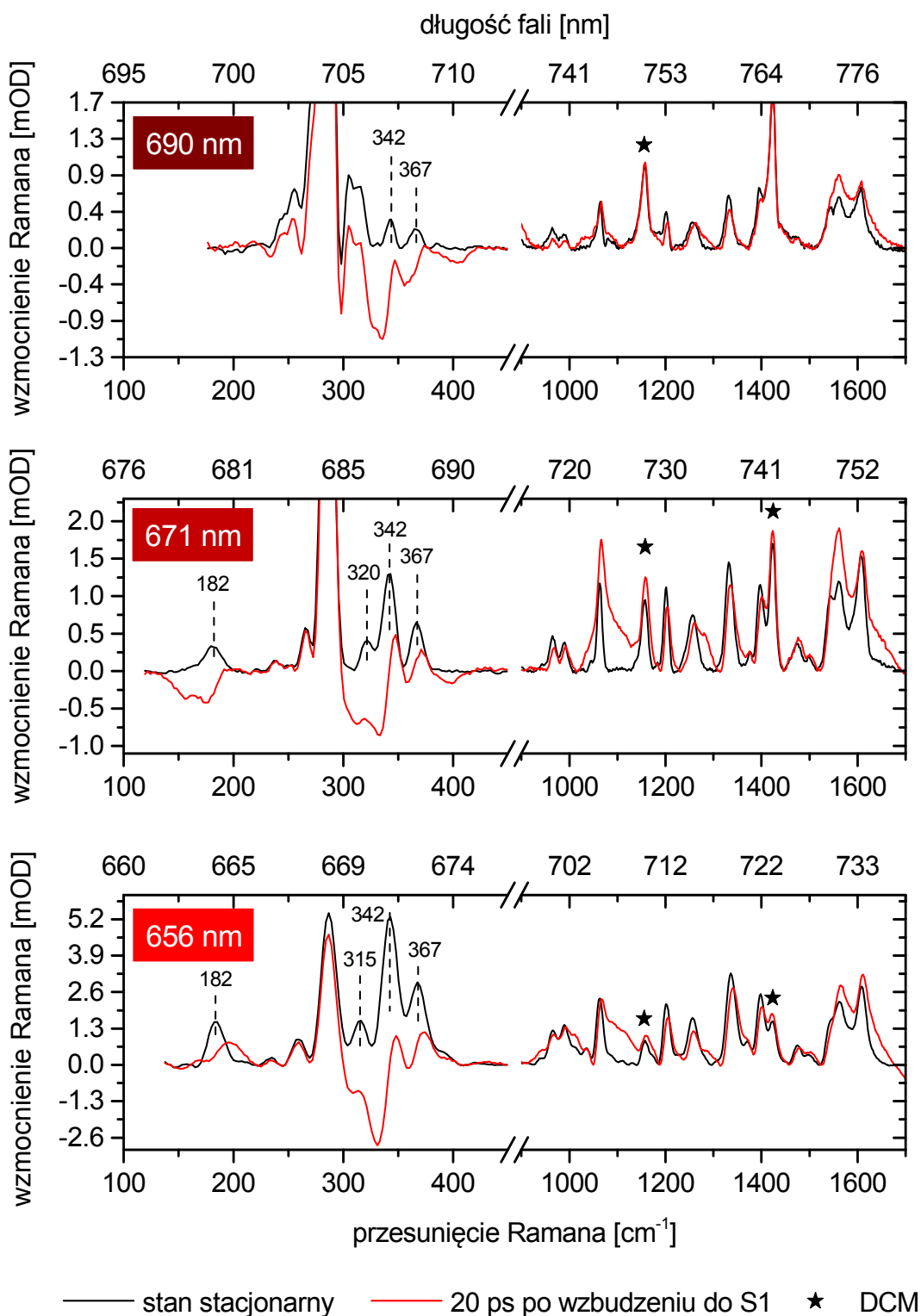
Widma FSR po wzbudzeniu części populacji porflicenu do stanu S_1 zostały pokazane na rysunku 4.5.4. Widma przejściowe pomnożono przez czynnik 1.33 (widmo 500 fs) oraz 1.43 (widmo 10 ps), aby uzzględnić częściową absorpcję impulsu ramanowskiego przez stan S_1 . Wartości te wyznaczono wyrównując amplitudy linii rozpuszczalnika we wszystkich widmach. Widma przejściowe (S_0 + S_1) 500 fs i 10 ps po wzbudzeniu są do siebie podobne i bardzo niewiele różnią się od widma stanu podstawowego (S_0). Można powiedzieć, że jest to sytuacja odwrotna do tej napotkanej w badaniach perylenu – przejściowy sygnał Ramana mieszaniny stanów S_0 i S_1 porflicenu jest zdominowany sygnałem pochodzącym od stanu S_0 . W takiej sytuacji w ogólności trudno będzie uzyskać ilościowe informacje na temat struktury oscylacyjnej stanu S_1 . W kilku przypadkach z dużym prawdopodobieństwem można mówić o zmianie częstości niektórych modów porflicenu pomiędzy stanami elektronowymi. Wyraźną linię w pozycji 639 cm^{-1} można przypisać modowi $7A_g$ (wartość 665 cm^{-1} w stanie podstawowym), co potwierdzają dane opisane w dalszej części podrozdziału. Mod $10A_g$ o liczbie falowej 965 cm^{-1} ulega osłabieniu w wyniku depopulacji stanu S_0 , natomiast w pozycji 940 cm^{-1} pojawiła się wyraźna linia, prawdopodobnie będąca tym samym modem, lecz należącym do stanu S_1 . Nieistniejący w badaniach stanu podstawowego mod o liczbie falowej 1293 cm^{-1} ulega największemu wzmocnieniu w widmach przej-

ściowych. Spadek amplitudy sąsiedniego modu w pozycji 1332 cm^{-1} (stan S_0) może sugerować, że obie linie dotyczą tego samego modu $20A_g$, lecz innych stanów elektronowych. Co ciekawe, w widmie stacjonarnym, np. w pozycjach 639 czy 1293 cm^{-1} , można dostrzec słabe linie, co sprzyja hipotezie o obecności sygnatury stanu S_1 w widmie FSR także w przypadku braku impulsu wzbudzającego. Do podobnej konkluzji doszli autorzy jednej z ostatnich prac, w której udowadniają, że w pewnych warunkach widmo Ramana stanu S_1 można uzyskać także bez wykorzystania impulsu wzbudzającego [99]. Prawdopodobne zmniejszenie częstości z 1607 do 1597 cm^{-1} zachodzi także dla modu $30 A_g$ przy przejściu do stanu S_1 (patrz ramka na rys. 4.5.4).

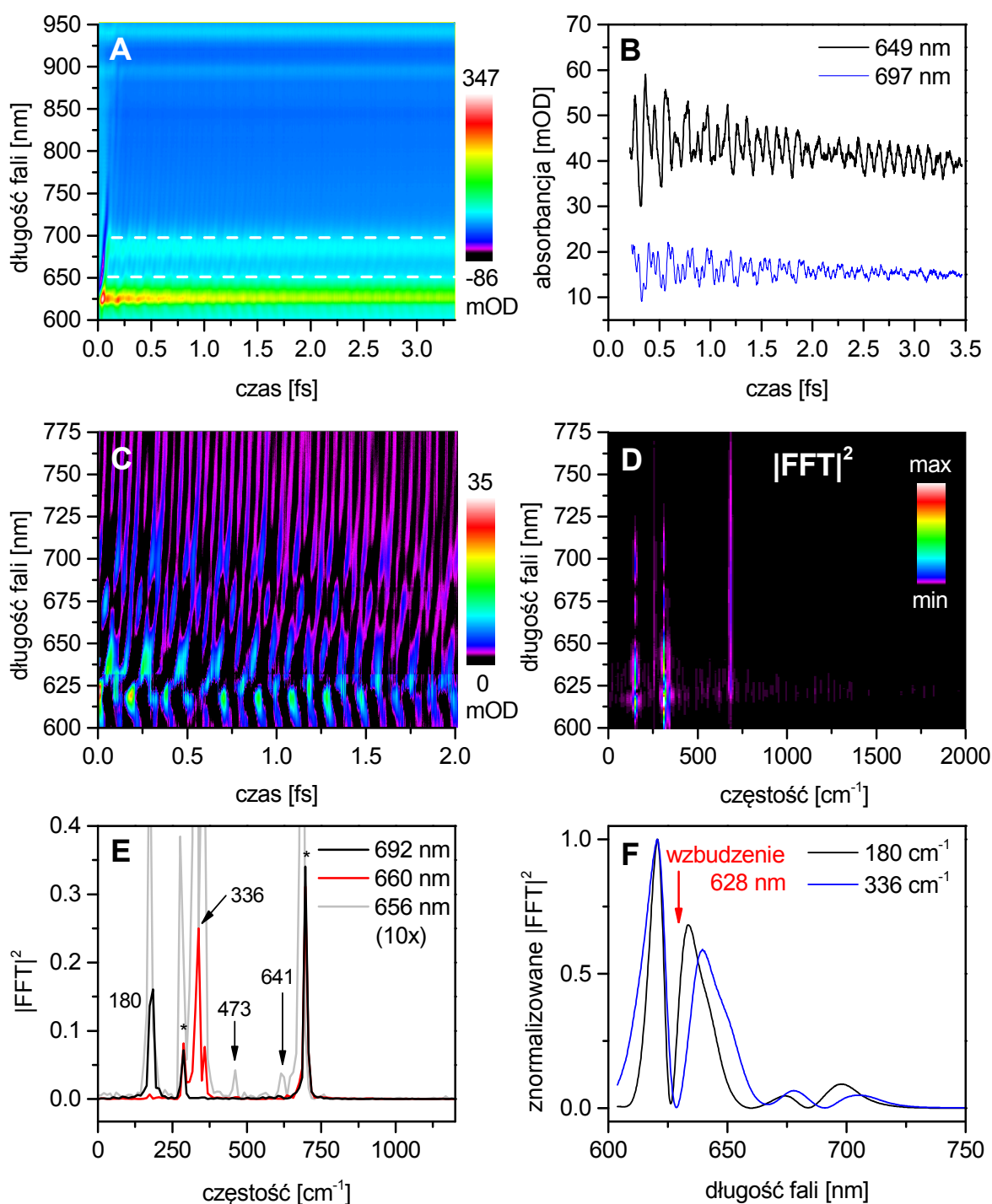
Przejściowe widma Ramana były także mierzone w obszarze $630\text{--}750\text{ nm}$, czyli w warunkach bliskich rezonansowi $S_1 \leftarrow S_0$, oraz z wykorzystaniem impulsu ramanowskiego o długości fali 840 nm (warunki nierezonansowe). W tym drugim przypadku, podobnie jak w widmach z impulsem ramanowskim 410 nm , nie otrzymano znaczącej przewagi sygnału Ramana stanu S_1 w stosunku do sygnału ze stanu S_0 , dlatego te pomiary nie dostarczają ilościowych danych na temat struktury oscylacyjnej stanu wzbudzonego. Podobnie było z prerezonansowymi widmami FSR wykorzystującymi impuls ramanowski o długości fali $656, 671$ oraz 690 nm (rys. 4.5.5). Dodatkową komplikacją pomiarów w tym obszarze spektralnym była obecność pasma emisji wymuszonej, które powodowało duże zniekształcenie linii (aktywacja ścieżek ewolucji wykorzystujących przejście $S_1 \rightarrow S_0$). Jest to szczególnie widoczne w obszarze drgań o niskich częstościach. Interpretacja danych bez wsparcia modelowania sygnału FSR w tym rejonie spektralnym jest bardzo trudna. Z uzyskanych



Rysunek 4.5.4 Widma FSR porfircenu w dichlorometanie (DCM) uzyskane z wykorzystaniem impulsu ramanowskiego 410 nm w paśmie stokesowskim przed i po wzbudzeniu impulsem 628 nm do stanu S_1 . Strzałkami zaznaczono fragmenty widm przejściowych istotnie różniące się od widma stanu podstawowego.



Rysunek 4.5.5 Widma FSR porfircenu w dichlorometanie (DCM) z wykorzystaniem impulsu ramanowskiego o długościach fali: 656, 671, 690 nm.



Rysunek 4.5.6 Technika impulsowa w badaniach porfircenu w dichlorometanie (A) Bezpośrednio zmierzona absorpcja przejściowa po wzbudzeniu impulsem 628 nm. (B) Modulacje w absorpcji przejściowej na dwóch wybranych długościach fali. (C) Mapa modulacji po odjęciu indywidualnie dopasowanej linii trendu na każdej długości fali (w celu lepszego zobrazowania struktury na mapie ukazano tylko dodatnie wartości). (D) Transformata Fouriera mapy C wykonana niezależnie na każdej długości fali. (E) Transformata Fouriera na wybranych długościach fali. Gwiazdką oznaczono mody dichlorometanu. (F) Zależność amplitudy widma Fouriera od długości fali dla modów 180 i 336 cm⁻¹ porfircenu.

Mod porficenu [224]	Rozpraszanie Ramana (PC w roztworze) */ta praca	Wartości z widm fluorescencji PC w wiązkach molekularnych [225]		Technika impulsowa (PC w roztworze)	
				praca [77]	ta praca
	stan S ₀	stan S ₀	stan S ₁	stan S ₁	stan S ₁
1A _G	145 / -	145	139	-	-
2A _G	181 / 182	178	179	182	180
3A _G	343 / 342	340	335	337	336
4A _G	366 / 367	362	360	368	368
5A _G	- / -	481	476	-	473
6A _G	- / -	599	601	-	-
7A _G	665 / -	661	643	-	641

Tabela 4.5.1 Porównanie wartości całkowicie symetrycznych modów porficenu w stanie S₀ i S₁ uzyskanych różnymi technikami. Wartości podane w cm⁻¹. Dokładność wyznaczenia w ostatniej kolumnie ±1 cm⁻¹. PC – porficen. * - porficen rozpuszczony w acetonie, widma uzyskane w procesie spontanicznego rozpraszania Ramana, wartości wzięte z pracy [224].

widm udało się z dobrą dokładnością wyznaczyć częstości modów 2A_g, 3A_g, 4A_g stanu podstawowego (odpowiednio 182, 342, 367 cm⁻¹) oraz zaobserwować przejście kombinacyjne (1A_g+2A_g) w pozycji 315-320 cm⁻¹.

Krótki impuls wzbudzający (24 fs) umożliwił zademonstrowanie techniki impulsowej w badaniach porficenu (str. 26). W przeprowadzonym eksperymencie impuls ramanowski był zablokowany, natomiast rejestrowano zmiany absorpcji przejściowej dla zakresu spektralnego 600-950 nm i czasowego 3.47 ps z krokiem czasowych co ok. 2 fs (liczba punktów czasowych: 1800). Całkowity czas pomiaru wyniósł 3 godziny. Zmierzona mapa absorpcji przejściowej pokazana jest w panelu A rysunku 4.5.6, natomiast w panelu B przedstawiono przykładowe profile modulacji absorpcji na wybranych długościach fal. Dla każdej długości fali odjęto linię trendu poprzez dopasowanie modelu jednowykładnicznego do danych doświadczalnych. Wynik tej operacji (panel C rysunku 4.5.6) tworzy mapę ukazującą wysoki stopień spójności paczki falowej powstałej w wyniku oddziaływania krótkiego impulsu światła z cząsteczką. Po wykonaniu transformaty Fouriera z zastosowaniem okna wygładzania Kaisera-Bessla odzyskano charakterystyczne mody należące do porficenu oraz dichlorometanu (panel D i E rysunku 4.5.6). Wyznaczone częstości drgań dichlorometanu: 286.4 oraz 703.4 cm⁻¹ bardzo dobrze się zgadzają (z dokładnością do 1 cm⁻¹) z danymi otrzymanymi w domenie spektralnej (por. Dodatek C). Można zatem uznać, że kalibracja osi poziomej jest wykonana prawidłowo. Odzyskane częstości modów porficenu zamieszczono w tabeli 4.5.1. Podano tam również wartości uzyskane innymi technikami. Z ich analizy wynika, że częstości modów porficenu otrzymane z rezonansowego wzbudzenia impulsowego dotyczą stanu S₁ – to tam dochodzi do wytworzenia spójnej oscylacyjnej paczki falowej. Argumentem przemawiającym za tym wnioskiem są mody 3A_g i 7A_g, które – jak w wyniku z badań w wiązkach molekularnych [225] – zmniejszają swoją częstość w stanie S₁ w stosunku do stanu S₀ o odpowiednio 5 i 17 cm⁻¹. Niemal identyczne

zmiany można zaobserwować dla porficenu w fazie skondensowanej. Natomiast w przypadku pozostałych modów (np. $2A_g$ lub $4A_g$) tak istotnych różnic nie widać w obu fazach.

Powyższe dane pokazują pewną przewagę techniki impulsowej nad FSRS, gdyż ta pierwsza technika dostarcza pewniejszych informacji na temat częstości porficenu w stanie wzbudzonej. Dostępna rozdzielczość czasowa układu nie pozwoliły na poszerzenie zakresu odzyskiwanych częstości powyżej 700 cm^{-1} . Należy jednak przypomnieć, że przedstawiony w tej pracy układ był budowany z myślą o technice FSRS, a nie o technice impulsowej, dla której wymagania są nieco inne. Rozszerzenie zdolności instrumentalnej służącej do rejestrowania pełnego zakresu drgań (do 3000 cm^{-1}) w technice impulsowej jest możliwe w ramach istniejącego układu.

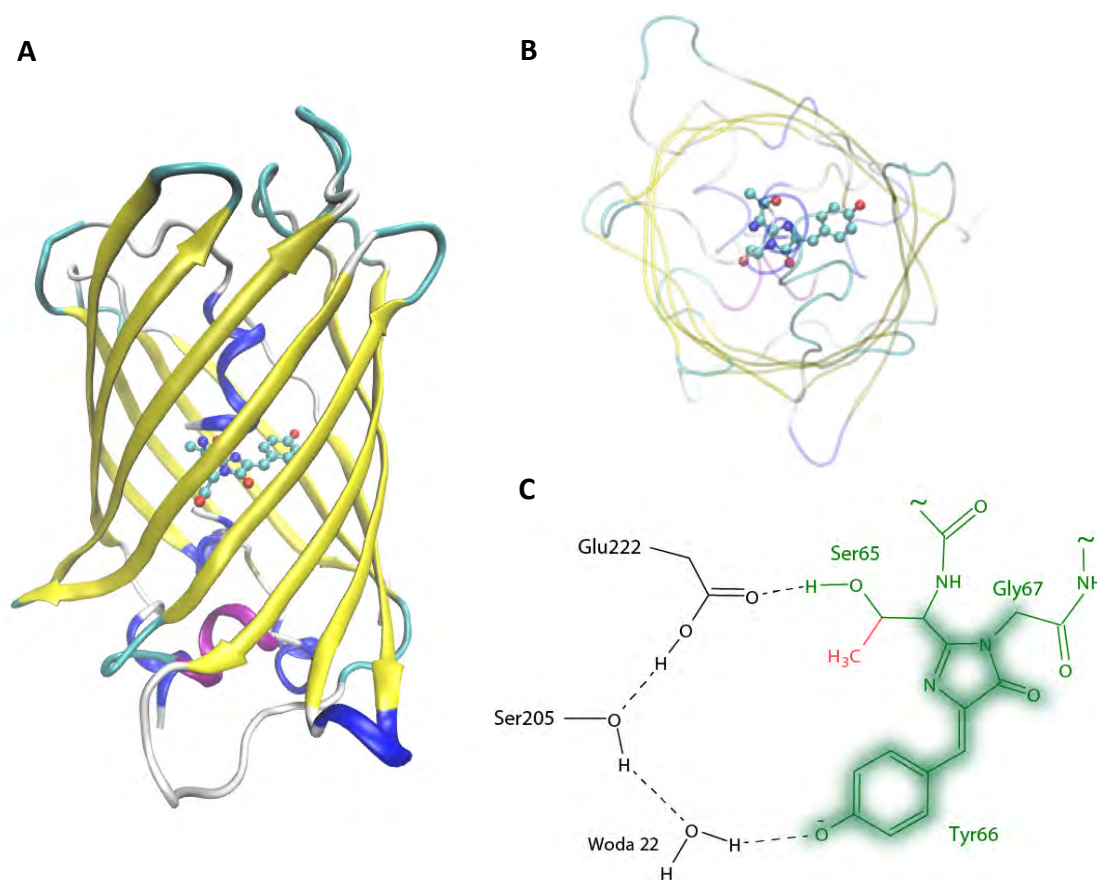
Wyznaczanie częstości oscylacji cząsteczek z modulacji absorpcji przejściowej to technika stosowana już w latach 80-tych ubiegłego wieku. W niemal wszystkich dotychczasowych eksperymentach tego typu światłem próbkującym był ultrakrótki impuls (np. wytworzony w układzie typu NOPA). Rzadko kiedy rejestrowany sygnał bywał spektralnie rozdzielony. Pewnym postępowaniem eksperymentalnym, zaprezentowanym na łamach tej pracy (ale także niedawno w pracy [87]), jest wykorzystanie szerokopasmowego impulsu białego światła z czirpem do próbkowania modulacji absorpcji przejściowej. Pozwala to na jednoczesny zapis modulacji na wszystkich dostępnych w impulsie próbkującym długościach fal, a – z uwagi na istotną redukcję fluktuacji białego światła – także na zachowanie wysokiego stosunku sygnału do szumu. Takie podejście umożliwiło zaobserwowanie zależności amplitudy modów porficenu w funkcji długości fali światła próbkującego (panele D, E i F rysunku 4.5.6). W panelu F pokazano profile amplitudy modów 180 oraz 336 cm^{-1} porficenu w funkcji długości fali, ukazujące co najmniej 3 punkty węzłowe, czyli takie wartości długości fal, przy których dany mod nie pojawia się w widmie Fouriera. Choć tego typu obserwacje były opisywane w literaturze w ostatnich latach [87][227][228][229], nie doczekały się jasnego i ostatecznego wyjaśnienia. Sugeruje się, że może być to ślad wzbudzonego pakietu falowego, inny dla odmiennych warunków wzbudzenia [228]. Na pewno dane zmierzone w tym eksperymencie, ale także uzupełnienie pomiarów po stronie krótkofalowej czy rozszerzenie ich na pozostałe mody porficenu, mogą posłużyć do testowania modeli teoretycznych, starających się wyjaśnić obserwowane zjawisko.

4.6 Czasowo-rozdzielcze widma Ramana cząsteczek biologicznych

Ostatnią grupą cząsteczek badanych w ramach niniejszej pracy stanowią białka fluorescencyjne. Ich historia zaczęła się od wyizolowania przez Osamu Shimomurę, badacza zafascynowanego zjawiskiej bioluminescencji, substancji świecącej na zielono z hydromeduzy *Aequorea victoria* [230]. Wkrótce zrozumiono, że za świecenie odpowiedzialne jest pojedyncze białko – nazywane dziś białkiem zielonej fluorescencji GFP (z ang. Green Fluorescent Protein). W 1992 roku ustalono jego sekwencję aminokwasów [231]. Przełomowym osiągnięciem było doprowadzenie do ekspresji genu kodującego GFP w organizmach innych niż *Aequorea victoria*, demonstrując jednocześnie, że do uzyskania swoich natywnych cech białko to nie potrzebuje obecności żadnych innych kofaktorów czy białek opiekuńczych (chaperonów) występujących w pierwotnym organizmie [232]. Tak rozpoczęła

się era nietoksycznych znaczników fluorescencyjnych, która zrewolucjonizowała biologię molekularną i komórkową [233].

Metodami inżynierii genetycznej zaczęto modyfikować oryginalną sekwencję aminokwasów GFP w celu stworzenia znacznika o pożądanych cechach spektralnych i biologicznych. Podstawą do modyfikacji, oprócz GFP, stały się białka fluorescencyjne izolowane z innych organizmów daleko spokrewnionych z *Aequorea victoria*: koralowców, skorupiaków, strunowców [236]. To pozwoliło na stworzenie pełnej gamy białek emitujących światło na niemal dowolnej długości fali w zakresie widzialnym, a także nowej klasy fotoprzełączalnych białek fluorescencyjnych, czyli takich których stan (fluoryzujący i niefluoryzujący) może być kontrolowany w sposób odwracalny za pomocą światła o odpowiedniej długości fali [237].



Rysunek 4.6.1 (A) Struktura białka o wzmożonej zielonej fluorescencji EGFP z uwidocznionym w środku chromoforem (B) Widok z góry EGFP. (C) Schemat chromoforu HBDI (podświetlony na zielono) wraz z fragmentem łańcucha polipeptydowego (kolor zielony), będący oparciem dla chromoforu, oraz sieć wiązań wodorowych dla formy anionowej w GFP [74]. Czerwonym kolorem zaznaczono dodatkową grupę metylową, będącą efektem mutacji S65T w EGFP, nieistniejącą w GFP. Wizualizacje wykonano w programie Visual Molecular Dynamics [234] na podstawie białka o sygnaturze 2Y0G z Protein Data Bank [235].

Wszystkie znane białka fluorescencyjne mają bardzo podobną strukturę przestrzenną (rys. 4.6.1). Składają się z 11-stu odcinków o drugorzędowej strukturze β -harmioniki tworzących baryłkę, wewnątrz której znajduje się pojedynczy odcinek α -helikalny. W środku baryłki z trzech kolejnych aminokwasów łańcucha polipeptydowego powstaje chromofor w wyniku autokatalitycznej reakcji cyklizacji w obecności tlenu [238]. Budowa chromoforu może się nieznacznie różnić pomiędzy różnymi wariantami białek, natomiast na cechy spektralne duży wpływ ma także otoczenie chromoforu: reszty aminokwasów pozostałej części łańcucha oraz cząsteczki wody, łączące się z chromoforem za pośrednictwem sieci wiązań wodorowych.

Występujące w przyrodzie białko GFP składa się z 238 aminokwasów. Z trzech z nich: Ser65, Tyr66, Gly67 tworzy się chromofor, który może być modelowo przedstawiony jako 4-hydroksybenzyliden-2,3-dimetylo-imidazolinon, w skrócie HBDI (struktura podświetlona kolorem zielonym na rys. 4.6.1C). Badania pokazały, że chromofor w GFP może istnieć w dwóch formach w zależności od stopnia uprotonowania atomu tlenu fenolu [239]. W widmie absorpcji GFP pojawiają się dwa pasma z maksimum o długości fali ok. 400 nm, odpowiadające formie neutralnej chromoforu, oraz drugie z maksimum o ok. 475 nm, odpowiadające formie anionowej. Forma neutralna chromoforu przeważa nad anionową, jednak to ta druga odpowiada za wydajną emisję. W zapewnieniu odpowiedniej równowagi pomiędzy dwiema formami pomaga łańcuch wiązań wodorowych łączący dwa końce chromoforu za pośrednictwem łańcuchów bocznych Glu222, Ser205 oraz cząsteczki wody (rys. 4.6.1C). Po wzbudzeniu formy neutralnej następuje reakcja przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym, podczas której proton grupy hydroksylowej Tyr66 przechodzi do Glu222 za pośrednictwem wspomnianego wcześniej łańcucha wiązań wodorowych [239]. Wzbudzona forma anionowa emituje światło z maksimum o długości fali 514 nm i czasem zaniku ok. 3 ns [240].

Modelowy chromofor HBDI umieszczony w rozpuszczalniku praktycznie nie wykazuje fluorescencji w temperaturze pokojowej, co spowodowane jest szybką dezaktywacją bezpromienistą zachodzącą w skali subpikosekundowej [241]. Dyskretna natura otoczenia chromoforu oraz sieć wiązań wodorowych spowalnia ten proces, dzięki czemu możliwa jest wydajna relaksacja promienista [237].

Proces przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym w GFP był badany z wykorzystaniem techniki FSRS i opisany w 2009 roku w czasopiśmie *Nature* **462**, 200 [74]. Jest to pierwsza i do dziś jedna z nielicznych prac badających białka fluorescencyjne techniką FSRS. Warto zwrócić uwagę, że choć podstawowym źródłem o strukturze białka są badania krystalograficzne, to do uzyskania obrazu zmian strukturalnych w czasie wzbudzonego chromoforu potrzebne są techniki czasowo-rozdzielcze, a w tym wypadku FSRS jest idealnym narzędziem. Dzięki rezonansowi elektronowemu w widmie Ramana przeważają linie pochodzące głównie od samego chromoforu, podczas gdy analogiczne widma w podczernieniu byłyby całkowicie zdominowane przez absorpcję szkieletu białka.

W ramach współpracy naukowej z grupą prof. Johana Hofkensa z Uniwersytetu w Leuven udało się uzyskać dwie próbki białek fluorescencyjnych, które zostały zmierzone z wykorzystaniem zbudowanej aparatury. Były to: białko o wzmożonej zielonej fluorescencji (EGFP) oraz fotoprzełączalne białko Padron.

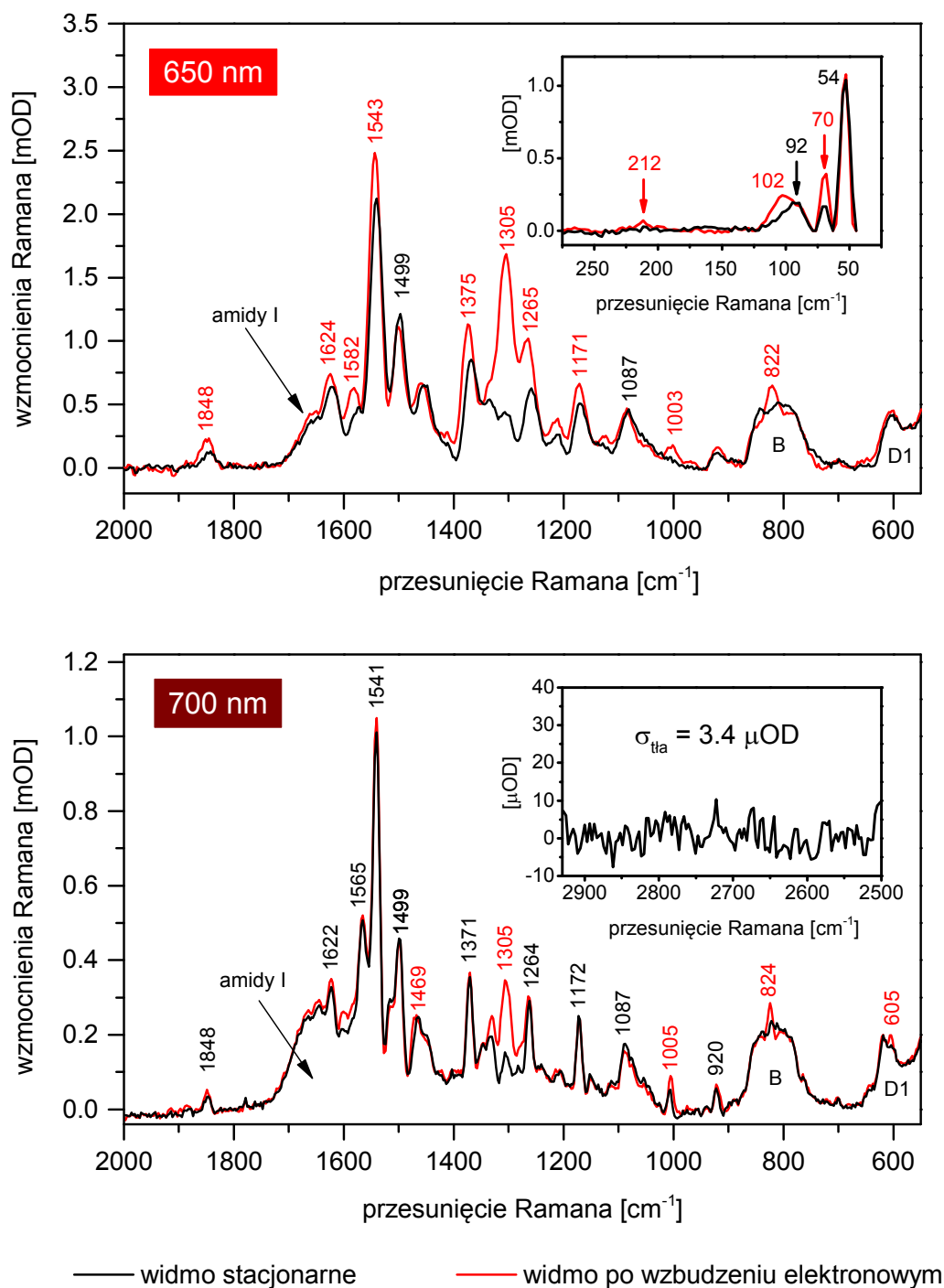
4.6.1 EGFP – białko o wzmożonej zielonej fluorescencji

Białko o wzmożonej zielonej fluorescencji (EGFP) posiada dwie mutacje: S65T i F64L względem białka GFP (*Aequorea victoria*). Zastąpienie seryny treoniną w residuum 65, bezpośrednio tworzącym chromofor, zaburza łańcuch wiązań wodorowych pomiędzy Glu222 i Ser205, przez co grupa karboksylowa Glu222 pozostaje neutralna, a to pomaga utrzymywać jedynie fluoryzującą formę anionową chromoforu [242][243]. Natomiast zredukowanie zawady sterycznej poprzez zastąpienie fenyloalaniny leucyną w residuum 64 zwiększa wydajność związania białka w organizmach żywych w temperaturze 37°. Obie mutacje czynią EGFP niezwykle wydajnym znacznikiem biologicznym.

Badane białka były rozpuszczone w roztworze soli fizjologicznej (PBS) o stałym pH 7.4. Przed każdym pomiarem próbka (ok. 5 ml) była odwirowywana w wirówce przy prędkości 15000 obrotów/min przez około 20 minut w celu pozbycia się agregatów rozpraszających światło. Wierzchnia frakcja jednorodnie rozpuszczonego białka była umieszczona w kuwecie przepływey o grubości wewnętrznej 1 mm, gdzie za pomocą pompy perystaltycznej krążyła w obiegu zamkniętym z prędkością ok. 6 ml/min. Maksimum absorpcji EGFP zlokalizowane jest wokół 485 nm, a gęstość optyczna badanej próbki na tej długości fali wynosiła 1.2. Do wzbudzenia EGFP wykorzystano impuls o centralnej długości fali 485 nm i czasie trwania 28 fs. Pomiary widm Ramana przeprowadzono z wykorzystaniem impulsu ramanowskiego o długościach fali 650 oraz 700 nm po stronie antystokesowskiej. Wyniki przedstawiono na rys. 4.6.2.

Sygnal Ramana pochodzący od EGFP w widmach wykorzystujących impuls ramanowski 650 nm jest około dwukrotnie większy niż w przypadku widm 700 nm z uwagi na bliskość pasma absorpcji chromoforu. Widma 650 nm cechuje z kolei gorsza instrumentalna rozdzielczość spektralna w porównaniu z widmami 700 nm. Badania ramanowskie obejmujące wiele wariantów białek oraz obliczenia teoretyczne modelowego chromoforu HBDI pozwoliły zidentyfikować większość obserwowanych linii i przypisać je do chromoforu [244]. Choć brakuje w literaturze referencyjnego widma Ramana dla EGFP, to najbardziej zbliżony strukturalnie do białka EGFP jest wariant białka GFP z pojedynczą mutacją S65T badany w pracy [245]. Zgodność pomiędzy widmami z rys. 4.6.2 a widmem pokazanym w pracy [245] (rys. 7C) jest zadowalająca. Najsilniejsza linia 1541 cm^{-1} (drżanie N=C) jest cechą charakterystyczną formy anionowej chromoforu. Pojawienie się linii 1561 cm^{-1} świadczy o niewielkiej obecności białek z chromoforem występującym także w formie neutralnej¹³. Ciekawość budzi mod 1848 cm^{-1} . Zaobserwowano go także w pracy [245] i to tylko dla formy anionowej chromoforu w białku. Badania teoretyczne modelowego chromoforu HBDI w rozpuszczalniku nie przewidują modu o takiej częstotliwości [244]. Sugeruje się, że może być to nadton pozapłaszczynowych drgań zginających C-H pierścieni aromatycznych [245]. Zastrzeżenia budzi jednak jego relatywnie duża amplituda w porównaniu z

¹³ Potwierdza to także widmo absorpcji badanego białka (niepokazane w pracy), w którym można było zaobserwować pasmo w okolicy 400 nm – odpowiedzialne za formę neutralną chromoforu – o amplitudzie około 3-krotnie mniejszej od głównego pasma 485 nm.



Rysunek 4.6.2 Widma FSR białka EGFP z wykorzystaniem impulsu ramanowskiego 650 nm oraz 700 nm w stanie stacjonarnym oraz po wzbudzeniu impulsem 485 nm. Widma powstały z uśrednienia widm dla wielu różnych wartości opóźnień $\Delta T < 0$ (widma stacjonarne) oraz $\Delta T > 0$ (widma przejściowe). W przypadku widm 650 nm pokazano fragment obejmujący mody o najniższych energiach. W przypadku widm 700 nm pokazano fragment, który uznano za wolny od linii spektralnych i na jego podstawie wyznaczono szum tła o wartości $3.4 \mu\text{OD}$. Szerokie pasma oznaczone jako B i D1 to pasma kwarcu topionego, z którego zbudowana jest kuweta pomiarowa (por. rys. 4.2.4).

modem fundamentalnym $\sim 920\text{ cm}^{-1}$. Wyniki przedstawione w dalszej części pracy pokazują, że mod ten ulega wzmocnieniu po wzbudzeniu elektronowym, a więc musi on dotyczyć chromoforu lub jego bliskiego otoczenia.

Zmiany spowodowane przeniesieniem części populacji cząsteczek do stanu wzbudzonego są obserwowane w obu widmach i mają podobny charakter. Z pewnością kilka linii można przypisać wzbudzonej formie anionowej chromoforu. Są to: 1582, 1375, 1305, 1265 1003, 824, 605 cm^{-1} . Wciąż niewiele jest prac dotyczących struktury oscylacyjnej stanów wzbudzonych białek fluorescencyjnych, a bez wsparcia modelowania molekularnego stanu wzbudzonego trudno przypisać obserwowane linie konkretnym modom. Z dużą dozą pewności można przypisać linię 1305 cm^{-1} o największej intensywności drganiu C-O fenolu. W czasowo-rozdzielczych widmach Ramana w GFP pokazanych w pracy [74] można zaobserwować pojawienie się pasma w okolicy $\sim 1310\text{ cm}^{-1}$ (rys. 1b w [74]) w czasie charakterystycznym dla odłączenia się protonu od grupy hydroksylowej. Wyniki uzyskane w niniejszej pracy potwierdzają, że zwiastuje to pojawienie się niezrelaksowanej formy anionowej chromoforu, gdyż jest to najsilniejsza linia należąca do tego stanu. W porównaniu z wynikami z pracy [74] widma zmierzone na zbudowanej aparaturze dostarczają znacznie więcej szczegółów dotyczących stanu wzbudzonego, dzięki lepszej rozdzielczości spektralnej oraz większemu stosunkowi sygnału do szumu.

Nieoczekiwanie udało się także zaobserwować mody o bardzo niskiej częstotliwości: 54, 70, 92, 102 i nieco wyżej: 212 cm^{-1} (rys. 4.6.2, widmo 650 nm). Do tej pory dolna granica modów o najniższych częstotliwościach obserwowanych w badaniach białek fluorescencyjnych kończyła się na ok. $\sim 400\text{ cm}^{-1}$ [246]. Uzyskane wartości zgadzają się z obliczeniami DFT wykonanymi w programie Gaussian 09 dla neutralnego chromoforu HBDI (funkcjonał korelacji: B3LYP, funkcje bazy: 6-31G(d)). Przewidziane teoretycznie mody chromoforu o najniższych częstotliwościach, związane z ruchem wahadłowym całej płaszczyzny cząsteczki, wynoszą kolejno: 46, 52, 78, 100, 112 cm^{-1} . Obserwacje wyraźnych modów w widmach Ramana o tak niskich częstotliwościach w jakiegokolwiek substancji w fazie ciekłej należą do rzadkości, a według najlepszej wiedzy autora, nie były dotąd obserwowane w żadnej cząsteczce badanej techniką FSRS.

Badania krystalograficzne EGFP pokazały, że istnieją dwie konformacje kwasu glutaminowego Glu222, znajdującego się w bliskim sąsiedztwie chromoforu [242][243]. Sugerowano, że powinno mieć to przełożenie na cechy spektroskopowe cząsteczki. W czasowo-rozdzielczych pomiarach fluorescencji wyznaczono tylko jedną składową zaniku o czasie charakterystycznym 2.5 ns [243], co oznacza, że albo łańcuch boczny Glu222 nie wpływa na stan wzbudzony chromoforu, albo że w roztworze przybiera on tylko jedną konformację. W ramach niniejszej pracy zarejestrowano serie czasowo-rozdzielczych widm Ramana EGFP w zakresie do 56 ps z krokiem do 12 fs (rozdzielczość czasowa: 55 fs), i nie zaobserwowano ewolucji linii spektralnych w widmach przejściowych, co niezależnie potwierdza, że chromofor nie przechodzi złożonych zmian strukturalnych zaraz po wzbudzeniu.

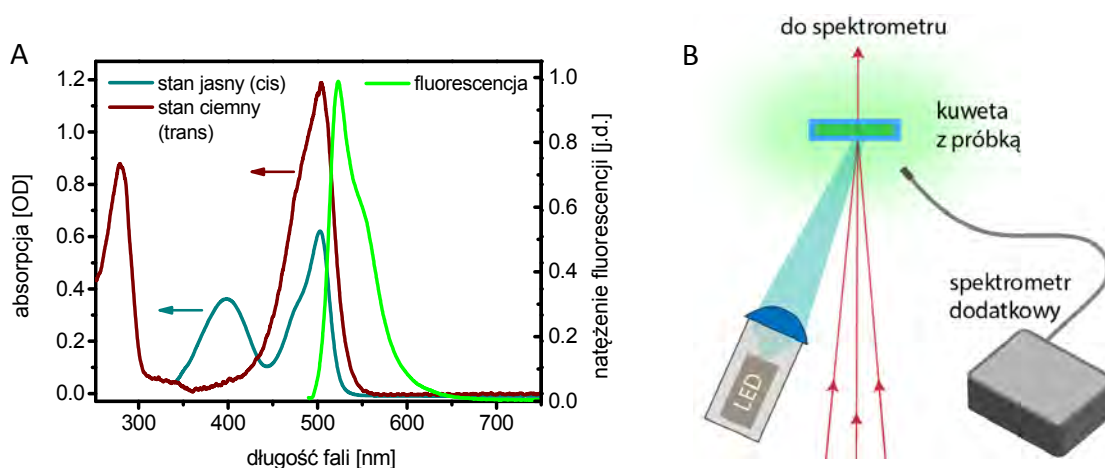
Widma z rysunku 4.6.2 posłużyły także do zademonstrowania czułości aparatury. Obszar w zakresie 2930-2500 cm^{-1} przyjęto za wolny od linii ramanowskich. Obliczając odchylenie standardowe wartości znajdujących się w tym przedziale, wyznaczono szum tła

na mniej niż $3.4 \mu\text{OD}$. Widmo o takim szumie tła powstało jako efekt uśredniania 80 czasowo-rozdzielczych widm przejściowych (efektywny czas zbierania sygnału: ok. 30 minut).

4.6.2 Padron – fotoprzełączalne białko zielonej fluorescencji

Białko o nazwie Padron jest przedstawicielem klasy białek fluorescencyjnych, które mogą być przełączane pomiędzy dwoma stanami (fluoryzującym i niefluoryzującym) w sposób odwracalny za pomocą światła o odpowiedniej długości fali. W mikroskopii fotoprzełączalne białka fluorescencyjne zaczynają odgrywać istotną rolę. Pozwalają m.in. precyzyjnie śledzić trajektorię cząsteczek w komórkach [247] oraz zwiększyć rozdzielczość obrazu poniżej ograniczenia dyfrakcyjnego [248][249]. Zdecydowana większość białek fotoprzełączalnych została stworzona na bazie białek fluorescencyjnych odnalezionych w koralowcach [250]. Wiele z nich powstało jako wariant białka Dronpa – pierwszego monomerycznego białka wykazującego cechy fotoprzełączania w sposób odwracalny [251]. W pracy [252], w wyniku wielu rund ukierunkowej mutagenyzy (mutacje: T59M, V60A, N94H, I100S, P141R, G155S, V157G, M159Y, F190S, K222N), udało się uzyskać białko o odwrotnych cechach fotoprzełączania niż w białku Dronpa. Nowopowstałe białko nazwano Padron¹⁴.

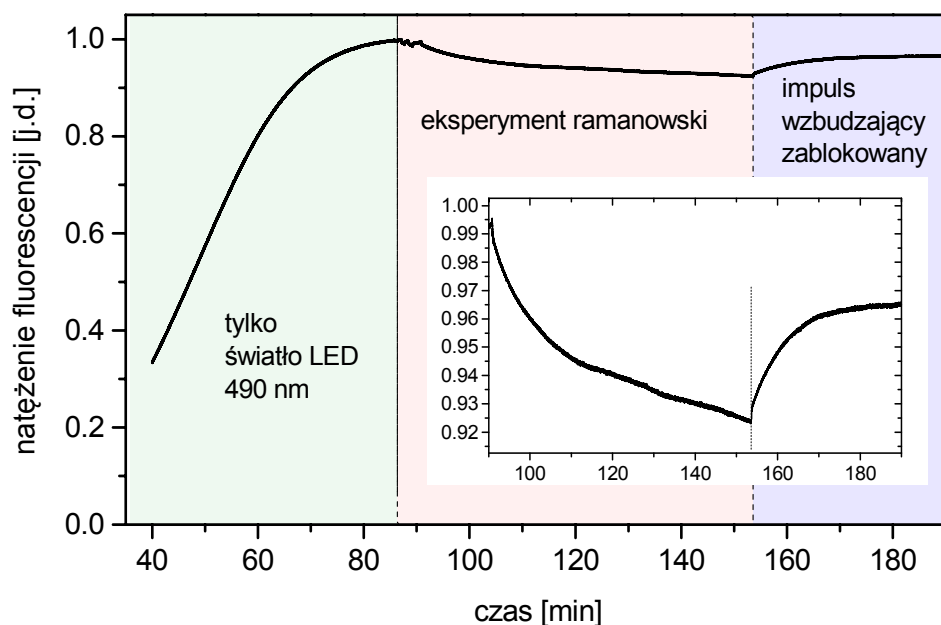
Padron w warunkach zaciemnionych przybiera formę niefluoryzującą (**stan ciemny**). Widmo absorpcji stanu ciemnego w zakresie widzialnym charakteryzuje się pojedynczym maksimum wokół 504 nm (rys. 4.6.3A). Po naświetleniu formy ciemnej światłem o długości fali ok. 504 nm białko przechodzi w formę fluoryzującą – **stan jasny** – i pozostaje takie przez dostatecznie długi czas (połowkowy czas relaksacji to 150 minut [252]). W widmie absorpcji stanu jasnego pojawia się drugie maksimum na długości fali



Rysunek 4.6.3 (A) Widmo fluorescencji oraz widma absorpcyjne obu form białka Padron. (B) Schemat układu pomiarowego (widok z góry) wykorzystujący podstawową konfigurację FSRS (3 wiązki impulsów) uzupełniony o dodatkowy moduł LED naświetlający próbkę przez cały czas trwania eksperymentu. Światło fluorescencji było zbierane przez modułowy spektrometr Ocean Optics USB 4000 za pośrednictwem światłowodu wielomodowego, którego końcówka znajdowała się w okolicy ok. 10 cm od kufety.

¹⁴ Padron to anagram nazwy Dronpa.

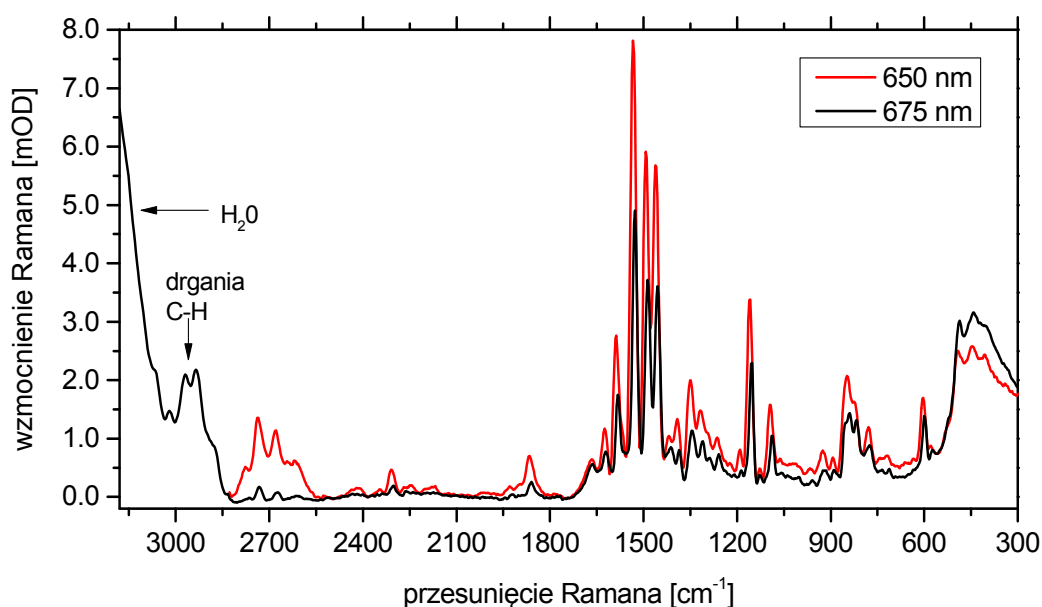
396 nm, a pasmo 505 nm ulega osłabieniu. Absorpcja światła o długości fali ok. 503 nm przez formę jasną powoduje emisję fluorescencji (z maksimum na ok. 522 nm) z wysoką wydajnością kwantową sięgającą 0.64 [252], natomiast absorpcja światła o długości fali ok. 396 nm powoduje przejście ze stanu jasnego z powrotem do stanu ciemnego. Badania rentgenowskie pokazały, że za dwiema formami białka Padron kryją się dwa izomery **cis** i **trans** chromoforu znajdującego się wewnątrz struktury białka [253]. Izomer **cis** chromoforu odpowiada za stan jasny białka Padron i jest strukturalnie tożsamy z chromoforem występującym w białku GFP (EGFP) opisanym wcześniej. Z kolei chromofor w konfiguracji **trans** – z odwróconymi pierścieniami na mostku metylenowym – odpowiada za stan ciemny. Dwa maksima absorpcyjne na długości fali ok. 400 i 500 nm odpowiadają za formę neutralną i anionową chromoforu. Forma **trans** istnieje głównie ze zdeprotonowaną grupą hydroksylową pierścienia fenyloвого, natomiast forma **cis** może istnieć zarówno w postaci neutralnej jak i anionowej. W zależności jaki stan formy **cis** wzbudzamy, może to prowadzić do emisji fluorescencji (wzbudzenie formy anionowej) lub do reakcji izomeryzacji **cis**→**trans** (wzbudzenie formy neutralnej). Z badań krystalograficznych znane są dokładne struktury stanów białka Padron, które sugerują, że wraz ze zmianą konformacji chromoforu dochodzi do istotnej reorganizacji wiązań wodorowych wewnątrz białka stabilizujących obie formy [253]. Wciąż natomiast niewiele wiadomo jak reakcja izomeryzacji, przyłączenia i odłączenia wodoru w istocie przebiega. Aby odpowiedzieć na to pytanie potrzebne są badania czasowo-rozdzielcze w skali femtosekundowej. Dotychczas białko Padron było badane z wykorzystaniem femtosekundowej absorpcji przejściowej przez dwie niezależne grupy badawcze [254][255]. Zapronowane modele kinetyczne w wielu



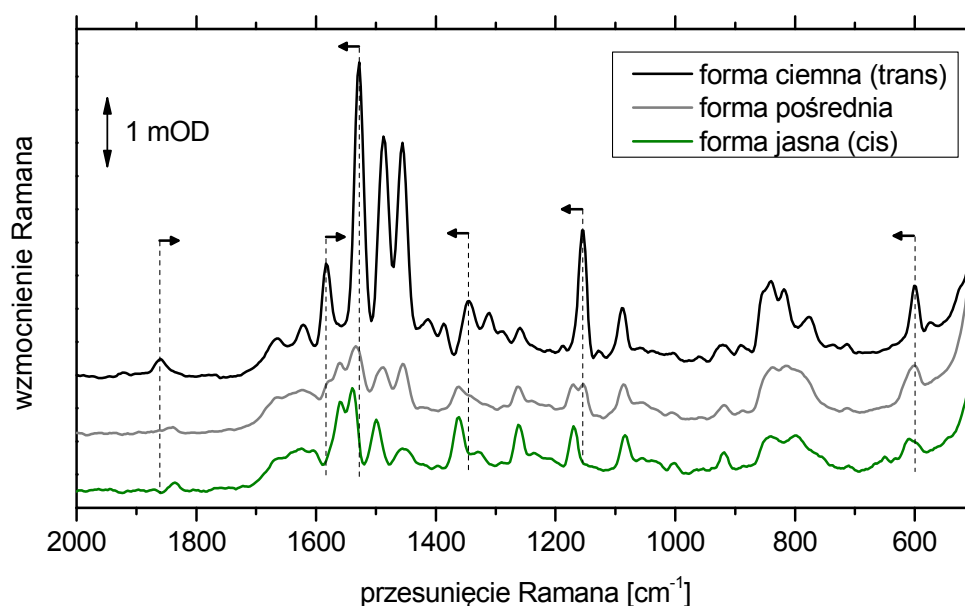
Rysunek 4.6.4 Zmiany natężenia fluorescencji przed, w trakcie i po eksperymencie ramanowskim badającym konwersję białka Padron ze stanu jasnego w stan ciemny. Wiązka LED naświetlała w sposób ciągły próbkę przemieszczającą się w kuwecie przepływowej.

szczegółach istotnie się między sobą różnią. Jedni autorzy identyfikują proces izomeryzacji chromoforu jako zachodzący w czasie poniżej 20 ps [255], z kolei drudzy zaprzeczają jakoby wskazany proces odpowiadał za izomeryzację, motywując to bardzo niską wydajnością kwantową tej przemiany [254]. Wyniki badań strukturalnych w skali femtosekundowej zaprezentowane w dalszej części podrozdziału potwierdzają niską wydajność reakcji izomeryzacji oraz modele kinetyczne zaproponowane w pracy [254].

Sposób przygotowania białka Padron do pomiaru był identyczny z tym, jaki opisano w podrozdziale 4.6.1. Badano zarówno przejście ze stanu ciemnego do jasnego poprzez wzbudzenie anionowej formy trans białka Padron krótkim (30 fs) impulsem światła o długości fali 500 nm oraz transformację odwrotną, czyli wzbudzenie neutralnej formy cis 40-femtosekundowym impulsem światła o długości fali 395 nm. Widma Ramana rejestrowano po stronie antystokesowskiej z wykorzystaniem impulsu ramanowskiego o długości fali 650 nm lub 675 nm. Aby rozróżnić przejściowy sygnał Ramana pochodzący od różnych form białka, należało przygotować cząsteczki w jednym wybranym stanie (cis lub trans). W tym celu naświetlano próbkę światłem z diody LED na odpowiedniej długości fali. Do przygotowania stanu jasnego wykorzystano wielomodową diodę LED o mocy optycznej 150 mW i długości fali 490 nm (Thorlabs M490L3), natomiast stan ciemny uzyskano poprzez ciągłe naświetlanie próbki diodą emitującą na długości fali 385 nm (M385L2). Aby się upewnić, że cała próbka znalazła się w stanie jasnym, światło fluorescencji emitowane przez próbkę było rejestrowane za pomocą miniaturowego spektrometru Ocean Optics USB 4000. Schemat konfiguracji pomiarowej pokazano na rysunku 4.6.3B, natomiast typowy obraz zmian światła fluorescencji podczas badań nad formą jasną przedstawia rysunek 4.6.4.



Rysunek 4.6.5 Widma FSR formy ciemnej podstawowego stanu elektronowego białka Padron z wykorzystaniem impulsu ramanowskiego o długościach fali 650 nm oraz 675 nm.



Rysunek 4.6.6 Porównanie różnych form białka Padron w stanie stacjonarnym. Strzałkami zaznaczono najbardziej charakterystyczne przesunięcia pozycji linii pomiędzy formą ciemną a jasną. Forma pośrednia to forma uzyskana po 16 godzinach spontanicznej konwersji formy jasnej w formę ciemną w temperaturze 4°C .

Początkowo cała dostępna próbka (ok. 3 ml) była naświetlana jedynie diodą LED do chwili osiągnięcia maksimum fluorescencji. Po rozpoczęciu czasowo-rozdzielczego eksperymentu FSRS z wykorzystaniem trzech wiązek laserowych, następował spadek natężenia fluorescencji bez punktu równowagi, oznaczający że część cząsteczek była tracona na skutek oddziaływania z krótkimi impulsami światła w tempie ok. 0.05% cząsteczek w próbce na minutę. Po zablokowaniu wiązki wzbudzającej ustalał się nowy punkt maksimum fluorescencji o ok. 3% niższy niż przed pomiarem.

Na rysunku 4.6.5 porównano widma FSR tej samej formy białka Padron, lecz różniących się centralną długością fali impulsu ramanowskiego. Silne wzmocnienie linii uzyskane po zmianie długości fali impulsu ramanowskiego o jedynie 4% sugeruje, że większość obserwowanych linii, także leżących w rejonie $1700\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$, należy do chromoforu. Wartości pozycji centralnych linii w widmach stacjonarnych oraz przejściowych zebrano w tabeli 4.6.1. Widma Ramana formy jasnej i ciemnej białka Padron w stanie podstawowym istotnie się od siebie różnią (rys. 4.6.6). W przypadku konformacji cis pojawia się charakterystyczny dublet linii, świadczący o występowaniu neutralnej (1559 cm^{-1}) i anionowej (1539 cm^{-1}) formy chromoforu. Na uwagę zasługuje przesunięcie niezidentyfikowanej do tej pory linii leżącej poza głównym pasmem drgań: z 1860 cm^{-1} do 1835 cm^{-1} . Mod podstawowy 920 cm^{-1} (drganie grup C-H pierścienia fenyłowego), którego nadton może tworzyć linię w pozycji $\sim 1840\text{ cm}^{-1}$, pozostaje w praktyce bez zmian w stanie podstawowym w obu formach. Inaczej jest z częstością tego modu w stanie wzbudzonym. Zmiana częstości modu z 919 cm^{-1} do 929 cm^{-1} w stanie wzbudzonym, odpowiednio dla formy jasnej i ciemnej, powoduje odpowiednią zmianę częstości nadtonu zgodną z wartościami obserwowanymi. Zatem ze względu na warunki prerezonansowe widmo stacjonar-

Pozycje centralne linii w widmach FSR białka Padron					
forma ciemna				forma jasna	
stacjonarne R = 650 nm	stacjonarne R = 675 nm	przejściowe 50 fs	przejściowe 1 ps	stacjonarne R = 675 nm	przejściowe 50 fs
2734	2732	2735	2734		
2678	2674	2681	2673		
2308	2303	2303	2303		
	1922	1931	1926		
1866	1860	1863	1861	1835	1835
1667	1664		1664	1625	1633
1625	1621	1623	1621	1605	
1588	1582	1585	1583	1559	1560
1533	1528	1529	1528	1539	1541
1492	1486	1488	1487	1499	1500
1461	1455	1457	1456	1453	1450
1419	1412	1408	1412		
1392	1385	1389	1387	1396	
1350	1344	1346	1344	1361	1364
1318	1310		1311	1329	
1294	1288	1245	1292	1289	1299
1264	1259		1261	1261	1264
1191	1187	1192	1187		
1160	1153	1157	1156	1169	1176
1126	1127	1127	1127		1124
1094	1087	1089	1088	1084	1086
	1058	1058	1058	1056	
	1035	1018	1018		1030
	1002	997	1002	1002	997
965	959	962	964		
925	920	929	929	919	919
893	889	891	891		
846	839	841	841	840	
825	818			800	817
778	777	777	777		
	736	736	736		
	712	717	716	710	718
		686	686		
		664	664	650	
635		635		632	
604	599	604	602	609	602
581	573	575	576		547
	524	528	526	544	
447	442	447	447	441	
		421	424		
406	401	401	403	397	
		334	336	336	
		289	297		

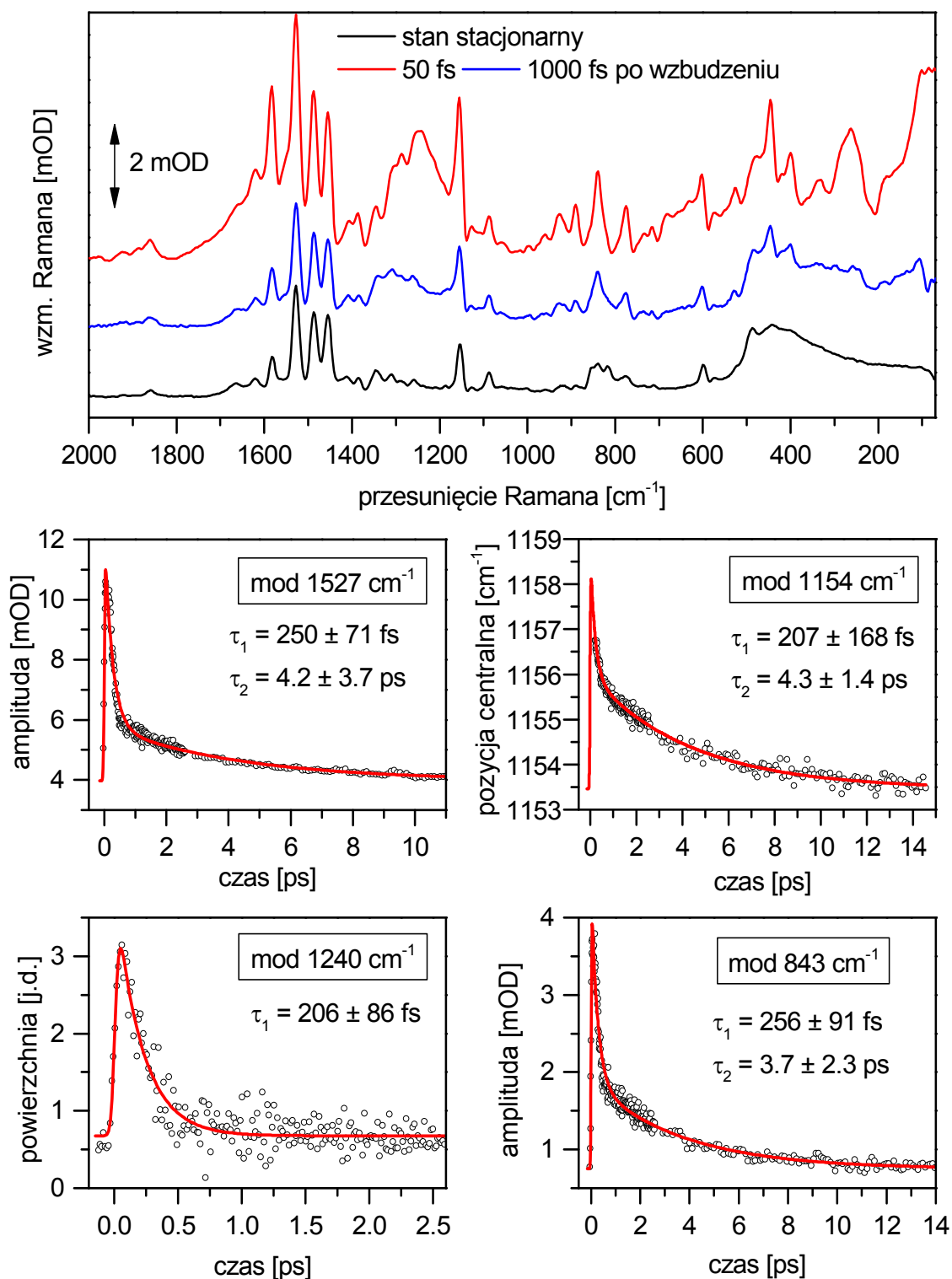
		253	258		
		244	245		
			218		
			191		
111	107		111		
			80		

Tabela 4.6.1 Wartości centralnych pozycji linii (w cm^{-1}) obserwowanych w widmach FSR na różnych etapach eksperymentu. Dokładność wyznaczenia bezwzględnych pozycji centralnych linii: 2 cm^{-1} . „R” oznacza długość centralną impulsu ramanowskiego. Czcionką pogrubioną zaznaczono linie o dużej amplitudzie. Wszystkie widma mierzone były w paśmie antystokesowskim; widma przejściowe uzyskano stosując impuls ramanowski 675 nm.

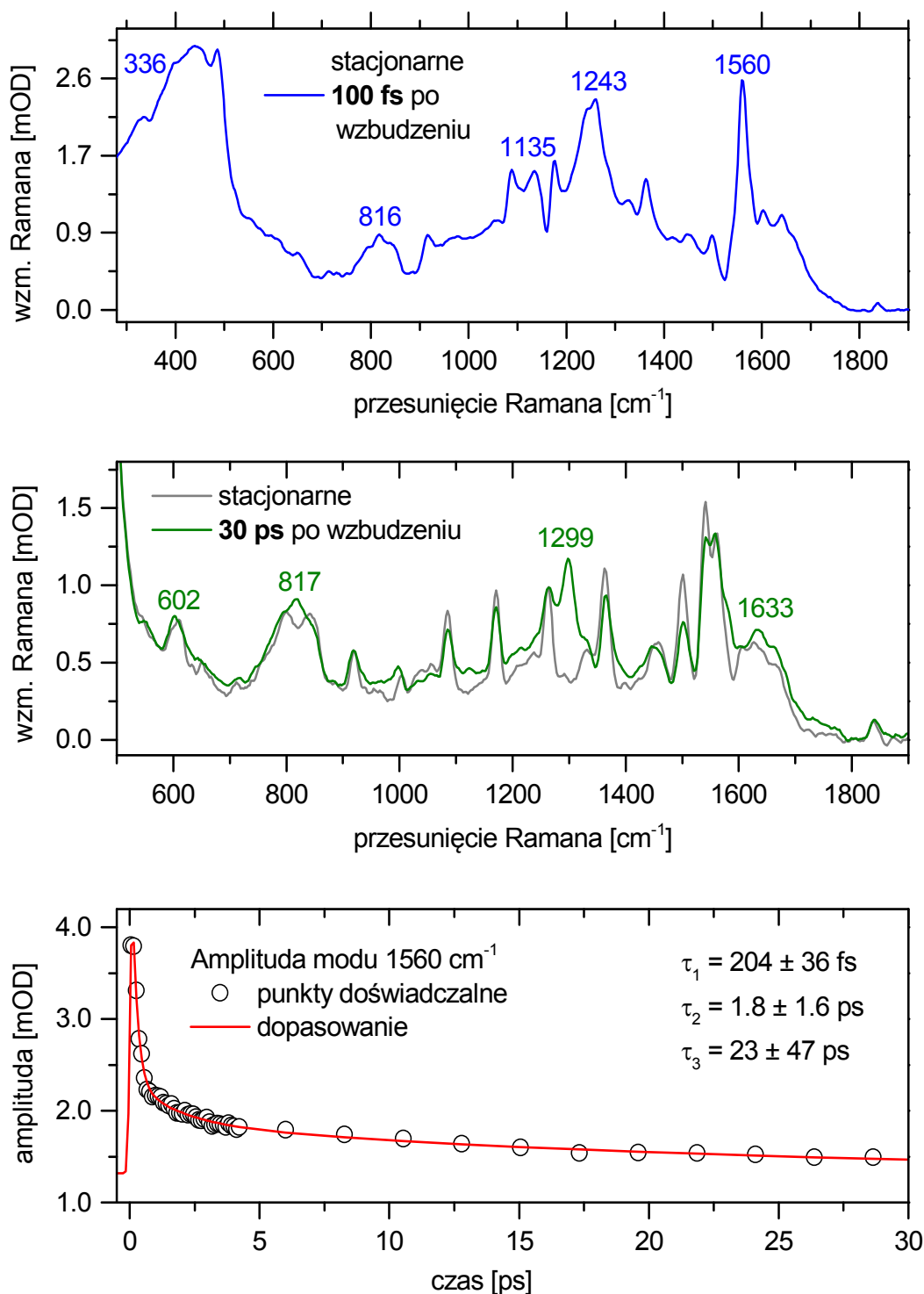
ne zdradza cechy strukturalne stanu wzbudzonego. Podobną sugestię wysunęli autorzy pracy [99] w odniesieniu do innej cząsteczki badanej techniką FSRS.

Przejściowe widma Ramana oraz kinetyki dla wybranych modów formy ciemnej białka Padron pokazano na rysunku 4.6.7. W pierwszych chwilach po wzbudzeniu (do ok. 300 fs) widma charakteryzują się wzmocnioną intensywnością z jednoczesnym pojawieniem się wielu nowych linii, szczególnie w obszarze niskich częstości. Sygnał pochodzący od stanu wzbudzonego przeważa nad sygnałem pochodzącym od stanu podstawowego, mimo że – jak oszacowano – jedynie 5% cząsteczek uległo wzbudzeniu. Jednocześnie zakres spektralny, w którym dokonywany był pomiar (560–670 nm), to obszar głównie zdominowany przez emisję wymuszoną. Wzmocnienie o ponad 1-2 rzędy wielkości sygnału pochodzącego od cząsteczek wzbudzonych jest najpewniej efektem zmian strukturalnych powodujących zwiększoną polaryzowalność cząsteczki. W pracy [256] zasugerowano, że do takiej sytuacji może doprowadzić wyjście poza wspólną płaszczyznę dwóch pierścieni aromatycznych tworzących chromofor, które pozostają komplanarne w stanie podstawowym. Można oczekiwać, że wzbudzenie elektronowe chromoforu powoduje zerwanie niektórych wiązań wodorowych stabilizujących chromofor, przez co zyskuje on pewną swobodę ruchu wewnątrz białka. Stąd obserwowana wysoka aktywność modów o niskiej częstości, które są głównie związane z drganiami całej struktury chromoforu.

Z analizy kinetycznej zarówno amplitud jak i pozycji centralnych różnych modów wynika, że zmiany obserwowane w czasowo-rozdzielczych widmach Ramana mogą być opisane przez dwie stałe zaniku wynoszące około 200 fs oraz 4 ps (rys. 4.6.7). Na podstawie analizy globalnej pomiarów absorpcji przejściowej opisanych w pracy [254] odnaleziono dwa czasy charakterystyczne o wartościach 1.7 ps oraz 4.0 ps, które przypisano odpowiednio konwersji wewnętrznej ze stanu wzbudzonego oraz chłodzeniu oscylacyjnemu. Jedynie składnik o czasie zaniku 4 ps pojawia się w obu pracach doświadczalnych, choć wykorzystujących odmienne techniki spektroskopowe (tj. absorpcja przejściowa oraz czasowo-rozdzielczej spektroskopia Ramana). Proces o czasie trwania ok. 200 fs jest bez wątpienia obecny w mierzonych widmach Ramana, co widać bezpośrednio po silnym paśmie o szerokości połówkowej 100 cm^{-1} pozycji ok. 1240 cm^{-1} (prawdopodobne drganie C-O) oraz kilku szerokich liniach w rejonie niskich częstości (patrz także rys. 4.6.9). Próba dodania trzeciego składnika do modelu kinetycznego w celu odnalezienia składnika 1.7 ps nie przyniosła poprawy jakości dopasowania do danych doświadczalnych.



Rysunek 4.6.7 Czasowo-rozdzielcze widma FSR w chwili 50 fs oraz 1000 fs po wzbudzeniu formy trans białka Padron impulsem światła 500 nm oraz przykładowe kinetyki linii spektralnych dla różnych modów. Wszystkie parametry modelu kinetycznego były swobodne podczas dopasowania oprócz wartości funkcji aparaturowej IRF=50 fs.



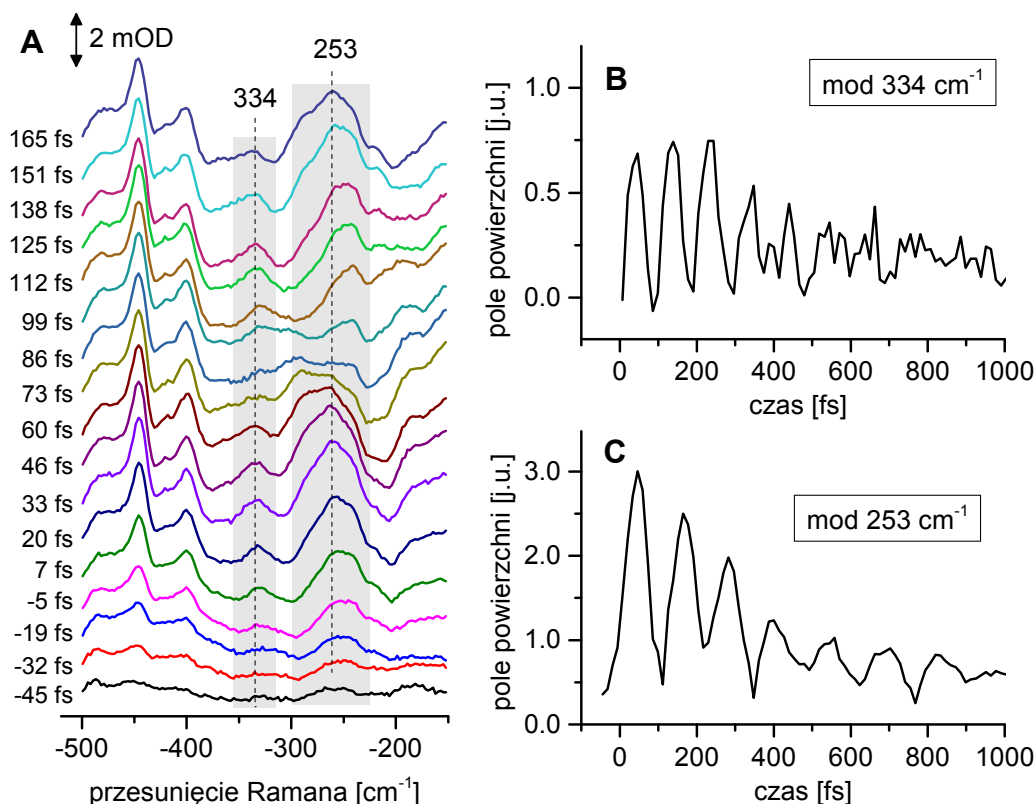
Rysunek 4.6.8 Czasowo-rozdzielcze widma FSR w chwili 100 fs oraz 30 ps po wzbudzeniu formy jasnej białka Padron impulsem światła 395 nm oraz kinetyka najsilniejszej linii spektralnej 1560 cm⁻¹ wraz z dopasowaniem modelu kinetycznego z trzema składnikami (IRF ustalone na wartość 150 fs, pozostałe 8 parametrów modelu było dopasowanych do danych doświadczalnych).

Przejęciowe widma Ramana po wzbudzeniu neutralnej formy jasnej białka Padron oraz przykładowa kinetyka modu 1560 cm^{-1} zostały pokazane na rysunku 4.6.8. Tak jak poprzednio, przez krótką chwilę (300 fs) po wzbudzeniu obecnych jest kilka szerokich spektralnie linii, których maksima można dostrzec w pozycji 336, 1135 oraz 1243 cm^{-1} . Zwiększenie aktywności wybranych modów można wytłumaczyć chwilowym oswoobodzeniem ruchu chromoforu wewnątrz białka na skutek zerwania wiązań wodorowych. Analiza kinetyczna amplitudy modu 1560 cm^{-1} pozwoliła wyznaczyć charakterystyczne skale czasowe. W tym wypadku model kinetyczny z trzema składnikami o stałych zaniku: 200 fs, 1.8 ps oraz 23 ps dawał najlepszą jakość dopasowania. Dwie ostatnie wartości bardzo dobrze zgadzają się z wynikami analizy globalnej przeprowadzonej dla pomiarów absorpcji przejściowej [254]. Pierwszy proces o czasie trwania 1.8 ps to reakcja odłączenia się wodoru od fenolu z wytworzeniem stanu przejściowego, co potwierdziły badania przeprowadzone w ciężkiej wodzie [254]. Natomiast kolejny etap to utworzenie fluoryzującej niezrelaksowanej formy anionowej podobnej do tej, jaką obserwowano w białku EGFP po wzbudzeniu. Widma Ramana dostarczają przekonujących dowodów na to stwierdzenie. Na rysunku 4.6.2 (widmo 700 nm) charakterystyczne linie widoczne po wzbudzeniu chromoforu białka EGFP to 1305, 824 oraz 605 cm^{-1} . Niemal identyczna trójka linii: 1299, 817, oraz 602 cm^{-1} dominuje w przejściowym widmie Ramana 30 ps po wzbudzeniu jasnej formy białka Padron (rys. 4.6.8). Jak zauważono w pracy [254], zmierzone wydajności kwantowe izomerizacji z jednej formy do drugiej w białku Padron są bardzo małe (z trans do cis: 0.0003 ± 0.0001 , z cis do trans: 0.02 ± 0.01), dlatego niezwykle trudno jest odnaleźć tę ścieżkę reakcji w pomiarach czasowo-rozdzielczych. W mierzonych widmach Ramana nie zaobserwowano cech strukturalnych stacjonarnej formy jasnej po wzbudzeniu formy ciemnej i vice versa.

Zmierzone czasowo-rozdzielcze widma Ramana białka Padron dostarczają bogatych informacji strukturalnych o procesach zachodzących w krótkiej skali czasu. W przypadku formy ciemnej zidentyfikowano 47 linii w widmie przejściowym w zakresie $80\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ (por. tabela 4.6.1). Oprócz zmian w amplitudzie linii podczas ewolucji układu, zmianie ulega także ich pozycja – część w kierunku niższych energii, inne w kierunku wyższych, jeszcze inne pozostają bez zmian. Jednak bez wsparcia ze strony modelowania molekularnego, pozwalającego pewnie przypisać dane drganie konkretnej linii oraz przewidzieć cechy strukturalne stanu wzbudzonego, a także pomiarów uzupełniających (np. z wykorzystaniem ciężkiej wody) próba dalszego tworzenia obrazu zmian strukturalnych w krótkiej skali czasu pozostanie w sferze spekulacji.

Na zakończenie warto wspomnieć o silnych modulacjach obserwowanych dla modów o niskiej częstotliwościach w badaniach nad formą ciemną (rozdzielczość czasowa eksperymentu wynosiła ok. 50 fs). Na rysunku 4.6.9 pokazano, że dochodzi do niemal całkowitego i periodycznego wygaszania amplitudy modów w pierwszych kilkuset femtosekundach od wzbudzenia. Według najlepszej wiedzy autora pracy takie zjawisko nie było dotąd obserwowane ani opisane w literaturze. Jaki jest mechanizm powstawania takiego sygnału i czy dotyczy to tylko badanej formy białka, na to muszą odpowiedzieć kolejne ba-

dania. Można tylko spekulować, że może mieć to związek ze znaczącym ruchem chromoforu wewnątrz białka, gdyż ostatecznie dochodzi do dramatycznej zmiany konformacji tej struktury, a co za tym idzie wytworzenia innej sieci wiązań wodorowych [253].



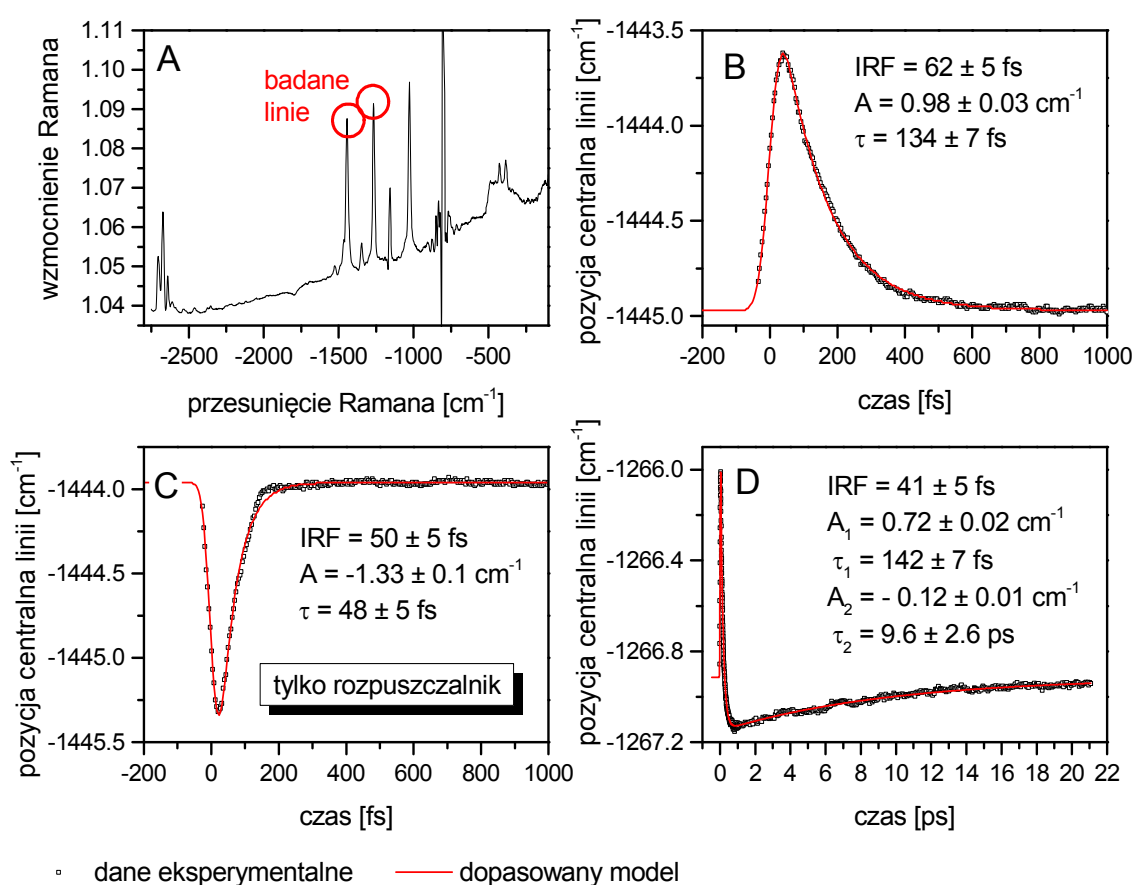
Rysunek 4.6.9 Modulacje linii (B i C) w rejonie niskich częstości drgań obserwowane w czasowo-rozdzielczych widmach Ramana (A) po wzbudzeniu formy ciemnej białka Padron krótkim impulsem światła 500 nm. Częstość modulacji odpowiada częstości linii.

4.7 Dynamika cząsteczek rozpuszczonych widziana w liniach rozpuszczalnika

Podczas analizy czasowo-rozdzielczych widm Ramana β -karotenu w cykloheksanie (rozdział 4.3) przypadkowo zauważono, że centralna pozycja linii rozpuszczalnika zmienia się po wzbudzeniu cząsteczek β -karotenu. Co więcej, charakter tych zmian nosił cechy zaniku wykładniczego (rys. 4.7.1B). Gdy usunięto cząsteczki β -karotenu z roztworu i powtórzono eksperyment, linie rozpuszczalnika nie zmieniały swojej pozycji zgodnie z oczekiwaniami (poza krótką chwilą nakrywania się wszystkich trzech impulsów w próbce – rys. 4.7.1C). Nieznany proces wpływał na linie cząsteczek rozpuszczalnika w wyniku wzbudzenia cząsteczek fotoaktywnych.

Niemal wszystkie badania spektroskopowe cząsteczek fotochemicznych skupiają się na badaniu zmian zachodzących w cząsteczkach, które pierwotnie uległy wzbudzeniu. Tymczasem możliwość obserwacji otoczenia cząsteczki fotoaktywnej po wzbudzeniu pozwoliłaby uzyskać dynamiczny obraz oddziaływań pomiędzy cząsteczkami w roztworze,

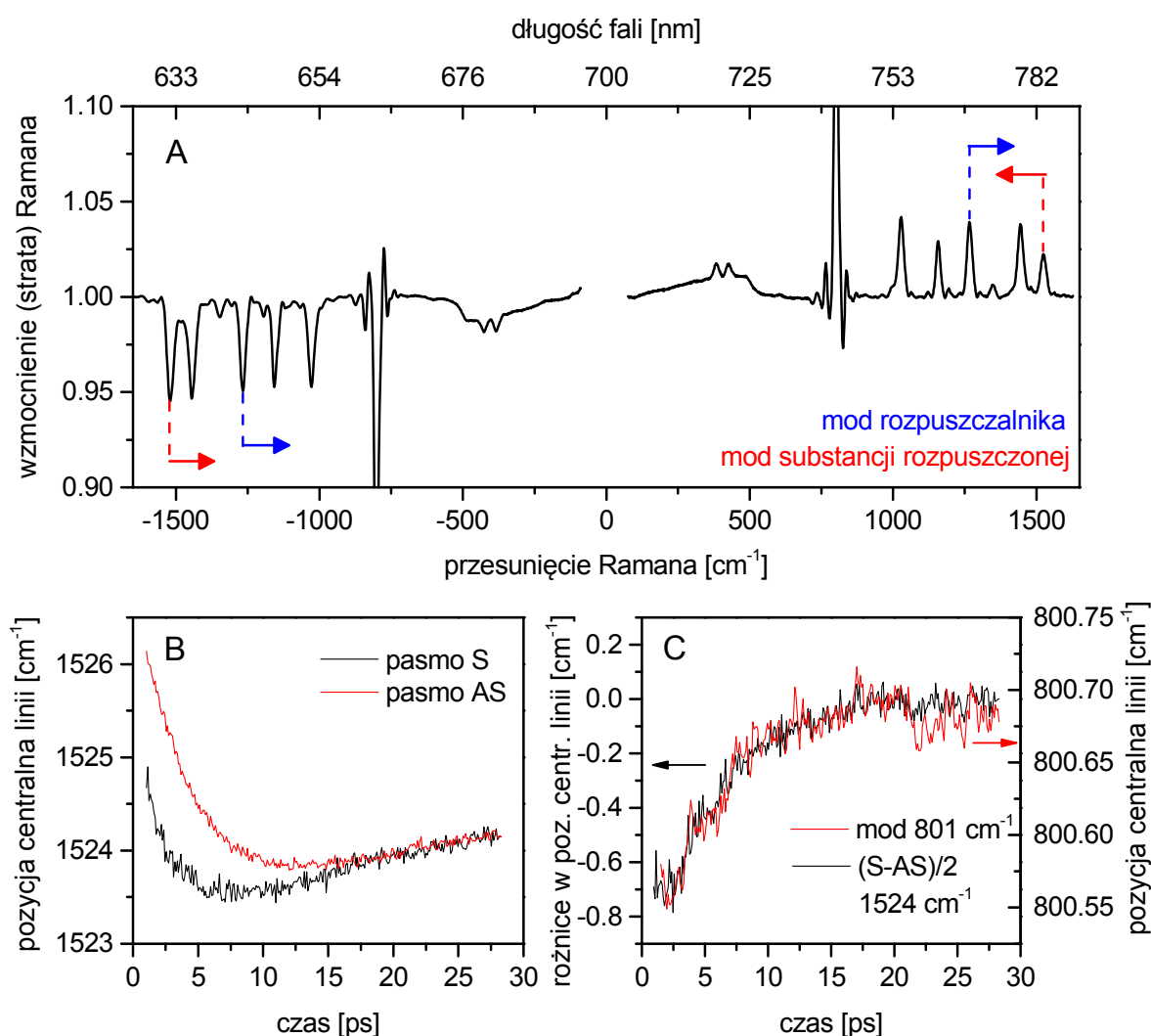
np. w trakcie procesu solwatacji. W ostatnim czasie pojawiła się nowa klasa spektroskopii, której celem jest poszukiwanie sygnału pochodzącego od rozpuszczalnika po zainicjowaniu reakcji w cząsteczkach fotoreaktywnych (substancji rozpuszczonej) [257]. Stosowane techniki eksperymentalne ograniczyły się jak na razie do jednokolorowych konfiguracji wykorzystujących odpowiednie sekwencje krótkich impulsów światła [258][259]. W czasowo-rozdzielczej spektroskopii Ramana takie zmiany nie były dotąd obserwowane. Na uwagę zasługuje jednak praca z grupy Hiro-o Hamaguchi'ego, w której zaobserwowano wzmocnienie linii rozpuszczalnika w stacjonarnych widmach hiper-Ramana β -karotenu w cykloheksanie, gdy wykorzystywany był 100-femtosekundowy impuls światła o długości fali 800 nm [260]. Autorzy tłumaczą obserwowany efekt międzycząsteczkowym sprzężeniem wibronowym pomiędzy stanami elektronowymi β -karotenu a drganiami cząsteczek



Rysunek 4.7.1 Zmiany pozycji centralnej modów 1266 cm^{-1} oraz 1444 cm^{-1} cykloheksanu po wzbudzeniu elektronowym β -karotenu (impuls ramanowski 800 nm). (A) Przykładowe widmo FSR obserwowane po stronie antystokesowskiej z zaznaczonymi modami 1266 cm^{-1} oraz 1444 cm^{-1} cykloheksanu 100 fs po wzbudzeniu β -karotenu. (B) Zmiana pozycji centralnej modu 1444 cm^{-1} w oknie czasowym do 1 ps po wzbudzeniu wraz z dopasowaniem modelu jednowykładniczego. (C) Powtórzenie eksperymentu z punktu (B) dla czystego rozpuszczalnika. (D) Zmiana pozycji centralnej modu 1266 cm^{-1} w oknie czasowym do 23 ps po wzbudzeniu wraz z dopasowaniem modelu dwuwykładniczego.

rozpuszczalnika [261]. Z uwagi na zastosowane stężenia badanej próbki (~ 1 mM) wnioskują, że amplituda linii hiper-ramanowskich cząsteczek cykloheksanu, będących w bezpośrednim sąsiedztwie wzbudzonej cząsteczki β -karotenu, musi ulegać wzmocnieniu aż o 5 rzędów wielkości.

Obserwowany na rys. 4.7.1 efekt zmiany pozycji linii cykloheksanu po wzbudzeniu β -karotenu mógłby potwierdzić wyniki grupy Hamaguchi'ego oraz dostarczyć obraz dynamiczny tego procesu. Wykonano wiele badań uzupełniających. Jedno z nich wykluczyło możliwość sprzężenia pomiędzy cząsteczkami, co potencjalnie mogło być wytłumaczeniem obserwowanych zmian. Technika FSRS ma unikalną możliwość rejestrowania zmian



Rysunek 4.7.2 Wyniki eksperymentu porównującego zmiany pozycji centralnych linii w paśmie stokesowskim (S) i antystokesowskim (AS) dla β -karotenu rozpuszczonego w cykloheksanie. (A) Na wykresie strzałkami zaznaczono kierunek ruchu pozycji centralnej wybranej linii rozpuszczalnika (kolor niebieski) oraz substancji rozpuszczonej (kolor czerwony) 10 ps po wzbudzeniu. (B) Zmiana pozycji centralnej modu 1524 cm^{-1} β -karotenu odczytana w obu pasmach. (C) Różnica wykresów pokazanych w (B) podzielona przez 2 oraz dryf pozycji centralnej modu 801 cm^{-1} rozpuszczalnika.

linii zarówno po stronie stokesowskiej, jak i antystokesowskiej widma, a uzyskane wyniki powinny być ze sobą spójne. W jednym z eksperymentów impuls ramanowski był ustawiony na 700 nm, a linie ramanowskie rejestrowano w obu pasmach jednocześnie (rys. 4.7.2A). Zmiana częstości modu 1524 cm^{-1} (symetryczne drganie C=C w stanie podstawowym β -karotenu) jest efektem chłodzenia oscylacyjnego tego drgania podczas powrotu cząsteczki do stanu podstawowego. W odpowiadających sobie zakresach czasowych zmiany te powinny wyglądać podobnie, niezależnie od wykorzystanego pasma, co pokazuje rysunek 4.7.2B. Oznacza to, że na skali wyrażonej w długościach fal (górną skalą na rys. 4.7.2A) kierunki zmian pozycji linii 1524 cm^{-1} są przeciwstawne, gdy faktyczna częstość drgania ulega zmianie. Linie rozpuszczalnika natomiast zachowują się odwrotnie - przesuwają się w tę samą stronę na skali wyrażonej w długościach fal, zarówno po stronie stokesowskiej ($>700\text{ nm}$), jak i antystokesowskiej widma ($<700\text{ nm}$), zatem przeciwnie na osiach wyrażonych w (bezwzględnych) przesunięciach Ramana. Oznacza to, że za zmiany pozycji centralnych tych linii nie może odpowiadać rzeczywista zmiana częstości drgań cząsteczek rozpuszczalnika. Ten efekt dotyczy także linii β -karotenu. Różnice pomiędzy ewolucją pozycji linii widoczne na rysunku 4.7.2B dla drgania 1524 cm^{-1} nie są przypadkowe. Po wykonaniu odejmowania i uwzględnieniu czynnika 2, uzyskany kształt przedstawiony na rysunku 4.7.2C zgadza się bardzo dobrze ze zmianami dla indywidualnej linii rozpuszczalnika (przykładowo pokazano linię 801 cm^{-1} cykloheksanu). Wnioskiem płynącym z tych obserwacji jest to, że wszystkie linie podlegają tym samym przesunięciom zawsze w tę samą stronę na osi wyrażonej w długościach fali. Ponieważ linie w widmie FSR są pochodną impulsu ramanowskiego, należy uznać, że to **pozycja centralna impulsu ramanowskiego ulega zmianie**.

Najciekawszym elementem obserwowanego zjawiska są stałe czasowe uzyskane z dopasowania modelu dwuwykładniczego do pozycji linii rozpuszczalnika, wynoszące $\tau_1 = 135\text{ fs}$ oraz $\tau_2 = 9.5\text{ ps}$ (rys. 4.7.1C). Odpowiadają one czasom życia stanów elektronowych β -karotenu, odpowiednio S_2 i S_1 . Wartości te są niezmiennie – w granicach odchylenia standardowego – niezależnie od wybranej linii rozpuszczalnika, a nawet użytego rozpuszczalnika (eksperyment wykonano także w n-heksanie). Odzyskiwane z dopasowania amplitudy poszczególnych składników A_1 oraz A_2 były różne (typowo $\sim 0.1\text{--}1\text{ cm}^{-1}$), chociaż ich stosunek zawsze pozostawał na podobnym poziomie i wynosił średnio $A_2/A_1 \approx -0.23$. Zauważono dodatnią korelację pomiędzy wielkością amplitud a obszarem o większej absorpcji przejściowej β -karotenu, w którym dana linia się znajdowała. Te dane sugerują, że możliwym mechanizmem zmiany centralnej długości fali impulsu ramanowskiego jest efekt nazywany w literaturze „adiabatyczną konwersją długości fali” [262], po raz pierwszy zaobserwowany w dynamicznie strojonych rezonatorach [263]. Polega on na przesunięciu centralnej długości fali impulsu podczas przejścia przez ośrodek, w którym współczynnik załamania ulega zmianie w czasie. W wyniku wzbudzenia krótkim impulsem światła cząsteczka β -karotenu przechodzi przez trzy stany elektronowe: S_2 , S_1 i S_0 . Rozsądnym wydaje się być założenie, że efektywne współczynniki załamania ośrodka będą różne dla tych trzech stanów elektronowych.

Bezpośrednia obserwacja centralnej długości fali impulsu ramanowskiego w funkcji opóźnienia względem impulsu wzbudzającego, potwierdziła, że taka zmiana następuje.

Nie udało się jednak zobaczyć zaników wykładniczych, jak na rysunku 4.7.1C, gdyż bez impulsu próbkującego rozdzielczość czasowa metody drastycznie spada i zaczyna być porównywalna z czasem trwania impulsu ramanowskiego. Najszybszy składnik τ_1 o największej amplitudzie zmian, jest ok. 15-razy krótszy niż czas trwania impulsu ramanowskiego. To sugeruje, że tylko niewielki fragment impulsu ramanowskiego ulega modyfikacji. Innymi słowy, ewolucja cząsteczki β -karotenu jest mapowana na przechodzący przez ośrodek impuls poprzez zmianę jego częstotliwości chwilowej. Im węższy impuls, tym większa czułość na zmiany. Po przejściu przez ośrodek struktura impulsu może być odczytana różnymi metodami charakteryzacji czasowej impulsów (np. tą zaproponowaną w podrozdziale 4.2.2). Taki sposób pomiaru może stanowić alternatywną metodę pomiaru bardzo szybkich zmian współczynnika załamania różnego rodzaju materiałów [264].

5 Podsumowanie

Głównym celem pracy było skonstruowanie układu do femtosekundowej spektroskopii wymuszonego rozpraszania Ramana (FSRS) oraz zademonstrowanie jego działania na przykładzie kilku wybranych układów chemicznych i biochemicznych.

FSRS w wersji stacjonarnej polega na pomiarze widm Ramana cząsteczek w procesie wymuszonego rozpraszania Ramana z wykorzystaniem trwającego kilka pikosekund wąskopasmowego impulsu ramanowskiego oraz szerokopasmowego impulsu próbkującego. W wyniku przejścia pary impulsów przez jednorodną próbkę wybrane składowe spektralne impulsu próbkującego ulegają wzmocnieniu. Dzieje się to tylko wówczas, gdy różnica pomiędzy częstotliwością impulsu ramanowskiego a daną częstotliwością impulsu próbkującego odpowiada rezonansowi oscylacyjnemu ośrodka. Spójny proces wymuszonego rozpraszania Ramana nosi wiele cech wspólnych ze spontanicznym rozpraszaniem Ramana – w obu przypadkach powstający sygnał jest proporcjonalny do części urojonej podatności elektrycznej trzeciego rzędu $\chi^{(3)}$. Dzięki temu widma FSR przypominają widma Ramana uzyskane metodami klasycznymi. Kilka aspektów różni je jednak między sobą. Przykładowo: w FSRS szerokość linii spektralnych zależy od względnego opóźnienia pomiędzy impulsami; po stronie antystokesowskiej widma FSR powstają silne ujemne linie o porównywalnej amplitudzie co po stronie stokesowskiej (w warunkach odstrojenia rezonansu), co nie ma związku z obsadzeniem wyżej leżących stanów oscylacyjnych, jak w spontanicznym antystokesowskim rozpraszaniu Ramana. Wymuszony proces rozpraszania Ramana jest ponadto czuły na strukturę impulsu ramanowskiego, a przypadku drgań o długim czasie dekoherencji oscylacyjnej i skomplikowanej strukturze pola tego impulsu silnie wpływa na obserwowany profil linii.

Choć spektrometry ramanowskie (wykorzystujące spontaniczny proces rozpraszania Ramana) są szeroko rozpowszechnione i wydawać by się mogło, że stacjonarna technika FSRS nie wnosi wiele nowego, to trzeba pamiętać o jej dwóch zaletach. Po pierwsze światło rozproszone w FSRS zawarte jest skolimowanej wiązce impulsów próbkujących, dzięki temu ta technika bardzo dobrze nadaje się do badania np. próbek fluoryzujących. Do drugie czas zbierania sygnału Ramana może być o wiele rzędów wielkości krótszy niż w spontanicznym rozpraszaniu przy zachowaniu tego samego stosunku sygnału do szumu

[56]. Na rysunku 3.2.8 pokazano sekwencję widm rejestrowanych przez kamerę CCD, z których wynika, że pojedyncze widmo FSR z dobrze identyfikowalnymi liniami powstaje jako efekt oddziaływania pojedynczego impulsu laserowego, a ten trwa zaledwie kilka pikosekund. Wysoka moc szczytowa impulsu ramanowskiego pozwala też stosować znacznie słabsze moce średnie wiązek (w tej pracy było to typowo ~ 1 mW).

Krótki czas oddziaływania z cząsteczką ma fundamentalne znaczenie w czasowo-rozdzielczej wersji FRS. Dodatkowy femtosekundowy impuls światła był wykorzystany to zainicjowania reakcji poprzez wzbudzenie elektronowe a opisana wyżej para impulsów (opóźniona w kontrolowany sposób względem pierwszego) śledziła stan pośredni cząsteczki. Ten schemat impulsów w unikalny sposób pozwala precyzyjnie kontrolować moment inicjacji koherencji oscylacyjnej, wyznaczony przez pojawienie się impulsu próbkującego w ośrodku (lub odpowiedniej składowej spektralnej tego impulsu w przypadku światła z czirpem). Dzięki temu udaje się rozdzielić instrumentalną zdolność czasową i spektralną metody pomiędzy impuls wzbudzający i próbkujący (zdolność czasowa) a impuls ramanowski (zdolność spektralna).

Cechą wielu układów do spektroskopii femtosekundowej jest ograniczony zakres strojenia układu, wskutek czego to układ często dyktuje, jakie cząsteczki mogą być na nim badane. Celem, który przyświecał tej pracy, było wykonanie uniwersalnego układu zdolnego do badania przejściowych stanów oscylacyjnych w niemal dowolnej cząsteczce z femtosekundową rozdzielczością czasową. Zamieniając to na techniczne wymagania dla układu, oznacza to: szerokie strojenie impulsów od bliskiego ultrafioletu do bliskiej podczerwieni, wysoką rozdzielczość czasową i spektralną układu, odpowiednio wysoką energię impulsów, niski szum oraz dostępność składowych spektralnych impulsu próbkującego w obszarach, w których stosowany jest impuls ramanowski. Można stwierdzić, że udało się ten cel osiągnąć.

Podstawowe strojenie układu generującego impulsy wzbudzające w schemacie NOPA to 410-1030 nm, a układu generującego impulsy ramanowskie: 610-985 nm. Wysoka energia uzyskanych impulsów ($> 1 \mu\text{J}$) pozwala pokryć pozostały zakres strojenia układu dzięki prostemu procesowi generacji II harmonicznej. Choć parametry impulsów II harmonicznej nie były szczegółowo badane dla całego możliwego zakresu strojenia, to wyznaczono je i zademonstrowano ich przydatność w dwóch przypadkach. Do badania stanu S1 porficenu wykorzystano impuls ramanowski o długości fali ok. 410 nm ($1.2 \mu\text{J}$, 10 cm^{-1}), a w badaniach formy jasnej białka Padron użyto impulsu wzbudzającego o długości fali 395 nm ($1.5 \mu\text{J}$, ~ 40 fs).

Typowa rozdzielczość czasowa układu odzyskiwana z dopasowania modelu kinetycznego (równanie 4.1.5) do danych doświadczalnych wynosiła od 50 do 70 fs. Najniższa zmierzona rozdzielczość czasowa (wyznaczona metodą OKE) wyniosła poniżej 40 fs w sytuacji braku niedopasowania prędkości grupowej (GVM=0). Gorsza rozdzielczość czasowa, w porównaniu z czasem trwania impulsów wzbudzających (wynoszącym typowo 20-30 fs), pochodzi przede wszystkim z niedopasowania prędkości grupowych, zachodzącym w kuwecie o długości 1 mm pomiędzy impulsem wzbudzającym a odpowiednimi składowymi spektralnymi impulsu próbkującego. Równocześnie zaobserwowano rozmycie czasowe

komponentów spektralnych białego światła w ognisku (25-30 fs), które może być związane z aberracjami toru optycznego prowadzącego wiązkę.

Szerokość rejestrowanych linii ramanowskich była zdominowana częściej przez naturalne procesy, związane ze skończonym czasem dekoherencji danego drgania i/lub życia stanu wzbudzonego, aniżeli przez instrumentalną rozdzielczością spektralną. Najmniejszą szerokość linii, wynoszącą ok. 5 cm^{-1} , zmierzono dla modu 801 cm^{-1} w cykloheksanie z wykorzystaniem impulsu ramanowskiego 515 nm (por. rys. 4.2.3F).

Wartość szumu tła mierzona z zablokowanym impulsem ramanowskim wyniosła 11 μOD po 1 minucie uśredniania pojedynczych widm FSR, a najmniej 4.4 μOD po 400 sekundach uśredniania i była jedynie ok. 1.5-rza większa od granicy wyznaczonej przez szum śrutowy. W rzeczywistych pomiarach czasowo-rozdzielczych uśrednienie widm rzadko trwało dłużej niż 1 minutę z typowym szumem tła wynoszącym 10-15 μOD , a tam gdzie udało się dodatkowo uśrednić dane (np. widma dla różnych opóźnień) osiągnięto wartość 3.4 μOD .

Pasmo impulsu próbkującego generowanego we fluorku wapnia rozciągało się od 340 nm do 1030 nm (długości fali impulsów emitowanych przez laser pompujący), a w zakresie powyżej 1030 nm nie było badane. Przesunięcie centralnej długości fali emitowanej przez laser pompujący o 230 nm w stosunku do powszechnie stosowanego lasera Ti:szafir (800 nm) pośrednio przyczyniło także do efektywnego wzmacniania impulsów z wykorzystaniem III harmonicznej w procesie NOPA, dzięki czemu uzyskano szerokie strojenie impulsów wzbudzających. Jest to jednocześnie pierwszy znany autorowi pracy układ do femtosekundowej spektroskopii ramanowskiej oparty na laserze iterbowym i jeden z nielicznych układów do spektroskopii femtosekundowej, w której wykorzystywany jest ten typ lasera.

W układzie zastosowano szereg technik przetwarzania impulsów, wśród których główną rolę odgrywały procesy nieliniowej konwersji światła opisane przez $\chi^{(2)}$ (wzmocnienia parametryczne) i $\chi^{(3)}$ (nieliniowość Kerra w procesie generacji białego światła). Można powiedzieć, że cała praca opiera się na nieliniowym oddziaływaniu światła z materią, gdyż z jednej strony celem było pozyskanie jak najwięcej informacji zakodowanych w $\chi^{(3)}$, mówiących o procesach zachodzących w cząsteczkach (spektroskopia Ramana), z drugiej strony praktyczne wykorzystanie procesów nieliniowych (efektywne przetwarzanie częstości). Spośród wielu technik przetwarzania impulsów zastosowano znane i sprawdzone metody, takie jak generacja białego światła, czy niewspółliniowe wzmacniacze parametryczne. Opracowano też nowe, związane m.in. ze sposobem zawężania widma impulsom poprzez wzmacnianie impulsów z dużym czirpem. Użyteczność tej metody potwierdzono, generując wysokiej jakości strojone impulsy ramanowskie z rekordową całkowitą sprawnością układu wynoszącą 4.5%.

Ponad dwukrotnie obniżono wymagania na energię impulsu pompującego w stosunku najefektywniejszych układów opisanych do tej pory w literaturze. Dzięki temu laser pompujący wykorzystuje tylko 10% swojej mocy. Zmiana częstości powtarzania impulsów z 1 kHz na 10 kHz jest możliwa pod warunkiem wymiany detektora impulsów próbkujących na szybszy. Warto jednak podkreślić, że już obecnie zarejestrowanie serii czasowo-

rozdzielczych widm Ramana przy częstotliwości powtarzania 1 kHz zajmuje przeciętne od 20 minut do godziny.

W rozdziale 4 podniesiono kilka niedyskutowanych w literaturze naukowej kwestii powiązanych z techniką FSRS, takich jak wewnętrzna kalibracja widm, czy dokładne badanie profilu linii Ramana w funkcji opóźnienia pomiędzy impulsem próbkującym a ramanowskim. W tym drugim przypadku zauważono, że dla drgań o długim czasie dekoherencji centralna pozycja linii zmienia się wraz z opóźnieniem, co jest pochodną struktury syntetycznie wytworzonego impulsu ramanowskiego. Taki sposób pomiaru może oznaczać nową, nieeksploatowaną wcześniej metodę charakteryzacji skomplikowanych impulsów pikosekundowych opartą na rezonansowym procesie trzeciego rzędu. Jest to zagadnienie, które z pewnością powinno być dalej badane i rozwijane.

Stany przejściowe badano w trzech układach chemicznych i dwóch biochemicznych. Pomiar w β -karotenie – cząsteczce bardzo dobrze przebadanej, także z wykorzystaniem spektroskopii FSR – posłużyły głównie do sprawdzenia czy ultraszybkie procesy mierzone na zbudowanej aparaturze zgadzają się z danymi literaturowymi. Odzyskiwane czasy ewolucji modu 1794 cm^{-1} w stanie S_1 były zgodne z pracami, w których wykorzystywano impuls ramanowski o długości fali 800 nm. Jednakże uwagę zwraca duża czułość uzyskiwanych wyników na warunki eksperymentalne. Przykładowo czas narastania amplitudy linii 1794 cm^{-1} potrafi być 3-krotnie krótszy, gdy widma mierzone są z wykorzystaniem impulsu ramanowskiego 560 nm [187]. Duże obserwowane przesunięcie centralnej pozycji linii 1794 cm^{-1} może być efektem płynnego przejścia linii z ujemnej na dodatnią, aniżeli rzeczywistą zmianą częstotliwości tego modu. Brak ujemnego sygnału w niektórych konfiguracjach doświadczalnych jest spowodowany prawdopodobnie niedostateczną rozdzielczością czasową i spektralną układu [188][207]. To wszystko wskazuje, że jesteśmy dopiero na początku drogi badania tego skomplikowanego układu chemicznego spektroskopią FSR. Dynamika stanów wzbudzonych w karotenoidach wciąż budzi wiele kontrowersji – wygląda na to, że pozostanie ona jeszcze długo żywym tematem badań.

Dla perylenu wyznaczono kompletne rezonansowe widma Ramana stanu S_1 . Do tego celu wykorzystano kilka długości fal impulsu ramanowskiego, które były zlokalizowane wokół dobrze określonego pasma absorpcji przejściowej z maksimum na długości fali 700 nm. Dzięki temu odnaleziono niemal wszystkie całkowicie symetryczne mody perylenu w stanie wzbudzonym oraz sporą liczbę przejść kombinacyjnych i nadtonów do 3200 cm^{-1} . Pomimo dużej popularności cząsteczki perylenu literatura opisująca wykorzystanie spektroskopii Ramana w badaniach tego układu jest skąpa. Powody takiego stanu rzeczy mogą być dwa: wysoka wydajność kwantowa fluorescencji utrudniająca przeprowadzenie analogicznego eksperymentu opartego o spontaniczny proces Ramana oraz długość fali emitowanej przez współcześnie stosowany laser femtosekundowy Ti:szafir. Analogiczny układ doświadczalny, co opisany w tej pracy do spektroskopii FSR (lub innej spójnej spektroskopii) lecz bazujący na laserze Ti:szafir, miałby duże trudności z pomiarem widm Ramana w obszarze 700–800 nm, w którym zlokalizowany jest rezonans S_1 - S_n perylenu z uwagi na silne modulacje w białym świetle powstałe w procesie nieliniowym. W czasowo-rozdzielczych widmach FSR perylenu zauważono ponadto modulacje pozycji cen-

tralnej oraz amplitudy linii spektralnych z częstością innych modów, będące najprawdopodobniej przejawem sprzężenia anharmonicznego pomiędzy modami podczas ewolucji paczki falowej wzbudzonej krótkim impulsem światła.

Porfycen spośród wszystkich badanych w tej pracy cząsteczek dał najślabszy przejściowy sygnał Ramana, pomimo wykonania pomiarów w trzech obszarach widmowych. Choć sygnał Ramana pochodzący od stanu S_1 był obecny we wszystkich mierzonych widmach przejściowych, tylko w niektórych przypadkach dawał pewne informacje na temat drgań w stanie wzbudzonym. Nieoczekiwanie okazało się, że pomiary modulacji w absorpcji przejściowej (bez wykorzystania impulsu ramanowskiego) pozwoliły z wysoką dokładnością wyznaczyć częstości modów stanu S_1 do ok. 700 cm^{-1} . W zastosowanej technice impulsowej zademonstrowano jednocześnie przydatność szerokopasmowego impulsu białego światła do próbkowania stanu przejściowego, dzięki czemu uzyskano wysokiej jakości dane obrazujące zależność amplitudy danego modu w widmie Fouriera od długości fali (rys. 4.5.6F).

Ostatnie dwie badane cząsteczki to białka fluorescencyjne: EGFP oraz Padron. Pomimo ogromnej liczby atomów i możliwych drgań, widma Ramana są zdominowane liniami należącymi do chromoforu HBDI, znajdującego się we wnętrzu białka. W przypadku EGFP wyznaczono charakterystyczne mody dla wzbudzonej długożyjącej anionowej formy chromoforu i nie stwierdzono istotnej ewolucji w widmach przejściowych. O wiele bogatsze informacje związane z ewolucją struktury oscylacyjnej uzyskano w fotoprzełączalnym białku Padron. Niezależnie potwierdzono, że głównym procesem po wzbudzeniu białka krótkim impulsem światła jest powrót do stanu podstawowego w czasie 4 ps w przypadku formy ciemnej oraz przejście do fluoryzującej anionowej formy cis chromoforu w czasie 24 ps w przypadku formy jasnej. Odkryto nieznan wcześniej proces o czasie trwania ok. 200 fs w obu formach białka, charakteryzujący się m. in. pojawieniem modów o niskiej częstości nieobserwowanych w stanie podstawowym. Jedną z interpretacji może być chwilowe oswobodzenie chromoforu z sieci wiązań wodorowych, pozwalające na aktywność modów związanych z drganiami całej struktury chromoforu.

Na tle dotychczasowym badań wykorzystujących czasowo-rozdzielczą spektroskopię Ramana w badaniach cząsteczek biologicznych [74][256], uzyskane widma wyróżniają się wysoką rozdzielczością spektralną (naliczono 47 linii w widmie przejściowym formy ciemnej) oraz wysokim stosunkiem sygnału do szumu. Białka fluorescencyjne, a dokładniej chromofor się w nich znajdujący, mogą stanowić idealny obiekt badań parametrycznych z uwagi na dyskretną naturę oddziaływań poprzez wiązania wodorowe możliwe do przewidzenia na podstawie badań rentgenowskich. Jest to sytuacja pośrednia pomiędzy cząsteczką całkowicie izolowaną, a cząsteczką znajdującą się w rozpuszczalniku. Dzięki inżynierii genetycznej pojedyncze residua znajdujące się bliskim sąsiedztwie chromoforu mogą być zastępowane, a ich wpływ na dynamikę reakcji fotochemicznych badany takimi technikami jak FSRs.

Dobrze przeprowadzone pomiary spektroskopowe to przede wszystkim gruntowne opanowanie narzędzi, w tym wypadku źródeł promieniowania laserowego. Dlatego najczęściej pracy włożono w budowę układu doświadczalnego oraz jego staranną charakteryzację. Budowa układu od podstaw ma tę zaletę, że pozwala zachować ciągły wpływ na jego

parametry i je dalej udoskonalać. Choć układ składa się już z ponad 215 elementów optycznych (soczewek, pryzmatów, zwierciadeł, siatek dyfrakcyjnych, filtrów, itp.) to kilka modyfikacji, niewymagających dużego nakładu pracy, uczyniłoby by go jeszcze sprawniejszym. Są to m.in.:

- alternatywny sposób generacji impulsów białego światła, wykorzystujący drugą harmoniczną impulsu pompującego (515 nm) w celu osiągnięcia gładkich, niezmodulowanych widm impulsu próbkującego powyżej 900 nm,
- optymalizacja toru prowadzącego impuls białego światła w celu zwiększenia całkowitej rozdzielczości czasowej układu,
- skrócenie grubości kuwety pomiarowej do 0.2-0.5 mm w celu zwiększenie rozdzielczości czasowej w obecności dużego niedopasowania prędkości grupowych (wzbudzenie w ultrafiolecie – próbkowanie w podczerwieni); jednoczesne pomniejszenie rozmiarów wiązek w punkcie przecięcia w celu zwiększenia sygnału Ramana.

Na zakończenie warto zaznaczyć, że **wszystkie cząsteczki**, które po uruchomieniu układu zostały na nim zmierzone i opisane w niniejszej pracy, wykazały w mniejszym lub większym stopniu przejściowy sygnał Ramana, co ostatecznie potwierdza osiągnięcie drugiego celu pracy, jakim było stworzenie aparatury uniwersalnej. Celem pracy nie było natomiast tworzenie kompletnego modelu reakcji chemicznej dla mierzonych cząsteczek, co nierzadko wymaga wsparcia ze strony obliczeń kwantowo-chemicznych i/lub dodatkowych pomiarów z udziałem izotopów. Sama metoda spektroskopowa wymaga także pewnej dozy ostrożności podczas interpretacji sygnału przejściowego. Niebezpieczeństwem, dotyczącym prawie każdą nieliniową spektroskopię, w tym FSRS, jest nakładanie się sygnałów pochodzących od wielu różnych ścieżek ewolucji układu. Sygnały te mogą powodować jednoczesne powstawanie dodatnich, ujemnych lub dyspersyjnych linii na tej samej częstotliwości w zmiennych, trudnych do przewidzenia proporcjach. Elementem, który może pomóc we właściwej interpretacji sygnału, są badania parametryczne polegające na systematycznej zmianie długości fali impulsu wzbudzającego (poprzez nadmiar energii wzbudzenia) oraz ramanowskiego (poprzez zmianę warunku wzmocnienia rezonansowego) i obserwacji, jak te zmiany wpływają na czasowo-rozdzielcze widma Ramana. Takie badania w FSRS do tej pory nie były wykonywane. Stworzona w ramach tej pracy aparatura, która umożliwiła przeprowadzenie tego typu eksperymentów, oraz dotychczas zaprezentowane wyniki pozwalają optymistycznie patrzeć na femtosekundową spektroskopię wymuszonego rozpraszania Ramana jako użyteczne narzędzie w czasowo-rozdzielczych badaniach strukturalnych w ultrakrótkiej skali czasowej.

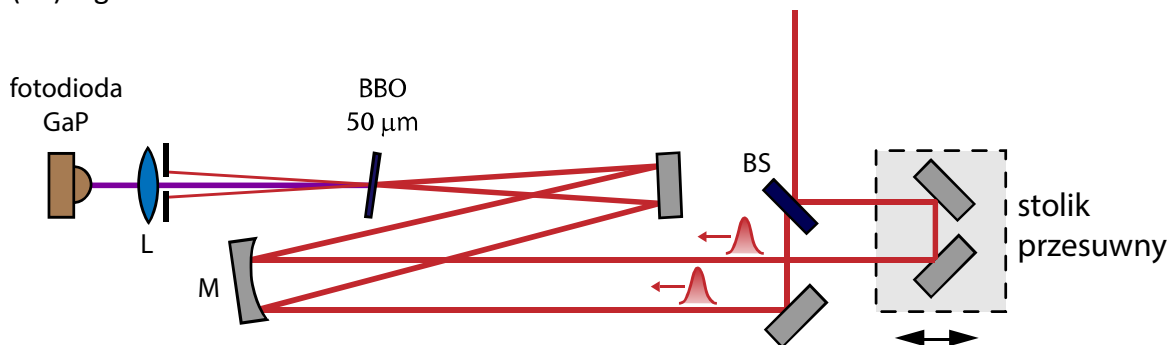
Dodatek A: Układ do pomiaru czasu trwania impulsów femtosekundowych

Do pomiaru czasu trwania impulsów femtosekundowych z niewspółliniowego optycznego wzmacniacza parametrycznego (rozdział 3.4) wykorzystano skanujący układ do autokorelacji natężeniowej, którego schemat przedstawiono na rysunku A1. Badana wiązka impulsów o polaryzacji P dzielona jest na szerokopasmowej płytce światłdzielącej (BS) o podziale ok. 50:50 i niskiej dyspersji (Layertec 107801). Odbita wiązka przechodzi przez układ dwóch zwierciadeł ustawionych pod kątem 90 stopni zamontowanych na programowalnym stoliku przesuwającym (Aerotech Nanopositioner ANT95-L). Następnie obie wiązki padają równolegle na zwierciadło wklęsłe o ogniskowej 500 mm (M) ustawione pod niewielkim kątem względem kierunku padania wiązek. W ognisku znajduje się kryształ BBO o grubości 50 μm i kącie wycięcia $\theta=44^\circ$ na 1-milimetrowym podkładzie kwarcowym. Po spełnieniu warunku dopasowania fazowego i nakrywania przestrzennego wiązek powstaje trzecia wiązka (będąca sumą dwóch kopii impulsów), której natężenie mierzone przez wolny detektor wynosi:

$$A^{(2)}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t)I(t - \tau)dt$$

W powyższym wzorze $I(t)$ oznacza profil czasowy mierzonego impulsu, a τ wielkość opóźnienia pomiędzy kopiami impulsów. Wiązka sygnałowa $A^{(2)}(\tau)$ ogniskowana jest za pomocą soczewki L ($f=100$ mm) na półprzewodnikowy detektor GaP (Thorlabs DET25K). Napięcie mierzone na detektorze rejestruje oscyloskop cyfrowy. Dane są następnie wysyłane do komputera PC (*via* Ethernet) i razem z informacją o pozycji (wysyłaną przez dedykowany sterownik stolika) tworzą obraz autokorelacji. Jeden pomiar autokorelacji (100 pkt.) zajmuje 1-2 sekundy.

Minimalny czas trwania impulsu fourierowsko ograniczonego, jaki może być zmierzony z błędem poniżej 5%, szacowany jest na 12 fs na długości fali 800 nm. To ograniczenie wynika z dyspersji materiałowej wiązki, która przechodzi przez płytkę światłdzielącą (BS) o grubości 0.5 mm.



Rysunek A1: Schemat autokorelatora skanującego wykorzystanego do charakteryzacji czasowej strojonych impulsów femtosekundowych.

Dodatek B: Kalibracja spektrometru

Do kalibracji osi poziomej widma rejestrowanego na spektrometrze wykorzystano znane linie emisyjne rtęci i argonu (źródło kalibracyjne Ocean Optics HG-1 z wyprowadzeniem światłowodowym). Centralne pozycje linii atomowych wyznaczono z parametrów dopasowania funkcji Gaussa do profilu linii. Odzworowanie numeru piksela matrycy CDD na długość fali opisano wielomianem. Najlepszą jakość dopasowania uzyskano stosując wielomian 2-go lub 3-go rzędu. Wielomian 3-go rzędu daje niewielką poprawę jakości dopasowania, dlatego ostatecznie posłużono się wielomianem 2-go rzędu (tabela B.1). Różnice pomiędzy wartościami wzorcowymi a uzyskanymi z dopasowania wielomianu nie przekraczają 0.01 nm, a średni błąd kształtuje się na poziomie 0.003 nm dla siatki 150 rys/mm oraz 0.0015 nm dla siatki 300 rys/mm (w zakresie bliskiej podczerwieni). Nie oznacza to wcale tak wysokiej precyzji kalibracji spektrometru. Znacznie większy od podanego błędu jest błąd systematyczny związany z geometrią wprowadzenia źródła światła do spektrometru. Mimo że dołożono starań, aby go zminimalizować (prostopadłe ustawienie światłowodu względem szczeliny spektrometru oraz skanowanie pozycji w celu zmaksymalizowania sygnału), to wielokrotne powtarzanie tej procedury daje rozrzut o rząd wielkości większy niż błąd wynikający z dopasowania (odchylenie standardowe równe 0.046 nm dla siatki 300 rys/mm).

W tabeli B.1 pokazano również charakterystykę okna spektralnego. Dyspersja liniowa spektrografu Czerny-Turnera w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni jest w przybliżeniu stała [265]. Pasma dla różnych ustawień siatki zmienia się nie więcej niż o 0.5%, podczas gdy rozdzielczość spektralna urządzenia przy tej samej szerokości szczeliny zmienia się o 7 % (zgodnie z przewidywaniami opisanymi w literaturze [266]). W tabeli B.1 podano maksymalne i minimalne instrumentalne poszerzenie linii wyrażone w cm^{-1} , wynikające z danej konfiguracji spektrometru, oraz maksymalne zakresy drgań dla pasma stokesowskiego i antystokesowskiego, jakie mogą być obserwowane przy danym ustawieniu spektrometru.

Wzorce linii atomowych [267]	Różnice pomiędzy wartościami wzorcowymi a uzyskanymi z dopasowania wielomianu 2-go rzędu do wartości zmierzonych					
	Siatka 150 rys/mm			Siatka 300 rys/mm		
Rtęć (Hg)	365.0158			0.0076		
	404.6565			-0.0070		
	407.7837			-0.0086		
	435.8335			0.0052		0.0000
	546.0750		0.0019	0.0099		-0.0001
	576.9610		-0.0002	-0.0022		0.0012 0.0007
	579.0670		-0.0021	-0.0050		-0.0012 -0.0006
	696.5431	-0.0020	-0.0007			-0.0010
Argon (Ar)	706.7218	0.0011	0.0011			0.0016
	727.2936	0.0024	-0.0011		0.0008	-0.0006
	738.3980	0.0013	0.0011		0.0004	0.0001
	750.3869	-0.0002	-0.0049		-0.0019	
	763.5106	0.0038	0.0029		0.0012	
	772.4207	0.0003	-0.0017		-0.0033	
	794.8176	0.0018	0.0050		0.0030	
	800.6157	0.0087	0.0047		0.0018	
	811.5311	0.0044	-0.0013		0.0008	
	826.4522	0.0026	-0.0020		-0.0025	
	842.4648	0.0022	-0.0002		-0.0005	
	852.1442	0.0005	-0.0055		-0.0008	
	866.7944	0.0069	0.0030		0.0011	
	912.2967	0.0018				
922.4499	-0.0048					
Środek zakresu [nm]	791.36	701.46	501.36	806.80	657.08	507.35
Pasmo* [nm]	340.26	339.97	339.24	171.02	170.82	170.45
Średni błąd [nm]	0.0028	0.0023	0.0065	0.0015	0.0010	0.0004
Maksymalny błąd [nm]	0.0087	0.0055	0.0099	0.0033	0.0016	0.0007
FWHM średnia [nm]	0.53	0.54	0.57	0.26	0.26	0.27
FWHM [cm ⁻¹] min, max	6.3 - 11	7.2 - 18	17 - 43	3.8 - 5.3	7.5 - 4.6	7.7 - 13
Zakres pasma Ramana** [cm ⁻¹]	-3461 ...2235	-5685 ...3163	-13195 ...5680	-1469 ...1188	-2274 ...1751	-3979 ...2835

Tabela B.1. Jakość dopasowania wielomianu oraz cechy charakterystyczne okna spektralnego dla różnych zakresów i siatek dyfrakcyjnych. Wartości podane w nm, chyba że zaznaczono inaczej. Szerokość szczeliny spektrometru 60 μm. * – fizyczna szerokość detektora 25.6 mm, ** - przy założeniu ustawienia pompy Ramana w pozycji środkowej zakresu wyrażonego w nm.

Dodatek C: Wyznaczenie własnych standardów dla wybranych rozpuszczalników

W tabelach C1 i C2 podano wartości przesunięć Ramana dla dwóch rozpuszczalników, które wyznaczono metodą kalibracji bazującej na antysymetryczności pasm stokesowskiego i antystokesowskiego. Metoda została opisana w podrozdziale 4.1.2. Wartości posłużyły do kalibracji widm Ramana roztworów, w których był wykorzystany dany rozpuszczalnik. Tylko wyraźne i silne linie były brane pod uwagę przy dopasowaniu. Podane w tabelach niepewności nie uwzględniają błędów systematycznych metody. Polaryzacje impulsu ramanowskiego i próbkującego podczas pomiaru były równoległe.

n-heksan					
R = 650 nm		R = 794 nm		Wartości średnie	Wartości z innych prac [268]/[269]
Pasma S	Pasma AS	Pasma S	Pasma AS		
370.885	370.483	371.35	371.192	370.98 ± 0.18	- /371
402.073	402.657	402.682	402.858	402.57 ± 0.36	- /401
453.778	454.816	454.151	454.341	454.27 ± 0.46	- /455
821.788	821.326	823.999	824.275	822.85 ± 0.77	823/824
867.877	868.667	869.965	869.555	869.02 ± 0.33	868/870
895.361	895.98	896.226	895.775	895.84 ± 1.01	898/892
1008.29	1008.61	1009.83	1008.27	1008.75 ± 0.95	1006/1005
1039.69	1041.49	1041.05	1040.73	1040.74 ± 1.18	1039/1040
1140.22	1140.45	1142.05	1141.45	1141.04 ± 0.39	1140/1139
-	-	1166.34	1166.16	1166.25 ± 0.06	1164/ -
1303.6	1303.87	1305.41	1304.36	1304.31 ± 0.19	1303/1304
1454.77	1452.56	1456.09	1455.75	1454.79 ± 1.56	1456/1460

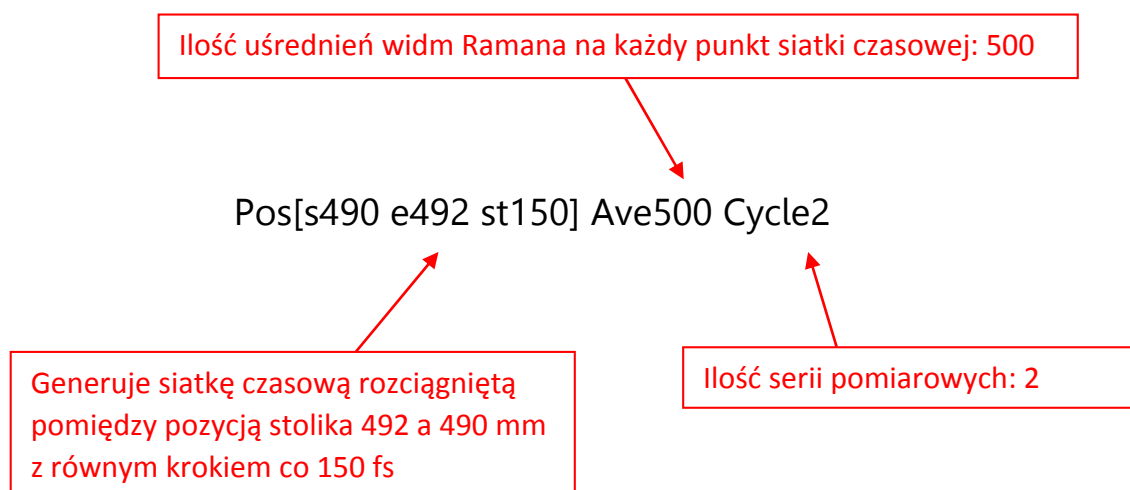
Tabela C1. Wartości przesunięć Ramana dla n-heksanu z wykorzystaniem dwóch różnych długości fali impulsu ramanowskiego (R), S – pasmo stokesowskie, AS – antystokesowskie. Wszystkie wartości w cm^{-1} .

dichlorometan (R = 650 nm)		
pasmo S	pasmo AS	Wartości średnie
285.421	285.336	285.375 ± 0.003
703.401	703.521	703.461 ± 0.007
739.71	740.90	740.31 ± 0.71
1156.83	1156.46	1156.645 ± 0.068
1423.14	1423.13	1423.135 ± 0.0001

Tabela C2. Wartości przesunięć Ramana dla dichlorometanu. R = długość centralna impulsu ramanowskiego, S – pasmo stokesowskie, AS – antystokesowskie. Wszystkie wartości w cm^{-1} .

Dodatek D: Opis języka skryptowego do programowania sekwencji pomiarowych

Istotną częścią pracy była aplikacja sterująca eksperymentem napisana w środowisku LabView (rys. D1). Program wydaje komendy oraz kontroluje bieżące parametry spektrografu, kamery CCD, stolika przesuwnego oraz elektronicznej migawki, blokującej tor wiązki impulsów wzbudzających (oznaczenie „Sh” na schemacie 3.2.1). Mnogość parametrów eksperymentalnych oraz stosunkowo długi czas pomiaru pojedynczej serii pomiarowej, stworzyło potrzebę napisania języka skryptowego, który pozwoliłby na zaprogramowanie dowolnej ilości sekwencji pomiarowych. Każda sekwencja różniłaby się np. zakresem czasowym, spektralnym, czasem uśredniania, itp. Takie podejście pozwoliło na wydajniejsze przeprowadzenie eksperymentu (także w nocy) bez ingerencji użytkownika. Poniżej opisano znaczenie podstawowych komend stworzonego języka skryptowego. Podstawowa komenda pomiarowa wygląda następująco:



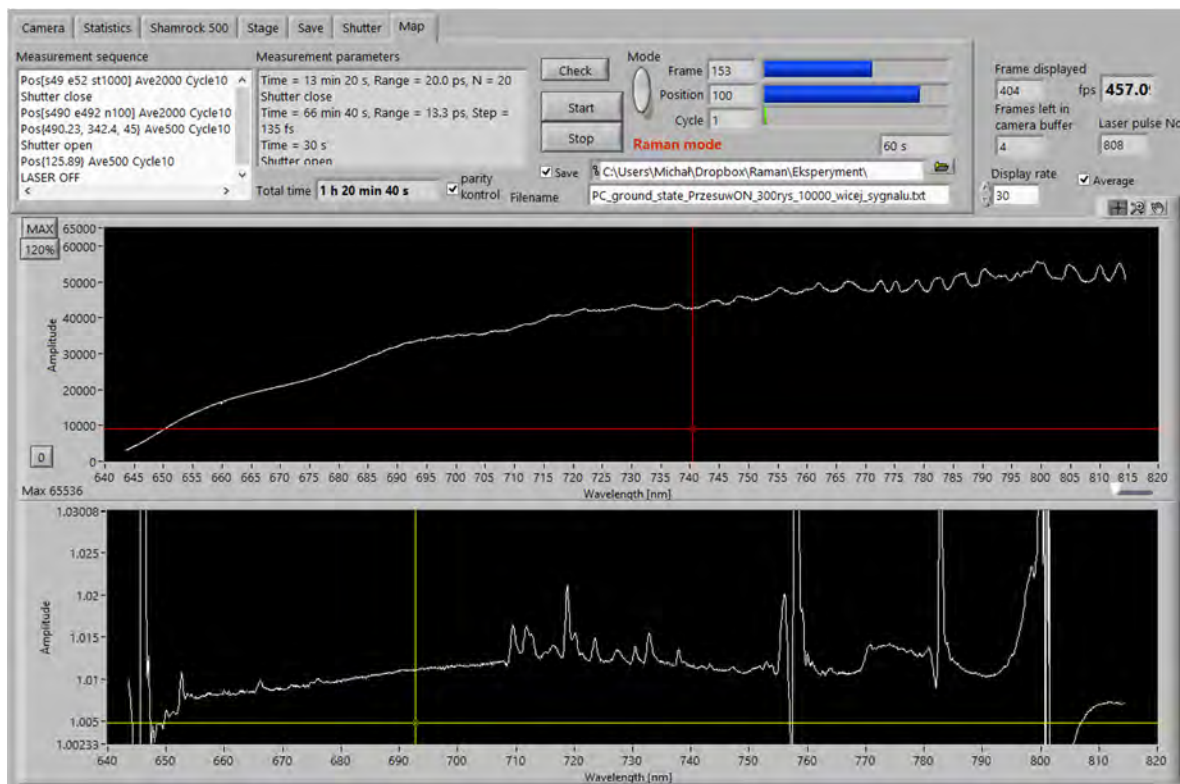
Pozostałe przykłady komend:

Pos[s490 e492 n10 R]	Inny sposób generacji siatki czasowej, polegający na podzieleniu odległości 490-492 na 10 równych odcinków. Opcjonalny parametr „R” permutuje punkty siatki czasowej w sposób losowy
Pos{490, 495, 500}	Tworzy siatkę czasową z dyskretnych wartości pozycji stolika wymienionych w nawiasie {}
Shutter open	Otwiera tor wiązki impulsów wzbudzających
Shutter close	Zamyka tor wiązki impulsów wzbudzających
Spectrometer Wav721	Przesuwa centralną pozycję okna spektrometru na długość fali równą 721 nm

LASER OFF

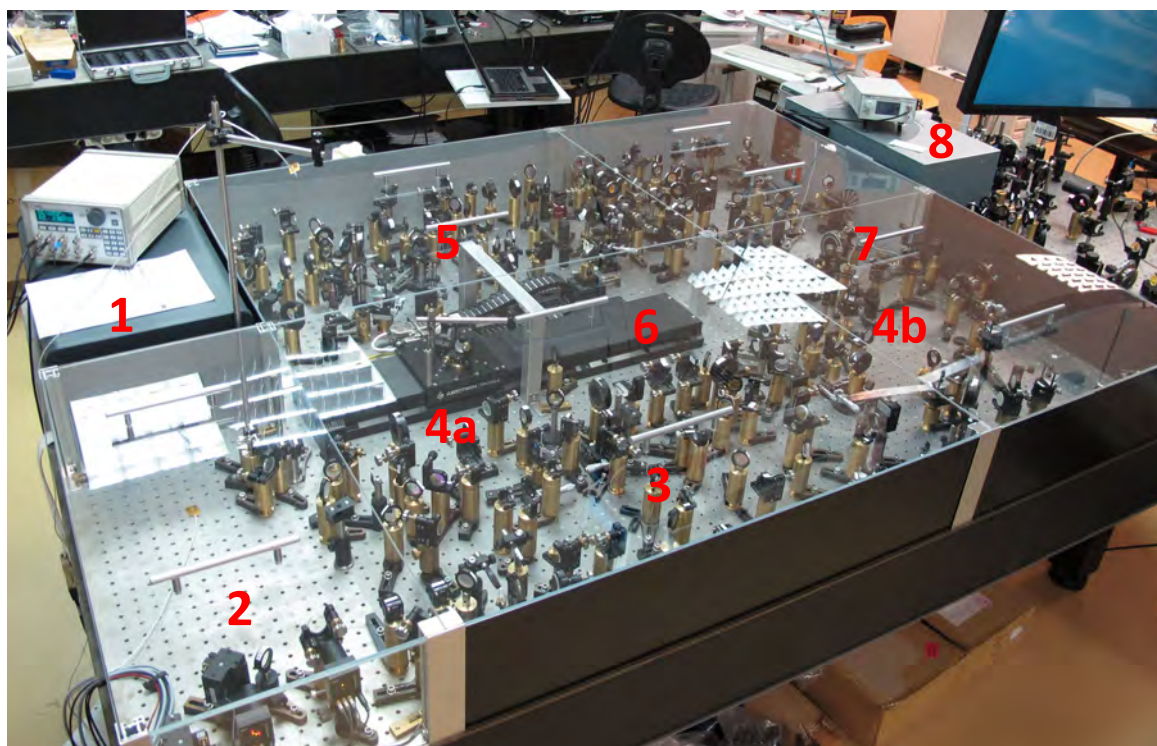
uruchamia sekwencję komend wyłączających moduły lasera zgodnie z zaleceniami producenta (wykonanie procedury zajmuje około 2 minut)

Istnieje możliwość łatwej rozbudowy składni języka o dodatkowe funkcje kontrolujące pozostałe parametry eksperymentu. Program jest przechowywany na komputerze w Centrum Laserowym IChF PAN.



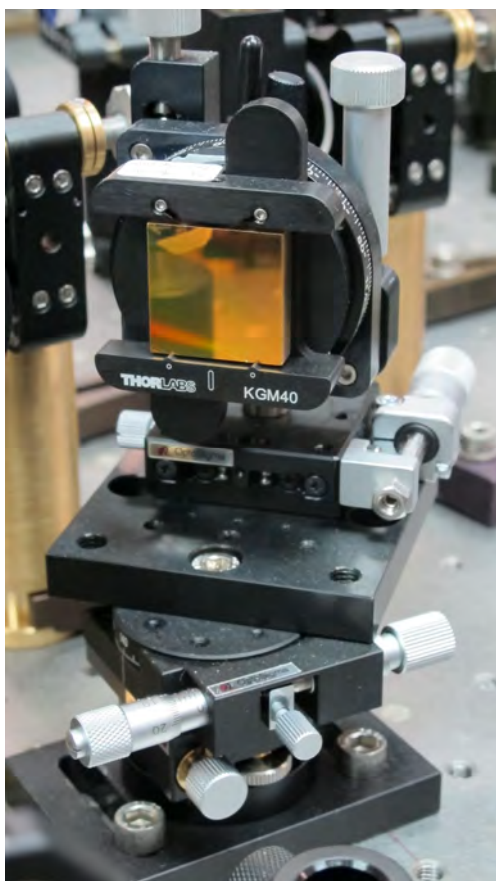
Rysunek D1 Aplikacja sterująca pomiarem. W polu „Measurement sequence” podaje się sekwencję komend stworzonego języka skryptowego.

Dodatek E: Wybrane zdjęcia układu doświadczalnego



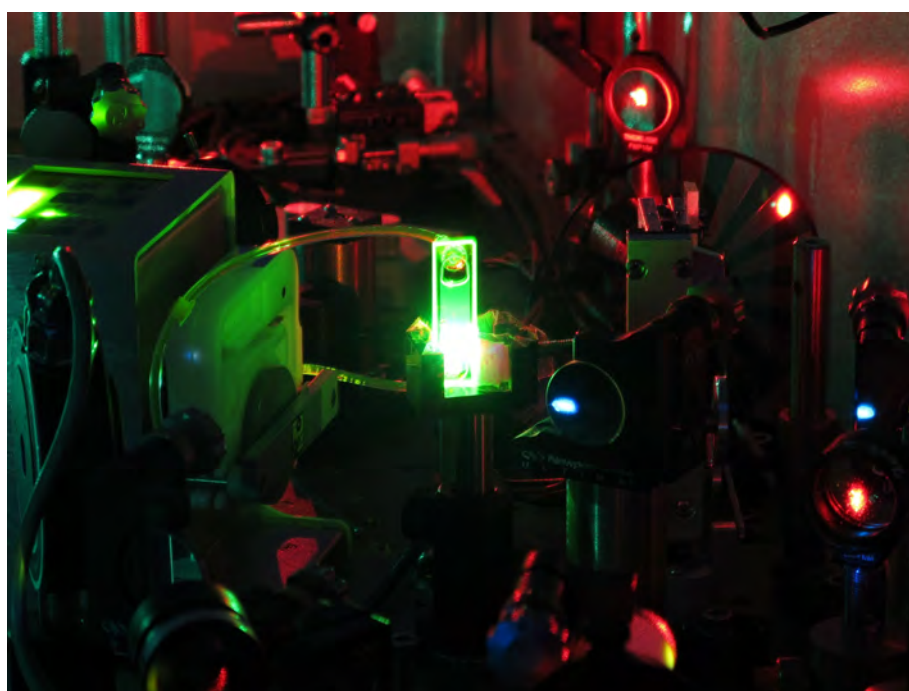
(Na górze) Zdjęcie układu doświadczalnego z zaznaczoną pozycją głównych podukładów:

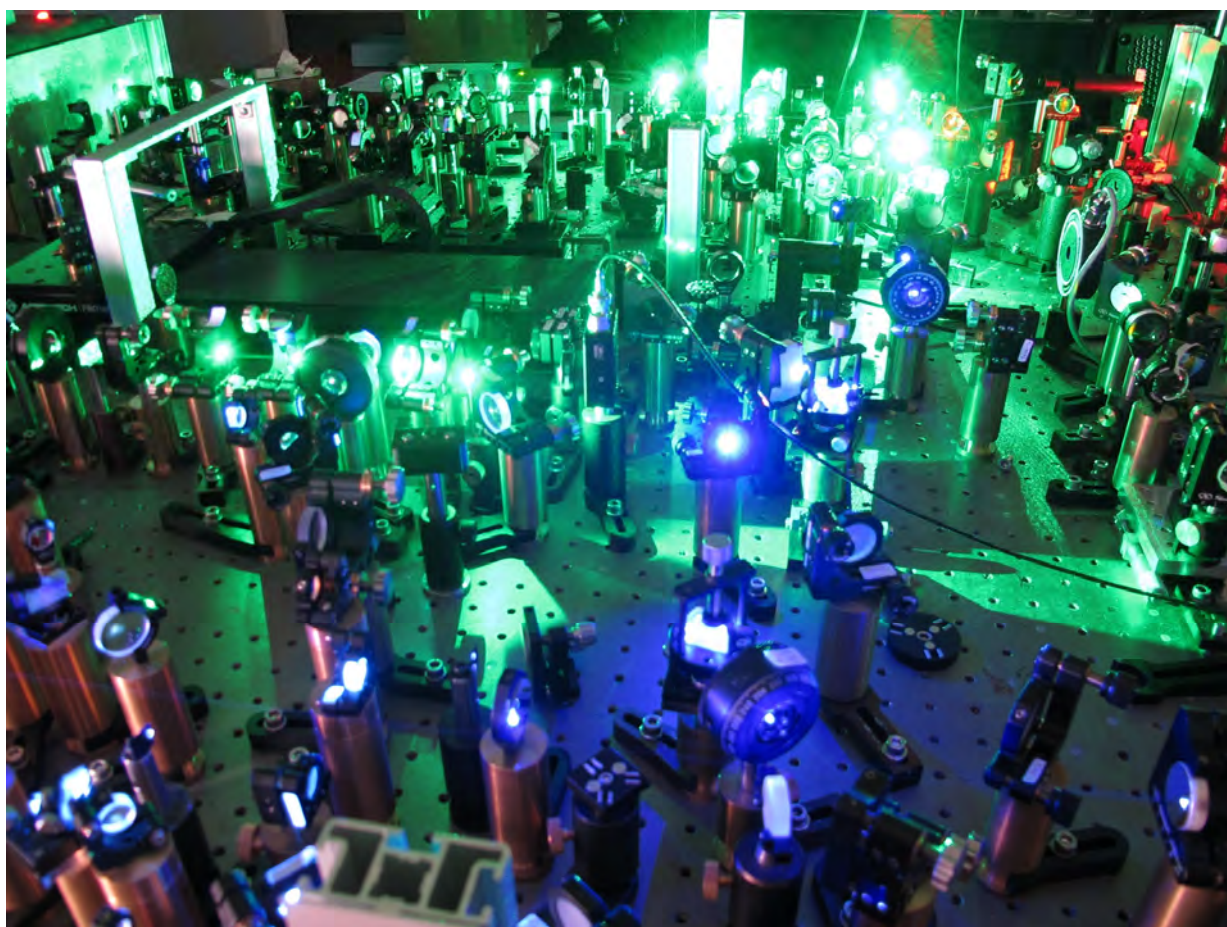
1. Głowica lasera pompującego
2. Układ stabilizacji kierunku wiązki
3. Źródło przestrajalnych ultrakrótkich impulsów wzbudzających
4. Szerokopasmowe źródło impulsów próbkujących z wydzielonym torem wyrównawczym (4a) oraz miejscem generacji białego światła (4b)
5. Źródło strojonych wąskopasmowych impulsów ramanowskich
6. Główna linia opóźniająca (programowalny stół przesuwny)
7. Pozycja próbki (miejsce łączenia się wszystkich trzech wiązek)
8. Spektrograf z kamerą CCD



(Po lewej) Siatka dyfrakcyjna w układzie do generacji strojonych impulsów ramanowskich (zaznaczona na schemacie 3.5.2 jako GR3) służy do selekcji fragmentu białego światła w układzie rozciągającym impulsy. Siatka zamontowana jest na specjalnym uchwycie o 4 stopniach swobody pozwalającym na precyzyjne pokrycie osi obrotu z miejscem padania wiązki na siatkę.

(Po prawej) Białko zielonej fluorescencji Padron podczas pomiaru w stanie jasnym. W tym eksperymencie próbka była naświetlana czterema różnymi wiązkami: ciągłym światłem LED (490 nm), impulsem wzbudzającym (395 nm), ramanowskim (675 nm) oraz szerokopasmowym impulsem próbkującym.





Zdjęcie układu doświadczalnego podczas pomiarów

Bibliografia

- [1] A. H. Zewail, „Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond Using Ultrafast Lasers (Nobel Lecture)”, w *Femtochemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001, ss. 1–85.
- [2] Z. Miao, H. Chen, P. Liu, i Y. Liu, „Development of Submillisecond Time-Resolved Mass Spectrometry Using Desorption Electrospray Ionization”, *Anal. Chem.*, t. 83, nr 11, ss. 3994–3997, cze. 2011.
- [3] B. Fürtig, P. Wenter, L. Reymond, C. Richter, S. Pitsch, i H. Schwalbe, „Conformational Dynamics of Bistable RNAs Studied by Time-Resolved NMR Spectroscopy”, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 129, nr 51, ss. 16222–16229, grudz. 2007.
- [4] R. Schoenlein, L. Peteanu, R. Mathies, i C. Shank, „The first step in vision: femtosecond isomerization of rhodopsin”, *Science*, t. 254, nr 5030, ss. 412–415, 1991.
- [5] P. Kukura, D. W. McCamant, S. Yoon, D. B. Wandschneider, i R. A. Mathies, „Structural Observation of the Primary Isomerization in Vision with Femtosecond-Stimulated Raman”, *Science*, t. 310, nr 5750, ss. 1006–1009, 2005.
- [6] Zewail Ahmed H., „Femtochemistry. Past, present, and future”, *Pure Appl. Chem.*, t. 72, nr 12, s. 2219, 2009.
- [7] T. H. Maiman, „Stimulated Optical Radiation in Ruby”, *Nature*, t. 187, nr 4736, ss. 493–494, sie. 1960.
- [8] H. J. Wörner i P. B. Corkum, „Attosecond Spectroscopy”, w *Handbook of High-resolution Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [9] D. Arnlund, L. C. Johansson, C. Wickstrand, A. Barty, G. J. Williams, E. Malmerberg, J. Davidsson, D. Milathianaki, D. P. DePonte, R. L. Shoeman, D. Wang, D. James, G. Katona, S. Westenhoff, T. A. White, A. Aquila, S. Bari, P. Berntsen, M. Bogan, T. B. van Driel, R. B. Doak, K. S. Kjaer, M. Frank, R. Fromme, I. Grotjohann, R. Henning, M. S. Hunter, R. A. Kirian, I. Kosheleva, C. Kupitz, M. Liang, A. V. Martin, M. M. Nielsen, M. Messerschmidt, M. M. Seibert, J. Sjöhamn, F. Stellato, U. Weierstall, N. A. Zatsepin, J. C. H. Spence, P. Fromme, I. Schlichting, S. Boutet, G. Groenhof, H. N. Chapman, i R. Neutze, „Visualizing a protein quake with time-resolved X-ray scattering at a free-electron laser”, *Nat Meth*, t. 11, nr 9, ss. 923–926, wrz. 2014.
- [10] G. Sciaini i R. J. D. Miller, „Femtosecond electron diffraction: heralding the era of atomically resolved dynamics”, *Rep. Prog. Phys.*, t. 74, nr 9, s. 096101, 2011.
- [11] P. Hannaford, Red., *Femtosecond laser spectroscopy*. New York, NY: Springer, 2005.
- [12] J. M. Chalmers i P. R. Griffiths, Red., *Handbook of vibrational spectroscopy*, 5 t. New York: J. Wiley, 2002.

- [13] M. Yoshizawa, Y. Hattori, i T. Kobayashi, „Femtosecond time-resolved resonance Raman gain spectroscopy in polydiacetylene”, *Phys Rev B*, t. 49, nr 18, ss. 13259–13262, maj 1994.
- [14] P. Kukura, D. W. McCamant, i R. A. Mathies, „Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy”, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, t. 58, nr 1, ss. 461–488, 2007.
- [15] S. A. Kovalenko, A. L. Dobryakov, i N. P. Ernsting, „An efficient setup for femtosecond stimulated Raman spectroscopy”, *Rev. Sci. Instrum.*, t. 82, nr 6, 2011.
- [16] (朱良栋) L. Z., (刘伟民) W. L., i (方翀) C. F., „A versatile femtosecond stimulated Raman spectroscopy setup with tunable pulses in the visible to near infrared”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 105, nr 4, 2014.
- [17] J. M. Rhinehart, J. R. Challa, i D. W. McCamant, „Multimode Charge-Transfer Dynamics of 4-(Dimethylamino)benzonitrile Probed with Ultraviolet Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. B*, t. 116, nr 35, ss. 10522–10534, wrz. 2012.
- [18] A. Smekal, „Zur Quantentheorie der Dispersion”, *Naturwissenschaften*, t. 11, nr 43, ss. 873–875, 1923.
- [19] N. Sheppard, „The Historical Development of Experimental Techniques in Vibrational Spectroscopy”, w *Handbook of vibrational spectroscopy*, 5 t., J. M. Chalmers i P. R. Griffiths, Red. New York: J. Wiley, 2002.
- [20] C. V. Raman i K. S. Krishnan, „A New Type of Secondary Radiation”, *Nature*, t. 121, ss. 501–502, 1928.
- [21] C. V. Raman, „A new radiation”, *Indian J Phys*, t. 2, nr 387–398, 1928.
- [22] G. S. Landsberg i L. Mandelstam, „Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen”, *Naturwissenschaften*, t. 16, nr 28, ss. 557–558, 1928.
- [23] „The Nobel Prize in Physics 1930”. [Online]. Dostępne na: http://www.nobel-prize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1930/. [Udostępniono: 05-grudz-2014].
- [24] G. Eckhardt, R. Hellwarth, F. McClung, S. Schwarz, D. Weiner, i E. Woodbury, „Stimulated Raman Scattering From Organic Liquids”, *Phys Rev Lett*, t. 9, nr 11, ss. 455–457, grudz. 1962.
- [25] W. Jones i B. Stoicheff, „Inverse Raman Spectra: Induced Absorption at Optical Frequencies”, *Phys Rev Lett*, t. 13, nr 22, ss. 657–659, lis. 1964.
- [26] P. Maker i R. Terhune, „Study of Optical Effects Due to an Induced Polarization Third Order in the Electric Field Strength”, *Phys Rev*, t. 137, nr 3A, ss. A801–A818, luty 1965.
- [27] R. Terhune, P. Maker, i C. Savage, „Measurements of Nonlinear Light Scattering”, *Phys Rev Lett*, t. 14, nr 17, ss. 681–684, kwi. 1965.
- [28] S. Nie i S. R. Emory, „Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering”, *Science*, t. 275, nr 5303, ss. 1102–1106, 1997.
- [29] D. Grison, B. Lounis, C. Salomon, J. Y. Courtois, i G. Grynberg, „Raman Spectroscopy of Cesium Atoms in a Laser Trap”, *EPL Europhys. Lett.*, t. 15, nr 2, s. 149, 1991.
- [30] A. I. Burshtein i S. I. Temkin, „Collapse of the rotational structure of Raman-scattering spectra in dense media”, *JETP*, t. 44, nr 3, s. 492, 1976.
- [31] J. C. Leader, „Spatial coherence measurements of Rayleigh-scattered light”, *J Opt Soc Am*, t. 65, nr 6, ss. 740–741, cze. 1975.
- [32] J. B. Kinsinger i S. Mallick, „Spatial coherence in Rayleigh-scattered light”, *J Opt Soc Am*, t. 64, nr 9, ss. 1276–1277, wrz. 1974.

- [33] J. L. McHale, „Resonance Raman Spectroscopy”, w *Handbook of vibrational spectroscopy*, 5 t., J. M. Chalmers i P. R. Griffiths, Red. New York: J. Wiley, 2002.
- [34] D. A. Long, *The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*. Chichester ; New York: Wiley, 2002.
- [35] H. A. Kramers i W. Heisenberg, „Über die Streuung von Strahlung durch Atome”, *Z. Für Phys.*, t. 31, nr 1, ss. 681–708, 1925.
- [36] E. B. Wilson, *Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*. New York: Dover Publications, 1980.
- [37] G. Placzek, „Rayleigh Streuung und Ramaneffekt”, w *Handbuch der Radiologie*, t. 6, G. Marx, Red. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft, 1934. tłumaczenie: “The Rayleigh and Raman Scattering” (University of California Radiation Laboratory (UCRL), Trans 526(L), 1962),
- [38] „Official Gaussian Website”. [Online]. Dostępne na: <http://www.gaussian.com/>. [Udostępniono: 10-grudz-2014].
- [39] „Gordon Group/GAMESS Homepage”. [Online]. Dostępne na: <http://www.msg.ameslab.gov/gamess/>. [Udostępniono: 05-sty-2015].
- [40] A. C. Albrecht, „On the Theory of Raman Intensities”, *J. Chem. Phys.*, t. 34, nr 5, ss. 1476–1484, 1961.
- [41] J. M. Chalmers, P. R. Griffiths, i L. D. Ziegler, Red., „Hyper-Raman Spectroscopy”, w *Handbook of vibrational spectroscopy*, 5 t., New York: J. Wiley, 2002.
- [42] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*, 3rd ed. Amsterdam ; Boston: Academic Press, 2008.
- [43] J. C. Kirkwood, D. J. Ulness, i Albrecht, „On the Classification of the Electric Field Spectroscopies: Application to Raman Scattering”, *J. Phys. Chem. A*, t. 104, nr 18, ss. 4167–4173, 2000.
- [44] S. Mukamel, *Principles of nonlinear optical spectroscopy*. New York [u.a.]: Oxford Univ. Press, 1995.
- [45] D. Lee i A. C. Albrecht, „A Unified View of Raman, Resonance Raman and Fluorescence Spectroscopy (and Their Analogues in Two-photon Absorption)”, w *Advances in infrared and raman spectroscopy*, R. J. H. Clark i R. E. Hester, Red. London; New York; Rheine: Heyden, 1985.
- [46] C. L. Evans i X. S. Xie, „Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy: Chemical Imaging for Biology and Medicine”, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, t. 1, nr 1, ss. 883–909, 2008.
- [47] C. W. Freudiger, W. Yang, G. R. Holtom, N. Peyghambarian, X. S. Xie, i K. Q. Kieu, „Stimulated Raman scattering microscopy with a robust fibre laser source”, *Nat Photon*, t. 8, nr 2, ss. 153–159, luty 2014.
- [48] W. M. Tolles, J. W. Nibler, J. R. McDonald, i A. B. Harvey, „A Review of the Theory and Application of Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy (CARS)”, *Appl Spectrosc*, t. 31, nr 4, ss. 253–271, lip. 1977.
- [49] E. O. Potma i S. Mukamel, „Theory of Coherent Raman Scattering”, w *Coherent Raman scattering microscopy*, J.-X. Cheng i X. S. Xie, Red. Boca Raton: CRC Press, 2013.
- [50] A. Owyong, „Coherent Raman gain spectroscopy using CW laser sources”, *Quantum Electron. IEEE J. Of*, t. 14, nr 3, ss. 192–203, mar. 1978.
- [51] P. Berto, E. R. Andresen, i H. Rigneault, „Background-Free Stimulated Raman Spectroscopy and Microscopy”, *Phys Rev Lett*, t. 112, nr 5, s. 053905, luty 2014.

- [52] C. W. Freudiger, W. Min, B. G. Saar, S. Lu, G. R. Holtom, C. He, J. C. Tsai, J. X. Kang, i X. S. Xie, „Label-Free Biomedical Imaging with High Sensitivity by Stimulated Raman Scattering Microscopy”, *Science*, t. 322, nr 5909, ss. 1857–1861, 2008.
- [53] C. C. Gerry, P. L. Knight, i M. Łukaszewski, *Wstęp do optyki kwantowej*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007.
- [54] D. J. Ulness, J. C. Kirkwood, i A. C. Albrecht, „B1.3 Raman Spectroscopy”, w *Encyclopedia of chemical physics and physical chemistry*, J. H. Moore i N. D. Spencer, Red. Bristol, UK; Philadelphia: Institute of Physics Pub., 2001.
- [55] J. A. Cina i P. A. Kovac, „How Fissors Works: Observing Vibrationally Adiabatic Conformational Change through Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. A*, t. 117, nr 29, ss. 6084–6095, lip. 2013.
- [56] D. W. McCamant, P. Kukura, i R. A. Mathies, „Femtosecond Broadband Stimulated Raman: A New Approach for High-Performance Vibrational Spectroscopy”, *Appl Spectrosc*, t. 57, nr 11, ss. 1317–1323, lis. 2003.
- [57] S. Yoon, D. W. McCamant, P. Kukura, R. A. Mathies, D. Zhang, i S.-Y. Lee, „Dependence of line shapes in femtosecond broadband stimulated Raman spectroscopy on pump-probe time delay”, *J. Chem. Phys.*, t. 122, nr 2, 2005.
- [58] M. D. Duncan, R. Mahon, L. L. Tankersley, i J. Reintjes, „Transient stimulated Raman amplification in hydrogen”, *J Opt Soc Am B*, t. 5, nr 1, ss. 37–52, sty. 1988.
- [59] E. Pontecorvo, C. Ferrante, C. G. Elles, i T. Scopigno, „Spectrally tailored narrow-band pulses for femtosecond stimulated Raman spectroscopy in the range 330-750 nm”, *Opt Express*, t. 21, nr 6, ss. 6866–6872, mar. 2013.
- [60] S. Umopathy, A. Lakshmana, i B. Mallick, „Ultrafast Raman loss spectroscopy”, *J. Raman Spectrosc.*, t. 40, nr 3, ss. 235–237, 2009.
- [61] B. Mallick, A. Lakshmana, i S. Umopathy, „Ultrafast Raman loss spectroscopy (URLS): instrumentation and principle”, *J. Raman Spectrosc.*, t. 42, nr 10, ss. 1883–1890, 2011.
- [62] Z. Sun, J. Lu, D. H. Zhang, i S.-Y. Lee, „Quantum theory of (femtosecond) time-resolved stimulated Raman scattering”, *J. Chem. Phys.*, t. 128, nr 14, 2008.
- [63] U. Harbola, S. Umopathy, i S. Mukamel, „Loss and gain signals in broadband stimulated-Raman spectra: Theoretical analysis”, *Phys Rev A*, t. 88, nr 1, s. 011801, lip. 2013.
- [64] K. Niu, S. Cong, i S.-Y. Lee, „Femtosecond stimulated Raman scattering for polyatomics with harmonic potentials: Application to rhodamine 6G”, *J. Chem. Phys.*, t. 131, nr 5, 2009.
- [65] J. Terner, T. G. Spiro, M. Nagumo, M. F. Nicol, i M. A. El-Sayed, „Resonance Raman spectroscopy in the picosecond time scale: the carboxyhemoglobin photointermediate”, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 102, nr 9, ss. 3238–3239, 1980.
- [66] T. L. Gustafson, D. M. Roberts, i D. A. Chernoff, „Picosecond transient Raman spectroscopy: The photoisomerization of trans-stilbene”, *J. Chem. Phys.*, t. 79, nr 4, ss. 1559–1564, 1983.
- [67] K. Iwata, S. Yamaguchi, i H. Hamaguchi, „Construction of a transform limited picosecond time resolved Raman spectrometer”, *Rev. Sci. Instrum.*, t. 64, nr 8, ss. 2140–2146, sie. 1993.
- [68] D. W. McCamant, „Re-Evaluation of Rhodopsin’s Relaxation Kinetics Determined from Femtosecond Stimulated Raman Lineshapes”, *J. Phys. Chem. B*, t. 115, nr 29, ss. 9299–9305, 2011.

- [69] T. A. Klar, S. Jakobs, M. Dyba, A. Egner, i S. W. Hell, „Fluorescence microscopy with diffraction resolution barrier broken by stimulated emission”, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, t. 97, nr 15, ss. 8206–8210, 2000.
- [70] L. Mandelstam i I. Tamm, „The uncertainty relation between energy and time in nonrelativistic quantum mechanics”, *J Phys USSR*, t. 9, ss. 249–254, 1945.
- [71] P. Kukura, D. W. McCamant, i R. A. Mathies, „Femtosecond Time-Resolved Stimulated Raman Spectroscopy of the S₂ (1Bu⁺) Excited State of β -Carotene”, *J. Phys. Chem. A*, t. 108, nr 28, ss. 5921–5925, lip. 2004.
- [72] P. Kukura, D. W. McCamant, P. H. Davis, i R. A. Mathies, „Vibrational structure of the S₂ (1Bu) excited state of diphenyloctatetraene observed by femtosecond stimulated Raman spectroscopy”, *Chem. Phys. Lett.*, t. 382, nr 1–2, ss. 81–86, lis. 2003.
- [73] M. Yoshizawa, M. Kubo, i M. Kurosawa, „Ultrafast photoisomerization in DCM dye observed by new femtosecond Raman spectroscopy”, *J. Lumin.*, t. 87–89, nr 0, ss. 739 – 741, 2000.
- [74] C. Fang, R. R. Frontiera, R. Tran, i R. A. Mathies, „Mapping GFP structure evolution during proton transfer with femtosecond Raman spectroscopy”, *Nature*, t. 462, nr 7270, ss. 200–204, lis. 2009.
- [75] R. R. Frontiera, J. Dasgupta, i R. A. Mathies, „Probing Interfacial Electron Transfer in Coumarin 343 Sensitized TiO₂ Nanoparticles with Femtosecond Stimulated Raman”, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 131, nr 43, ss. 15630–15632, lis. 2009.
- [76] S. Shim, C. M. Stuart, i R. A. Mathies, „Resonance Raman Cross-Sections and Vibronic Analysis of Rhodamine 6G from Broadband Stimulated Raman Spectroscopy”, *ChemPhysChem*, t. 9, nr 5, ss. 697–699, 2008.
- [77] P. Fita, „Ultraszybka dynamika cząsteczek fotoreaktywnych”, Praca doktorska, Uniwersytet Warszawski, 2008.
- [78] D. Heiman, R. W. Hellwarth, M. D. Levenson, i G. Martin, „Raman-Induced Kerr Effect”, *Phys Rev Lett*, t. 36, nr 4, ss. 189–192, sty. 1976.
- [79] A. M. Zheltikov, „Introduction to Nonlinear Raman Spectrometry”, w *Handbook of vibrational spectroscopy*, 5 t., J. M. Chalmers i P. R. Griffiths, Red. New York: J. Wiley, 2002.
- [80] S. Shim i R. A. Mathies, „Femtosecond Raman-induced Kerr effect spectroscopy”, *J. Raman Spectrosc.*, t. 39, nr 11, ss. 1526–1530, 2008.
- [81] G. Balakrishnan, A. V. Soldatova, P. J. Reid, i T. G. Spiro, „Ultrafast Charge Transfer in Nickel Phthalocyanine Probed by Femtosecond Raman-Induced Kerr Effect Spectroscopy”, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 136, nr 24, ss. 8746–8754, 2014.
- [82] S. Ruhman, A. G. Joly, i K. A. Nelson, „Coherent molecular vibrational motion observed in the time domain through impulsive stimulated Raman scattering”, *Quantum Electron. IEEE J. Of*, t. 24, nr 2, ss. 460–469, luty 1988.
- [83] P. Hamm, *Concepts and methods of 2d infrared spectroscopy*. Cambridge ; New York: Cambridge University Pres, 2011.
- [84] P. Kukura, R. Frontiera, i R. A. Mathies, „Direct Observation of Anharmonic Coupling in the Time Domain with Femtosecond Stimulated Raman Scattering”, *Phys Rev Lett*, t. 96, nr 23, s. 238303, cze. 2006.
- [85] D. P. Hoffman, S. R. Ellis, i R. A. Mathies, „Characterization of a Conical Intersection in a Charge-Transfer Dimer with Two-Dimensional Time-Resolved Stimulated Raman Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. A*, t. 118, nr 27, ss. 4955–4965, cze. 2014.

- [86] B. Dunlap, K. C. Wilson, i D. W. McCamant, „Phase-Matching and Dilution Effects in Two-Dimensional Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. A*, t. 117, nr 29, ss. 6205–6216, kwi. 2013.
- [87] M. Liebel i P. Kukura, „Broad-Band Impulsive Vibrational Spectroscopy of Excited Electronic States in the Time Domain”, *J. Phys. Chem. Lett.*, t. 4, nr 8, ss. 1358–1364, kwi. 2013.
- [88] S. Takeuchi, S. Ruhman, T. Tsuneda, M. Chiba, T. Taketsugu, i T. Tahara, „Spectroscopic Tracking of Structural Evolution in Ultrafast Stilbene Photoisomerization”, *Science*, t. 322, nr 5904, ss. 1073–1077, 2008.
- [89] X. Qiu, X. Li, K. Niu, i S.-Y. Lee, „Inverse Raman bands in ultrafast Raman loss spectroscopy”, *J. Chem. Phys.*, t. 135, nr 16, 2011.
- [90] K. Niu, B. Zhao, Z. Sun, i S.-Y. Lee, „Analysis of femtosecond stimulated Raman spectroscopy of excited-state evolution in bacteriorhodopsin”, *J. Chem. Phys.*, t. 132, nr 8, 2010.
- [91] B. Zhao, K. Niu, X. Li, i S.-Y. Lee, „Simple aspects of femtosecond stimulated Raman spectroscopy”, *Sci. China Chem.*, t. 54, nr 12, ss. 1989–2008, 2011.
- [92] T. K. Yee i T. K. Gustafson, „Diagrammatic analysis of the density operator for nonlinear optical calculations: Pulsed and cw responses”, *Phys Rev A*, t. 18, nr 4, ss. 1597–1617, paź. 1978.
- [93] J. Almy, K. Kizer, R. Zadoyan, i V. A. Apkarian, „Resonant Raman, Hot, and Cold Luminescence of Iodine in Rare Gas Matrixes⁺”, *J. Phys. Chem. A*, t. 104, nr 16, ss. 3508–3520, sty. 2000.
- [94] Y. R. Shen, „Distinction between resonance Raman scattering and hot luminescence”, *Phys Rev B*, t. 9, nr 2, ss. 622–626, sty. 1974.
- [95] R. R. Frontiera, S. Shim, i R. A. Mathies, „Origin of negative and dispersive features in anti-Stokes and resonance femtosecond stimulated Raman spectroscopy”, *J. Chem. Phys.*, t. 129, nr 6, 2008.
- [96] Z. Sun, X. Q. Qiu, J. Lu, D. H. Zhang, i S.-Y. Lee, „Three-state model for femtosecond broadband stimulated Raman scattering”, *J. Raman Spectrosc.*, t. 39, nr 11, ss. 1568–1577, 2008.
- [97] S. Saikan, N. Hashimoto, T. Kushida, i K. Namba, „Variation of inverse Raman spectrum near resonance”, *J. Chem. Phys.*, t. 82, nr 12, ss. 5409–5414, 1985.
- [98] A. Weigel i N. P. Ernsting, „Excited Stilbene: Intramolecular Vibrational Redistribution and Solvation Studied by Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. B*, t. 114, nr 23, ss. 7879–7893, maj 2010.
- [99] A. L. Dobryakov, M. Quick, I. N. Ioffe, A. A. Granovsky, N. P. Ernsting, i S. A. Kovalenko, „Excited-state Raman spectroscopy with and without actinic excitation: S1 Raman spectra of trans-azobenzene”, *J. Chem. Phys.*, t. 140, nr 18, 2014.
- [100] R. D. Mehlenbacher, B. Lyons, K. C. Wilson, Y. Du, i D. W. McCamant, „Theoretical analysis of anharmonic coupling and cascading Raman signals observed with femtosecond stimulated Raman spectroscopy”, *J. Chem. Phys.*, t. 131, nr 24, 2009.
- [101] G. M. Greetham, P. Burgos, Q. Cao, I. P. Clark, P. S. Codd, R. C. Farrow, M. W. George, M. Kogimtzis, P. Matousek, A. W. Parker, M. R. Pollard, D. A. Robinson, Z.-J. Xin, i M. Towrie, „ULTRA: A Unique Instrument for Time-Resolved Spectroscopy”, *Appl Spectrosc*, t. 64, nr 12, ss. 1311–1319, grudz. 2010.

- [102] D. P. Hoffman, D. Valley, S. R. Ellis, M. Creelman, i R. A. Mathies, „Optimally shaped narrowband picosecond pulses for femtosecond stimulated Raman spectroscopy”, *Opt Express*, t. 21, nr 18, ss. 21685–21692, wrz. 2013.
- [103] R. Trebino, *Frequency-resolved optical gating: the measurement of ultrashort laser pulses*. Boston: Kluwer Academic, 2000.
- [104] A. M. Weiner, *Ultrafast optics*. Hoboken, N.J: Wiley, 2009.
- [105] H. Nakatani, W. R. Bosenberg, L. K. Cheng, i C. L. Tang, „Laser-induced damage in beta-barium metaborate”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 53, nr 26, ss. 2587–2589, 1988.
- [106] J. Moses, B. A. Malomed, i F. W. Wise, „Self-steepening of ultrashort optical pulses without self-phase-modulation”, *Phys Rev A*, t. 76, nr 2, s. 021802, sie. 2007.
- [107] G. P. Agrawal, *Nonlinear fiber optics*. Oxford: Academic, 2013.
- [108] S. Sawai, A. Hosaka, H. Kawauchi, K. Hirokawa, i F. Kannari, „Demonstration of a Ti:sapphire mode-locked laser pumped directly with a green diode laser”, *Appl. Phys. Express*, t. 7, nr 2, s. 022702, 2014.
- [109] „Light Conversion Ltd | PHAROS”, <http://www.lightcon.com/>
- [110] S. Yefet i A. Pe’er, „A Review of Cavity Design for Kerr Lens Mode-Locked Solid-State Lasers”, *Appl. Sci.*, t. 3, nr 4, ss. 694–724, 2013.
- [111] „Lissajous curve - Wikipedia, the free encyclopedia”. [Online]. Dostępne na: http://en.wikipedia.org/wiki/Lissajous_curve. [Udostępiono: 15-wrz-2014].
- [112] „ProEM + Professional-Grade EMCCD Cameras for Scientific Imaging and Spectroscopy Datasheets - from Princeton Instruments”. [Online]. Dostępne na: <http://www.princetoninstruments.com/products/imcam/proem/dsheet.aspx>. [Udostępiono: 17-wrz-2014].
- [113] F. Träger, Red., *Springer handbook of lasers and optics*, 2nd ed. Dordrecht ; New York: Springer, 2012.
- [114] „Capabilities | e2v | Line scan camera guide”. [Online]. Dostępne na: <http://www.e2v.com/resources/account/download-literature/78>. [Udostępiono: 04-mar-2015].
- [115] R. R. Alfano, Red., *The supercontinuum laser source: fundamentals with updated references*, 2nd ed. New York: Springer, 2006.
- [116] R. R. Alfano i S. L. Shapiro, „Observation of Self-Phase Modulation and Small-Scale Filaments in Crystals and Glasses”, *Phys Rev Lett*, t. 24, nr 11, ss. 592–594, mar. 1970.
- [117] P. B. Corkum, C. Rolland, i T. Srinivasan-Rao, „Supercontinuum Generation in Gases”, *Phys Rev Lett*, t. 57, nr 18, ss. 2268–2271, lis. 1986.
- [118] W. L. Smith, P. Liu, i N. Bloembergen, „Superbroadening in H₂O and D₂O by self-focused picosecond pulses from a YAG: Nd laser”, *Phys Rev A*, t. 15, nr 6, ss. 2396–2403, cze. 1977.
- [119] F. Vanholsbeeck, S. Martin-Lopez, M. González-Herráez, i S. Coen, „The role of pump incoherence in continuous-wave supercontinuum generation”, *Opt Express*, t. 13, nr 17, ss. 6615–6625, sie. 2005.
- [120] A. M. Zysk, F. T. Nguyen, A. L. Oldenburg, D. L. Marks, i S. A. Boppart, „Optical coherence tomography: a review of clinical development from bench to bedside”, *J. Biomed. Opt.*, t. 12, nr 5, ss. 051403–051403–21, 2007.
- [121] J. Ye i S. T. Cundiff, *Femtosecond optical frequency comb principle, operation, and applications*. New York: Springer, 2005.

- [122] T. Morioka, H. Takara, S. Kawanishi, O. Kamatani, K. Takiguchi, K. Uchiyama, M. Saruwatari, H. Takahashi, M. Yamada, T. Kanamori, i H. Ono, „1 Tbit/s (100 Gbit/s times;10 channel) OTDM/WDM transmission using a single supercontinuum WDM source”, *Electron. Lett.*, t. 32, nr 10, ss. 906–907, maj 1996.
- [123] R. R. Alfano i S. L. Shapiro, „Picosecond spectroscopy using the inverse Raman effect”, *Chem. Phys. Lett.*, t. 8, nr 6, ss. 631 – 633, 1971.
- [124] M. Bradler, P. Baum, i E. Riedle, „Femtosecond continuum generation in bulk laser host materials with sub- μ J pump pulses”, *Appl. Phys. B*, t. 97, nr 3, ss. 561–574, 2009.
- [125] I. H. MALITSON, „Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica”, *J Opt Soc Am*, t. 55, nr 10, ss. 1205–1208, paź. 1965.
- [126] P. E. Ciddor, „Refractive index of air: new equations for the visible and near infrared”, *Appl Opt*, t. 35, nr 9, ss. 1566–1573, mar. 1996.
- [127] M. J. Weber, *Handbook of optical materials*. Boca Raton: CRC Press, 2003.
- [128] E. T. J. Nibbering, G. Grillon, M. A. Franco, B. S. Prade, i A. Mysyrowicz, „Determination of the inertial contribution to the nonlinear refractive index of air, N₂, and O₂ by use of unfocused high-intensity femtosecond laser pulses”, *J Opt Soc Am B*, t. 14, nr 3, ss. 650–660, mar. 1997.
- [129] Jonathan Benjamin Ashcom, The role of focusing in the interaction of femtosecond laser pulses with transparent materials. Harvard University, 2003.
- [130] A. Couairon i A. Mysyrowicz, „Femtosecond filamentation in transparent media”, *Phys. Rep.*, t. 441, nr 2–4, ss. 47 – 189, 2007.
- [131] J. E. Rothenberg, „Space–time focusing: breakdown of the slowly varying envelope approximation in the self-focusing of femtosecond pulses”, *Opt Lett*, t. 17, nr 19, ss. 1340–1342, paź. 1992.
- [132] M. Durand, A. Houard, B. Prade, A. Mysyrowicz, A. Durécu, B. Moreau, D. Fleury, O. Vasseur, H. Borchert, K. Diener, R. Schmitt, F. Théberge, M. Châteauneuf, J.-F. Daigle, i J. Dubois, „Kilometer range filamentation”, *Opt Express*, t. 21, nr 22, ss. 26836–26845, lis. 2013.
- [133] J. B. Ashcom, R. R. Gattass, C. B. Schaffer, i E. Mazur, „Numerical aperture dependence of damage and supercontinuum generation from femtosecond laser pulses in bulk fused silica”, *J Opt Soc Am B*, t. 23, nr 11, ss. 2317–2322, lis. 2006.
- [134] R. Huber, H. Satzger, W. Zinth, i J. Wachtveitl, „Noncollinear optical parametric amplifiers with output parameters improved by the application of a white light continuum generated in CaF₂”, *Opt. Commun.*, t. 194, nr 4–6, ss. 443 – 448, 2001.
- [135] S. A. Kovalenko, A. L. Dobryakov, J. Ruthmann, i N. P. Ernsting, „Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing”, *Phys Rev A*, t. 59, nr 3, ss. 2369–2384, mar. 1999.
- [136] D. W. McCamant, P. Kukura, S. Yoon, i R. A. Mathies, „Femtosecond broadband stimulated Raman spectroscopy: Apparatus and methods”, *Rev. Sci. Instrum.*, t. 75, nr 11, ss. 4971–4980, 2004.
- [137] D. Faccio, M. A. Porras, A. Dubietis, G. Tamošauskas, E. Kučinskas, A. Couairon, i P. D. Trapani, „Angular and chromatic dispersion in Kerr-driven conical emission”, *Opt. Commun.*, t. 265, nr 2, ss. 672 – 677, 2006.
- [138] V. P. Kandidov, E. O. Smetanina, A. E. Dormidonov, V. O. Kompanets, i S. V. Chekalin, „Formation of conical emission of supercontinuum during filamentation of

- femtosecond laser radiation in fused silica”, *J. Exp. Theor. Phys.*, t. 113, nr 3, ss. 422–432, 2011.
- [139] M. Bradler i E. Riedle, „Temporal and spectral correlations in bulk continua and improved use in transient spectroscopy”, *J Opt Soc Am B*, t. 31, nr 7, ss. 1465–1475, lip. 2014.
- [140] A. L. Dobryakov, S. A. Kovalenko, A. Weigel, J. L. Pérez-Lustres, J. Lange, A. Müller, i N. P. Ernsting, „Femtosecond pump/supercontinuum-probe spectroscopy: Optimized setup and signal analysis for single-shot spectral referencing”, *Rev. Sci. Instrum.*, t. 81, nr 11, 2010.
- [141] J. Lee Rodgers i W. A. Nicewander, „Thirteen ways to look at the correlation coefficient”, *Am. Stat.*, t. 42, nr 1, ss. 59–66, 1988.
- [142] R. L. McCreery, *Raman spectroscopy for chemical analysis*. New York: John Wiley & Sons, 2000.
- [143] J. R. Challa, Y. Du, i D. W. McCamant, „Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy Using a Scanning Multichannel Technique”, *Appl. Spectrosc.*, t. 66, nr 2, ss. 227–232, luty 2012.
- [144] „Spectroscopy EMCCD Detector - Newton 971 EMCCD”. [Online]. Dostępne na: http://www.andor.com/pdfs/specifications/Andor_Newton_EMCCD_Specifications.pdf. [Udostępniono: 27-luty-2015].
- [145] B. Picinbono, „Spectra of Shot Noises”. [Online]. Dostępne na: ftp://ftp.lss.supelec.fr/pub/users/picinbono/2.%20Reports/Shot_noise_IEEE.pdf.
- [146] P. Wnuk, Y. Stepanenko, i C. Radzewicz, „Multi-terawatt chirped pulse optical parametric amplifier with a time-shear power amplification stage”, *Opt Express*, t. 17, nr 17, ss. 15264–15273, sie. 2009.
- [147] A. Harth, M. Schultze, T. Lang, T. Binhammer, S. Rausch, i U. Morgner, „Two-color pumped OPCPA system emitting spectra spanning 1.5 octaves from VIS to NIR”, *Opt Express*, t. 20, nr 3, ss. 3076–3081, sty. 2012.
- [148] J. Rothhardt, S. Demmler, S. Hädrich, J. Limpert, i A. Tünnermann, „Octave-spanning OPCPA system delivering CEP-stable few-cycle pulses and 22 W of average power at 1 MHz repetition rate”, *Opt Express*, t. 20, nr 10, ss. 10870–10878, maj 2012.
- [149] T. Wilhelm, J. Piel, i E. Riedle, „Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter”, *Opt Lett*, t. 22, nr 19, ss. 1494–1496, paź. 1997.
- [150] A. Shirakawa i T. Kobayashi, „Noncollinearly phase-matched femtosecond optical parametric amplification with a 2000 cm⁻¹ bandwidth”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 72, nr 2, ss. 147–149, sty. 1998.
- [151] C. Homann, C. Schrieber, P. Baum, i E. Riedle, „Octave wide tunable UV-pumped NOPA: pulses down to 20 fs at 0.5 MHz repetition rate”, *Opt Express*, t. 16, nr 8, ss. 5746–5756, kwi. 2008.
- [152] A. Steinmann, A. Killi, G. Palmer, T. Binhammer, i U. Morgner, „Generation of few-cycle pulses directly from a MHz-NOPA”, *Opt Express*, t. 14, nr 22, ss. 10627–10630, paź. 2006.
- [153] O. D. Mücke, D. Sidorov, P. Dombi, A. Pugžlys, A. Baltuška, S. Ališauskas, V. Smilgevičius, J. Pocius, L. Giniūnas, R. Danielius, i N. Forget, „Scalable Yb-MOPA-driven carrier-envelope phase-stable few-cycle parametric amplifier at 1.5 μm”, *Opt Lett*, t. 34, nr 2, ss. 118–120, sty. 2009.

- [154] M. Liebel, C. Schnedermann, i P. Kukura, „Sub-10-fs pulses tunable from 480 to 980 nm from a NOPA pumped by an Yb:KGW source”, *Opt Lett*, t. 39, nr 14, ss. 4112–4115, lip. 2014.
- [155] M. Bradler i E. Riedle, „Sub-20 fs uJ-energy fs pulses tunable down to the near-UV from a 1 MHz Yb-fiber laser system”, *Opt Lett*, t. 39, nr 9, ss. 2588–2591, maj 2014.
- [156] G. Cerullo i S. De Silvestri, „Ultrafast optical parametric amplifiers”, *Rev. Sci. Instrum.*, t. 74, nr 1, ss. 1–18, 2003.
- [157] P. Tzankov, I. Buchvarov, i T. Fiebig, „Broadband optical parametric amplification in the near UV–VIS”, *Opt. Commun.*, t. 203, nr 1–2, ss. 107 – 113, 2002.
- [158] C. Bourassin-Bouchet, M. Stephens, S. de Rossi, F. Delmotte, i P. Chavel, „Duration of ultrashort pulses in the presence of spatio-temporal coupling”, *Opt Express*, t. 19, nr 18, ss. 17357–17371, sie. 2011.
- [159] S. Akturk, X. Gu, E. Zeek, i R. Trebino, „Pulse-front tilt caused by spatial and temporal chirp”, *Opt Express*, t. 12, nr 19, ss. 4399–4410, wrz. 2004.
- [160] A. Zaukevičius, V. Jukna, R. Antipenkov, V. Martinenaite, A. Varanavičius, A. P. Piskarskas, i G. Valiulis, „Manifestation of spatial chirp in femtosecond noncollinear optical parametric chirped-pulse amplifier”, *J Opt Soc Am B*, t. 28, nr 12, ss. 2902–2908, grudz. 2011.
- [161] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, i W. Zinth, „Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR”, *Appl. Phys. B*, t. 71, nr 3, ss. 457–465, 2000.
- [162] O. Isaienko i E. Borguet, „Pulse-front matching of ultrabroadband near-infrared noncollinear optical parametric amplified pulses”, *J Opt Soc Am B*, t. 26, nr 5, ss. 965–972, maj 2009.
- [163] J.-C. Diels, *Ultrashort laser pulse phenomena: fundamentals, techniques, and applications on a femtosecond time scale*, 2nd ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier / Academic Press, 2006.
- [164] B. D. Prince, A. Chakraborty, B. M. Prince, i H. U. Stauffer, „Development of simultaneous frequency- and time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering for ultrafast detection of molecular Raman spectra”, *J. Chem. Phys.*, t. 125, nr 4, 2006.
- [165] J. D. Miller, M. N. Slipchenko, T. R. Meyer, H. U. Stauffer, i J. R. Gord, „Hybrid femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering for high-speed gas-phase thermometry”, *Opt Lett*, t. 35, nr 14, ss. 2430–2432, lip. 2010.
- [166] T. Ishibashi i H. Onishi, „A multiplex infrared-visible sum-frequency spectrometer with wavelength tunability of the visible probe”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 81, nr 7, ss. 1338–1340, 2002.
- [167] M. Nejbauer i C. Radzewicz, „Efficient spectral shift and compression of femtosecond pulses by parametric amplification of chirped light”, *Opt. Express*, t. 20, nr 3, ss. 2136–2142, sty. 2012.
- [168] D. P. Hoffman, D. Valley, S. R. Ellis, M. Creelman, i R. A. Mathies, „Optimally shaped narrowband picosecond pulses for femtosecond stimulated Raman spectroscopy”, *Opt Express*, t. 21, nr 18, ss. 21685–21692, wrz. 2013.
- [169] M. A. Marangoni, D. Brida, M. Quintavalle, G. Cirimi, F. M. Pigozzo, C. Manzoni, F. Baronio, A. D. Capobianco, i G. Cerullo, „Narrow-bandwidth picosecond pulses by spectral compression of femtosecond pulses in second-order nonlinear crystals”, *Opt Express*, t. 15, nr 14, ss. 8884–8891, lip. 2007.

- [170] E. Pontecorvo, S. M. Kapetanaki, M. Badioli, D. Brida, M. Marangoni, G. Cerullo, i T. Scopigno, „Femtosecond stimulated Raman spectrometer in the 320-520nm range”, *Opt Express*, t. 19, nr 2, ss. 1107–1112, sty. 2011.
- [171] M. Marangoni, D. Brida, M. Conforti, A. D. Capobianco, C. Manzoni, F. Baronio, G. F. Nalesso, C. D. Angelis, R. Ramponi, i G. Cerullo, „Synthesis of picosecond pulses by spectral compression and shaping of femtosecond pulses in engineered quadratic nonlinear media”, *Opt Lett*, t. 34, nr 3, ss. 241–243, luty 2009.
- [172] F. Raoult, A. C. L. Boscheron, D. Husson, C. Sauteret, A. Modena, V. Malka, F. Dorchies, i A. Migus, „Efficient generation of narrow-bandwidth picosecond pulses by frequency doubling of femtosecond chirped pulses”, *Opt Lett*, t. 23, nr 14, ss. 1117–1119, lip. 1998.
- [173] G. Veitas i R. Danielius, „Generation of narrow-bandwidth tunable picosecond pulses by difference-frequency mixing of stretched pulses”, *J Opt Soc Am B*, t. 16, nr 9, ss. 1561–1565, wrz. 1999.
- [174] D. T. Co, J. V. Lockard, D. W. McCamant, i M. R. Wasielewski, „Narrow-bandwidth tunable picosecond pulses in the visible produced by noncollinear optical parametric amplification with a chirped blue pump”, *Appl Opt*, t. 49, nr 10, ss. 1880–1885, kwi. 2010.
- [175] O. E. Martinez, „3000 times grating compressor with positive group velocity dispersion: Application to fiber compensation in 1.3-1.6 um region”, *Quantum Electron. IEEE J. Of*, t. 23, nr 1, ss. 59–64, sty. 1987.
- [176] „Lasers and laser-related equipment – Test methods for laser beam widths, divergence angles and beam propagation ratios”. ISO Standard 11146, 2005.
- [177] S. E. Harris, M. K. Oshman, i R. L. Byer, „Observation of Tunable Optical Parametric Fluorescence”, *Phys Rev Lett*, t. 18, nr 18, ss. 732–734, maj 1967.
- [178] J. C. Williamson i A. H. Zewail, „Ultrafast electron diffraction. Velocity mismatch and temporal resolution in crossed-beam experiments”, *Chem. Phys. Lett.*, t. 209, nr 1–2, ss. 10 – 16, 1993.
- [179] D. Polli, D. Brida, S. Mukamel, G. Lanzani, i G. Cerullo, „Effective temporal resolution in pump-probe spectroscopy with strongly chirped pulses”, *Phys Rev A*, t. 82, nr 5, s. 053809, lis. 2010.
- [180] I. Z. Kozma, P. Krok, i E. Riedle, „Direct measurement of the group-velocity mismatch and derivation of the refractive-index dispersion for a variety of solvents in the ultraviolet”, *J Opt Soc Am B*, t. 22, nr 7, ss. 1479–1485, lip. 2005.
- [181] S. Yamaguchi i H.-O. Hamaguchi, „Convenient Method of Measuring the Chirp Structure of Femtosecond White-Light Continuum Pulses”, *Appl Spectrosc*, t. 49, nr 10, ss. 1513–1515, paź. 1995.
- [182] P. Bartolini, A. Taschin, R. Eramo, i R. Torre, „Optical Kerr Effect Experiments on Complex Liquids”, w *Time-resolved spectroscopy in complex liquids*, R. Torre, Red. New York; London: Springer, 2008.
- [183] A. M. Siddiqui, G. Cirimi, D. Brida, F. X. Kärtner, i G. Cerullo, „Generation of <7 fs pulses at 800 nm from a blue-pumped optical parametric amplifier at degeneracy”, *Opt Lett*, t. 34, nr 22, ss. 3592–3594, lis. 2009.
- [184] D. Polli, L. Lüer, i G. Cerullo, „High-time-resolution pump-probe system with broadband detection for the study of time-domain vibrational dynamics”, *Rev. Sci. Instrum.*, t. 78, nr 10, s. -, 2007.

- [185] J. Lee, J. R. Challa, i D. W. McCamant, „Pump power dependence in resonance femtosecond stimulated Raman spectroscopy”, *J. Raman Spectrosc.*, t. 44, nr 9, ss. 1263–1272, 2013.
- [186] M. Kloz, R. van Grondelle, i J. T. M. Kennis, „Correction for the time dependent inner filter effect caused by transient absorption in femtosecond stimulated Raman experiment”, *Chem. Phys. Lett.*, t. 544, nr 0, ss. 94–101, sie. 2012.
- [187] S. Shim i R. A. Mathies, „Development of a Tunable Femtosecond Stimulated Raman Apparatus and Its Application to β -Carotene”, *J. Phys. Chem. B*, t. 112, nr 15, ss. 4826–4832, kwi. 2008.
- [188] M. Kloz, R. van Grondelle, i J. T. M. Kennis, „Wavelength-modulated femtosecond stimulated raman spectroscopy-approach towards automatic data processing”, *Phys Chem Chem Phys*, t. 13, nr 40, ss. 18123–18133, 2011.
- [189] E. M. Grumstrup, Z. Chen, R. P. Vary, A. M. Moran, K. S. Schanze, i J. M. Papanikolas, „Frequency Modulated Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy of Ultrafast Energy Transfer in a Donor–Acceptor Copolymer”, *J. Phys. Chem. B*, t. 117, nr 27, ss. 8245–8255, cze. 2013.
- [190] K. Lan i J. W. Jorgenson, „A hybrid of exponential and gaussian functions as a simple model of asymmetric chromatographic peaks”, *J. Chromatogr. A*, t. 915, nr 1–2, ss. 1–13, kwi. 2001.
- [191] H. P. Gavin, „The Levenberg-Marquardt method for nonlinear least squares curve-fitting problems”. [Online]. Dostępne na: <http://people.duke.edu/~hpgavin/ce281/lm.pdf>. [Udostępniono: 10-mar-2015].
- [192] „Guide for Raman Shift Standards for Spectrometer Calibration”, w *Annual Book of ASTM Standards*, t. 3.06, West Conshohocken, PA: ASTM, ss. E1840–96.
- [193] M. N. Islam, „Raman amplifiers for telecommunications”, *Sel. Top. Quantum Electron. IEEE J. Of*, t. 8, nr 3, ss. 548–559, maj 2002.
- [194] T. Nakayama, „Boson peak and terahertz frequency dynamics of vitreous silica”, *Rep. Prog. Phys.*, t. 65, nr 8, s. 1195, 2002.
- [195] S. R. Elliott, „Origin of the first sharp diffraction peak in the structure factor of covalent glasses”, *Phys Rev Lett*, t. 67, nr 6, ss. 711–714, sie. 1991.
- [196] R. M. Van Ginhoven, H. Jónsson, i L. R. Corrales, „Silica glass structure generation for *ab initio* calculations using small samples of amorphous silica”, *Phys Rev B*, t. 71, nr 2, s. 024208, sty. 2005.
- [197] P. Mcmillan, „Structural studies of silicate-glasses and melts - applications and limitations of raman-spectroscopy”, *Am. Mineral.*, t. 69, nr 7–8, ss. 622–644, 1984.
- [198] T. Seuthe, M. Grehn, A. Mermillod-Blondin, H. J. Eichler, J. Bonse, i M. Eberstein, „Structural modifications of binary lithium silicate glasses upon femtosecond laser pulse irradiation probed by micro-Raman spectroscopy”, *Opt Mater Express*, t. 3, nr 6, ss. 755–764, cze. 2013.
- [199] A. Pasquarello i R. Car, „Identification of Raman Defect Lines as Signatures of Ring Structures in Vitreous Silica”, *Phys Rev Lett*, t. 80, nr 23, ss. 5145–5147, cze. 1998.
- [200] F. L. Galeener, A. J. Leadbetter, i M. W. Stringfellow, „Comparison of the neutron, Raman, and infrared vibrational spectra of vitreous SiO₂, GeO₂, and BeF₂”, *Phys. Rev. B*, t. 27, nr 2, ss. 1052–1078, sty. 1983.
- [201] T. Polívka i V. Sundström, „Dark excited states of carotenoids: Consensus and controversy”, *Chem. Phys. Lett.*, t. 477, nr 1–3, ss. 1–11, lip. 2009.

- [202] „Kompleksy zbierające światło – Wikipedia, wolna encyklopedia”. [Online]. Dostępne na: http://pl.wikipedia.org/wiki/Kompleksy_zbieraj%C4%85ce_%C5%9Bwiat%C5%82o. [Udostępniono: 18-mar-2015].
- [203] G. E. Białek-Bylka, A. Y. Shkuropatov, S. I. Kadoshnikov, i D. Frhckowiak, „Excitation energy transfer between β -carotene and chlorophyll-a in various systems”, *Photosynth. Res.*, t. 3, nr 3, ss. 241–254, 1982.
- [204] D. W. McCamant, J. E. Kim, i R. A. Mathies, „Vibrational Relaxation in β -Carotene Probed by Picosecond Stokes and Anti-Stokes Resonance Raman Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. A*, t. 106, nr 25, ss. 6030–6038, cze. 2002.
- [205] M. Yoshizawa, H. Aoki, i H. Hashimoto, „Vibrational relaxation of the S_2 excited state in all-*trans*- β -carotene obtained by femtosecond time-resolved Raman spectroscopy”, *Phys Rev B*, t. 63, nr 18, s. 180301, kwi. 2001.
- [206] T. M. Kardaś, B. Ratajska-Gadomska, A. Lapini, E. Ragnoni, R. Righini, M. Di Donato, P. Foggi, i W. Gadomski, „Dynamics of the time-resolved stimulated Raman scattering spectrum in presence of transient vibronic inversion of population on the example of optically excited *trans*- β -apo-8'-carotenal”, *J. Chem. Phys.*, t. 140, nr 20, s. 204312, 2014.
- [207] D. W. McCamant, P. Kukura, i R. A. Mathies, „Femtosecond Time-Resolved Stimulated Raman Spectroscopy: Application to the Ultrafast Internal Conversion in β -Carotene”, *J. Phys. Chem. A*, t. 107, nr 40, ss. 8208–8214, paź. 2003.
- [208] A. Weigel, *Femtosecond Stimulated Resonance Raman Spectroscopy: Towards Mapping the Primary Steps in Biological Photoreceptors*. Humboldt-Universität zu Berlin, 2011.
- [209] D. W. McCamant, P. Kukura, i R. A. Mathies, „Femtosecond Stimulated Raman Study of Excited-State Evolution in Bacteriorhodopsin”, *J. Phys. Chem. B*, t. 109, nr 20, ss. 10449–10457, maj 2005.
- [210] Y. Avlasevich, C. Li, i K. Mullen, „Synthesis and applications of core-enlarged perylene dyes”, *J Mater Chem*, t. 20, nr 19, ss. 3814–3826, 2010.
- [211] C.-H. Kim i J. Shinar, „Novel bright small molecular white OLEDs”, 2002, t. 4464, ss. 336–343.
- [212] B. Fourmann, C. Jouvét, A. Tramer, J. M. Le Bars, i P. Millie, „Fluorescence spectra and intramolecular vibrational redistribution in jet-cooled perylene”, *Chem. Phys.*, t. 92, nr 1, ss. 25–42, sty. 1985.
- [213] X. Tan i F. Salama, „Cavity ring-down spectroscopy and theoretical calculations of the $S_1(B_{3u1}) \leftarrow S_0(A_{g1})$ transition of jet-cooled perylene”, *J. Chem. Phys.*, t. 122, nr 8, s. -, 2005.
- [214] T. M. Halasinski, J. L. Weisman, R. Ruitkamp, T. J. Lee, F. Salama, i M. Head-Gordon, „Electronic Absorption Spectra of Neutral Perylene (C₂₀H₁₂), Terrylene (C₃₀H₁₆), and Quaterrylene (C₄₀H₂₀) and Their Positive and Negative Ions: Ne Matrix-Isolation Spectroscopy and Time-Dependent Density Functional Theory Calculations”, *J. Phys. Chem. A*, t. 107, nr 19, ss. 3660–3669, maj 2003.
- [215] S. Matsunuma, N. Akamatsu, T. Kamisuki, Y. Adachi, S. Maeda, i C. Hirose, „ $S_n \leftarrow S_1$ and $S_1 \rightarrow S_0$ resonance CARS spectra of perylene in the S_1 state”, *J. Chem. Phys.*, t. 88, nr 5, ss. 2956–2961, 1988.
- [216] Y. H. Meyer i P. Plaza, „Ultrafast excited singlet state absorption/gain spectroscopy of perylene in solution”, *Chem. Phys.*, t. 200, nr 1–2, ss. 235–243, lis. 1995.

- [217] T. Kasajima, S. Akimoto, S. Sato, i I. Yamazaki, „Vibrational Energy Relaxation of S1 Perylene in Solution”, *J. Phys. Chem. A*, t. 108, nr 16, ss. 3268–3275, kwi. 2004.
- [218] K. C. Wilson, B. Lyons, R. Mehlenbacher, R. Sabatini, i D. W. McCamant, „Two-dimensional femtosecond stimulated Raman spectroscopy: Observation of cascading Raman signals in acetonitrile”, *J. Chem. Phys.*, t. 131, nr 21, 2009.
- [219] K. M. Kadish, K. M. Smith, i R. Guilard, Red., *Handbook of porphyrin science: with applications to chemistry, physics, materials science, engineering, biology and medicine*. Hackensack, N.J. ; London: World Scientific, 2010.
- [220] Y.-D. Wu, K. W. K. Chan, C.-P. Yip, E. Vogel, D. A. Plattner, i K. N. Houk, „Porphyrin Isomers: Geometry, Tautomerism, Geometrical Isomerism, and Stability”, *J. Org. Chem.*, t. 62, nr 26, ss. 9240–9250, grudz. 1997.
- [221] J. C. Stockert, M. Canete, A. Juarranz, A. Villanueva, R. W. Horobin, J. I. Borrell, J. Teixido, i S. Nonell, „Porphycenes: Facts and Prospects in Photodynamic Therapy of Cancer”, *Curr. Med. Chem.*, t. 14, nr 9, ss. 997–1026, kwi. 2007.
- [222] P. Ciągła, P. Fita, A. Listkowski, M. Kijak, S. Nonell, D. Kuzuhara, H. Yamada, C. Radzewicz, i J. Waluk, „Tautomerism in Porphycenes: Analysis of Rate-Affecting Factors”, *J. Phys. Chem. B*, t. 119, nr 6, ss. 2292–2301, luty 2015.
- [223] T. Kumagai, F. Hanke, S. Gawinkowski, J. Sharp, K. Kotsis, J. Waluk, M. Persson, i L. Grill, „Controlling intramolecular hydrogen transfer in a porphycene molecule with single atoms or molecules located nearby”, *Nat Chem*, t. 6, nr 1, ss. 41–46, sty. 2014.
- [224] S. Gawinkowski, L. Walewski, A. Vdovin, A. Slenczka, S. Rols, M. R. Johnson, B. Lesyng, i J. Waluk, „Vibrations and hydrogen bonding in porphycene”, *Phys Chem Chem Phys*, t. 14, nr 16, ss. 5489–5503, 2012.
- [225] E. T. Mengesha, J. Sepioł, P. Borowicz, i J. Waluk, „Vibrations of porphycene in the S0 and S1 electronic states: Single vibronic level dispersed fluorescence study in a supersonic jet”, *J. Chem. Phys.*, t. 138, nr 17, 2013.
- [226] S. Tewari, R. Das, A. Chakraborty, i R. Bhattacharjee, „Resonance Raman study on distorted symmetry of porphyrin in nickel octaethyl porphyrin”, *Pramana*, t. 63, nr 5, ss. 1073–1082, lis. 2004.
- [227] T. Kobayashi i Z. Wang, „Spectral Oscillation in Optical Frequency-Resolved Quantum-Beat Spectroscopy With a Few-Cycle Pulse Laser”, *Quantum Electron. IEEE J. Of*, t. 44, nr 12, ss. 1232–1241, grudz. 2008.
- [228] A. L. Dobryakov i N. P. Ernsting, „Lineshapes for resonant impulsive stimulated Raman scattering with chirped pump and supercontinuum probe pulses”, *J. Chem. Phys.*, t. 129, nr 18, 2008.
- [229] T. Teramoto, J. Du, Z. Wang, J. Liu, E. Tokunaga, i T. Kobayashi, „Development of real-time vibrational spectroscopy of molecules in electronic excited states: toward mapping molecular potential energy hypersurfaces”, *J Opt Soc Am B*, t. 28, nr 5, ss. 1043–1050, maj 2011.
- [230] O. Shimomura, F. H. Johnson, i Y. Saiga, „Extraction, Purification and Properties of Aequorin, a Bioluminescent Protein from the Luminous Hydromedusan, Aequorea”, *J. Cell. Comp. Physiol.*, t. 59, nr 3, ss. 223–239, 1962.
- [231] D. C. Prasher, V. K. Eckenrode, W. W. Ward, F. G. Prendergast, i M. J. Cormier, „Primary structure of the Aequorea victoria green-fluorescent protein”, *Gene*, t. 111, nr 2, ss. 229–233, luty 1992.
- [232] M. Chalfie, Y. Tu, G. Euskirchen, W. Ward, i D. Prasher, „Green fluorescent protein as a marker for gene expression”, *Science*, t. 263, nr 5148, ss. 802–805, 1994.

- [233] M. Zimmer, „Green Fluorescent Protein (GFP): Applications, Structure, and Related Photophysical Behavior”, *Chem. Rev.*, t. 102, nr 3, ss. 759–782, mar. 2002.
- [234] „VMD - Visual Molecular Dynamics”. [Online]. Dostępne na: <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>. [Udostępniono: 11-cze-2015].
- [235] „RCSB Protein Data Bank - RCSB PDB”. [Online]. Dostępne na: <http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>. [Udostępniono: 11-cze-2015].
- [236] „Fluorescent proteins - Scholarpedia”. [Online]. Dostępne na: http://www.scholarpedia.org/article/Fluorescent_proteins. [Udostępniono: 10-cze-2015].
- [237] P. Dedecker, F. C. De Schryver, i J. Hofkens, „Fluorescent Proteins: Shine on, You Crazy Diamond”, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 135, nr 7, ss. 2387–2402, luty 2013.
- [238] B. G. Reid i G. C. Flynn, „Chromophore Formation in Green Fluorescent Protein”, *Biochemistry (Mosc.)*, t. 36, nr 22, ss. 6786–6791, cze. 1997.
- [239] R. Y. Tsien, „THE GREEN FLUORESCENT PROTEIN”, *Annu. Rev. Biochem.*, t. 67, nr 1, ss. 509–544, cze. 1998.
- [240] A. Volkmer, V. Subramaniam, D. J. S. Birch, i T. M. Jovin, „One- and Two-Photon Excited Fluorescence Lifetimes and Anisotropy Decays of Green Fluorescent Proteins”, *Biophys. J.*, t. 78, nr 3, ss. 1589–1598, mar. 2000.
- [241] M. Vengris, I. H. M. van Stokkum, X. He, A. F. Bell, P. J. Tonge, R. van Grondelle, i D. S. Larsen, „Ultrafast Excited and Ground-State Dynamics of the Green Fluorescent Protein Chromophore in Solution”, *J. Phys. Chem. A*, t. 108, nr 21, ss. 4587–4598, maj 2004.
- [242] A. Royant i M. Noirclerc-Savoye, „Stabilizing role of glutamic acid 222 in the structure of Enhanced Green Fluorescent Protein”, *J. Struct. Biol.*, t. 174, nr 2, ss. 385–390, maj 2011.
- [243] J. A. J. Arpino, P. J. Rizkallah, i D. D. Jones, „Crystal Structure of Enhanced Green Fluorescent Protein to 1.35 Å Resolution Reveals Alternative Conformations for Glu222”, *PLoS ONE*, t. 7, nr 10, s. e47132, paź. 2012.
- [244] V. Tozzini i S. Luin, „Vibrational Spectroscopy of Fluorescent Proteins: A Tool to Investigate the Structure of the Chromophore and Its Environment”, w *Fluorescent proteins. 1: From understanding to design*, G. Jung i C. Blum, Red. Berlin: Springer, 2012.
- [245] A. F. Bell, X. He, R. M. Wachter, i P. J. Tonge, „Probing the Ground State Structure of the Green Fluorescent Protein Chromophore Using Raman Spectroscopy”, *Biochemistry (Mosc.)*, t. 39, nr 15, ss. 4423–4431, kwi. 2000.
- [246] V. Tozzini, A. R. Bizzarri, V. Pellegrini, R. Nifosì, P. Giannozzi, A. Iuliano, S. Cannistraro, i F. Beltram, „The low frequency vibrational modes of green fluorescent proteins”, *Chem. Phys.*, t. 287, nr 1–2, ss. 33–42, luty 2003.
- [247] D. M. Chudakov, T. V. Chepurnykh, V. V. Belousov, S. Lukyanov, i K. A. Lukyanov, „Fast and Precise Protein Tracking Using Repeated Reversible Photoactivation”, *Traffic*, t. 7, nr 10, ss. 1304–1310, 2006.
- [248] M. Hofmann, C. Eggeling, S. Jakobs, i S. W. Hell, „Breaking the diffraction barrier in fluorescence microscopy at low light intensities by using reversibly photoswitchable proteins”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, t. 102, nr 49, ss. 17565–17569, grudz. 2005.
- [249] S. T. Hess, T. P. K. Girirajan, i M. D. Mason, „Ultra-High Resolution Imaging by Fluorescence Photoactivation Localization Microscopy”, *Biophys. J.*, t. 91, nr 11, ss. 4258–4272, grudz. 2006.

- [250] D. Bourgeois, A. Regis-Faro, i V. Adam, „Photoactivated structural dynamics of fluorescent proteins”, *Biochem. Soc. Trans.*, t. 40, nr 3, ss. 531–538, 2012.
- [251] R. Ando, H. Mizuno, i A. Miyawaki, „Regulated Fast Nucleocytoplasmic Shuttling Observed by Reversible Protein Highlighting”, *Science*, t. 306, nr 5700, ss. 1370–1373, lis. 2004.
- [252] M. Andresen, A. C. Stiel, J. Folling, D. Wenzel, A. Schonle, A. Egner, C. Eggeling, S. W. Hell, i S. Jakobs, „Photoswitchable fluorescent proteins enable monochromatic multilabel imaging and dual color fluorescence nanoscopy”, *Nat Biotech*, t. 26, nr 9, ss. 1035–1040, wrz. 2008.
- [253] T. Brakemann, G. Weber, M. Andresen, G. Groenhof, A. C. Stiel, S. Trowitzsch, C. Eggeling, H. Grubmüller, S. W. Hell, M. C. Wahl, i S. Jakobs, „Molecular Basis of the Light-driven Switching of the Photochromic Fluorescent Protein Padron”, *J. Biol. Chem.*, t. 285, nr 19, ss. 14603–14609, 2010.
- [254] A. Walter, M. Andresen, S. Jakobs, J. Schroeder, i D. Schwarzer, „Primary Light-Induced Reaction Steps of Reversibly Photoswitchable Fluorescent Protein Padron0.9 Investigated by Femtosecond Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. B*, t. 119, nr 16, ss. 5136–5144, kwi. 2015.
- [255] E. Fron, M. Van der Auweraer, J. Hofkens, i P. Dedecker, „Excited State Dynamics of Photoswitchable Fluorescent Protein Padron”, *J. Phys. Chem. B*, t. 117, nr 51, ss. 16422–16427, grudz. 2013.
- [256] Y. Wang, L. Tang, W. Liu, Y. Zhao, B. G. Oscar, R. E. Campbell, i C. Fang, „Excited State Structural Events of a Dual-Emission Fluorescent Protein Biosensor for Ca²⁺ Imaging Studied by Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. B*, t. 119, nr 6, ss. 2204–2218, luty 2015.
- [257] X. Sun, B. M. Ladanyi, i R. M. Stratt, „Effects of Electronic-State-Dependent Solute Polarizability: Application to Solute-Pump/Solvent-Probe Spectra”, *J. Phys. Chem. B*, paź. 2014.
- [258] A. M. Moran, S. Park, i N. F. Scherer, „Polarizability response spectroscopy: Formalism and simulation of ultrafast dynamics in solvation”, *Ultrafast Dyn. Mol. Condens. Phase Photon Echoes Coupled Excit. Tribute Douwe Wiersma*, t. 341, nr 1–3, ss. 344–356, lis. 2007.
- [259] D. F. Underwood i D. A. Blank, „Ultrafast Solvation Dynamics: A View from the Solvent’s Perspective Using a Novel Resonant-Pump, Nonresonant-Probe Technique”, *J. Phys. Chem. A*, t. 107, nr 7, ss. 956–961, luty 2003.
- [260] R. Shimada, H. Kano, i H. Hamaguchi, „Molecular near-field effect and intensity enhancement of solvent modes in resonance hyper-Raman scattering”, *J. Raman Spectrosc.*, t. 37, nr 4, ss. 469–471, 2006.
- [261] R. Shimada i H. Hamaguchi, „Solute–solvent intermolecular vibronic coupling as manifested by the molecular near-field effect in resonance hyper-Raman scattering”, *J. Chem. Phys.*, t. 134, nr 3, 2011.
- [262] Y. Xiao, G. P. Agrawal, i D. N. Maywar, „Spectral and temporal changes of optical pulses propagating through time-varying linear media”, *Opt Lett*, t. 36, nr 4, ss. 505–507, luty 2011.
- [263] S. F. Preble, Q. Xu, i M. Lipson, „Changing the colour of light in a silicon resonator”, *Nat Photon*, t. 1, nr 5, ss. 293–296, maj 2007.

- [264] Y.-H. Chen, S. Varma, I. Alexeev, i H. Milchberg, „Measurement of transient non-linear refractive index in gases using xenon supercontinuum single-shot spectral interferometry”, *Opt Express*, t. 15, nr 12, ss. 7458–7467, cze. 2007.
- [265] L. J. Radziemski, „Calculation of dispersion for a plane grating in a Czerny-Turner mount: a comment”, *Appl. Opt.*, t. 20, nr 11, ss. 1948–1950, cze. 1981.
- [266] K. M. Rosfjord, R. A. Villalaz, i T. K. Gaylord, „Constant-bandwidth scanning of the Czerny-Turner monochromator”, *Appl. Opt.*, t. 39, nr 4, ss. 568–572, luty 2000.
- [267] „NIST: Atomic Spectra Database Lines Form”. [Online]. Dostępne na: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html. [Udostępniono: 20-wrz-2013].
- [268] Y. Huang i H. Wang, „An Investigation of the Conformational Behavior of n-Hexane Adsorbed in Zeolites by FT-Raman Spectroscopy”, *Langmuir*, t. 19, nr 23, ss. 9706–9713, lis. 2003.
- [269] E. J. Rosenbaum, A. V. Grosse, i H. F. Jacobson, „Raman Spectra of the Hexanes and Heptanes”, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 61, nr 3, ss. 689–692, mar. 1939.

B. 477/15



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.477/15



90000000191596