

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
LAZERINIŲ TYRIMŲ CENTRAS

Laboratorinis darbas Nr. KS – 1

ŽADINIMO-ZONDAVIMO SPEKTROSKOPINIS MEDŽIAGŲ TYRIMAS

Metodiniai nurodymai



Dėmesio! Darbo metu naudojami lazerinės spinduliuotės šaltiniai – būtina susipažinti ir griežtai laikytis atitinkamų saugos reikalavimų

Būtina naudoti apsauginius akinius

1. Darbo tikslas

Susipažinti su žadinimo-zondavimo metodo taikymu medžiagų spektroskopinių ir relaksacinių charakteristikų tyrimams.

2. Kontroliniai klausimai:

1. Laikinės skyros spektroskopijos metodai.
2. Nuo ko priklauso žadinimo-zondavimo metodo laikinė ir spektrinė skyra?
3. Ar žadinančio ir zonduojančio pluošto poliarizacijos įtakoja rezultatams?

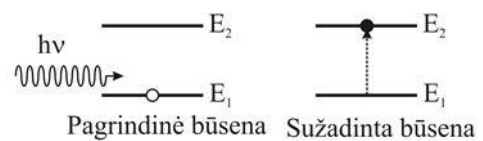
3. Darbo užduotys:

1. Išsiaiškinti žadinimo-zondavimo metodo spektroskopinio medžiagų tyrimo principus.
2. Susipažinti su eksperimento metu naudojama laboratorine įranga.
3. Surinkti žadinimo-zondavimo metodo matavimo grandinę.
4. Ištirti aluminio ftalocianino chlorido etanolio ir etanolio/vandens tirpalų spektrines ir laikines charakteristikas.

4. Teorinis įvadas

4.1. Sugertis ir spinduliavimas

Molekulė, esanti pagrindinėje būsenoje E_1 ir turinti sužadintą būseną su energija E_2 , gali sugerti išorinio elektromagnetinio lauko fotoną, kurio energija $h\nu = E_2 - E_1$. Šuolio metu molekulė yra sužadinama ir pereina iš



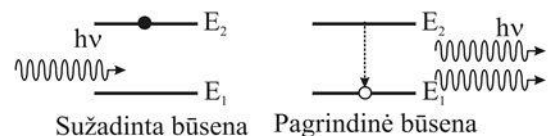
1 pav. Sugertis

pagrindinės būsenos į sužadintąją. Šis procesas vadinamas sugertimi. Fotonų sugerties tikimybė (sugertų fotonų skaičius per laiko vienetą) proporcinga išorinio elektromagnetinio lauko fotonų skaičiui vienetiniame tūryje:

$$\frac{dP_{12}}{dt} = B_{12}^v \rho(\nu), \quad (1)$$

kur B_{12}^v yra sugerties Einšteino koeficientas.

Išorinis elektromagnetinis laukas taip pat gali priversti molekulę, esančią sužadintoje būsenoje E_2 , pereiti į pagrindinę būseną E_1 išspinduliuojant fotoną, kurio energija $h\nu$. Šis procesas vadinamas indukuotu (priverstiniu) spinduliavimu. Išspinduliuotas šviesos



2 pav. Priverstinis spinduliavimas

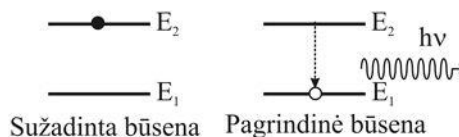
fotonas yra visiškai tapatus šį šuolį sukėlusios išorinio elektromagnetinio lauko fotonui, t.y. dažnis, fazė, poliarizacija ir sklaidimo kryptis sutampa. Tikimybė, kad viena molekulė per laiko vienetą

išspinduliuos fotoną dėl priverstinio spinduliavimo proporcinga išorinio elektromagnetinio lauko fotonų skaičiui vienetiniame tūryje:

$$\frac{dP_{21}}{dt} = B_{21}^{\nu} \rho(\nu), \quad (2)$$

kur B_{21}^{ν} yra indukuoto (priverstinio) spinduliavimo Einšteino koeficientas.

Molekulė, esanti sužadintoje būsenoje E_2 taip pat gali spontaniškai (savaimiškai) pereiti į pagrindinę būseną E_1 išspinduliuodama fotoną, kurio energija $h\nu$. Šis procesas vadinamas spontaniniu (savaiminiu) spinduliavimu. Toks



3 pav. Savaiminis spinduliavimas

spinduliavimas yra nekoherentinis. Tikimybė, kad viena molekulė per laiko vienetą išspinduliuos fotoną nepriklauso nuo išorinio elektromagnetinio lauko:

$$\frac{dP_{21}^{sp}}{dt} = A_{21}, \quad (3)$$

kur A_{21} yra spontaninio(savaiminio) spinduliavimo Einšteino koeficientas.

Šviesos sugertis homogeninėje terpėje yra aprašoma empiriniu Beer'o - Lambert'o - Bouguer'io dėsniu:

$$I = I_0 e^{-\alpha z} = I_0 e^{-\sigma N z}, \quad (4)$$

kur z - optinis kelias (bandinio storis), I ir I_0 - bandinį praėjusios ir į bandinį kritusios šviesos intensyvumas, α - sugerties koeficientas (cm^{-1}), N - sugeriančių molekulių koncentracija (cm^{-3}), σ - sugerties skerspjūvis (cm^2). Taip pat sugerties aprašymui naudojama dešimtainė molinė ekstinkcija ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$). Tuomet (4) dėsnis užrašomas taip:

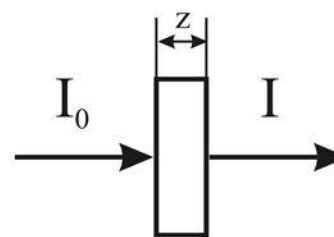
$$I = I_0 10^{-\epsilon c z}, \quad (5)$$

čia c - molinė sugeriančių molekulių koncentracija (M), $\epsilon c z = A$, kur A - bandinio optinis tankis ($A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$, kur T - pralaidumas).

Beer'o - Lambert'o-Bouguer'io dėsnis galioja visais atvejais, kai turime tiesinę sugerties tikimybės priklausomybę nuo elektromagnetinės spinduliuotės intensyvumo arba spinduliuotės įtekio spartos .

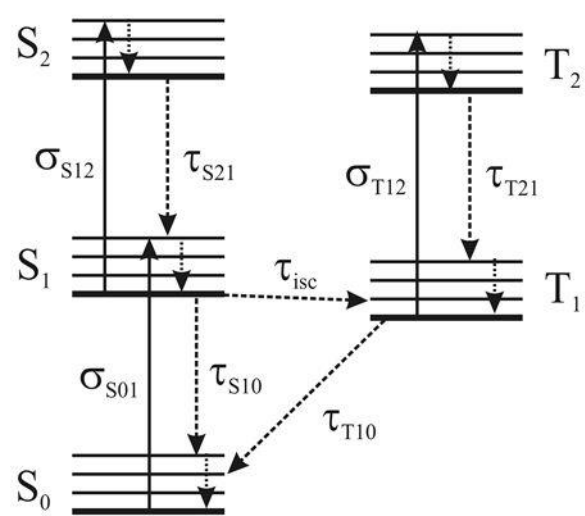
4.2. Organinių molekulių Jablonskio diagrama

Pusiausvyros būsenoje dauguma molekulių užima pagrindinės (mažiausios energijos) singuletinės elektroninės būsenos mažiausios energijos virpesinius lygmenis. Molekulių pasiskirstymas pagal energijas pagrindinėje elektroninėje būsenoje pusiausvyros sąlygomis aprašomas Bolcmano pasiskirstymo funkcija. Dėl elektromagnetinės spinduliuotės sugerties molekulės yra sužadintos į



4 pav. Spinduliuotės, praeinančios bandinį, kurio storis z , sugerties schema

aukštesniašias (arba sužadintas) didesnės energijos elektronines būsenas priklausomai nuo sugerto fotono energijos pakliūdamos į įvairius tų elektroninių būsenų virpesinius energijos lygmenis. Sužadintos elektroninės būsenos nėra pusiausvyros - molekulės per tam tikrą laiką sugrįžta į pagrindinę elektroninę būseną ir galų gale nusistovint pusiausvyrai dauguma jų atsiduria pagrindinės elektroninės būsenos žemiausios energijos virpesinėje būsenoje, t.y. toje, kurioje buvo iki šviesos kvanto sugerties. Šis pusiausvyros nusistovėjimo procesas vadinamas elektroninių sužadintų būsenų relaksacija ir paprastai yra sudėtingas keletą ar net daugelį stadijų turintis vyksmas, kuriame dalyvauja daugelis fizikinių procesų, apibūdinamų tikimybėmis. Be spontaninių spindulinių šuolių, kurių tikimybė A_{21} griežtais sąryšiais (Einšteino sąryšiai) susijusi su kitais molekulės sąveiką su šviesa apibūdinančiais Einšteino koeficientais (sugerties B_{12}^{ν} ir priverstinio spinduliavimo B_{21}^{ν}), galimi ir kiti būdai sugrįžti į pagrindinę elektroninę būseną, kurie vadinami nespinduliniais. Nors sužadinimo šuolio metu molekulės atomų branduolių koordinatės nepakinta, dėl išorinių elektronų tankio persiskirstymo kintant molekulės elektronei būsenai sužadintos molekulės nebūtinai yra pusiausvyros su aplinka. Dažnai sužadintoje būsenoje termodinaminę pusiausvyrą atitinka kitos nei pagrindinės būsenos molekulę sudarančių branduolių koordinatės, arba kita molekulės geometrinė forma. Todėl sužadintoje būsenoje molekulės branduolių koordinatės gali kisti, tuo pačiu sąlygodamos jos erdvinės struktūros pasikeitimus. Vyraujantys vidinės energijos, kurią molekulė įgyja sužadinimo metu praradimo mechanizmai ir keliai priklauso nuo konkrečios molekulės savybių, įvairių cheminių ir fizikinių sąveikų su aplinka pobūdžio. Pagal išorinių molekulės elektronų sukinių konfigūraciją skiriamos dvi skirtingos sužadintos elektroninės būsenos. Būsena su suporuotais sukiniiais vadinama singuletine būsena (S), o nesuporuotų sukinių būsena vadinama tripletine (T). Pagrindiniai praradimo keliai yra vibracinė relaksacija, nespinduliniai ir spinduliniai šuoliai. Vibraciniai šuoliai vyksta tarp molekulių elektroninę būseną sudarančių vibracinių ir rotacinių lygmenų į žemiausią elektroninės būsenos vibracinį lygmenį. Nespindulinius šuolius galima suskirstyti į vidinę konversiją ir interkombinacinę konversiją. Vidinė konversija yra nespindulinis šuolis tarp vienodo multiplėtiškumo (singuletinis \rightarrow singuletinis, tripletinis \rightarrow



5 pav. Organinių molekulių energijos lygmenų Jablonskio diagrama

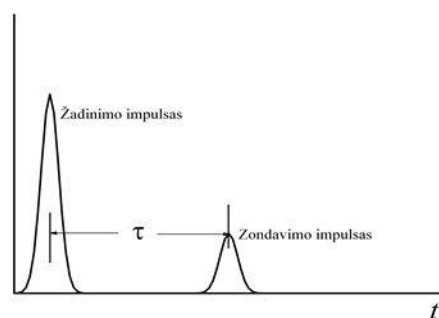
tripletinis) energijos būsenų. Interkombinacinė konversija yra nespindulinis šuolis tarp skirtingo multipletiškumo (singuletinis → tripletinis, tripletinis → singuletinis) energijos būsenų. Spindulinius šuolius galima suskirstyti į fluorescenciją, fosforescenciją ir uždelstą fluorescenciją. Fluorescencija yra spinduliniai šuoliai tarp vienodo multipletiškumo energijos būsenų. Fosforescencija yra spinduliniai šuoliai tarp skirtingo multipletiškumo energijos būsenų. Uždelstoji fluorescencija yra spinduliniai šuoliai tarp vienodo multipletiškumo energijos būsenų iš pakartotinai užpildytos energetinės būsenos dėl interkombinacinės konversijos. Įvairūs energijos relaksacijos vyksmai konkuruoja tarpusavyje ir šių vyksmų greičių konstantos ($k = 1/\tau$) priklauso nuo vidinių molekulos sandaros ypatumų bei išorinių veiksnių (aplinkos, temperatūros, slėgio, ir t.t.).

4.3. Žadinimo-zondavimo metodas

Tiriant energijos relaksacijos vyksmus, kurių trukmės yra mažesnės nei 10^{-10} s, yra patogu naudoti laikinės skyros žadinimo-zondavimo metodą. Tiriamos molekulės yra sužadinamos intensyviu lazeriniu impulsu į aukštesnius energijos lygmenis. Zonduojantis impulsas ateina su tam tikru vėlinimu žadinančio impulso atžvilgiu ir ištiria užpildos tankio evoliuciją. Laikinę šio metodo skyrą apsprendžia impulso trukmė, bet ne prietaisų laikinis atsakas. Išmatuota laikinė priklausomybė yra sistemos laikinio atsako (paprastai impulso trukmės) ir tikrosios laikinės priklausomybės konvoliucija:

$$f_{išmatuotas}(t) = \int_0^t g(t') f_{tikra}(t - t') dt', \quad (6)$$

kur $g(t)$ - sistemos laikinis atsakas. Zonduojančio impulso energija turi būti žymiai mažesnė nei žadinančio impulso, kad neįtakotų bandinio sužadinimo relaksacijos vyksmų evoliucijos. Žadinamojo ir zonduojančio impulsų bangos ilgiai gali būti tokie patys arba gali būti skirtingi. Kadangi lazerio impulsų energijos gali skirtis viena nuo kitos, tai zonduojantį impulsą reikia padalyti į atraminį ir bandinį zonduojantį impulsus. Jeigu atraminis pluoštas



6 pav. Žadinimo zondavimo metodas

neina per bandinio vietą, kuri nėra žadinama, tokiu atveju reikia matuoti ne tik kai yra žadinimas, bet kai ir nėra žadinimo impulsų. Vietoje zonduojančio vieno siauro spektro impulso gali būti naudojamas plataus spektro impulsas, tokiu atveju sutrumpėja matavimo laikas, nes vienu impulsu galima išmatuoti bandinio sugerties pokytį iškart visame tiriamame spektriniame ruože.

Žadinimo-zondavimo eksperimente matuojamas bandinio optinio tankio (arba pralaidumo) pokytis:

$$\Delta A = A_{suž} - A_{nesuž} = -\log \frac{I_{suž}}{I_0} + \log \frac{I_{nesuž}}{I_0} = -\log \frac{I_{suž}}{I_{nesuž}}, \quad (7)$$

kuris yra proporcingas, sugeriančių arba spinduliuojančių tam tikro bangos ilgio šviesą, dalelių skaičiaus pokyčiui. Bandinio sugerties koeficientas α zonduojančiam impulsui bus:

$$\alpha = \sum_m \pm \sigma_m(\lambda, \varphi, \mathbf{r}) N_m(I, \mathbf{r}, t), \quad (8)$$

kur σ_m yra m -osios būsenos sugerties („+“ ženklas) arba spinduliuavimo(emisijos) („-“ ženklas) skerspjūvis, o N_m – m -osios būsenos užpildymo tankis. Skirtuminį spektrą sužadavimo metu, kai nesudaro naujos nestacionarios būsenos, gali įtakoti keletas veiksnių: išblyškimas, atsirandantis dėl dalelių, esančių pagrindinėje būsenoje, koncentracijos sumažėjimo, zonduojančio pluošto stiprinimas dėl fluorescencijos, sužadintų būsenų sugertis į aukštesnius lygmenis. Naujų nestacionarių būsenų, dalyvaujančių relaksacijos procese, susidarymas taip pat įtakoja skirtuminius spektrus, kadangi atsiranda naujos būsenos galinčios sugerti, bei fluorescuoti ar fosforescuoti.

Jeigu turime dviejų būsenų atvejį, kuris gali būti sudėtingesnės lygmenų diagramos dalis, tai šiuo atveju būsenų užpildos kitimas laike dėl sugerties iš l į m būseną ($E_l \rightarrow E_m$) bus:

$$\frac{\partial N_l}{\partial t} = -\frac{\sigma_{l,m}}{h\nu} I N_l \quad \text{ir} \quad \frac{\partial N_m}{\partial t} = +\frac{\sigma_{l,m}}{h\nu} I N_l, \quad (9)$$

dėl indukuoto (priverstinio) spinduliuavimo iš m į l būseną ($E_m \rightarrow E_l$):

$$\frac{\partial N_l}{\partial t} = +\frac{\sigma_{m,l}}{h\nu} I N_m \quad \text{ir} \quad \frac{\partial N_m}{\partial t} = -\frac{\sigma_{m,l}}{h\nu} I N_m, \quad (10)$$

ir dėl spontaninio(savaiminio) spinduliuavimo iš m į l būseną ($E_m \rightarrow E_l$):

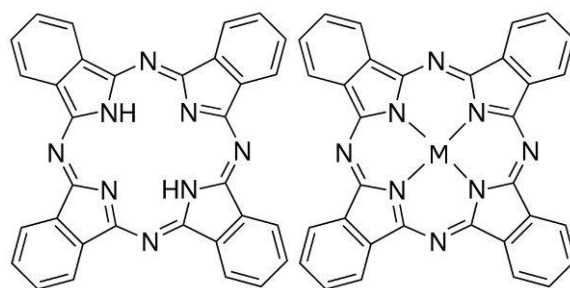
$$\frac{\partial N_l}{\partial t} = +k_{m,l} N_m \quad \text{ir} \quad \frac{\partial N_m}{\partial t} = -k_{m,l} N_m, \quad (11)$$

kur I yra spinduliuotės įtėkis. Tiek spontaninės emisijos, tiek nespindulinės relaksacijos greičių konstantas $k_{m,l}^{spont}$ ir $k_{m,l}^{nospind}$ tarp tų pačių būsenų galima sudėti ir gauti pilnutinę relaksacijos greičio konstantą $k_{m,l}^{pil} = k_{m,l}^{spont} + k_{m,l}^{nospind} + \dots$. Naudojant šią dviejų lygmenų sistema galiam sudaryti daug sudėtingesnę daugelio lygmenų sistemą. Bendra užpildų tankių suma neturi kisti laike:

$$N_0^{pil} = \sum_m N_m. \quad (12)$$

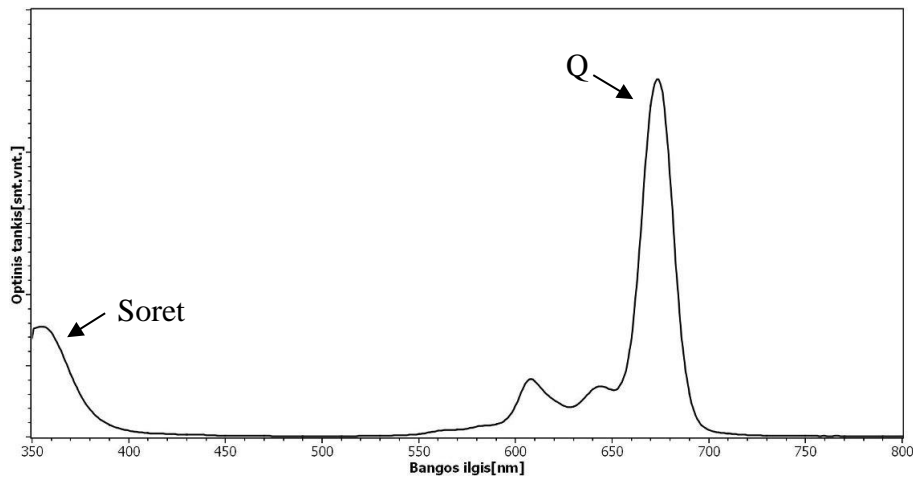
4.4. Ftalocianinai

Ftalocianinai yra organiniai junginiai, savo molekulinėje struktūroje turintys aromatinius heterožiedus. Ftalocianinai gali sudaryti metal-ftalocianino kompleksus, kuriuose ftalocianino heterožiedo centre yra metalo atomai, pvz.: Cu, Zn, Al ir t.t.. Ftalocianinai ir ypač jų metalo kompleksai dalyvauja biologiniuose, cheminiuose ir fizikiniuose procesuose, todėl turi platų panaudojimą dažų ir



7 pav. Ftalocianinas ir metal-ftalocianino kompleksas

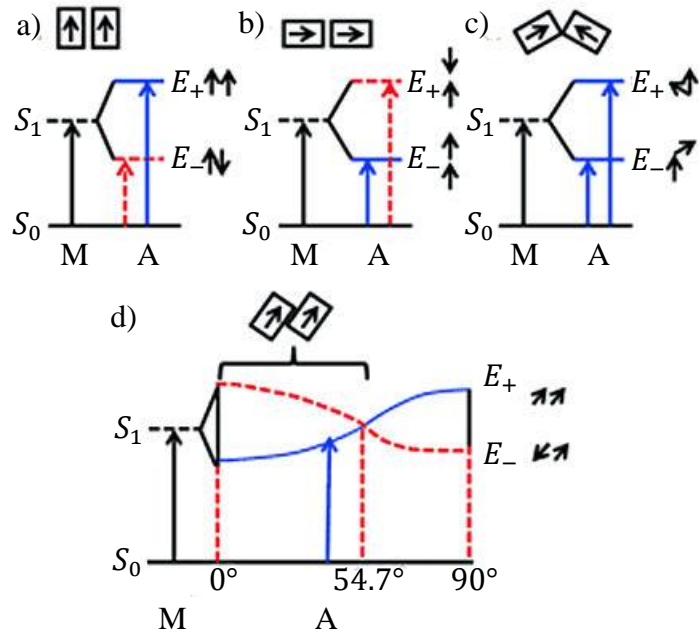
pigmentų pramonėje, optoelektronikoje ir t.t.. O dėl panašumo su porfiriniais ir fotodinaminėje



8 pav. Metal-ftalocianino komplekso sugerties spektras

terapijoje. Heterožiedo centre patalpintas metalo jonas, bei šoninių vandenilio atomų heterožiede pakeitimas funkcinėmis molekulinėmis grupėmis smarkiai įtakoja chemines ir fizikines ftalocianinų savybes, kaip tirpumą tirpikliuose, terminį stabilumą, sugerties spektrus. Metal-ftalocianino etanolio tirpalų sugerties spektruose yra stebimos dvi pagrindinės sugerties juostos: ties ~350nm (Soret arba B juosta), atitinkanti šuolį $S_0 \rightarrow S_2$, ir ties 600-700nm (Q juosta), atitinkanti šuolį $S_0 \rightarrow S_1$. Šios

juostos yra būdingos metal-ftalocianino monomerams. Be intensyvios sugerties Q juostos ties ~670nm taip pat galima stebėti sugertiems juostas ties ~650nm ir ~605nm atitinkančias šuolius į aukštesnius vibracinius S_1 būsenos lygmenius. Ftalocianinai, kai kuriuose tirpikliuose pvz.: vandenyje ar chloroforme, gali formuoti dimerus ir/ar agregatus dėl ko pakinta jų sugerties spektrai. Metal-ftalocianinų agregacija priklauso nuo koncentracijos, tirpiklio, pakaitinių funkcinių grupių, metalo jonų komplekse ir temperatūros. Agregatuose pakinta ftalocianinų heterožiedų elektronų pasiskirstymo struktūra dėl ko yra įtakojama pagrindinė bei sužadinta



9 pav. Molekuliinių agregatų energijos lygmenų diagrama. a) H-agregatai, b) J-agregatai, c) agregatai, kuriose monomerų dipolio ašys sudaro kampą vienas kito atžvilgiu, d) agregatų energijos lygmenis į kurį leidžiamas šuolis (mėlyna linija) priklausomybė nuo monomero dipolio ašies ir agregato ašies kampo.

elektroninės būsenos. Ftalocianino heterožiedo geometrija įtakoja formuojamų agregatų spektrines savybes. Agregatų sugerties juosta bus pasislinkusi į mėlynąją spektrinę pusę monomerų sugerties juostos atžvilgiu kai kampas tarp monomero poliarizacijos dipolio ašies ir agregato ašies yra daugiau nei 54.7° . Kai kampas yra 90° susiformuoja „sumuštinio“ tipo H-agregatai (hipsochrominis juostos poslinkis). Jei kampas mažesnis nei 54.7° , agregatų sugerties juosta bus pasislinkusi į raudonąją spektrinę pusę (batochrominis poslinkis). Tokie agregatai vadinami J-agregatais. Metal-ftalocianinų agregatuose sutrumpėja sužadintų būsenų gyvavimo trukmė dėl padidėjusios nespindulinės sužadintų būsenų relaksacijos.

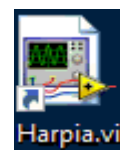
5. Darbo priemonės ir prietaisai

5.1. Optiniai elementai ir prietaisai

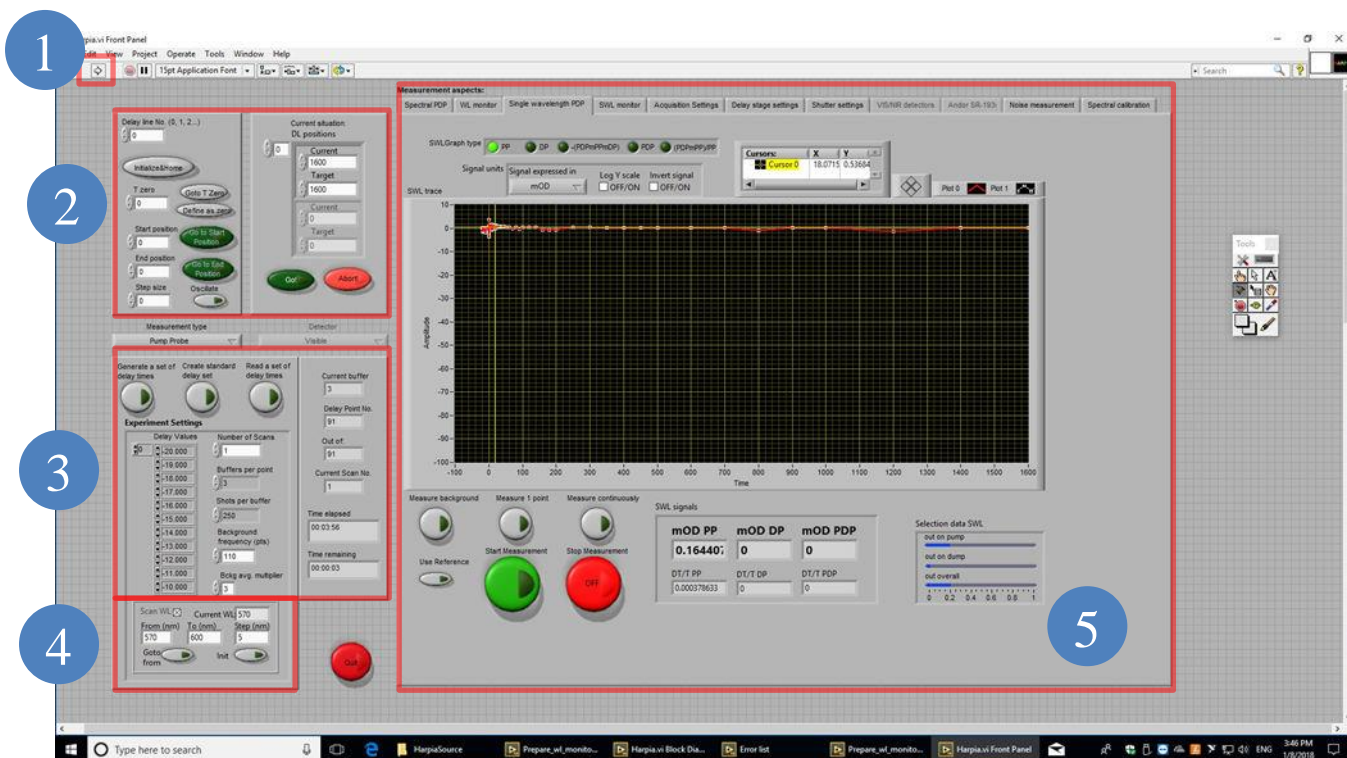
Laboratoriniame darbe naudojama: femtosekundinė Ti:safyro lazerinė sistema (impulso trukmė ~ 100 fs), pluošto daliklis PD1 ($\lambda=800$ nm, ats.koef.= 25%, pral.koef.=75%, krit.kampas= 45°), veidrodžiai M1, M2, M3, M4, M8 ($\lambda=800$ nm, ats. koef.= 99,9%, krit. kampas= 45°), veidrodžiai M5-M7, M9, M11, M12 (aliumininiai, $\lambda=300$ -IR nm, ats. koef.>86 %), veidrodis M10 ($\lambda=400$ nm, ats. koef.= 99,9%, krit. kampas= 0°), antros harmonikos kristalas AHK, retroreflektorius RR, 30cm vėlinimo linija VL, lęšiai L1, L2, L3, irisinės diafragmos: ID1(aukščio ribotuvo padėties nekeisti), ID2(aukščio ribotuvo padėties nekeisti), ID3, filtras F1(neutralus filtras), veidrodis F2 (800nm, krit. kampas= 0°), filtras F3, stiklo plokštelė SP, pptinis elementas kontinuumo generavimui KG (safyro plokštelė), monochromatorius MC, fotodiodiniai detektoriai FD1 ir FD2, bandinio laikiklis BL, sklendė SKL, modulatorius MOD.

5.2. Valdymo programa

Vėlinimo linija, monochromatorius, sklendė ir fotodiodiniai detektoriai yra valdomi LabVIEW programa Harpia.vi, kuri paleidžiama paspaudus programos nuorodą darbalaukyje (10 pav.). Norint paleisti programos veikimą, paspausti mygtuką viršutiniame kairiajame kampe (1) (11 pav.). Viršutiniame kairiajame kampe yra vėlinimo linijos valdymo skydelis (2). Paspaudus „Initialize“ vėlinimo linija pereina į pradinę būseną. Padėtis keičiama, įrašius norimą poziciją pikosekundėmis į „Target“ langelį ir paspaudus „Go“ mygtuką. Norint pakeisti nulinės padėties poziciją, reikia vėlinimo linija nustatyti į norimą poziciją ir paspausti „Define as zero“. Paspaudus „Init“ mygtuką spektrinių parametrų nustatymo skydelyje (4) monochromatorius pereina į pradinę būseną. Langelyje „From (nm)“ įrašoma bangos ilgio, nuo kurio norima matuoti, vertė nanometrais. Langelyje „To (nm)“ įrašoma bangos ilgio, iki kurio norima matuoti, vertė nanometrais. Langelyje „Step (nm)“ įrašoma matavimo žingsnio vertė nanometrais. Paspaudus mygtuką „Goto from“,



10 pav. Harpia.vi nuoroda

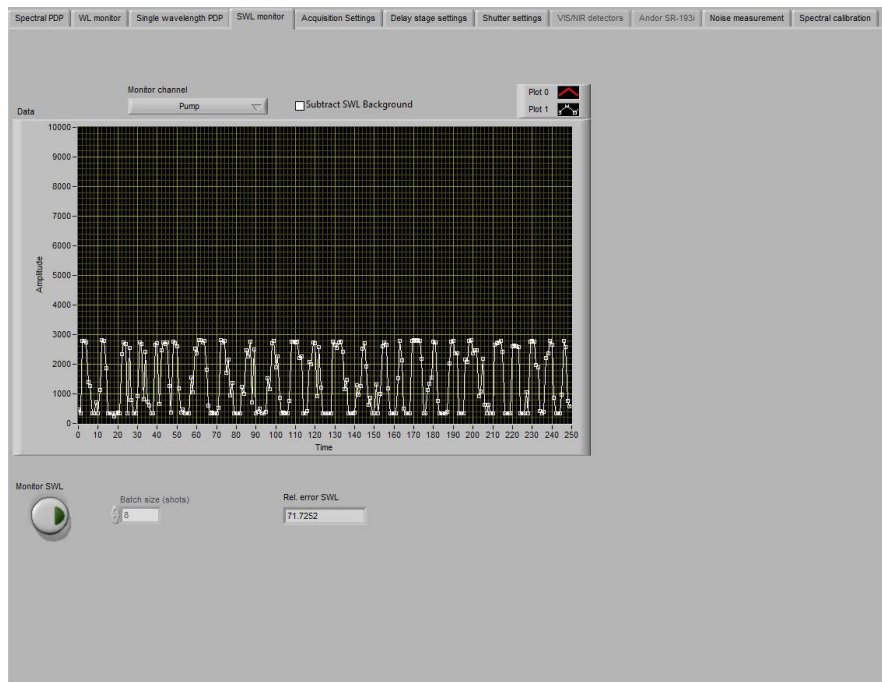


11 pav. Matavimo programos Harpia.vi langas. 1 – programos paleidimo mygtukas, 2 – vėlinimo linijos valdymo skydelis, 3 – matavimo laikinių parametų nustatymo skydelis, 4 – matavimo spektrinių parametų nustatymo skydelis, 5 – matavimo tipo pasirinkimo ir rezultatų atvaizdavimo skydelis.

monochromatoriuje nustatomas langelyje „From (nm)“ nurodytas bangos ilgis. Matavimų laikinių parametų nustatymo skydelyje (3) paspaudus „Generate a set of delay times“ sukuriama vėlinimo linijos padėčių rinkinys, kuriuose matuojamas sugerties pokytis, naudojant vėlinimo linijos valdymo skydelyje esančias pradžios („Start position“) ir galinės („End position“) padėčių vertes. Žingsnis tarp dviejų padėčių būtų lygus „Step size“ vertei. Paspaudus „Create standard delay set“ sukuriama vėlinimo linijos padėčių rinkinys nuo -20ps iki 1600ps laikiniu vėlinimu su kintančiu žingsniu tarp dviejų padėčių. Paspaudus „Read a set of delay times“ nuskaityta laikinių padėčių vertės iš bylos. „Shots per buffer“ laukelyje yra nurodoma impulsų imtis, kurios vidurkis naudojamas skaičiuoti optinio tankio pokytis. „Buffers per point“ laukelyje yra nurodomas impulso imčių kiekis optinio tankio pokyčio vidurkiui skaičiuoti. „Number of Scans“ laukelyje yra nurodoma kiek matavimų atliekama, kurių rezultatai yra vidurkinami.

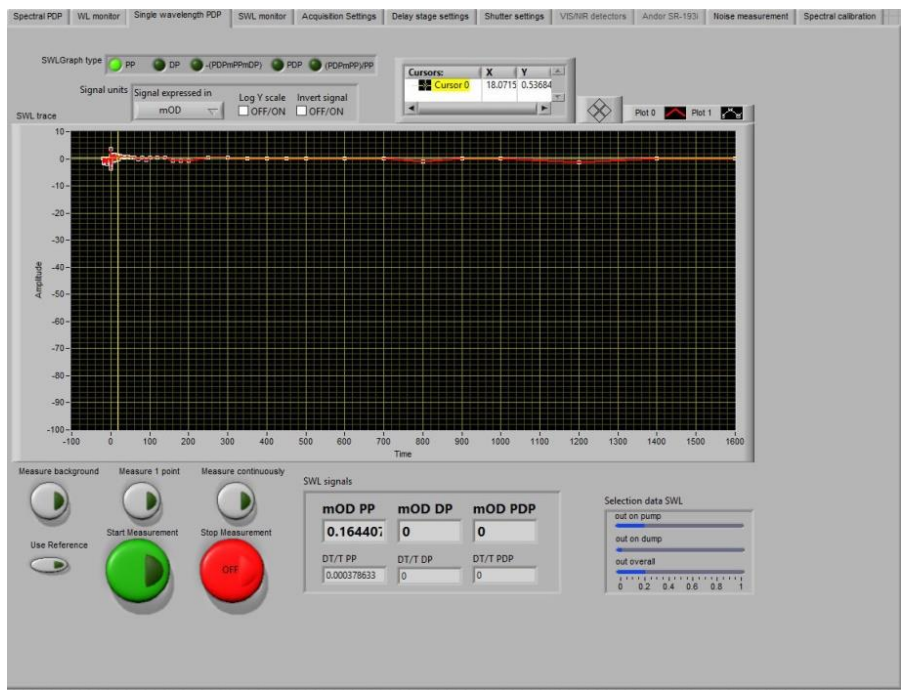
Matavimo tipo pasirinkimo ir rezultatų atvaizdavimo skydelyje (5) pasirinkus „SWL monitor“ skirtuką galima stebėti fotodiodinių detektorių matuojamus signalus. Norimas stebėti fotodiodinis detektorius pažymimas pasirinkimo laukelyje „Monitor channel“. Elektriniai signalai iš fotodiodinių detektorių patenka į analoginį-skaitmeninį keitiklį, iš kurio skaitmeninis signalas patenka į kompiuterį. Fotodiodinio detektoriaus FD1 („Sample“) signalo vertė negali viršyti 16383, o FD2

(„Pump“) signalo vertė negali viršyti 4095. Matavimas paleidžiamas ir sustabdomas paspaudus mygtuką „Monitor SWL“. Pažymėjus „Subtract SWL background“ atimamas anksčiau išsaugotas fonas.



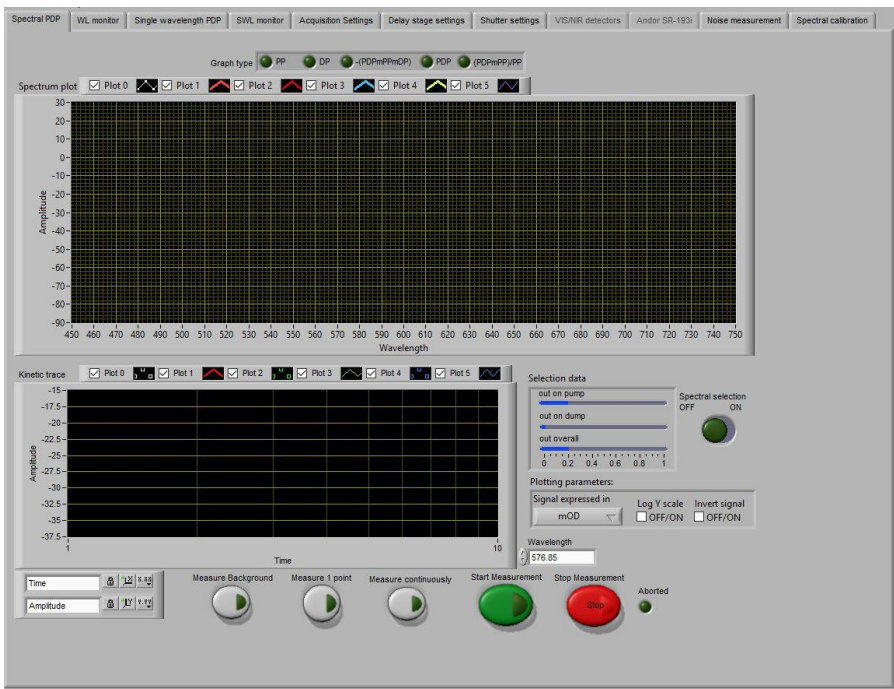
12pav. Matavimo tipo pasirinkimo ir rezultatų atvaizdavimo skydelio „SWL monitor“ skirtukas

Pasirinkus „Single wavelength PDP“ skirtuką galima išmatuoti laikinę priklausomybę ties nustatytu bangos ilgiu („Current WL“ matavimo spektrinių parametų nustatymo skydelyje (4)). Paspaudus „Measure background“ yra uždaroma sklendė ir išmatuojamas fonas. Paspaudus „Measure 1 point“ išmatuojamas optinio tankio pokytis, kuris atvaizduojamas „SWL signals“ „mOD PP“ laukelyje ir grafiškai diagramoje, esamoje vėlinimo linijos padėtyje. Paspaudus „Measure continuously“ optinio tankio pokytis matuojamas kol nepaspaudžiamas „Measure continuously“ dar kartą. Matavimo rezultatai atvaizduojami „SWL signals“ „mOD PP“ laukelyje ir grafiškai diagramoje. Optinio tankio pokyčio priklausomybė nuo laiko vėlinimo linijos padėtyse, nustatytuose matavimo laikinių parametų skydelyje, pradama matuoti paspaudus „Start Measurement“. Atsidariusiame lange sukuriamą naują rinkmeną arba pasirenkama viena iš esančių rinkmenų, kurioje bus išsaugomi tarpiniai matavimo rezultatai. Matavimą galima sustabdyti paspaudus „Stop Measurement“. Pabaigus matavimą galima išsaugoti suvidurkintus matavimo rezultatus, kurie gali būti naudojami tolesniems skaičiavimams.



13 pav. Matavimo tipo pasirinkimo ir rezultatų atvaizdavimo skydelio „Single wavelength PDP“ skirtukas

Pasirinkus „Spectral PDP“ skirtuką galima išmatuoti optinio tankio pokyčio spektrinę ir laikinę priklausomybę. Paspaudus „Measure background“ uždaroma sklendė ir išmatuojamas fonas nurodytame spektriniame diapazone. Paspaudus „Measure 1 point“ išmatuojamas optinio tankio

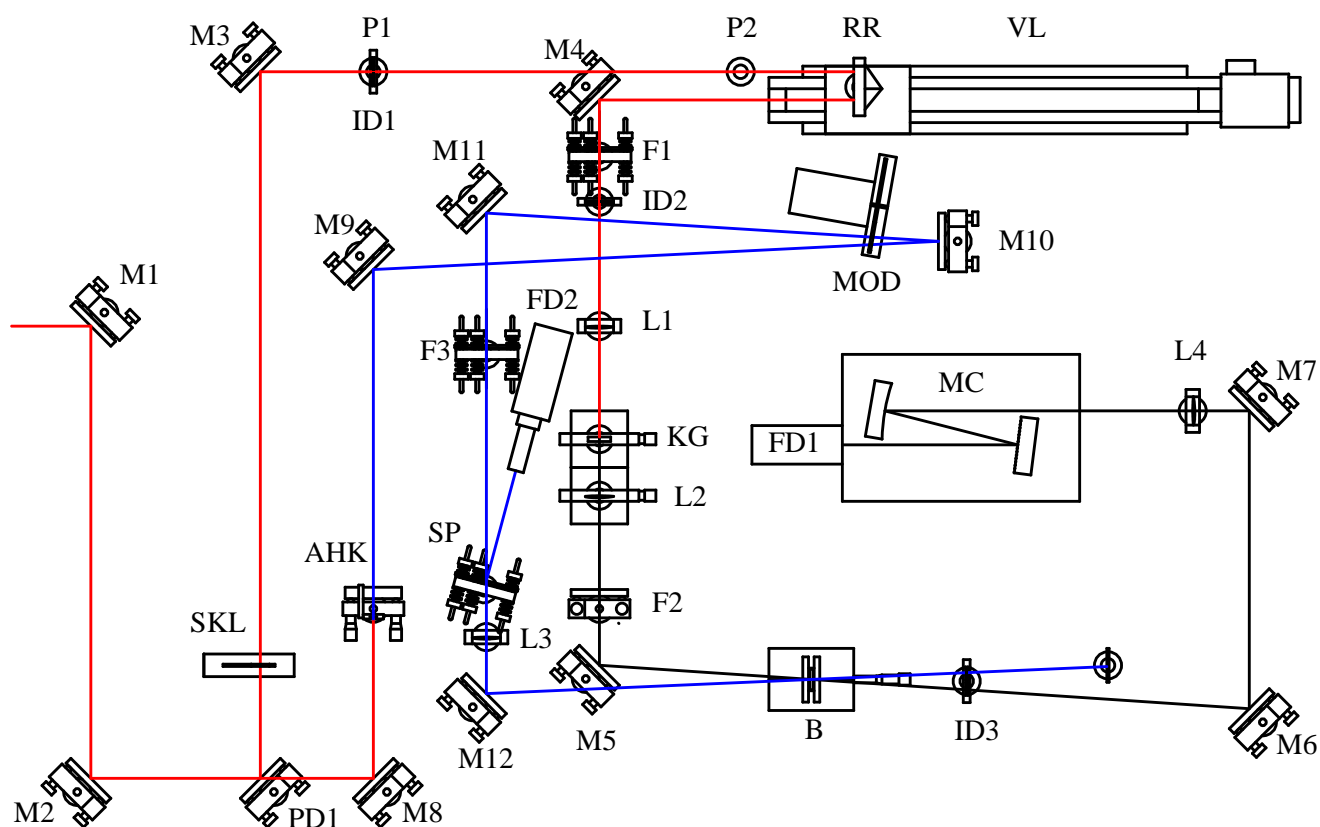


14 pav. Matavimo tipo pasirinkimo ir rezultatų atvaizdavimo skydelio „Spectral PDP“ skirtukas

pokyčio priklausomybė nurodytame spektriniame diapazone, esamoje vėlinimo linijos padėtyje. Paspaudus „Measure continuously“ matuojamas optinio tankio pokyčio priklausomybė nurodytame spektriniame diapazone, esamoje vėlinimo linijos padėtyje, po kol nepaspaudžiamas „Measure continuously“ dar kartą. Optinio tankio pokyčio priklausomybė nuo bangos ilgio ir laiko pradeda matuoti paspaudus „Start Measurement“. Atsidariusiame lange sukuriama nauja rinkmena arba pasirinkama viena iš esančių rinkmenų, kurioje bus išsaugomi tarpiniai matavimo rezultatai. Matavimą galima sustabdyti paspaudus „Stop Measurement“. Pabaigus matavimą galima išsaugoti suvidurkintus matavimo rezultatus, kurie gali būti naudojami tolesniems skaičiavimams.

Programa sustabdoma paspaudus „Quit“.

6. Darbo schema



15 pav. Matavimo grandinė.

7. Darbo eiga

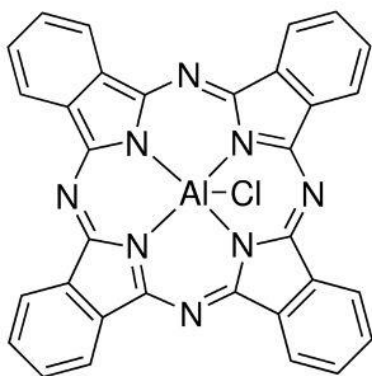
7.1. Matavimo schemos derinimas

- Įjungti vėlinimo linijos, sklendės, fotodiodinių detektorių, monochromatoriaus ir modulatoriaus maitinimą.
- Išstatyti pluošto daliklį PD1 ir veidrodį M8 45° kampu. Derinant M1 ir M2 veidrodžius nukreipti lazerinį pluoštą lygiagrečiai stalo paviršiui. Pluoštas turi praeiti pro pluošto daliklį PD1 ir pataikyti į veidrodžio M8 centrą. Pluošto daliklis neturi riboti lazerinio pluošto.
- Naudodami pluošto daliklio PD1 ir veidrodžio M3 laikiklių derinimo varžtus nukreipti lazerio pluoštą išilgai vėlinimo linijos VL.
- Įstatyti irisinę diafragmą ID1 į laikiklį P1, esančioje arčiau veidrodžio M3. Derinant PD1 sutapatinti lazerio pluošto centrą su irisinės diafragmos ID1 centru.
- Perkelti irisinę diafragmą ID1 į laikiklį P2, esantį toliau nuo veidrodžio M3. Derinant M3 sutapatinti lazerio pluošto centrą su irisinės diafragmos ID1 centru.
- Kartoti derinimo veiksmus, kol pluoštas nesklis per irisinės diafragmos ID1 centrą padėtyse P1 ir P2.
- Derinant M4 sutapatinti lazerio pluošto centrą su irisinės diafragmos ID2 centru.
- Paslinkti retroreflektorių RR į kitą vėlinimo linijos galą (per ~1500ps). Patikrinti ar pluoštas sutampa su ID2 centru. Jei pluoštas pasislinko, derinti veidrodį M3.
- Paslinkti retroreflektorių į vėlinimo linijos pradžią. Patikrinti ar pluoštas sutampa su ID2 centru. Jei nesutampa, derinti pluošto daliklį PD1.
- Kartoti derinimą, jei pluošto padėtis kinta ID2 centro atžvilgiu, keičiant retroreflektoriaus padėtį.
- Išstatyti lęšius L1, L2 ir optinį elementą kontinuumui generuoti KG. Lazerio pluoštelis turi eiti per lęšio L1 optinę ašį ir būti fokusuojamas į optinį elementą KG. Lazerio pluoštelio optiniame elemente KG generuojamas kontinuumas, kuris lęšiu L2 sufokusuojamas į bandinį B.
- Derinant veidrodžius M5, M6, M7 nukreipti lazerio pluoštelį į monochromatoriaus MC įėjimą.
- Derinant veidrodžius M8-M12 nukreipti praėjusį pro pluošto daliklį PD1 lazerio pluoštelį lygiagrečiai stalo paviršiui į bandinį.
- Išstatyti antros harmonikos kristalą AHK lazerinio pluošto kelyje taip, kad lazerio pluoštas pataikytų į AHK centrą. Keičiant AHK pokrypio kampą derinimo varžtais, sugeneruoti lazerio spinduliuotės antrąją harmoniką. Jei reikia paderinti veidrodžius M8-M12.
- Stiklo plokštele SP nukreipti atsispindėjusį lazerio pluoštelį į fotodiodą FD2.
- Išstatyti glaudžiamąjį lęšį L3. Lęšio optinė ašis turi sutapti su lazerio pluoštelio centru.

- Įstatyti bandinį B. Žadinančio pluoštelio židinis turėtų būti 5-10mm už bandinio. Derinant veidrodį M12 sutapatinti žadinantį lazerio pluoštelį su zonduojančiu kontinuumo pluošteliu bandinyje. Bandinys turi būti pastatytas taip, kad spindulių kirtimosi vieta būtų bandinio viduje. Spindulių sankirta patikrinama judinant vėlinimo liniją VL. Jeigu spinduliai visiškai nesusikerta arba išsisklaido judant VL, PD1 ir M3 derinama pakartotinai.
- Pastatyti irisinę diafragmą ID3. ID3 naudojama atskirti zonduojantį kontinuumo pluoštelį nuo žadinančio lazerio pluoštelio. Pro diafragmą turi praeiti tik zonduojantis kontinuumo pluoštelis.
- Išstatyti lęšį L4. Lęšio optinė ašis turi sutapti su zonduojančio kontinuumo pluoštelio centru. Lęšio židinis turi sutapti su monochromatoriaus MC įėjimo plyšiu. Fotodiodas FD1 naudojamas nuskaityti zonduojančio pluoštelio signalo dydį ties tam tikru bangos ilgiu.

7.2. Matavimas

Bandiniams naudojami 10^{-4} mol/l aliuminio ftalocianino chlorido etanolio tirpalas ir 10^{-4} mol/l aliuminio ftalocianino chlorido etanolio/vandens (1:1) tirpalas 1 mm kiuvetėse.



16 pav. Aliuminio ftalocianino chloridas

Išmatuoti bandinių sugertiems spektrus Shimadzu UV3101 spektrometru (programinė įranga UV Probe(User)).

Įstatyti kiuvetę su aliuminio ftalocianino chlorido etanolio tirpalu į bandinio vietą.

Nustatyti vėlinimo linijos padėtį, kurioje žadinantis ir zonduojantis impulsai į bandinį ateina vienalaikiškai.

Išmatuoti ne mažiau kaip 5 laikines optinio tankio pokyčio priklausomybes ties skirtingais bangos ilgiais.

Išmatuoti ne mažiau kaip 5 spektrinių optinio tankio pokyčio priklausomybių (matavimo žingsnis nedidesnis nei 5nm) skirtinguose

vėlinimo padėtyse.

Įstatyti kiuvetę su aliuminio ftalocianino chlorido etanolio/vandens tirpalu į bandinio vietą.

Išmatuoti ne mažiau kaip 5 laikines optinio tankio pokyčio priklausomybes ties skirtingais bangos ilgiais.

Išmatuoti ne mažiau kaip 5 spektrinių optinio tankio pokyčio priklausomybių (matavimo žingsnis nedidesnis nei 5nm) skirtinguose vėlinimo padėtyse.

Atvaizduoti rezultatus grafiškai. Aproximavus daugiaekspontine formule apskaičiuoti gyvavimo trukmes. Paaiškinti rezultatus ir skirtumus tarp bandinių.

1. W.Demtröder, Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentations, (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2003)
2. G.D.Scholes, Pump and Probe Studies of Femtosecond Kinetics, in: Encyclopedia of Modern Optics, Vol 1, ed. R.D.Guenther, D.G.Steel, L.Bayvel (Elsevier Ltd.,Oxford, 2004).
3. R.L.Sutherland, Handbook of Nonlinear Optics, (Marcel Dekker, Inc., New York, 2003)
4. R.Menzel, Photonics. Linear and Nonlinear Interactions of Laser Light and Matter, (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2001)