

Kinetinė spektroskopija: Įvadas

Kas aš toks?

- Gimiau 1976 m. Vilniuje
- 1994 baigiau mokyklą ir įstojau į VU FF
- 2000 baigiau VU FF cheminės ir aplinkos fizikos magistrantūrą ir...

Išvažiavau į Amsterdamą daryti doktorantūros...



2005 vasario mėnesį apgyniau daktaro disertaciją ir grįžau dirbti į VU FF kvantinės elektronikos katedrą

Kursas

- Paskaitos (48 val.)
- Laborai (16 val.)
 1. Spektrometro laikinės aparatinės funkcijos matavimas (8 val., savarankiškas darbas – 6 val.)
 2. Molekulių sužadintos būsenos gyvavimo trukmės matavimas laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodu. (8 val., savarankiškas darbas – 6 val.)
 3. Molekulių fotoizomerizacijos tyrimas (8 val., savarankiškas darbas – 8 val.)
 4. Krūvininkų relaksacijos tyrimas dinaminį gardelių spektroskopijos metodu (8 val., savarankiškas darbas – 8 val.)

Kursas

Mūsų tikslai:

- 1: Aptarti plačiausiai paplitusius kinetinės spektroskopijos metodus, žinoti, kokiems procesams tirti šie metodai aktualūs.
- 2: Susipažinti su fizikinių sistemų, kuriose stebimi šie greiti procesai, aprašymo būdais. Kitaip tariant, žinoti, kaip interpretuoti spektroskopinius duomenis.

Turinys (preliminarus)

- Kinetinė spektroskopija
- Technika
 - Trumpų impulsų lazeriai
 - Trumpų impulsų generavimas
 - Norimų spektro sričių padengimas
 - Harmonikų generacija
 - Parametrika
 - Kontinuumas
 - DFG
 - Puslaidininkiniai lazeriukai, kvantinių kaskadų lazeriai, kt.
 - Registravimo įranga
 - Detektoriai (CCD, CMOS, n-MOS, PMT, fotorezistoriai etc.)
 - Duomenų surinkimo įranga (DAQ)
 - Elektroninė laiko skyros įranga

Preliminarus turinys (toliau)

- Duomenų analizė
 - Parametrų įvertinimas
 - Singuliarinių verčių dekompozicija
 - Globalinė ir tikslinė analizė
- Spektroskopiniai ingredientai
 - Elektroninė spektroskopija
 - Sugertis
 - Emisija
 - Štarko spektroskopija
 - Keturbangis maišymas (gardelės, 3PEPS, 2DES)
 - Virpesinė spektroskopija
 - FTIR
 - IR pump-probe
 - Ramanas
 - 2D-IR
 - Fotoelektronų spektroskopija
 - Rentgeno spektroskopija ir laiko skyros difrakcija
 - EFISH

Preliminarus turinys (toliau)

- Sistemos ir procesai
 - Molekulės
 - Solvatacija
 - Virpesinė relaksacija
 - Interkombinacinė konversija
 - Fotoizomerizacija
 - Intramolekulinė ir intermolekulinė protono pernaša
 - Molekuliniai agregatai
 - Eksitonai
 - Energijos pernaša, FRET
 - Krūvio pernaša ir kt
 - Kristalai, puslaidininkiai
 - Juostos
 - Sugertis, emisija, nerezonansiniai dalykai
 - Drude modelis
 - Indukuotos gardelės, DT, krūvininkų šalis ir pan.
 - Nanostruktūros
 - Kvantiniai taškai, jų stacionari ir skirtuminė sugertis
 - Metalų nanodalelės
 - J ir H agregatai

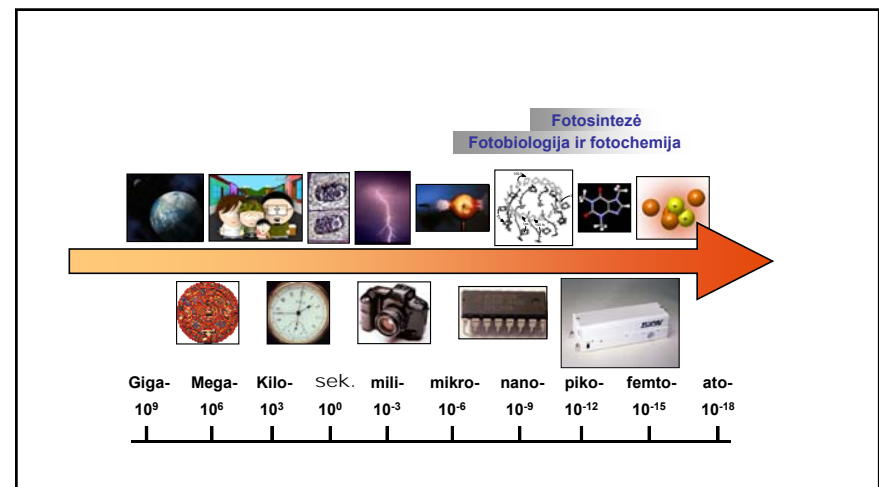
Egzamino balo struktūra

- Egzamino balas sudaromas taip:

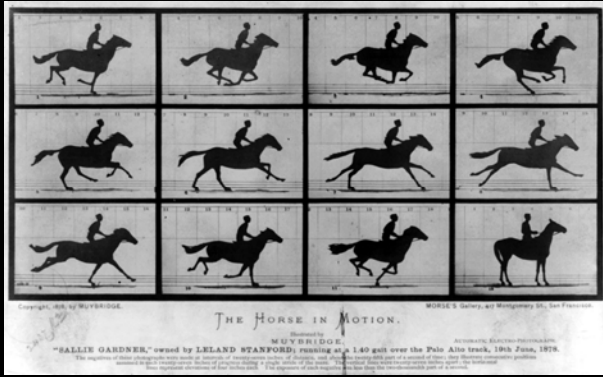
$$\text{Balas} = 0.2\text{LD} + 0.8\text{EGZ}$$

- LD – lab. darbų pažymys;
- EGZ – egzamino pažymys;

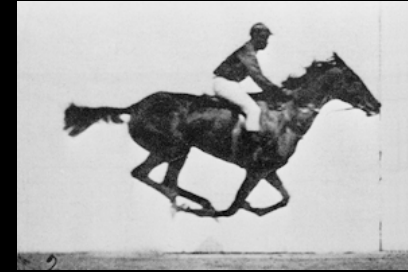
Kinetinė spektroskopija



Ar 'zovada' bėgančio arklio kojos visos atsiplešia nuo žemės vienu metu?



Ar 'zovada' bėgančio arklio kojos visos atsiplešia nuo žemės vienu metu?



Greitų procesų registravimas



Žybsnio fotolizė: pradžia

Primary photoprocesses in quinones and dyes
II. Kinetic studies

By N. K. BRIDGE AND G. PORTER*
The British Rayon Research Association, Heald Green Laboratories,
Wythenshawe, Manchester
(Communicated by R. G. W. Norrish, F.R.S.—Received 10 October 1957)

1967 metų Nobelio premija:
G. Porter ir co.

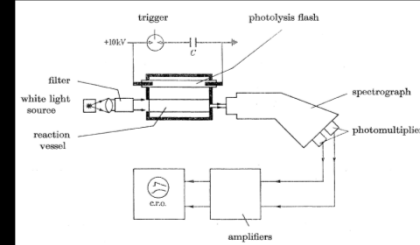


FIGURE 1. Flash photolysis photomultiplier apparatus.

Apollo 17, NOAA GOES13 palydovas



Kas ten taip žalia?

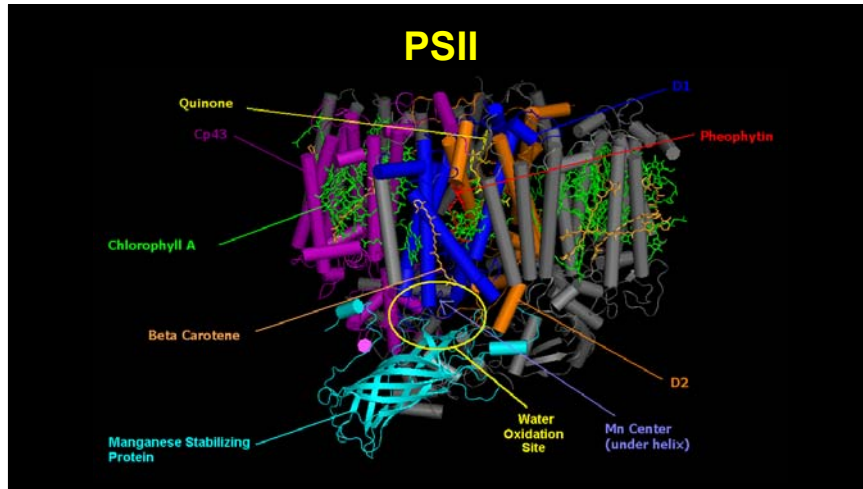


Kas ten taip žalia?

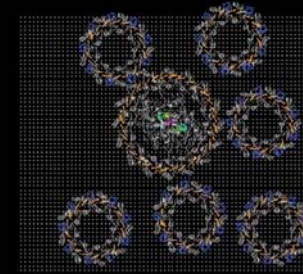


Kas ten taip žalia?

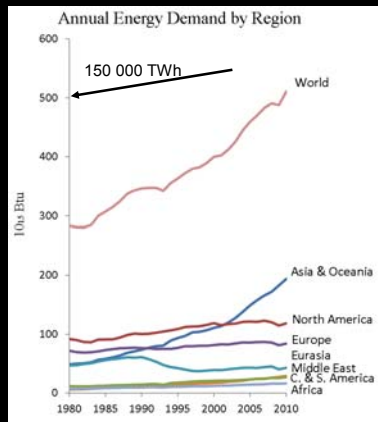




Bakterijų fotosintezė



Fotosintezė = energija iš Saulės



Fotosintezė: $130 \text{ TW} \times 365 \text{ d/metus} \times 24 \text{ h/d} = 1\,140\,000$

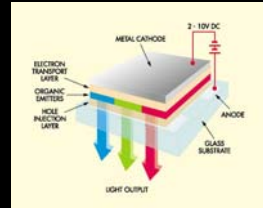
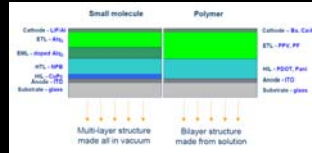
Per metus pagauna 7x tiek, kiek reikia žmonijai

Puslaidininkiai



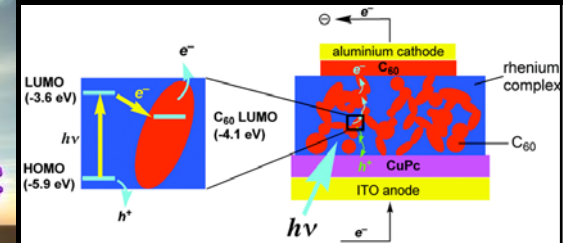
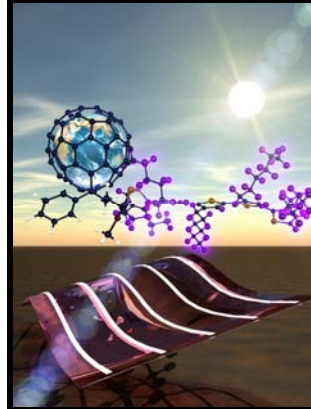
Priklausomai nuo puslaidininkio ir auginimo būdo, krūvininkų rekombinacija užtrunka nuo 1 ps iki ms
Gaminant prietaisus svarbu suprasti, kas lemia elektronų elgesį ir kaip greitai jie rekombinuoja

Puslaidininkiai



Organiniai šviestukai – hibridas tarp kristalų ir molekulių. Reikia suprasti, kaip tokiose hetero struktūrose elektra konvertuojama į šviesą

Fotochemija



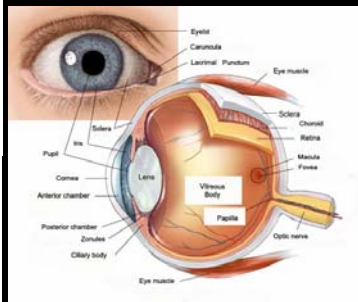
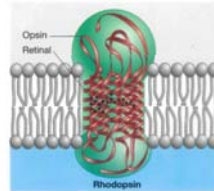
Krūvių panaudojimas turi aplenkti sužadintos būsenos rekombinaciją (apie 1 ns)

Fotobiologija

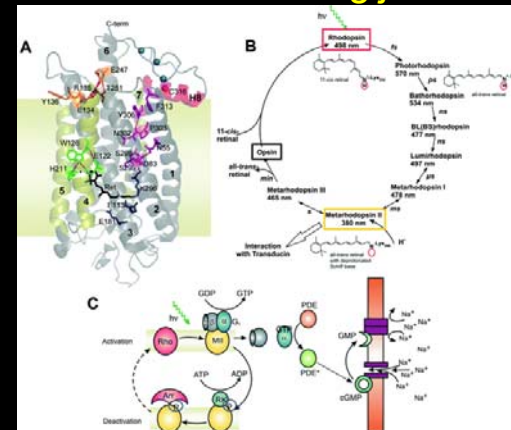
Rhodopsin in the Eye

Rods and cones contain stacks of membranes.

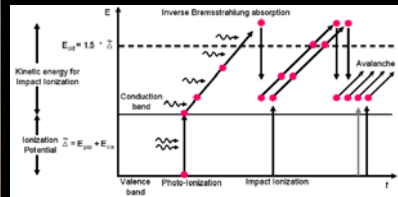
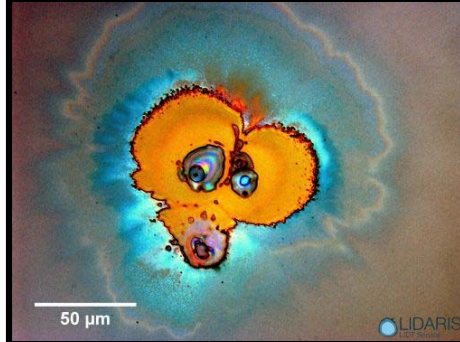
Rhodopsin is a transmembrane protein complex.



Fotobiologija



Lazeriai



Tiesioginis lazerinis rašymas polimerų pirmtakuose

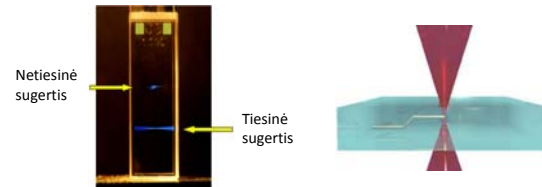
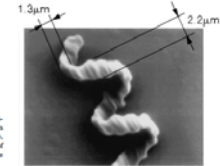
132 OPTICS LETTERS / Vol. 22, No. 2 / January 15, 1997

Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization

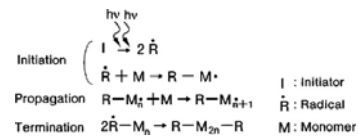
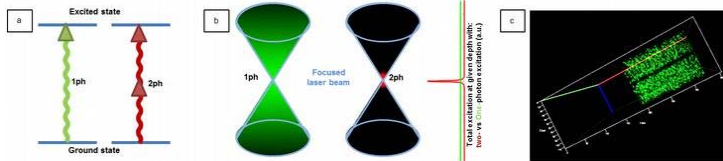
Shoji Maruo, Osamu Nakamura, and Satoshi Kwata
Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565, Japan

Received October 1, 1996

We propose a method for three-dimensional microfabrication with photopolymerization stimulated by two-photon absorption with a pulsed infrared laser. An experimental system for the microfabrication has been developed with a Ti:sapphire laser whose oscillating wavelength and pulse width are 780 nm and 200 fs, respectively. The usefulness of the proposed method has been verified by fabrication of several kinds of microstructure by use of a resin consisting of photoinitiators, urethane acrylate monomers, and urethane acrylate oligomers. © 1997 Optical Society of America



Daugiafotonė fotopolimerizacija



Spektroskopija ↔ kvantinė medžiagos sandara

Kinetinė spektroskopija ↔ medžiagos elgesys laikui bėgant (funkcija)

Lazerinē spektroskopija: pradžia

Volume 84, number 3 CHEMICAL PHYSICS LETTERS 15 December 1981

PICOSECOND TIME-RESOLVED KINETIC STUDIES ON THE FORMATION OF SHORT-LIVED PSEUDOISOCYANINE IODIDE PHOTOISOMERS IN METHANOL AND ETHYLENE GLYCOL

Sabine K. RENTSCH
Department of Physics, Friedrich-Schiller-University, 6900 Jena, GDR
 and
 Romas V. DANIELIUS and Roaldas A. GADONAS
Department of Physics, Kaunas University, 232054 Vilnius, USSR

Received 3 August 1981

Lazerinē spektroskopija: pradžia

...the formation of the photoisomer spectrum of PIC in methanol and in ethylene glycol solutions. A new absorption band was studied in detail and interpreted as a photoisomer spectrum of pseudocyanine iodide.

2. Experimental apparatus

The excite-and-probe spectrometer described in detail in ref. [8] consisted of a Nd-YAG laser and an amplifier, a second-harmonic generator and a parametric picosecond generator with an amplifier (KDF). The parametric generator provided tunable exciting radiation in the near infrared and, after doubling, in the visible region as well. The excitation pulse duration was 20 ps and the energy 0.1–1 mJ. The probing light was generated either by a second parametric generator (LiNbO₃) with low radiation energy for the performance of exact kinetic measurements, or by a picosecond continuum in D₂O for measurements of the transient spectra at a fixed delay time. The transmission of the sample cell was measured with excitation and without it by means of a multiplier relative to a reference signal of the probe light on a second detector. The measuring data were processed by a microcomputer which, in addition, controlled the parameters of the experiment.

The differential optical density

$$\Delta D = D_{\text{with}} - D_{\text{without}}$$

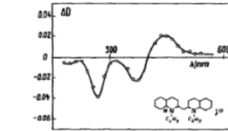
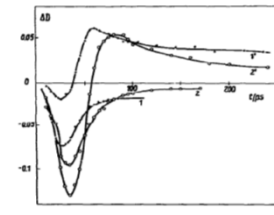
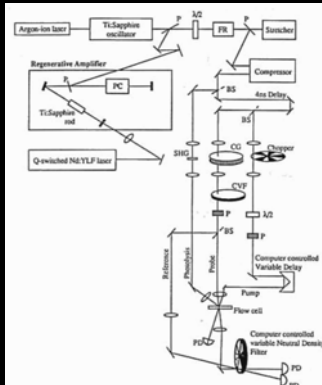


Fig. 1. Bleaching and transient absorption of pseudocyanine iodide in methanol $\lambda_{\text{exc}} = 530 \text{ nm}$, $c = 4 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$.

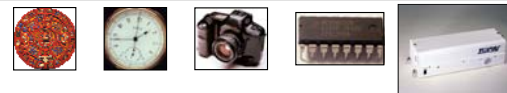
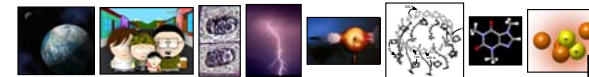


Lazerinē spektroskopija: paauglstē

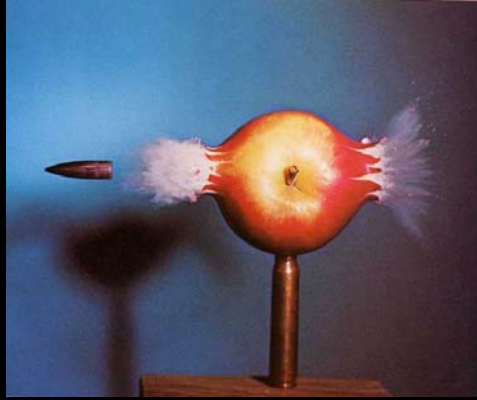


Chapter 4
Ultrafast Spectroscopy of Photosynthetic Systems
 Ralph Simonez and Graham R. Fleming*
Department of Chemistry and the James Franck Institute, The University of Chicago, 5708 S. Ellis Avenue, Chicago, IL 60637, USA
 J. Amesz and A. J. Hoff (eds.), *Biophysical Techniques in Photosynthesis*, pp. 63-73. © 1996 Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands.

Fotosintezē Fotobiologija ir fotochemija



Giga-	Mega-	Kilo-	sek.	mili-	mikro-	nano-	piko-	femto-	ato-
10 ⁹	10 ⁶	10 ³	10 ⁰	10 ⁻³	10 ⁻⁶	10 ⁻⁹	10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁸

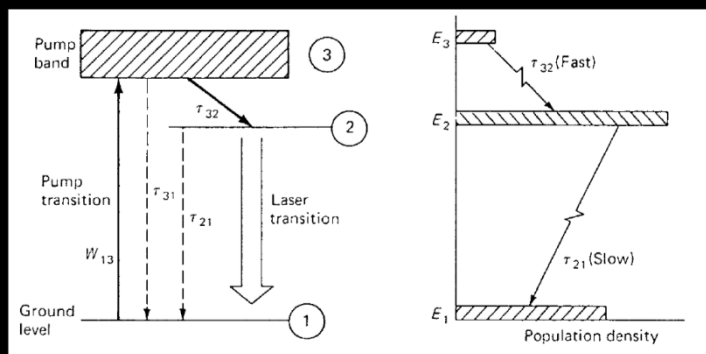


1964 metų Harold Edgerton (prof. MIT) nuotrauka "how to make apple sauce"

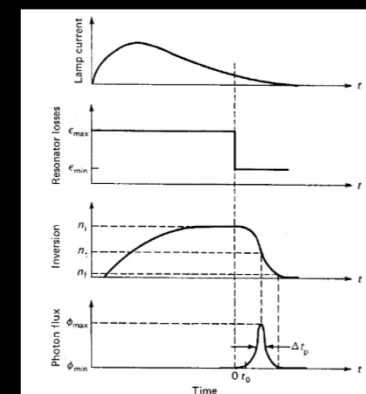
Fotografuota su 1 us trukmės blykste

Trumpų impulsų lazeriniai šaltiniai: nanosekundės

Moduliuotos kokybės lazeriai



Moduliuotos kokybės lazeriai



Žaidimas: kaip priversti trijų lygmenų lazerį generuoti nanosekundinius impulsus?

Papildomi balai: padaryti tą patį su realaus pasaulio vienetais

Moduliuotos kokybės lazeriai: nuolatinis kaupinimas

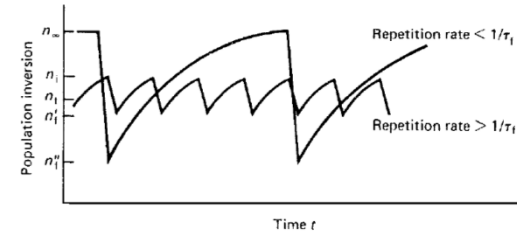


FIGURE 8.3. Population inversion versus time in a continuously pumped Q-switched laser. Shown is the inversion for two different repetition rates. At repetition rates less than $1/\tau_1$, the inversion approaches the asymptotic value n_∞ .

Moduliuotos kokybės lazeriai: nuolatinis kaupinimas

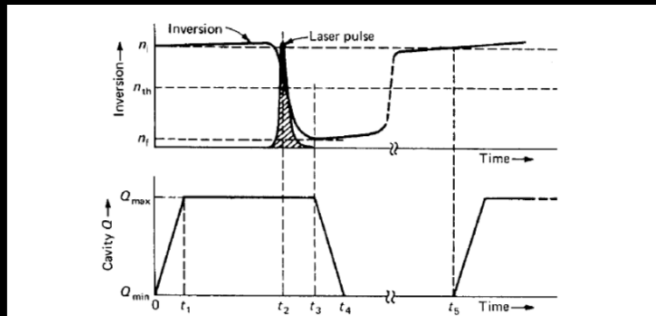


FIGURE 8.4. Development of a Q-switched pulse in a cw-pumped system [3].

Moduliuotos kokybės lazeriai: nuolatinis kaupinimas

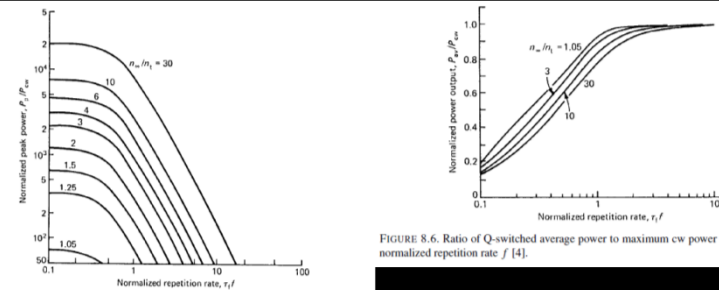
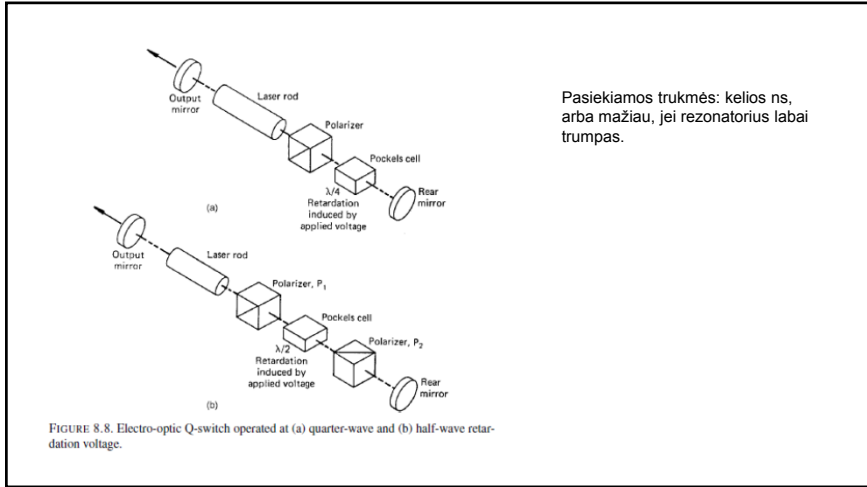
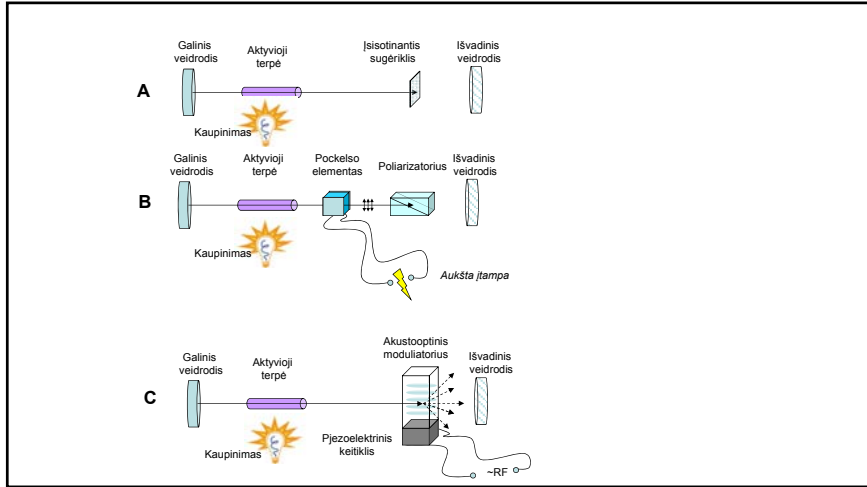
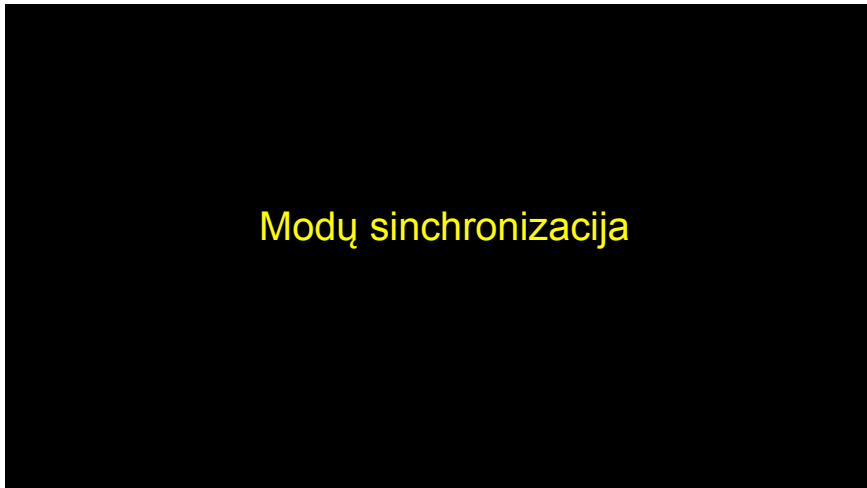
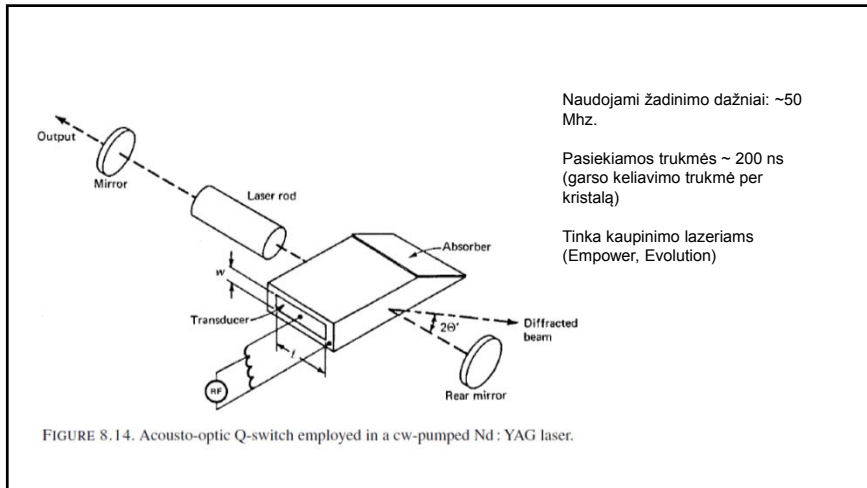


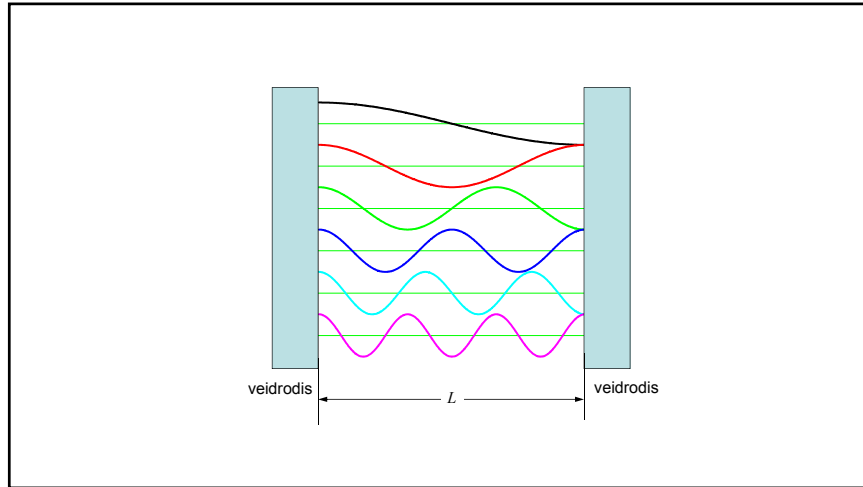
FIGURE 8.5. Ratio of peak power to cw power as a function of the repetition rate for a typical cw-pumped Nd:YAG laser. The parameter n_∞/n_1 expresses the fractional inversion above threshold [4].

FIGURE 8.6. Ratio of Q-switched average power to maximum cw power as a function of normalized repetition rate f [4].

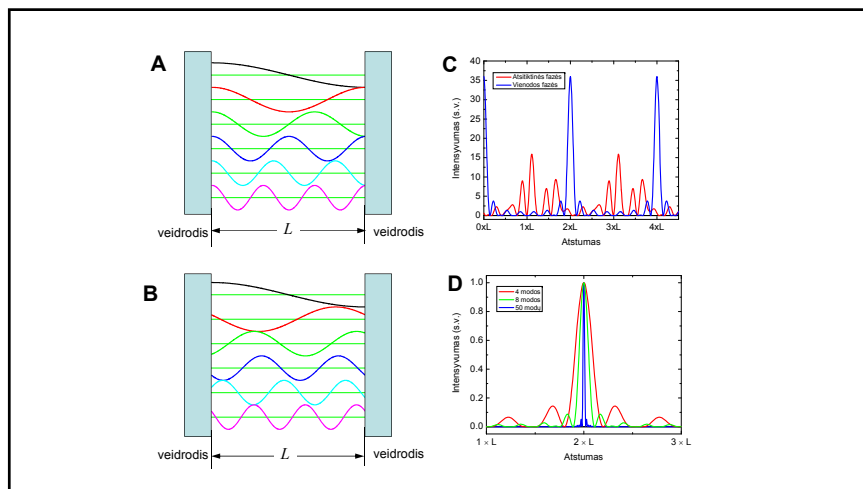


Pasiekiamos trukmės: kelios ns, arba mažiau, jei rezonatorius labai trumpas.





Nd:stiklo lazeryje stiprinimo juostos plotis 7.5 THz. Jei rezonatoriaus ilgis 1 m, kiek į šią juostą telpa išilginių lazerio modų?



Pasyvi modų sinchronizacija: Kerr'o lęšis

$$n = n_0 + n_2 I$$

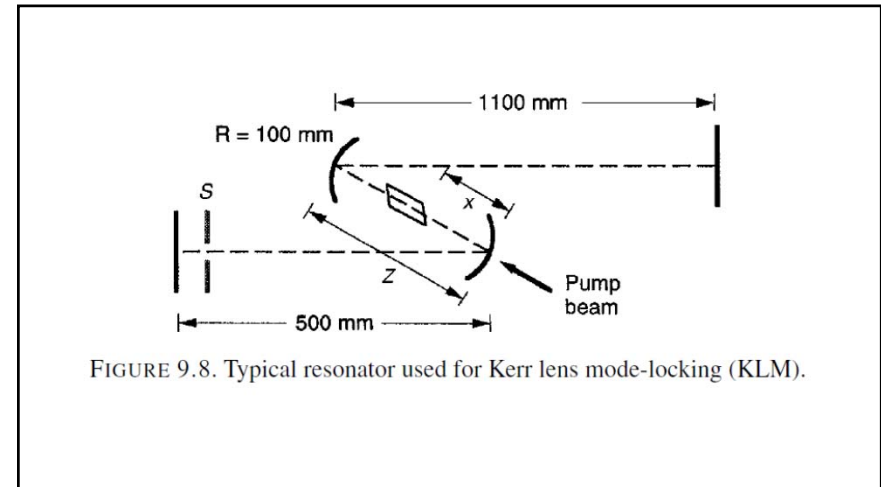
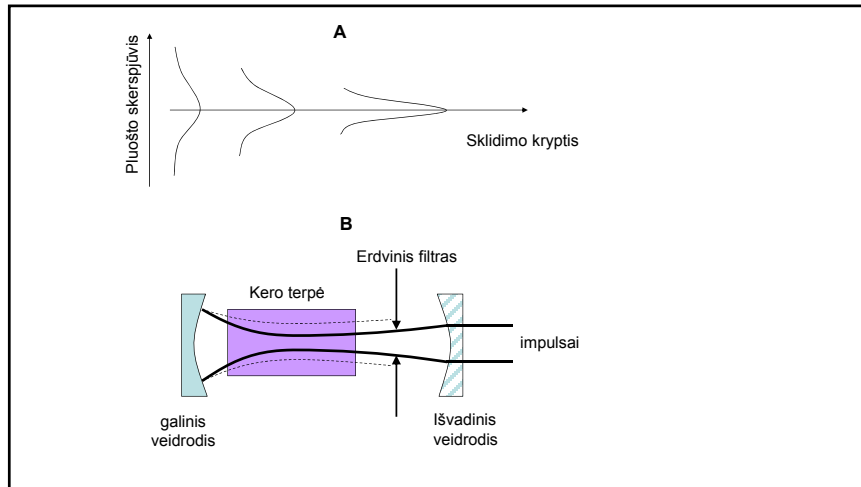
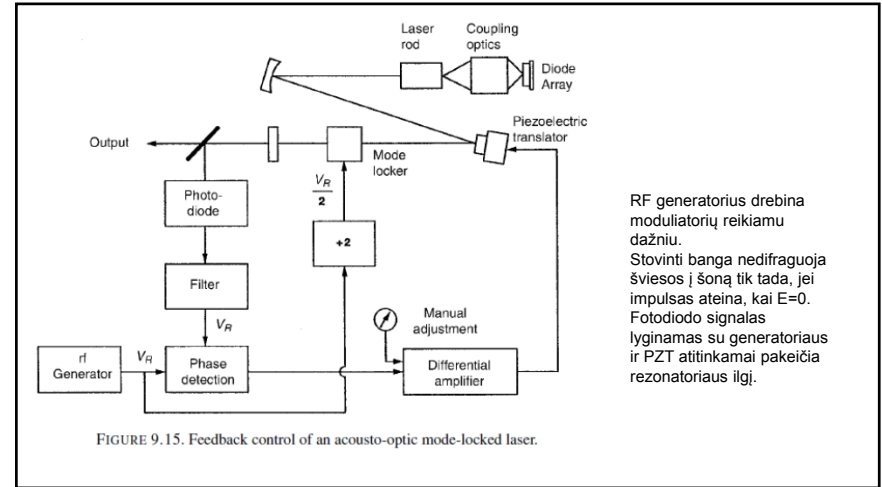
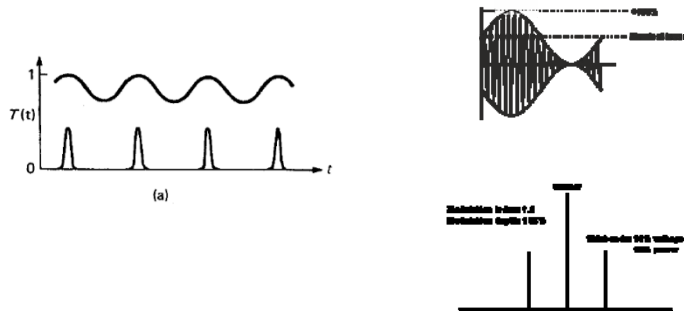


FIGURE 9.8. Typical resonator used for Kerr lens mode-locking (KLM).

Aktyvi modų sinchronizacija: AM ir FM

Nuostolių amplitudės moduliacija

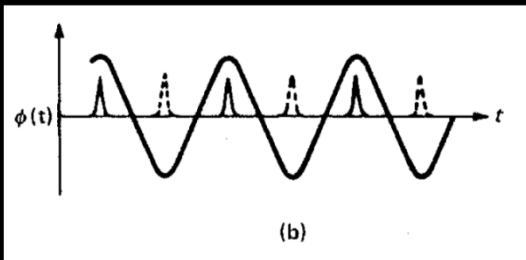
Amplitudinis modulatorius



RF generatorius drebina moduliatorių reikiamu dažniu. Stovinti banga nedifraguoja šviesos į šoną tik tada, jei impulsas ateina, kai $E=0$. Fotodiodo signalas lyginamas su generatoriaus ir PZT atitinkamai pakeičia rezonatoriaus ilgį.

FIGURE 9.15. Feedback control of an acousto-optic mode-locked laser.

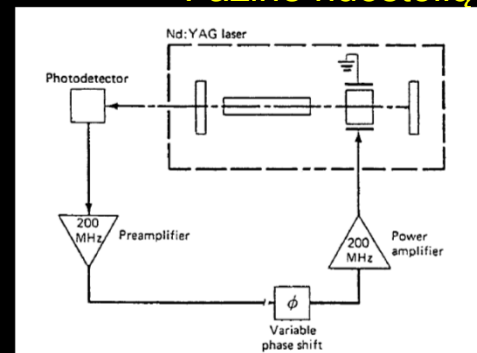
Fazinė nuostolių moduliacija



Ne fazėje virpanti moda dėl Doplerio poslinkio "išstumiami" iš stiprinimo juostos.

Generuoja tik modos, praeinančios moduliatorių ties maks. arba min.

Fazinė nuostolių moduliacija



Generatorius, kurio dažnį užduoda rezonatoriaus ilgis, tiesiogiai prijungtas prie EOM

Sistema pati seka lazerio rezonatoriaus ilgio dreifą

Tokia modų sinchronizacija leidžia gauti ~10 ps trukmės impulsus

FIGURE 9.16. Direct drive mode-locking system.

Femtosekundiniai lazeriniai šaltiniai

Dispersija

- Medžiaga (GGD)
- Fazinė savimoduliacija

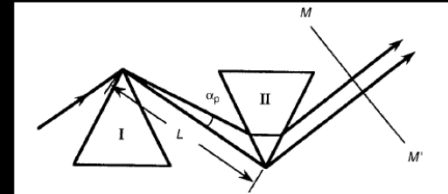
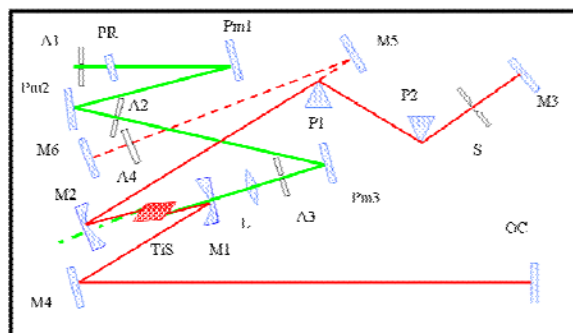


FIGURE 9.19. Dispersive delay line employing a prism pair.

Neigiamą dispersiją turi prizmių pora. Joje galima kurti ir teigiamą (daugiau stiklo) ir neigiamą (toliau) dispersiją.



Ti:Safyro oscilatoriaus schema

M5, M6 – pagalbinis rezonatorius optimizuoti generacijai

P1, P2 – prizmės dispersijos kompensavimui

An, Pm – apertūros ir veidrodžiai kaupinimo kontrolei

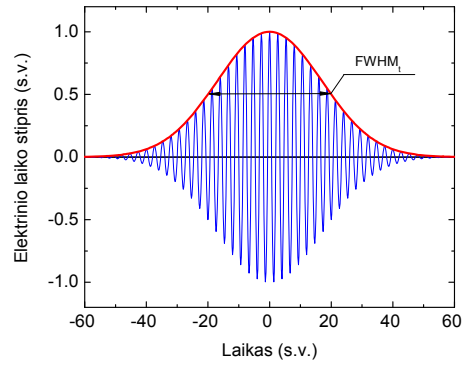
OC – išvadinis veidrodis

S – bangos ilgio ir spektro pločio valdymas

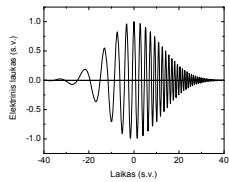
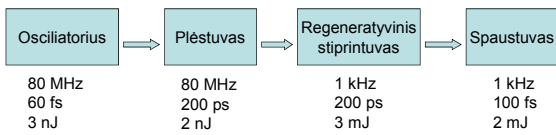
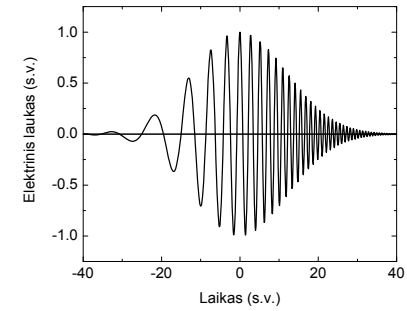
Sinchronizuotų modų lazeris generuoja impulsus, kurių energija apie 10 nJ.

O reikia daugiau.

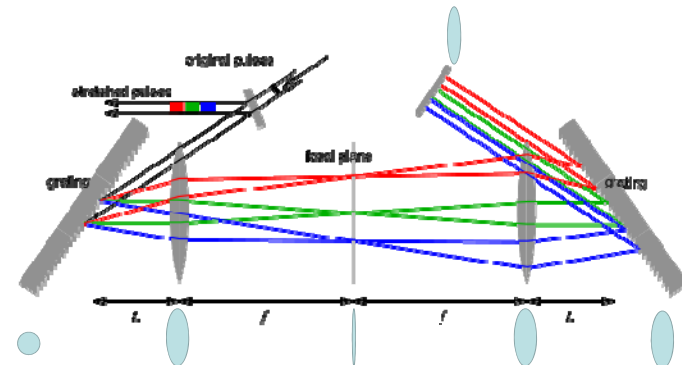
Gausinis impulsas



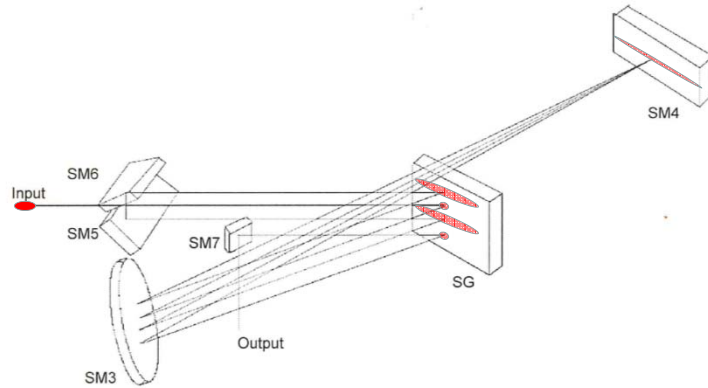
Čirpuotas impulsas



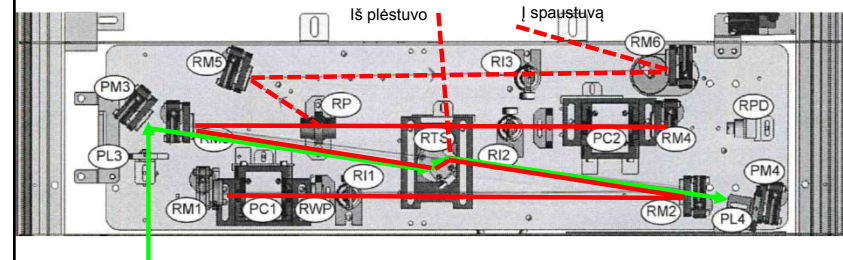
Gardelinis plėstuvas



Gardelinis plėstuvas

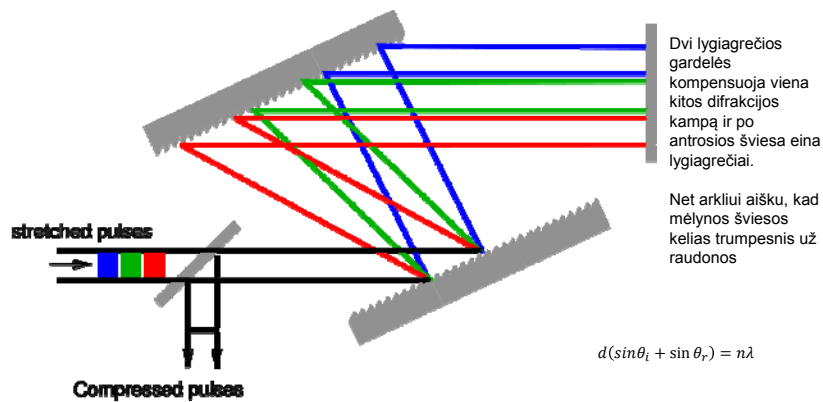


Regeneratyvinis stiprintuvas

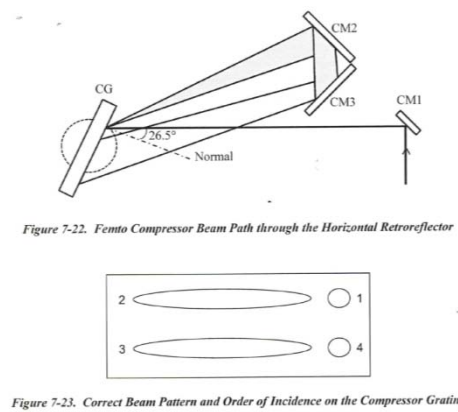


Kai PC1 išjungtas, RWP polarizacijos nekeičia ir plėstuvo pluoštas išeina atgal;
 Įjungus PC1 vienas impulsas įleidžiamas į rezonatorių ir stiprinamas, kol jį išmeta PC2

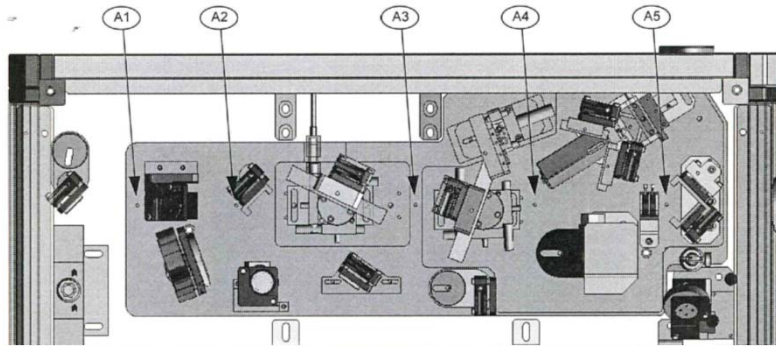
Gardelinis spaustuvas



Gardelinis spaustuvas



Gardelinis plėstuvus irspaustuvas



Spaustuvas: IN→GR→HRR→GR→VRR→GR→HRR→GR→OUT

Net jei turime trumpą impulsą, jo dažnių juosta gali nesutapti su spektrine sritimi, svarbia mūsų bandiniui.

Netiesiniai procesai

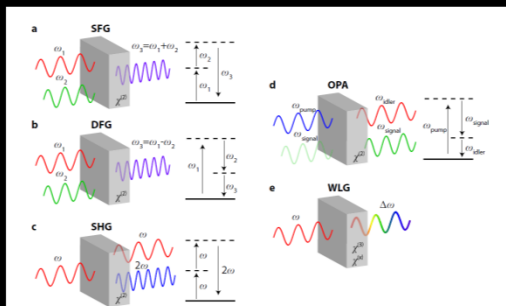
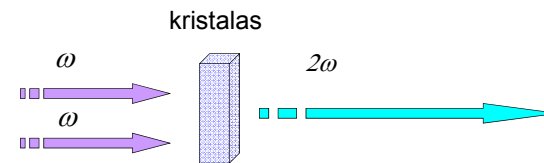


Figure 2.11 | Illustration of basic nonlinear processes and their energy-level descriptions. (a) In the process of sum-frequency generation (SFG), two input waves of different frequencies are mixed giving rise to an output field of which the frequency is given by the sum of the frequencies of the input fields. In contrast, for difference-frequency generation (DFG) (b) the frequency of the output field is given by the difference of the input fields. (c) Second-harmonic generation (SHG) can be considered as the SFG process for two input fields with the same frequency. (d) The process of optical parametric amplification (OPA) is based on DFG generation of a pump and a signal field giving rise to an idler and an amplified signal field. (e) Focusing a femtosecond laser pulse into a nonlinear optical medium can lead to white-light generation (WLG) where self-phase modulation is assumed to play a dominant role.

Kolineari antrosios harmonikos generacija



Fazinis sinchronizmas

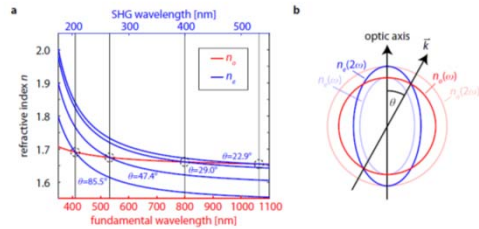
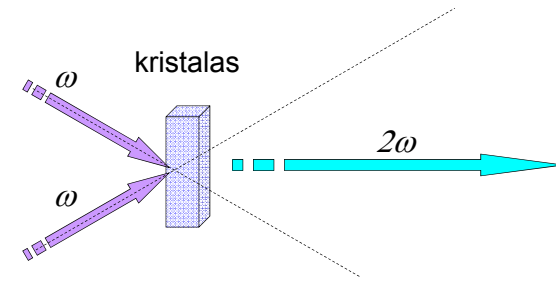
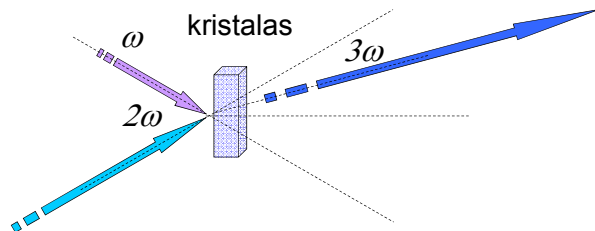


Figure 2.12 | Phase matching by angle adjustment for second-harmonic generation employing the negative uniaxial crystal BBO. (a) The ordinary index of refraction n_o (red) as a function of the fundamental laser wavelength does not depend on the angle θ between the optic axis and \vec{k} . In contrast, the extraordinary index n_e (blue) varies with θ and phase matching can be achieved by adjusting θ such that $n_e(2\omega) = n_o(\omega)$ (dashed circles). This is shown here for four selected fundamental wavelengths of 410, 532, 800, and 1064 nm in which cases the phase matching angles are 85.5° , 47.4° , 29.0° , and 22.9° , respectively. (b) To achieve phase matching an intersection must exist between the index ellipsoid $n_e(\theta)$ of the extraordinary direction and the circle representing the angle-independent ordinary index n_o [95].

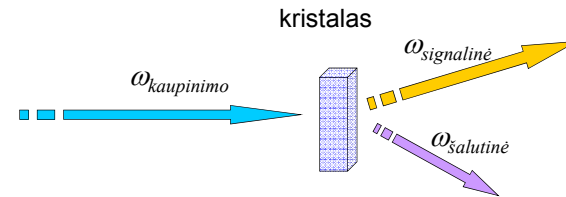
Nekolineari antrosios harmonikos generacija



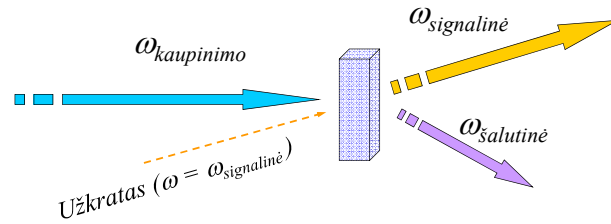
Nekolineari trečiosios harmonikos generacija



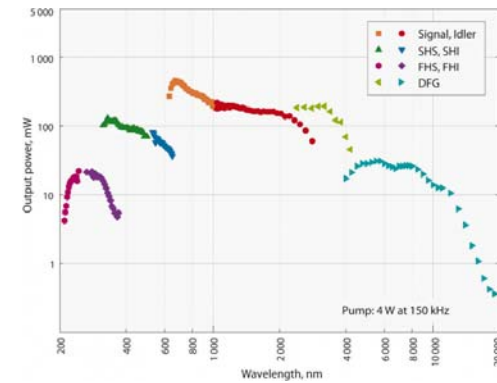
Parametrinė generacija



Parametrinis stiprinimas



Komerciniai parametriniai generatoriai



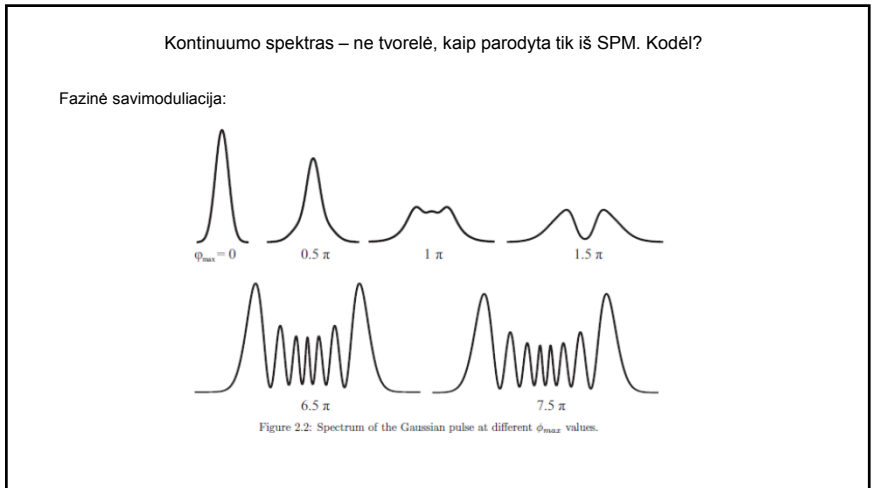
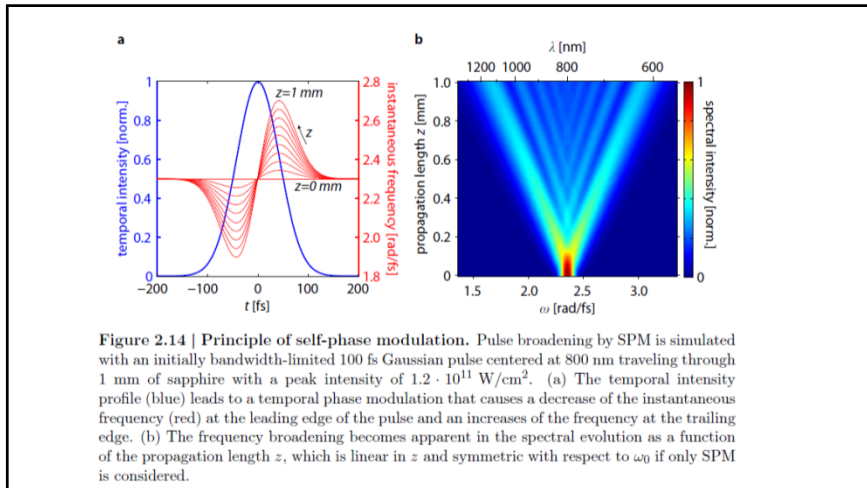
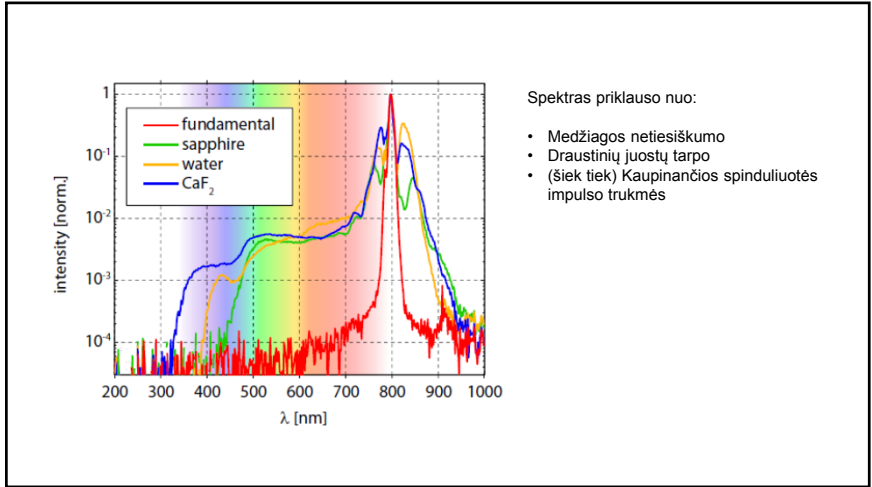
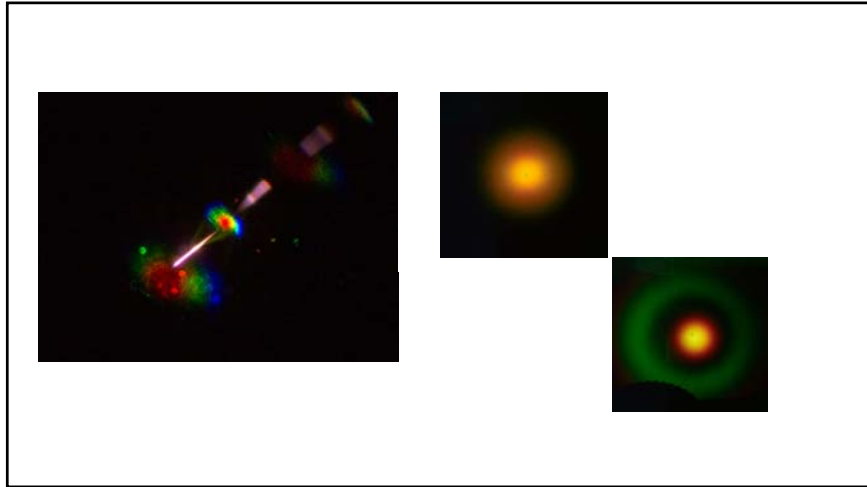
Turime Ti:Safyro femtosekundinį lazerį (800 nm);

- Spektroskopijos eksperimentui reikia 400 nm šviesos. Kaip ją gausime?
- Kaip gausime 350 nm šviesą?
- 550 nm šviesą?
- 2000 nm šviesą?
- 5000 nm šviesą?

Ė, būk tu byški paprastėšns...

Baltos šviesos kontinuumas

(lengva padaryti, bet sunku suprasti)



Kontinuumo spektras – ne tvorelė, kaip parodyta tik iš SPM. Kodėl?

Impulsas iš Gauso tampa plokščios viršūnės:

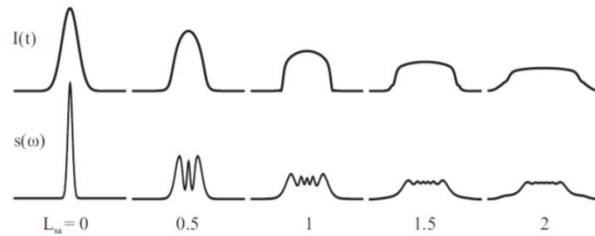


Figure 2.3: Flattop pulses formation in nonlinear dispersive $\chi^{(3)}$ material. Pulse intensity top line and spectrum bottom line evolution.

Laikinis impulsas centruojasi standartiškai (snukis raudonas, galas mėlynas), o periferija spaudžiasi (nes susikuria neigiamo cirpo)

Kontinuumo spektras – ne tvorelė, kaip parodyta tik iš SPM. Kodėl?

Erdvės-laiko spaudimasis + GVD „suplėšo“ impulsą į du laikinius sub-impulsus.

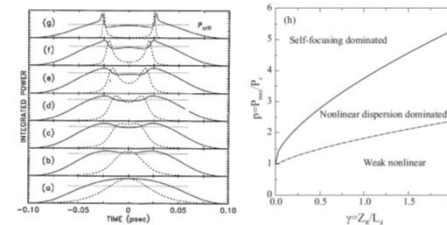


Figure 2.9: The pulse-splitting dynamics (a)-(g) explained by pulse on axis intensity profile (dash) and instantaneous power (solid line) evolution. The dotted line depicts the critical power. [29]. (h) The self-splitting power range dependence on material parameter γ . $\gamma = Z_R/L_D$ is relative material dispersion strength over the diffraction. Where Z_R and L_D are Rayleigh and dispersion length respectively. P_{crit} is the peak input power of Gaussian pulse. Self-splitting power restricted by two curves. Pulse having lower power when dash-dotted curve will not split, however pulse having higher power than solid curve will undergo collapse. [32]

Susifokusavusi centrinė (laike) impulso dalis sugeneruoja platų spektrą, kurį GGD išneša į periferiją. Tuo pat metu vyksta pluošto fokusavimasis erdvėje, kuris tiekia energiją labiau impulso laikinei pradžiai ir galui, nes ten energijos niekas neišnešė.

Rezultatas – gaunami du sub-impulsai, vienas raudonesnis, kitas mėlynėsnis už centrą).

Toliau raudonojo (pirmaujančio) subimpulso priekis staveja (priekis mėlynėsnis už centrą), nes jį stabdo netiesinis lūžio rodiklis ir plečia BŠK į raudoną pusę.

Mėlynojo subimpulso priekis dėl to paties reiškinio pabėga nuo galo (staveja galas).