

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
LAZERINIŲ TYRIMŲ CENTRAS

Gvidas Beresnevičius

DAUGIAIMPULSINĖS SPEKTROSKOPIJOS METODŲ TAIKYMAS BEI
OPTIMIZAVIMAS DIDELIO PASIKARTOJIMO DAŽNIO LAZERINĖMS SISTEMOMS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

(studijų programa – LAZERINĖ FIZIKA IR OPTINĖS TECHNOLOGIJOS)

Studentas	Gvidas Beresnevičius
Darbo vadovas	dr. Kipras Redeckas
Konsultantas	prof. dr. Mikas Vengris
Recenzentas	doc., habil. dr. Vidmantas Gulbinas
LTC direktorius	doc. dr. Aidas Matijošius

Vilnius 2020

Turinys

Santrumpų sąrašas	3
Įvadas	4
1 Skirtuminės sugerties spektroskopijos principai	6
1.1 Žadinimo-zondavimo spektroskopija	6
1.2 Skirtuminės sugerties spektras	7
1.3 Nekoherentinė daugiainpulsinė spektroskopija	8
2 Femtosekundinės priverstinės Ramano sklaidos spektroskopija	11
2.1 Teorinis įvadas	11
2.2 Matavimo ir spektro skaičiavimo metodai	13
3 Globalioji analizė	15
3.1 Bendra globaliosios analizės teorija	15
3.2 Globalioji analizė trijų impulsų duomenims	16
4 Ypatumai dirbant su didelio pasikartojimo dažnio lazerinėmis sistemomis	18
5 Naudotų medžiagų apžvalga	20
5.1 DCM	20
5.2 Fluoresceinas	20
5.3 Neoksantinas ir luteinas	21
6 Eksperimentinis tyrimas	24
6.1 Darbo eiga ir pasirinktų bandinių motyvacija	24
6.2 Tirtų bandinių paruošimas ir jų sugerties spektrai	25
6.2.1 DCM	25
6.2.2 Fluoresceinas	25
6.2.3 Neoksantinas ir luteinas	26
6.3 ŽEsZ ir FPRS eksperimentinės schemos	27
6.4 Žadinimo-emisijos skatinimo-zondavimo eksperimentiniai rezultatai	30
6.4.1 DCM charakteringieji pjūviai	30
6.4.2 DCM globalioji analizė	32
6.5 Priverstinės femtosekundinės Ramano sklaidos eksperimentiniai rezultatai	34
6.5.1 Tirpiklio Ramano linijos ir iš jų nustatomos eksperimentinės sistemos savybės	34
6.5.2 Fluoresceinas	35
6.5.3 Neoksantinas	38
6.5.4 Luteinas	41
Pagrindiniai rezultatai ir išvados	43
Literatūros sąrašas	44
Summary	48

Priedas Nr. 1.	49
Priedas Nr. 2.	50
Priedas Nr. 3.	51
Priedas Nr. 4.	52

Santrumpų sąrašas

ΔA	Skirtuminė sugertis
AHSS	Antros harmonikos spektrinis spaustuvas
BŠK	Baltos šviesos kontinuumas (480 – 1100 nm)
DCM	4-dicianometilano-2-metil-6-p-dimetil-y-lamino-stiril-4H-pyranas
EsZ	Emisijos skatinimas-zondavimas
FPRS	Femtosekulinė priverstinė Ramano sklaida
IS	Indukuota sugertis
Yb:KGW	Iterbiu legiruotas kalio gadolino volframatas ($Yb^{3+}:KGd(WO_4)_2$)
He:Ne	Helio neonas
KOH	Kalio šarmas
OPS	Optinis parametrinis stiprintuvas
PBI	Pagrindinės būsenos išblyškimas
PRS	Priverstinė Ramano sklaida
SE	Stimuluota emisija
SVKP	Susikusi vidujmolekulinė kūvio pernaša
Ti:Sa	Titano safyras ($Ti^{3+}:Al_2O_3$)
ŽEsZ	Žadinimas-emisijos skatinimas-zondavimas
ŽpŽZ	Žadinimas-peržadinimas-zondavimas
ŽZ	Žadinimas-zondavimas

Įvadas

Ilgą laiką buvo neįmanoma stebėti tokių greitų procesų kaip krūvio pernaša tarp atomų, izomerizacija, fotojonizacija. Šie procesai gali vykti pikosekundžių ar net femtosekundžių eilės trukmių skalėje. Šią situaciją pakeitė trumpų impulsų lazerių atsiradimas [1]. Tai iniciavo ir įvairių ultrasparčių spektroskopijos metodų atsiradimą [2–5], kurie leidžia stebėti itin greitų procesų kinetiką, nes tokių metodų laikinė skyra yra ribojama tik šviesos impulso trukmės.

Itin sparčių fotoįvykių tyrimui plačiausiai yra naudojama skirtuminės sugerties arba žadinimo-zondavimo (ŽZ) spektroskopija [6]. Dažniausiai tokio tipo eksperimentuose yra naudojami du itin trumpi impulsai. Vienas iš jų vadinamas žadinimo ir yra skirtas sužadinti tiriamą molekulę į aukštesnę elektroninę būseną, o kitas – zondavimo, kurio paskirtis stebėti molekulės būsenos kitimą. ŽZ metodo praplėtimas yra daugiimpulsiniai metodai, kai į eksperimentinę schemą yra papildomai įtraukiamas trečiasis impulsas. Šis impulsas gali būti taip pat femtosekundinis ir jį galima panaudoti sutrikdytant vykstančią fotosužadintos sistemos evoliuciją. Tai leidžia stebėti, kaip dėl šio trikdžio pakinta tolimesnė tiriamos sistemos fotodinamika. Tokio tipo eksperimentai vadinami žadinimo–emisijos skatinimo–zondavimo (ŽEsZ) spektroskopija. Taip pat trečiasis impulsas gali būti spektriškai siauras pikosekundinis impulsas, kuris leidžia tirti vibroninę molekulių dinamiką. Toks metodas vadinamas femtosekundinė priverstinės Ramano sklaidos (FPRS) spektroskopija. Tai yra sąlyginai naujas virpesinės spektroskopijos metodas, kuris pasižymi didele laikine (riboja žadinimo ir zondavimo impulsų trukmės) ir spektrine (riboja Ramano sklaidos žadinimo impulso spektrinis plotis) skyra [7]. Šis metodas leidžia tirti virpesinę molekulių dinamiką nenaudojant infraraudonosios spinduliuotės (tokiu būdu išvengiant visų nepatogumų susijusių su ilgesnio bangos ilgio spinduliuote).

Dažnai taikant trijų impulsų spektroskopiją tenka matuoti nedidelius signalus – sugerties pokyčio pokyčius, kas iš esmės yra $\chi^{(5)}$ netiesiškumo nulemtas efektas. Tai reiškia, kad reikia atlikti pakankamai ilgus matavimus norint pasiekti tenkinantį signalo ir triukšmo santykį. Kaip ir dauguma ultrasparčių metodų, daugiimpulsinė spektroskopija buvo išvystyta naudojant titano safyro (Ti:Sa) lazerius, kurių pasikartojimo dažnis standartiškai yra 1 kHz [8–13]. Nepaisant to, pastaruoju metu vis plačiau spektroskopijoje naudojami didesnio pasikartojimo dažnio Yb:KGW lazeriai, kurie leidžia pagreitinti matavimą bei pagerinti signalo ir triukšmo santykį, tačiau tokių mokslinių straipsnių dar nėra daug. Paminėti galima tik vienintelį M.N. Ashner bei W.A. Tisdale [14] straipsnį, kuriame yra aptariama FPRS eksperimentai su didelio pasikartojimo dažnio lazerinėmis sistemomis, tačiau straipsnių susijusių su nekoherentine daugiimpulsine spektroskopija nepavyko rasti.

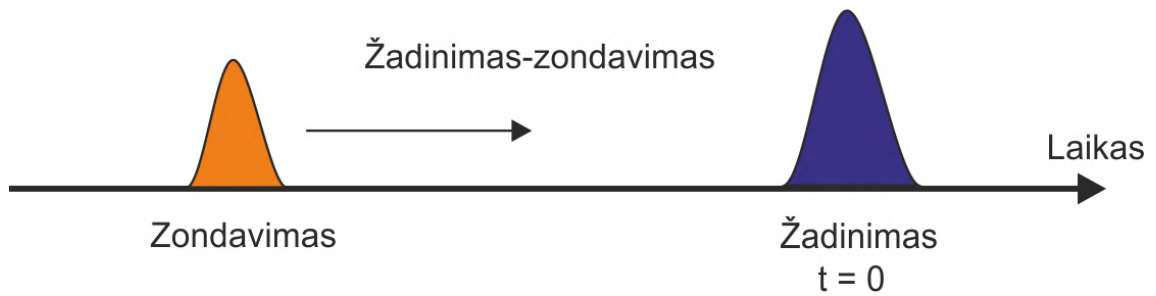
Šio darbo tikslas parodyti, kad su didelio pasikartojimo dažnio lazerinėmis sistemomis galima sėkmingai atlikti daugiimpulsinės spektroskopijos (tiek ŽEsZ, tiek FPRS) eksperimentus bei optimizuoti sistemos parametrus tokiems eksperimentams. Siekiant šio tikslo buvo pamatuota DCM lazerinių dažų kinetika naudojant ŽEsZ metodą bei gauti rezultatai interpretuoti

pasinaudojant globaliaja analize. Taip pat pamatuoti trijų skirtingų bandinių kinetikos naudojant FPRS metodą. Du iš tirtų bandinių – karotinoidai (neoksantinas, luteinas), su kuriais anksčiau nebuvo atlikti FPRS eksperimentai naudojant tokį didelį pasikartojimo dažnį, o kitas pasirinktas bandinys – lazerinis dažas (fluoresceinas), kuris pasirinktas sistemos optimizavimui lyginant gautus rezultatus su šaltiniu [14].

1 Skirtuminės sugerties spektroskopijos principai

1.1 Žadinimo-zondavimo spektroskopija

Žadinimo-zondavimo spektroskopija leidžia stebėti ypač greitus nuo 10^{-8} iki 10^{-14} s eilės trunkančius procesus vykstančius bandinyje jį sužadinus šviesos impulsu. Laikinė eksperimento skyra yra apsprendžiama šviesos impulsų trukmių. ŽZ eksperimentuose yra naudojami du lazeriniai impulsai: žadinimo, kuris sužadina bandinį bei zondavimo, kuris yra skirtas stebėti sugerties pokyčius bandinyje. Žadinimo impulsas dažniausiai yra santykinai spektriškai siauras, o jo bangos ilgis pasirenkamas toks, kad persiklotu su bandinio sugerties spektru. Zondavimo impulsas yra plataus spektro, kad būtų galima matuoti kuo platesnį bandinio spektrinį atsaką vienu metu. Dėl šios priežasties zondavimui dažniausiai renkama baltos šviesos kontinuumas (BŠK). BŠK yra patogus dėl to, kad jį yra gana paprasta sugeneruoti turint femtosekundinį šaltinį, o išeiga nėra didelė. Tokiu atveju, kai žadinimo impulsas yra silpnesnis už zondavimo, zondavimo impulsas papildomai nepaveikia bandinio.



1 pav. Žadinimo-zondavimo eksperimento impulsų išsidėstymas laike.

Kadangi žadinimas-zondavimas (ŽZ) eksperimente yra realizuojama dviejų impulsų sąveika, tai nėra skirtumo, kuris iš impulsų yra vėlinimas laike. Šio darbo metu buvo vėlinimas zondavimo impulsas. Vėlinimas laike leidžia stebėti bandinyje vykstančių procesų dinamiką. Žiūrint iš eksperimentinės pusės patogiau yra laikyti, kad žadinimo impulsas yra fiksuotas laiko momentu $t = 0$, o žadinimo impulso vėlinimas yra keičiamas nuo $t = -\infty$ (prieš sąveiką su žadinimo impulsu) iki $t = +\infty$ (po sąveikos su žadinimo impulsu), kaip pavaizduota 1 pav. Kiekvienu laiko momentu, naudojant moduliatorių žadinimo impulsui, yra registruojami du signalai: sužadinto ir nesužadinto bandinio.

Pagal Bugerio-Lamberto-Bero dėsnį pro bandinį praeinančio zondo intensyvumas yra išreikšiamas taip [15]:

$$I_0(\lambda) = I(\lambda)10^{-\varepsilon(\lambda)cl} = I(\lambda)10^{-A_0(\lambda)}, \quad (1)$$

kur $I(\lambda)$ yra pradinis žadinimo impulso intensyvumas, $\varepsilon(\lambda)$ – molinis ekstinkcijos koeficientas, c – medžiagos tirpalo molinė koncentracija, l – terpės optinis kelias, $A_0(\lambda)$ – bandinio bendra sugertis. Pastarieji terminai keičiasi fotosužadintoje sistemoje (ir taip pat priklauso nuo laiko),

todėl zondavimo impulso intensyvumas laiko atžvilgiu $t - t_i$ po sužadavimo gali būti išreikštas kaip:

$$I_1(t_i, \lambda) = I(\lambda) 10^{-A_1(t_i, \lambda)}. \quad (2)$$

Taigi, jei išmatuojame šiuos du signalus I_0 bei I_1 su tam tikru vėlinimu t tarp dviejų impulsų, tai galima apskaičiuoti skirtuminę sugertį:

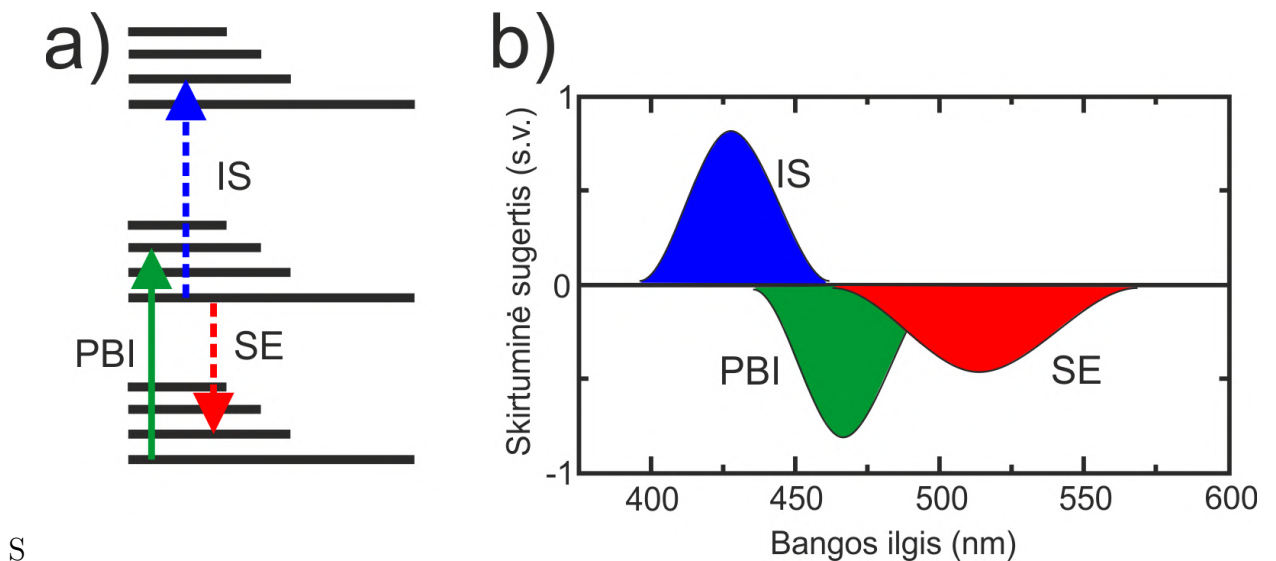
$$\Delta A(t, \lambda) = A_1(t, \lambda) - A_0(t, \lambda) = \lg \frac{I_0(t, \lambda)}{I_1(t, \lambda)}, \quad (3)$$

kur $A_0(t, \lambda)$ ir $A_1(t, \lambda)$ – nesužadinto ir sužadinto bandinio sugertis, o $I_0(t, \lambda)$ bei $I_1(t, \lambda)$ – eksperimentiškai gauti praėjusios šviesos intensyvumo signalai, atitinkamai, nesužadinto ir sužadinto bandinio.

Siekiant padidinti ŽZ metodo universalumą yra naudojami optiniai parametriniai stiprintuvai, kurie leidžia keisti žadinimo impulso bangos ilgį nuo artimosios ultravioletinės srities iki vidurinėsios infraraudonos.

1.2 Skirtuminės sugerties spektras

Skirtuminės sugerties spektrą sudaro trys komponentės, kurios parodo perėjimus tarp skirtingų elektroninių lygmenų, tai pavaizduota 2 pav.



2 pav. a) Hipotetinės molekulės energijos lygmenys ir kai kurie kvantiniai šuoliai, lemiantys skirtuminės sugerties spektrą. b) Atitinkamas skirtuminės sugerties spektras ir nurodytų kvantinių šuolių įnašai į jį [15].

1. Pagrindinės būsenos išblyškimas (PBI): kadangi žadinantis impulsas sužadina dalį molekulių į aukštesnį elektroninį lygmenį, tai pagrindinėje būsenoje įvyksta depopuliacija, kuri

yra matoma šioje spektrinėje komponentėje. Tai reiškia, kad sumažėja molekulių, kurios sugeria būdamos pagrindinėje būsenoje ir dėl to matomas neigiamas signalas skirtuminiame sugerties spektre. Ši komponentė yra tokios pat formos kaip ir bandinio sugerties išmatuotos spektrofotometru. Kai molekulės grįžta atgal į pagrindinį lygmenį, šis signalas išnyksta.

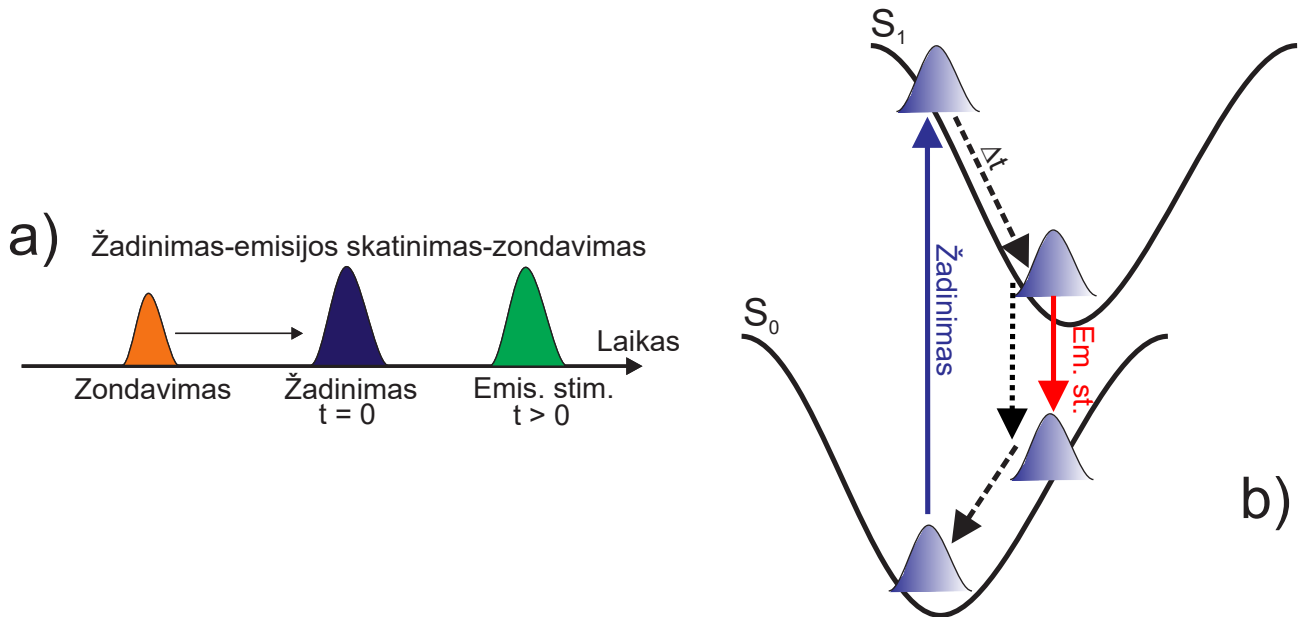
2. Indukuota sugertis (IS): atsiranda, kai jau sužadinta molekulė sugeria zonduojančio impulso fotoną ir yra sužadinama į dar aukštesnę elektroninę būseną arba susiformavusio fotoproducto elektroninę būseną. Šis signalas yra teigiamas įnašas į ΔA . IS gali atsirasti bet kurioje spektrinėje srityje ir persikloti su kitomis įnašų juostomis (teigiamomis ar neigiamomis).
3. Stimuluota emisija (SE): šis įnašas yra susijęs su tuo, kad atėjęs zonduojantis impulsas randa sužadintoje būsenoje dalį molekulių ir gali jas priversti spinduliuoti ir tokiu būdu molekulės grįžta į pagrindinę būseną. Šis įnašas bus neigiamas, o jo forma bus panaši į fluorescencijos spektrą, taip pat turės Stokso poslinkį į raudonesnių bangos ilgių pusę sugerties spektro atžvilgiu. Poslinkis į raudonesnę pusę atsiranda dėl molekulės ir jos artimiausios aplinkos relaksacijos sužadintoje būsenoje. Signalas neigiamas, nes jei veikiame bandinį tik zonduojančiu impulsu, tai detektoriu fiksuosime visus zonduojančio impulso fotonus, tuo tarpu, kai atidengti abu impulsai bus fiksuojami zonduojančio impulso fotonai plius fotonai, kurie bus išspinduliuoti priverstiniu būdu bandinio molekulės. Gauname, kad $I_1 > I_0$ ir formulėje 3 signalas ΔA bus neigiamas [15].

ΔA duomenų rinkinys susideda iš tam tikro skaičiaus skirtuminės sugerties spektrų, kurie išmatuoti ties skirtingais zondavimo impulso vėlinimais. Apie sužadintos būsenos evoliuciją galima spręsti iš laikinių spektrų dinamikos. Laikiniai bei spektriniai duomenys atspindi visus procesus susijusius su fotodinamika, todėl galima surasti relaksacijos mechanizmą. Dažniausiai tokių duomenų analizė yra sudėtinga, reikalingi sudėtingesni analizės metodai [16]. Šio darbo metu naudota analizė plačiau aptariama 3 skyriuje.

1.3 Nekoherentinė daugiainpulsinė spektroskopija

Iki šiol buvo kalbėta tik apie tokį eksperimentinį modelį, kai visų pirma bandinys yra sužadinamas, o paskui su kitu impulsu yra stebima, kaip keičiasi skirtuminė sugertis. Šiame darbe buvo panaudotas ir trečiasis impulsas šviesos sukeltų fotoreakcijų stebėjimui. Iš esmės tai yra ŽZ eksperimento praplėtimas. Trečiasis impulsas gali sukelti stimuliuotą emisiją, taip gražindamas molekules į pagrindinį lygmenį (žadinimas-emisijos skatinimas-zondavimas (ŽEsZ)) arba sistemą peržadinti į aukštesnį sužadintą lygmenį ar gražinti į ankstesnę evoliucinę būseną (žadinimas-peržadinimas-zondavimas (ŽpŽZ)) [7]. Šio darbo metu buvo atliekamas tik ŽEsZ, kurio

metu trečiasis impulsas ateina fiksuotu laiko momentu, bet vėlesniu nei žadinantis impulsas ($t > 0$) (3 pav.).



3 pav. a) ŽEsZ eksperimento impulsų išsidėstimas laike, b) vaizduojamas atvejis, kai trečiasis impulsas sutrikdo standartinę fotoevoliuciją (punktyrinė linija) laiko momentu $t > 0$ ir gražina molekules į pagrindinį lygmenį [7].

ŽEsZ eksperimentas yra ypač naudingas norint atskirti įnašus būsenų, kurių spektrai yra persidengę, leidžia atskirti spinduliuojančias ir nespinduliuojančias būsenas bei įvertinti pusiausvyros nusistatymo tarp būsenų spektrus. Taip pat šis eksperimentinis metodas leidžia stebėti trumpai gyvuojančias būsenas pagrindiniame lygmenyje. Dažnai tokių tarpinių junginių populiacijos būna tokios mažos, kad naudojant ŽZ metodą neįmanoma aptikti. Šiuo atveju padeda trečiasis impulsas – emisijos skatinimo impulsas sužadina dalį molekulių į tarpinio junginio būseną ir tai yra stebima ŽEsZ duomenyse [16].

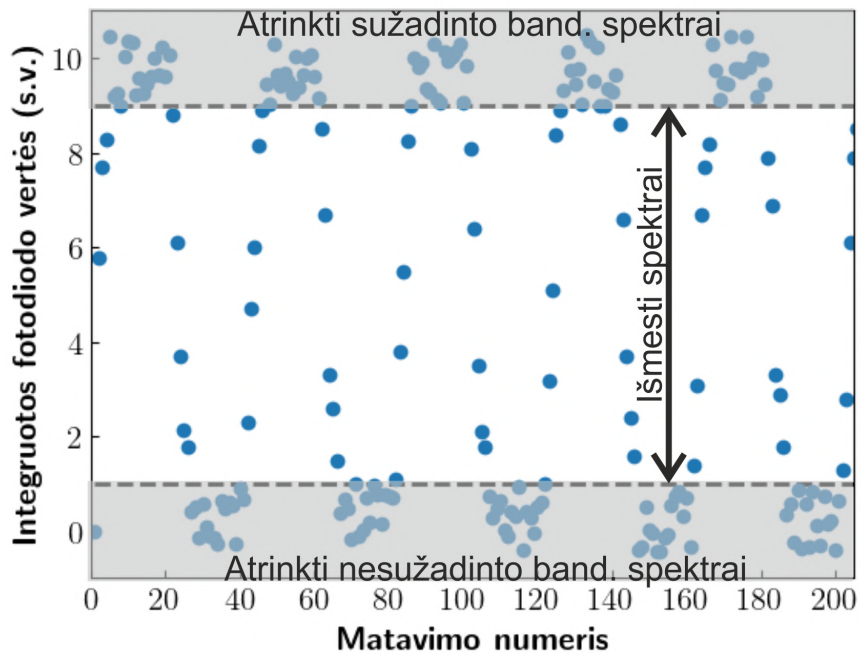
Atliekant trijų impulsų eksperimentus taip pat kaip ir ŽZ metu, yra registruojama keletas signalų vienu metu naudojant moduliatorių. Pasinaudojus 3 formule galima apskaičiuoti įvairius trijų impulsų eksperimento bandinio skirtuminius sugerties spektrus:

$$\Delta A(t, \lambda)_{m,n} = -\lg \frac{I_{m,n}(t, \lambda)}{I_{0,0}(t, \lambda)}, \quad (4)$$

kur m įgyja reikšmes 1 arba 0 – atitinkamai sužadintas ar nesužadintas bandinys, n įgyja taip pat reikšmes 1 arba 0 – atitinkamai nuskurdintas ar nenuskurdintas bandinys. Siekiant gauti „švarų“ trijų impulsų skirtuminių sugerties spektrą (kuriame nebūtų dėl perturbacijos metu atsirandančio Kero efekto) iš sužadinto ir nuskurdinto skirtuminio sugerties spektro atimama nesužadinto, bet nuskurdinto skirtuminių sugerties spektrą:

$$\Delta A'(t, \lambda) = \Delta A(t, \lambda)_{1,1} - \Delta A(t, \lambda)_{0,1}. \quad (5)$$

Visi šie keturi spektrai yra matuojami vienu metu, tad norint juos atskirti vieną nuo kito, tam naudojami dviejų fotodiodų duomenys. Kiekvienas išmatuotas signalas yra sudarytas iš 256 taškų, kurie yra suintegruojami ir gauta vertė atidedama kaip tai pavaizduota 4 pav. Siekiant atskirti, ar žadinimo, ar emisijos-skatinimo impulsas nėra dalinai kliudomas modulatoriaus menčių, įvedama viršutinė ir apatinė riba, kai yra laikoma, jog matavimas yra tinkamas. Šio darbo metu ši riba buvo pasirinkta 10 – 15%, tai buvo optimalios ribos, nes pasirinkus didesnę išmetamų spektrų skaičių prarandama labai daug duomenų, o pasirinkus mažesnę atsiranda galimybė, kad tarp surinktų duomenų bus spektrų, kurie buvo išmatuoti nesant pilnai atidarytam/uždarytam moduliatoriui. Tokiu būdu pagal fotodiodų duomenis yra atrenkami spektrografo duomenys ir spektrai suskirstomi į keturias dalis: 1) sužadinto ir nuskurdinto (I_{11}); 2) sužadinto, bet nuskurdinto (I_{10}); 3) nuskurdinto, bet nesužadinto (I_{01}); 4) nei sužadinto, nei nuskurdinto bandinio (I_{00}).



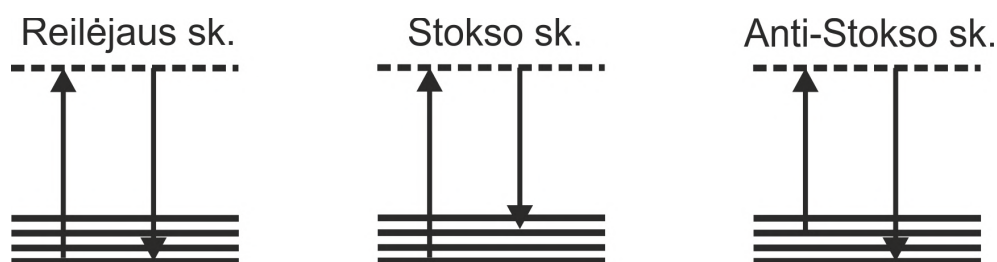
4 pav. Fotodiodo reikšmės išmatuojamos su besisukančiu moduliatoriumi. Šios reikšmės yra suintegruojamos ir pagal pasirinktas ribas sprendžiama, kurios atitinka sužadintą bandinį, o kurios nesužadintą.

2 Femtosekundinės priverstinės Ramano sklaidos spektroskopija

2.1 Teorinis įvadas

Femtosekundinės priverstinės Ramano sklaidos (FPRS) spektroskopija yra itin spartus netiesinės optikos metodas, kuris suteikia struktūrinę vibracinę informaciją, kuri yra prarandama įprastiniuose elektroniniuose ŽZ eksperimentuose. Šis metodas pasižymi gera laikine ir spektrine skyra [17], o tai leidžia tirti cheminius ir biocheminius reakcijų vyksmus femtosekundinėje laiko skalėje.

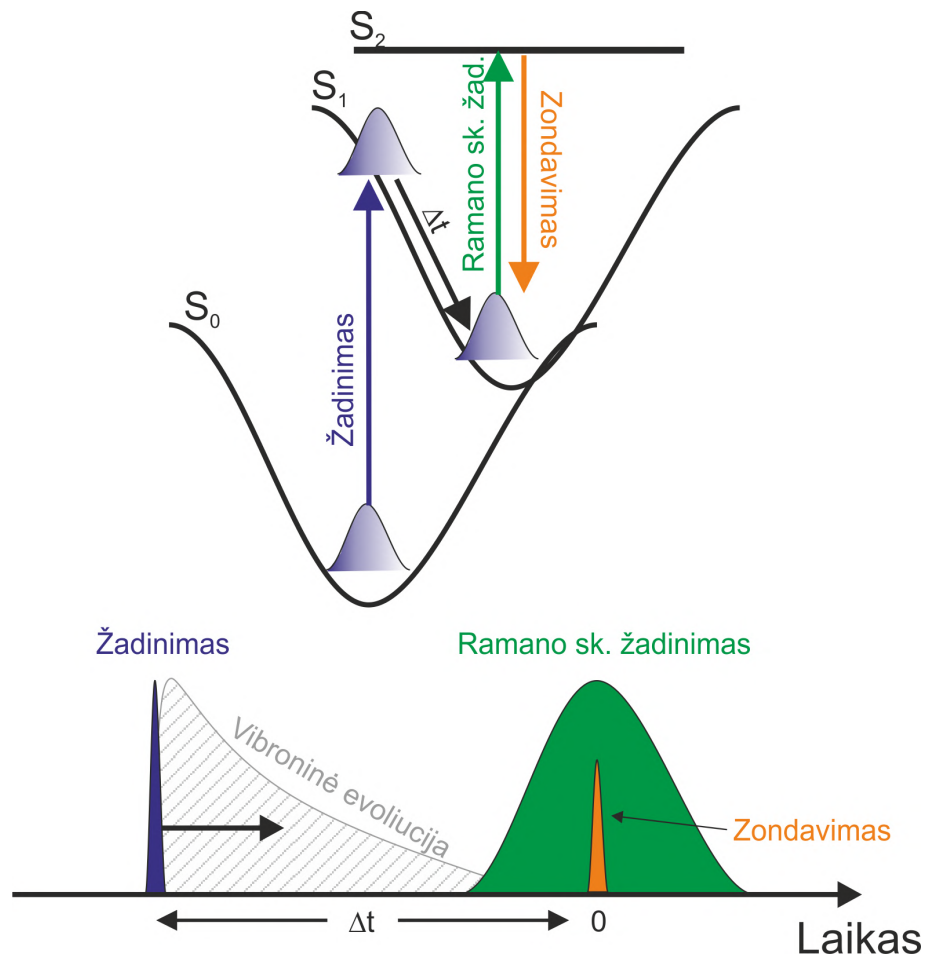
Bendru atveju, Ramano efektas parodo energinius mainus tarp molekulės ir fotonų vykstant sklaidai. Tuo metu, kai fotonas susiduria su molekule, didžioji dalis išsklaidytos šviesos yra tos pačios energijos kaip ir kritusi šviesa (bangos ilgis nepakinta). Tai reiškia, kad molekulė grįžo į tą patį vibracinį lygmenį kaip ir iki sužadavimo. Toks signalas būna intensyviausias iš visų sklaidos signalų (tai vadinama Reilėjaus sklaida). Sklaidos metu molekulė gali grįžti ir į aukštesnį vibracinį lygmenį po susidūrimo. Tokiu atveju išspinduliuotas fotonas turės mažesnę energiją – tokia sklaida vadinama Stoksinė. Jei molekulė iš aukštesnio vibracinio lygmens grįžta į žemesnį tai vadinama anti-Stoksinė sklaida. Tokiu atveju išspinduliuotas fotonas turės didesnę energiją. Kadangi, toks energijos sumažėjimas (arba padidėjimas) yra susijęs su molekulių vibracijomis, tai matuojant išsklaidytos šviesos bangos ilgio pokytį, gauname informaciją apie rezonansiškai aktyvius molekulių vibracinius lygmenis. Šios sklaidos yra pavaizduotos 25 pav. Tuomet, kai fotonų energija sutampa su molekulių energijos skirtumu tarp sužadinto ir nesužadinto elektroninių lygmenų, tada Ramano sklaidos tikimybė labai išauga (gali siekti šešias eiles). Tokia sklaida yra vadinama rezonansinė, šios sklaidos signalas yra pakankamai selektyvus pastebėti vienos klasės molekules kompleksinėje terpėje [18]. Priverstinės Ramano sklaidos (PRS) atveju vyksta panašus į lazerinį stiprinimą procesas, kai sąveikoje su medžiaga dalyvauja dviejų dažnių fotonai – kaupinimo (pvz. lazerio) bei savaiminės Stokso (ar anti-Stokso) sklaidos metu sugeneruoti fotonai. Sąveikaujant šiems dviem fotonams dėl priverstinės sklaidos generuojamas dar vienas Stokso (ar anti-Stokso) sklaidos dažnio fotonas [19].



5 pav. Molekulių šuoliai vykstant Reilėjaus, Stokso ir anti-Stokso sklaidai.

FPRS eksperimentas yra panašus į ŽZ, tik šiuo atveju reikia sukirsti ne du, o tris impulsus, šio metodo principinė schema pavaizduota 6 pav. Vienas iš impulsų yra itin trumpos trukmės ir jis atsakingas už molekulių sužadimą iš pagrindinio lygmens į sužadintąjį. Kiti du impulsai

sudaro laike sinchronizuotų impulsų porą, kurie po laiko Δt nuo sužadavimo zonduoja vibroninę kinetiką vykstančią sužadintame lygmenyje. Vienas iš šių dviejų impulsų yra siauras pikosekundinis Ramano impulsas, kurio funkcija yra sukelti sužadintos būsenos PRS. Siekiant, kad PRS būtų efektyvi, šis impulsas turi būti suderintas su elektroniniu rezonansu sužadintoje būsenoje (iš esmės indukuotos sugerties signalu). Tačiau, PRS, iš esmės, koherentiškai vyksta tik esant persiklojimui su antruoju (Ramano sklaidos zondavimo) impulsu. Taigi, šio trumpo impulsų persiklojimo metu atsiranda vibroninis rezonansas. Dėl šio rezonanso pastiprinamos Stokso ir pasilpninamos anti-Stokso linijos ant zonduojančio impulso gaubtinės. Vibroninis rezonansas slopsta priklausomai nuo molekulinės bandinio sandaros. Keičiant vėlinimą tarp žadinančio bei Ramano sklaidos žadinimo ir zondavimo poros, galima stebėti šį slopinimą. Slopinimas vyksta iki tol, kol yra aktyvi būseną, kurioje Ramano sklaida yra žadinama. Eksperimentas visada yra atliekamas „apgretžtoje“ laiko skalėje t.y. keičiamas žadinančio impulso vėlinimas.



6 pav. FPRS eksperimento metu vykstantys šuoliai kiekvieno impulso metu bei šių impulsų išsidėstymas laike.

2.2 Matavimo ir spektro skaičiavimo metodai

Atliekant FPRS eksperimentus, analogiškai kaip ir nekoherentinės daugiaimpulsinės spektroskopijos metu registruojama keletas signalų vienu metu, naudojant moduliatorių. Iš to galima apskaičiuoti įvairius trijų impulsų eksperimento bandinio skirtuminius sugerties spektrus. Šiuo atveju 5 formulėje naudojami indeksai m įgyja reikšmes 1 arba 0 – atitinkamai ar laiko momentu t žadinimo spinduliuotės pluoštas atidengtas, ar uždengtas, n įgyja taip pat reikšmes 1 arba 0 – atitinkamai ar Ramano sklaidos žadinimo impulsas atidengtas ar uždengtas. Taigi, yra išmatuojami tokie spektrai:

1. 0,0 – bandinio nepaveikia nei žadinimo, nei Ramano sklaidos žadinimo impulsai.
2. 0,1 – bandinio nepaveikia žadinimo impulsas, bet paveikia Ramano sklaidos žadinimo impulsas.
3. 1,0 – bandinys paveiktas žadinimo impulsu, bet nepaveiktas Ramano sklaidos impulsu.
4. 1,1 – bandinys paveiktas žadinimo impulsu, bet paveiktas Ramano sklaidos žadinimo impulsu.

Iš viso yra išmatuojami 4 skirtingi spektrai. Siekiant gauti vien tik Ramano linijų, atsiran-dančių sužadintoje būsenoje, spektrą iš sužadinto ir PRS sukkelto skirtuminio sugerties spektro $(\Delta A(t, \lambda)_{1,1})$ atimama nesužadinto, bet PRS sukkelto skirtuminį sugerties spektrą $(\Delta A(t, \lambda)_{0,1})$ bei sužadinto, bet PRS nesukkelto skirtuminį sugerties spektrą $(\Delta A(t, \lambda)_{1,0})$.

$$\Delta A(t, \lambda) = \Delta A(t, \lambda)_{1,1} - \Delta A(t, \lambda)_{0,1} - \Delta A(t, \lambda)_{1,0}. \quad (6)$$

FPRS stiprinimo spektras sužadintoje būsenoje apskaičiuojamas:

$$\Phi^{(0)}(t, \lambda) = \lg \frac{I_{1,1}(t, \lambda) \cdot I_{0,0}(t, \lambda)}{I_{0,1}(t, \lambda) \cdot I_{1,0}(t, \lambda)}, \quad (7)$$

bei pagrindinės būsenos FPRS stiprinimas:

$$\Gamma^{(0)}(t, \lambda) = \lg \frac{I_{0,1}(t, \lambda)}{I_{0,0}(t, \lambda)}. \quad (8)$$

FPRS sužadintos būsenos stiprinimo signalas gali būti tiek teigiamas, tiek neigiamas. Tei-giamo signalo atveju fiksuojamas vibracinių juostų sustiprėjimas, o neigiamo – pagrindinės būsenos išblyškimas dėl pagrindinėje būsenoje sumažėjusio molekulių skaičiaus. Tiek FPRS stiprinimo spektro, tiek pagrindinės būsenos FPRS stiprinimo signalai turi foną, kuris gali atsirasti dėl sužadintos emisijos, įvairių netiesinių sąveikų tarp impulsų, kurios nėra susiju-sios su FPRS, ar sužadavimo-nuskurdinimo procesu. Siekiant išvengti šio foninio signalo buvo

panaudotas duomenų apdorojimo algoritmas, kuris aprašytas [7]. Šiame aprašytame algoritme naudojamas Savickio-Golajaus filtras, kuris šio darbo metu buvo naudojamas karotinoidų duomenims, nes karotinoidamas būdinga keletas intensyvių linijų, kurių aproksimacijai užtenka paprastesnio filtro. Taip pat duomenų glotninimui buvo naudojamas ir lokalinės regresijos (angl. local regression) algoritmas, kuris labiau tiko fluoresceino duomenims – šiuo atveju daugiau linijų bei sunkiau išskirti Ramano signalą iš fono. Tiek šis algoritmas, tiek Savickio-Golajaus filtras remiasi tuo, kad paaimamas tam tikras spektrinis langas jis aproksimuojamas naudojant polinomą ir yra gaunama aproksimacijos vertė. Po to priklausomai nuo algoritmo: Savickio-Golajaus filtro atveju užtenka atlikti lokalinį aproksimavimą vieną kartą ir paskui galima naudoti konvoliuciją, tuo tarpu lokalinės regresijos atveju aproksimavimas vyksta kiekvienam naujam spektriniam langui.

3 Globalioji analizė

3.1 Bendra globaliosios analizės teorija

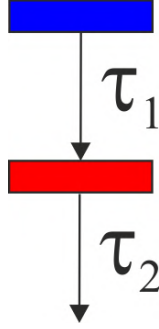
Pagrindinė problema, išskylanti interpretuojant gautus ŽZ ir ŽEsZ eksperimentų rezultatus, yra jų paprastas, bet tuo pačiu informatyvus vaizdavimas. Tipiškai atliekant tokio tipo eksperimentus yra gaunami rezultatai, kuriuose turime du nepriklausomus kintamuosius t.y. bangos ilgį bei vėlinimą ir vieną priklausomą – optinio tankio pokytį (skirtuminę sugertį). Tai, gi, jei gautus duomenis atvaizduosime ties kiekvienu matuotu bangos ilgiu ir vėlinimo laiku, tai turėsime dešimtis grafikų, kuriuos interpretuoti būtų fiziškai neįmanoma. Taip pat gautus duomenis galima atvaizduoti naudojant trijų matmenų paviršius. Nors toks atvaizdavimo būdas yra vizualiai gražus, tačiau vistiek duomenų interpretavimas išlieka sudėtingas.

Vienas geriausių būdų charakterizuoti ir parametrizuoti kinetinės spektroskopijos duomenis yra globalioji analizė [20, 21]. Globalioji analizė yra skaitmeninis modeliavimo metodas, kai visi laikiniai ir spektriniai duomenų rinkiniai yra aproksimuojami kaip visuma. Iš šio metodo gaunama, kad kinetinis spektras yra laikomas daugelio diskrečių saveikaujančių spektrinių komponentų rezultatu, kurių kiekvienas atitinka tam tikrą realią fizinę būseną. Kiekvienas iš šių komponentų yra pilnai aprašomas laike kintančia koncentracija $c_i(t)$ (santykinė tam tikro komponento koncentracija tam tikru laiko momentu) ir komponento skirtuminiu spektru (angl. species-associated difference spectrum (SADS)) $\sigma_i(\lambda)$. Taikant globaliąją analizę yra daroma prielaida, jog komponentai yra susieti ir populiacija iš vieno komponento į kitą pereina pagal tam tikrą komponentų tarpusavio jungtinumo modelį (evoliucinį modelį). Taip pat yra tariama, kad žadinantis impulsas sužadina molekulės į vieną ar daugiau komponentų. Priklausomai nuo pasirinkto globaliosios analizės aproksimavimo modelio populiacija komponentuose keičiasi, jos gali kisti nuosekliai, lygiagrečiai, cikliškai ir t.t. Taigi, globaliosios analizės aproksimavimo laisvai varijuojami parametrai yra populiacijų tarp komponentų greičių konstantos bei komponentų skirtuminiai spektrai.

Geresniam globaliosios analizės supratimui panagrinėsime kaip diferencialinėmis lygtimis aprašyti nuoseklų evoliucijos modelį. Šio modelio metu žadinantis impulsas sužadina populiaciją į sužadintą būseną, tada ši populiacija relaksuoja į artimiausią „kaimyninį“ komponentą t.y. $c_1(t) \rightarrow c_2(t) \rightarrow \dots \rightarrow c_n(t) \rightarrow \dots$. Šis evoliucijos modelis pavaizduotas 7 pav. ir aprašomas tokiomis diferencialinėmis lygtimis [7]:

$$\begin{aligned} \frac{dc_1}{dt} &= I(t) - \frac{c_1(t)}{\tau_1}, & \text{kai } i &= 1, \\ \frac{dc_i}{dt} &= \frac{c_{i-1}(t)}{\tau_{i-1}} - \frac{c_i(t)}{\tau_i}, & \text{kai } i &> 1. \end{aligned} \quad (9)$$

kur $I(t)$ – atitinka žadinantį impulsą, kuris ties pločiu pusiniame aukštyje (angl. full width at



7 pav. Globaliosios analizės nuoseklusis evoliucinis modelis.

half maximum (FWHM)) yra lygus eksperimento instrumentinei atsako funkcijai (angl. instrument response function (IRF)), c_1 – dalelių koncentracija pirmojoje būsenoje, c_i – dalelių koncentracija, kurioje nors tolimesnėje evoliucinavusioje būsenoje, τ_i – charakteringa būsenos gyvavimo trukmė. Globalinės analizės taikymo metu kiekvienai populiacijai $c_i(t)$ yra priskiriamas tam tikras komponentinis spektras $\sigma_i(\lambda)$, gaunamas aproksimuojant kiekvieną iš kinetinių kreivių populiacijų bazinėmis funkcijomis (iš esmės – gėstančiomis eksponentėmis, susikonvuliuavusiomis su instrumentine atsako funkcija). Gaunama galutinė modelio funkcija, kuri naudojama aproksimacijai:

$$F(t, \lambda) = \sum_i c_i(t) \sigma_i(\lambda). \quad (10)$$

Dažniausiai tokio paprasto modelio kaip evoliucinis pilnai aproksimuoti gautus rezultatus neužtenka. Norint sukurti realistinį modelį reikalinga turėti iš anksto tam tikrų žinių apie tiriamos sistemos fotodinamiką. Globalioji analizė atlikta naudojant tokį realistinį modelį vadinama – tikslinė (angl. target analysis) [22]. Jos metu yra gaunami spektrai $\sigma_i(\lambda)$, kurie atspindi tų būsenų spektrus, o aproksimacijos rezultatas yra laikai, duodantys geriausią atitikimą tiems spektrams.

Globalioji ir tikslinė analizė yra naudinga tuo, kad leidžia labai didelį kiekį duomenų sumažinti iki keletos charakteringų spektrų bei laiko konstantų. Atliekant tokią analizę reikia atsižvelgti į tai, kad matematiškai galima gauti daug skirtingų parametrų rinkinių, kuriais galima aprašyti duomenis. Tuomet reikia palyginti gautas populiacijų spektrines kreives su išmatuotais rezultatais ir padaryti išvadas, ar šie duomenys yra fiziškai validūs.

3.2 Globalioji analizė trijų impulsų duomenims

ŽEsZ duomenis galima taip pat aproksimuoti globaliosios analizės metodu [21, 23]. Šio eksperimento metu gaunamas duomenų rinkinys, kuris yra sudarytas iš dviejų lygių dalių: ŽZ duomenų (kai trečias impulsas yra uždengtas) ir emisijos skatinimo duomenų (kai trečias impulsas yra atidengtas). Iš tiesų yra trys duomenų dalys, trečioji – emisijos skatinimo-zondavimo,

kuri yra naudinga įvertinti ar perturbuojantis impulsas sužadina sistemą pagrindinėje būsenoje. Šią dalį galima atimti iš ŽEsZ duomenų, nes joje matoma tik šviesos impulsų fazinė savimoduliacija dėl Kero efekto (galioja, jei trečiasis impulsas nėra elektroniniame rezonanse), tuomet ŽEsZ duomenyse neturėsime netiesinių efektų. Analizei lieka dvi (ŽZ ir ŽEsZ) nepriklausomos duomenų dalys, kurias reikia aproksimuoti kartu. Pasinaudojant diferencialinių lygčių rinkiniu (9) bei atsižvelgus į perturbuojančio impulso įtaką, galima užrašyti [13]:

$$\frac{dc_i^{\text{ŽEsZ}}}{dt} = \delta_{i,\text{Ž}} I_{\text{Ž}}(t) \pm \sum_{j=1}^n \frac{c_j(t)}{\tau_{i \rightarrow j}} + \delta_{i,Es} I_{Es}(t - t_{Es}) \times \sum_{j=1}^n \phi_{j \rightarrow i} c_j(t), \quad (11)$$

čia $\delta_{i,\text{Ž}}$, $\delta_{i,Es}$ – atitinkamai parodo žadinimo ir emisijos skaitinimo impulsų paveiktą populiaciją, $I_{\text{Ž}}(t)$, $I_{Es}(t - t_{Es})$ – instrumentinės atsako funkcijos abiem impulsams, $\tau_{i \rightarrow j}$ – parodo populiacijos perdavimo konstantą iš i būsenos į j , $\phi_{j \rightarrow i}$ – perturbuojančio impulso efektyvumas perkeliant populiaciją iš j į i būseną.

4 Ypatumai dirbant su didelio pasikartojimo dažnio lazerinėmis sistemomis

Priežastys, dėl ko iki šiol trijų impulsų spektroskopijos eksperimentams dažniau pasirenkamos mažesnio dažnio lazerinės sistemos yra kelios. Viena iš jų yra titano safyro lazerinių sistemų „istorinis“ paplitimas mokslinėse laboratorijose. Tokių sistemų pasikartojimo dažnis dažniausiai, yra 1 kHz. Taip pat Ti:Sa sistemos pasižymi didesne impulso energija lyginant su didesnio pasikartojimo dažnio Yb:KGW lazerinėmis sistemomis, kas ypač svarbu registruojant mažus signalų pokyčius, nes neturint pakankamos energijos fotonų tiesiog nepavyksta sužadinti tam tikro molekulių skaičiaus. Su tuo susieta vienas iš Yb:KGW lazerinių sistemų minusų – tai didelė vidutinė galia, kuri naudojant didelio pasikartojimo dažnio sistemas yra ženkliai didesnė. Dėl to gali atsirasti bandinyje fotoišblukimas (angl. photobleaching), tai reiškia, kad bandinys negali fluorescuoti dėl fotono sukeltos soties. Tačiau šios problemos galima išvengti veikiant bandinį mažesne energija arba tam naudojant bandinio judinimo staliukus, arba specialius maišytuvus, kurių dėka lazerio impulsas šviečia į skirtingas bandinio vietas taip jo nepažeisdamas.

Dar vienas Yb:KGW lazerinių sistemų minusas yra eksperimentinių duomenų interpretacija. Kadangi, tokiose sistemose trukmė tarp atskirų lazerio impulsų yra maža, tai ilgalaikiai efektai gali apsunkinti duomenų interpretaciją. Pavyzdžiui, jei išblyškimo (kol visos sužadintos molekulės negrįžo į pagrindinę būseną) trukmė yra ilgesnė, nei trukmė tarp lazerio impulsų, tai šis efektas gali persikloti su kitais ir taip iškraipyti duomenis. Tokius duomenis interpretuoti yra kur kas sudėtingiau arba kartais neįmanoma. Turint ypatingai didelius dažnius (daugiau nei 250 kHz) gali pasireikšti ir šiluminiai efektai taip pat kaip pereinamieji virsmai tik su labai lėtai kintančia komponente (sekundžių-milisekundžių eilės).

Esant nedideliame lazerio pasikartojimo dažniui, įmanoma įgyvendinti tokias sąlygas, kad matavimo metu nebūtų prarastas nei vienas matuojamas spektras. Taip atsitinka tada, kai pluoštas nekliudo modulatoriaus mentės ir pavyzdžiui pro moduliatorių pilnai praiena kas ant-ras lazerio impulsas. Tačiau turint lazerinę sistemą su dideliu pasikartojimo dažniu tai padaryti tampa sudėtinga. Galima naudoti akustooptinius moduliatorius, tačiau jo kristalas prideda dispersijos ir žadinimo impulso trukmė labai pailgėja. Šią problemą galima spręsti naudojant programuojamus akustooptinius moduliatorius taip kompensuojant dispersiją. Tokių moduliatorių didžiasias trūkumas yra jų kaina, taip pat apribotas spektrinis langas modulatoriaus kristalo pralaidumu. Dar vienas būdas atlikti eksperimentą neišmetant spektrų yra turėti mechaninį moduliatorių su labai daug menčių ir labai mažomis praėjimo skylėmis, tačiau tuomet tampa labai svarbu tiksliai sinchronizuoti lazerį bei moduliatorių [24]. Neturint galimybių turėti akustooptinio ar su labai daug menčių gerai sinchronizuoto modulatoriaus, tuomet yra bandoma sumažinti menčių ir tarpų skaičių moduliatoriuje arba mažinti pluošto dydį ant modulatoriaus menčių, taip išvengiant, kad būtų išmesta labai daug matavimo spektrų. Tačiau mažinti menčių

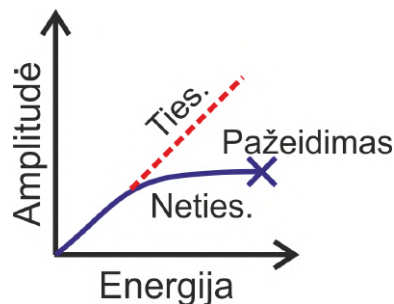
1 lentelė. Didesnio pasikartojimo dažnio Yb:KGW lazerinių sistemų privalumai ir trūkumai lyginant su mažesnio pasikartojimo dažnio Ti:Sa sistemomis

Privalumai	Trūkumai
Geresnis signalo ir triukšmo santykis Trumpesnė matavimo trukmė Tiesinė signalo ir energijos priklausomybė	Prieinamumas Mažesnė impulso energija Fotoišblukimo galimybė Galimi ilgalaikiai efektai Sunkumai nuskaitant moduluotą signalą

ir tarpų skaičių moduliatoriuje galima iki baigtinio skaičiaus, nes tai riboja nuskaitymo greitis.

Iki šiol lygindami mažesnio pasikartojimo dažnio Ti:Sa lazerines sistemas su didesnio pasikartojimo dažnio Yb:KGW aptarėme tik pastarųjų minusus, tačiau taip pat yra ir didelių privalumų atliekant eksperimentus su dideliais lazerio pasikartojimo dažniais. Visų pirma, tai matavimo trukmė sumažėja kartais, kas ne tik leidžia greičiau atlikti eksperimentą, bet ir bandinys yra veikiamas trumpiau ir mažesnė rizika dėl to sukelti pažeidimų jame. Dar vienas svarbus privalumas – tai geresnis signalo ir triukšmo santykis, kas buvo parodyta ir M.N. Ashner su W.A. Tisdale FPRS eksperimentuose [14].

Taip pat reikia paminėti, kad matuojami signalai auga priklausomai nuo energijos, tačiau jei energija yra per didelė, tada pasiekama netiesinio atsako riba ar net medžiagos pažeidimas. Ši priklausomybė pavaizduota yra 8 pav. Tai reiškia, kad turint mažą energiją, bet didelį pasikartojimo dažnį gausime rezultata, kai molekulių populiacijos priklausomybė bus $\frac{dn}{dt} \sim n^1$. Teisinga didinti energija tik tuo atveju, jei gerai žinoma, kad nepasireikš nepageidautini efektai.



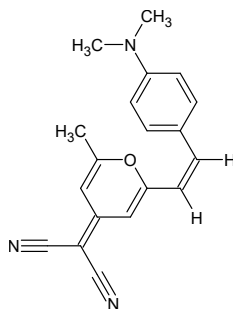
8 pav. Matuojamo signalo amplitudės priklausomybė nuo impulso energijos.

5 Naudotų medžiagų apžvalga

Šiame skyriuje bus aptarti visi darbe matuoti bandiniai, platesnė motyvacija, kodėl pasirinkti būtent šie bandiniai yra pateikta skyriuje 6.1.

5.1 DCM

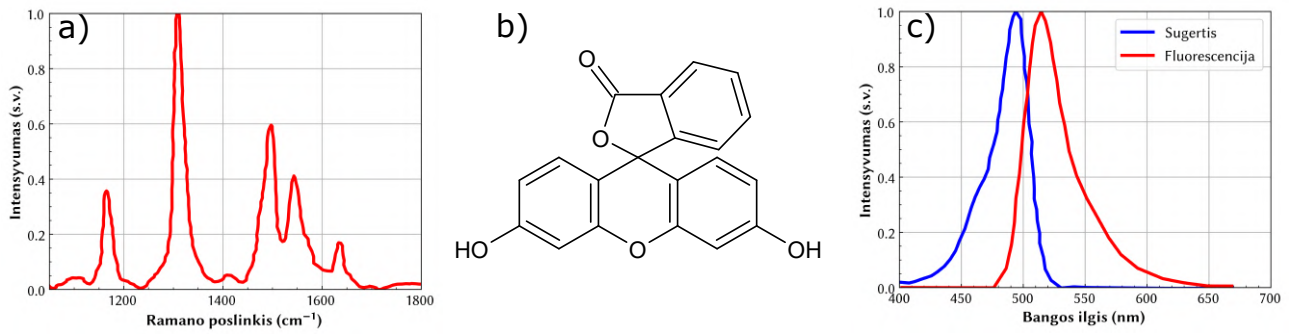
Vienas iš šiame darbe naudotų lazerinių dažų yra 4-dicianometilano-2-metil-6-p-dimetil-y-lamino-stiril-4H-pyranas (DCM), kuris yra labai plačiai naudojamas kaip lazerinis dažas dėl savo plataus sugerties spektro ir konversijos efektyvumo [25]. Šių dažų fluorescencijos ir kvantinis našumas siekia 0,71, o gesimo trukmė 1,9 ns. Taip pat pasižymi dideliu Stokso poslinkiu [26]. Tikėtina, kad DCM turi susisukusią vidujmolekulinę krūvio pernašą (SVKP) (angl. twisted intramolecular charge transfer (TICT)). Ši pernaša atsiranda kuomet krūvis yra atskiriamas dėl donoro ir akceptoriaus pasisukimo vienas kito atžvilgiu, DCM atveju pasisuka dimetilamino grupė aplink C–N ryšį prijungtą prie aromatinio žiedo [27]. 9 pav. pavaizduota DCM cheminė struktūra.



9 pav. DCM lazerinių dažų cheminė struktūra.

5.2 Fluoresceinas

Fluoresceinas yra tamsiai oranžinės/raudonos spalvos organinis dažas, kuris silpnai tirpsta vandenyje bei alkoholiniuose tirpikliuose (cheminė struktūra pateikta 10 b) pav.). Šis dažas taikomas mikroskopijoje, dažų lazeriuose kaip aktyvioji terpė, naudojamas kaip biologinis jutiklis [28, 29]. Fluoresceino sugerties maksimumas yra ties 496 nm (tirpiklis – vanduo), jo sugerties spektras pavaizduotas 10 c) pav. Taip pat svarbu tai, kad šio dažo savybės (sugerties ir fluorescencijos spektrai, kvantinė išėiga, gyvavimo trukmė bei tirpumas) priklauso nuo pH. Viena iš tokių sąvybių pvz. bazinio pH fluoresceinas turės atidarytą žiedą ir taps stipriai spinduliuojančiu bei atrodys intensyvios žalios-geltonos spalvos [28, 30, 31]. Kadangi fluoresceino tirpumas taip pat priklauso nuo pH (bazinėje terpėje tirpsta geriau), tai ir Ramano linijų signalo ir triukšmo santykis geresnis, esant didesniam pH [29]. Fluoresceinui būdingi virpesiai yra išvardinti 2 lentelėje.



10 pav. a) Fluoresceinui būdingas Ramano sklaidos spektras (pH 9). Ištinė linija pavaizduoti eksperimentiniai duomenys, o vertikaliomis linijomis – teoriniai [29], b) fluoresceino struktūra, c) fluoresceino sugerties (mėlyna linija) bei fluorescencijos (raudona linija), spektrai (tirpiklis – vanduo) paimti iš [32].

2 lentelė. Fluoresceinui ištirpintam vandenyje būdingi virpesiai, kai pH 9 [29]

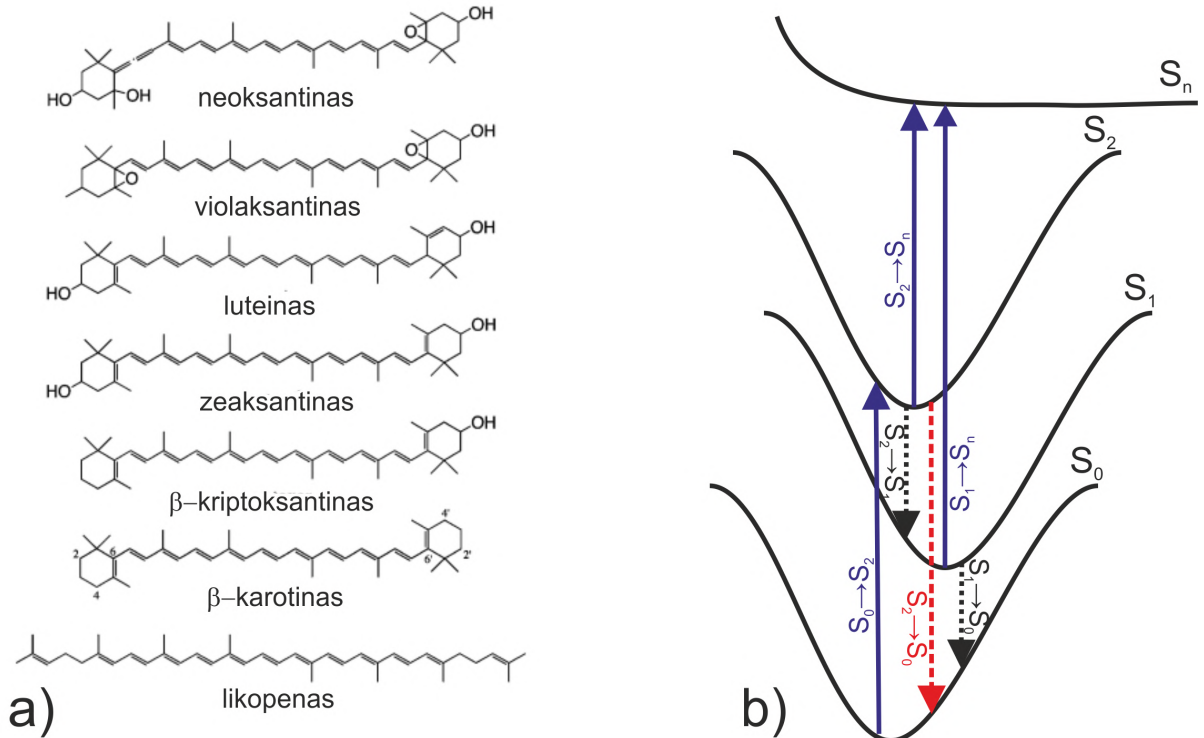
Ramano poslinkis (cm ⁻¹)	Būdingas virpesys
1310	Fenoksido jono valetinis konjuguotas su ksantino valentiniu
1330	Ksantino C-C valentinis
1463	Ksantino skeletinis C-C valentinis konjuguotas su simetrinu COO ⁻ arba simetrinis COO ⁻
1546	Ksantino C-C valentinis
1575	Ksantino skeletinis C-C valentinis turintis konjuguota karbonilo virpesį ir asimetrinis valentinis karboksilato arba asimetrinis COO ⁻ valentinis
1636	Ksantino žiedo C-C valentinis

5.3 Neoksantinas ir luteinas

Karotinoidai yra vieni labiausiai (antri po chlorofilų) gamtoje paplitusių organinių pigmentų. Šiuo metu yra priskaičiuojama daugiau nei 700 jų rūšių [33]. Šie pigmentai suteikia geltoną, raudoną ir oranžinę spalvą vaisiams, gelėms, krevetėms, flamingams. Taip pat karotinoidai turi svarbių biologinių funkcijų – jie padeda augalams, dumbliams, bakterijoms sugerti fotosintezei naudojamą šviesą (dauguma karotinoidų sugeria 420 – 550nm šviesą) [15].

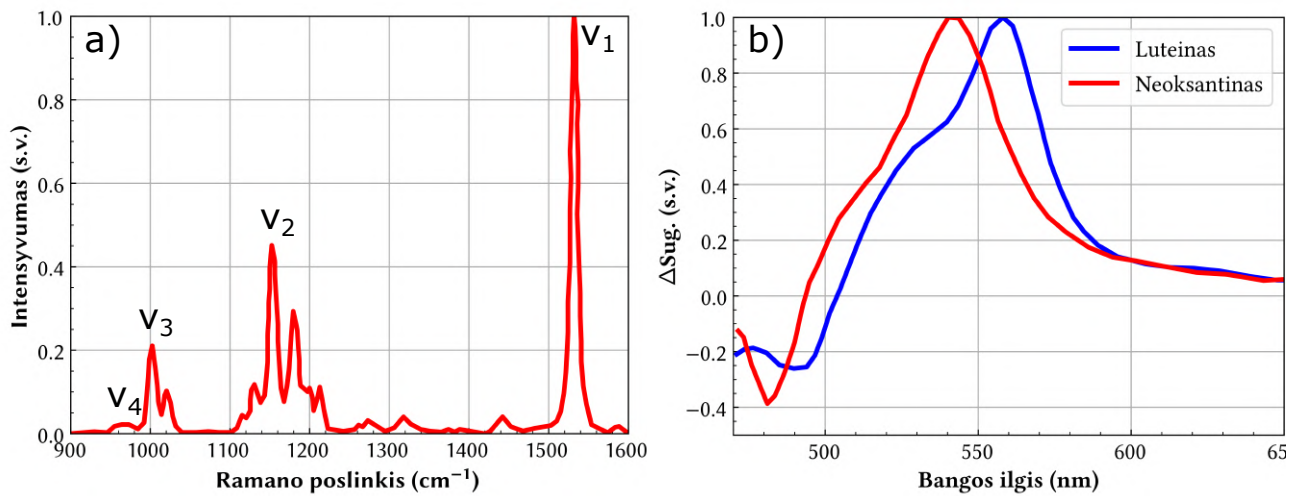
Karotinoidai yra sąlyginai ilgos dvigubų jungčių grandinės struktūros molekulės. Jas dažniausiai sudaro apie 100 atomų. Keletas karotinoidų cheminių struktūrų pavyzdžių pavaizduota 11 a) pav. Nepaisant šių pigmentų dydžio, jie yra nepaprastai simetriškos molekulės ir yra priskiriami C_{2h} taškinei simetrijos grupei. Tai nulemia, jog vieno fotono šuoliai iš pagrin-

dinio elektroninio lygmens į pirmąjį sužadintąjį lygmenį (žymima S_1) yra uždrausti. Tačiau, šis lygmuo yra greitai užpildomas vidinės konversijos iš pirmos optiškai leidžiamos būsenos S_2 (gyvavimo trukmė tik apie 100 fs), kuri nulemia stiprią karotinoidų sugertį ties 450 – 550 nm. S_1 būsena gęsta nespinduliniu būdu ir jos gesimo trukmė yra atvirkščiai proporcinga karotino grandinės ilgiui [7, 15]. Tipinė karotinoidų energijos lygmenų schema pavaizduota 11 b) pav.



11 pav. a) Keleto karotinoidų cheminių struktūrų pavyzdžiai [34]. b) Tipinė karotinoidų energijos lygmenų schema, kurioje mėlynos ištisinės linijos žymi optiškai leistinus elektrinius šuolius, brūkšninės juodos linijos žymi nespindulinius vidinės konversijos šuolius, o raudona brūkšninė linija – stimuluotos emisijos kanalą (pasiremta [7]).

Karotinoidai taip pat pasižymi stipriomis Ramano sklaidos linijomis tiek pagrindiniame, tiek sužadintame elektroniniame lygmenyje. Pagrindiniame lygmenyje matomos linijos aprašytos 3 lentelėje, sužadintame lygmenyje papildomai ryškiai matosi linija ties 1780 cm^{-1} , atsirandanti dėl C=C virpesių. Įvairių rūšių karotinoidai yra plačiai taikomi FPRS eksperimentuose [35, 36], dėl ko jie yra tinkami bandiniai optimizuoti didesnio pasikartojimo dažnio FPRS sistemą. Šiame darbe buvo pasirinkti du skirtingi karotinoidai – neoksantinas ir luteinas. Abu šie karotinoidai gamtoje randami žalialapėse daržovėse pvz. špinatuose, taip pat luteinas randamas ir geltonose morkose [37]. Jų tipiniai skirtuminiai spektrai pavaizduoti 12 pav., o būdingi virpesiai pateikti 3 lentelėje.



12 pav. a) karotinoidams būdingas rezonansinis Ramano spektras [18], b) neoksantino ir luteino skirtuminės sugerties spektrai (tirpiklis – piridinas) adaptuoti iš [38].

3 lentelė. Karotinoidams būdingi virpesiai [18]

Ramano poslinkis (cm ⁻¹)	Būdingas virpesys
v ₁ ~ 1530	Valentinis C=C
v ₂ ~ 1160	Valentinis C-C sujungtas su CH plokštuminiu deformaciniu
v ₃ ~ 1000	Metilo grupės švytuokliniai plokštuminiai sujungti su konjuguota grandine ir deformaciniai plokštuminiai arti esančių C-H grupių
v ₄ ~ 960	Neplokštuminiai vėduokliniai C-H

6 Eksperimentinis tyrimas

6.1 Darbo eiga ir pasirinktų bandinių motyvacija

Šis darbas buvo atliekamas trimis etapais:

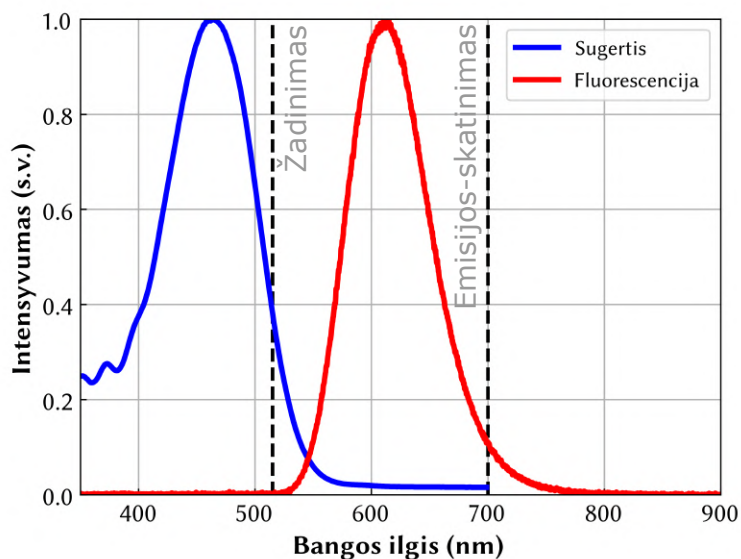
1. Darbas buvo pradėtas nuo ŽEsZ eksperimentų bei surinkta eksperimentinė schema, kuri yra pavaizduota 15 pav. (viršutinė schema). Visų pirma, siekta optimizuoti eksperimentinę schemą didelio pasikartojimo dažnio spinduliuotei. Tam buvo pasirinktas plačiai naudojamas lazerinis dažas DCM, su kuriuo gauti rezultatai pateikti šiame darbe. Paskui matavimai buvo atlikti ir su kitais lazeriniais dažais, jų rezultatai buvo pateikti kursiniame darbe [39].
2. Sėkmingai atlikus ŽEsZ matavimus, eksperimentinė schema buvo perkonfigūruota FPRS eksperimentams kaip pavaizduota 15 pav. (apatinė schema). Tik pradžioje pikosekundinis impulsas buvo generuojamas antros harmonikos spektriniu spaustuviu (AHSS), kadangi pikosekundinio optinio parametrinio stiprintuvo tuomet turėti nebuvo galimybės. Taigi, pirmoje FPRS eksperimentų dalyje teko naudoti vieną pikosekundinio impulso bangos ilgį (515 nm). FPRS eksperimentuose svarbu su pikosekundiniu Ramano sklaidos žadinimo impulsu nesužadinti bandinio pagrindinėje būsenoje, nes tuomet papildomai sukeliama šiluminiai reiškiniai ir foninis signalas. Tačiau, iš kitos pusės, norint gauti FPRS signalą, Ramano sklaidos žadinimo impulsas turi būti sugeriamas sužadintoje bandinio būsenoje. Dėl šių priežasčių buvo ribotos galimybės eksperimentams pasirinkti tinkamus bandinius. Pirmasis bandinys, kuris buvo pasirinktas – tai fluoresceinas, su kuriuo jau buvo atlikti FPRS eksperimentai naudojant didelį pasikartojimo dažnį [14], o tai leido tuo pačiu optimizuoti šio darbo FPRS eksperimentinę schemą. Pavykus išmatuoti šio bandinio dinamiką, buvo ieškota kitų bandinių, kurie atitiktų anksčiau aprašytas sąlygas. Buvo pasirinktas vienas iš karotinoidų – neoksantinas, kuris pasižymi sugertimi (14 pav.) mėlynėnėje spektro dalyje lyginant su kitais karotinoidais, o tai leidžia išvengti Ramano sklaidos žadinimo impulso sugerties pagrindinėje būsenoje.
3. Antrojoje FPRS matavimų dalyje buvo gautas pikosekundinis OPS, kuris leido keisti Ramano sklaidos žadinimo bangos ilgį bei tuo pačiu turėti platesnį bandinių pasirinkimą. Tačiau teko eksperimentinę schemą perderinti iš 50 kHz į 25 kHz norint turėti daugiau energijos AHSS kaupinimui. Taip pat buvo pakeisti modulatoriai su mažesniu menčių ir tarpų skaičiumi. Tai padėjo pagerinti spektrų atrinkimą. Šioje dalyje buvo taip pat atlikti eksperimentai su neoksantinu, tačiau derinant pikosekundinio impulso bangos ilgį, kas leido pasiekti lengviau išskiriamus FPRS signalus. Taip pat atlikti eksperimentai su lengviau prieinamu karotinoidu – luteinu.

6.2 Tirtų bandinių paruošimas ir jų sugerties spektrai

6.2.1 DCM

Šio darbo metu tirtas DCM buvo ištirpintas acetone, kuris yra polinis tirpiklis (dipolinis momentas – 2,91 D). Tirpinimo metu tiksli koncentracija nebuvo parenkama (šio darbo metu buvo svarbu kokybiniai rezultatai) keliuose mililitruose acetono buvo ištirpinta kelios dešimtys miligramų tiriamo dažo. Tačiau šis tirpalas buvo dar papildomai skiedžiamas siekiant tinkamo optinio tankio atliktiems eksperimentams.

Sugerties matavimai buvo atlikti naudojant spektrofotometrą (UV–3101PC, Shimadzu). Bandinys buvo supiltas į 1 mm storio kvarcinę kiuvetę. Matavimui pasirinktas bangų ilgių diapozonas nuo 350 nm iki 700 nm. Tuo tarpu fluorescencijos matavimai atlikti 10 mm kvarcinėje kiuvetėje naudojant optinį parametrinį stiprintuvą (Orpheus, Light Conversion) ir šviesolaidinį spektrometrą (HR4000, Ophir). Žadinimui pasirinktas bangos ilgis remiantis sugerties spektru ir tai buvo 470 nm.



13 pav. Išmatuoti ir sunormuoti DCM sugerties bei fluorescencijos spektrai. Juodos punktyrinės linijos – ŽEsZ eksperimentuose naudotas žadinimo (515 nm) bei emisijos skatinimo (700 nm) bangos ilgiai.

Šie rezultatai padėjo nusistatyti kokius sužadavimo ir nuskurdinimo impulsų bangos ilgius naudoti DCM bandiniui ŽEsZ.

6.2.2 Fluoresceinas

Šio darbo metu fluoresceino dažai buvo tirpinami vandenyje. Siekiant padidinti tirpumą dar papildomai buvo naudojamas KOH (tirpinimo metu tikslios koncentracijos nebuvo parenkamos). Paruošus bandinį buvo išmatuotas jo pH (11,8) naudojant liuksmetrą (Hanna Instruments). Matavimams skirtiems su magnetiniu bandinio maišytuvu bandinys buvo supiltas

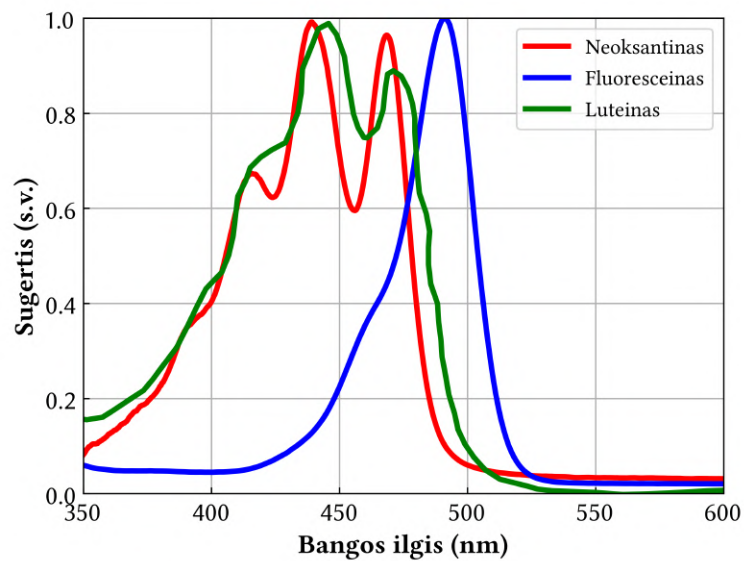
į 2 mm kvarcinę kiuvetę (Hellma Analytics), o matavimams su peristaltiniu siurbliu į 1 mm pratekančią kvarcinę kiuvetę (Hellma Analytics).

Sugerties matavimas atliktas 2 mm storio kvarcinėje kiuvetėje naudojant spektrofotometrą (UV-3101PC, Shimadzu). Matavimui pasirinktas bangų ilgių diapazonas nuo 350 nm iki 600 nm. Išmatuotas sugerties spektras yra pateiktas 14 pav.

6.2.3 Neoksantinas ir luteinas

Tuo tarpu neoksantinas (Sigma-Aldrich) ir luteinas (Thermo Fisher Scientific) buvo tirpinti etanolyje, kuris yra polinis tirpiklis (dipolinis momentas – 1,69 D). Tikslī koncentracija nebuvo parenkama. Matavimams naudota 2 mm kvarcinė kiuvetė (Hellma Analytics).

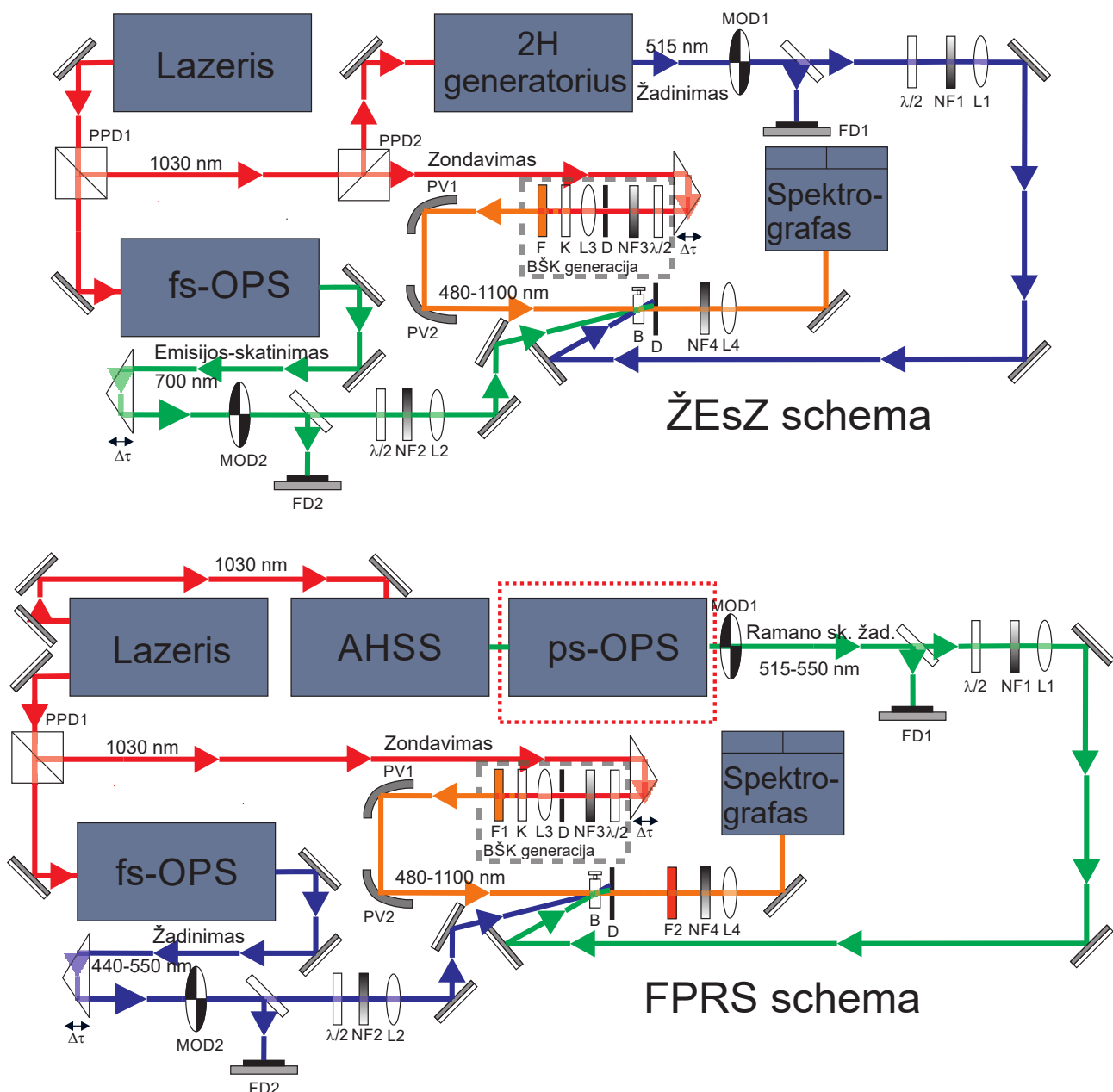
Neoksantino sugerties matavimai buvo atlikti naudojant spektrofotometrą (UV-3101PC, Shimadzu). Visi bandiniai buvo supilti į 2 mm storio kvarcinę kiuvetę. Matavimui pasirinktas bangų ilgių diapazonas nuo 350 nm iki 600 nm. Tuo tarpu luteino sugerties spektras nebuvo specifiskai matuotas ir pateikti duomenys 14 pav. adaptuoti iš [40].



14 pav. Išmatuoti ir sunormuoti neoksantino (tirpiklis – etanolis) ir fluoresceino (tirpiklis – vanduo) sugerties spektrai. Luteino sugerties spektras (tirpiklis – etanolis) paimtas iš [41].

Šie rezultatai padėjo nusistatyti kokius sužadavimo impulsų bangos ilgius naudoti kiekvienam bandiniui FPRS eksperimentuose.

6.3 Žadinimo-emisijos skatinimo-zondavimo ir femtosekundinės priverstinės Ramano sklaidos eksperimentinės schemos



15 pav. Principinės ŽEsZ ir FPRS eksperimentinės schemos. OPS – optinis parametrinis stiprintuvas, AHSS – antros harmonikos spektrinis spaustuvas, PPD – poliarizacinis pluošto daliklis, MOD – modulatorius, FD – fotodiodas, PV – parabolinis veidrodis, NF – neutralus filtras, K – kristalas (safyras), F – filtras, D – diafragma, L – lęšis, B – bandinys.

Darbo metu su aptartais bandiniais buvo atlikti ŽZ bei FPRS eksperimentai. Abiejuose eksperimentų tipuose yra naudojami trys impulsai. Vienas iš esminių skirtumų tarp šių eksperimentinių schemų yra tai, kad FPRS eksperimentams taip pat reikalingas pikosekundinis impulsas. Taip pat skiriasi laikinis impulsų išsidėstymas, apie tai plačiau 1 skyriuje. Visuose

eksperimentuose, kurių schemas pavaizduota 15 pav., kaip pradinis šaltinis naudota keičiamo pasikartojimo dažnio Yb:KGW sistema (Pharos, Light Conversion), eksperimentų metu naudota nuo 1 iki 50 kHz, 190 fs trukmės bei 1030 nm centrinio bangos ilgio šviesos impulsai, kurių energija yra 200 μJ (400 μJ , kai dirbama naudojant pikosekundinį optinį parametrinį stiprintuvą). Iš lazerio išėjusi spinduliuotė padalinama priklausomai nuo eksperimento tipo:

- ŽEsZ eksperimentų atveju energija yra padalinama į tokias dalis: apie 65 μJ yra panaudojami optinio šviesos stiprintuvo kaupinimui (Orpheus + Lyra-SH, Light Conversion), o likusi energijos dalis nukreipiama į poliarizuojantį pluošto daliklį (PPD), kuris padalina energija į harmonikų generacijos (Hiro, Light Conversion) bei BŠK šakas (naudojant PPD1 buvo keičiamas energijų santykis taip, kad būtų pakankamai energijos žadinančiam impulsui).
- FPRS eksperimentinė dalyje iš lazerio išėjusi spinduliuotė yra padalinama į tokias dalis: apie 65 μJ energijos yra panaudojama OPS kaupinimui (Orpheus + Lyra-SH, Light Conversion), 70 μJ skirta kaupinti AHSS (SHBC, Light Conversion) o likusi energijos dalis nukreipiama į BŠK šaką.
- Paskutinis variantas naudotas šiame darbe, kai dar papildomai FPRS eksperimentams naudotas pikosekundinis optinis parametrinis stiprintuvas (Orpheus-PS, Light Conversion). Tokiu atveju lazeris buvo suderintas maksimaliam 25 kHz pasikartojimo dažniui, o tai leido kaupinti AHSS 300 μJ . Femtosekundinis OPS kaupintas 70 μJ , o likusi energijos dalis nukreipiama į BŠK šaką.

Emisijos skatinimo impulsas (ŽEsZ eksperimentuose)/žadinantis (FPRS eksperimentuose) impulsas yra sugeneruojamas femtosekundiniu optiniu parametriniu stiprintuvu. Taigi, šiuo atveju turime laisvę pasirinkti reikiamą bangos ilgį, atitinkamai, priklausomai nuo bandinio fluorescencijos ar sugerties spektro. Šį impulsą galima vėlinti kitų dviejų impulsų atžvilgiu, norint stebėti bandinio dinamiką, arba pastatyti į tam tikrą stacionarią laikinę poziciją ŽEsZ eksperimentuose. Eksperimentų metu šio impulso pavėlinimui naudota PI VT-80 (eiga 300 mm) vėlinimo linija. Už vėlinimo linijos impulsas yra nukreipiamas per moduliatorių MOD2, kuris leidžia išmatuoti paveikto ir nepaveikto bandinio pralaidumą. Tam, kad žinoti, ar tam tikru laiko momentu bandinys paveiktas ar ne buvo naudojamas laboratorijoje surinktas fotodiodas FD2, į kurį dalis spinduliuotės nukreipiama su kvarcine plokšte. Už moduliatoriaus stovi $\lambda/2$ plokštelė, kuri yra skirta išstatyti spinduliuotes poliarizaciją. Priklausomai nuo eksperimento tipo: ŽEsZ buvo išstatyta magiškuoju kampu, siekiant išvengti efektų susijusių su rotacine dispersija, FPRS – visų trijų šakų spinduliuotė buvo horizontali, kad būtų tenkinama rezonanso sąlyga lygiagrečios būti Ramano sklaidos žadinimo ir zondavimo impulsų poliarizacijos (žadinimo impulso poliarizacija pasirenkama laisvai, šiuo atveju buvo taip pat horizontali, nes taip

gautas didžiausias FPRS signalas). Toliau yra gradientinis neutralus filtras NF2 skirtas sumažinti spinduliuotės intensyvumui, o jos fokusavimui į bandinį skirtas lęšis L2 (židinio nuotolis +150 mm). Visi veidrodžiai šios šakos padengti dielektrine danga skirta nuo 400 iki 700 nm 45° atspindžiui.

Žadinantis (ŽEsZ eksperimentuose)/pikosekundinis Ramano sklaidos žadinimo impulsas (FPRS eksperimentuose) yra antroji harmonika nuo fundamentinės 1030 nm bangos, kurios genarcijos būdas priklauso nuo eksperimento tipo. ŽEsZ eksperimentuose ji sugeneruojama harmonikų generatoriuje, tuo tarpu FPRS eksperimentuose gaunama iš lazerio išvedus pluoštą, kuris dar nėra suspaustas. Šis pluoštas nukreipiamas į AHSS, kuriame generuojama spektriškai siaura (apie 6 cm^{-1}) antra harmonika nuo fundamentinės bangos. Antroje dalyje FPRS eksperimentų ši spektriškai siaura antroji harmonika dar buvo panaudota kaupinti pikosekundinį optinį parametrinį stiprintuvą. Sugeneruoto impulso optinis kelias iki bandinio yra identiškas pirmajam impulsui (išskyrus tai, kad šioje šakoje nėra vėlinimo linijos). Atitinkamai modulatorius MOD1 yra skirtas praleisti impulsą arba ne, o šio įvykio buvimą ar nebuvimą parodo fotodiodas FD1. Fokusavimui į bandinį skirtas lęšis L1 (židinio nuotolis +200 mm). Abiejų žadinančių impulsų dydis ant bandinio buvo apie 40 μm (matuojant $1/e^2$). Šios šakos visi veidrodžiai su dielektrine danga skirta 515 nm, jei naudojamas pikosekundinis OPS tada dielektriniais veidrodžiais su danga skirta nuo 400 iki 700 nm.

Trečiasis impulsas – zondavimo yra gaunamas pasinaudojant fundamentine lazerio spinduliuote. Ši spinduliuotė yra panaudojama BŠK generacijai, kuri vyksta sufokusavus šviesą su +75 mm židinio nuotolio lęšiu L3 į safyro plokštelę K (storis 3 mm). Gaunamas baltos šviesos spektras nuo 480 nm iki 1100 nm. Po BŠK generacijos lieka daug fundamentinės lazerio spinduliuotės, kuri yra nufiltruojama filtru F arba F1. Tuomet BŠK kolimuojamas ir fokusuojamas su paraboliniiais veidrodžiais PV1 ir PV2 į bandinį. Norint stebėti bandinio dinamiką ŽEsZ eksperimentuose reikia keisti zondavimo impulso padėtį laike. Tam yra naudojama PI VT-80 vėlinimo linija. FPRS eksperimentuose vėlinimo linija naudojama zondo ir Ramano sklaidos žadinimo impulsų suvedimui laike, jog PRS signalas būtų didžiausias. Veidrodžiai iki BŠK generacijos – dielektriniais, paskui aliumininiais.

Visi šie trys impulsai yra sukertami bandinyje. Už bandinio stovi apertūra D, kuri yra skirta uždengti žadinantį ir emisijos skatinimo impulsą ir praleidžiamas tik zondavimo impulsas. Šis impulsas yra sufokusuojamas L4 (lęšis +75 mm) ir nukreipiamas į spektrografą (Kymera 193i, Andor), kurio difrakcinės gardelės blizgesio bangos ilgis 800 nm (ŽEsZ) arba 600 nm (FPRS), o rėžių skaičius atitinkamai – 150 arba 1200 milimetre. Duomenys nuskaitymi su 256 fotodiodine liniuote (S8380-256Q, Hamamatsu), kurios efektinis nuskaitymo dažnis 1780 Hz (t.y. naudojant 50 kHz suintegruojama po 28 lazerio impulsus). FPRS eksperimentuose bandinys buvo maišomas naudojant magnetinį maišytuvą arba peristaltinį siurbli su pratekančią kiuvete, siekiant išvengti šiluminių efektų, atsirandančių dėl didelių pasikartojimo dažnių. Už diafragmos (D) stovi ilgabangis filtras F2 (Edmund Optics), kuris yra skirtas nufiltruoti spinduliuotei trumpes-

nei nei 525 nm (taip siekiant dar labiau sumažinti Ramano sklaidos žadinimo spinduliuotės už bandinio).

Norint suskaičiuoti trijų impulsų skirtuminį sugerties spektrą, visų pirma išmatuojamas tamsinis fonas. Tuomet sistemoje atidengiamas tik žadinantis ir emisijos skatinimo ar Ramano sklaidą žadinantis impulsai. Po to jau atliekamas eksperimentas, kai išmatuojami visi keturi spektrai gaunami žadinant bandinį į aukštesnį elektroninį lygmenį bei jį nuskurdinant ar žadinant PRS (apie tai plačiau 1.3 skyriuje).

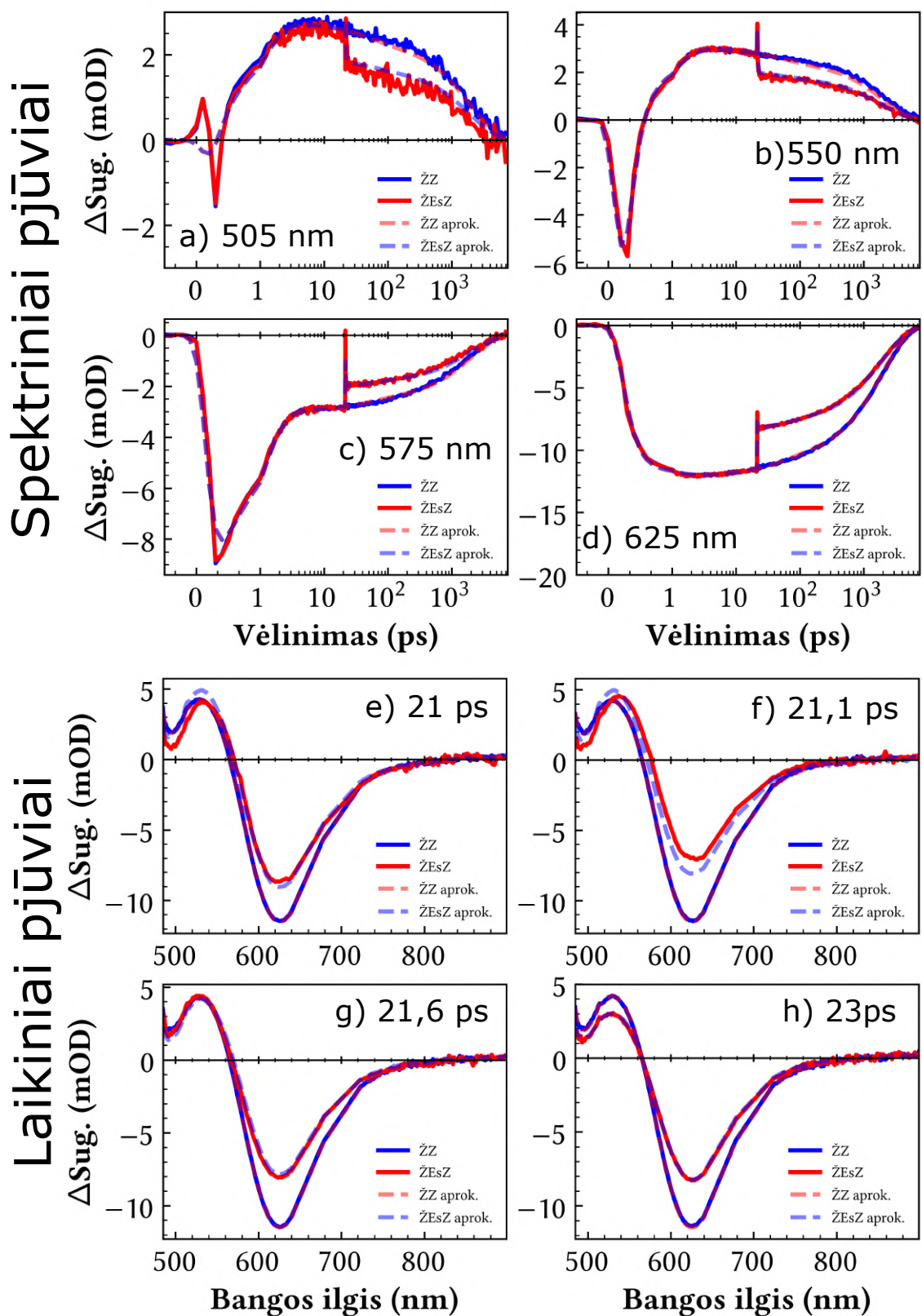
Eksperimento metu reikėjo optimizuoti daugiaimpulsinės spektroskopijos matavimus didelio pasikartojimo dažnio sistemoms. Viena iš problemų iškilusių darbo metu – tai tinkamas abiejų moduliatorių pasikartojimo dažnio parinkimas. Jis svarbus, nes parinkus netinkamą dažnį pradedama prarasti daug duomenų, nes pluoštas kliūna už modulatoriaus menčių ir tokie duomenys yra išmetami. Atlikus sklaidos matavimus ŽEsZ eksperimentinėje schemeje, kurių rezultatai pateikti priede Nr. 1., buvo ieškomi tokie moduliatorių sukimosi dažniai, kai teisingiausiai atrenkami išmatuoti signalai. Iš šių rezultatų nustatyta, kad mažiausiai sklaidos nuo žadinančio ir emisijos skatinimo impulsų yra su mažiausiais moduliatorių dažniais. Taigi, buvo pasirinkta 60 Hz bei 120 Hz - atitinkamai MOD1 ir MOD2 modulatoriams. Tuo tarpu atliekant eksperimentus su 1 kHz moduliatorių sukimosi dažnis buvo pririštas prie lazerio ir atitinkamai padalintas iš 1/2 ir 1/4. Antroje dalyje FPRS eksperimentų taip pat buvo pakeisti ir modulatoriai, kurie turi mažiau menčių, o tai leido naudoti mažesnius moduliatorių sukimosi greičius – atitinkamai 30 Hz ir 60 Hz bei pasiekti, jog mažiau spektrų būtų išmesta dėl pluošto kliuvimo už menčių (apie tai plačiau 4 skyriuje).

6.4 Žadinimo-emisijos skatinimo-zondavimo eksperimentiniai rezultatai

6.4.1 DCM charakteringieji pjūviai

Visų pirma trijų impulsų eksperimentai buvo atlikti su DCM, kuris yra gerai žinomas lazerinis dažas ir lengviausia numanyti kokie rezultatai turėtų gautis sėkmingo eksperimento metu (daugiau rezultatų iš ŽEsZ eksperimentų pateikta [39]). Šiuo atveju emisijos skatinimo bangos ilgis buvo 700 nm, kurio impulso energija 187 nJ, tuo tarpu žadinimo impulso 89 nJ energija, zondo – 15,8 nJ.

Siekiant gautuose duomenyse ištaisyti laikinį čirpą, kuris atsiranda superkontinumo generacijos bei sklidimo per kiuvetę metu, buvo pasinaudota EsZ duomenimis. Šiuose duomenyse matosi tik Kero efektas su laikiniu čirpu, dėl to lengviausia matyti gauto čirpo polinkį. EsZ duomenyse trečios eilės polinomu aproksimuojama perturbacijos vieta. Tuomet buvo galima išstumdyti visus išmatuotus rezultatus pagal šią kreivę konstantos tikslumu. DCM EsZ duomenys ir ištaisytas laikinis čirpas pateikti priede Nr. 2. Taip pat priede Nr. 2. pavaizduoti pataisyti DCM spektriniai kilimai. Tačiau tokius duomenis sunku interpretuoti, dėl to plačiau aptarsime charakteringus tokių spektrinių kilimų pjūvius.



16 pav. DCM ŽEsZ spektriniai ir laikiniai pjūviai: ŽZ(mėlyna ištisinė linija), ŽEsZ (raudona linija) bei jų aproksimacijos – ŽZ (raudona punktyrinė linija) ir ŽEsZ (mėlyna punktyrinė linija).

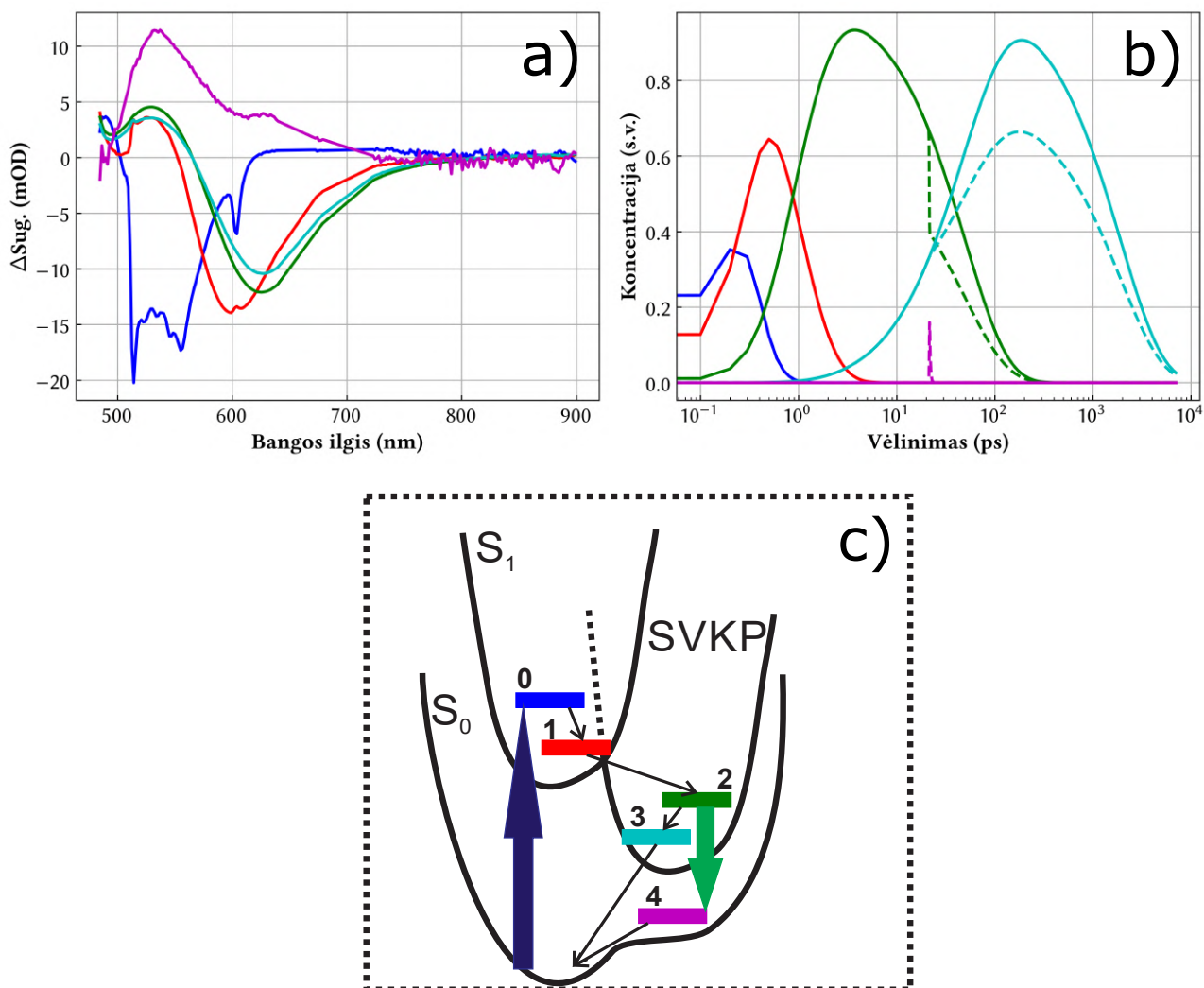
DCM sužadintos būsenos nuskurdinimas įvyko 21,5 ps po sužadavimo. Toks laikas pasirinktas, nes nebėra greitai vykstančių procesų, o tai palengvina gautų duomenų interpretaciją bei analizę. ŽEsZ eksperimento rezultatai pateikti 16 pav., kuriuose pavaizduoti pagrindiniai spektriniai ir laikiniai pjūviai. Iš spektrinių pjūvių galime pasakyti, kad: a) ties 505 nm matomi IS ir PBI komponentų įnašai, taip pat matomas Kero efektas ties laikinio atskaitos taško vieta; b) ties 550 nm galima spėti, kad neigiamą dalį sudaro PBI ir SE signalai bei matomas ir IS signalas, tačiau norint tiksliai pasakyti reikėtų atlikti fluorescencijos su laikine skyra matavimus; c) 575 nm IS ir SE signalų skirtumas; d) ties 625 nm „švarus“ SE signalas. Iš ŽEsZ laikinių pjūvių galima pastebėti, kad nesutampa ŽEsZ išmatuotų eksperimentinių taškų ir ŽEsZ globaliosios analizės metu gautų taškų duomenys. Taip yra dėl to, kad emisijos skatinimo impulsas nuskurdina sužadintą būseną ir molekulės pereina į kitą – greitai užgęstančią pagrindiniame lygmenyje esančią būseną. Geriausiai šios užgęstančios būsenos trukmę galima įvertinti iš laikinių spektrų, kuriuose pavaizduota ŽEsZ kinetikos ties skirtingais zondavimo vėlinimais. e) ir f) būsenos nuskurdinimo momentas. Iš šių paveikslų matosi, kaip padidėja molekulių skaičius pagrindinėje būsenoje ir dėl to išauga sugerties signalas ties 530 nm ir 615 nm; g) ir h) stebime kaip signalas atsistato į pradinį būvį, nes būseną į kurią buvo nuskurdintos molekulės „nebešviečia“. Taigi, galime daryti išvada, kad ši būseną užgęsta maždaug per 500 fs. Iš laikinių spektrų h) pav. matosi, kad nuskurdinama sritis siekia apie 30 %.

6.4.2 DCM globalioji analizė

Šiame skyrelyje bus aptarti gauti rezultatai bei pasiūlytas modelis, pagal kuriuos būtų galima paaiškinti stebimus skirtuminės sugerties spektrus.

Atliekant DCM globaliąją analizę buvo pasirinktas penkių komponentų modelis remiantis [27]. Jis kartu su gautais komponentų skirtuminais spektrais bei koncentracijomis pavaizduotas 17 pav. Visų pirma molekulės sužadintos į „karštąją“ būseną 0, kurio skirtuminiame spektre matomos ir Ramano linijos ties 556 nm ir 603 nm (kurios atitinka acetono Ramano spektro juostas ties 1430 cm^{-1} ir 2833 cm^{-1} pateiktas priede Nr. 3.), o matoma linija 513 nm, yra sklaida nuo žadinimo. Ši būseną relaksuoja per maždaug 150 fs į 1 būseną, į kurią atsižvelgus galima paaiškinti PBI ir SE juostų išplitimą ir poslinkį į raudoną pusę – įvyksta virpesinis atšalimas. Taip pat komponentiniai skirtuminiai spektrai rodo, kad molekulės pasislenka į dar raudonesnę spektro pusę, tai gali būti dėl SVKP [27]. Į šią būseną relaksuojama per maždaug 800 fs. Iš šios būsenos yra galimi du molekulių šuolių būdai. Vienas iš jų matomas emisijos skatinimo impulso pagalba – iš 2 būsenos dalis molekulių (apie 27 proc.) nuskurdinama ir patenka į trumpai gyvuojančią būseną esančią pagrindiniame lygmenyje. Ši būseną gyvuoja vos 400 fs ir ji atsispindi teigiamu IS signalu. Šis signalas matomas ir ŽEsZ eksperimentinius duomenis lyginant su ŽEsZ globaliosios analizės metu gauta kreive, šie duomenys pateiktuose 16 e) – g) pav. Kita dalis molekulių relaksuoja į 3 būseną, iš kurios po truputi patenka į pagrindinį lygmenį. Globaliosios analizės metu gauti būsenų gyvavimo laikai pateikti 4 lentelėje, visi šie

laikai panašūs į literatūroje pateikiamas vertes [42]. ŽZ duomenyse nesimato 4 būsenos, nes pereinant molekulėms iš būsenos 2 į 3 pakis jų geometrija.



17 pav. a) ir b) Globaliosios analizės metu gauti komponentiniai skirtuminiai spektrai bei koncentracijos. c) Modelis, kuriuo remiantis atlikta globalioji analizė. SVKP – susisukusi vidujmolekulinė krūvio pernaša.

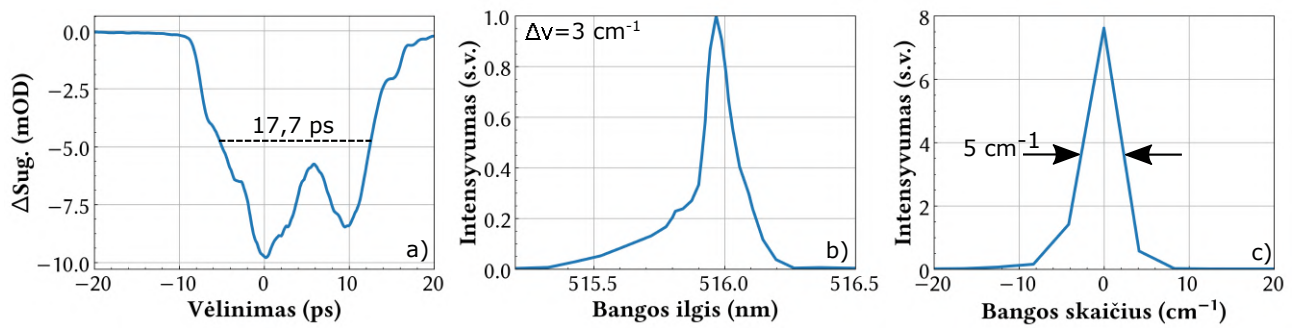
4 lentelė. DCM šuolių tarp būsenų gyvavimo trukmės, gautos naudojant ŽEsZ ir ŽZ duomenų globaliąją analizę, kuri paremta modeliu pavaizduotu 17 pav.

Šuolis	Gyvavimo trukmė (ps)
$0 \rightarrow 1$	0,15
$1 \rightarrow 2$	0,82
$2 \rightarrow 3$	50
$3 \rightarrow S_0$	1900
$4 \rightarrow S_0$	0,4
Nuskurd. (proc.)	27

6.5 Priverstinės femtosekundinės Ramano sklaidos eksperimentiniai rezultatai

6.5.1 Tirpiklio Ramano linijos ir iš jų nustatomos eksperimentinės sistemos savybės

Visų pirma darbo metu buvo išmatuotos lengvai laboratorijoje prieinamo tirpiklio (acetono) Ramano linijos pasinaudojant dviem impulsais – AHSS sugeneruoto Ramano sklaidos žadinimo bei zondavimo (žadinimo impulsas nebuvo naudotas šiam matavimui). Eksperimento metu buvo keičiamas zondo vėlinimas žadinančiu impulso atžvilgiu ir tokiu būdu stebėta dinamika. Toks matavimas visų pirma padėjo suderinti abu šiuos impulsus laike, taip pat iš spektrinio pjūvio galima pasakyti Ramano sklaidos žadinimo impulso trukmę. Šiuo atveju gauname analogišką situaciją kryžminės koreliacijos eksperimentui – naudojame du impulsus, iš kurių vienas yra trumpas laike (femtosekundinis) ir jo pagalba galima nustatyti ilgesnio (pikosekundinio) impulso trukmę. Spektrinis pjūvis ties tirpiklio intensyviausia Ramano linija (šiuo atveju apie 1720 cm^{-1}) pavaizduotas 18 a) pav. Iš jo buvo rasta Ramano sklaidos žadinimo impulso trukmė pusės aukštyje, kuri lygi 17,7 ps. Šio impulso forma nėra Gauso formos, o turi du gana išreikštus maksimumus. Tokia impulso forma galėjo atsirasti dėl pikosekundinio impulso generacijos AHSS, kuriame yra generuojama antra harmonika naudojant du skirtingos dispersijos impulsus. Gali būti, kad šios dispersijos nebuvo sukompensuotos ir dėl to gaunama būtent tokia impulso forma. Tai apsunkina impulsų suderinimą laike, tačiau šio darbo metu buvo pasirinkta impulso laikiniu centru laikyti intensyvesni maksimumą. Antroje FPRS eksperimentinėje dalyje, kurioje buvo naudojamas pikosekundinis OPS, šis matavimas nebuvo pakartotas.



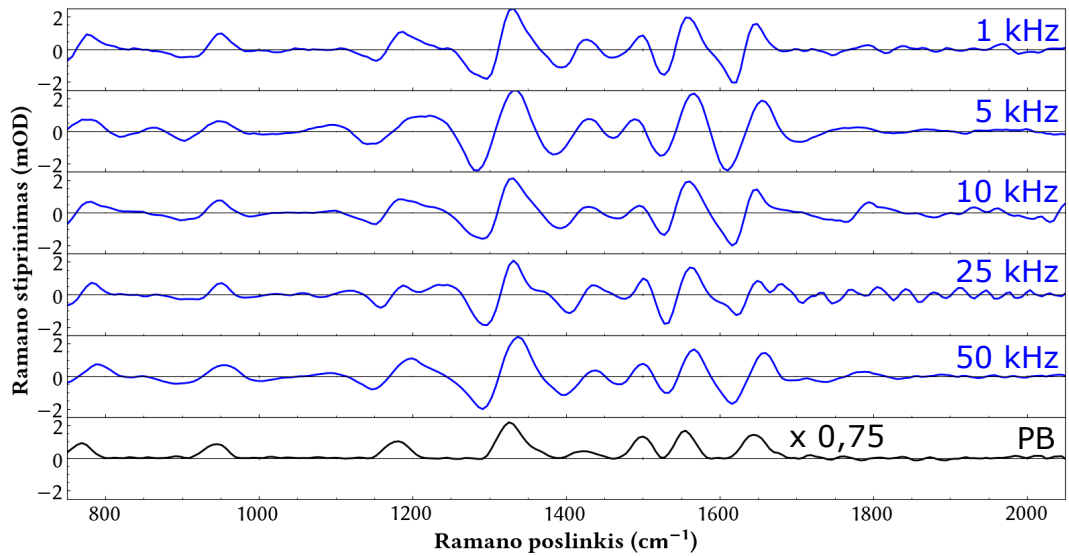
18 pav. a) Acetono spektrinis pjūvis ties 1720 cm^{-1} , b) Ramano sklaidos žadinimo impulso spektras, c) He:Ne lazerio impulso spektras.

Taip pat 18 b) pav. pavaizduotas išmatuotas AHSS sygeneruotas Ramano sklaidos žadinimo impulso spektras iškart po AHSS, naudojant šviesolaidinį spektrometrą (HR4000, Ophir). Gautas impulso plotis yra $\text{sin } 3 \text{ cm}^{-1}$. 18 c) pav. pavaizduotas ir išmatuotas helio neono lazerio (Research Electro-Optics) impulso spektras ant gardelinio spektrografo gardelės (tos pačios, kuri naudojama FPRS matavimams), iš kurio galima preliminariai įvertinti kokio siaurumo Ramano linijos gali būti išskirtos naudojant anksčiau aprašytą eksperimentinę sistemą. Išmatuotas linijos lazerio linijos plotis buvo apie 5 cm^{-1} , kai He:Ne lazerių pusplotis pusės aukštyje gali siekti net $0,05 \text{ cm}^{-1}$ [43]. Kadangi, išmatuoto He:Ne lazerio linijos plotis didesnis nei Ramano sklaidos žadinimo impulso, tai naudojant šio darbo eksperimentinę schemą tikimasi skyros ne didesnės nei 5 cm^{-1} .

6.5.2 Fluoresceinas

Pirmiausia buvo atliekami FPRS eksperimentai naudojant fluoresceiną, su kuriuo jau buvo atlikti tokio tipo eksperimentai naudojant didelius pasikartojimo dažnius (iki 200 kHz) [14]. Pradžiai, siekiant išvengti šiluminių efektų, buvo atliekami eksperimentai naudojant 1 kHz pasikartojimo dažnį, po to jį didinant iki didžiausio šioje eksperimentinėje sistemoje galimo pasiekti dažnio – 50 kHz . Eksperimento metu žadinimo spinduliuotės bangos ilgis buvo 450 nm , kurio impulso energija apie 100 nJ , tuo tarpu Ramano sklaidos žadinimo impulso 180 nJ energija. Išmatuoti FPRS stiprinimo spektrų laikiniai pjūviai su skirtingais lazerio pasikartojimo dažniais laiko momentu $0,2 \text{ ps}$ (tuo metu turimas didžiausias Ramano stiprinimas) yra pateikti 19 pav.

Iš šių rezultatų matyti, kad nepriklausomai nuo lazerinės sistemos pasikartojimo dažnio rezultatai gaunasi praktiškai identiški. Tai reiškia, kad FPRS eksperimentus galima sėkmingai atlikti su didesnio pasikartojimo dažnio lazerinėmis sistemomis nepasireiškiant jokiems pašaliniam efektams – šiluminiam, moduliacijoms dėl neteisingo moduluotų signalų atrinkimo ir pan. Taip pat nors iš šių pateiktų duomenų nelabai matosi, tačiau su didesniu pasikartojimo dažniu galima tikėtis didesnio signalo ir triukšmo santykio. Su 25 kHz tik matosi šiek tiek moduluotas signalas. Labiausiai tai matosi ties 1210 bei 1670 cm^{-1} Ramano linijomis, kurios

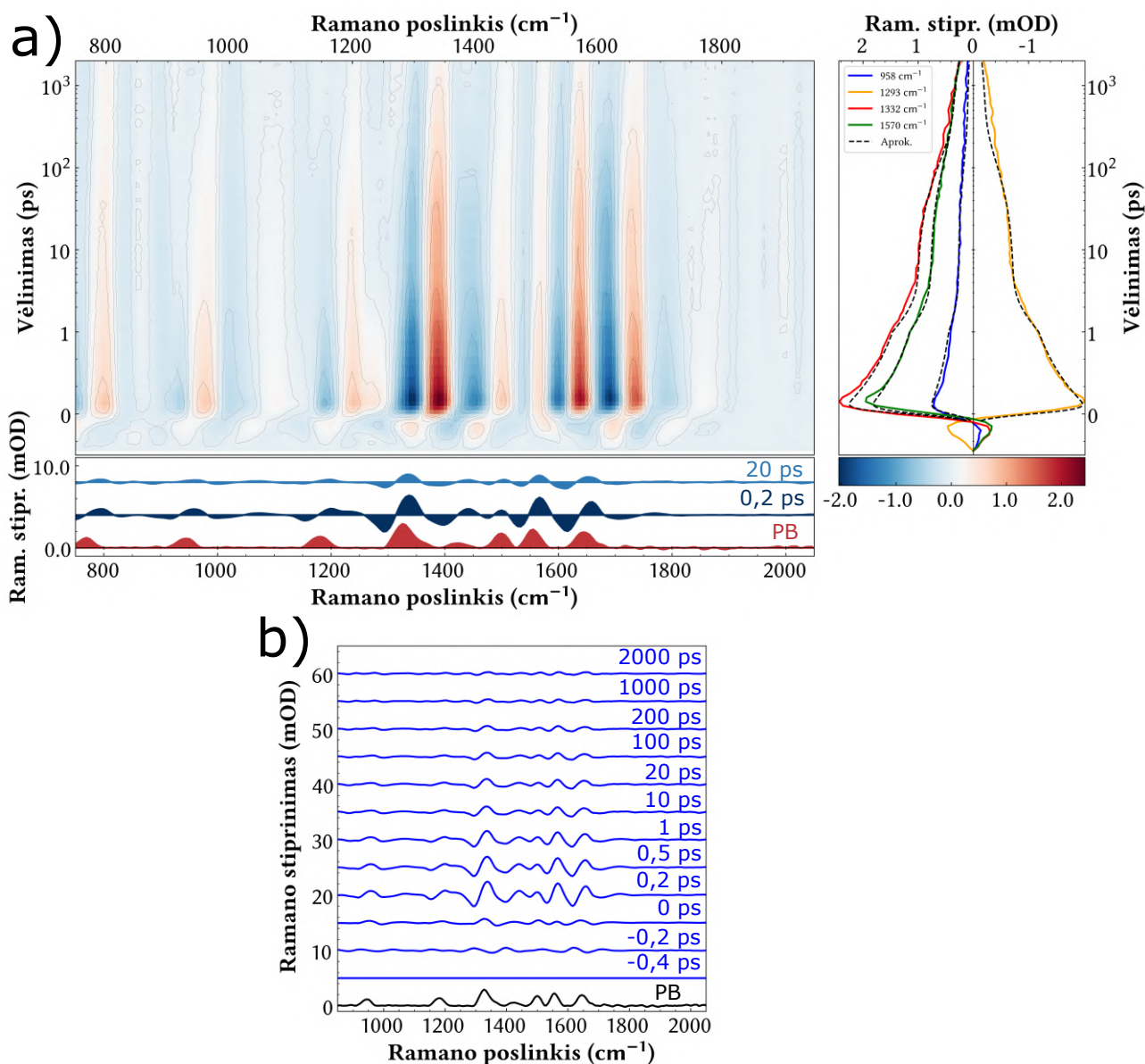


19 pav. Sužadintos būsenos FPRS signalo priklausomybė nuo lazerinės sistemos pasikartojimo dažnio (mėlynos linijos), kai surenkamų spektrų skaičius yra tas pats bei 50 kHz pagrindinės būsenos FPRS signalas (juoda linija).

atrodo lyg skylančios į dvi atskiras. Moduliacija atsiranda dėl to, kad matuojami sąlyginai dideli signalai ir juos detektuojant su integruojančia fotoliniuote nevisada pavyksta korektiškai atrinkti išmatuotų spektrų. Šios problemos galima išvengti naudojant sumažinant modulatoriaus menčių ir tarpų skaičių, kas buvo padaryta antroje FPRS eksperimentų dalyje. Taip pat pateiktas ir pagrindinės būsenos FPRS stiprinimo suvidurkintas per visą matavimo laiką. Lyginant šį signalą su sužadintos būsenos signalu, matome, kad neatsiranda jokių papildomų Ramano linijų sužadintoje būsenoje, tačiau atsiranda neigiami signalai, kurie rodo pagrindinės būsenos išblyškimą (virpesių susilpnėjimą šioje būsenoje). Sužadintos būsenos signale lyginant su pagrindinės matomas linijų pasislinkimas į raudonesę spektro pusę dėl molekulių geometrijos pasikeitimų. Reikia paminėti, kad gautuose rezultatuose su fluoresceinu yra matomos išskirtinai tik bandinio Ramano linijos, nes vandens linijų šiame spektriniame ruože nėra (vanduo turi linijas tik toliau nei 3000 cm^{-1} [44]), o tai palengvina fono atėmimą iš FPRS duomenų.

Atliekant eksperimentus su didesniais pasikartojimo dažniais t.y. daugiau nei keliasdešimt kHz vis labiau pasireiškia šiluminiai reiškiniai, kai bandinys patiria fotoišblyškimą bei terminius reiškinis. Tai pasireiškia atsirandančiomis moduliacijomis spektre. Siekiant šio efekto išvengti, buvo naudojami įvairūs bandinio maišymo metodai – magnetinio bandinio maišytuvas bei peristaltinis siurblys, šių skirtingų maišymo metodų palyginimas pateiktas priede Nr. 4.). Iš šių rezultatų gauta, kad naudojant peristaltinį siurblių ypač raudonesnėje spektro pusėje (daugiau nei 1800 cm^{-1}) matosi „švaresnis“ signalas (30 c) ir d) pav.), kuriame nėra tiek papildomų linijų atsirandančių dėl šiluminių efektų sukeltos signalo moduliacijos. Dėl šios priežasties su

didesnėmis nei 10 kHz pasikartojimo dažnio lazerinėmis sistemomis vėčiau naudoti peristaltinį siurbį.



20 pav. a) Išmatuotas fluoresceino FPRS stiprinimo signalas (naudojant peristaltinį siurbį) bei charakteringieji spektriniai pjūviai ties Ramano linijų bangos ilgiais, taip pat laikinis pjūvis laiko momentu 0,2 ps. b) laikiniai pjūviai. Naudotas 50 kHz pasikartojimo dažnis.

20 a) pav. pavaizduotas geriausias išmatuotas rezultatas atliekant FPRS eksperimentus su fluoresceinu, kuris gautas naudojant peristaltinį siurbį. Taip pat pateikti keletas Ramano linijų spektriniai pjūviai, kurie yra aproksimuoti naudojant trijų komponentų nuoseklų modelį. Šis modelis parodė, kad visos molekulės grįžta į pagrindinę būseną per 4,5 ns. Literatūroje pateikiama fluoresceino gyvavimo trukmė prie panašaus pH yra apie 4,6 ns [31]. Lyginant pagrindinės ir sužadintos būsenos Ramano linijas matosi sužadintos būsenos linijų poslinkis į raudonesnę spektro pusę. FPRS signalas gėsta kartu su elektroniniu signalu. Visos matomos

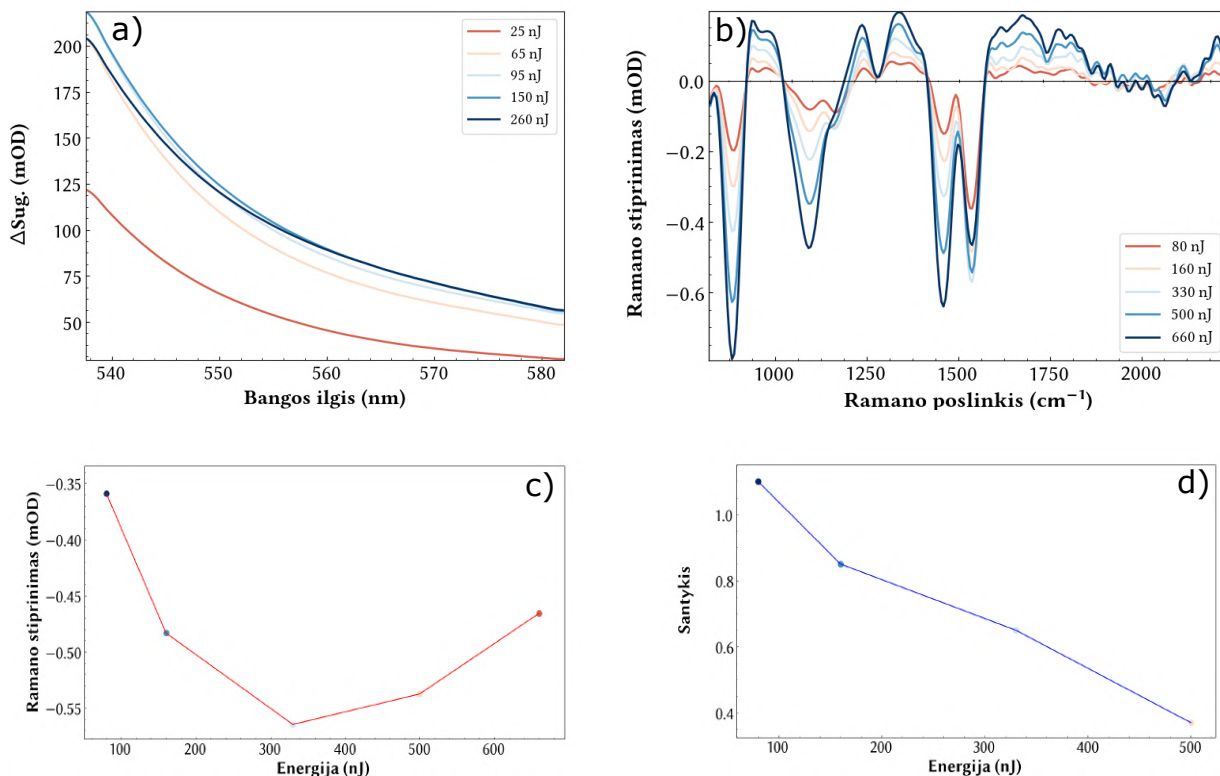
linijos iki 1170 cm^{-1} yra aprašytos 2 lentelėje. Linijos esančios mėlynesnėje spektro pusėje gali atsirasti dėl sužadintos būsenos virpesių ar dėl pasireiškiančių šiluminių reiškinių, siekiant sužinoti tikrąją jų prigimtį tam reikėtų atlikti platesnę analizę. Ryškiausia Ramano linija matoma ties 1340 cm^{-1} , kur yra ksantino C-C valentiniai virpesiai persikloja su fenoksido jono valentiniais virpesiais. Taip pat ryškios linijos ties 1570 bei 1650 cm^{-1} , kurios susijusios su ksantino žiedo virpesiais sužadintoje būsenoje. Visos šios linijos atsiranda šalia pagrindinės būsenos išblyškimo linijų (kurios susijusios su tais pačiais virpesiais). Dėl teigiamų ir neigiamų linijų kompensavimosi atsiranda „įpjauta“ žemadažnių Ramano linijų spektrinė forma. 20 b) pav. pavaizduoti ir laikiniai pjūviai, iš kurių matosi sužadintos būsenos FPRS signalo kinetika. Iš šios kinetikos galima pasakyti, jog visos Ramano linijos atsiranda ir gęsta vienodu laiko momentu.

6.5.3 Neoksantinas

Kitas bandinys, su kuriuo buvo atliekami FPRS eksperimentai buvo vienas iš karotinoidų – neoksantinas. Kadangi, ši medžiaga yra sunkiau prieinama ir gerokai brangesnė, tai buvo svarbu nusistatyti energijas, su kuriomis optimaliausia atlikti eksperimentus, nebijant jos sugadinti. Taip pat, pirmojoje FPRS dalyje naudojamas Ramano sklaidos žadinimo ilgis buvo tik 515 nm , kuris yra šiek tiek sugeriamas bandinio pagrindėje būsenoje. Dėl to yra svarbu nusistatyti energijas, kai nematoma papildomų šiluminių efektų dėl per didelės Ramano sklaidos žadinimo impulso energijos. Visų pirma buvo atliekami dviejų impulsų bandymai: žadinimas-zondavimas naudojant 440 nm bangos ilgio spinduliuotę bei FPRS pagrindinės būsenos eksperimentai naudojant 515 nm pikosekundinę spinduliuotę. Šie bandymai buvo atliekami keičiant atitinkamai žadinimo bei Ramano sklaidos žadinimo spinduliuotės energiją. Eksperimentuose abiejų žadinančių impulsų dydis buvo apie $40\text{ }\mu\text{m}$. Gauti rezultatai yra pateikti 21 pav.

Iš 21 a) pav. matosi, jog pasiekus tam tikrą energiją t.y. apie 100 nJ signalas daugiau nebedidėja, o toliau didinant energiją, šis signalas netgi pradeda mažėti. Taip tikriausiai atsitinka dėl to, kad baigtiniame tūryje, kur susitinka pluošai negalime sužadinti daugiau molekulių nei tam tikras jų kiekis, o tik dar labiau didinant energiją bandinys išblyšksta. 21 b) pav. stebimos tiek tirpiklio (etanolio, Ramano sugerties spektras pateiktas priede Nr. 3.), tiek neoksantino pagrindinės būsenos Ramano linijos, kurios yra ties 1100 bei 1550 cm^{-1} . Šios dvi bandinio linijos labai priklauso nuo Ramano sklaidos žadinimo spinduliuotės energijos. Iš 21 b) pav. matoma, kad didėjant energijai linijos esančios ties 1100 cm^{-1} pradeda persikloti. Šis persiklojimas gali trukdyti atskirti foninį signalą. Santykis tarp neoksantino Ramano linijos (1100 cm^{-1}) ir tirpiklio (1070 cm^{-1}) pavaizduotas 21 d) pav. Iš šio grafiko matosi, kad didėjant Ramano sklaidos žadinimo energijai vis sunkiau atskirti šias dvi linijas, kol pasiekus apie 660 nJ jų atskirti išvis nebeįmanoma. Kitos 1550 cm^{-1} linijos signalas auga iki maždaug 330 nJ , o paskui pradeda mažėti, šios linijos Ramano stiprinimas nuo spinduliuotės energijos atidėtas 21 c) pav. Taigi, iš šių matavimų pasirinktos tokios žadinimo ir Ramano sklaidos žadinimo energijos, su kuriomis

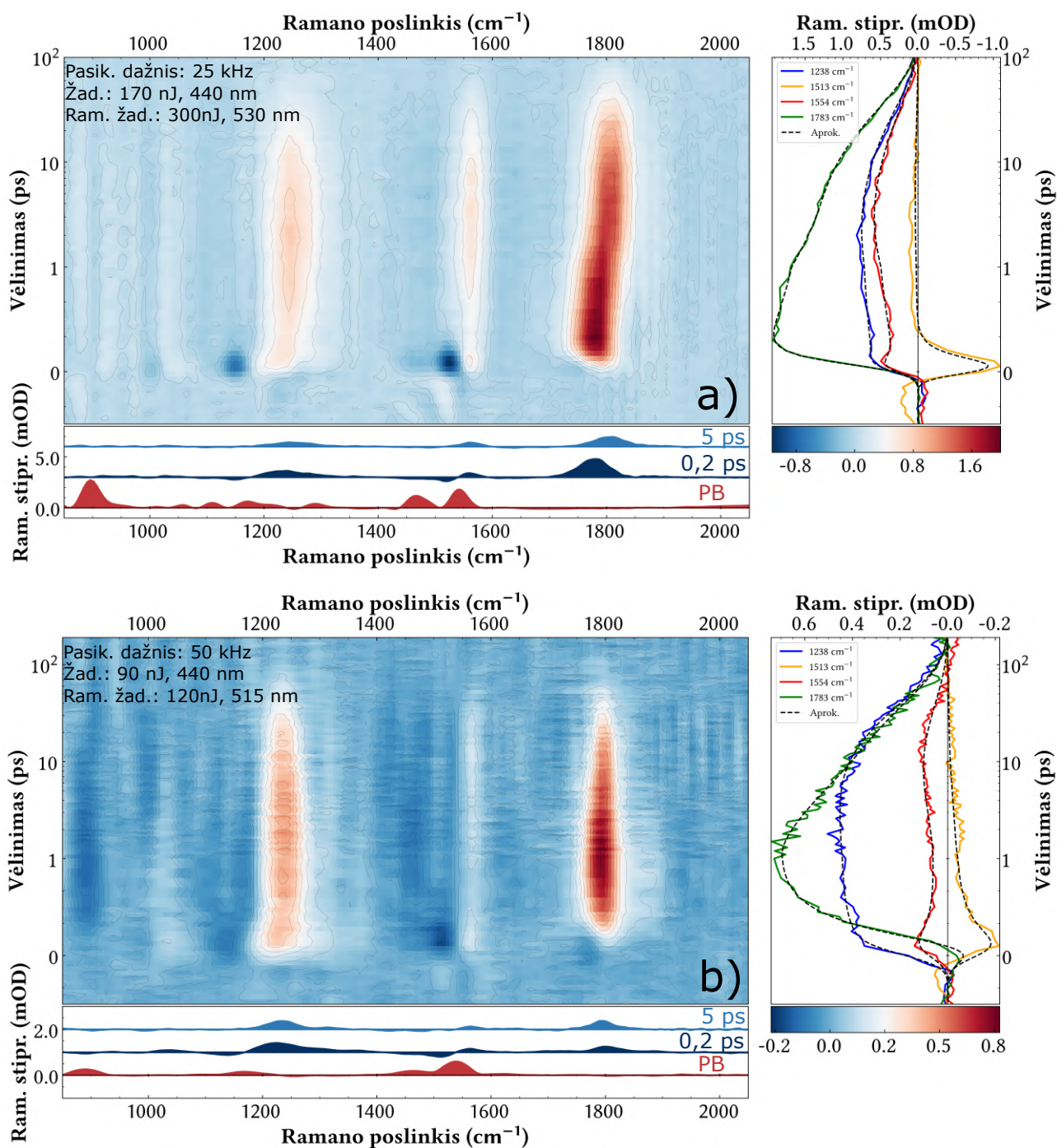
signalas dar nepradeda slopti bei nesukelia linių persiklojimo, taip pat atsižvelgta į tai, kad nesimatyti šiluminių reiškinių sukiamų moduliacijų FPRS stiprinimo signalė. Atitinkamai žadinimo energija pasirinkta 90 nJ, o Ramano sklaidos žadinimo 120 nJ.



21 pav. a) Žadinimo-zondavimo rezultatai, kai žadinimo bangos ilgis yra 440 nm, b) bei FPRS pagrindinės būsenos rezultatai, naudojant pikosekundinę Ramano sklaidos žadinimo spinduliotę (515 nm), c) 1550 cm⁻¹ linijos Ramano stiprinimo priklausomybė nuo Ramano sklaidos žadinimo spinduliuotės energijos. d) Santykis neoksantino (1100 cm⁻¹) Ramano linijos ir tirpiklio (1070 cm⁻¹).

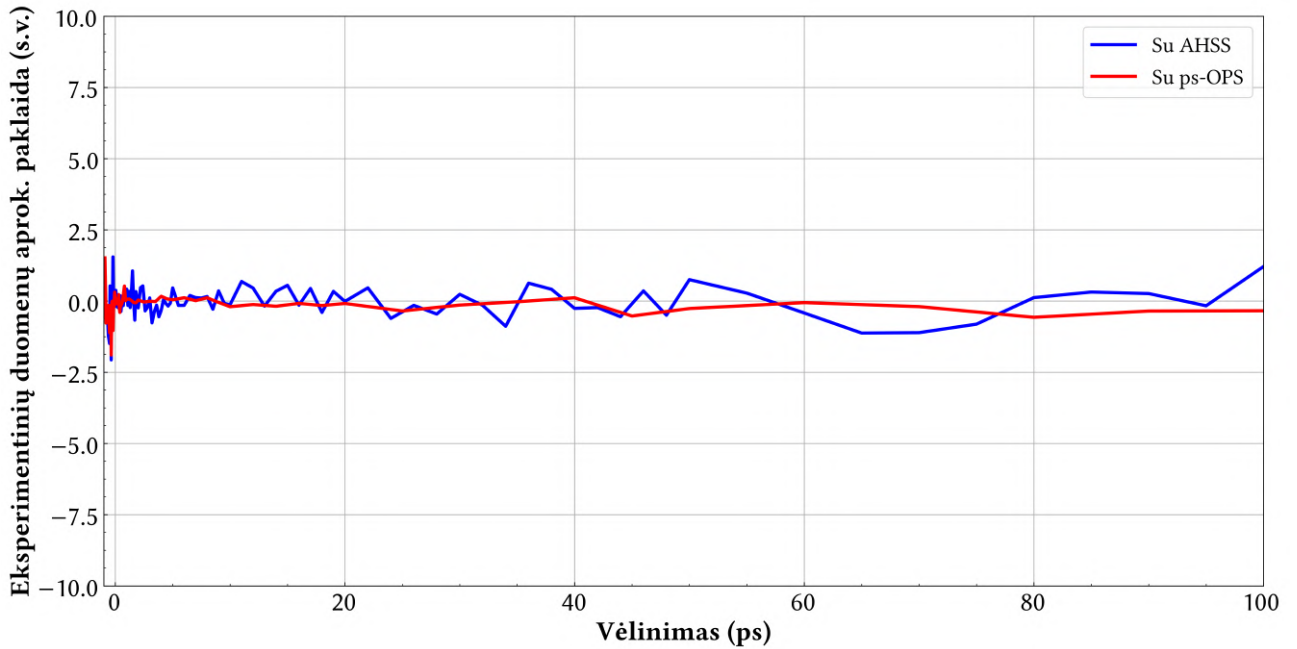
Pasirinkus tinkamas spinduliuočių energijas buvo atlikti eksperimentai naudojant magnetinį bandinio maišytuvą su 50 kHz pasikartojimo dažniu, gauti rezultatai pateikti 22 b) pav.

Antroje FPRS eksperimentų dalyje buvo papildomai naudojamas pikosekundinis OPS, tuomet eksperimentinė schema veikė maksimaliu 25 kHz pasikartojimo dažniu. Tačiau tai leido keisti pikosekundinio impulso bangos ilgį bei tuo pačiu sumažinti šiluminių reiškinių įtaką pasirenkant bangos ilgį, kurio bandinys pagrindinėje būsenoje nesugeria. Tokioje konfigūracijoje buvo galima naudoti didesnes žadinimo (440 nm) ir Ramano sklaidos žadinimo (530 nm) energijas atitinkamai lygias 170 nJ bei 300 nJ, nestebint anksčiau pateiktų efektų, kas leido pasiekti apie 3 kartus didesnius Ramano stiprinimo signalus 22 pav. Tuo pačiu turint galimybę keisti pikosekundinio impulso bangos ilgį galima gauti geresnį signalo ir triukšmo santykį, kuris buvo įvertintas naudojant išmatuotų duomenų aproksimacija trimis komponentėmis. Taigi, iš išmatuotų duomenų buvo atimti aproksimacijos metu gauta kreivė bei šis skirtumas padalintas iš



22 pav. Neoksantino FPRS stiprinimo signalas išmatuotas bandinį maišant su magnetiniu bandinio maišytuvu, taip pat pateikti charakteringieji spektriniai ir laikiniai pjūviai a) generuojant pikosekundinį Ramano sklaidos žadinimo impulsą su pikosekundiniu OPS (25 kHz) b) su AHSS (50 kHz).

išmatuotų duomenų, gautos vertės ties 1783 cm⁻¹ pateiktos 23 pav. Iš šio grafiko matyti, kad rezultatai išmatuoti generuojant Ramano sklaidos žadinimo impulsą su pikosekundiniu OPS yra mažiau triukšmingi nei su AHSS. Geresnis signalo ir triukšmo santykis leidžia geriau išskirti 1800 cm⁻¹ Ramano linijos poslinkį. Dar vienas privalumas išmatavus didesnius signalus



23 pav. Išmatuotų ir aproksimacijos metu gautų duomenų skirtumo santykis su išmatuotais duomenimis ties 1783 cm^{-1} Ramano linija. Lyginta, kai Ramano sklaidos žadinimo impulsas generuojamas su pikosekundiniu OPS (raudona kreivė) bei AHSS (mėlyna kreivė).

– lengvesnis duomenų apdorojimas ir linijų išskyrimas nuo elektroninio signalo.

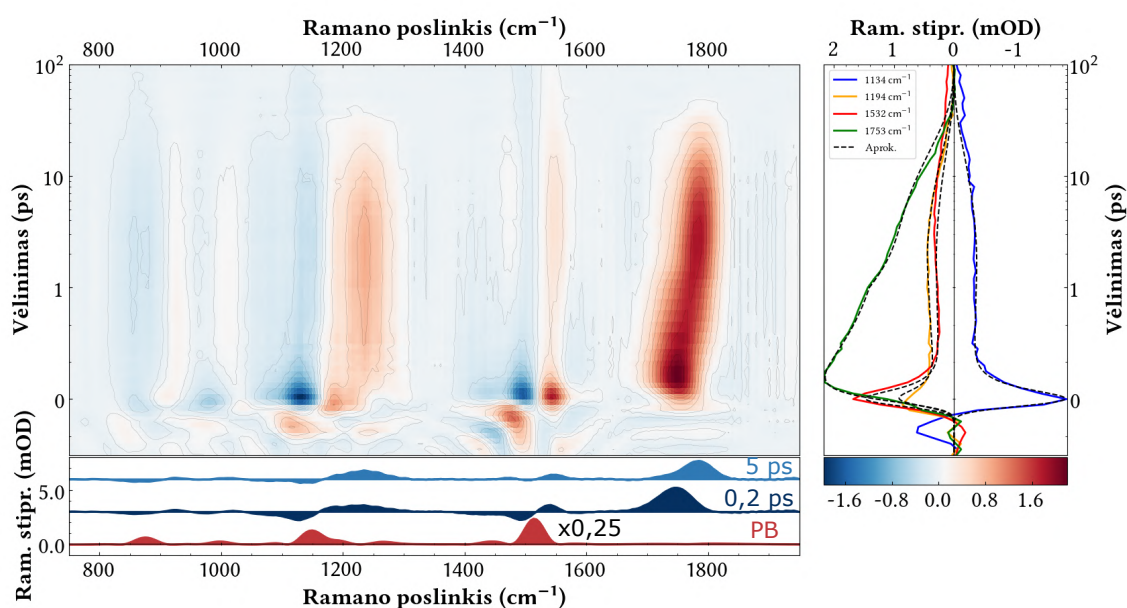
Pagrindinės būsenos spektre matomos ne tik bandinio Ramano linijos, bet ir tirpiklio (etanolio). Lyginant neoksanino pagrindinės būsenos ir sužadintos būsenos FPRS signalus, sužadintoje būsenoje atsiranda papildoma Ramano linija ties 1800 cm^{-1} . Ši linija atsiranda dėl anglies atomų sužadintoje (S_1) būsenoje C=C virpesių [7]. Kitos teigiamos linijos matomos ties 1550 cm^{-1} bei 1240 cm^{-1} , kurios yra atitinkamai susijusios su S_1 C=C bei S_1 C-C virpesiais. Šalia šių linijų matomos ir neigiamo signalo pagrindinės būsenos išblyškimo linijos, kurios kartu su teigiamomis linijomis sukuria „įpjautą“ spektrinę formą. Iš 22 pav. galime pasakyti, kad tik po kelių šimtų femtosekundžių atsiranda linija ties 1800 cm^{-1} . Šis signalas bėgant laikui tik auga, kol pasiekia savo maksimumą per maždaug 1 ps. Lėtas S_1 virpesinių linijų augimas parodo, kad vyksta vidinė konversija iš S_2 būsenos, kas yra būdinga karotinoidams. Iš atliktos aproksimacijos gauta, kad ši konversija įvyksta per 140 fs. Tuo tarpu S_1 neoksanino gesimo trukmė į pagrindinę būseną yra 40,4 ps, kas atitinka literatūroje pateiktus rezultatus [38]. Taip pat 22 a) pav. duomenyse labai gerai matosi 1800 cm^{-1} linijos poslinkis, kuris atsiranda dėl S_1 karštos būsenos formavimosi bei jos šalimo [7].

6.5.4 Luteinas

Siekiant parodyti eksperimentinės schemos su pikosekundiniu parametriniu stiprintuvu privalumus, taip pat buvo išmatuotas dar vienas karotinoidas – luteinas. Šio eksperimento metu žadinimo spinduliuotės energija buvo 210 nJ (bangos ilgis: 450 nm), Ramano sklaidos žadinimo

– 250 nJ (bangos ilgis: 550 nm).

Rezultatai gauti su luteinu paaiškinami taip pat kaip ir neoksantino. Taip pat yra stebimos linijų 1200 cm^{-1} bei 1800 cm^{-1} poslinkis, kuris atsiranda dėl S_1 būsenos formavimosi bei šalimo. Šiuo atveju stebiami dar didesni Ramano stiprinimo signalai. Tai galėjo lemti tai, kad pavyko sužadinti bandinį arčiau rezonanso. Tačiau eksperimento metu nebuvo matuotos atskirai tirpiklio (etanolio) Ramano sklaidos linijos ir dėl to matomos linijos ties 890 cm^{-1} bei 1000 cm^{-1} , kurios ir yra susijusios su tirpiklio Ramano linijomis. Luteino atveju iš aproksimacijos gauta, kad vidinė konversija iš S_2 būsenos vyksta per maždaug 140 fs, tuo tarpu S_1 neoksantino gesimo trukmė į pagrindinę būseną yra 16 ps, šie rezultatai panašūs su pateikiamais literatūroje [38].



24 pav. Luteino FPRS stiprinimo signalas išmatuotas bandinį maišant su magnetiniu bandinio maišytuvu bei charakteringieji spektriniai ir laikiniai pjūviai atliekant eksperimentus su pikosekundiniu OPS.

Pagrindiniai rezultatai ir išvados

1. Pirmą kartą atlikti žadinimo-emisijos skatinimo-zondavimo (ŽEsZ) eksperimentai naudojant didelio pasikartojimo dažnio Yb:KGW lazerines sistemas. Taip pat pirmą kartą su tokiomis sistemomis atlikti femtosekundinės priverstinės Ramano sklaidos (FPRS) matavimai su karotinoidais (neoksantinu, luteinu).
2. ŽEsZ metodu išmatuotas DCM skirtuminės sugerties spektras, kuriame trečiasis impulsas leido stebėti greitai užgęstančią būseną pagrindiniame lygmenyje (400 fs).
3. FPRS metodu stebėtos karotinojų (neoksantino ir luteino) virpesinės linijos ties 1800 cm^{-1} poslinkis į raudonesnę spektro pusę, rodantis S_1 karštos būsenos formavimąsi bei atšalimą. Nustatyta, kad sužadinta būsena neoksantine užgęsta per 40,4 ps, luteine per 16 ps. Taip pat stebėta fluoresceino FPRS sužadintos būsenos virpesinių linijų kinetika, kuri užgęsta per 4,5 ns.
4. Darbe parodyta, kad FPRS eksperimentams reikia derinamo bangos ilgio šaltinio, nes tai eksperimentuose su didelio pasikartojimo dažnio lazerinėmis sistemomis leidžia išvengti šiluminių efektų bei gauti daug lengviau išskiriamus Ramano stiprinimo signalus.

Literatūros sąrašas

- [1] H.W. Mocker and R.J. Collins, Mode competition and self-locking effects in a q-switched ruby laser, *Appl. Phys. Lett.* 7(10), 270–272 (1965), <http://dx.doi.org/10.1063/1.1754253>
- [2] M.J. Rosker, T.S. Rose, and A.H. Zewail, Femtosecond real-time dynamics of photofragment-trapping resonances on dissociative potential energy surfaces, *Chem. Phys. Lett.* 146(3-4), 175–179 (1988), [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(88\)87426-8](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(88)87426-8)
- [3] D. Polli, P. Altoè, O. Weingart, K.M. Spillane, C. Manzoni, D. Brida, G. Tomasello, G. Orlandi, P. Kukura, R.A. Mathies, M. Garavelli, and G. Cerullo, Conical intersection dynamics of the primary photoisomerization event in vision, *Nature* 467, 440–443 (2010), <http://dx.doi.org/10.1038/nature09346>
- [4] S. Lochbrunner, T. Schultz, M. Schmitt, J.P. Shaffer, M.Z. Zgierski, and A. Stolow, Dynamics of excited-state proton transfer systems via time-resolved photoelectron spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 114(6), 2519–2522 (2001), <http://dx.doi.org/10.1063/1.1345876>
- [5] H.J. Wörner and P.B. Corkum, Imaging and controlling multielectron dynamics by laser-induced tunnel ionization, *J. Phys. B* 44(4) (2011), <http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/44/4/041001>
- [6] R. Berera, R. van Grondelle, and J.T.M. Kennis, Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems, *Photosynth Res.* 101(2-3), 105–118 (2009), <http://dx.doi.org/10.1007/s11120-009-9454-y>
- [7] K. Redeckas, Electronic kinetics and structural dynamics of photochromic and photosynthetic pigments, *Daktaro disertacija, Vilnius University* (2016)
- [8] D.W. McCamant, P. Kukura, S. Yoon, and R.A. Mathies, Femtosecond broadband stimulated raman spectroscopy: Apparatus and methods, *Rev. Sci. Instrum* 75(11), 4971–4980 (2004), <http://dx.doi.org/doi.org/10.1063/1.1807566>
- [9] J.M. Rhinehart, J.R. Challa, and D.W. McCamant, Multimode charge-transfer dynamics of 4(dimethylamino)benzonitrile probed with ultraviolet femtosecond stimulated raman spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* 116(35), 10522–10534 (2012), <http://dx.doi.org/10522-34>, doi:10.1021/jp3020645
- [10] D.R. Dietze and R.A. Mathies, Femtosecond stimulated raman spectroscopy, *ChemPhys-Chem* 17(9), 1224–1251 (2016), <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201600104>
- [11] J. Buback, M. Kullmann, F. Langhojer, P. Nuernberger, R. Schmidt, F. Würthner, and T. Brixner, Ultrafast bidirectional photoswitching of a spiropyran, *J. Am. Chem. Soc.* 132(46), 16510–16519 (2010), <http://dx.doi.org/10.1021/ja1062746>

- [12] D.S. Larsen, M. Vengris, I.H.M. van Stokkum, M.A. van der Horst, F.L. de Weerd, K.J. Hellingwerf, and R. van Grondelle, Photoisomerization and photoionization of the photoactive yellow protein chromophore in solution, *Biophys. J.* 86(4), 2538–2550 (2004), [http://dx.doi.org/doi:10.1016/s0006-3495\(04\)74309-x](http://dx.doi.org/doi:10.1016/s0006-3495(04)74309-x)
- [13] K. Redeckas, V. Voiciuk, R. Steponavičiūtė, V. Martynaitis, A. Šačkus, and M. Vengris, Optically controlled molecular switching of an indolobenzoxazine-type photochromic compound, *J. Phys. Chem. A* 118(30), 5642–5651 (2014), <http://dx.doi.org/10.1021/jp505723q>
- [14] M.N. Ashner and W.A. Tisdale, High repetition-rate femtosecond stimulated raman spectroscopy with fast acquisition, *Opt. Express* 26(14), 18331–18340 (2018), <http://dx.doi.org/10.1364/OE.26.018331>
- [15] M. Vengris, *Kinetinė spektroskopija: paskaitų konspektas* (2006-2008)
- [16] V. Voiciuk, *Photophysical transformations in molecules studied by ultrafast multi-pulse sepectroscopy*, *Daktaro disertacija*, Vilnius University (2015)
- [17] P. Kukura, D.W. McCamant, and R.A. Mathies, Femtosecond stimulated Raman spectroscopy, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 58(1), 461–488 (2007), <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104456>
- [18] B. Robert, P. Horton, A.A. Pascal, and A.V. Ruban, Insights into the molecular dynamics of plant light-harvesting proteins in vivo, *Trends Plant Sci* 9(8), 385–390 (2004), <http://dx.doi.org/10.1016/j.tplants.2004.06.006>
- [19] A. Dubietis, *Netiesinė optika* (Vilniaus universitetas, 2011)
- [20] I.H.M. van Stokkum, D.S. Larsen, and R. Grondelle, Global and target analysis of time-resolved spectra, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* 1657(2-3), 82–104 (2004), <http://dx.doi.org/10.1016/j.bbablo.2004.04.011>
- [21] L.J.G.W. van Wilderen, C.N. Lincoln, and J.J. van Thor, Modelling multi-pulse population dynamics from ultrafast spectroscopy, *PLoS ONE* 6.3, 1–14 (2011), <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0017373>
- [22] J.M. Beechem, M. Ameloot, and L. Brand, Global and target analysis of complex decay phenomena, *Instrumentation Science & Technology* 14(3-4), 379–402 (1985), <http://dx.doi.org/10.1080/10739148508543585>
- [23] M. Vengris, I.H.M. van Stokkum, X. He, A.F. Bell, P.J. Tonge, R. van Grondelle, and D.S. Larsen, Ultrafast excited and ground-state dynamics of the green fluorescent protein chromophore in solution, *J. Phys. Chem. A* 108(21), 4587–4598 (2004), <http://dx.doi.org/10.1021/jp037902h>

- [24] F. Kanal, S. Keiber, R. Eck, and T. Brixner, 100-kHz shot-to-shot broadband data acquisition for high-repetition-rate pump-probe spectroscopy, *Opt. Express* 22(14), 16965–16975 (2014), <http://dx.doi.org/10.1364/OE.22.016965>
- [25] J. Bourson, D. Doizi, D. Lambert, T. Sacaze, and B. Valeur, A derivative of laser dye DCM highly soluble in alcohols, *Opt. Commun.* 72(6), 367–370 (1989), [http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018\(89\)90441-0](http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018(89)90441-0)
- [26] P.R. Hammond, Laser dye DCM, its spectral properties, synthesis and comparison with other dyes in the red, *Opt. Commun.* 29(3), 331–333 (1979), [http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018\(79\)90111-1](http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018(79)90111-1)
- [27] S.H. Nabavi, M.H. Khodabandeh, M. Golbabaee, A. Moshaii, and M.D. Davari, Excited states study reveals the twisted geometry induced large stokes shift in DCM fluorescent dye, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 354, 127–138 (2018), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.05.017>
- [28] Z.G. Zhao, T. Shen, and H.J. Xu, The absorption and structure of fluorescein and its ethyl derivatives in various solutions, *Spectrochim. Acta A* 45A(11), 1113–1116 (1989), [http://dx.doi.org/10.1016/0584-8539\(89\)80189-8](http://dx.doi.org/10.1016/0584-8539(89)80189-8)
- [29] L. Wang, A. Roitberg, C. Meuse, and A.K. Gaigalas, Raman and FTIR spectroscopies of fluorescein in solutions, *Spectrochim. Acta A* 57, 1781–1791 (2001), [http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425\(01\)00408-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00408-5)
- [30] M.M. Martin and L. Lindqvist, The pH dependence of fluorescein fluorescence, *J. Lumin.* 10(6), 381–390 (1975), [http://dx.doi.org/doi.org/10.1016/0022-2313\(75\)90003-4](http://dx.doi.org/doi.org/10.1016/0022-2313(75)90003-4)
- [31] E. Martin, A. Pardo, M.S. Guijarro, and J.I. Fernandez-Alonso, Photophysical properties of fluorescein in alcohol medium for different pH, *J. Mol. Struct.* 142, 197–200 (1986), [http://dx.doi.org/doi.org/10.1016/0022-2860\(86\)85094-3](http://dx.doi.org/doi.org/10.1016/0022-2860(86)85094-3)
- [32] S.K. Manna, M.A.S. de Oliveira, P. Zhang, R.K. Meleppat, C.W. Chang, E.N. Pugh, J.W. Chan, and R.J. Zawadzki, Feasibility study of Raman spectroscopy for investigating the mouse retina in vivo (2018), <http://dx.doi.org/10.1117/12.2288790>
- [33] A. Kaczor and M. Baranska, *Carotenoids: nutrition, analysis and technology* (Wiley Blackwell, 2016)
- [34] M.G.I. Galinato, D. Niedzwiedzki, C. Deal, R.R. Birge, and H.A. Frank, Cation radicals of xanthophylls, *Photosynth. Res.* 94, 67–78 (2007), <http://dx.doi.org/10.1007/s11120-007-9218-5>

- [35] D.W. McCamant, P. Kukura, and R.A. Mathi, Femtosecond time-resolved stimulated Raman spectroscopy: application to the ultrafast internal conversion in β -carotene, *J. Phys. Chem* 107, 8208–8214 (2003), <http://dx.doi.org/10.1021/jp030147n>
- [36] A.V. Ruban, A.A. Pascal, B. Robert, and P. Horton, Configuration and Dynamics of Xanthophylls in Light-harvesting Antennae of Higher Plants, *J. Biol. Chem* 276(27), 24862–24870 (2001), <http://dx.doi.org/10.1074/jbc.M103263200>
- [37] M. Mutanen and A.-M. Pajari, *Vegetables, whole grains, and their derivatives in cancer prevention* (Springer Science & Business Media, 2010)
- [38] D.M. Niedzwiedzki, J.O. Sullivan, T. Polivka, R.R. Birge, and H.A. Frank, Femtosecond time-resolved transient absorption spectroscopy of xanthophylls, *J. Phys. Chem. B* 110, 22872–22885 (2006), <http://dx.doi.org/10.1021/jp0622738>
- [39] G. Beresnevičius, *Daugiaimpulsinės nekoherentinės spektroskopijos metodų taikymas bei optimizavimas didelio pasikartojimo dažnio lazerinėms sistemoms*, Kursinis darbas, Vilniaus universitetas (2019)
- [40] S. Avitala, V. Brumfeld, and S. Malkina, A micellar model system for the role of zeaxanthin in the non-photochemical quenching process of photosynthesis—chlorophyll fluorescence quenching by the xanthophylls, *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* 1757(7), 798–810 (2006), <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2006.05.038>
- [41] A.M. Collins, H.D.T. Jones, D. Han, Q. Hu, T.E. Beechem, and J.A. Timlin, Carotenoid distribution in living cells of *haematococcus pluvialis* (chlorophyceae), *PLoS One* 6(9), 1–7 (2011), <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0024302>
- [42] J. Lee, S. Lee, M. Jen, and Y. Pang, Metal-enhanced fluorescence: wavelength-dependent ultrafast energy transfer, *J. Phys. Chem. C* 119(40), 23285–23291 (2015), <http://dx.doi.org/doi:10.1021/acs.jpcc.5b08744>
- [43] M. Csele, *Fundamentals of light sources and lasers* (Wiley, 2004)
- [44] S.M. Angel, N.R. Gomer, S. K. Sharma, and C. McKay, Remote Raman spectroscopy for planetary exploration: a review, *Appl. Spectrosc.* 66(2), 137–150 (2012), <http://dx.doi.org/doi:10.1366/11-06535>

APPLICATION AND OPTIMIZATION OF MULTI-PULSE SPECTROSCOPY METHODS
FOR HIGH REPETITION RATE LASER SYSTEMS

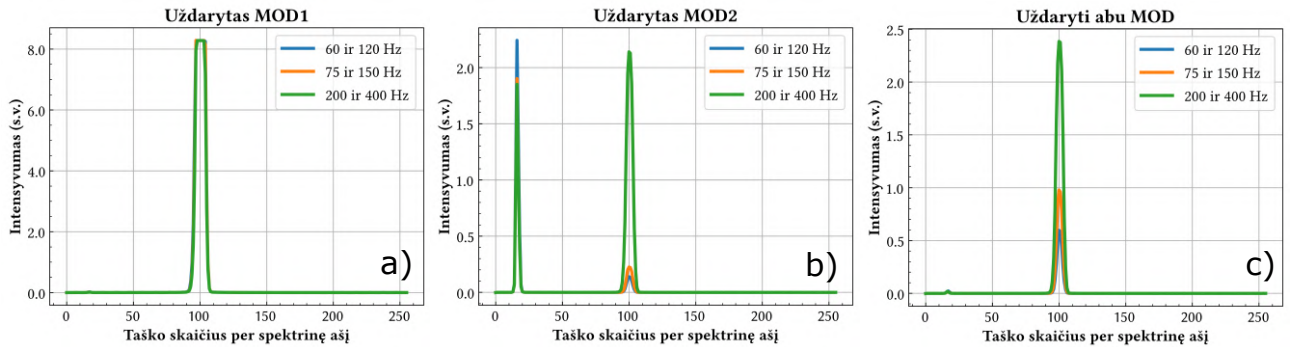
Summary

Multi-pulse spectroscopy methods extends possibilities of the most commonly used two-pulse experiments. Also, allowing scientist not just be a passive observer of a photoinduced reaction, but can actively participate in it and, by tuning the colour and timing of the additional pulse in pump-dump-probe (PDP) experiments. This affects the course and outcome of the reaction. Meanwhile, femtosecond stimulated Raman scattering (FSRS) spectroscopy provides information about the vibrations of the molecules and allows them to be monitored for structural changes. It also provides information that is not available in pump-probe experiments. So far, this type of experiments has mostly been done with titanium sapphire lasers, which are the most accessible in scientific laboratories. However, repetition rate of these systems reaches 1 kHz, it means if the signal is weak, it will take a long time to store the data and signal-to-noise ratio will be low.

In this work, various experiments of multi-pulse spectroscopy were performed using high repetition rate laser systems (25 – 50 kHz). For this purpose, three impulses were generated: all three pulses were femtosecond in PDP experiments, meanwhile, in FSRS experiments two pulses were femtosecond and one was picosecond. In PDP experiments the third (dump) pulse allowed to observe the state of fast extinction (lifetime about 400 fs) for DCM. Meanwhile, in FSRS experiments the third pulse (Raman pump) allowed to observe vibrational structure of molecules. Three samples were used for the work in FSRS experiments. One of them is a laser dye – fluorescein, with which the characteristic C-C xanthine ring vibrational lines are obtained in the excited state. Also, first time in this work FSRS were performed using carotenoids (neoxanthine, lutein). The dynamics characteristic of carotenoids shows the peak-shift of 1800 cm^{-1} Raman line associated with vibrational cooling on the S_1 state. Also, in FSRS experiments the tunable Raman pulse allowed to avoid thermal effects and to obtain much easier to singled out FSRS signals.

Priedas Nr. 1.

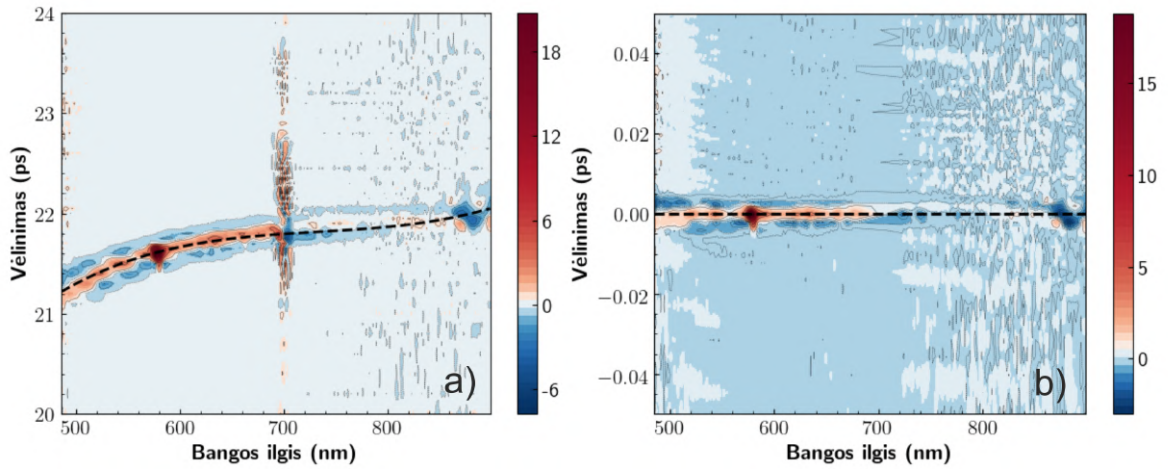
Skaidos matavimai keičiant moduliatorių padėtis



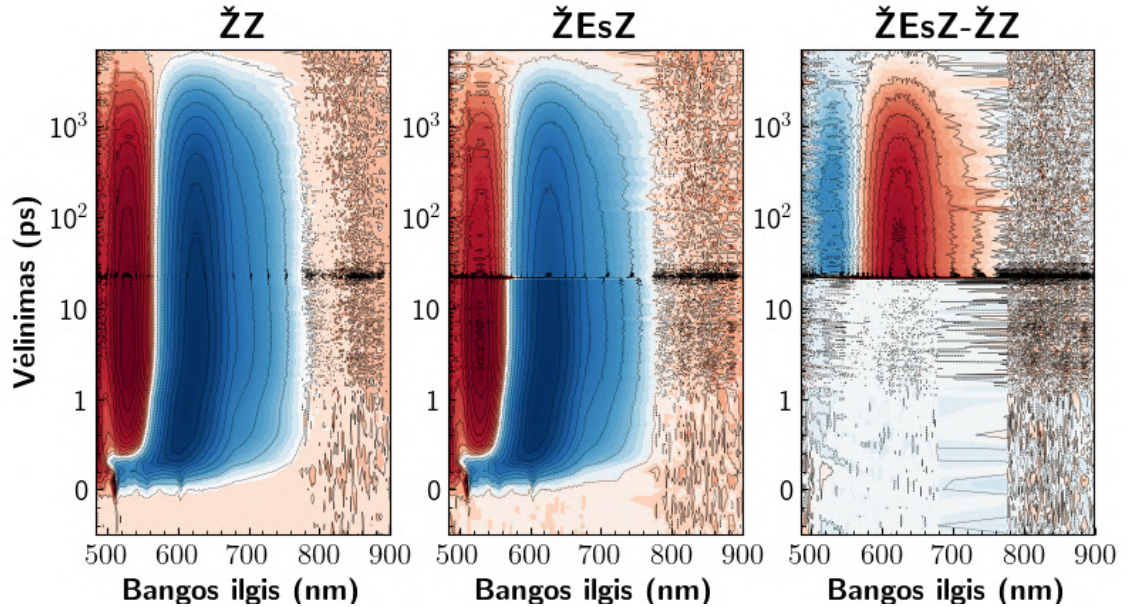
25 pav. Sklaida nuo žadinimo ir emisijos skatinimo impulsų esant įvairioms moduliatorių padėtimis. MOD1 – moduliatorius pro kurį sklinda žadinimo impulsas (atitinka apie 17 tašką spektrinėje ašyje), MOD2 – moduliatorius pro kurį sklinda emisijos skatinimo impulsas (atitinka apie 100 tašką spektrinėje ašyje).

Priedas Nr. 2.

DCM pirminiai rezultatai, jų apdorojimas bei spektriniai kilimai



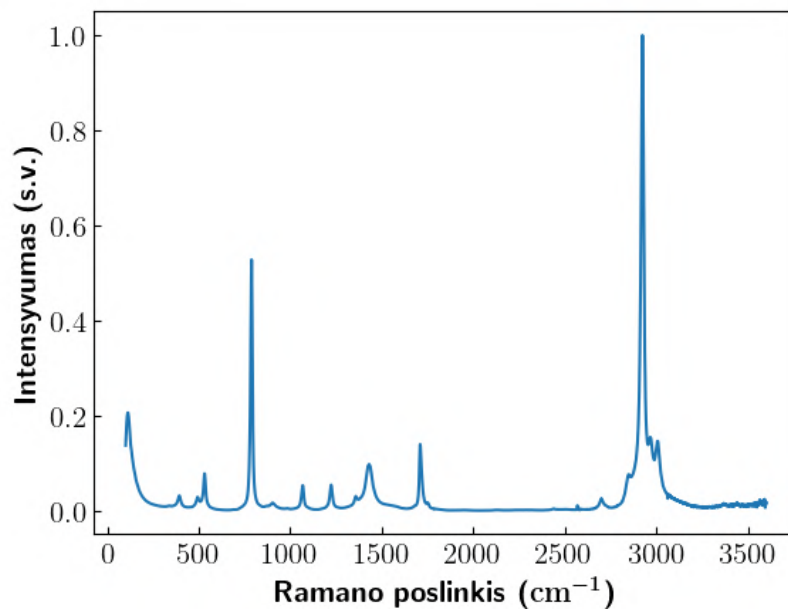
26 pav. a) DCM EsZ duomenys ir dispersijos ištaisymui skirta aproksimavimo kreivė (juoda punktyrinė linija), b) ištaisytas laikinis čirpas



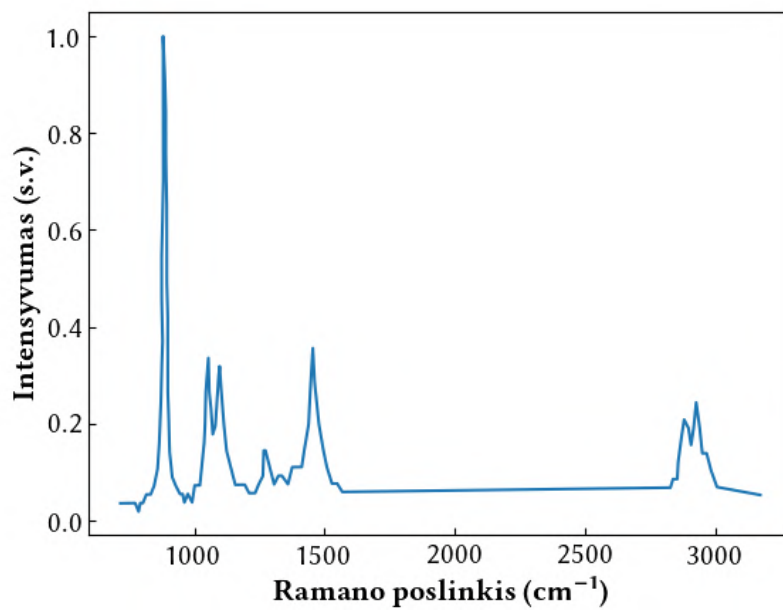
27 pav. Pakoreguoti DCM trijų impulsų spektriniai kilimai.

Priedas Nr. 3.

Tirpiklių Ramano sklaidos spektrai



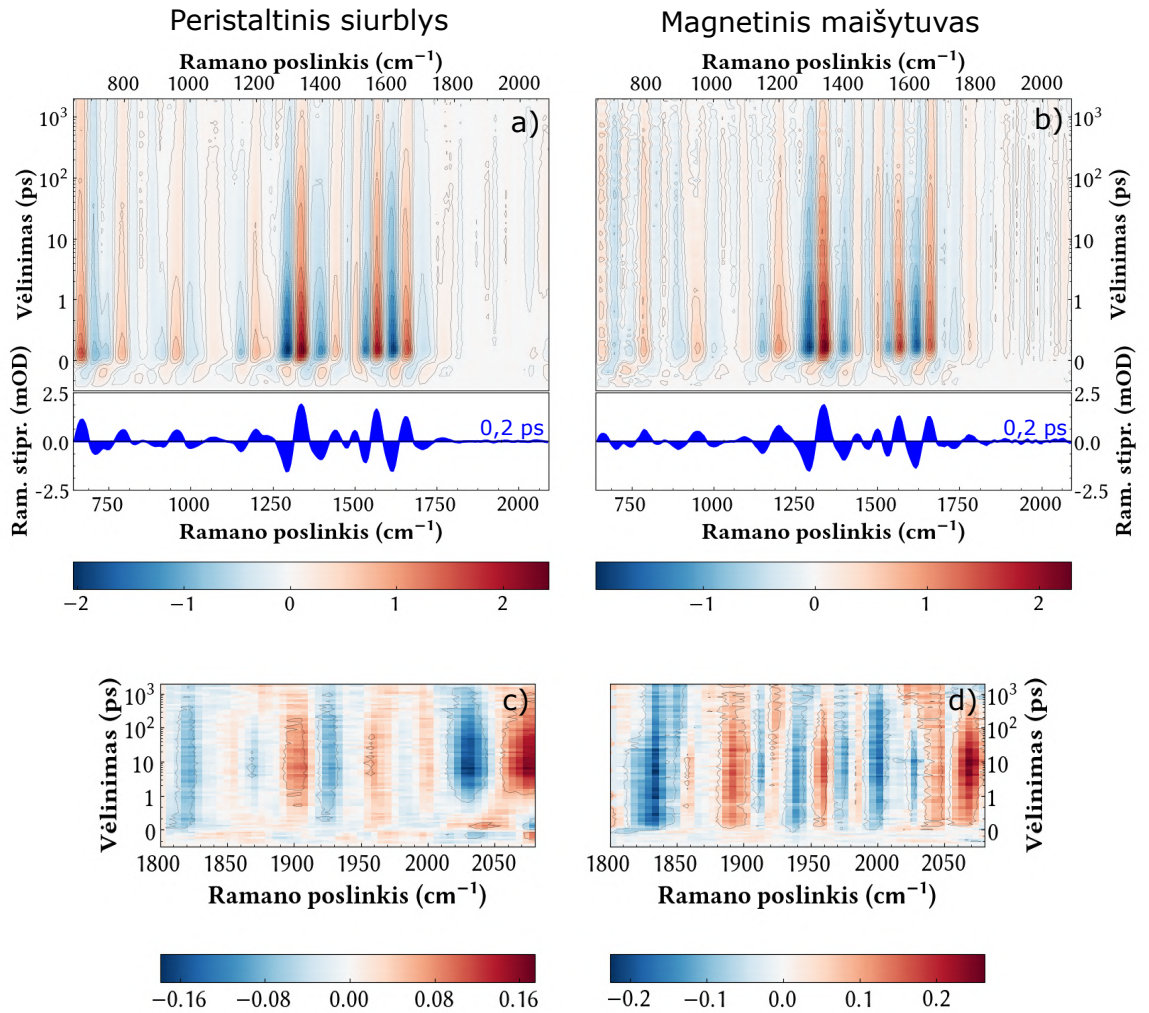
28 pav. Acetono Ramano sklaidos spektras



29 pav. Etanolio Ramano sklaidos spektras

Priedas Nr. 4.

Fluoresceino FPRS stiprinimo signalų palyginimas naudojant skirtingus bandinio maišymo būdus matavimo metu



30 pav. a) Išmatuotas FPRS stiprinimo signalas su peristaltiniu siurbliu, b) su magnetiniu bandinio maišytuvu. Abiems atvejais naudota 50 kHz, taip pat pavaizduoti laikiniai pjūviai laiko momentu 0,5 ps. Atitinkamai c) ir d) pavaizduoti spektriniai kilimai išdidinant dalį nuo 1800 cm⁻¹ į raudonesnę spektro pusę.