

Molekulinių sistemų netiesinės spektroskopijos modeliavimas

Simulation of nonlinear spectroscopy of molecular systems

Darius Abramavičius

¹Vilniaus universitetas, Cheminės Fizikos Institutas, Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius
darius.abramavicius@ff.vu.lt

Per paskutinius dešimt metų pasaulyje paplito koherentinė dvimatė elektroninių būsenų spektroskopija (2DES) [1]. Tai yra keturių bangų maišymo eksperimentas, kuriame signalą generuoja keturi labai trumpi koherentiniai lazerio impulsai. Kadangi juos skiria trys vėlinimo trukmės, varijuojant šias, galima registruoti trimatę intensyvumo priklausomybę nuo vėlinimo trukmių. Dviejų dimensijų atžvilgiu atlikus Furjė transformaciją, gaunami dvimačiai koherentiniai spektrai.

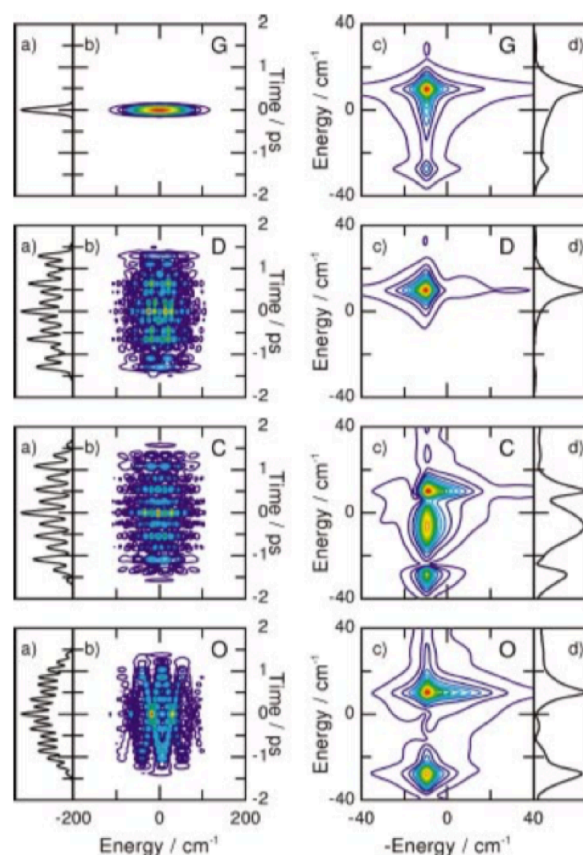
Pirmiausia ši metodika buvo sukurta radijo bangų diapazone ir pavadinta COSY branduolinio magnetinio rezonanso spektroskopija 1970-aisiais. Pritaikius analogiškas idėjas lazerinėms technologijoms, tik 2003-2007 m. pavyko realizuoti ir patikimai išmatuoti 2DES spektrus matomų bangų diapazone.

Matomų bangų diapazone tyrinėjamos unikalios puslaidininkinių arba molekulinų medžiagų savybės: daugielektroninės koreliacijos, kvantiniai bangų paketai, virpesiniai mušimai, sužadintų būsenų termalizacija, energijos pernaša, kas lemia pvz. organinių saulės elementų kvantinį efektyvumą.

Tokių eksperimentinių spektrų „skaitymui“ didelė dalimi padeda teorinis kvantinių relaksacinių reiškinių modeliavimas ir atitinkamų spektrų modeliavimas [2]. Spektrų skaičiavimui naudojama atsako funkcijų teorija. Jos pagrindas yra kvantinės fizikos trikdžių teorija, kur trikdis yra sąveikos su elektromagnetiniu lauku Hamiltoniano parametras. Pirmosios eilės atsako funkcija įskaito dvi sąveikas su lauku ir aprašo šviesos sugerties vyksmą, ir tuo pačiu šviesos sugerties spektrą. Antrosios eilės atsako funkcija, įskaitydama tris sąveikas su lazerio lauku, paprastai izotropinėse terpėse yra lygi nuliui. Tada žemiausios eilės netiesinė atsako funkcija yra trečiosios eilės. Ji aprašo visą eilę lazerinių spektroskopinių eksperimentų: žadinimo-zondavimo, fotonų aidą, o taip pat ir 2DES.

Modeliuojant molekulinų sistemų netiesinius lazerinius laikinės skyros eksperimentus būtina įskaityti ir relaksacinius reiškinius. Tam naudojama kvantinė relaksacijos teorija [2]. Įskaitant atsako funkcijose relaksacinius reiškinius, 2D spektruose galima paaiškinti kvantinių būsenų superpozicijų mušimus, jų gesimo trumės, energijos pernašos kanalus ir pan.

Kaip papildomos galimybės, 2DES spektroskopijoje dažnai naudojama įvairios egzotinės lazerių impulsų manipuliavimo galimybės. Vienas iš tokių pavyzdžių pademonstruota 1 pav. [3], kur oscilatoriaus 2DES spektrai sumodeliuoti naudojant specialiai suformatuotus lazerio impulsus. Pasirodo, tai leidžia valdyti spektro smailių aukščius.



1 pav. Kvantinio anharmoninio oscilatoriaus 2DES spektras, gautas naudojant skirtingų lazerio impulsų formas [3]. Kairėje – lazerio impulso spektrogramos, dešinėje – oscilatoriaus 2DES spektrai.

Reikšminiai žodžiai: eksitonai, kinetika, netiesiniai spektrai.

Literatūra

- [1] D. Abramavicius, S. Mukamel, J. Chem. Phys. **120**, 8373, (2004).
- [2] L. Valkunas, D. Abramavicius, T. Mancal, *Molecular Excitation Dynamics and Relaxation*, Wiley-VCH (2013).
- [3] D. Abramavicius, B. Palmieri, D. V. Voronine, F. Sanda, S. Mukamel, Chem. Rev. **109**, 2350 (2009).