

Instrukcja do ćwiczenia nr 203**FEMTOSEKUNDOWA SPEKTROSKOPIA ABSORPCJI
PRZEJŚCIOWEJ****Wprowadzenie**

Ultraszybka spektroskopia zajmuje się wykorzystaniem laserów impulsowych do badania dynamiki procesów fotochemicznych zachodzących w wyniku wzbudzenia cząsteczek do wyższych stanów elektronowych lub wibracyjnych. Wykorzystując jedną z wielu dostępnych ultraszybkich technik spektroskopowych możemy wyznaczać stałe czasowe takich procesów jak relaksacja elektronowa, relaksacja wibracyjna, szybkie reakcje fotochemiczne czy solwatacja. Obecnie dostępne są techniki o rozdzielczości czasowej rzędu femtosekund ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$), a nawet attosekund ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$), dzięki czemu jesteśmy w stanie badać dynamikę większości zjawisk fotochemicznych w różnych układach fizykochemicznych (stałych, ciekłych lub gazowych). Jedną z podstawowych ultraszybkich technik spektroskopowych jest technika absorpcji przejściowej. W technice tej mierzy się zmiany absorbancji próbki (ΔA) w funkcji opóźnienia czasowego, czyli czasu który upłynął od wzbudzenia do momentu rejestracji sygnału. Zmiany te możemy mierzyć zarówno dla pojedynczej długości fali jak i szerokiego spektrum światła.

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z techniką femtosekundowej absorpcji przejściowej oraz wyznaczenie czasu relaksacji z elektronowego stanu wzbudzonego S_1 do stanu podstawowego S_0 dla cząsteczki DMP należącej do grupy przełączników fotochromowych – diarylethenów.

Przygotowanie do zajęć:

1. Zapoznaj się z zasadą pomiaru femtosekundowej absorpcji przejściowej – korzystając z udostępnionych materiałów: prezentacji „Femtosekundowa spektroskopia absorpcji przejściowej” oraz publikacji R. Berera, R. van Grondelle, J. Kennis Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles, Photosynth. Res. (2009), 101:105-109) - wystarczy zapoznać się ze jej wstępem tj. str. 105-107.

2. Zapoznaj się z definicją fotochromizmu oraz przykładami występowania tego zjawiska

Wykonanie ćwiczenia:

1. Na optycznych wzmacniaczach parametrycznych ustaw długości fali wiązki pompującej (610 nm) i sondującej (670 nm).
2. Zmierz widmo UV-Vis każdej z wiązek przy użyciu podręcznego spektrometru. Jeśli w widmie tym znajdują się niepożądane długości fali (inne niż 610 nm i 670 nm) usuń je wstawiając w drogę optyczną odpowiednie filtry spektralne.
3. Sprawdź czy kierunki obydwu wiązek są prawidłowe przy użyciu znajdujących się na stole optycznym zestawów apertur referencyjnych (każda z wiązek powinna przechodzić środek apertury). Jeśli kierunek któregoś z wiązek nie jest prawidłowy skoryguj go przy użyciu zwierciadeł znajdujących się przed zestawem apertur.
4. Nałóż na siebie obydwie wiązki w miejscu próbki w komorze pomiarowej. Możesz wykorzystać w tym celu aperturę o średnicy 50 μm , którą umieść w miejscu próbki – obie wiązki powinny jednocześnie przechodzić przez tę aperturę.
5. Ustaw energie impulsu wiązki pompującej (200 nJ) i próbkującej (15 nJ) korzystając z kołowych filtrów optycznych o zmiennej gęstości optycznej.
6. Sprawdź polaryzacje obydwu wiązek korzystając z polaryzatora. Następnie przy użyciu polaryzatora i półfalówki ustaw kąt magiczny ($54,7^\circ$) pomiędzy tymi polaryzacjami (dla tego kąta zmiany orientacji cząsteczki podczas relaksacji elektronowej nie mają wpływu na rejestrowaną kinetykę).
7. Nalej do kuwety roztwór tetrasulfonowanej ftalocyjaniny glinu (AlPcS_4). Umieść kuwetę w komorze pomiarowej. Cząsteczka AlPcS_4 charakteryzuje się długim czasem relaksacji (rzędu kilku nanosekund) dzięki czemu jest ona dogodnym obiektem, aby znaleźć sygnał absorpcji przejściowej. Ustaw pozycję linii opóźniającej w połowie jej maksymalnego zakresu ruchu (120 mm). Jeśli sygnał absorpcji przejściowej jest obserwowany zmaksymalizuj go justując ostatnie zwierciadło na ścieżce wiązki pompującej przed próbką.
8. Zarejestruj kinetykę zaniku sygnału absorpcji przejściowej dla AlPcS_4 i ustaw opóźnienie czasowe = 0 fs dla pozycji linii opóźniającej odpowiadającej połowie początkowego narastania sygnału.

9. Zmień badaną próbkę w kuwecie na roztwór DMP w heksanie. Ponownie zmaksymalizuj sygnał i zarejestruj kinetykę zmian absorpcji przejściowej.
10. Zarejestruj stacjonarne widmo UV-Vis badanego roztworu DMP.

Sprawozdanie z ćwiczenia powinno zawierać:

- a) Opis zasady pomiaru femtosekundowej absorpcji przejściowej metodą wiązki pompującej i sondującej (pump-probe).
- b) Schemat układu femtosekundowego znajdującego się w LLSM wraz z krótkim opisem do czego służy każdy z jego elementów.
- c) Obliczenie frakcji cząsteczek znajdujących się w stanie wzbudzonym bezpośrednio po wzbudzeniu (wzory znajdują się w udostępnionej prezentacji). Dlaczego frakcja ta nie powinna być większa niż 10%?
- d) Stacjonarne widmo UV-vis badanej próbki.
- e) Wykres zależności przejściowej absorbancji (ΔA) od opóźnienia czasowego (wyrażonego w pikosekundach (ps)) pomiędzy wiązką pompującą i sondującą.
- f) Wyznaczone czasy relaksacji elektronowej $S_1 \rightarrow S_0$ za pomocą dopasowania krzywej eksperymentalnej funkcją monoeksponencjalnego zaniku.
- g) Wnioski wpływające z wykonanego ćwiczenia.
- h) Wykaz literatury

Termin oddania sprawozdania: **2 tygodnie** od daty wykonania ćwiczenia.

Sprawozdanie należy złożyć w sekretariacie MITR lub wysłać na adres:

arkadiusz.jarota@p.lodz.pl

ul. Wróblewskiego 15, budynek C2.