

Tytuł: Ultraszybka spektroskopia Ramana. Budowa układu i zastosowanie do wybranych układów chemicznych

Autor: mgr Michał Nejbauer

Promotor: prof. dr hab. Czesław Radzewicz

Streszczenie

Przedmiotem pracy jest budowa układu do femtosekundowej spektroskopii wymuszonego rozpraszania Ramana (FSRS) oraz zademonstrowanie jego działania na przykładzie kilku wybranych układów chemicznych i biochemicznych. Technika FSRS jest relatywnie nową techniką polegającą na pomiarze widm Ramana cząsteczek w procesie wymuszonego rozpraszania Ramana z wykorzystaniem trwającego kilka pikosekund wąskopasmowego impulsu ramanowskiego oraz szerokopasmowego impulsu próbkującego. W połączeniu z dodatkowym, trzecim ultrakrótkim impulsem światła możliwy jest pomiar oscylacyjnych stanów przejściowych cząsteczek z femtosekundową rozdzielczością czasową.

Układ zbudowano w oparciu o laser iterbowy emitujący wysokoenergetyczne (440 μJ) impulsy światła na długości fali 1030 nm, czasie trwania 180 fs i częstotliwości repetycji 1 kHz. W celu wytworzenia trzech impulsów o pożądanych cechach czasowych i widmowych, niezbędnych w FSRS, zastosowano szereg liniowych i nieliniowych technik przetwarzania impulsów. Na tle dotychczas opisanych w literaturze układów do FSRS zbudowany układ wyróżnia kilkoma istotnymi cechami: płynnym strojeniem impulsów od bliskiego ultrafioletu do bliskiej podczerwieni, wysoką rozdzielczością czasową (do 40 fs) i spektralną (do 5 cm^{-1}) układu, wysoką energią impulsów (>1 μJ), niskim szumem (<4 μOD) oraz poszerzoną dostępnością składowych spektralnych impulsu próbkującego (od 340 do 1030 nm). Opracowano nową metodę zawężania widma impulsom femtosekundowym bazującą na parametrycznym wzmacnianiu impulsów z dużym czirpem, co spowodowało uproszczenie układu z jednoczesnym zwiększeniem jego sprawności.

W pracy podniesiono kilka niedyskutowanych kwestii powiązanych z techniką FSRS, takich jak wewnętrzna kalibracja widm, czy dokładne badanie profilu linii Ramana w funkcji opóźnienia pomiędzy impulsem próbkującym a ramanowskim. W tym drugim przypadku zauważono, że zmiana centralnej pozycji wąskiej linii spektralnej może służyć do charakteryzowania impulsu ramanowskiego.

Stany przejściowe badano w trzech układach chemicznych (β -karotenie, perylenie, porficine) i dwóch biochemicznych (białku o wzmocnionej zielonej fluorescencji EGFP oraz fotoprzełączalnym białku Padron). Przedyskutowano wysoką czułość sygnału stanu przejściowego w β -karotenie od parametrów eksperymentalnych. W perylenie wyznaczono kompletne rezonansowe widma Ramana stanu S1, wykorzystując kilka długości fal impulsu ramanowskiego zlokalizowane wokół pasma absorpcji przejściowej 700 nm oraz zaobserwowano modulacje pozycji centralnej oraz amplitudy linii spektralnych z częstotnością innych modów. W porficine wyznaczono częstotliwości modów stanu S1 w oparciu o technikę impulsową, której światłem próbkującym był impuls białego światła z chirpem. W EGFP wyznaczono charakterystyczne mody dla wzbudzonej długożyjącej anionowej formy chromoforu i nie stwierdzono istotnej ewolucji w widmach przejściowych w dostępnym oknie czasowym. W białku Padron potwierdzono, że głównym procesem po wzbudzeniu białka krótkim impulsem światła jest powrót do stanu podstawowego w czasie 4 ps w przypadku formy ciemnej oraz przejście do fluoryzującej anionowej formy cis chromoforu w czasie 24 ps w przypadku formy jasnej. Odkryto nieznan wcześniej proces o czasie trwania ok. 200 fs w obu formach białka, charakteryzujący się m. in. pojawieniem intensywnych modów o niskiej częstotliwości nie obserwowanych w podstawowym stanie elektronowym.