



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Karel Bouda

**Určení signálu rozpouštědel ve
dvoudimenzionální elektronové
spektroskopii**

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Jan Alster, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: FOF

Praha 2020

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V dne

Podpis autora

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu Mgr. Janu Alsterovi, Ph.D. za jeho ochotu a trpělivost, kterou mi při psaní této práce věnoval.

Název práce: Určení signálu rozpouštědel ve dvoudimenzionální elektronové spektroskopii

Autor: Karel Bouda

Katedra: Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Jan Alster, Ph.D., Katedra chemické fyziky a optiky

Abstrakt: Dvoudimenzionální elektronová spektroskopie je metoda v dnešní době využívaná zejména pro studium přenosů energie v organických systémech. Avšak zdá se být metodou vhodnou i pro studium řady jiných komplexů, například nanokrystalů. Takové komplexy však vyžadují odlišná rozpouštědla, než-li je voda, jež se používá pro organické systémy a jejíž chování je známo. Jedná se především o organická rozpouštědla, jako jsou benzen, toluen, xylen a další. Chování těchto rozpouštědel při měření 2DES ale známo není a při měření vzorku obsahujícího takové rozpouštědlo by tak nebylo jasné, zda nejsou získaná data kontaminována signálem pocházejícím z rozpouštědla. Tato práce se proto zabývá právě detailním popisem chování celkem 11 různých rozpouštědel při měření metodou 2D elektronové spektroskopie.

Klíčová slova: 2D elektronová spektroskopie, organická rozpouštědla

Title: Measurement of two-dimensional electronic spectroscopy response of solvents

Author: Karel Bouda

Department: Department of Chemical Physics and Optics

Supervisor: Mgr. Jan Alster, Ph.D., Department of Chemical Physics and Optics

Abstract: Two-dimensional electronic spectroscopy is a technique used mainly for the study of energy transfer in organic systems. Nevertheless, it seems to be a good choice for studying plenty of other complexes, for example nanocrystals. However, these complexes require different solvents, not only water which is used for organic systems and has a known behaviour in this analysis. These solvents are mainly organic, such as benzene, toluene, xylene and others. The behaviour of these solvents during the 2DES measurements is unknown, therefore it is possible that the obtained data would be contaminated by signals from the solvent. This thesis provides a detailed description of the behaviour of 11 different solvents during the 2DES analysis.

Keywords: 2D electron spectroscopy, organic solvents

Obsah

Úvod	2
1 2D elektronová femtosekundová spektroskopie	3
1.1 Základní principy 2D elektronové spektroskopie	3
1.2 Heterodynní detekce	5
1.3 Nerezonantní signály v rozpouštědlech	6
2 Měřicí aparatura a vzorky	7
2.1 Optické přístroje	7
2.2 Vzorky	8
3 Postup měření a zpracování dat	9
3.1 Postup měření	9
3.2 Zpracování a vyhodnocování dat	9
3.2.1 Globální analýza a model DAS	13
4 Zjištěné signály vzorků	14
4.1 Prázdna kyveta	15
4.2 Ethanol	18
4.3 Isopropylalkohol	21
4.4 Methanol	24
4.5 Benzen	27
4.6 Cyklohexan	31
4.7 Hexan	34
4.8 Toluén	37
4.9 Dimethylsulfoxid	44
4.10 Glycerol	47
4.11 Voda	50
4.12 Xylen	54
5 Diskuze	61
Závěr	65
Seznam použité literatury	66
A Přílohy	67
A.1 Absorpční spektra rozpouštědel	67
A.2 Časová náročnost měření	71

Úvod

Dvoudimenzionální elektronová femtosekundová spektroskopie je v dnešní době intenzivně se rozvíjející měřicí technikou dovolující zkoumat přenosy energie v molekulárních systémech. Měření se typicky provádí na roztoku zkoumaného systému, tedy směsi komplexů (molekul, či částic) systému a molekul rozpouštědla. Zde je třeba si uvědomit, že z hlediska počtu molekul, stejně jako objemu, převažuje ve vzorku rozpouštědlo. Naskýtá se tak palčivá otázka, zda nejsou měřená data „kontaminována“ signály z použitého rozpouštědla a případně, jak silná je tato kontaminace.

Vzhledem k tomu, že nejčastěji je dvoudimenzionální elektronová spektroskopie využívána ke zkoumání organických komplexů, jako jsou například světlosběrné komplexy, používanými rozpouštědly jsou různé pufrů na vodní bázi, tedy ze spektroskopického hlediska vlastně voda. Vzhledem k jejímu častému využívání je již poměrně dobře známo, že měření neovlivňuje. Metoda dvoudimenzionální elektronové spektroskopie se však zdá být ideálním nástrojem i pro zkoumání řady dalších typů komplexů, nejen organických molekul. Takové komplexy však mohou vyžadovat řadu jiných rozpouštědel, ne pouze vodu. Aby bylo možné záběr dvoudimenzionální elektronové spektroskopie rozšířit, je tak nejprve zapotřebí zmapovat chování potřebných rozpouštědel. A právě to si klade za cíl tato práce. V rámci měření bylo studováno a detailně popisováno chování celkem 11 různých rozpouštědel.

První část práce je zaměřena na objasnění základních aspektů z teorie 2D elektronové spektroskopie. Následně je popsána použitá měřicí aparatura a vybraná rozpouštědla. Třetí kapitola je věnována jednak osvětlení postupu měření, ale především popisu a teorii zpracování získaných dat. Ve čtvrté kapitole jsou podrobně popsány změřené signály rozpouštědel a shrnuta zajímavá zjištění.

1. 2D elektronová femtosekundová spektroskopie

Dvoudimenzionální elektronová spektroskopie je založena na analýze signálu vznikajícího po dopadu tří femtosekundových laserových pulzů na vzorek. Pulzy vyvolávají změny polarizace vzorku a zároveň jejich elektrická pole interagují spolu navzájem, díky čemuž lze skrze nastavení časového rozestupu excitačních pulzů zjistit amplitudu a fázi elektrického pole vznikajícího ve vzorku, respektive podobu optické odezvové funkce třetího řádu $S^{(3)}$ (anglicky *third-order optical response function*), jež je matematickým vyjádřením chování vzorku po dopadu excitačního záření. [1]

Měření za pomoci dvoudimenzionální elektronové spektroskopie lze realizovat s použitím hned několika geometrií. Základním rozlišujícím faktorem jednotlivých uspořádání je směr, ze kterého na vzorek dopadají první dva excitační pulzy, a dále směr ze kterého dopadá třetí excitační pulz (stručný popis různých uspořádání lze nalézt například v [2]) Tato práce využívala *nekolineární heterodynní dvoudimenzionální elektronovou spektroskopii* (přesnější popis viz kapitola 2.1) a proto bude pro tento typ dále užíván zkrácený výraz „2D elektronová spektroskopie“, či zkratka 2DES (z anglického *two-dimensional electronic spectroscopy*).

1.1 Základní principy 2D elektronové spektroskopie

Vzorek je při měření za pomoci 2D elektronové spektroskopie ozářen třemi excitačními pulzy. Pulzy jsou v prostoru nastaveny tak, aby se protínaly pouze v oblasti vzorku, přičemž každý z nich má jiný vlnový vektor \vec{k}_i . Ve vzorku, při správném nastavení experimentální aparatury, dochází k efektivnímu generování signálu na součtu vlnových vektorů pulzů. Různé kombinace znamének vlnových vektorů \vec{k}_i při jejich sčítání pak vedou na různé prostorové směry šíření vzniklého signálního pulzu. Tento jev umožňuje umístit detektor v prostoru tak, aby zachytával pouze signální pulz ze vzorku a nikoliv pulzy excitační. Přesněji řečeno detektor zachytává pouze pulz ze vzorku vzniklý jednou konkrétní kombinací vlnových vektorů excitačních pulzů. [1] V níže popsaném experimentálním uspořádání byl signál detekován ve směru $\vec{k}_S = -\vec{k}_A + \vec{k}_B + \vec{k}_C$, kde písmena A , B a C popořadě označují jednotlivé excitační pulzy, jež v průběhu měření dopadají na vzorek, přičemž pořadí dopadu pulzů A a B na vzorek může být i obrácené, tedy B a A .

Excitační pulzy v oblasti vzorku interagují jednak se vzorkem jako takovým, ale také spolu navzájem. Přesný fyzikální popis interakcí probíhajících v oblasti vzorku je složitý a dalece přesahuje rámec této práce. Proto se zde omezíme pouze na souhrn pro tuto práci důležitých vlastností (bližší informace o zmíněné problematice lze nalézt například v [3]). Výsledné elektrické pole v oblasti vzorku

E_{int} je dáno vztahem:

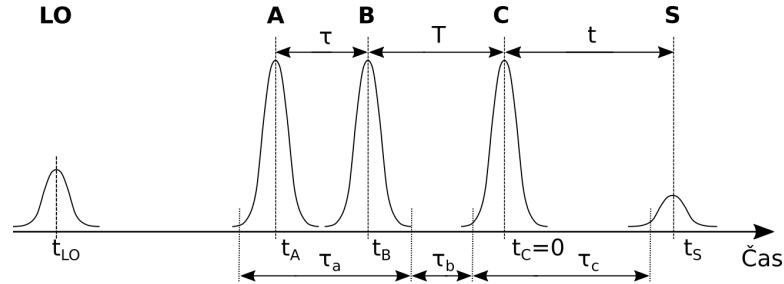
$$\begin{aligned}
E_{int}(t) = & \tilde{A}(t - t_A)e^{-i\omega_0(t-t_A)+ik_A\vec{r}} + \tilde{A}(t - t_B)e^{-i\omega_0(t-t_B)+ik_B\vec{r}} \\
& + \tilde{A}(t - t_C)e^{-i\omega_0(t-t_C)+ik_C\vec{r}} + \left(\tilde{A}(t - t_A)e^{-i\omega_0(t-t_A)+ik_A\vec{r}} \right. \\
& \left. + \tilde{A}(t - t_B)e^{-i\omega_0(t-t_B)+ik_B\vec{r}} + \tilde{A}(t - t_C)e^{-i\omega_0(t-t_C)+ik_C\vec{r}} \right)^* .
\end{aligned} \tag{1.1}$$

Ve vztahu vystupují amplitudy $\tilde{A}(t - t_i)$ jednotlivých polí excitačních pulzů. Časy t_i značí čas měřený od vrcholu peaku intenzity daného pulzu - viz obrázek č. 1.1, přičemž je výhodné zvolit $t_C = 0$. Právě výše popsané elektrické pole $E_{int}(t)$ vyvolá změnu polarizace vzorku $P^{(3)}(t)$. [1]

Excitační pulzy mohou dopadat na vzorek v pořadí A, B a C , nebo B, A a C , či pro krátké populační časy (vysvětlení viz níže) v libovolném pořadí. Kromě toho je pak nejisté i pořadí jejich interakce se vzorkem. Interakce pulzu se vzorkem může proběhnout kdykoliv pod jeho obálkou a tedy pořadí interakce pulzů se vzorkem nemusí být zcela známo. Z tohoto důvodu je pro popis polarizace vzorku potřeba místo časů t_i zavést vhodně zvolené časy τ_i - viz obrázek č.1.1, jež tuto skutečnost vystihují. Následně můžeme popsat vznikající polarizaci vzorku $P^{(3)}(t)$ vztahem

$$P^{(3)}(t) = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty S^{(3)}(\tau_a, \tau_b, \tau_c) E(t - \tau_a - \tau_b - \tau_c) E(t - \tau_b - \tau_c) E(t - \tau_c) d\tau_a d\tau_b d\tau_c. \tag{1.2}$$

Dosazením vztahu (1.1), pro momentální pole v oblasti vzorku, do právě uvedeného vzorce polarizace vede na složitý výraz obsahující 6^3 tříčlenných součinů dvojic amplitudy a fáze. Každý z těchto 216 členů představuje pole vzniklé interakcí tří excitačních pulzů ve specifickém pořadí. Lze ukázat, že vždy 6 zmíněných tříčlenných součinů má stejnou kombinaci vlnových vektorů a tedy výsledný signál směřuje v prostoru ve stejném směru určeném vlnovým vektorem \vec{k}_S . [1]



Obrázek 1.1: Pulzy A, B a C jsou pulzy excitační. Pulz LO je lokální oscilátor a puls S je signál ze vzorku. Za počátek časové osy je zvolen čas t_C , tedy časy t_A a t_B jsou záporné. Časový rozdíl prvních dvou pulzů τ se nazývá koherenční čas, časový odstup druhého a třetího, značený jako T , je čas populační.

Jak již bylo zmíněno, excitační pulzy mezi sebou mají nastavitelné časové rozestupy. Zpoždění mezi pulzem A a pulzem B se nazývá *koherenční čas* a značí písmenem τ . Zpoždění pulzu C oproti pulzu B se pak označuje jako čas *populační* a značí se T . Oba zmíněné časy měříme mezi intenzitními vrcholy excitačních pulzů, jak je naznačeno na obrázku č.1.1. Lze ukázat, že s pomocí koherenčního a populačního času lze vyjádřit polarizaci vzorku danou vztahem (1.2) a proměřováním

pro různé hodnoty parametrů T a τ pak získat výslednou funkci $P^{(3)}(\tau, T, t)$. Pokud na této funkci provedeme dvoudimenzionální-Fourierovu transformaci vzhledem k τ a t , dostaneme pro každé T dvoudimenzionální-spektrum s osami ω_τ a ω_t , jež zobrazuje chování systému při excitaci na různých frekvencích, neboli je hledaným výstupem 2D elektronové spektroskopie. [1] Zde je ovšem potřeba poznamenat, že τ nemůže nabývat libovolných hodnot, ale pouze hodnot z jistého intervalu okolo nuly. Hranice toho intervalu jsou časově limitovány tzv. rozfázováním (anglicky *dephasing*), tedy „rychlostí“ ztráty koherence mezi změnami vyvolanými interakcí prvního a druhého pulzu se vzorkem.

Polarizace, vznikající ve vzorku, není měřena přímo. Namísto ní je měřen signál přicházející do spektrometru, tedy elektrická vlna. Měření spektrometrem nedává údaj o čase t , ale přímo o frekvenci ω_t , tedy je potřeba provést už pouze jednu Fourierovu transformaci. Vztah mezi měřeným polem $E_S(\tau, T, \omega_t)$ a polarizací vzorku $P^{(3)}(\tau, T, \omega_t)$ vyplývá z Maxwellových rovnic a má tvar

$$E_S(\tau, T, \omega_t) \sim \frac{i\omega_t}{n(\omega_t)} P^{(3)}(\tau, T, \omega_t), \quad (1.3)$$

kde vystupuje index lomu $n(\omega_t)$ závislý na frekvenci ω_t . Za pomoci právě uvedeného vztahu lze vyjádřit hledanou optickou odpovědní funkci 2D spektra $S_{2D}(\omega_\tau, T, \omega_t)$ jako

$$S_{2D}(\omega_\tau, T, \omega_t) = \int_{-\infty}^{\infty} iP^{(3)}(\tau, T, \omega_t)e^{i\omega_\tau\tau}d\tau, \quad (1.4)$$

tedy v podobě Fourierovy transformace polarizace $P^{(3)}(\tau, T, \omega_t)$ vzhledem k τ . Takto získaná funkce $S_{2D}(\omega_\tau, T, \omega_t)$ udává podobu 2D korelačního spektra ω_t a ω_τ pro různé populační časy T . Zmíněné 2D spektrum je ovšem komplexní a proto je potřeba uvádět pro daný populační čas spektra dvě - reálné a imaginární, přičemž často se však zkoumá pouze reálná část. [1]

Jako zdroj světla slouží v 2D elektronové spektroskopii femtosekundový laser, jež poskytuje velmi silné excitační pulzy. Jejich intenzita je však typicky omezoována s ohledem na stabilitu vzorku. Signální pulz, jež je emitován ze vzorku, je tak dosti slabý. Pro zesílení získávaného signálu, a určení jeho fáze, se používá metoda heterodynní detekce (viz podkapitola 1.2 dále). Z tohoto důvodu je detektor, ještě před dopadem excitačních pulzů na vzorek, ozářen pulzem lokálního oscilátoru (dále jen LO), jež jde ve stejném směru jako signální pulz a tedy prochází i skrze vzorek. Pulz LO je proto ve srovnání s excitačními pulzy slabý a předchází jim s prodlevou, vůči níž je časový rozestup mezi excitačními pulzy velmi malý, aby nijak významně neovlivnil chování vzorku.[1]

1.2 Heterodynní detekce

Heterodynní detekce je technika umožňující určit amplitudu a fázi elektrického pole signálu dopadajícího na detektor, k čemuž využívá mísení pulzu signálu s pulzem lokálního oscilátoru.[4] Nejprve je fotodetektor vystaven pulzu LO, čímž se na něm ustanovuje elektrické pole $E_{LO}(x,y,t)$ (uvažujeme, že fotodetektor leží

v rovině $z=0$). Následně na detektor dopadá signální pulz, neboli elektrická vlna $E_S(x,y,t)$, dochází k mísení polí $E_S(x,y,t)$ a $E_{LO}(x,y,t)$, čímž vzniká výsledné pole $E_{det}(x,y,t)$, jehož kvadrát je zaznamenáván detektorem, jelikož výstupní proud fotodetektoru je úměrný optickému výkonu na něj dopadajícimu. [4]

Kvadrát intenzity pole na detektoru $E_{det}^2(t)$ je, v případě, že se omezíme na rovinné harmonické vlny, dán vztahem

$$E_{det}^2(t) = [E_S \cos(\omega_S t + \phi) + E_{LO} \cos(\omega_{LO} t)]^2. \quad (1.5)$$

Za využití vlastností goniometrických funkcí můžeme rovnici upravit do podoby

$$E_{det}^2(t) = \frac{1}{2} E_S^2 [1 + \cos 2(\omega_S t + \phi)] + \frac{1}{2} E_{LO}^2 [1 + \cos 2(\omega_{LO} t)] + E_S E_{LO} \{ \cos [(\omega_S t + \phi) + \omega_{LO} t] + \cos [(\omega_S t + \phi) - \omega_{LO} t] \}. \quad (1.6)$$

Členy obsahující frekvence $2\omega_S$ a $2\omega_{LO}$ můžeme zanedbat, jelikož detektor nedokáže takto rychlé signály rozeznávat. [4] Pokud navíc zavedeme frekvenci ω_{det} jako rozdíl frekvence signálu a harmonického oscilátoru, dostáváme tvar:

$$E_{det}^2(t) = \frac{1}{2} E_S^2 + \frac{1}{2} E_{LO}^2 + E_S E_{LO} \cos(\omega_{det} t + \phi). \quad (1.7)$$

Z něj už je dobře patrné, že při znalosti a neměnnosti frekvence a amplitudy lokálního oscilátoru, dokážeme prostřednictvím výstupního proudu detektoru zjistit frekvenci a amplitudu zkoumaného signálu. [4]

Výše provedené odvození kvadrátu elektrického pole na detektoru lze analogicky provést i pro obecné vlny (viz [4]). Nicméně v případě 2D spektroskopie jsou dobře splněny podmínky pro to, abychom mohli o dopadající vlně mluvit jako o rovinné harmonické vlně a používat výše odvozený vztah (1.7).

1.3 Nerezonantní signály v rozpouštědlech

Při průchodu světelného záření látkou dochází k interakce tohoto záření s vázanými elektrony a při tomto ději mohou vznikat tzv. *nerezonantní signály*. Ty můžeme rozdělit na velmi rychlé, a to i v kontextu femtosekundové škály, nebo naopak poměrně pomalé. Rychlé signály souvisí přímo s interakcí záření s vázanými elektrony, pomalé jevy souvisejí s pohyby atomových jader. [5]

Za běžných podmínek jsou molekuly v izotropní kapalině orientovány náhodně. Procházející elektrické pole světelného záření však může v molekulách rozpouštědla vyvolat tranzitní dipólové momenty (obdobně jako ve vzorku). Ty se mohou, opět vlivem elektrického pole, natáčet, čímž dochází k orientaci molekul rozpouštědla. Proces orientace je však závislý na povaze molekul daného rozpouštědla (hmotnost molekul, viskozita rozpouštědla apod.) a je tak výrazně pomalejší než reakce lehkých elektronů. Za vhodných podmínek může dojít též k excitování vibračních přechodů molekul rozpouštědla. Všechny výše zmíněné efekty se pak projeví v 2DES spektrech. Nicméně detailní rozbor těchto signálů je nad rámec této práce a proto se zde omezíme pouze na popis celkové odezvy. [5]

2. Měřicí aparatura a vzorky

2.1 Optické přístroje

Aparatura byla sestavena v tzv. plně nekolineárním uspořádání využívajícím „boxcar“ geometrii svazku a difrakční optiku k dosažení inherentní fázové stabilizace. Základ aparatury tvořil laser PHAROS-6W od firmy Light Conversion. Svazek generovaný laserem následně procházel skrze nekolineární optický parametrický zesilovač ORPHEUS-N (výrobce Light Conversion). Svazek na výstupu měl spektrální šířku 639 až 828 nm, přičemž délka pulzu byla menší než 30 fs (spektrum laseru viz graf 4.1). Svazek vystupující ze zesilovače byl veden skrze optický kompresor a několik štěrbin - pomocí obou prvků byl upravován časoprostorový tvar svazku. Následně byl svazek rozdělen do čtyř větví na pulz lokálního oscilátoru a tři excitační pulzy. Zpoždění pulzů A a B bylo zajištěno dvěma páry posuvných křemenných klínů (přesněji posuvný byl vždy jeden z páru), díky čemuž bylo dosaženo větší než femtosekundové přesnosti nastavení. Časovou prodlevu pulzu C zajišťovala mechanická zpožďovací linka (anglicky *delay-line*) schopná pulz zpozdít až o 2 ns.

Signální pulz ze vzorku byl veden skrze optickou soustavu až do spektrometru IsoPlane 160 od Princeton Instruments. Zde docházelo k rozkladu dopadajícího světla a výsledné spektrum bylo registrováno CCD kamerou PRoEM+ 1600 eXelon3, také od Princeton instruments. Vyčítání dat, stejně jako řízení celého experimentu probíhalo automaticky, s výjimkou nastavení výkonu laseru.

Výkon laseru byl nastavován za pomoci OD filtru umístěného hned za výstupem svazku ze zesilovače a měřen po výstupu z optického kompresoru. Při prvním měření byla nastavena hodnota zářivého výkonu laseru na $50 \mu\text{W}$ a byl změřen i výkon skutečně dopadající na vzorek (spočten jako průměr výkonu všech svazků), který činil $4,7 \mu\text{W}$. Při všech dalších měřeních pak bylo nejprve zjištěno, jaký výkon před kompresorem odpovídá výkonu $4,7 \mu\text{W}$ na vzorku a podle toho byl případně výkon před kompresorem upraven (analogicky i pro výkon 100 a $150 \mu\text{W}$). Tedy, když je dále v práci uveden např. „výkon laseru $150 \mu\text{W}$ “, je vlastně myšlen výkon laseru odpovídající $150 \mu\text{W}$ při prvním měření, díky čemuž je zajištěna ekvivalenost všech naměřených dat. Přepočet nastavovaných výkonů laseru P před kompresorem na hustotu fotonového toku jednoho pulzu v oblasti vzorku Φ_{pulz} je uveden v tabulce 2.1. Výkon laseru před kompresorem byl nastavován s přesností $\pm 3 \mu\text{W}$, přičemž tato přesnost byla určena několikerým nastavením laseru na požadovanou energii a následně přeměřením - jde o chybu danou především operátorem aparatury a případně přesností OD filtru.

P [μW]	Φ_{pulz} [fotonů \cdot cm^{-2}]
50	$8,28 \cdot 10^{11}$
100	$16,56 \cdot 10^{11}$
150	$24,84 \cdot 10^{11}$

Tabulka 2.1: Přepočet měřeného výkonu laseru před kompresorem P na hustotu fotonového toku jednoho pulzu Φ_{pulz} na vzorek.

2.2 Vzorky

V rámci práce bylo zkoumáno celkem 11 různých rozpouštědel; jejich seznam je uveden níže a absorpční spektra jsou uvedena na obrázku 4.1, na počátku kapitoly 4. Rozpouštědla pro měření byla vybírána na základě možnosti jejich uplatnění v 2DES - typickým rozpouštědlem pro 2DES je voda, respektive pufr, protože zkoumané vzorky jsou typicky organické systémy (například fotosystémy). Nicméně tato práce si klade za cíl položit základ pro rozšíření 2DES na mnohem širší spektrum zkoumaných struktur a proto byla pro měření vybrána rozmanitá škála rozpouštědel - polární i nepolární rozpouštědla, alkoholy, areny a další látky.

Abecední seznam použitých rozpouštědel:

1. Benzen (C_6H_6) pro UV-spektroskopii od firmy Lachema.
2. Cyklohexan (C_6H_{12}) pro spektroskopii dodávaný firmou MERCK.
3. Dimethylsulfoxid ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$), zkráceně DMSO, čistý od firmy Lachema.
4. Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{Oh}$) 96% p.a. do firmy Penta.
5. Glycerol od firmy Sigma-aldrich s *ACS reagent* $\geq 96,5$ %. Glycerol nebyl měřen čistý, ale smíchaný s vodou (popsána níže) v poměru 2:1.
6. Hexan (C_6H_{14}) p.a. směr izomerů od firmy Lach-ner.
7. Isopropylalkohol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) čistý od firmy Lachema.
8. Methanol (CH_3OH) p.a. od firmy Penta.
9. Toluén (C_7H_8) p.a. od firmy Lachema.
10. Voda deonizovaná s vodivostí $1,64 \mu\text{S}/\text{cm}$. Deonizace probíhala přístrojem Aqual 29 od stejnojmenné firmy.
11. Xylen, respektive směr izomerů, od firmy Honeywell.

Měření probíhalo v SUPRASIL kyvetě s optickou dráhou 0,5 mm skládající se ze dvou sklíček, jednoho plochého a druhého s výbrusem pro vzorek. Vzhledem k těkavosti organických rozpouštědel se však objevil problém s rychlým odpařováním vzorku při měření a proto byla kyveta se vzorkem vždy utěsněna pomocí několika vrstev parafilmu nataženého po jejím obvodu.

3. Postup měření a zpracování dat

3.1 Postup měření

Prvním krokem pro každý vzorek při měření 2DES je zjištění vhodného rozsahu koherenčního času τ tak, aby obsahoval celý signál, ale zároveň nebyly měřeny časy na kterých není pozorován žádný signál vystupující nad úroveň šumu. Při příliš úzkém rozsahu dochází ke snížení frekvenčního rozlišení a může dojít k deformaci výsledného spektra. Naopak příliš široký rozsah má negativní praktický důsledek v podobě dlouhé doby měření. Kromě rozsahu je potřeba zvolit i vhodný krok koherenčního času. Ten však nezávisí na rozpouštědle, ale na podobě spektrálního rozsahu měřícího laserového pulzu - stačí jej určit jednou po nastavení laseru. Druhým krokem měření je nalezení vhodného rozsahu populačního času T . Vzhledem k fitování dat, jež je prováděno při zpracování (viz kapitola 3.2) je zapotřebí měřit až do populačních časů, kde intenzita stopy signálu klesne na úroveň šumu a stopa již není rozeznatelná.

Hledání vhodných rozsahů koherenčního a populačního času bylo prováděno za výkonu laserového svazku $150 \mu\text{W}$ a průměrování 5 snímků v jeden výsledný, tedy stejně jako pak probíhalo samotné měření pro vyšší hladinu intenzity. V případě výkonu $100 \mu\text{W}$ (případně $50 \mu\text{W}$) bylo průměrování nastaveno s ohledem na sílu signálu daného rozpouštědla tak, aby bylo dosaženo co nejlepšího rozlišení mezi stopou signálu a šumem - počet průměrovaných snímků se pohyboval mezi 5 až 20.

Určení šířky kroku populačního času a počtu opakování experimentu pro dané rozpouštědlo bylo limitováno časovou náročností měření. Pro co nejpřesnější analýzu dat by bylo vhodné zvolit velmi krátký krok populačního času a udržovat ho v celém rozsahu měřených populačních časů. Nicméně takovéto měření by bylo s použitou aparaturou příliš časově náročné (desítky hodin až dny) a proto bylo nutné zvolit jiný přístup. S přihlédnutím k maximu populačního času pro dané rozpouštědlo byl interval tohoto času rozdělen do několik částí s odlišnými kroky tak, aby výsledná data poskytovala dostatečné informace o dohasínání signálu v celém jeho průběhu (dohasínání bylo předpokládáno exponenciální). Počet opakování byl pak volen maximální možný s ohledem na časové možnosti. Bližší popis problému časové náročnosti měření je uveden v příloze A.2.

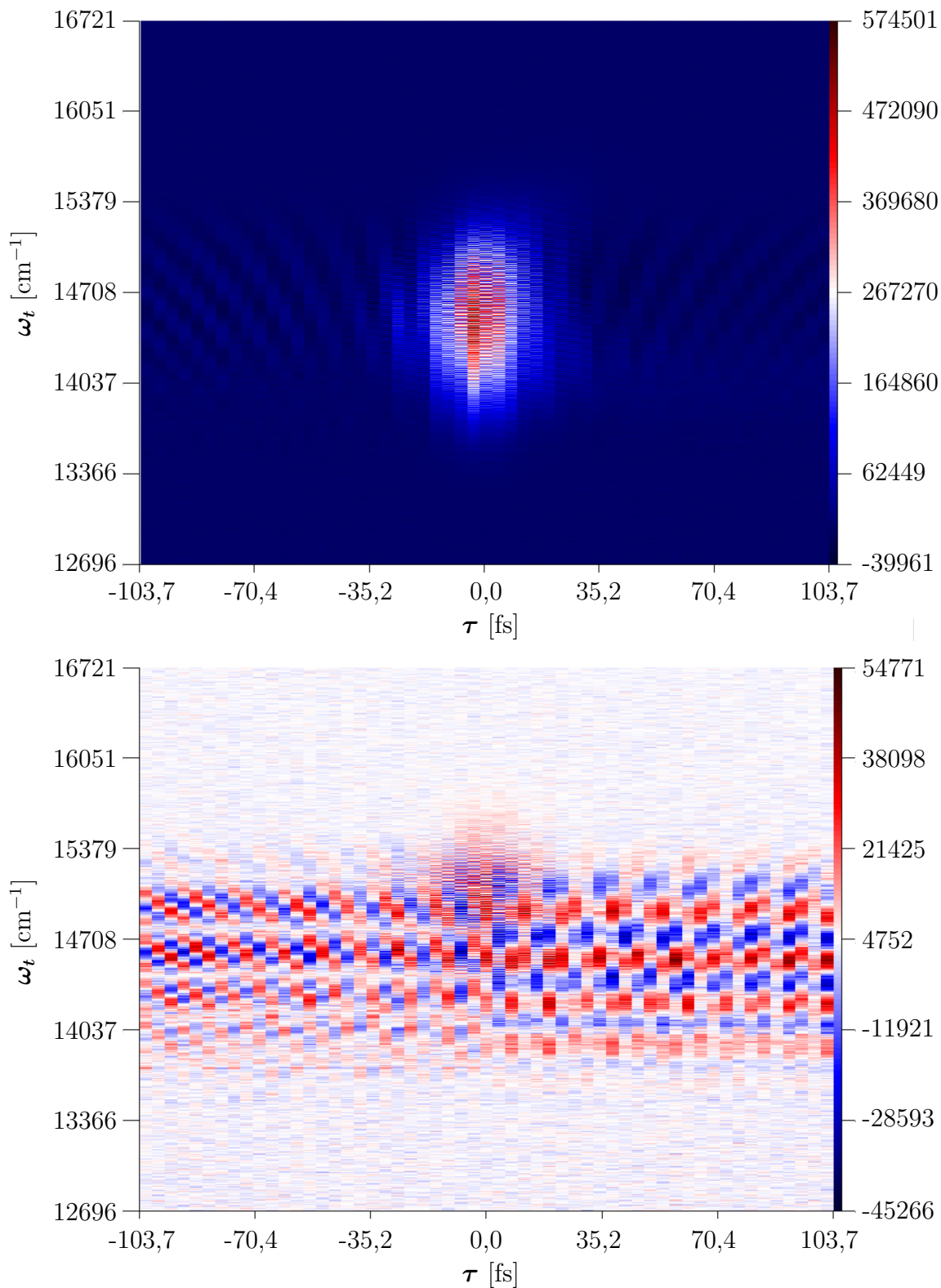
3.2 Zpracování a vyhodnocování dat

Měření 2DES poskytuje mapu 2D intenzity zachycené detektorem, jejíž osy tvoří koherenční čas τ a spektrum měřené detektorem, respektive úhlová frekvence ω_t . Přesněji měření samo poskytuje spektrum pro každou hodnotu koherenčního času a tato spektra jsou následně spojena do 2D mapy intenzity. Příklad této mapy, která zachycuje změřená data po odečtení absolutních intenzitních členů

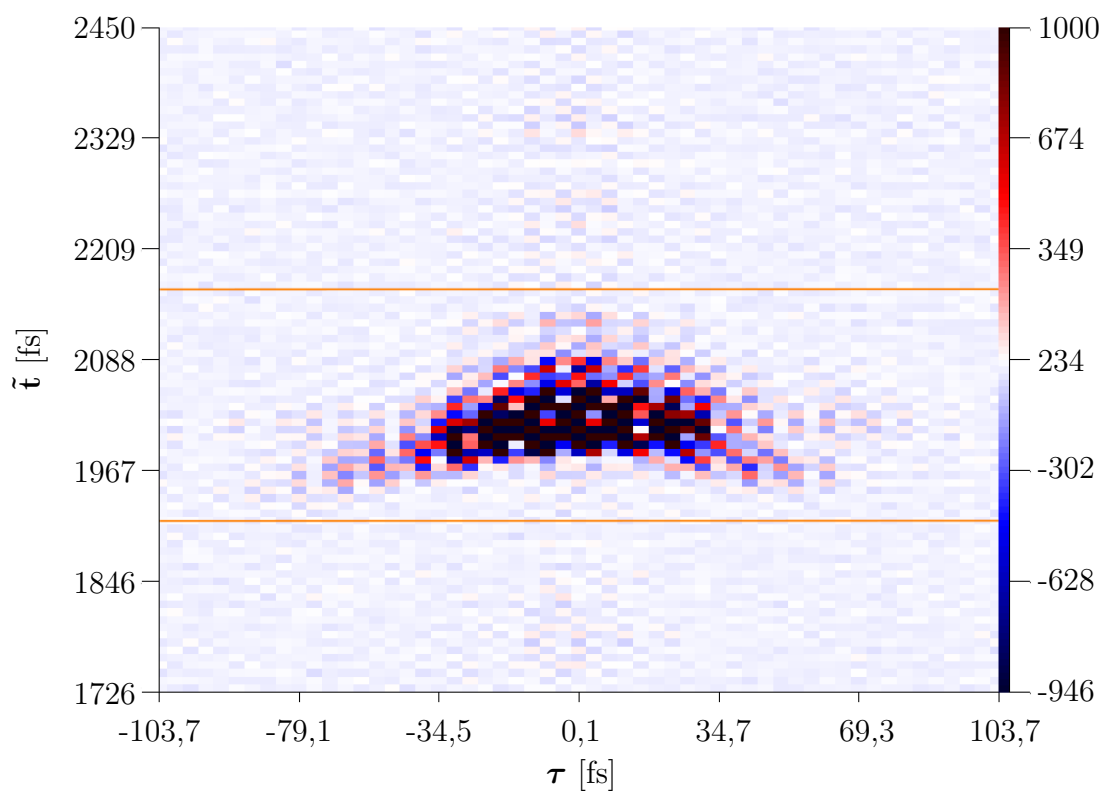
(spektrální členy analogické k prvním dvěma členům ve vztahu (1.7)), je uveden na obrázku č.3.1, kde jsou zachyceny výsledky měření hexanu v populačních časech 0 a 100 fs. Pro získání konečného výstupu, tedy 2D intenzitní mapy s osami vlnových délek, respektive úhlových frekvencí a z-ovou osou intenzity, je zapotřebí provést několik kroků, jež jsou popsány níže. Dvoudimenzionální elektro- nová spektroskopie umožňuje při vhodném uspořádání měřící aparatury sledovat i fázi signálu a tedy rozlišit reálnou a imaginární složku měřeného signálu. Vzhledem k povaze problému sledovaného v této práci však bylo při analýze dat dále pracováno vždy pouze s amplitudou signálu.

Prvním krokem zpracování dat bylo provedení Fourierovy transformace spektrální osy ω_t do časové domény \tilde{t} (relativní zpoždění dvou pulzů), čímž byla získána mapa intenzit s časovými osami - viz obrázek č.3.2. Z této mapy byl vyčten vhodný intervalu časů \tilde{t} takový, aby byl co nejmenší (potlačení šumu), ale zároveň obsahoval celý signál - na obrázku č.3.2 je tento interval znázorněn oranžovými čarami. Na vybrané okno byla aplikována Fourierova transformace do frekvenční domény v obou osách a zároveň byl od signálu oddělen lokální oscilátor. Tímto procesem byla získána intenzitní mapa samotného signálu vzorku, jejíž osy tvoří úhlové frekvence ω_t a ω_τ . Konečným krokem zpracování dat pak bylo vyřiznutí okna úhlových frekvencí tak, aby obsahovalo pouze oblast odpovídající spektru laseru. I mimo tuto frekvenční oblast se totiž mohou vyskytovat signály, ovšem nejedná se o důsledek interakce pulzů s materiálem vzorku, jak je popsáno výše, ale o různé rozptyly excitačních pulzů.

Vyhodnocování zpracovaných dat probíhalo ve dvou krocích. Prvním a zároveň hlavním krokem analýzy byla aplikace metody tzv. *globální analýzy*. Pro fitování byla použita kinetika v podobě exponenciálního poklesu a model DAS - popis globální analýzy i modelu DAS je uveden v podkapitole 3.2.1. Při analýze byl sledován počet exponenciálně dohasínajících stop, jejich doba života γ_j (čas za který poklesne intenzita stopy A_j na hodnotu $A_j e^{-1}$) a to, zda intenzita stopy v populačním čase osciluje. Chyba určení doby života $\Delta\gamma_j$ pro dané rozpouštědlo byla vypočtena jako směrodatná odchylka z výsledků získaných pro jednotlivé datové sady měření při intenzitě laseru 100 μW . Takto získaná chyba byla u většiny rozpouštědel uvažována i pro měření při intenzitě 150 μW - zde byl vždy silnější signál a lze tedy předpokládat, že maximální chyba doby života nepřekročí zjištěnou chybu pro nižší intenzitu. U některých rozpouštědel byla chyba fitu dat určena jinak, v takovém případě je pak postup jejího výpočtu uveden v kapitole 4 u daného rozpouštědla. Druhým krokem analýzy bylo zkoumání a popis časového vývoje (z hlediska populačního času T) reziduí, tedy signálů zbylých jako rozdíl změřených dat a nafitovaného modelu, přičemž modelem se zde rozumí suma všech nalezených DAS násobených jejich kinetikou (v této práci tedy exponenciálním poklesem s příslušnou dobou života).



Obrázek 3.1: Ukázka dat získaných 2D elektronovou spektroskopií, která ještě nejsou zpracována. Jedná se o měření vzorku hexanu při intenzitě laserového svazku $100 \mu\text{W}$ v populačním čase 0 fs (nahore) a 100 fs (dole). Na svislé ose se nachází úhlová frekvence ω_t . Na vodorovné ose je vynesena koherenční čas τ .



Obrázek 3.2: Ukázka 2D intenzitní mapy hexanu při intenzitě laserového svazku $100 \mu\text{W}$ v populačním čase 100 fs. Na svislé ose je vynesena čas \tilde{t} (relativní zpoždění signálního pulzu vůči pulzu LO), na vodorovné koherenční čas τ . Oranžovými čarami je v grafu vyznačeno vhodné okno dat (respektive interval časů \tilde{t}) pro další zpracování v podobě Fourierovy transformace.

3.2.1 Globální analýza a model DAS

Globální analýza je postavena na využití základní spektroskopické vlastnosti zkoumaných systémů a sice, že pokud lze systém považovat za směs jednotlivých složek, přičemž každá složka vykazuje ze spektroskopického hlediska homogenní chování, pak je změřené spektrum systému vlastně superpozice spekter jednotlivých složek vážených jejich koncentrací.[6] Globální analýza však nepracuje přímo s koncentracemi jednotlivých složek ve vzorku, ale roli váhových faktorů zastává vhodně zvolený kinetický model. [6]

Model DAS (*decay associated spectra*) je jedním z modelů pro globální analýzu. Základní myšlenkou je rozložení změřené sady 2D spekter pro různé populační časy, matematicky popsané funkcí $\Psi_{2D}(\omega_\tau, T, \omega_t)$, na dílčí sady 2D spekter, obsahující vždy jeden dohasínající signál (pro podrobný postup analýzy viz [6]). Matematicky popíšeme užití modelu na systému o N signálech jako

$$\Psi_{2D}(\omega_\tau, T, \omega_t) = \sum_{j=1}^N A_j(\omega_\tau, \omega_t) K_j(T), \quad (3.1)$$

kde $A_j(\omega_\tau, \omega_t)$ je spektrum j -té komponenty a $K_j(T)$ příslušná kinetika. [2] Model DAS používá tzv. paralelní schéma komponent, které předpokládá, že N signálů lze reprezentovat jako N samostatně se vyvíjejících systémů. Kinetika $K_j(t)$ je pak jednoduše exponenciální pokles, čili

$$K_j(T) = \exp\left(-\frac{T}{\gamma_j} + i\omega_{A_j}T\right) \quad (3.2)$$

kde γ_j je doba života a ω_{A_j} je úhlová frekvence případné oscilace signálu. [2, 6] Je ovšem třeba poznamenat, že při použití modelu DAS nelze bohužel přímo porovnávat intenzitu jím získaných spekter a změřených dat, protože intenzita spekter DAS je značně zkreslena postupem jejich výpočtu. Zároveň neplatí, že by každé DAS odpovídalo skutečnému spektru některé z komponent systému, protože vypočtený DAS může být i jejich lineární kombinací. Na tomto místě je zapotřebí zmínit se o užívané terminologii. Výraz „spektrum DAS“, nebo správněji pouze „DAS“ označuje intenzitní mapu pro danou dobu života, zatímco „model DAS“ označuje kombinaci spektra DAS a kinetiky popsané vztahem (3.1).

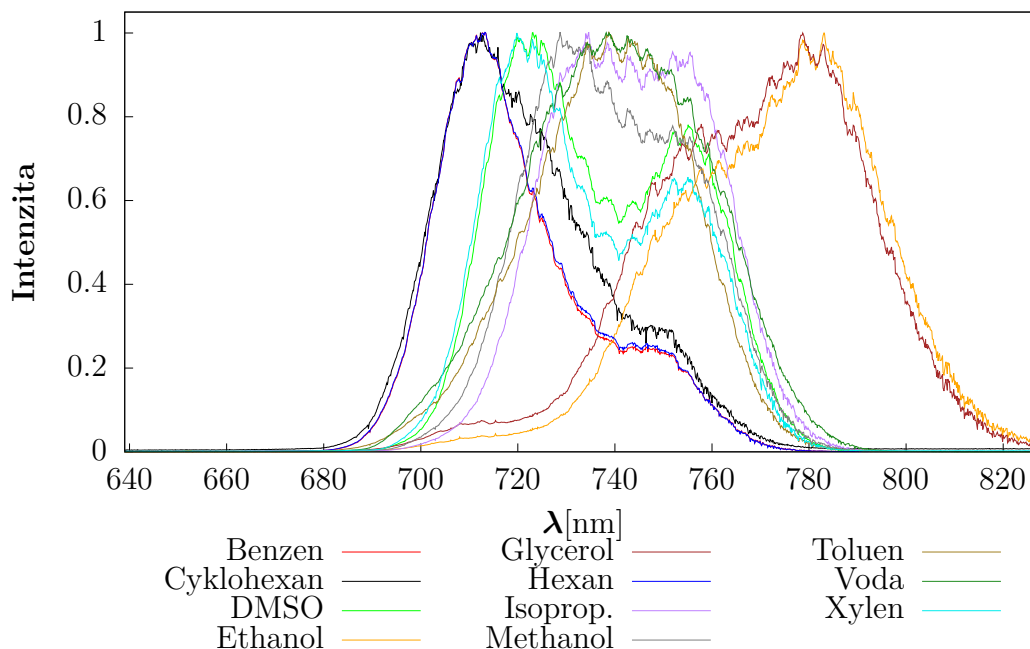
Jak bylo zmíněno, nelze srovnávat absolutní hodnoty intenzity dat vůči DAS. Ovšem pro porovnání „kvality“ DAS (rozuměno, jak dobře odpovídá DAS datům) mezi měřeními na jednom rozpouštědle, ale s jinými intenzitami laseru, lze použít relativní poměr intenzity dat ku DAS, čehož bylo v této práci využito. Výsledný poměr pro dané rozpouštědlo a intenzitu byl vždy získán jako průměr, a jeho chyba jako směrodatná odchylka, z 15 bodů. Body byly vybírány náhodně z oblasti dat s vyšší intenzitou než byla 1/3 maximální intenzity na dané 2D intenzitní mapě.

4. Zjištěné signály vzorků

Níže je uveden popis změřených výsledků pro všechny zkoumané vzorky, tedy pro 11 různých rozpouštědel a prázdnou kyvetu. U každého vzorku je nejprve uvedeno rozmezí koherenčních a populačních časů (ty včetně kroku) pro které bylo měřeno. Následně jsou popsány nalezené exponenciálně dohasínající signály a porovnán model DAS s poklesem intenzity dat. Body, pro které je srovnání uváděno jsou u každého rozpouštědla vždy žlutě, či modře vyznačeny na spektru DAS. V případě, že data v populačním čase 0 fs obsahují více intenzitních maxim, tak byly jako body srovnání volena právě tato maxima. V běžnějším případě, kdy data obsahují pouze jedno výrazné maximum intenzity, byl volen jeden bod v tomto maximu a druhý na kraji intenzitní stopy. Po srovnání modelu DAS a dat je vždy uveden ještě stručný popis reziduí a vybraná rezidua jsou i zobrazena.

Rozpouštědla jsou v této kapitola řazena podle chemické podobnosti. Nejprve jsou uvedeny alkoholy. Jmenovitě tedy ethanol, isopropylalkohol a methanol. Následně pak vybrané uhlovodíky: benzen, cyklohexan, hexan a toluen. Jako poslední jsou uvedena zbylá rozpouštědla, bez chemické podobnosti, kterými jsou DMSO, glycerol, voda a xylen.

Při zhodnocování dat je nutné brát v úvahu spektrum měřícího laseru. To bohužel bylo, z důvodu náročnosti nastavení svazku, odlišné pro různá rozpouštědla a proto jsou na obrázku č.4.1 uvedena normovaná spektra pulzů LO, která byla zaznamenána při zkoumání jednotlivých rozpouštědel.



Obrázek 4.1: Spektra laseru, respektive pulzu LO, při měření jednotlivých rozpouštědel. Spektra jsou nanormována.

4.1 Prázdňá kyveta

Měření prázdňé kyvety bylo provedeno pouze pro intenzitu laserového svazku $150 \mu\text{W}$ v rozsahu koherenčního času -100 až 100 fs a populačního času 0 až 150 fs s krokem 10 fs, přičemž měření bylo třikrát opakováno. Vzhledem k absenci měření při $100 \mu\text{W}$ je chyba určení doby života pochopitelně spočtena jako směrodatná odchylka z dob života pro jednotlivé datové sady při $150 \mu\text{W}$.

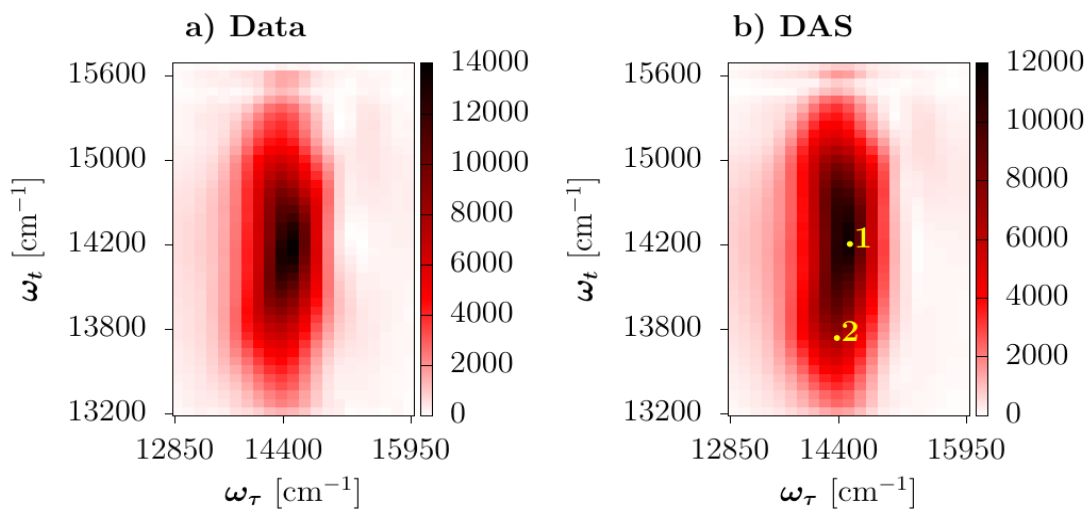
Aby bylo možné porovnávat měření prázdňé kyvety s měřením rozpouštědel, bylo nutné zvolit pro nastavení polohy kyvety odlišný přístup, než v případě měření rozpouštědel. Bylo potřeba nalézt takovou polohu kyvety, z hlediska osy rovnoběžné s osou optické soustavy, ve které by se nacházela v případě, že by v ní bylo rozpouštědlo. V ideálním případě, kdy by překryv svazků laseru byl v prostoru velmi krátký, chovala by se prázdňá kyveta při otáčení mikrometrického šroubu, nastavujícího její polohy v ose rovnoběžné s optickou osou soustavy, vlastně jako dva vzorky - jak v přední, tak v zadní skleněné stěně by docházelo ke generování signálu, zatímco v prázdňém vnitřním prostoru nikoli. Přesněji ve vnitřním prostoru vyplněném vzduchem by také docházelo ke generování signálu, ovšem takový signál by byl velmi slabý a pravděpodobně, s použitou aparaturou, nedetekovatelný. Při otáčení mikrometrickým šroubem by tak bylo pozorováno jedno intenzitní maximum, následně pouze šum a poté druhé intenzitní maximum. V realistickém případě ovšem překryv svazků není dostatečně krátký vzhledem k rozměrům použité kyvety a proto bylo při pohybu vzorku pozorováno intenzitní maximum, následně mírný pokles intenzity a druhé maximum. Naštěstí se ukázalo, že pokles intenzity mezi maximy je dostatečně velký, pro jejich rozlišení. Konkrétně bylo zjištěno, že jedno maximum intenzity se nachází v poloze $25,180 \pm 0,011$ mm a druhé v $25,748 \pm 0,045$ mm (vzdálenost mezi maximy je podobná šířce dutiny uvnitř kyvety, která činí $0,5$ mm) - uvedené vzdálenosti jsou pro každé maximum vždy průměrem pěti hodnot získaných opakovaným nastavováním vzorku a chyby jsou určeny jako směrodatné odchylky těchto pěti hodnot. Pro samotné měření pak byla prázdňá kyveta umístěna do vzdálenosti představující průměr uvedených hodnot, tedy do polohy, kde by se s největší pravděpodobností nacházela kdyby obsahovala rozpouštědlo.

Globální analýza odhalila v datech jeden exponenciálně dohasínající signál s dobou života

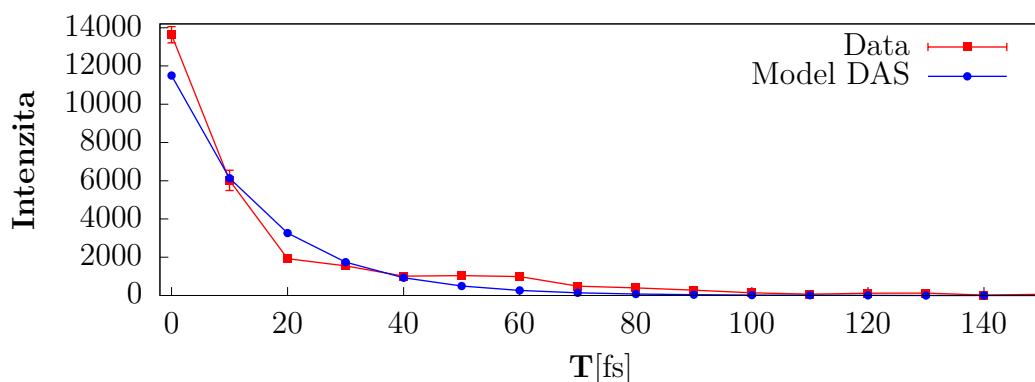
$$\gamma_{sklo,150} = 15,89 \pm 0,61 \text{ fs.}$$

Příslušné spektrum DAS je zachyceno na grafu 4.2b a na 4.2a jsou zobrazena data naměřená v populačním čase 0 fs. Z porovnání dat a DAS je patrné, že model poměrně věrně kopíruje data. Na grafech 4.2c a 4.2d jsou vynesena srovnání kinetiky modlu DAS a dat. Na obou grafech je vidět, že model se sice od dat odchyluje, ale ne nijak významně. O něco horší situace je pro body ležící v horní polovině intenzitní mapy dat, tam model vykazuje větší odchylku od dat, nicméně i přesto lze říci, že získaný model DAS poměrně dobře vystihuje naměřená data.

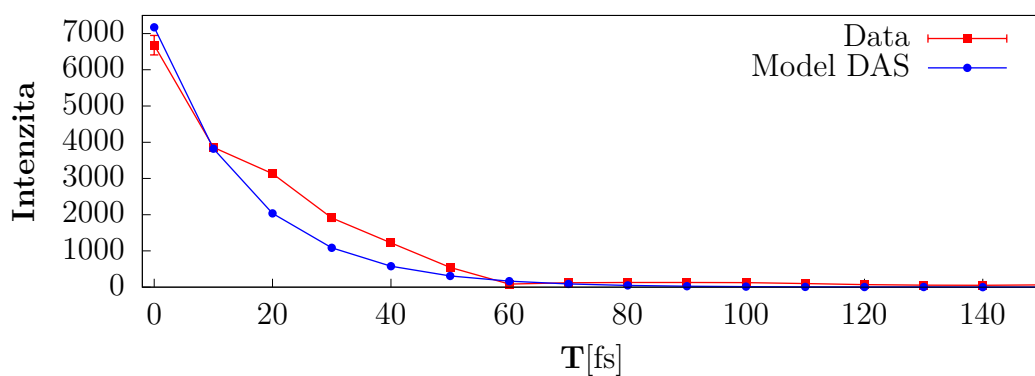
Vývoj reziduí skla, respektive prázdňé kyvety, ilustruje obrázek č.4.3, kde je vyzobrazena podoba reziduí ve čtyřech populačních časech. Na počátku měření jsou



c) Srovnání vývoje v bodě 1

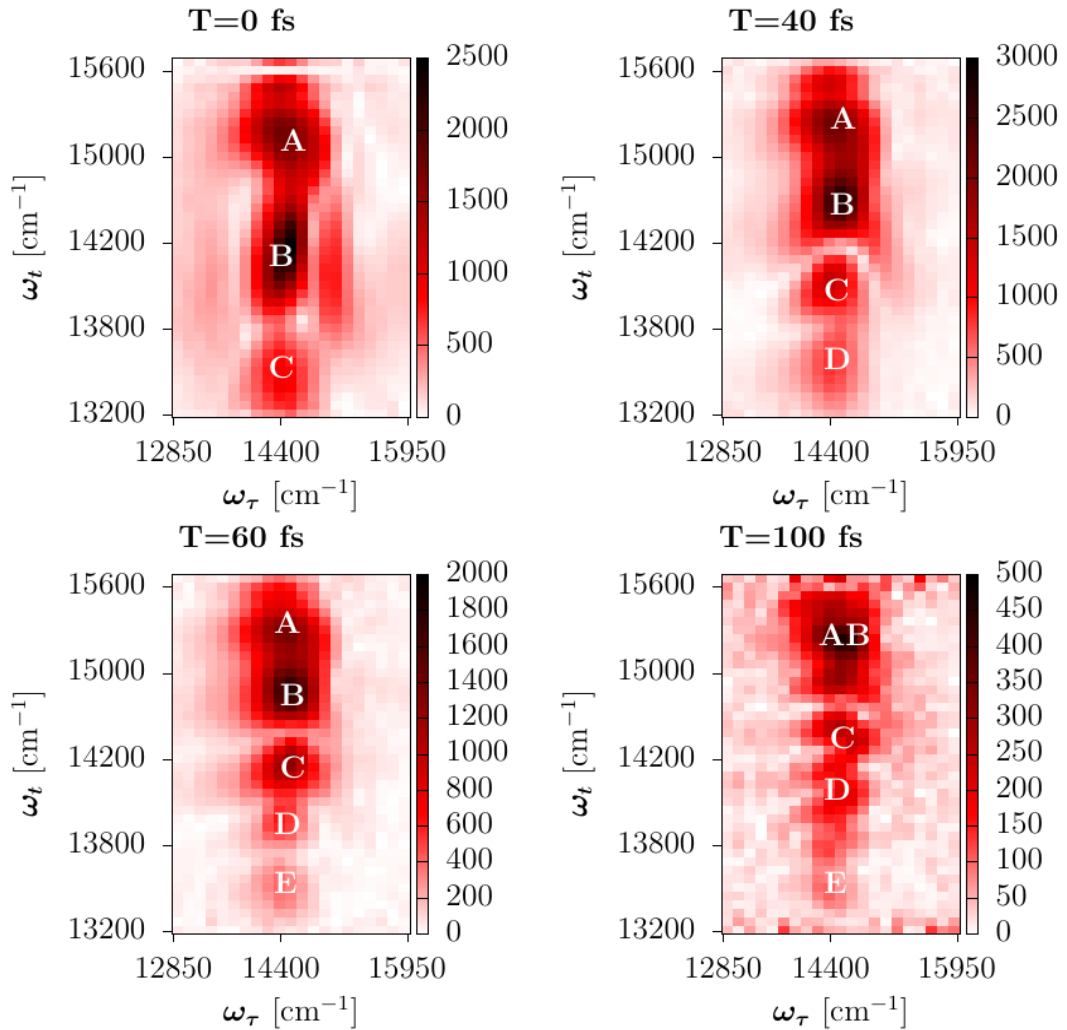


d) Srovnání vývoje v bodě 2



Obrázek 4.2: Měření prázdné kvety při intenzitě laserového svazku $150 \mu\text{W}$. Intenzitní mapa *a)* zachycuje podobu naměřených dat v populačním čase 0 fs. Intenzitní mapa *b)* pak získané spektrum DAS. V tomto spektru jsou vyznačeny dva body, pro které je na grafech *c)* a *d)* uvedeno srovnání kinetiky modelu a dat.

dobře patrné tři signály *A*, *B* a *C* (pro lepší přehlednost popisu budou výrazné signály značeny písmeny). V prvních čtyřiceti femtosekundách populačního času dochází k posunu signálů *B* a *C* výše ve smyslu ω_t a v čase 40 fs se objevuje ve spodní části intenzitní mapy nový, slabý signál *D*. Posun signálu nadále pokračuje a v čase 60 fs se objevuje, vespod intenzitní mapy, velmi slabý signál *E*. Následně dochází k postupnému poklesu intenzit všech signálů, přičemž ve 100 fs splývají signály *A* a *B* v signál *AB*. Slábnutí intenzit signálů pokračuje až do populačního času 140 fs, kdy se intenzita i nejsilnějšího signálu, signálu *AB* dostává na úroveň intenzity šumu a signál přestává být pozorovatelný.



Obrázek 4.3: Podoba reziduí skla (kyvety bez vzorku) při intenzitě laserového svazku $150 \mu\text{W}$ ve čtyřech různých populačních časech T . Silné signály jsou pro lepší přehlednost jejich časového vývoje označeny písmeny.

4.2 Ethanol

Ethanol byl měřen pro obě intenzity laserového svazku osmkrát. Měření probíhalo v rozmezí koherenčních časů -100 až 100 fs a pro populační časy od 0 fs až do 150 fs s krokem 10 fs. Vzhledem k vysokému počtu opakování měření pro obě intenzity byla chyba určení fitovaných dob života spočtena pro každou intenzitu zvlášť (opět jako směrodatná odchylka ze všech hodnot zjištěných fitem).

Analýza dat ethanolu při 150 μW se z hlediska fitování ukázala jako poměrně komplikovaná. Data bylo obtížné uspokojivě nafitovat a tři z celkových osmy datových sad se nepodařilo nafitovat vůbec. Fit zbylých pěti vedl na jeden exponenciálně dohasínající signál s dobou života

$$\gamma_{eth,150} = 18,70 \pm 0,66 \text{ fs.}$$

Změřená data a získané spektrum DAS jsou uvedeny na obrázku 4.4a, respektive 4.4b. Z jejich srovnání je patrné, že model dobře odpovídá datům pro nižší hodnoty ω_t , kdežto v horní polovině intenzitní mapy se odchyluje. Pro lepší vykreslení této situace jsou uvedeny grafy 4.4c a 4.4d ukazující průběh dohasínání intenzity dat a modelu DAS. V bodě 1 model ne zcela neodpovídá datům, zatímco v bodě 2 kinetika modelu poměrně těsně kopíruje klesání intenzity dat s populačním časem.

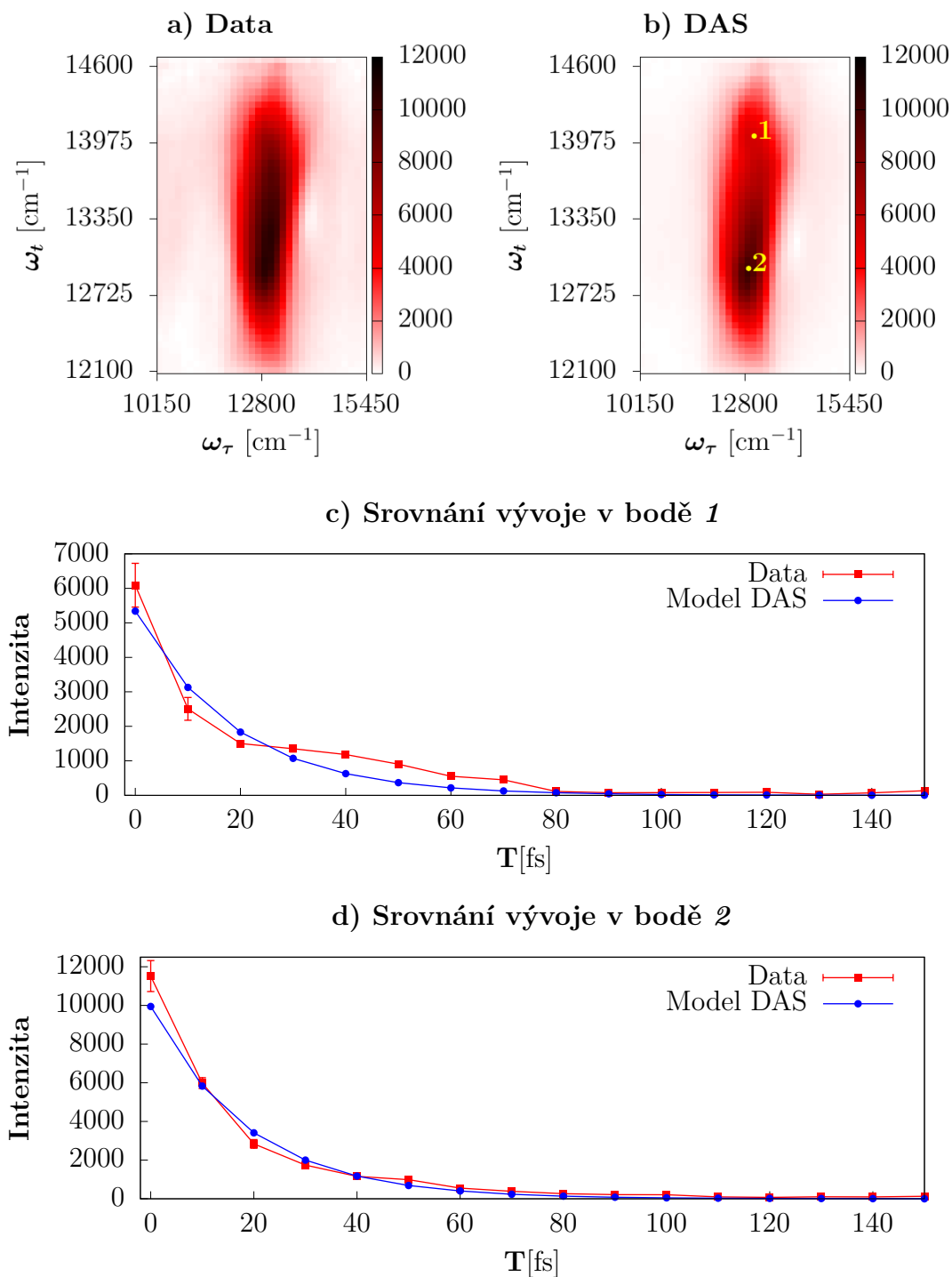
Vývoj reziduí ethanolu je pro vybrané populační časy zachycen na obrázku č.4.5. V nulovém populačním čase je patrný jeden výrazný signál *A*. V dalších 10 fs se tento signál dělí na dvě oddělené stopy *B* a *C*, avšak ve 20 fs už je opět viditelný pouze signál *A*. Ten se následně protahuje a v čase 40 fs se rozpadá na čtyři menší signály - silné *F* a *E* a slabé *D* a *G*. V populačním čase 70 fs se uprostřed intenzitní mapy objevuje nový signál *H*. Následně intenzita všech signálů klesá, až se zhruba v čase 110 fs ztrácí v šumu. V populačním čase 150 fs se objevuje velmi slabý signál *I* odpovídající svým tvarem spojení předchozích signálů. O 10 fs později už signál *I* viditelný není, jak bylo zjištěno při přípravném měření.

Fitování dat ethanolu při intenzitě laseru 100 μW bylo, obdobně jako při intenzitě 150 μW , obtížné a dvě datové sady se nepodařilo nafitovat. Analýzy zbylých šesti ukázala jeden exponenciálně dohasínající signál s dobou života

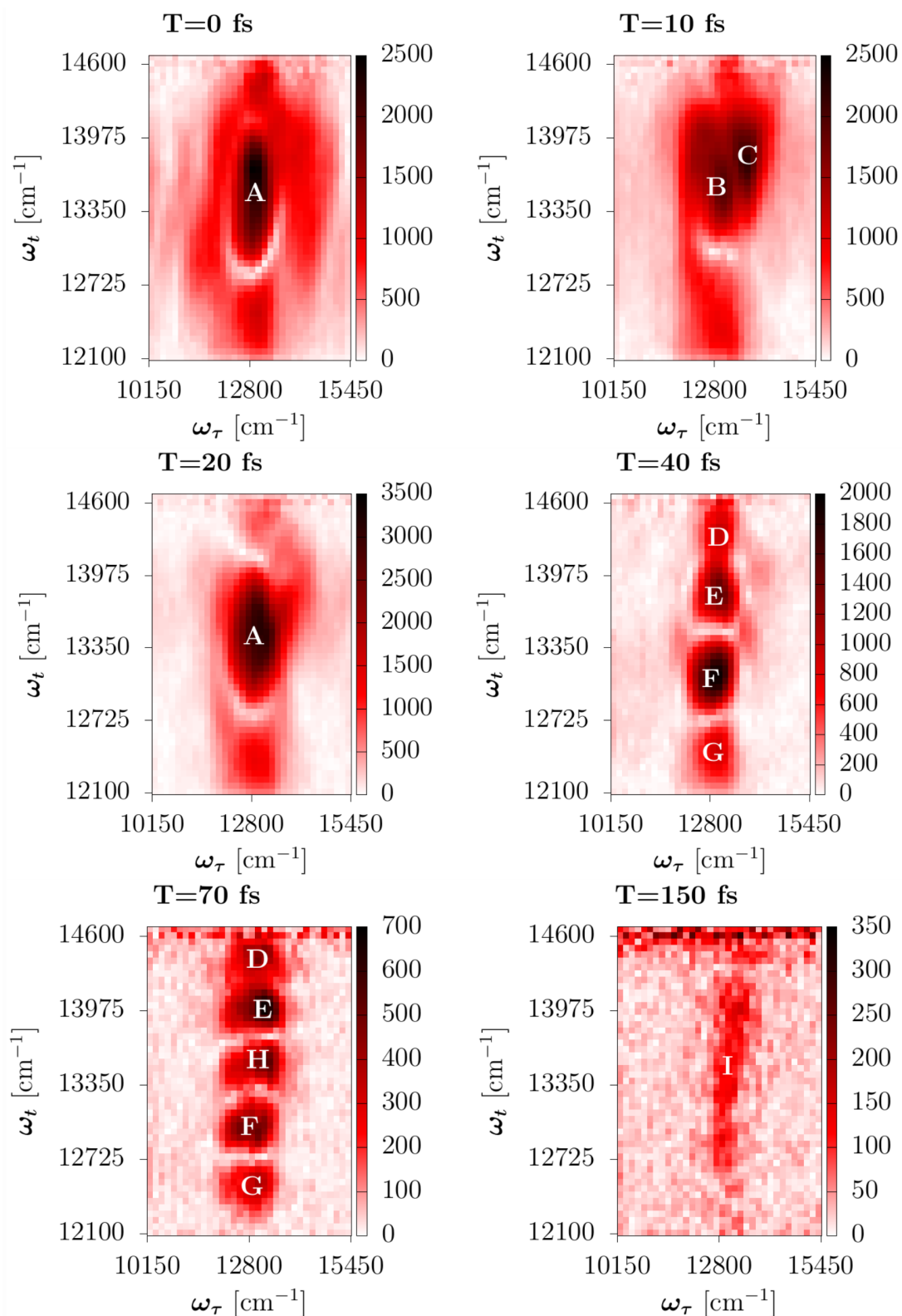
$$\gamma_{eth,100} = 19,4 \pm 1,4 .$$

Podoba dat i spektra DAS je totožná, samozřejmě až na intenzitu, s podobou při intenzitě laseru 150 μW . Poměr intenzity dat ku modelu je $1,10 \pm 0,12$, zatímco v případě měření při intenzitě laseru 150 μW činí $1,27 \pm 0,14$. Hodnoty se v rámci chyby ještě poměrně dobře shodují, což ilustruje, že model DAS odpovídá datům obdobně jako v případě vyšší intenzity.

Vývoje reziduí ethanolu při intenzitě laseru 100 μW je pak zcela analogický vývoji při vyšší intenzitě. Pouze s tím rozdílem, že v populačním čase 150 fs není pozorován žádný signál, přesněji lze se domnívat, že intenzita signálu *I* je téměř shodná s šumem, protože v jednotlivých datových sadách se objevují velmi slabé a z hlediska plochy malé stopy naznačující existenci signálu *I*.



Obrázek 4.4: Ethanol při intenzitě laserového svazku $150 \mu\text{W}$. Na grafu *a*) jsou vyobrazena data změřená v populačním čase 0 fs. Graf *b*) obsahuje DAS s vyznačenými body, pro které je níže (grafy *c*) a *d*) uvedeno srovnání kinetiky modelu a poklesu intenzity dat.



Obrázek 4.5: Rezidua ethanolu při intenzitě $150 \mu\text{W}$ pro vybrané populační časy. Jednotlivé signály jsou značeny písmeny pro lepší přehlednost jejich časového vývoje.

4.3 Isopropylalkohol

Isopropyl alkohol byl podroben měření v rozsahu koherenčních časů -100:100 fs. Populační čas byl měněn v rozmezí 0 až 350 fs s krokem 10 fs, v rozmezí 350 až 1000 fs s krokem 50 fs a pro rozsah 1000 až 1600 fs byl užit krok 100 fs. Měření dle právě popsaného schématu bylo uskutečněno při intenzitě laserového svazku 150 μW . V případě nižší intenzity, tedy 100 μW , bylo měření ukončeno po dosažení populačního času 1500 fs. Isopropylalkohol byl při intenzitě 150 μW měřen pouze jednou, při intenzitě 100 μW naopak třikrát.

Změřená data v populačním čase 0 fs jsou zobrazena v grafu 4.6a. Fitem byl v měření při 150 μW nalezen jeden exponenciálně dohasínající signál s dobou života

$$\gamma_{isop,150} = 21,21 \pm 0,99 \text{ fs} .$$

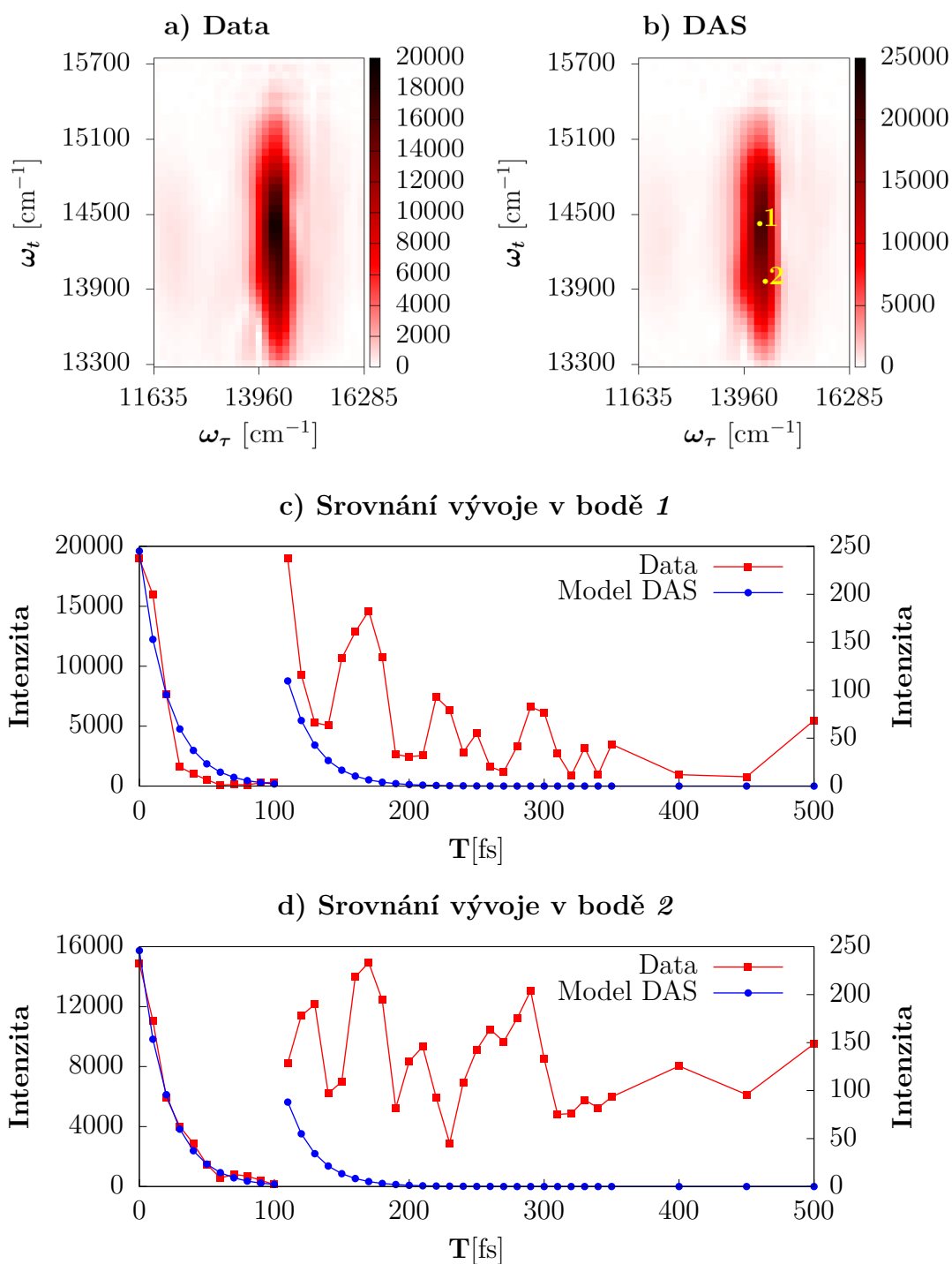
Spektrum DAS příslušející k této době života je uvedeno na obrázku 4.6b. Na grafech *c)* a *d)* v obrázku č.4.6 jsou vykreslena srovnání poklesu intenzity dat a modelu DAS pro dvě různé dvojice ω_t a ω_r . Z grafů je patrné, že v bodě 1, tedy v místě nejvyšší intenzity dat se model pro kratší populační časy zřetelně odchyluje od dat, zatímco v bodě 2 sedí dobře. Srovnání kinetiky jsou vykreslena pouze do populačního času 500 fs, protože pro delší časy se model shodoval s daty velmi dobře.

Po nafitování dat isopropylalkoholu měřených při intenzitě 150 μW zbyly v populačním čase 0 fs dva signály - *A* a *B*, přičemž tyto signály jsou částečně spojeny. Na obrázku č.4.7 jsou zachyceny jak právě zmíněné signály v čase 0 fs, tak i jejich další vývoj. V prvních 10 fs oba signály částečně splývají, ovšem ve 20 fs jsou opět rozdělené. Po uplynutí dalších 10 fs se mezi *A* a *B* objevuje nový signál *C*. V čase 60 fs se *C* dělí na *D* a *E* a v 80 fs se uprostřed intenzitní mapy objevuje slabý signál *F*. Následně intenzity signálů během 40 fs klesají na úroveň šumu. Zajímavé ovšem je, že v čase 160 fs se objevuje stopa odpovídající spojení všech dosavadních signálů. Stopa nabývá během 10 fs maxima své intenzity a poté slábne. V čase 190 fs z ní už zbývá pouze signál označený *G*, jehož intenzita pak pozvolna klesá až na úroveň šumu, kam se dostává zhruba v čase 1100 fs.

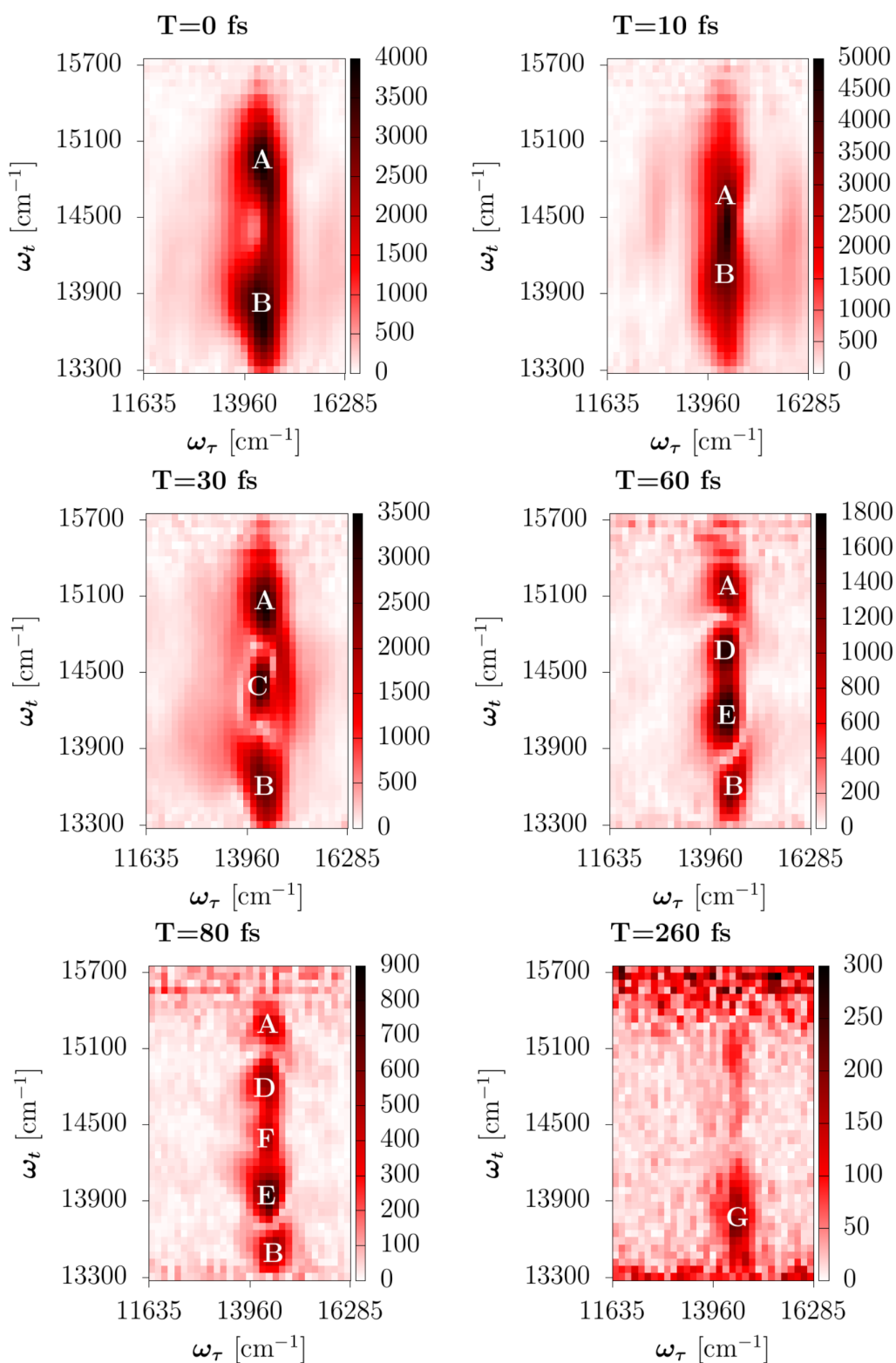
Analýza dat získaných měření isopropylalkoholu při intenzitě laserového svazku 100 μW objevila jednu exponenciálně dohasínající komponentu. Zjištěná doba života činila

$$\gamma_{isop,100} = 21,83 \pm 0,99 \text{ fs}.$$

Podoba dat samotných i DAS je analogická k měření pro 150 μW , což dokládá i poměr intenzity dat ku modelu, který činí $1,02 \pm 0,11$ a v případě intenzity 150 μW byl $0,919 \pm 0,075$, tedy obě hodnoty jsou v rámci chyby shodné. Vývoj a podoba reziduí isopropylalkoholu při 100 μW je shodná s podobou a vývojem při intenzitě 150 μW . Jediný rozdíl je v hodnotě populačního času, kdy intenzita signálu *G* klesá na úroveň šumu. Oproti 1100 fs při vyšší intenzitě je to v případě intenzity 100 μW populační čas 900 fs.



Obrázek 4.6: Vzorek isopropylalkoholu při intenzitě laseru $150 \mu\text{W}$. Graf *a)* zachycuje změřená data, graf *b)* pak spektrum DAS. V tomto spektru jsou vyznačeny dva body, pro které je v části *c)* a *d)* ukázáno srovnání kinetiky dat a modelu, ze kterého je vidět, že v bodě 1 je pro kratší populační časy model nadhodnocen. Srovnání je ukázáno pouze do populačního času 500 fs, protože dále se model a data shodují vcelku dobře. Pro populační časy do 100 fs, včetně, je použita levá intenzitní osa, zatímco pro časy delší než-li 100 fs pravá.



Obrázek 4.7: Vývoj reziduí ve vzorku isopropylalkoholu při intenzitě laseru 150 μW . Rezidua jsou zobrazena pro různé populační časy T a výrazné stopy jsou popsány písmeny pro lepší přehlednost jejich vývoje.

4.4 Methanol

Methanol byl pro obě intenzity měřen v rozmezí koherentních časů -100 až 100 fs. V případě intenzity laserového svazku $150 \mu\text{W}$ bylo provedeno jedno měření pro populační časy od 0 do 200 fs s krokem po 10fs. V případě nižší intenzity, tedy $100 \mu\text{W}$ byl měřící rozsah populačních časů od 0 do 150 fs s krokem 10 fs a měření bylo opakováno šestkrát.

V datech získaných měřeními při intenzitě $150 \mu\text{W}$ byla objevena jedna exponenciálně dohasínající komponenta. Zjištěná doba života $\gamma_{meth,150}$ této komponenty činí

$$\gamma_{meth,150} = 21,73 \pm 0,85 \text{ fs.}$$

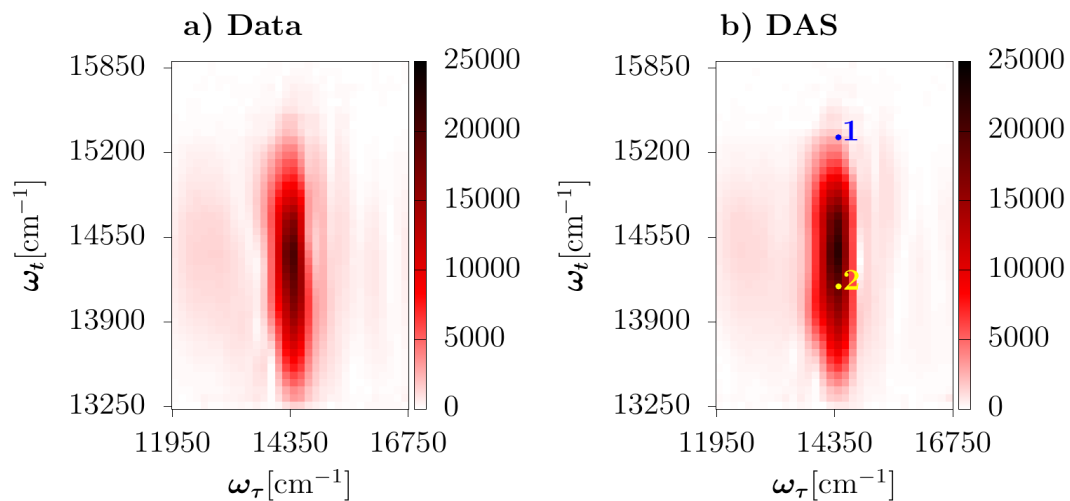
Intenzitní mapa reprezentující data změřená v populačním čase 0 fs je uvedena na grafu *a*) v obrázku č.4.8. Graf *b*) téhož obrázku pak představuje spektrum DAS příslušející fitu $\gamma_{meth,150}$. Na grafech 4.9c a 4.9d je zobrazeno srovnání kinetiky naftovaného modelu DAS a dat. Tyto dva grafy reprezentují pozorovaný trend a sice, že pro nižší hodnoty ω_t odpovídá model datům dobře, kdežto s rostoucí hodnotou ω_t se čím dál tím více odchyľuje, přičemž maximální odchylku od dat vykazuje model právě v okolí bodu 1.

Na obrázku č.4.9 je pro šest různých populačních časů zachycena podoba reziduí. V čase 0 fs jsou patrné dva silné signály *A* a *B*, které v prvních 10 fs populačního času téměř splývají. Následně však dochází k jejich rozestupu a v čase 30 fs se mezi nimi objevuje signál *C*, které se o 30 fs později rozděljuje na dva signály: *D* a *E*. Všechny signály se poté rozestupují ve směru osy ω_t . V 80 fs se objevuje uprostřed intenzitní mapy signál *F*. Následně intenzita všech signálů klesá, až se začínají ztrácet v šumu. Avšak v 160 fs se objevuje signál *G*, tvarem zhruba odpovídající spojení všech předešlých signálů. Po 10 fs dosahuje *G* maximální intenzity a následně rychle slábne, až se zhruba v populačním čase 200 fs dostává na úroveň šumu.

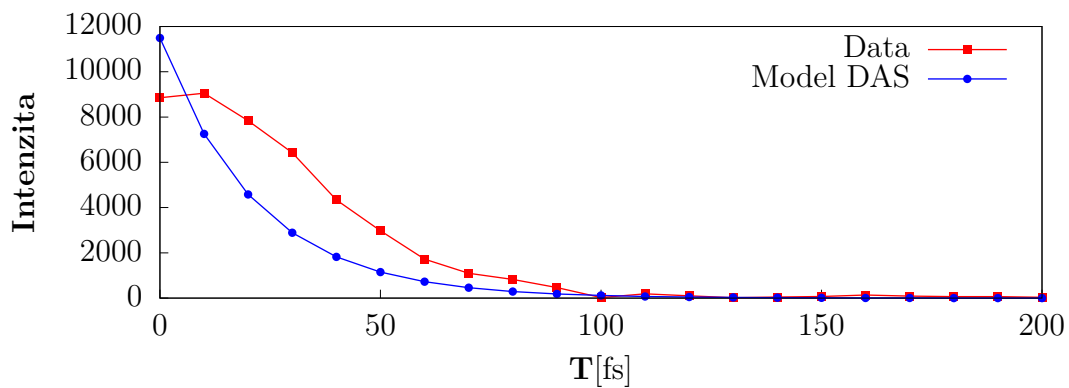
Vzorek methanolu při $100 \mu\text{W}$ vykazuje, stejně jako při vyšší intenzitě, jednu exponenciálně dohasínající komponentu. Její doba života je

$$\gamma_{meth,100} = 21,82 \pm 0,85 \text{ fs.}$$

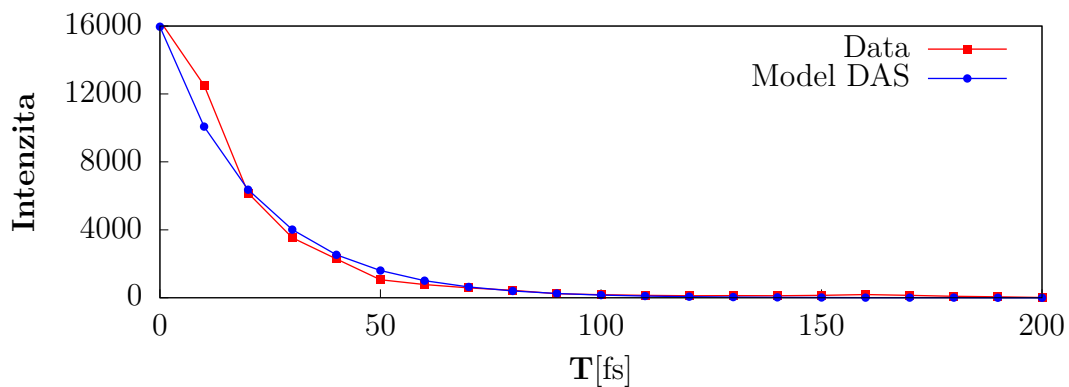
Podoba dat i získaného modelu DAS je obdobná situaci při $150 \mu\text{W}$ - poměr intenzity dat ku modelu je roven $0,805 \pm 0,068$, zatímco při intenzitě $150 \mu\text{W}$ činí $0,91 \pm 0,10$. Vývoj reziduí probíhá také stejně, jako u methanolu při $150 \mu\text{W}$, až do populačního času 150 fs. V tomto čase se stopa signálu ztrácí a již se znovu neobjeví, jak bylo zjištěno při přípravném měření vhodného rozsahu populačních časů pro methanol.



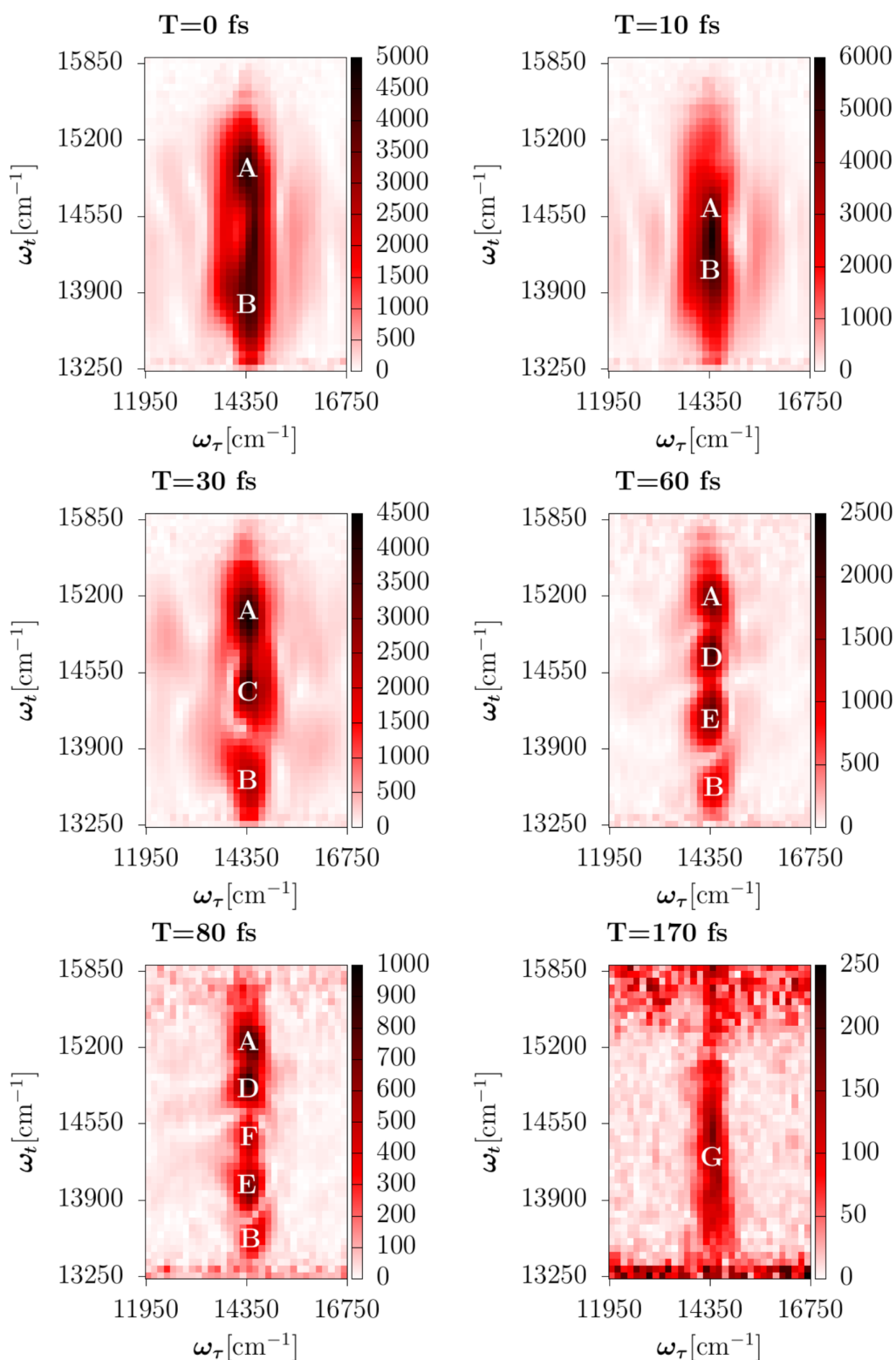
c) Srovnání vývoje v bodě 1



d) Srovnání vývoje v bodě 2



Obrázek 4.8: Methanol při intenzitě laserového svazku $150 \mu\text{W}$. Graf *a)* zachycuje podobu dat v populačním čase 0 fs, graf *b)* pak podobu spektra DAS. Na grafech *c)* a *d)* je ukázáno srovnání poklesu intenzit dat a modelu DAS. Ze srovnání je dobře patrné, že zatímco v bodě 2 vystihuje model data věrně, tak v bodě 1 je silně odchýlen.



Obrázek 4.9: Ilustrace vývoje reziduí vzorku methanolu při ozáření výkonem 150 μW v šesti vybraných populačních časech. Jednotlivé signály v grafech jsou popsány písmeny pro snazší orientaci.

4.5 Benzen

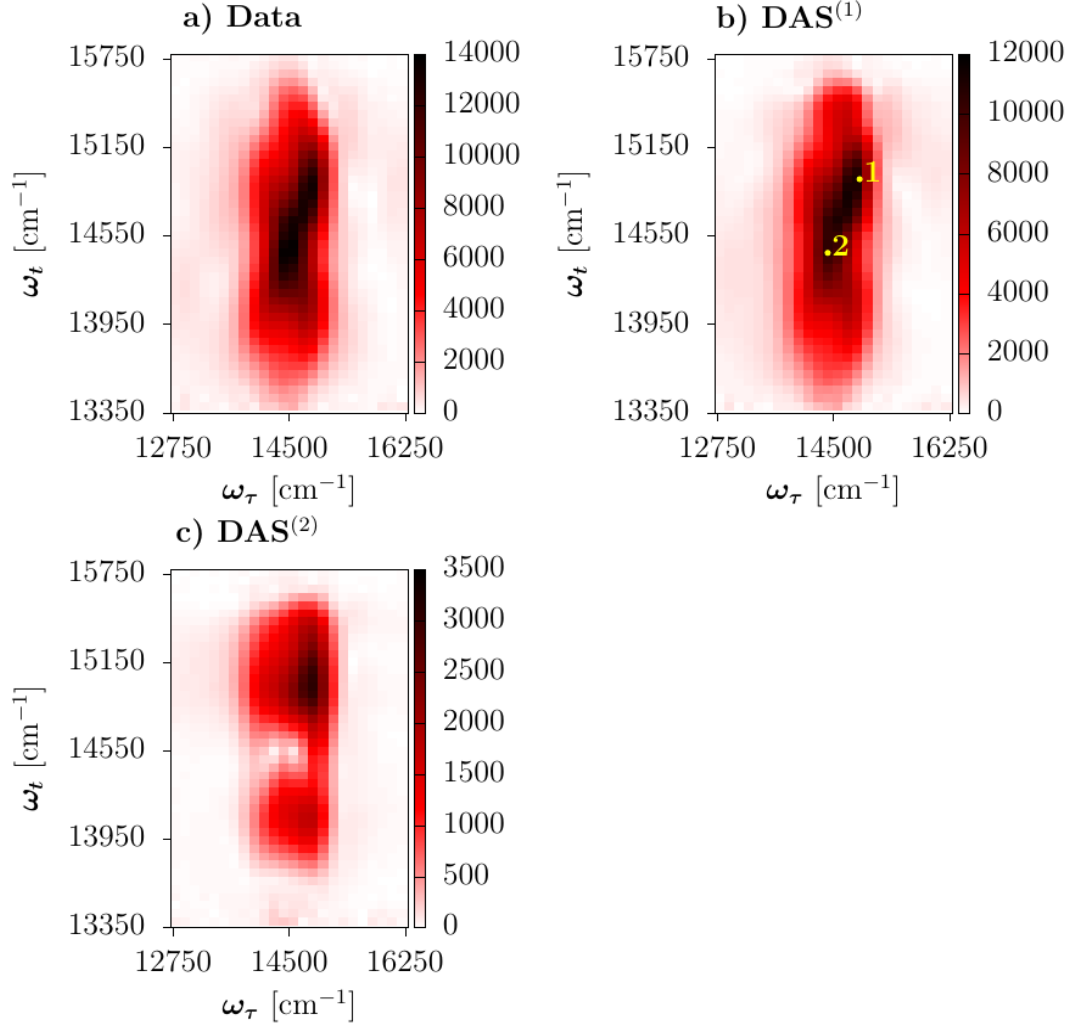
Benzen byl měřen v rozsahu koherenčních časů -100 až 100 fs pro obě intenzity laserového svazku, tedy jak pro 150 μW , tak pro 100 μW . V případě intenzity laseru 150 μW byl vzorek měřen až do populačního času 7000 fs, přičemž v rozsahu 0 až 500 fs s krokem 10 fs, pro oblast 500 až 4000 fs s krokem 100 fs a v rozmezí 4000 až 7000 s krokem 200 fs. Naproti tomu, při intenzitě laseru 100 μW bylo měřeno pouze do 350 fs s krokem 10 fs. Fakt, že signál vzorku při 100 μW vymizel už v populačním čase 350 fs, zatímco při vyšší intenzitě tomu bylo až v čase 7000 fs byl velmi překvapující. V tomto směru bylo chování benzenu překvapující, protože u ostatních rozpouštěděl nebyl zaznamenán tak velký rozdíl mezi rozsahy populačních časů pro různé intenzity laseru. Z důvodu toho zvláštního chování byl také zvolen odlišný postup měření - vzorek při nižší intenzitě byl měřen pouze jednou a opakovaně byl měřen vzorek s vyšší intenzitou laseru. S tím souvisí fakt, že chyba dob života pro nižší intenzitu byla zvolena jako směrodatná odchylka chyb fitu dob života pro vyšší intenzitu. Při intenzitě laseru 150 μW byla, z důvodu značné časové náročnosti měření (proměření jedné datové sady trvalo téměř osm hodin), provedena pouze dvě měření.

Analýza dat vzorku benzenu při intenzitě laserového svazku 150 μW odhalila dvě exponenciálně dohasínající komponent, jejichž doby života byly určeny jako

$$\begin{aligned}\gamma_{\text{benz},150}^{(1)} &= 20,04 \pm 0,21 \text{ fs} \\ \gamma_{\text{benz},150}^{(2)} &= 211,7 \pm 3,6 \text{ fs}.\end{aligned}$$

Intenzitní mapa změřená v populačním čase 0 fs je uvedena na obrázku 4.10a. Spektra DAS náležející k výše uvedeným dobám života jsou zobrazena na obrázku č.4.10 na grafech *a)* a *b)*. Na obrázku č.4.11 jsou vyobrazena srovnání poklesu intenzity dat a kinetiky modelu do populačního času 300 fs pro dva různé body z intenzitní mapy. Ze srovnání je vidět, že v obou bodech model poměrně dobře vystihuje změřená data, s výjimkou oblasti druhého bodu v populačním čase 0 fs.

Bylo zjištěno, že data benzenu při intenzitě 150 μW vykazují po odečtení modelu DAS stále jisté signály. Tato rezidua a jejich vývoj jsou, pro vybrané populační časy, zachycena na obrázku č.4.12. V čase 0 fs jsou dobře patrné dva signály - slabší *A* a silnější *B*. Následně se *B* posunuje výše ve smyslu ω_t a v populačním čase 50 fs se pod *B* objevuje nový signál *C*. Ve 100 fs se v oblasti pod *C* objevuje nová stopa *D*, zatímco signál *A* svou intenzitou klesá na hladinu šumu. Následně dochází k poměrně rychlému a nepřehlednému vývoji signálů, ze kterého v čase 250 fs vystupuje stopa tvaru *X*. Po dalších 20 fs se tato stopa mění svůj tvar přibližně na podobu písmene *I*. Tyto stopy se pak navzájem, s intervalem 20 fs, přelávají jedna v druhou až zhruba do času 600 fs, kdy se tvar signálů mění a jsou patrné dvě odlišné stopy. Intenzita těchto dvou signálů pak postupně klesá, až se okolo populačního času 5000 fs dostává na úroveň šumu.



Obrázek 4.10: Graf *a)* zobrazuje data získaná měřením benzenu při intenzitě laseru $150 \mu\text{W}$ v populačním čase 0 fs. Grafy *b)* a *c)* zachycují podobu spekter DAS získaných globální analýzou dat.

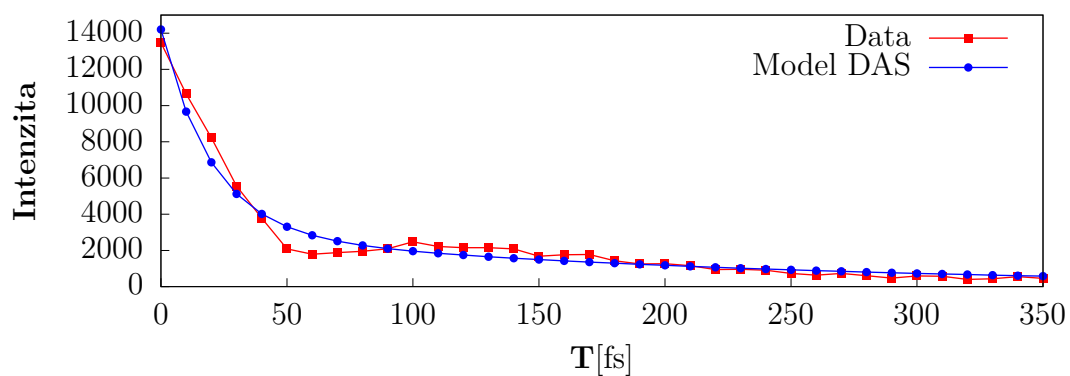
V datech benzenu při intenzitě laseru $100 \mu\text{W}$ byly objeveny také dvě exponenciálně dohasínající komponenty s dobami života:

$$\begin{aligned}\gamma_{\text{benz},100}^{(1)} &= 17,21 \pm 0,21 \text{ fs} \\ \gamma_{\text{benz},100}^{(2)} &= 167,3 \pm 3,6 \text{ fs}.\end{aligned}$$

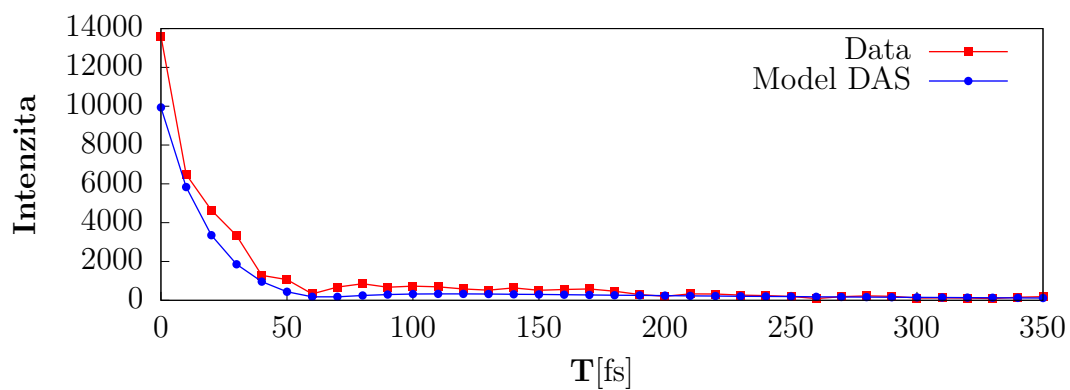
Změřená data i získaná spektra DAS jsou velice podobná těm pro intenzitu laseru $150 \mu\text{W}$. A stejně jako v případě vyšší intenzity, i zde platí, že model poměrně dobře aproximuje data, jak dokládá poměr intenzity dat ku modelu, jež činí $1,018 \pm 0,068$ a v případě vyšší intenzity byl $1,06 \pm 0,16$.

Vzhledem k velmi podobným datům a modelu DAS získaných pro měření při obou intenzitách, je i vývoj reziduí při intenzitě $100 \mu\text{W}$ analogický vývoji při $150 \mu\text{W}$ a to až do populačního času 250 fs. V tomto čase intenzita signálů klesá téměř na úroveň šumu a o 20 fs později již není patrný žádný signál, který by vystopoval nad šum.

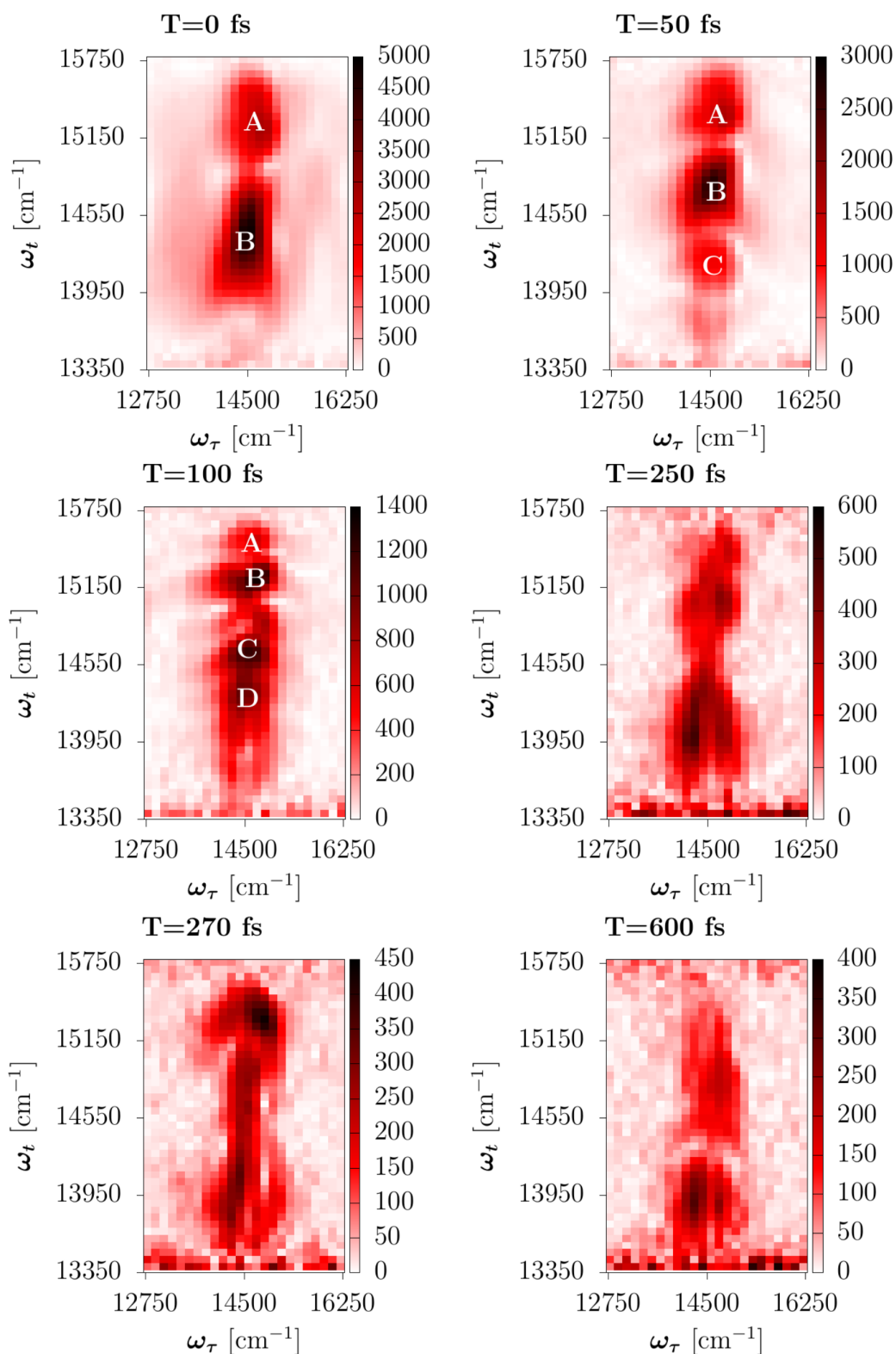
a) Srovnání vývoje v bodě 1



b) Srovnání vývoje v bodě 2



Obrázek 4.11: Srovnání kinetiky modelu DAS a změřeného poklesu intenzity dat benzenu při intenzitě laseru $150 \mu\text{W}$. Grafy zachycují vývoj pouze do populačního času 350 fs, protože pro delší časy se model dobře shoduje s daty.



Obrázek 4.12: Podoba reziduí benzenu, měřeného při intenzitě laseru $150 \mu\text{W}$, pro vybrané populační časy T . Některé signály jsou pro lepší přehlednost jejich časového vývoje označeny písmeny.

4.6 Cyklohexan

Cyklohexan byl proměřen v rozsahu koherenčních časů -100:100 fs a populačních časů 0 až 350 fs s krokem 10 fs, 350 až 1000 fs s krokem 50 fs a 1000 až 4000 fs s krokem 100 fs pro intenzitu laseru 150 μW . V případě intenzity 100 μW bylo maximum populačního času pouze 2000 fs. Cyklohexan, podobně jako benzen, tvoří mezi ostatními rozpouštědly výjimku, protože v jeho případě byla data měřena pouze jednou pro intenzitu 100 μW a třikrát pro intenzitu 150 μW . Chyba určení doby života při nižší intenzitě laseru byla proto stanovena jako chyba fitu doby života při vyšší intenzitě.

Ve vzorku cyklohexanu ozářeného intenzitou 150 μW byla objeven jeden exponenciálně dohasínající signál s dobou života

$$\gamma_{\text{cykhex},150} = 21,3 \pm 1,3 \text{ fs.}$$

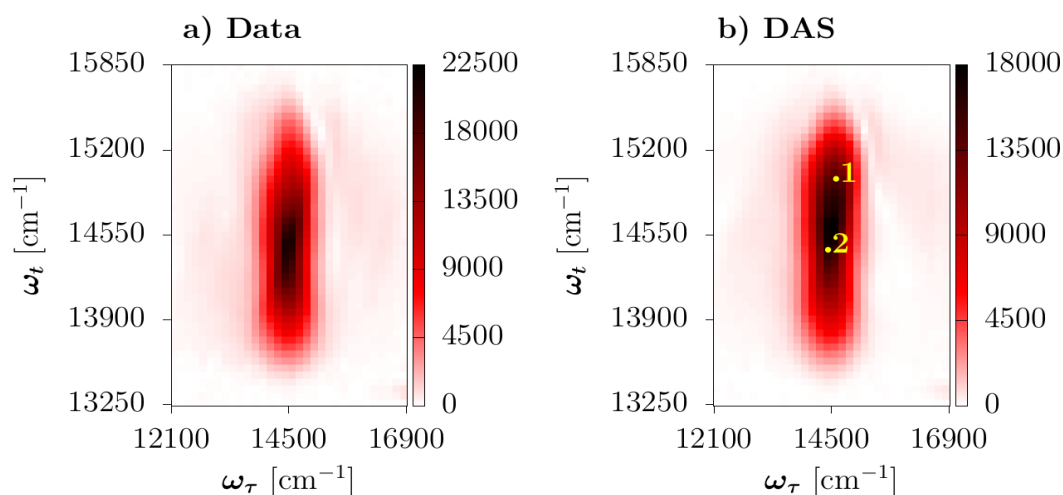
Naměřená data v populačním čase 0 fs jsou zanesena na obrázku 4.13a a spektrum DAS na 4.13b. DAS poměrně dobře vystihuje data ve střední části intenzitní mapy, ovšem v horní polovině se od dat značně odchyluje - viz srovnání kinetiky modelu a dat na grafech 4.13c a 4.13d.

Vývoj reziduí cyklohexanu při intenzitě laserového svazku 150 μW je zachycen na obrázku č.4.14, kde je uvedena podoba reziduí v šesti vybraných populačních časech. V čase 0 fs jsou viditelné dva signály - slabší signál *A* a silnější *B*. Během prvních 50 fs populačního času se oba signály posunují nahoru ve smyslu ω_t a v čase 50 fs se ve středu intenzitní mapy objevuje nový signál *C*. Následně dochází ke splynutí signálu *A* a *B* v *AB* a pod signálem *C* se objevují stopy *D* a následně v čase 100 fs i *E*. S postupem populačního času stopy ztrácejí intenzitu a dochází ke splynutí *D* a *E* v *DE*. Zatímco ostatní signály ztrácejí na intenzitě, intenzita signálu *DE* začíná ve 150 fs naopak vzrůstat a to až do času 170 fs, kdy dosahuje svého maxima. Následně začíná intenzita všech stop už pouze klesat. V čase 200 fs mizí v šumu signál *C*, ve 310 fs *AB* a jako poslední signál *DE*, jehož intenzita ovšem klesá velmi pomalu, takže mizí až v populačním čase kolem 3800 fs.

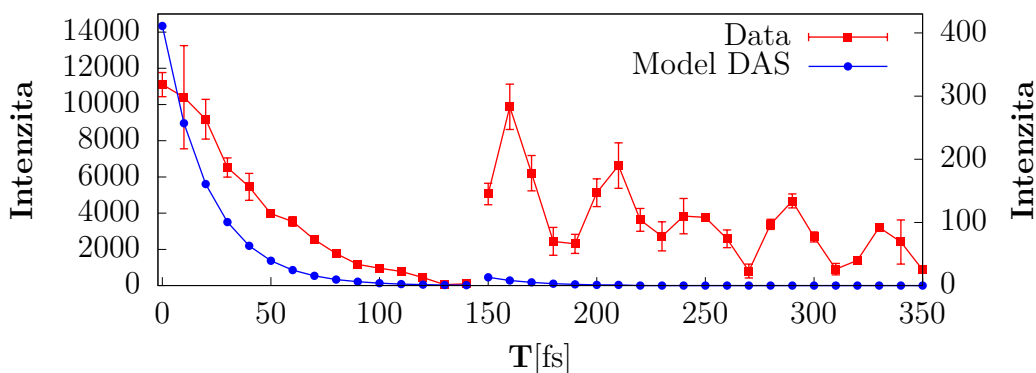
Zpracování dat z měření vzorku cyklohexanu při intenzitě laserového svazku 100 μW ukázalo na jeden exponenciálně dohasínající signál s dobou života

$$\gamma_{\text{cyklhex},100} = 21,1 \pm 1,3 \text{ fs.}$$

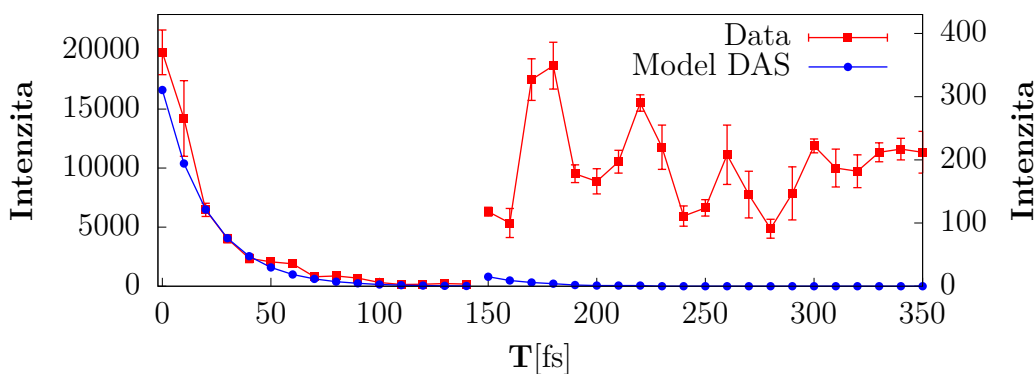
Podoba dat, spektra DAS i reziduí je shodná s podobou pro 150 μW . Poměr intenzity dat ku modelu je $1,04 \pm 0,18$ a v případě intenzity laseru 150 μW činil $1,14 \pm 0,25$. Vývoj reziduí je taktéž analogický, pouze s rozdílem, že stopa *C* se ztrácí v šumu již v populačním čase 180 fs, stopa *AB* v čase 230 fs a stopa *DC* zhruba ve 1400 fs populačního času.



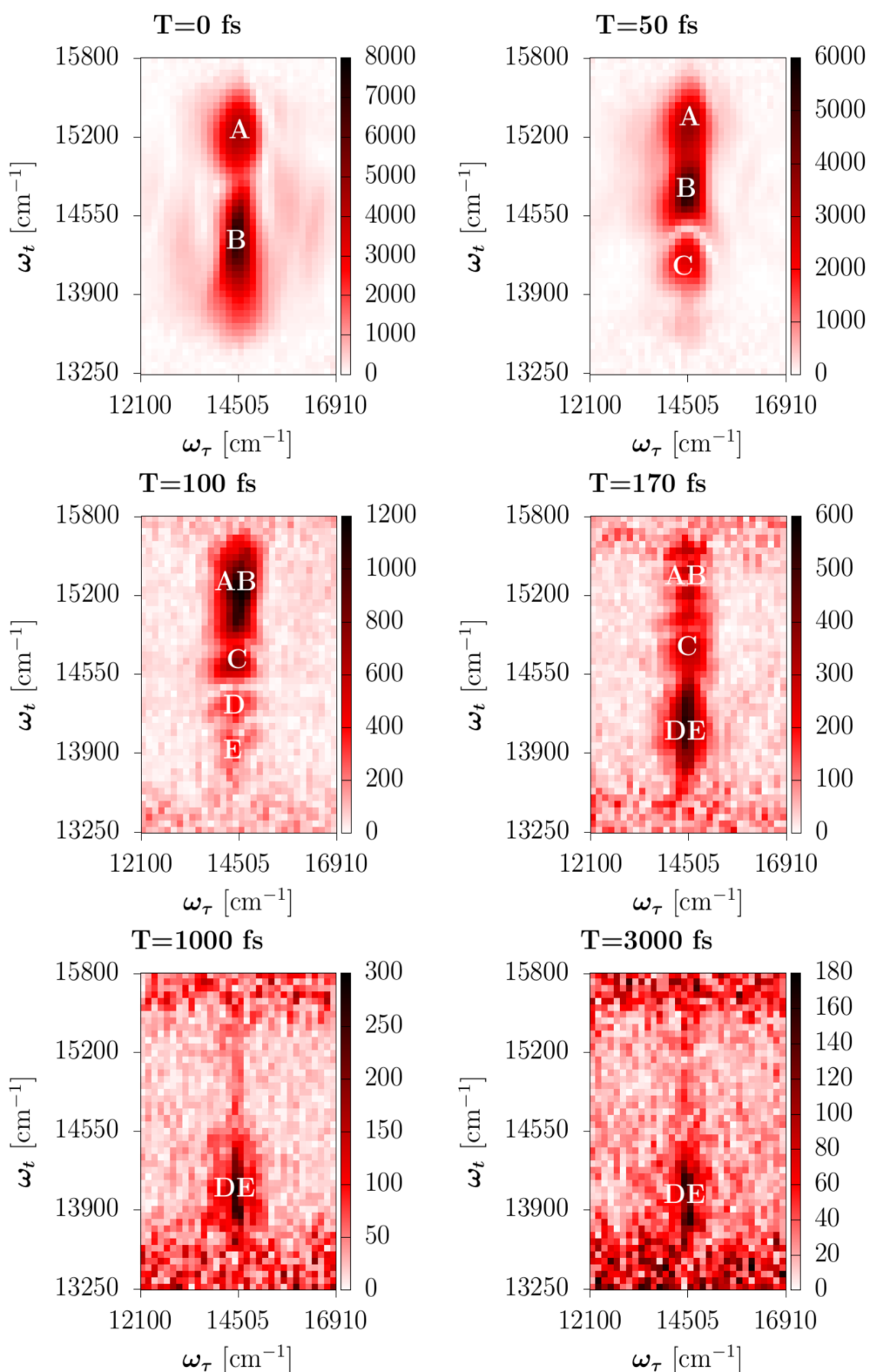
c) Srovnání vývoje v bodě 1



d) Srovnání vývoje v bodě 2



Obrázek 4.13: V části *a)* je zobrazena intenzitní mapa dat cyklohexanu při intenzitě laseru $150 \mu\text{W}$ v populačním čase 0 fs. V části *b)* je získané spektrum DAS. V DAS jsou vyznačeny dva body, pro které je na grafech *c)* a *d)* ukázán vývoj intenzit dat a modelu pro populační časy do 350 fs, přičemž od populačního času 150 fs jsou data vynášena na pravé svislé ose. Ze srovnání je patrné, že v horní polovině intenzitní mapy dat se model DAS značně odchyluje od dat, zatímco ve střední části je aproximuje velmi dobře.



Obrázek 4.14: Rezidua vzorku cyklohexanu při intenzitě laseru $150 \mu\text{W}$ v šesti různých populačních časech T . Pro lepší orientaci jsou výrazné signály označeny písmeny.

4.7 Hexan

Hexan byl zkoumán v rozsahu koherenčních časů -100 fs až 100 fs a pro populační čas od 0 fs až do 340 fs s krokem 10 fs a to pro obě intenzity laserového svazku. V případě intenzity 150 μW bylo provedeno jedno měření, v případě intenzity 100 μW pak tři po sobě jdoucí měření.

V datech náležitých intenzitě 150 μW (viz obrázek 4.15a) byl nalezen jediný exponenciálně klesající signál s dobou života

$$\gamma_{hex,150} = 19,6 \pm 1,0 \text{ fs} .$$

Získané spektrum DAS je uvedeno na obrázku č.4.15b. Ze srovnání kinetiky modelu DAS a dat (viz 4.15c a 4.15d) je patrné, že model ani v jednom z obou bodů dobře neodpovídá datům pro populační časy kratší než 50 fs. Pro časy nad 50 fs je model již blízko datům, ale lze si všimnout, že v bodě 1 je na datech v časovém rozmezí 60 až 200 fs patrná drobná oscilace, kterou se nepodařilo zahrnout do modelu.

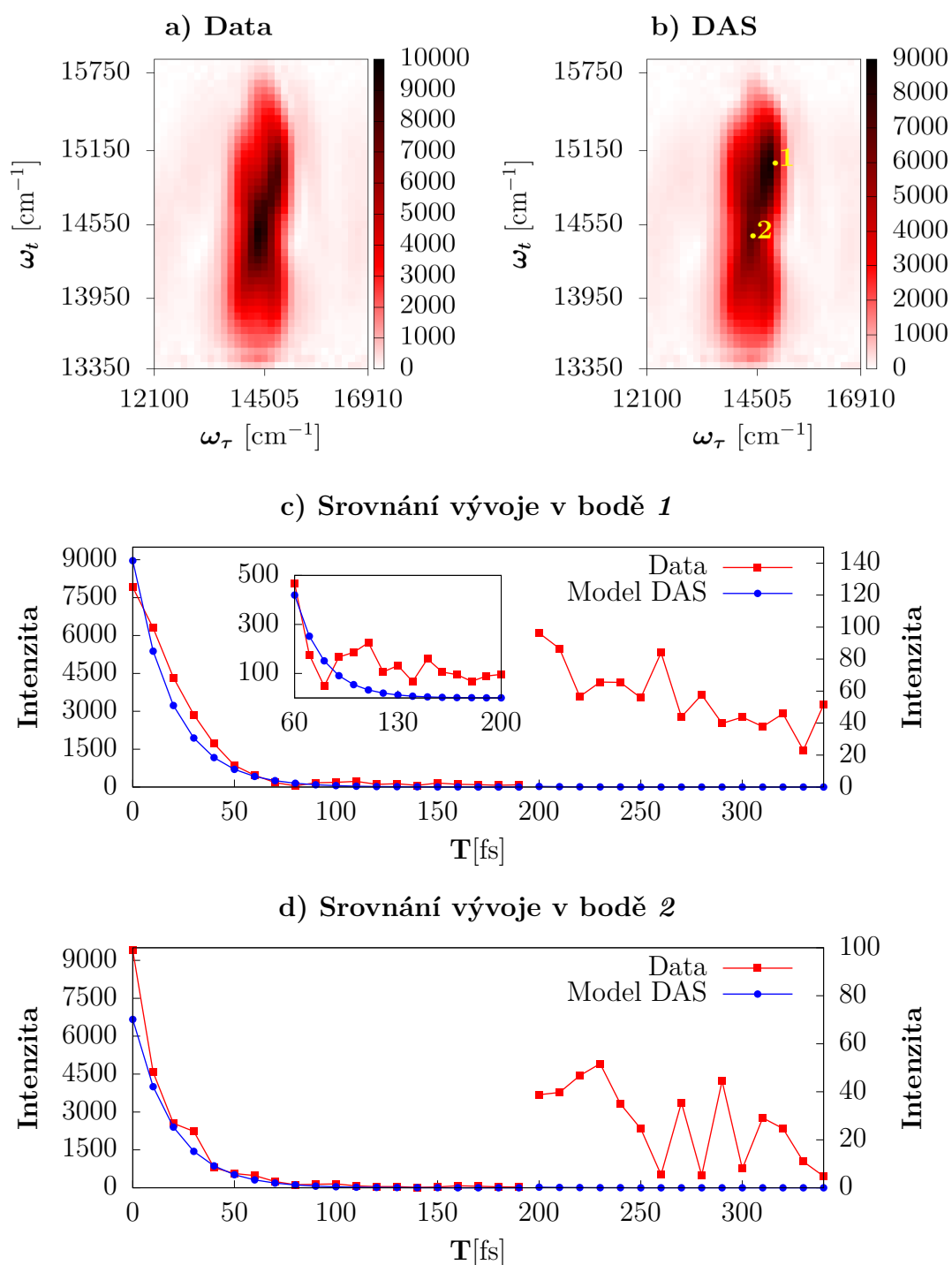
Rezidua hexanu při intenzitě 150 μW jsou pro vybrané populační časy zobrazena na obrázku č.4.16. V čase 0 fs jsou patrné dva signály - slabší *A* a silnější *B*. Po 20 fs nabývá *B* svého maxima. V populačním čase 50 fs se pod *B* objevuje nový signál *C* a po dalších 50 fs pod *C* ještě slabý signál *D*, zatímco signály *A* a *B* splývají v *AB*. Okolo populačního času 150 fs dochází k splynutí *C* a *AB* a zároveň k objevení dalších slabých stop v oblastech pod *D*. V populačním čase 200 fs klesají intenzity všech signálů na úroveň šumu.

V případě intenzity laseru 100 μW byla zjištěna přítomnost jednoho exponenciálně dohasínajícího signálu, jehož doba života je

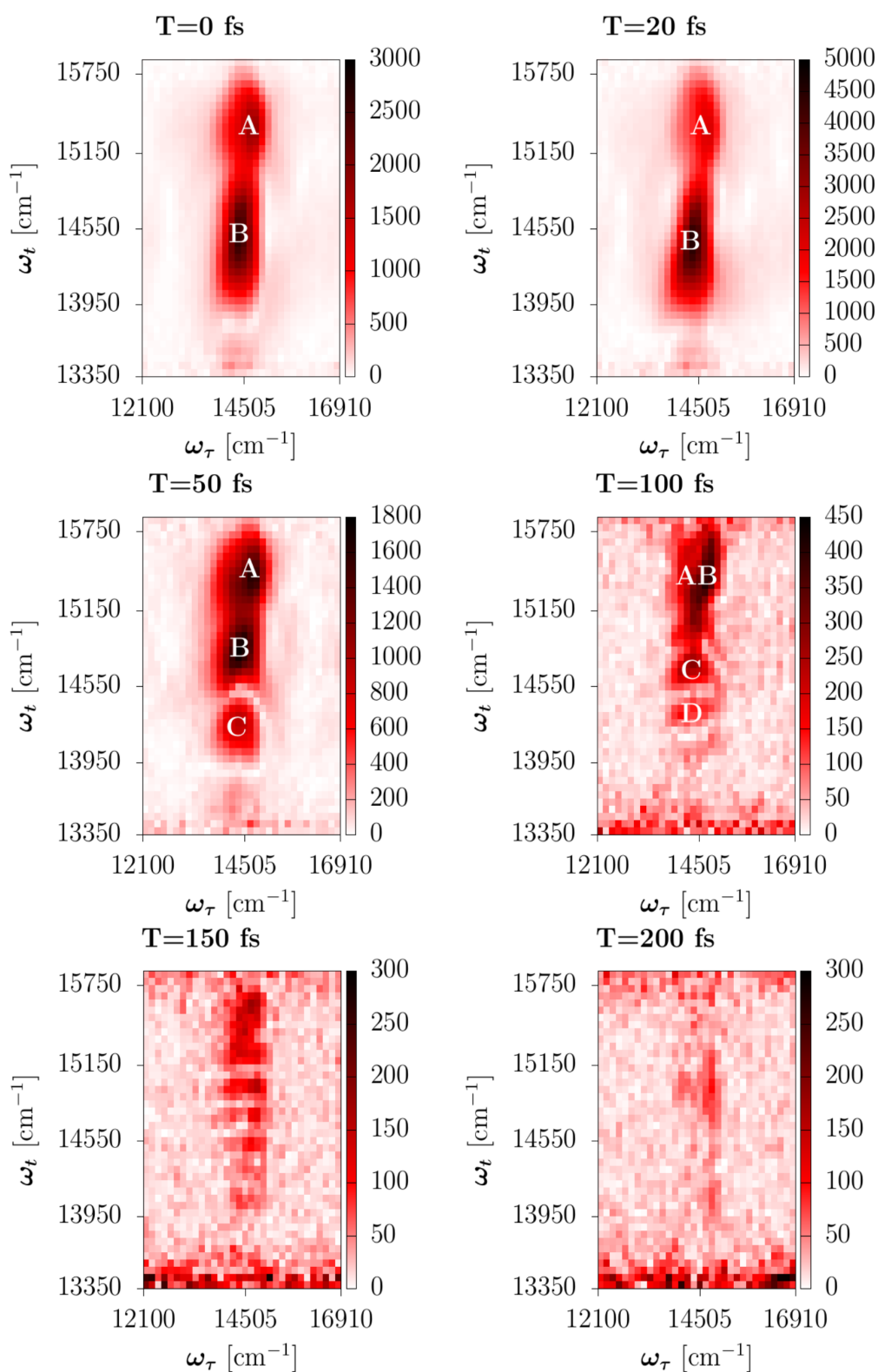
$$\gamma_{hex,100} = 19,8 \pm 1,0 \text{ fs}.$$

Podoba dat se od měření při 150 μW poměrně odchyľuje a proto jsou jak data, tak DAS pro intenzitu 100 μW zobrazena na obrázku č.4.17. Ze srovnání obou grafů je patrné, že DAS se od dat viditelně odchyľuje. O tom svědčí i poměr intenzity dat ku DAS, který činí $0,94 \pm 0,18$, zatímco v případě intenzity 150 μW je $1,06 \pm 0,18$.

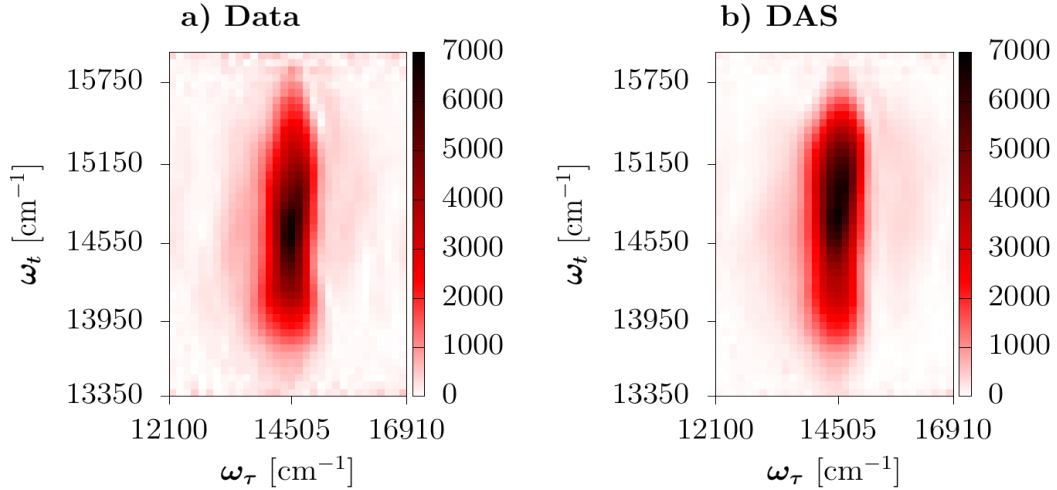
I přes to, že se data a DAS ne zcela shodují se situací při 150 μW , tak vývoj reziduí vykazuje analogické chování s vývojem při 150 μW . Pouze s rozdílem, že vzhledem k celkově nižší intenzitě signálu, je stopa *D* jen špatně patrná a k poklesu intenzity dat na úroveň šumu dochází už v populačním čase 150 fs.



Obrázek 4.15: Vzorek hexanu při intenzitě laseru $150 \mu\text{W}$. Na grafu *a*) jsou zobrazena data změřená v populačním čase 0 fs, na grafu *b*) pak DAS. V grafu *b*) jsou vyznačeny dva body pro které je v grafech *c*) a *d*) ukázka srovnání kinetiky dat a modelu DAS. Pro populační časy vyšší než 200 fs, včetně, jsou data vynesena na pravé svislé ose. Výřez v grafu *c*) ukazuje blíže oscilace dat pro bod 1 v časovém rozmezí 60 až 200 fs.



Obrázek 4.16: Vývoj reziduí vzorku hexanu při intenzitě laseru 150 μ W. Pro populační časy 0, 20, 50 a 100 fs jsou signály pro lepší orientaci označeny písmeny. V časech 150 fs a 200 fs bylo označení vynecháno z důvodu přehlednosti grafů.



Obrázek 4.17: Hexan při intenzitě laserového svazku $100 \mu\text{W}$. Na grafu *a*) jsou zachycena změřená data. Na grafu *b*) získané spektrum DAS. Je dobře patrné, že DAS se částečně odchyľuje od dat.

4.8 Toluén

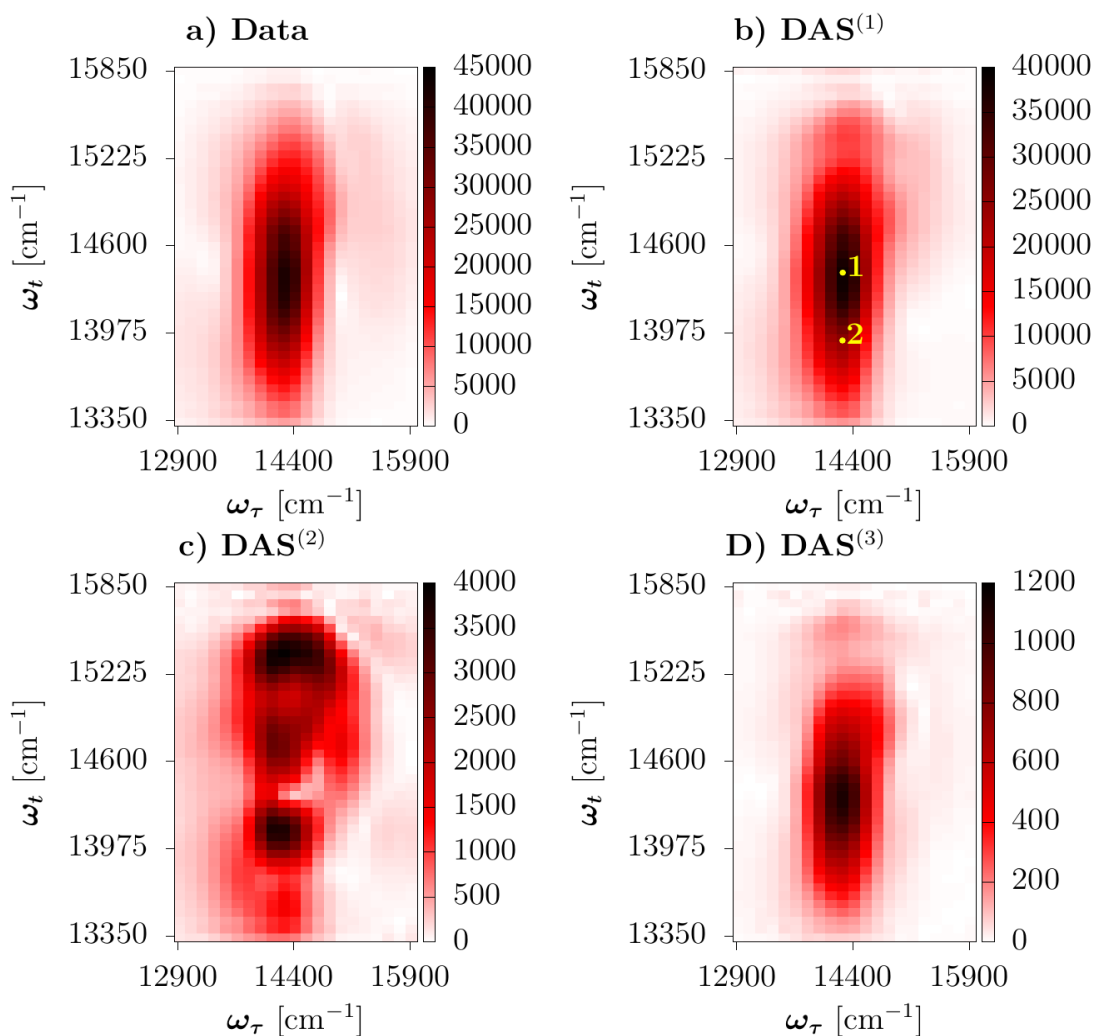
Toluén byl, podobně jako ostatní rozpouštědla, měřen v rozsahu koherenčních časů -100 až 100 fs. V oboru populačních časů pobíhalo měření až do $14\,000$ fs, tedy toluén vykazoval ze všech měřených rozpouštědel nejdéle přetrvávající signál. Při intenzitě laseru $150 \mu\text{W}$ byl v rozsahu populačních časů 0 až 1000 fs byl zvolen krok $15,15$ fs, v rozsahu 1000 až 4000 fs krok 100 fs a pro populační časy od 4000 do 14000 fs krok 200 fs. Měření při $100 \mu\text{W}$ probíhalo analogicky, pouze s rozdílem, že bylo ukončeno už v čase 10600 fs. Pro obě intenzity laseru bylo měření opakováno dvakrát a chyba dob života byla pro jednotlivé intenzity určena jako směrodatná odchylka z výsledků fitů datových sad pro vybranou intenzitu. K uvedenému specifickému počtu opakování bylo přikročeno z důvodu značné časové náročnosti měření - při intenzitě laseru $150 \mu\text{W}$ trvalo změřené jedné datové sady téměř 12 hodin, kvůli čemuž nebylo možné opakovat měření vícekrát.

V datech toluenu při intenzitě laseru $150 \mu\text{W}$ byly objeveny tři exponenciálně dohasínající signály. Doba jejich života činí

$$\begin{aligned}\gamma_{tol,150}^{(1)} &= 16,20 \pm 0,82 \text{ fs} \\ \gamma_{tol,150}^{(2)} &= 147,80 \pm 0,67 \text{ fs} \\ \gamma_{tol,150}^{(3)} &= 3256,5 \pm 6,0 \text{ fs}.\end{aligned}$$

Změřená data v populačním čase 0 fs jsou zobrazena na obrázku 4.18a. Na ostatních třech grafech obrázku č.4.18 jsou zobrazena získaná spektra DAS, přičemž číselná označení spekter určují ke které době života dané spektrum přísluší. Na obrázku č.4.19 je uvedeno srovnání kinetiky dat a modelu DAS pro populační časy do 500 fs. Ze srovnání je patrné, že v bodě *1* (oblast maximální intenzity) se model, pro populační časy kratší než-li 220 fs, odchyľuje od dat. Naproti tomu v bodě *2* model aproximuje data poměrně věrně. Tyto dva vybrané body repre-

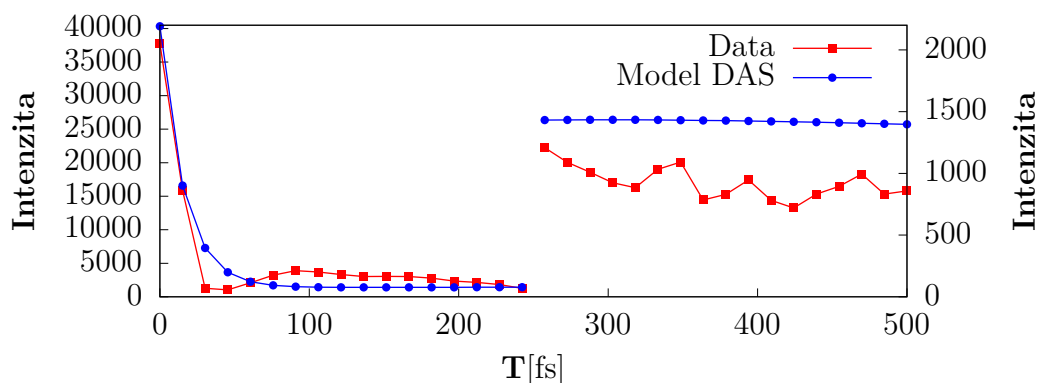
zentují obecný trend u toluenu při $150 \mu\text{W}$ a sice, že čím dále je bod od maxima intenzity, tím lépe v něm model DAS odpovídá naměřeným datům.



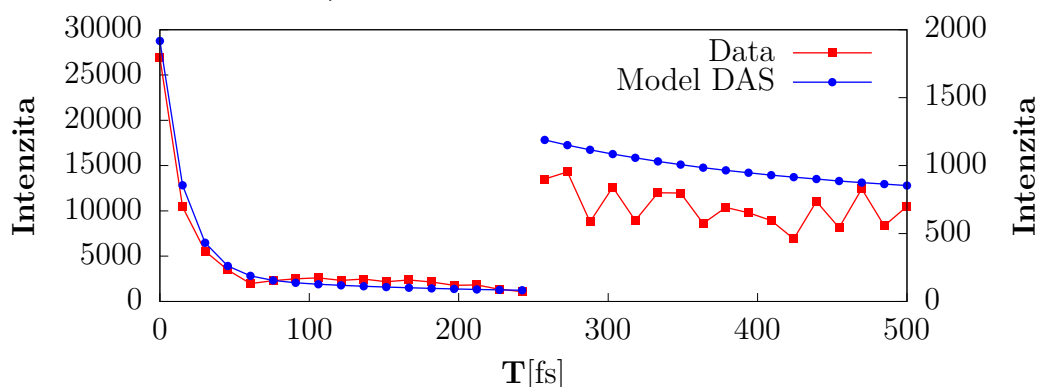
Obrázek 4.18: Vzorek toluenu měřeného při intenzitě laserového svazku $150 \mu\text{W}$. Intenzitní mapa *a*) zachycuje podobu dat v populačním čase 0 fs. Další tři intenzitní mapy zobrazují získaná spektra DAS. Ve spektru $\text{DAS}^{(1)}$ jsou vyznačeny dva body, pro které je v obrázku č.4.19 ukázáno srovnání kinetiky modelu DAS s daty.

Vývoj reziduí toluenu při intenzitě laseru $150 \mu\text{W}$ je velmi dynamický. Obsahuje celou řadu poměrně rychle se střídajících signálů. Z důvodu jeho složitosti bude níže popsáno pouze několik zajímavých signálů. Tyto vybrané signály jsou zobrazeny na obrázku č.4.20. V populačním čase 15 fs jsou patrné dva silné signály, jejichž intenzita dvojnásobně převyšuje intenzitu reziduí v čase 0 fs. Zajímavá je situace v čase 45 fs, kdy se ve středu intenzitní mapy objevují tři signály poměrně blízko u sebe. Tyto signály následně splývají v jeden a mizí. V čase 76 fs se pod středem intenzitní mapy objevuje signál *A*, který s postupem populačního času nabývá na intenzitě a to až do času 106 fs. Následně jeho intenzita klesá, až signál mizí. Naposledy je viditelný v populačním čase 227 fs. Zajímavé na tomto signálu

a) Srovnání vývoje v bodě 1

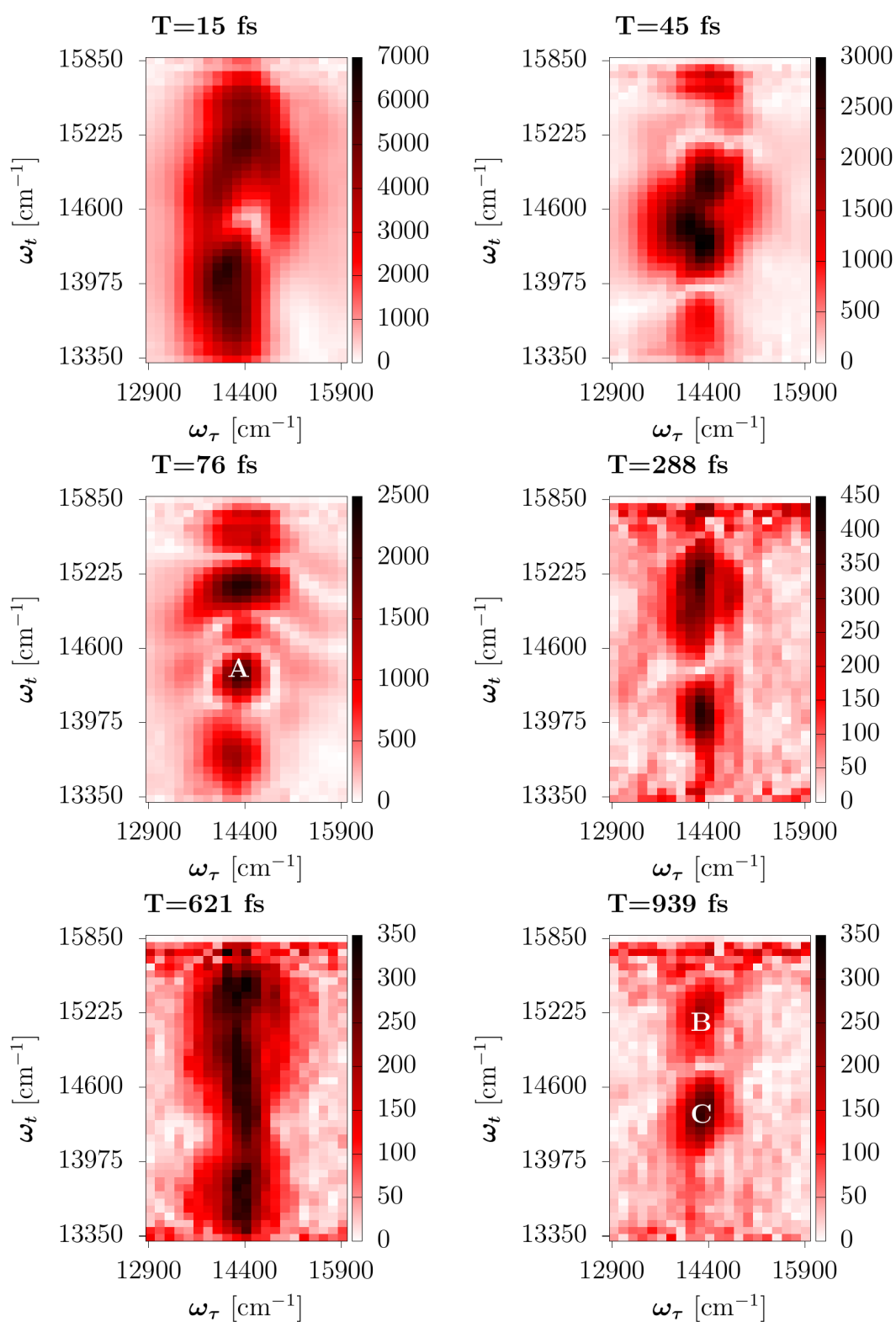


b) Srovnání vývoje v bodě 2



Obrázek 4.19: Srovnání kinetiky modelu DAS a dat, jedná se o vzorek toluenu měřeného při intenzitě laseru $150 \mu\text{W}$. Poloha bodů, pro které je srovnání vynešeno je vyznačena na grafu 4.18b. Srovnání jsou uvedena pouze do populačního času 500 fs, protože pro vyšší časy je odchylka modelu od dat velmi malá. Data od 250 fs dále jsou vynesena na pravé svislé ose.

A je především to, že po celou dobu, kdy je znatelný, nemění svou polohu. V čase 288 fs se objevují dva, nad sebou položené signály, které se následně střídavě objevují a mizí po dalších 150 fs. V čase 621 fs je na krátkou dobu viditelný jediný velký signál, který však svou plochou zabírá značnou část intenzitní mapy. V populačním čase 939 fs se objevují dva signály - slabší signál *B* a silnější *C*. Signál *B* brzy mizí. Zajímavý je signál *C*, jež ztrácí intenzitu pouze velmi pomalu a přetrvává na stejném místě až do populačního času 4600 fs. Poslední signály vystupující nad šum, jsou pozorovatelné v čase 7400 fs.



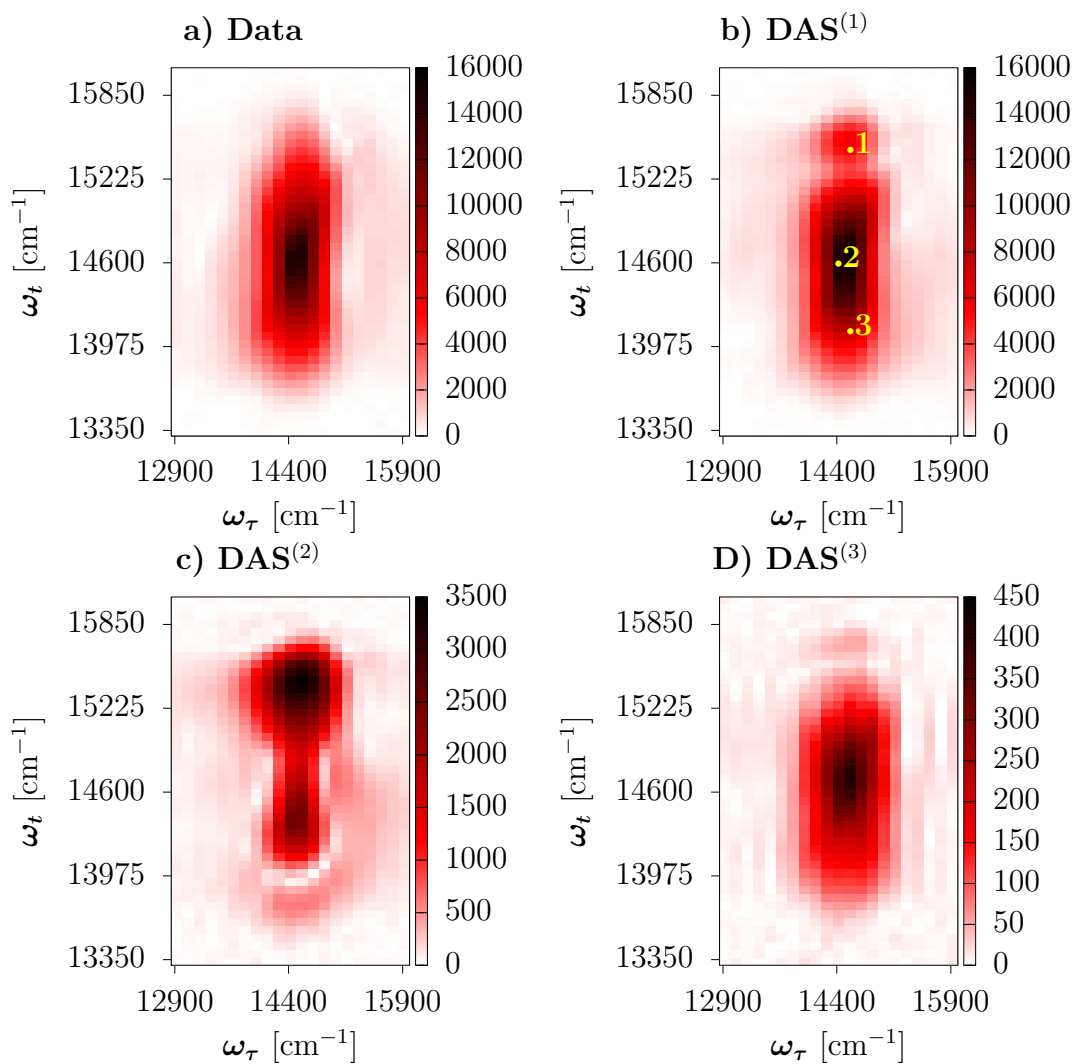
Obrázek 4.20: Podoba reziduí toluenu při intenzitě laseru 150 μ W pro vybrané populační časy. Některé signály, jež jsou blíže popsány v textu výše, jsou označeny písmeny.

Analýza dat toluenu při intenzitě laseru $100 \mu\text{W}$ ukázala na tři exponenciálně dohasínající signály s dobami života

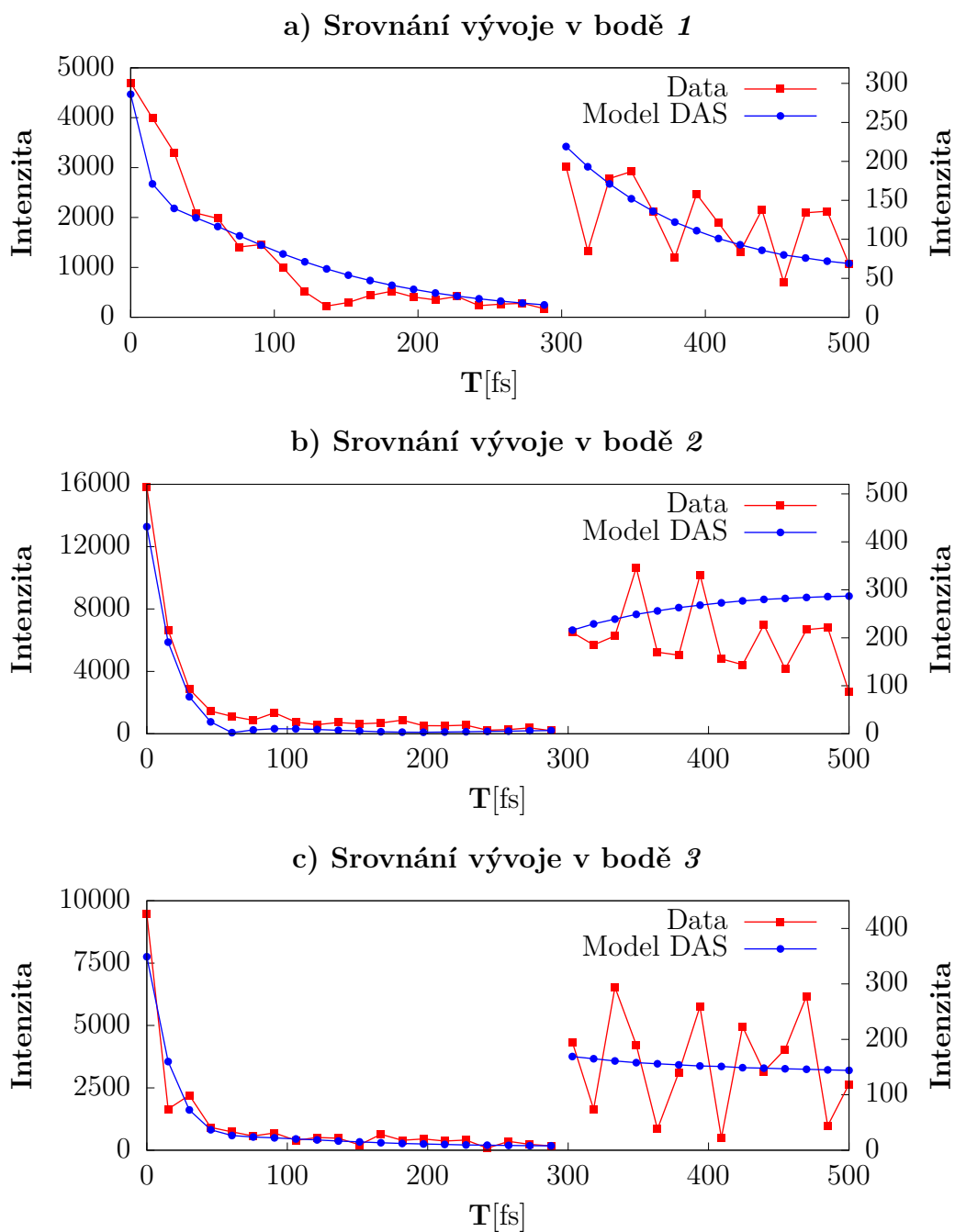
$$\begin{aligned}\gamma_{tol,100}^{(1)} &= 20,96 \pm 0,95 \text{ fs} \\ \gamma_{tol,100}^{(2)} &= 107,6 \pm 4,4 \text{ fs} \\ \gamma_{tol,100}^{(3)} &= 2792 \pm 59 \text{ fs}.\end{aligned}$$

Data, změřená v populačním čase 0 fs, jsou vyobrazena na intenzitní mapě na obrázku 4.17a. Data vykazují základní tvar shodný jako v případě intenzity laseru $150 \mu\text{W}$. Nafitovaná spektra DAS (viz sekce *b*), *c*) a *d*) obrázku č.4.17) jsou také podobná spektrům pro intenzitu $150 \mu\text{W}$, i když vykazují jisté odchylky. Model DAS odpovídá datům nejlépe ve spodní části intenzitní mapy, ve středu je drobně podhodnocen a v horní části se začíná od dat více odchýlovat - viz srovnání kinetiky modelu DAS a dat zachycené na obrázku č.4.22. Poměr intenzity dat ku modelu činí $0,840 \pm 0,048$, zatímco v případě vyšší intenzity je $1,00 \pm 0,039$ - pro nižší intenzitu je tedy model z hlediska intenzity nadhodnocen. Nicméně malé chyby poměrů značí, že v obou případech je na celé intenzitní mapě od odchylka dat od modelu přibližně stejná.

Podoba i vývoj reziduí toluenu při intenzitě laseru $100 \mu\text{W}$ jsou analogické k výsledkům při intenzitě laseru $150 \mu\text{W}$. Vzhledem k nižšímu excitačnímu výkonu jsou ovšem data více zašuměná a například v populačním čase 45 fs nelze rozeznat tři signály blízko sebe, ale je viditelná pouze jedna stopa. Dále stopa *c* se sice v 939 fs objevuje, ale její intenzita klesá na úroveň šumu už v populačním čase 2600 fs. Zhruba od populačního času 3600 fs už nejsou patrné signály žádné, ale pouze šum.



Obrázek 4.21: Toluen při intenzitě laserového svazku $100 \mu\text{W}$. Na grafu *a*) jsou zachycena změřená data v populačním čase 0 fs. Zbylé tři grafy zobrazují spektra DAS získaná globální analýzou dat. V grafu *b*) jsou žlutě vyznačeny body, pro něž je na obrázku č.4.22 ukázáno srovnání kinetiky dat a modelu.



Obrázek 4.22: Srovnání kinetiky modelu a dat, pro populační časy kratší než 500 fs, vzorku toluenu při intenzitě laserového svazku $100 \mu\text{W}$. Pro populační časy vyšší než 300 fs jsou data vynesena na pravé svislé ose. Srovnání je provedeno pro tři různé body 2D spektra, které jsou vyznačeny na grafu 4.21b.

4.9 Dimethylsulfoxid

DMSO byl měřen v rozsahu koherenčních časů -100 až 100 fs a v rozsahu populačních časů 0 až 2200 fs a to pro obě intenzity laserového svazku. V rozmezí populačních časů 0 až 350 fs bylo měřeno s krokem 10 fs, od 350 do 1000 fs s krokem 50 fs a v posledním rozsahu, tedy od 1000 do 2200 fs s krokem 100 fs. Měření při intenzitě laseru 150 μW bylo provedeno jednou, zatímco při intenzitě 100 μW třikrát.

Analýza dat DMSO odhalila jeden exponenciálně dohasínající signál s dobou života

$$\gamma_{DMSO,150} = 23,9 \pm 1,9 \text{ fs.}$$

Samotná data v populačním čase jsou zobrazena na grafu 4.23a. Vedle nich je na 4.23b zobrazeno získané spektrum DAS. Na grafech *c)* a *d)* v obrázku č.4.23 je ukázáno srovnání vývoje intenzity dat a modelu pro populační časy kratší než 350 fs. Ze srovnání je patrné, že s výjimkou prvních 40 fs aproximuje model DAS v bodě 2 data poměrně dobře. Horší je situace v bodě 1, kde jsou data prakticky pro všechny populační časy podhodnocena. Nicméně rozdíl modelu a dat není velký. V případě populačních časů vyšších než 350 fs se model a data v obou bodech již prakticky shodují a proto nejsou tyto časy zahrnuty do výše zmíněných grafů. Srovnání modelu a dat ve spodní části intenzitní mapy je téměř shodné, jako v bodě 1.

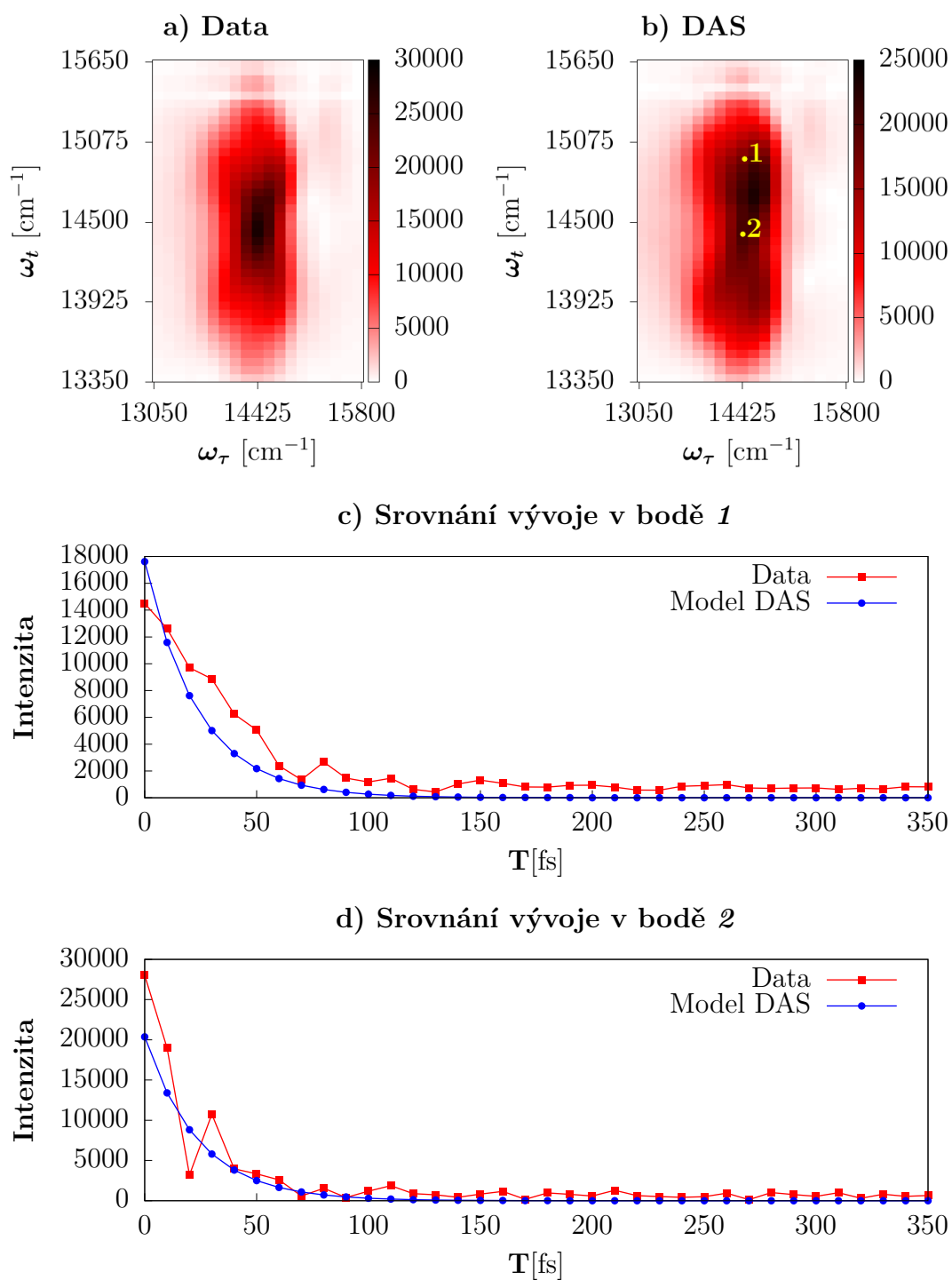
Rezidua DMSO při intenzitě laseru 150 μW jsou, pro vybrané populační časy, zobrazena na obrázku č.4.24. V čase 0 fs jsou patrné tři signály - *A*, *B* a *C*. S postupem populačního času dochází k protahování signálu *B*, až se v 50 fs rozdělí na signály *D* a *E*. V 80 fs se uprostřed intenzitní mapy objevuje nový signál *F*. Následně všechny signály splývají, až v čase 110 fs z nich vzniká jediná stopa *G*. Ve 140 fs se stopa *G* rozpadá na dvě části - signál *H* a *I*. Ty se v dalších zhruba 200 fs opakovaně částečně spojují a rozpojují, až ve 350 fs nabývají konečné podoby. Následně už pouze pomalu ztrácejí na intenzitě až do populačního času 1700 fs, kdy se ztrácejí v šumu.

Měření DMSO při intenzitě laseru 100 μW poskytlo výsledky analogické k měření při vyšší intenzitě. Byl nalezen jeden exponenciálně dohasínající signál s dobou života

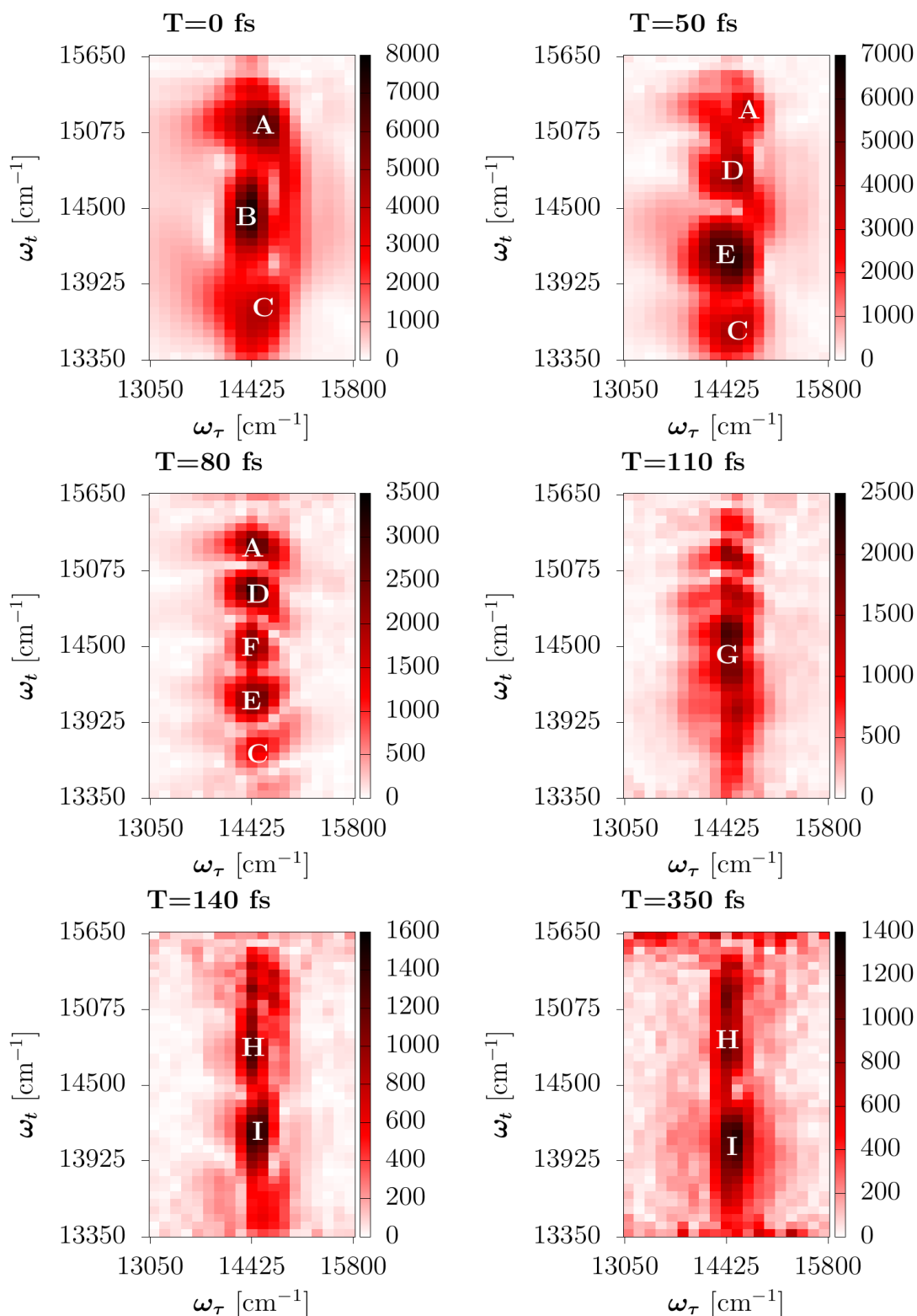
$$\gamma_{DMSO,100} = 21,5 \pm 1,9 \text{ fs.}$$

Spektrum DAS i podoba dat v populačním čase 0 fs jsou téměř shodné, jako při vyšší intenzitě a tak i model DAS odpovídá datům téměř shodně jako v případě intenzity 150 μW . Dokladem tohoto tvrzení je poměr intenzity dat ku modelu, který je $0,96 \pm 0,16$ a v případě vyšší intenzity laseru byl $0,97 \pm 0,21$ - v rámci chyby se hodnoty dobře shodují.

Vývoj a podoba reziduí DMSO při intenzitě laseru 100 μW je shodná s podobou a vývojem v případě vyšší intenzity. Jediný rozdíl je v populačním čase, kdy se signály *I* a *H* noří do šumu. Zatímco pro intenzitu 150 μW byl tento čas 1700 fs, tak v případě intenzity laseru 100 μW je to 1200 fs.



Obrázek 4.23: Vzorek DMSO při intenzitě laserového svazku $150 \mu\text{W}$. Na grafu *a)* je zachycena podoba změřených dat v populačním čase 0 fs. Graf *b)* zobrazuje získané spektrum DAS. Ve spektru jsou žlutě označeny dva body, pro které je na grafech *c)* a *d)* srovnána kinetika modelu a dat. Srovnání je uvedeno pouze do populačního času 350 fs, přičemž měření probíhalo až do 2200 fs.



Obrázek 4.24: Rezidua vzorku DMSO při intenzitě laseru $150 \mu\text{W}$ v šesti různých populačních časech T . Významné signály jsou pro lepší orientaci v jejich vývoji označeny písmeny.

4.10 Glycerol

Roztok glycerolu s vodou v poměru 2:1 (dále bude pro stručnost označován jen jako „glycerol“) je jediným rozpouštědlem, které bylo zkoumáno nejen při intenzitách laserového svazku 100 a 150 μW , ale také při intenzitě 50 μW (cílem bylo zjistit, zda se bude odpověď vzorku výrazně lišit od odpovědi při 100 μW , což se však nepotvrdilo - viz dále). Pro všechny intenzity probíhala měření v rozsahu koherenčních časů -100 až 100 fs a populačních časů 0 až 150 fs s krokem 10 fs. V případě intenzit 100 a 150 μW bylo měření pro každou z nich opakováno devětkrát. Při intenzitě laserového svazku 50 μW bylo měření opakováno sedmkrát. Vzhledem k vysokému počtu opakování měření pro každou z intenzit byla chyba doby života exponenciálně dohasínajících signálů určena jako směrodatná odchylka z výsledků fitů všech sad měření pro danou intenzitu.

V datech získaných měřením glycerolu při intenzitě laserového svazku 150 μW byl objeven jeden exponenciálně dohasínající signál, jež vykazoval dobu života

$$\gamma_{gly,150} = 19,74 \pm 0,84 \text{ fs.}$$

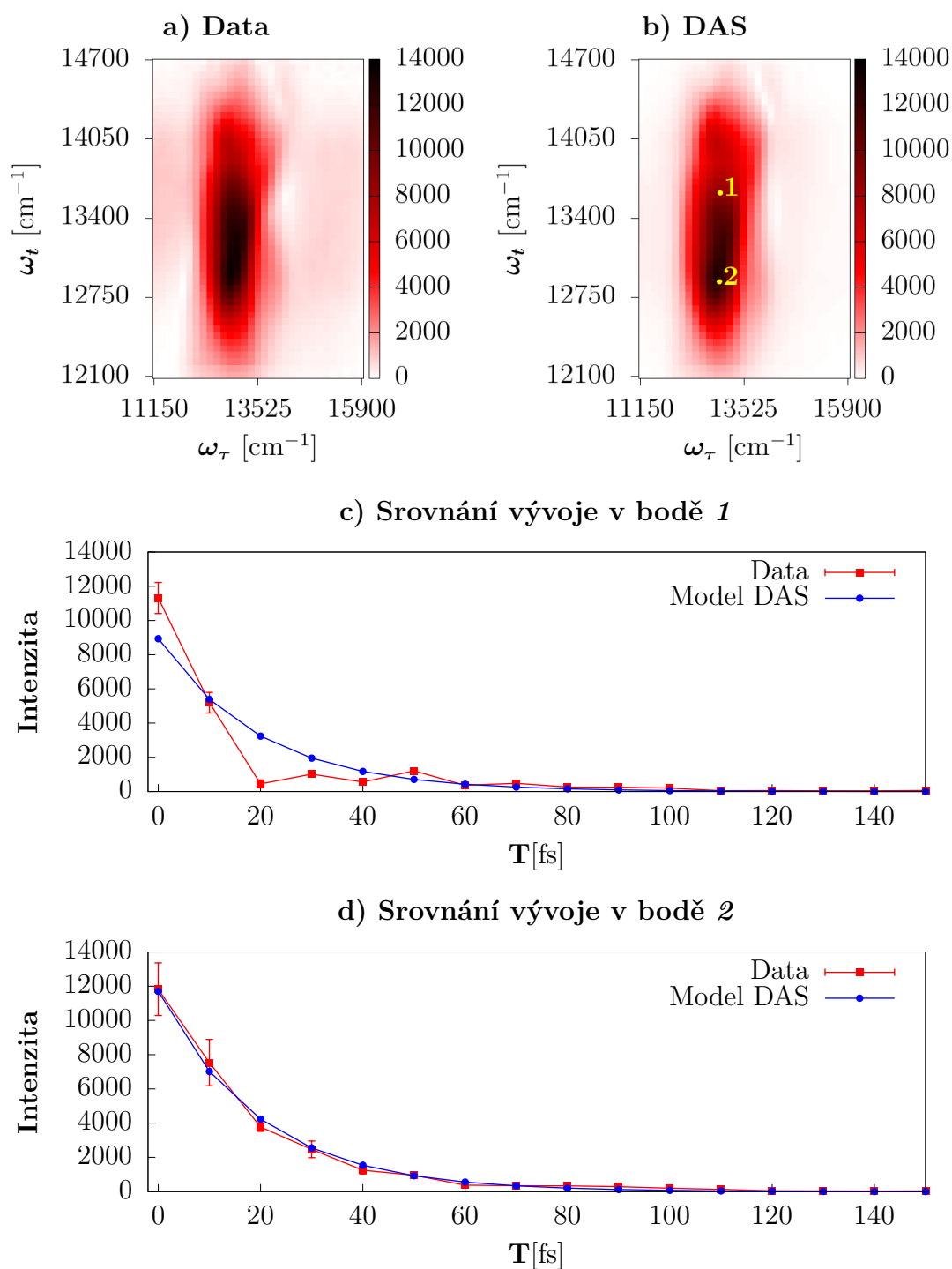
Intenzitní mapa zachycující data změřená v populačním čase 0 fs je zachycena na obrázku 4.25a. Vedle ní je zobrazen získaný DAS. Na grafech 4.25c a 4.25d je vyneseno srovnání poklesu intenzity dat DAS a modelu. Je patrné, že model dobře aproximuje data ve spodní polovině stopy signálu, ale v horní se pro populační časy do 60 fs poměrně výrazně odchyluje.

Vývoj reziduí glycerolu pro intenzitu 150 μW je pro vybrané populační časy T zachycen na obrázku č.4.26, kde jsou jednotlivé signály pro lepší orientaci značeny písmeny. V populačním čase 0 fs jsou dobře patrní tři silné signály: A , B a C . V 10 fs je vidět jen plochý signál a ve 20 fs opět signály A, B a C . Ve 40 fs se B dělí na D a E . Následně se signály po dvojicích rozestupují a v čase 70 fs se mezi oběma dvojicemi objevuje signál F . Okolo populačního času 130 fs se všechny signály dostávají svou intenzitou na úroveň šumu.

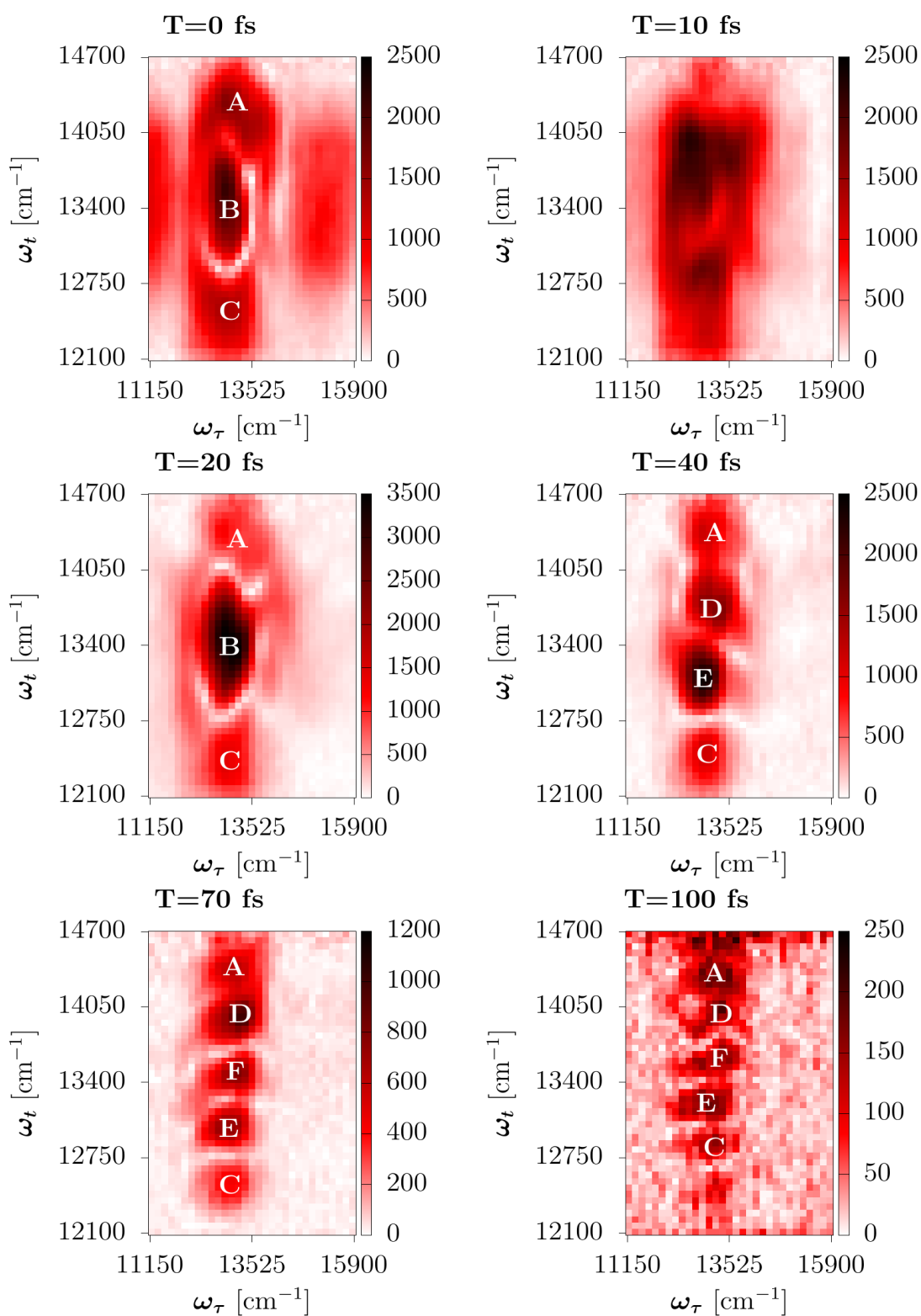
V datech glycerolu při intenzitě 100 μW byla objevena jedna exponenciálně dohasínající komponenta s dobou života

$$\gamma_{gly,100} = 18,3 \pm 1,1 \text{ fs.}$$

Je však potřeba podotknout, že 3 datové sady z celkového počtu 9 se nafilovat nepodařilo. Změřená data vykazují stejný vývoj jako při intenzitě 150 μW . Stejně tak model DAS má téměř shodný tvar jako v případě 150 μW , což dokládá i poměr intenzit dat ku modelu, který při 150 μW činí $1,053 \pm 0,091$ a v případě intenzity 100 μW je $1,00 \pm 0,14$. Vývoj reziduí je pak shodný s výše popsaným vývojem pro intenzitu 150 μW a to až do populačního času 60 fs - v čase 70 fs se pak intenzita signálů dostává na úroveň šumu.



Obrázek 4.25: Vzorek glycerolu při intenzitě laseru $150 \mu\text{W}$. Na grafu *a*) jsou zachycena data v populačním čase $T=0$ fs, na grafu *b*) pak DAS. V DAS jsou označeny dva body, pro které je v části *c*) a *d*) ukázáno srovnání vývoje intenzity dat (vyobrazen je průměr ze změřených hodnot a chybové úsečky představují směrodatnou odchylku) a modelu DAS. Je patrné, že model dobře aproximuje data ve spodní části stopy viditelné v datech, zatímco v její horní polovině se odchyluje.



Obrázek 4.26: Podoba reziduí vzorku glycerolu při intenzitě $150 \mu\text{W}$ pro vybrané populační časy. Signály jsou značeny tiskacími písmeny po lepší přehlednost. V případě grafu pro populační čas 10 fs označení chybí, protože se nepodařilo určit, z jakých signálů na něm zachycená stopa vznikla.

Analýza dat glycerolu při intenzitě laserového svazku $50 \mu\text{W}$ odhalila jeden exponenciálně dohasínající signál s dobou života

$$\gamma_{gly,50} = 15,54 \pm 0,64 \text{ fs.}$$

Podoba dat a modelu DAS se opět v podstatě shoduje se situací při $150 \mu\text{W}$. Poměr intenzit dat a modelu je v tomto případě $1,05 \pm 0,11$.

Vývoj reziduí glycerolu při intenzitě laseru $50 \mu\text{W}$ vykazuje shodné trendy, jako při intenzitě $150 \mu\text{W}$, ale vzhledem k nízké intenzitě signálu jsou dobře viditelné pouze některé signály. V populačním čase 0 fs je signál *A* velmi slabý, signály *B* a *C* jsou patrné dobře. V čase 20 fs už jsou viditelné pouze signály *B* a *C*. Po uplynutí dalších 20 fs se objevuje signál *E*, ovšem *C* a *D* už svou intenzitou klesají téměř na hladinu šumu. Definitivně se pak tyto dva signály ztrácejí v čase 60 fs. Stopa *E* mizí o 10 fs později, tedy v populačním čase 70 fs. Dále už lze pozorovat pouze šum.

4.11 Voda

Voda byla měřena, pro obě intenzity laserového svazku, tedy pro 100 i $150 \mu\text{W}$, v rozsahu koherenčních časů -100 až 100 fs. Pro obě intenzity byly populační časy měřeny od nuly a se stejným krokem a sice 10 fs. Při nižší intenzitě však měření probíhalo pouze do 150 fs populačního času, zatímco při vyšší do 200 fs. Měření při nižší intenzitě bylo opakováno devětkrát, při vyšší poté pětkrát. Vzhledem k vysokému počtu naměřených datových sad při vyšší intenzitě, byla chyba doby života při této intenzitě určena jako směrodatná odchylka z dob života pro jednotlivé datové sady při intenzitě laseru $150 \mu\text{W}$.

V datech, získaných měřeními vody při intenzitě laseru $150 \mu\text{W}$, byl objeven jeden exponenciálně dohasínající signál. Jeho doba života činila

$$\gamma_{H_2O,150} = 17,18 \pm 0,22 \text{ fs.}$$

Spektrum DAS příslušející k této době života je zobrazeno na obrázku 4.27b. Vedle něj, na 4.27a, je zachycena podoba dat v populačním čase 0 fs. Ze srovnání obou intenzitních map je patrné, že spektrum DAS dobře odpovídá naměřeným datům v čase 0 fs. Na grafech 4.27c a 4.27d jsou pak vynesena srovnání kinetiky dat a modelu DAS. Ze srovnání je patrné, že model velmi dobře aproximuje data v oblasti kolem středu intenzitní mapy (stejná situace jako v bodě 2 je i v horní polovině intenzitní mapy), ovšem v místě nejvyšší intenzity se mírně odchyluje. Celkově však lze říci, že model dat vystihuje naměřená data věrně.

Podobu reziduí vody při intenzitě laserového svazku $150 \mu\text{W}$ a jejich vývoj, zachycuje obrázek č.4.28. V populačním čase 0 fs jsou dobře patrné tři signály - v horní polovině intenzitní mapy signál *A*, uprostřed nejsilnější *B* a ve spodní polovině *C*. V dalších 10 fs se prakticky ztrácí signál *B*, respektive je nahrazen podélým signálem spojujícím signály *A* a *C*. Během dalších 10 fs se situace vrací do podoby z času 0 fs. Signál *C* se následně posunuje výše ve smyslu ω_t a v čase 40 fs se pod ním objevuje nový signál *D*. Následně pokračuje trend posunu signálu

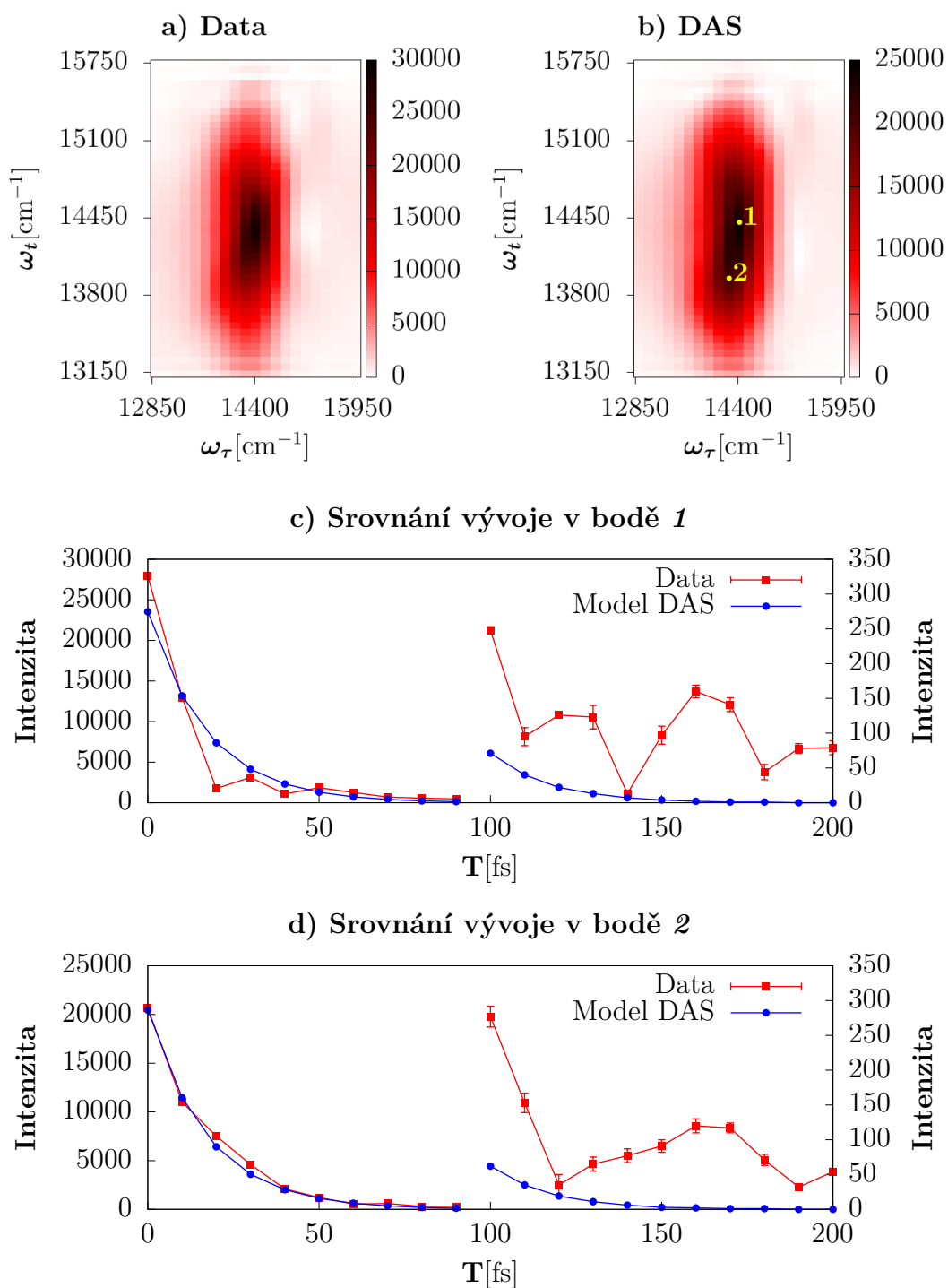
výše ve smyslu ω_t , až v 70 fs se objevuje nový poměrně slabý signál E . V čase 90 fs dochází ke splynutí A a B v AB . Následně intenzita všech signálů pomalu slábne. V čase 160 fs se však najednou intenzita signálu AB prudce propadá a nejintenzivnějším se stává signál F , jež se objevuje uprostřed intenzitní mapy. V čase 190 fs klesá intenzita i signálu F na úroveň šumu a nejsou již tak pozorovány žádné stopy.

Při zpracování dat měření vody při intenzitě $100 \mu\text{W}$ byl objeven, stejně jako u vyšší intenzity, jeden exponenciálně dohasínající signál. Jeho doba života je

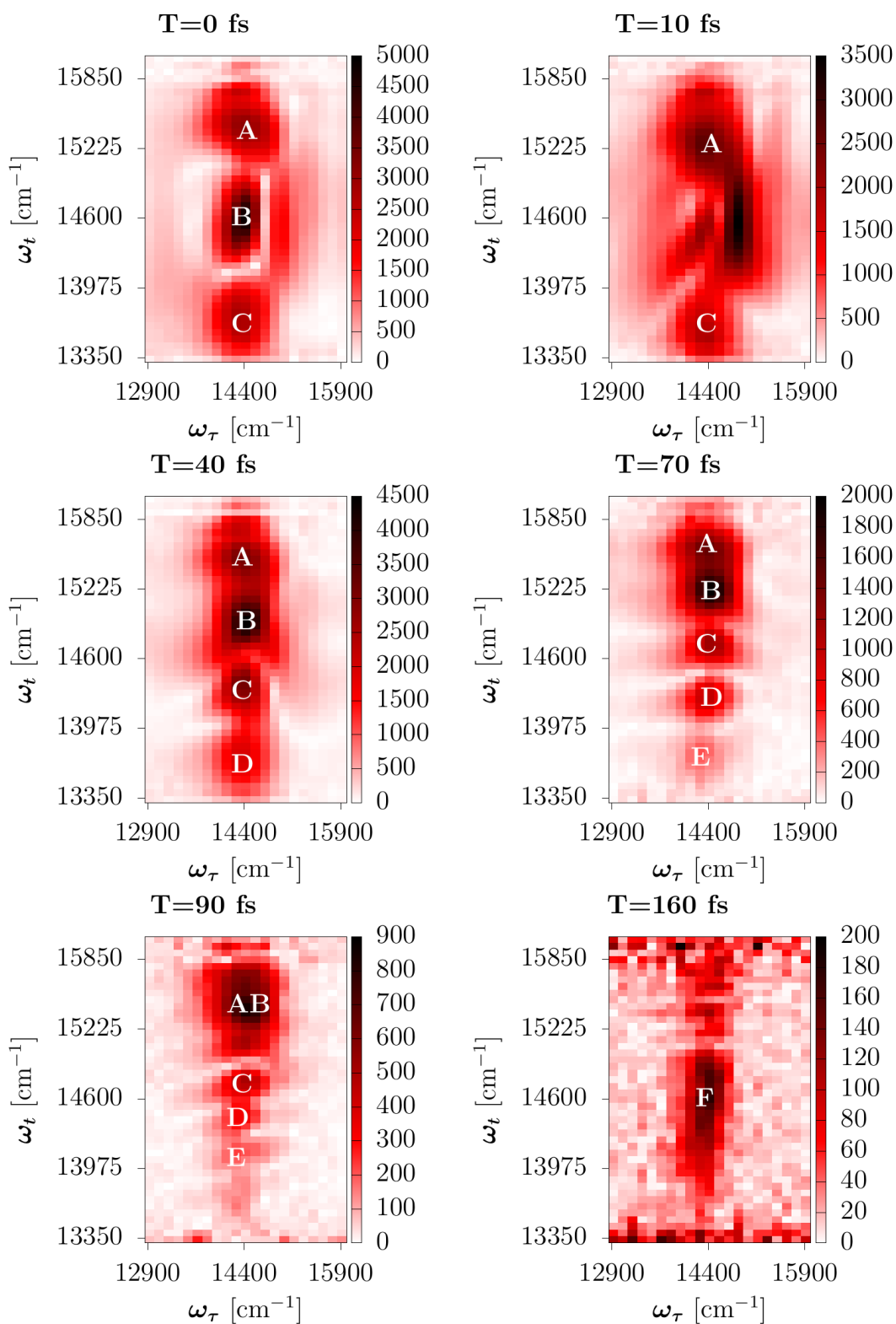
$$\gamma_{H_2O,100} = 18,2 \pm 1,6 \text{ fs.}$$

Podoba dat získaných měření je analogická podobě při intenzitě $150 \mu\text{W}$ s rozdílem, že intenzita dat klesá na úroveň šumu již v populačním čase 100 fs. Stejně tak je analogická i podoba DAS a modelu DAS. V případě intenzity $150 \mu\text{W}$ činil poměru intenzity dat ku modelu $1,047 \pm 0,088$, pro intenzitu $100 \mu\text{W}$ je $1,28 \pm 0,22$. Je tedy vidět, že model nesedí tak dobře, jako při vyšší intenzitě. Tento fakt lze pravděpodobně přičíst podstatně nižší intenzitě měřených signálů a tedy větší roli šumu ve zpracování dat, jak je patrné například i ze srovnání chyby doby života pro obě intenzity.

Vývoj i podoba reziduí vody při intenzitě laseru $100 \mu\text{W}$ je taktéž analogická měření při vyšší intenzitě, pouze s rozdílem, že intenzita signálů klesá na úroveň šumu již v populačním čase 80 fs.



Obrázek 4.27: Vzorek vody při intenzitě laseru $150 \mu\text{W}$. Intenzitní mapa *a)* zachycuje data změřená v populačním čase 0 fs a intenzitní mapa *b)* spektrum DAS. V DAS jsou žlutě označeny dva body, pro které je na grafech *c)* a *d)* ukázáno srovnání kinetiky dat a modelu. Vynesená data představují průměr ze všech měření a v grafu je zanesena i chyby, zjištěné jako směrodatné odchylky, ovšem jejich hodnoty jsou tak malé, že nejsou patrné. Od populačního času 100 fs jsou data vynesena na pravou svislou osu.



Obrázek 4.28: Ilustrace časového vývoje reziduí vody při intenzitě $150 \mu\text{W}$. Podoba reziduí je zobrazena v šesti různých populačních časech a významné signály jsou, pro lepší přehlednost, označeny písmeny.

4.12 Xylen

Vzorek xyleny byl měřen v rozsahu koherenčních časů -100 až 100 fs a v rozsahu populačních časů 0 až 8000 fs a to pro obě intenzity laserového svazku, tedy jak 100 μW , tak 150 μW . Pro populační časy od 0 do 350 fs probíhalo měření s krokem 10 fs, v rozsahu 350 až 1000 fs byl zvolen krok 50 fs, pro 1000 až 3000 fs krok 100 fs a v rozmezí 3000 až 8000 fs krok 200 fs. Při intenzitě laserového svazku 150 μW bylo provedeno pouze jedno měření, zatímco při intenzitě 100 μW bylo měření třikrát opakováno.

Data získaná měřením xyleny při intenzitě laser 150 μW jsou zobrazena na obrázku 4.29a. V datech byly objeveny dva exponenciálně dohasínající signály s dobami života:

$$\begin{aligned}\gamma_{xyl,150}^{(1)} &= 19,94 \pm 1,0 \text{ fs} \\ \gamma_{xyl,150}^{(2)} &= 353 \pm 47 \text{ fs} .\end{aligned}$$

Obě získaná spektra DAS jsou zobrazena na obrázku 4.29b, respektive 4.29c (spektra jsou označena horními indexy v souladu s označením k nim příslušejících dob života). Získaný model poměrně dobře vystihuje data, nejlépe v oblasti maxima intenzity dat - viz graf 4.29. Směrem na okraj, ve smyslu ω_t se pak model začíná od dat odchylovat, přičemž větší odchylku vykazuje pro nižší hodnoty ω_t . Dále si lze povšimnout, že spektrum DAS⁽¹⁾ tvoří dominantní část získaného modelu - intenzitní mapa DAS⁽¹⁾ je prakticky shodná s naměřenými daty a počáteční intenzita je o řád vyšší, nežli u DAS⁽²⁾.

Rezidua zjištěná u xyleny při intenzitě laserového svazku 150 μW jsou pro vybrané populační časy zobrazena na obrázku č.4.30. V čase 0 fs jsou viditelné dva signály *A* a *B*, mezi nimiž jsou další slabší stopy. V prvních 10 fs signály *A* a *B* téměř splývají. V čase 30 fs se uprostřed intenzitní mapy objevuje nový silný signál *C*. Po dalších 20 fs dochází k jeho rozdělení na signály *D* a *E*. Při dalším vývoji dochází střídavě k rozcházení signálů *D* a *E* a jejich částečnému splývání (na obrázku č.4.30 je zobrazen příklad částečného splynutí v čase 110 fs). Následně signály *A*, *D* a *E* výrazně slábnou a dobře viditelný zůstává pouze signál *B* - viz intenzitní mapa v čase 310 fs. Zhruba v populačním čase 750 fs klesá i intenzita signálu *B* na úroveň šumu a dále již nejsou pozorovány žádné signály.

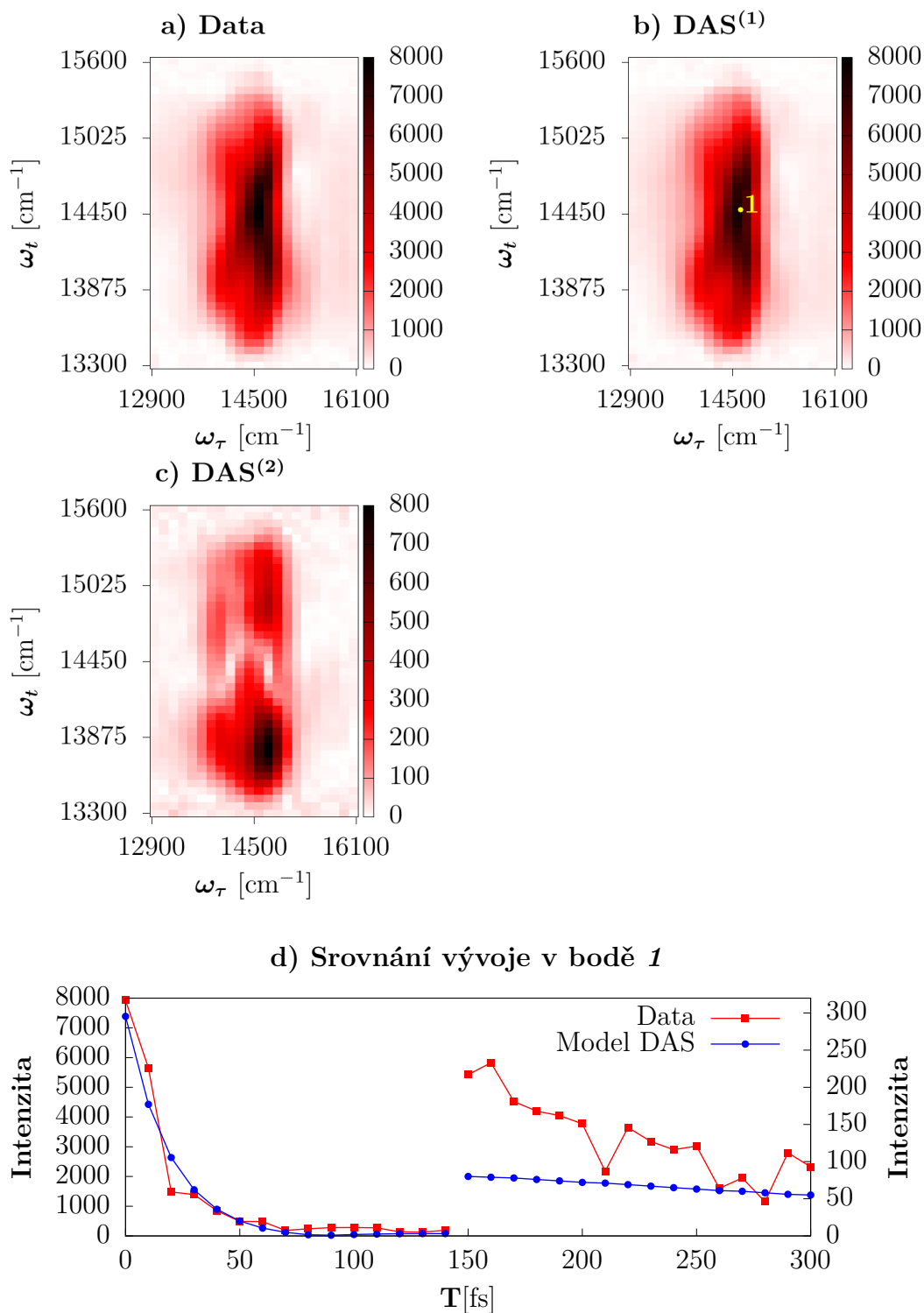
Analýza dat xyleny při intenzitě 100 μW ukázala na dva exponenciálně dohasínající signály s dobami života

$$\begin{aligned}\gamma_{xyl,100}^{(1)} &= 22,7 \pm 1,0 \text{ fs} \\ \gamma_{xyl,100}^{(2)} &= 649 \pm 47 \text{ fs} .\end{aligned}$$

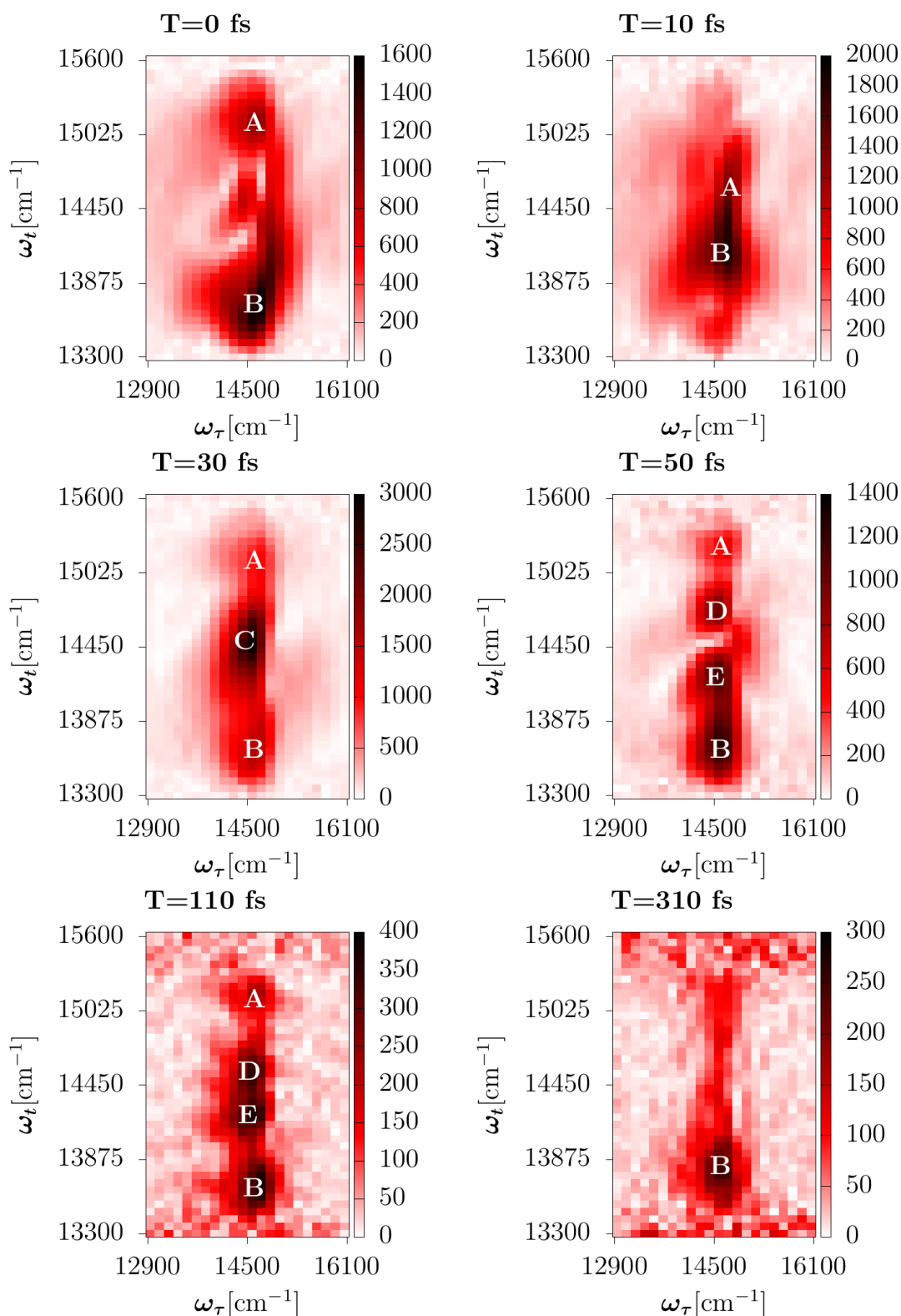
Získaná data v populačním čase 0 fs jsou zobrazena na obrázku 4.31a a získaná spektra DAS na obrázcích 4.31b a 4.31c. Při srovnání s podobou dat a spekter DAS pro intenzitu laseru 150 μW (viz obrázek 4.29) je vidět, že intenzitní mapa dat má značně odlišnou podobu a tedy i spektra DAS se liší. V případě intenzity laseru 100 μW model zcela neodpovídá datům v místě s nejvyšší intenzitou, ale

naopak více sedí v okrajových oblastech - viz srovnání kinetiky dat a modelu na obrázku č.4.32. Obecně však lze říci, že při obou intenzitách laseru se modely shodují s daty dobře, což dokládají poměry intenzity dat ku modelu jež jsou $0,931 \pm 0,069$ pro intenzitu $150 \mu\text{W}$ a $1,02 \pm 0,13$ pro intenzitu $100 \mu\text{W}$.

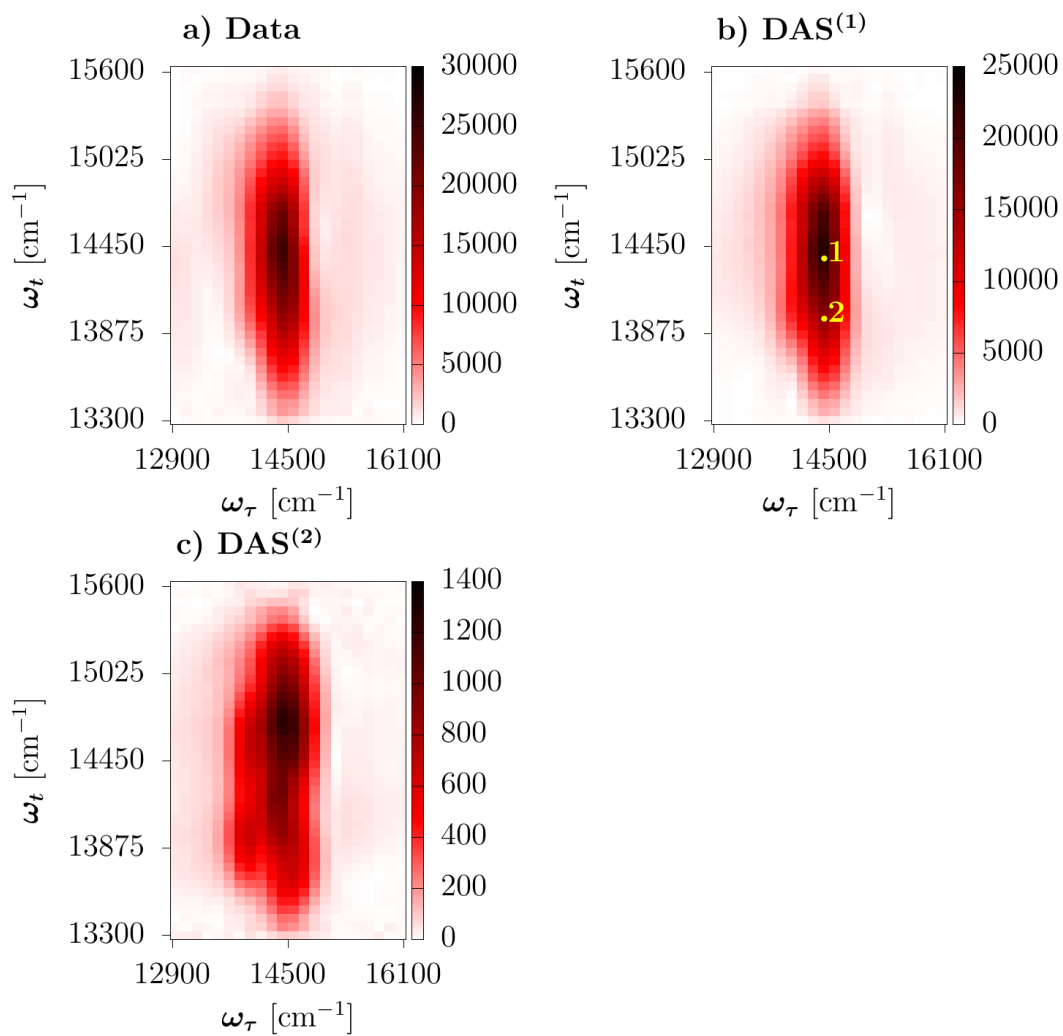
Vývoj reziduí xylenu měřeného při intenzitě laseru $100 \mu\text{W}$ je zachycen na obrázku č.4.33, kde je zobrazeno šest intenzitních map pro vybrané populační časy. V populačním čase 0 fs jsou patrné dva signály *A* a *B* a lze si povšimnout, že spektrum v tomto čase je podobné spektru pro rezidua při intenzitě $150 \mu\text{W}$ v populačním čase 0 fs. Následný vývoj reziduí xylenu při $100 \mu\text{W}$ je téměř analogický vývoji při $150 \mu\text{W}$ a to až do času 80 fs. V čase 80 fs se uprostřed intenzitní mapy objevuje nový signál *F*, zatímco signály *A* a *B* odsunuté na kraj intenzitní mapy se svou intenzitou ztrácejí v šumu. Během dalšího vývoje jsou stále patrné signály *D* a *E*, ovšem signál *F* se prudce vyvíjí a střídavě svou intenzitou vystupuje nad úroveň šumu a zase pod ní klesá. V čase 1300 fs klesá intenzita všech signálů na úroveň šumu, ale v čase 1900 fs se objevuje uprostřed intenzitní mapy signál (na obrázku č.4.33 je uvedena jeho podoba v populačním čase 4600 fs) a nabývá na intenzitě až do populačního času 3200 fs. Následně jeho intenzita pomalu klesá až na úroveň šumu a to v čase 7200 fs.



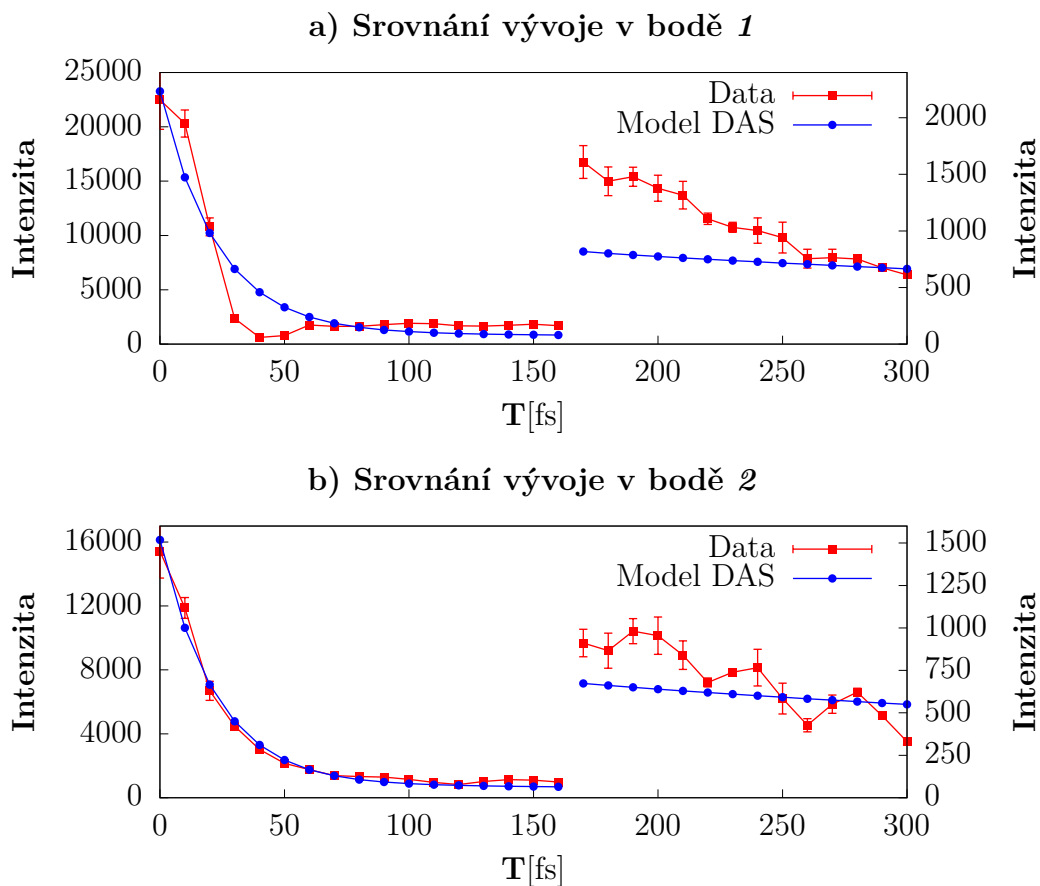
Obrázek 4.29: Vzorek xylyenu při intenzitě $150 \mu\text{W}$. Graf *a*) zachycuje změřená data v populačním čase 0 fs. Na grafech *b* a *c*) jsou zobrazeny dvě nafitovaná spektra DAS (indexy u DAS označují ke které době života dané spektrum přísluší). Ve spektru DAS⁽¹⁾ je označen bod, pro nějž je v grafu *d*) zobrazeno srovnání vývoje intenzity dat a modelu. Srovnání je zobrazeno pouze do populačního času 300 fs, protože pro vyšší časy je relativní odchylka modelu od dat zanedbatelná. Počínaje populačním časem 150 fs jsou data vynesena na pravé svislé ose.



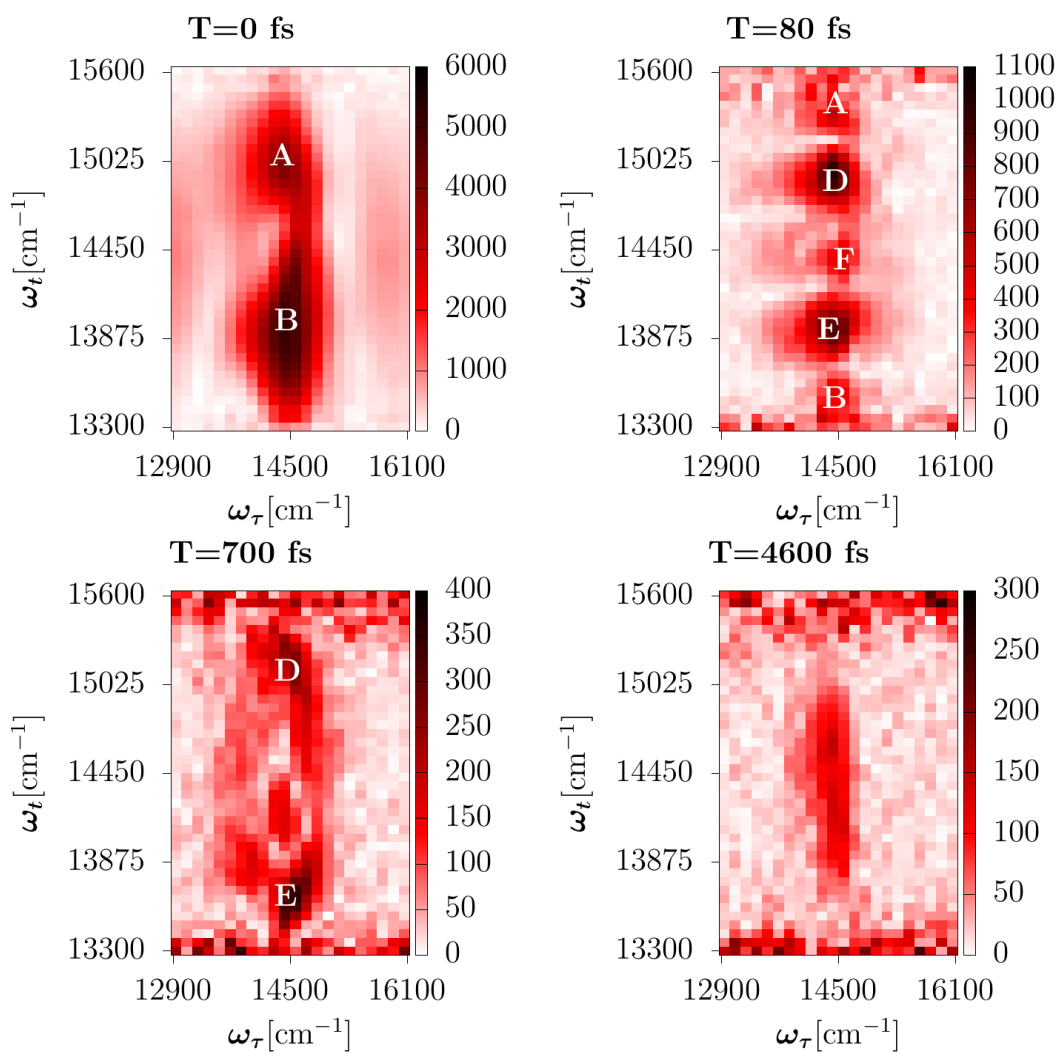
Obrázek 4.30: Vzorek xylenu při intenzitě laserového svazku $150 \mu\text{W}$. Intenzitní mapy zachycují podobu reziduí ve vybraných populačních časech. Silné signály jsou pro lepší přehlednost jejich vývoje označeny písmeny.



Obrázek 4.31: Vzorek xylynu při intenzitě laseru $100 \mu\text{W}$. Na grafu *a*) jsou zachycena změřená data. Na grafech *b*) a *c*) pak spektra DAS. Ve spektru DAS⁽¹⁾ jsou žlutě vyznačeny dva body, pro které je v na grafech v obrázku 4.32 uvedeno srovnání kinetiky modelu a dat.



Obrázek 4.32: Srovnání poklesu intenzity dat a modelu DAS pro dva různé body vyznačené na obrázku 4.31b. Srovnání je uvedeno pouze do populačního času 300 fs, i když měření probíhalo do 8000 fs. Od populačního času 170 fs jsou data vynesena na pravou svislou osu. Jedná se o vzorek xylenu při intenzitě laserového svazku $100 \mu\text{W}$.



Obrázek 4.33: Ukázka vývoje reziduí xylenu při intenzitě laseru $100 \mu\text{W}$ pro vybrané populační časy. Výrazné signály jsou pro lepší přehlednost značeny písmeny.

5. Diskuze

Zjištěné doby života pro exponenciálně dohasínající signály u jednotlivých vzorků jsou shrnuty v tabulce č.5.1. Většina zkoumaných rozpouštědel vykazuje pouze jediný exponenciálně dohasínající signál (jeho diskuze viz níže). Pouze benzen se xylenem vykazují dva signály a toluen dokonce tři. Kromě výše zmíněných exponenciálně dohasínajících signálů vykazovala řada vzorků i další, i když slabé, signály, jež se však nepodařilo blíže charakterizovat. Některé tyto signály byly krátké, jiné se naopak vyskytovaly i v dlouhých populačních čase (viz diskuze reziduí u jednotlivých vzorků). Přehled populačních časů T_{sig} , kdy všechny signály ze vzorku přestaly být rozeznatelné od šumu, je uveden v tabulce č.5.2.

Vzorek	I_l [μ W]	$\gamma^{(1)}$ [fs]	$\gamma^{(2)}$ [fs]	$\gamma^{(3)}$ [fs]
Prázdná kyveta	150	$15,98 \pm 0,61$	-	-
Ethanol	150	$18,70 \pm 0,66$	-	-
	100	$19,4 \pm 1,4$	-	-
Isopropylalkohol	150	$21,21 \pm 0,99$	-	-
	100	$21,83 \pm 0,99$	-	-
Methanol	150	$21,73 \pm 0,85$	-	-
	100	$21,82 \pm 0,85$	-	-
Benzen	150	$20,04 \pm 0,21$	$211,7 \pm 3,6$	-
	100	$17,21 \pm 0,21$	$167,3 \pm 3,6$	-
Cyklohexan	150	$21,3 \pm 1,3$	-	-
	100	$21,07 \pm 1,3$	-	-
Hexan	150	$19,6 \pm 1,0$	-	-
	100	$19,8 \pm 1,0$	-	-
Toluen	150	$16,20 \pm 0,82$	$147,80 \pm 0,67$	$3256,5 \pm 6,0$
	100	$20,96 \pm 0,95$	$107,6 \pm 4,4$	2792 ± 59
DMSO	150	$23,9 \pm 1,9$	-	-
	100	$21,5 \pm 1,9$	-	-
Glycerol	150	$19,74 \pm 0,84$	-	-
	100	$18,3 \pm 1,1$	-	-
	50	$15,54 \pm 0,64$	-	-
Voda	150	$17,18 \pm 0,22$	-	-
	100	$18,2 \pm 1,6$	-	-
Xylen	150	$19,9 \pm 1,0$	353 ± 47	-
	100	$22,7 \pm 1,0$	649 ± 47	-

Tabulka 5.1: Přehled dob zjištěných života $\gamma^{(j)}$ exponenciálně klesajících signálů všech zkoumaných vzorků. Ve druhém sloupci je uvedena intenzita laserového svazku, při které bylo měřeno.

Rozpouštědlo	I_l [μW]	T_{sig} [fs]
Prázdná kyveta	150	150
Ethanol	150	150
	100	110
Isopropylakohol	150	1600
	100	1300
Methanol	150	200
	100	150
Benzen	150	7000
	100	300
Cyklohexan	150	4000
	100	2000
Hexan	150	340
	100	180
Toluen	150	11600
	100	5800
DMSO	150	2200
	100	1500
Glycerol	150	130
	100	90
	50	70
Voda	150	200
	100	100
Xylen	150	1700
	100	7800

Tabulka 5.2: Přehled časů T_{sig} , kdy se signál ze vzorku přestává být odlišitelný od šumu.

Všechny zkoumané vzorky (rozuměno všechna rozpouštědla i prázdná kyveta) vykazovaly jeden exponenciálně dohasínající signál s dobou života v rozmezí 15 až 23 fs. Vzniklo tak podezření, že původ tohoto signálu není silně závislý na konkrétní chemické struktuře vzorku, ale jde o přímé „promítnutí“ části profilu pulzu C . K ověření této hypotézy bylo provedeno dodatečné, třikrát opakované, měření vzorku vody při intenzitě laserového svazku $150 \mu\text{W}$ pro rozsah koherenčních časů -100 až 100 fs a populačních časů -50 až 50 fs s krokem 5 fs. V tomto měření byl pro různé body pozorován vývoj intenzity v závislosti na populačním čase. Data byla rozdělena na dataset s populačními časy -50 až 0 fs a s časy 0 až 50 fs a oba sety byly podrobeny globální analýze, čímž byly získány doby života

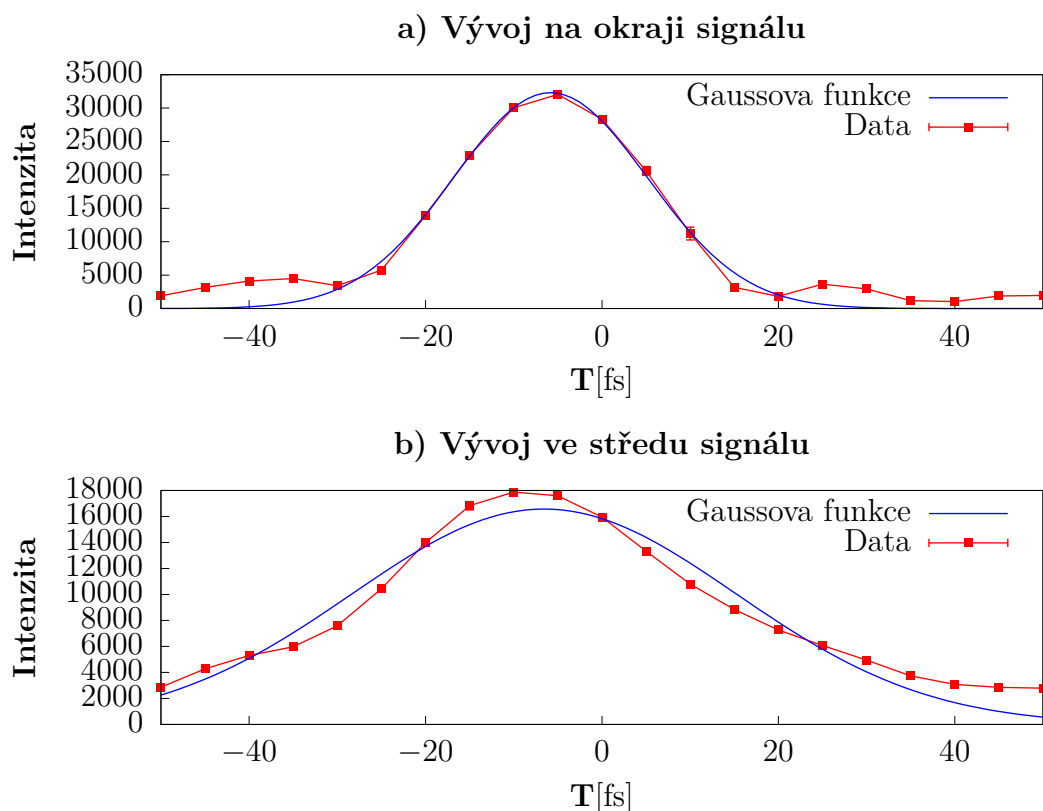
$$\gamma_{pulz,1} = 15,89 \pm 0,05 \text{ fs}$$

a

$$\gamma_{pulz,2} = 15,95 \pm 0,13 \text{ fs},$$

kde $\gamma_{pulz,1}$ je doba života části pulzu pro kladné populační časy a $\gamma_{pulz,2}$ pro záporné. Doby života se v rámci chyby navzájem shodují a součtu dávají délku měřeného signálu zhruba 32 fs, což odpovídá šířce použitého laserového pulzu měřené u jeho paty. Vývoj intenzity signálu je pro dva vybrané body vyneseno na grafech 5.1a a 5.1b (v grafech jsou vyneseny průměrné hodnoty a chyby spočtené

jako směrodatné odchylky). Na grafu *a)* je vynesena podoba dat v bodě se souřadnicemi $\omega_\tau = 14382 \text{ cm}^{-1}$ a $\omega_t = 14831 \text{ cm}^{-1}$, jež leží v horní polovině intenzitní mapy. Graf *b)* obsahuje data z bodu ležícím ve středu intenzitní mapy (pro podobu intenzitní mapy viz 4.27a), přesněji na souřadnicích $\omega_\tau = 14393 \text{ cm}^{-1}$ a $\omega_t = 14366 \text{ cm}^{-1}$. Obě datové sady byly proloženy předpokládaným tvarem pulzu, tedy Gaussovou funkcí - v bodě *a* s FWHM (šířka v polovině maxima) rovnou 25,87 fs a v bodě *b* činící 51,24 fs. Z grafů je patrné, že na okraji signálu se data téměř dokonale shodují s teoretickým tvarem pulzu. Ve středu se o data odchylojí od teoretického modelu, ale ne nijak dramaticky. Vzhledem k získaným dobám života a shodě tvaru změřených dat s předpokládaným Gaussovským profilem pulzu v čase, lze soudit, že exponenciálně klesající signál s dobou života 15 až 23 fs, jež byl objeven u všech vzorků, je část pulzu vzniklého při dopadu třetího excitačního pulzu na vzorek a jde tedy o nerezonantní signál s nulovou dobou života. Přesněji hlavní část pozorovaného signálu sleduje profil laserového pulzu, ovšem tento signál může být modifikovaný slabším signálem samotného rozpouštědla. Pro studium dějů, probíhajících ve vzorku v prvních zhruba 20 fs populačního času, by tak bylo nutné ze získaných dat odstranit profil diskutovaného pulzu, což by vyžadovalo hlubší analýzu dat, která je však nad rámec této práce.



Obrázek 5.1: Vývoj intenzity dat v závislosti na populačním čase pro vzorek vody při intenzitě laseru $150 \mu\text{W}$ pro dva body, ležící v různých místech intenzitní mapy. Vynesená data představují průměr ze tří měření. Chyby byly vypočteny jako směrodatné odchylky, ovšem jsou velmi malé. Obě datové sady byly proloženy Gaussovou funkcí.

Vzhledem k tomu, že přímé porovnání intenzit změřených dat není možné¹, byl vypočten poměr intenzity dat ku lokálnímu oscilátoru I_{dat}/I_{LO} . Přesněji jde o poměr integrálu spektra dat ve smyslu ω_t (v místě s nejvyšší intenzitou z celé intenzitní mapy a celého rozsahu populačních časů) a integrálu ze spektra lokálního oscilátoru. V případě, že bylo více datových sad, byla určena i chyba výpočtu a to jako směrodatná odchylka z poměrů intenzit pro jednotlivé datové sady. Získané výsledky byly zaneseny do tabulky č.5.3. V tabulce si lze povšimnout, že pro několik rozpouštědel vyšel sledovaný poměr vyšší při nižší intenzitě laserového svazku, než při vyšší. Tento jev se bohužel nepodařilo vysvětlit a bylo by jistě zajímavé ho do budoucna více prostudovat.

Vzorek	I_l [μ W]	I_{dat}/I_{LO} [10^{-3}]	$\Delta I_{dat}/I_{LO}$ [10^{-3}]
Prázdná kyveta	150	54,06	0,77
Ethanol	150	33,3	3,1
	100	25,0	1,0
Isopropylakohol	150	169	-
	100	144	16
Methanol	150	182	-
	100	119	10
Benzen	150	99,1	2,2
	100	71,1	-
Cyklohexan	150	609	49
	100	511	-
Hexan	150	68	-
	100	315	49
Toluen	150	325,1	2,2
	100	681	56
DMSO	150	95,9	-
	100	126,1	4,8
Glycerol	150	28,2	1,1
	100	14,9	2,6
	50	16,3	1,8
Voda	150	105,1	1,1
	100	12,6	1,4
Xylen	150	66,2	-
	100	282	31

Tabulka 5.3: Poměr intenzity dat ku lokálnímu oscilátoru I_{dat}/I_{LO} pro všechna změřené vzorky. Pokud bylo k dispozici více datových sad, je v tabulce zaznamenána průměrná hodnota a chyba, získaná jako směrodatná odchylka vypočtených poměrů intenzit pro jednotlivé datové sady.

¹Tvar a intenzitu spektra změřených dat silně ovlivňuje spektrální tvar laserového pulzu. Navíc v použitém experimentálním uspořádání byl za vzorkem v optické dráze umístěn ještě OD filtr, který byl při ladění laseru také nastavován.

Závěr

V rámci práce bylo metodou 2DES zkoumáno celkem 11 rozpouštědel a prázdná kyveta bez vzorku. Měřená rozpouštědla byla: benzen, cyklohexan, dimethylsulfoxid, ethanol, glycerol, hexan, isopropanol, methanol, toluen, voda a xylen. U vzorků byl sledován především počet exponenciálně dohasínajících signálů a jejich doba života.

Všechna zkoumaná rozpouštědla, i prázdná kyveta, vykazovala signál s dobou života 15 - 23 fs a pro většinu z nich to byl také jediný zjištěný signál. Pouze benzen a xylen vykazovaly signály dva a toluen dokonce tři. Měřením vzorku vody pro populační časy -50 až 50 fs bylo ukázáno, že signál s populační dobou života 15 - 23 fs, jež obsahují všechny vzorky, odpovídá profilu měřícího pulzu a souvisí tedy s nelineárním signálem s nulovou dobou života.

Obecně lze říci, že většina zkoumaných rozpouštědel je pro měření 2DES poměrně vhodná. Ethanol, glycerol, hexan, methanol a voda nevykazují prakticky žádné vlastní signály a měření je tak omezeno pouze promítáním tvaru laserového pulzu do dat pro populační časy kratší než zhruba 60 fs. Jako méně vhodná rozpouštědla se jeví cyklohexan, DMSO a isopropylalkohol, jež vykazují slabé vlastní signály. Benzen a xylen vykazují signál s dobou života přes 200 fs, respektive 650 fs, což klade značné omezení minimálních možných měřených populačních časů, které nebudou svým signálem tato rozpouštědla rušit. Jako silně problematické se pak jeví použití toluenu, jako rozpouštědla pro měření 2DES, jelikož vykazuje silný signál s populační dobou života přesahující 3 ps.

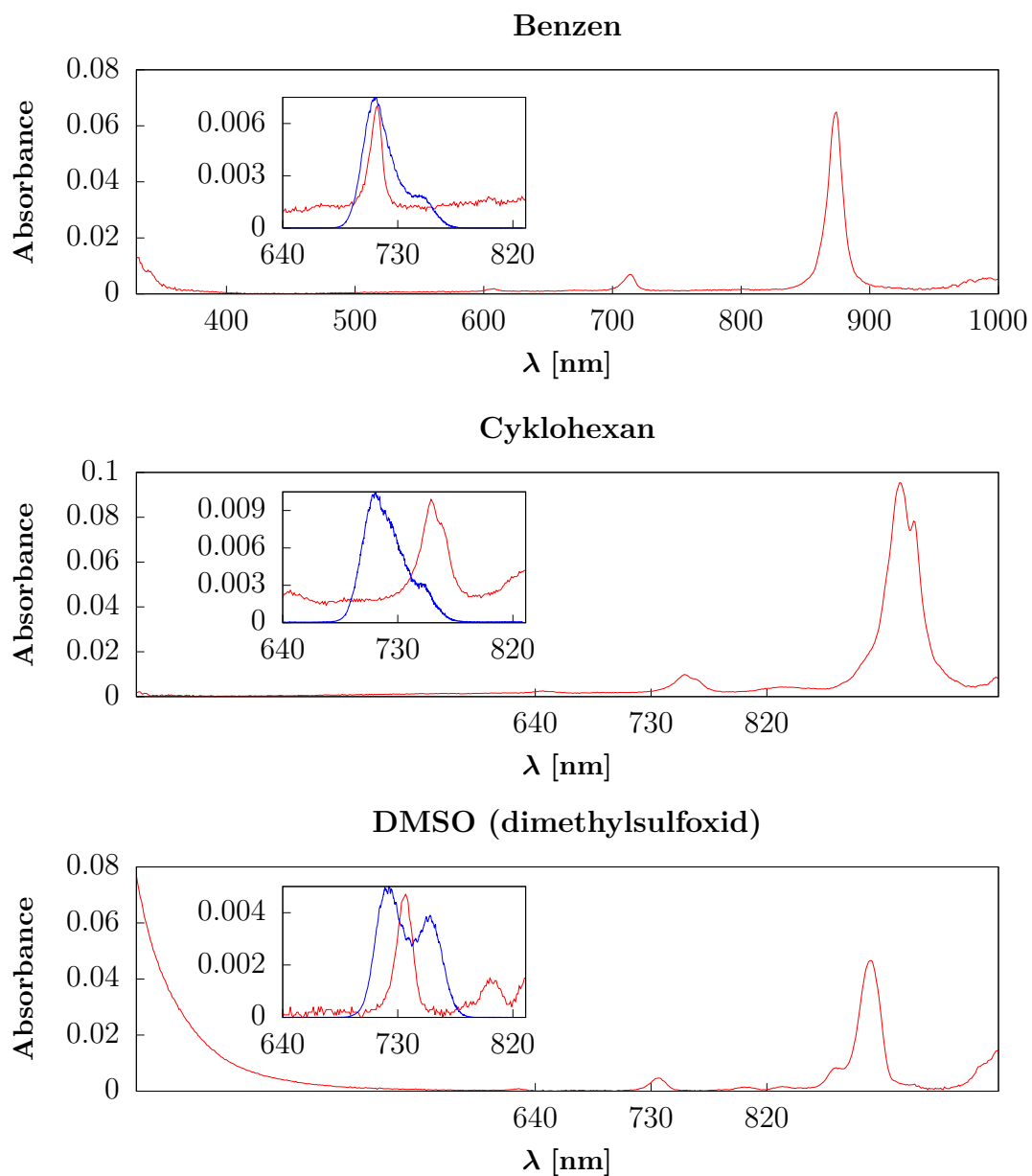
Seznam použité literatury

- [1] Tobias Brixner, Tomáš Mančal, Igor V. Stiopkin, and Graham R. Fleming. Phase-stabilized two-dimensional electronic spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 121(9):4221–4236, 2004.
- [2] Andrius Gelzinis, Ramūnas Augulis, Vytautas Butkus, Bruno Robert, and Leonas Valkunas. Two-dimensional spectroscopy for non-specialists. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 1860(4):271–285, 2019.
- [3] S. Mukamel and S. Mukamel. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Optical and Imaging Sciences Series. Oxford University Press, 1995.
- [4] R.H. Kingston. *Optical Sources, Detectors, and Systems: Fundamentals and Applications*. Optics and photonics. ACADEMIC PressINC, 1995.
- [5] Peng Zhao, Matthew Reichert, Sepehr Benis, David J. Hagan, and Eric W. Van Stryland. Temporal and polarization dependence of the nonlinear optical response of solvents. *Optica*, 5(5):583–594, May 2018.
- [6] Ivo H.M. van Stokkum, Delmar S. Larsen, and Rienk van Grondelle. Global and target analysis of time-resolved spectra. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 1657(2):82–104, 2004.

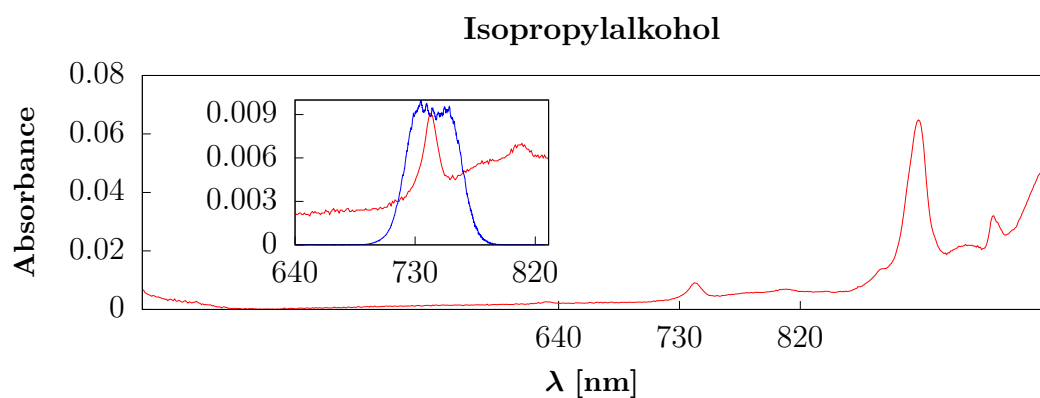
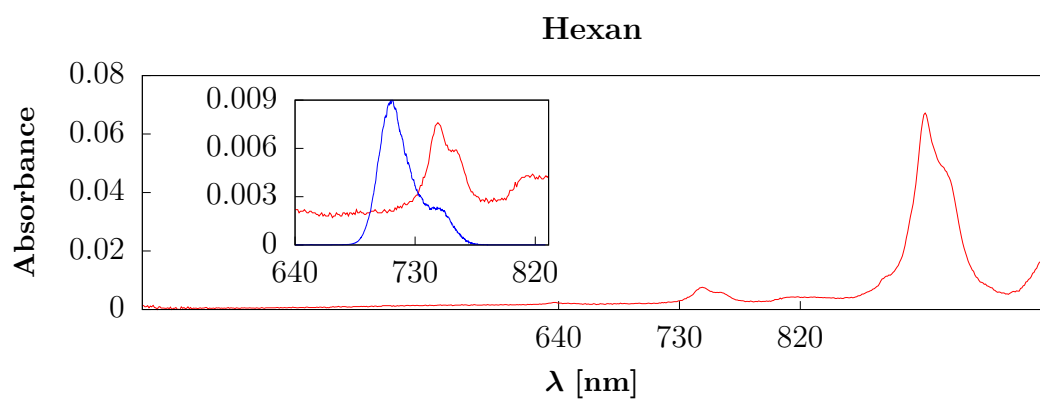
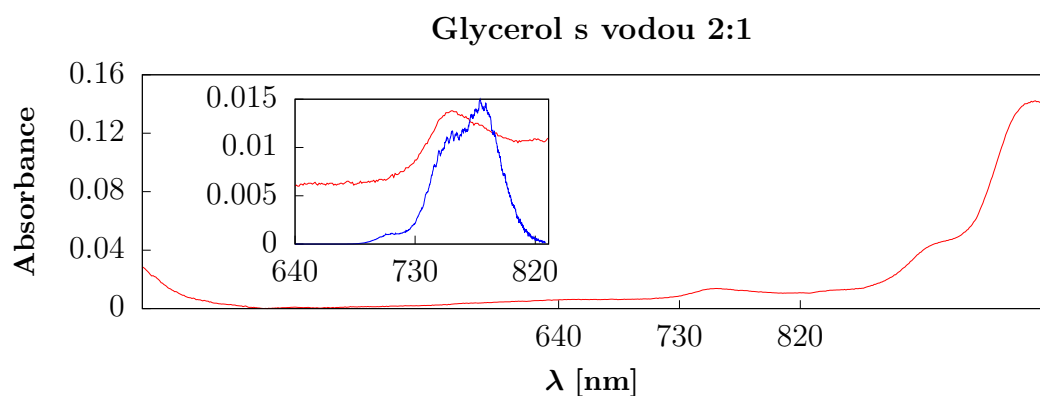
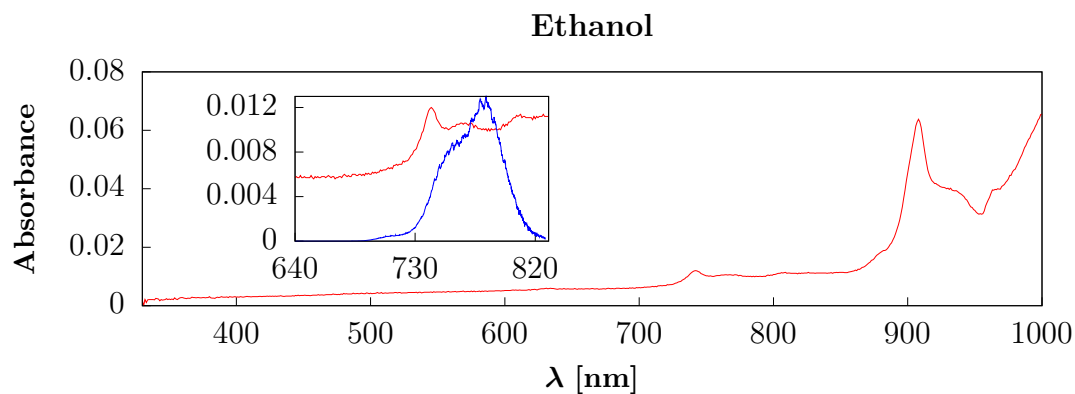
A. Přílohy

A.1 Absorpční spektra rozpouštědel

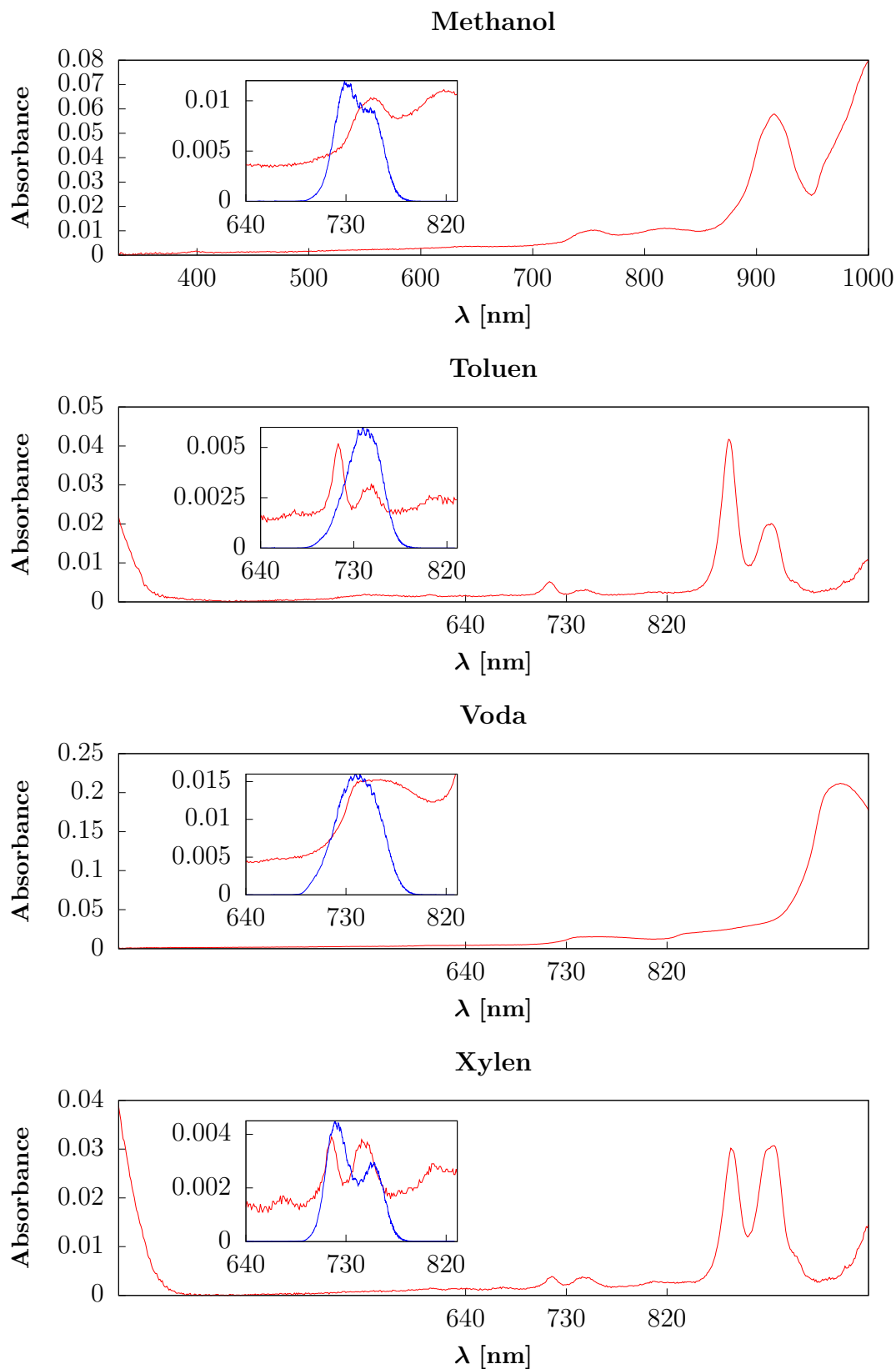
Obsahem této přílohy jsou absorpční spektra rozpouštědel zkoumaných v rámci práce. Spektra pro jednotlivá rozpouštědla jsou, dle abecedního pořadí rozpouštědel, zobrazena na obrázcích č.A.1, A.2 a A.3. U každého absorpčního spektra rozpouštědla je také uvedeno spektrum laseru použité při měření vzorku daného rozpouštědla. Z uvedených absorpčních spekter je patrné, že žádné z rozpouštědel významně neabsorbovalo ve spektrální oblasti 640 až 830 nm, kde probíhalo měření pomocí 2DES. Měření absorpčních spekter probíhalo v 1 cm SUPRASIL kyvetě, aby byla absorbance rozpouštědla co nejlépe měřitelná. Před měřením každého vzorku bylo provedeno měření tzv. base-line, kdy jak vzorek, tak referenci tvořily pouze prázdné kyvety. Následně bylo do kyvety pro vzorek vpraveno rozpouštědlo a měřeno jeho absorpční spektrum. Po každém vzorku byla kyveta vymyta vhodným rozpouštědlem, poté důkladně vypláchnuta vodou a následně vysušena dusíkem. Pro měření byl využit spektrometr Specord 250 od Analytik Jena.



Obrázek A.1: Červeně jsou vyznačena změřená absorpční spektra prvních tří rozpouštědel. Pro každé rozpouštědlo je také modře uvedeno spektrum laseru, se kterým bylo dané rozpouštědlo zkoumáno při měření 2DES.



Obrázek A.2: Absorpční spektra (červeně) několika rozpouštědel zkoumaných v rámci práce. Modrou čarou jsou uvedena spektra, která vykazoval laser při měření jednotlivých rozpouštědel metodou 2DES.



Obrázek A.3: Absorpční spektra, značená červenou čarou, čtyř z celkových jedenácti rozpouštědel zkoumaných v rámci práce. Pro každé rozpouštědlo je také modře uvedeno spektrum laseru, se kterým bylo dané rozpouštědlo zkoumáno při měření 2DES.

A.2 Časová náročnost měření

Časová náročnost experimentů dvoudimenzionální femtosekundové spektroskopie je dána, jak již bylo zmíněno, potřebou skenovat koherenční časy pro všechny měřené populační časy a potřebou mnoha populačních časů. Doba sbírání dat pro sestavení intenzitní mapy pro daný populační čas je ovlivněna především krokem koherenčního času, jeho rozsahem a počtem průměrování, tedy počtem snímků, jež detekční kamera pořídí pro daný populační a koherenční čas. Měření jednoho populačního času se tak pohybuje od zhruba 4 minut a 15 sekund, například pro cyklohexan, do 11,5 minuty v případě methanolu při intenzitě laseru $100 \mu\text{W}$.

V případě DMSO byla měření při obou intenzitách prováděna v rozsahu populačních časů -103,68 až 103,68 fs s krokem 3,84 fs. Pro intenzitu laseru $150 \mu\text{W}$ bylo zvoleno průměrování 5x a měření pro jeden populační čas trvalo 4,4 minuty. Pro intenzitu $100 \mu\text{W}$ bylo průměrováno 10x a měření trvalo 6,5 minuty. Tedy při dvojnásobném průměrování trvalo měření pouze 1,45x déle. Jednoduchou úvahu lze dospět k závěru, že zatímco samotné sbírání dat při průměrování 5x trvá zhruba 2,1 minuty, tak přenastavování skleněných klínů, zajišťujících zpoždění pulzů *A* a *B*, zhruba 2,3 minuty. Tedy hlavním problémem měření, z pohledu času, nebyla rychlost vyčítání dat CCD kamerou, ale rychlost nastavení skleněných klínů do správné polohy.

Jedinou přípustnou možností, jak urychlit měření, bylo tedy volení vhodného kroku populačního času. I přes to však některá měření byla velmi dlouhá, protože celkový počet populačních časů, ve kterých byla snímána data, často přesahoval padesát. Pro lepší představu je v tabulce č.A.1 uvedena časová náročnost měření jedné datové sady (rozuměno kompletní řady populačních časů) pro vybraná rozpouštědla, počet snímků (tedy populačních časů, pro které bylo měřeno) a další zajímavé údaje.

Rozpouštědlo	I_l [μW]	T [fs]	N	A_V	t_m [hod]
Voda	150	200	21	5	1,5
Cyklohexan	100	2000	59	5	4,1
Xylen	150	8000	94	5	7,4
Toluen	150	14000	149	5	11,7

Tabulka A.1: Přehled časové náročnosti vybraných měření. Pro rozpouštědla je vždy uvedena intenzita laserového svazku I_l , při které bylo měřeno. Dále populační čas T , do kterého bylo měřeno, počet snímků N (počet populačních časů, ve kterých bylo měřeno) a počet průměrování jednoho snímku A_V . V posledním sloupci je pak přibližná doba měření t_m jedné datové sady.