

Warszawa, 24.09.2014 r.

mgr Kamil Dawid Polok

Wydział Chemii UW

Pracownia Fizykochemii Dielektryków i Magnetyków

Autoreferat rozprawy doktorskiej

**“Transient molecular dynamics and structure;  
ultrafast Optical Kerr Effect and computer simulations”**

(Chwilowa dynamika i struktura;  
ultraszybki Optyczny Efekt Kerra i symulacje komputerowe)

Promotor:

Prof. dr hab. Wojciech Gadomski

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Ultraszybka dynamika, obejmująca ruchy między- i wewnątrz-molekularne w cieczech, natomiast w kryształach drgania sieci krystalicznej, zachodzi w skali czasu od femto- do pikosekund. Jej bezpośrednia obserwacja stała się możliwa w momencie wynalezienia laserów generujących femtosekundowe impulsy promieniowania. W niniejszej pracy przedstawiono układ doświadczalny do badania femtosekundowego optycznego efektu Kerra, zbudowany od podstaw na Wydziale Chemii UW. Unikatowa konstrukcja układu pozwala na dokonywanie szybkich pomiarów optycznie indukowanej dwójłomności z wysokim stosunkiem sygnału do szumu. W pracy opisano szczegóły techniczne sposobu detekcji i synchronizacji elementów układu, konstrukcję detektora różnicowego oraz zastosowane techniki korekcji zakłóceń sygnału.

Optycznie indukowana dwójłomność jest modulowana przez ruchy wewnątrz- i międzymolekularne, koherentnie wzbudzone w badanej próbce przez pompujący impuls laserowy. Jej próbkowanie odbywa się za pomocą drugiego impulsu, docierającego do próbki ze ściśle określonym opóźnieniem względem impulsu pompującego. Opisany układ wykorzystano do pomiaru odpowiedzi kerrowskiej w próbkach ciekłych takich, jak mieszaniny metanolu z acetonem i etanolu z wodą w temperaturze 300 K oraz próbkach stałych takich, jak kryształy aleksandrytu i YAG-u (czysty i domieszkowany jonami  $\text{Pr}^{3+}$  i  $\text{Nd}^{3+}$ ) w różnych temperaturach.

W przypadku próbek ciekłych, odpowiedź kerrowską otrzymano również poprzez symulacje dynamiki molekularnej, a następnie rozłożono na wkłady: cząsteczkowy, indukowany oddziaływaniami oraz mieszany. Otrzymane wyniki skonfrontowano z wynikami doświadczalnymi, gdzie zaobserwowano bardzo dobrą zgodność dla mieszaniny metanolu z acetonem. W przypadku mieszaniny etanolu z wodą, napisano w języku C, z wykorzystaniem środowiska CUDA, specjalną wersję oprogramowania, przeznaczoną do silnie zrównoległych obliczeń na procesorach graficznych. Szybkość obliczeń została w ten sposób zwiększona około 10-krotnie w stosunku do obliczeń na zwykłym procesorze komputera. W celu lepszego zrozumienia wyników symulacji, wyznaczono i przeanalizowano funkcje korelacji prędkości, prędkości kątowej oraz funkcję korelacji orientacyjnej. Pierwsze dwie pozwoliły wyróżnić ruchy międzymolekularne polegające na rozciąganiu i zginaniu wiązań wodorowych, rozciąganiu dimeru acetonu czy też obrotach cząsteczki acetonu w chwilowej klatce utworzonej przez sąsiednie molekuly. W przypadku wody zaobserwowano niemonotoniczną zmianę siły oddziaływań z klatką sąsiadów w funkcji stężenia wody w etanolu. Analiza orientacyjnej funkcji korelacji pozwoliła wyznaczyć czasy reorientacji molekuł w badanych układach. Wyniki symulacji przeanalizowano również pod kątem struktury sieci wiązań wodorowych, dla której wyznaczono prawdopodobieństwa różnych konfiguracji wiązań wodorowych oraz czasy życia takich wiązań między różnymi cząsteczkami. Ponadto, w przypadku mieszaniny metanolu z acetonem przeprowadzono dodatkowe badania doświadczalne, technikami stacjonarnych spektroskopii w podczerwieni i Ramana oraz czasowo rozdzielczej dwuwymiarowej spektroskopii w podczerwieni.

Sygnały kerrowskie dla próbek krystalicznych zmierzono w zakresie temperatur 263-373 K. Zarówno w przypadku kryształów aleksandrytu jak i YAG-u, sygnały koherentnych oscylacji fononowych dopasowano funkcją modelową w celu otrzymania zależności temperaturowej częstości i odwrotności czasu życia drgania. Zaobserwowana liniowość wspomnianych zależności potwierdziła trójfononowy mechanizm rozpadu fononów. Uzyskane wyniki wykorzystano do wyznaczenia stałych sprzężenia anharmonicznego. Dla kryształów YAG-u zbadano zależność częstości i czasu życia drgań od stężenia domieszki jonów  $\text{Pr}^{3+}$  i  $\text{Nd}^{3+}$ . Zauważone zmiany wytłumaczono zakładając niewielkie zaburzenia w strukturze krystalicznej wywołane domieszkowaniem, gdzie największe zmiany zaobserwowano w przypadku drgań obejmujących ruch atomu zastępowanego przez domieszkę. Ponieważ zmiany te są bardzo małe, a więc i trudne do zmierzenia, wysoka precyzja eksperymentu kerrowskiego jest bardzo przydatna, w szczególności gdy możliwe do uzyskania są tylko niskie stężenia domieszek, jak to jest w przypadku kryształów Pr:YAG i Nd:YAG.