UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI

MARIUSZ KOZIŃSKI

SPEKTROSKOPIA FEMTOSEKUNDOWA W PODCZERWIENI — MODELOWANIE TEORETYCZNE

KRAKÓW 2000

Praca magisterska wykonana w Zespole Femtochemii
Wydziału Chemii UJ

Pragnę złożyć podziękowania

Panu dr hab. Włodzimierzowi Jarzębie
Panu prof. Savo Bratosowi
Panu prof. Jean-Claude Leicknamowi
Panu dr Stanislasowi Pommeret
za opiekę i pomoc przy realizacji pracy

Zespołowi za miłą atmosferę

SPIS TREŚCI

Wstęp 5

I. Część I. Spektrometr femtosekundowy 6

I.1. Laser tytanowo – szafirowy: – budowa i zasada działania 6

I.1.a.) Synchronizacja modów 6

I.1.b.) Optyczny efekt Kerra 8

I.1.c.) Laser tytanowo - szafirowy 10

I.2. Układ wzmacniający impulsy 10

I.2.a.) Rozciągacz impulsów i kompresor 12

I.2.b.) Selektor impulsów 16

I.2.c.) Wzmacniacz 16

I.3. Spektrometr femtosekundowy 19

II. Część II. Model teoretyczny 22

II.1. Idea 22

II.2. Omówienie eksperymentu Bakkera 23

II.3. Teoria 25

II.3.a.) Wyrażenie na sygnał 25

II.3.b.) Pole elektryczne 28

II.3.c.) Część molekularna 29

II.4. Obliczenia numeryczne, wyniki 31

Podsumowanie i wnioski 34

Bibliografia 35

Dodatek A 36

Dodatek B 40

Dodatek C 42

Dodatek D 44

Wstęp

Do badania ultraszybkich procesów (np. dynamiki solwatacji, wewnątrzcząsteczkowego lub międzycząsteczkowego przeniesienia elektronu, elementarnych procesów reakcji chemicznych) w skali piko i femtosekundowej niezbędne jest posiadanie aparatury o takiej rozdzielczości czasowej. Najszybsze elektroniczne urządzenia umożliwiają pomiary z rozdzielczością czasową kilkudziesięciu pikosekund (próbkujące oscyloskopy), ewentualnie subpikosekund (kamera smugowa). Do badania jeszcze szybszych procesów konieczne jest zastosowanie laserów impulsowych, które zdolne są produkować impulsy o czasie trwania nawet mniejszych niż 10 femtosekund. Takim aparatem pomiarowym jest spektrometr femtosekundowy, wykorzystujący zalety lasera tytanowo – szafirowego. Opisany został on w pierwszej części niniejszej pracy.

W drugiej części przedstawiono zarys metody teoretycznego modelowania spektroskopii absorpcji przejściowej w podczerwieni. Polega ona na wykorzystaniu możliwości, jakie daje formalizm funkcji korelacji mechaniki statystycznej w kombinacji z optyką nieliniową. Na podstawie tej teorii zostało wyprowadzone wyrażenie na sygnał absorpcji w konkretnym przypadku spektroskopii wiązania wodorowego. Wykonano obliczenia na podstawie tego wyrażenia, próbując modelować eksperyment. Przedstawiono wyniki tych obliczeń oraz wnioski.

Celem niniejszej pracy było przedstawienie zasady działania spektrometru femtosekundowego, zjawisk, które zostały wykorzystane do jego skonstruowania i jego budowy, oraz teoretyczne modelowanie eksperymentu wykonanego za pomocą takiego aparatu.

Część I. – Spektrometr femtosekundowy

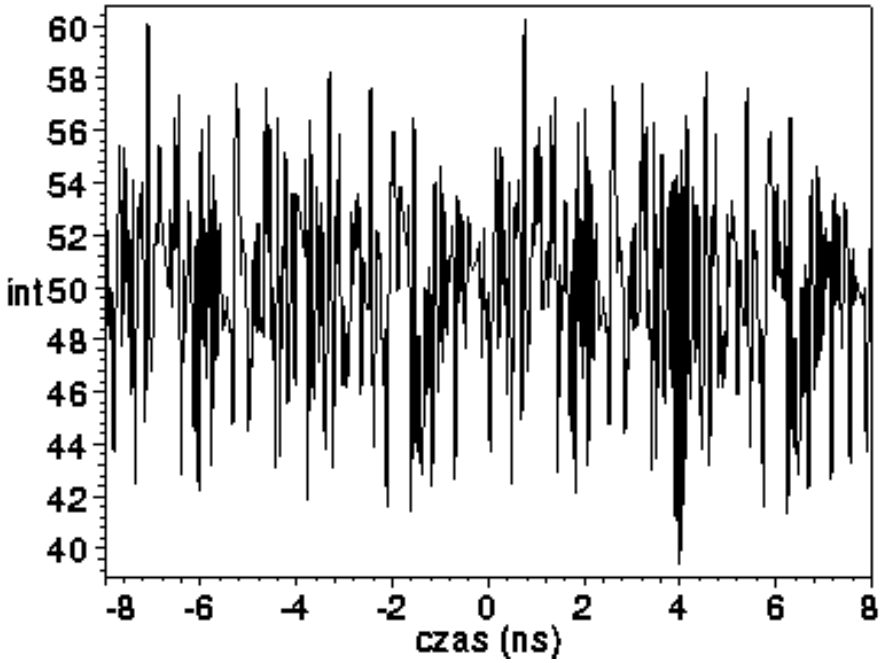
I.1. Laser tytanowo – szafirowy: – budowa i zasada działania

I.1.a.) Synchronizacja modów

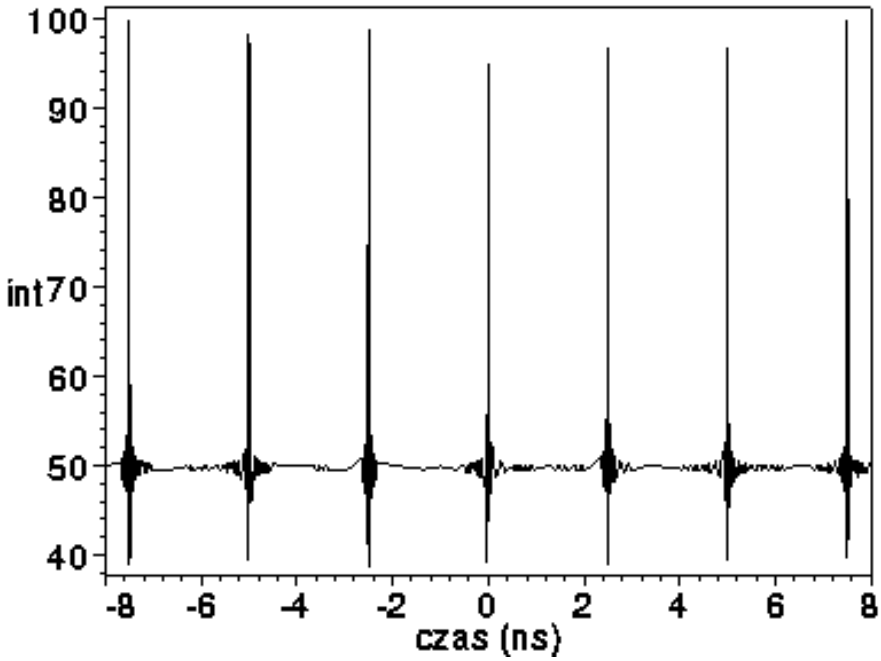
Podstawową i najczęściej używaną metodą otrzymywania krótkich impulsów jest synchronizacja podłużnych modów lasera. W laserze, w którym ośrodek czynny ma szerokie pasmo wzmocnienia (np. kilkaset nm w przypadku szafiru dopowanego jonami tytanu) możliwe jest powstanie wielu modów podłużnych o częstości $\nu_n = nc/2L$, odległych od siebie o $\delta\nu = c/2L$, mieszczących się w paśmie wzmocnienia $\Delta\nu$ ośrodka czynnego, gdzie c jest prędkością światła w próżni, L długością rezonatora, n liczbą naturalną a wzór ten stosuje się, gdy współczynnik załamania światła ośrodka czynnego przyjmiemy za równy jedności. Natężenie światła emitowanego przez taki laser można zapisać w postaci [1]:

$$I(t) = \left| \sum_n E_n \cos(2\pi\nu_n t + \varphi_n) \right|^2 \tag{1}$$

W większości przypadków fazy kolejnych modów (φ_n we wzorze 1.) są przypadkowe, co daje nam natężenie światła podobne do „lasu igieł" (rys. I.1.a.). Jeśli jednak w jakiś sposób fazy zsynchronizuje się tak, aby „wiedziały o sobie", to dostaniemy dudnienie modów podłużnych, co zaowocuje krótkimi impulsami o okresie $T = 1/\delta\nu$. Na rysunkach I.1.a. i I.1.b. przedstawiono te dwie sytuacje wymodelowane (za pomocą programu Maple) dla 100 modów o jednakowej amplitudzie i długości rezonatora równym 1,5 metra. W pierwszym przypadku fazy były przypadkowe, w drugim równe zeru. Im więcej modów bierze udział w dudnieniu, tym krótszy będzie generowany impuls, natomiast częstość powtarzania zależy od długości rezonatora.



Rys.I.1.a. Modelowe natężenie światła (jednostki umowne) od czasu w rezonatorze optycznym o długości 1,5m, działającym wielomodowo. 100 modów o równych amplitudach i przypadkowych fazach ($\varphi_n \neq . \varphi_{n+1}$).



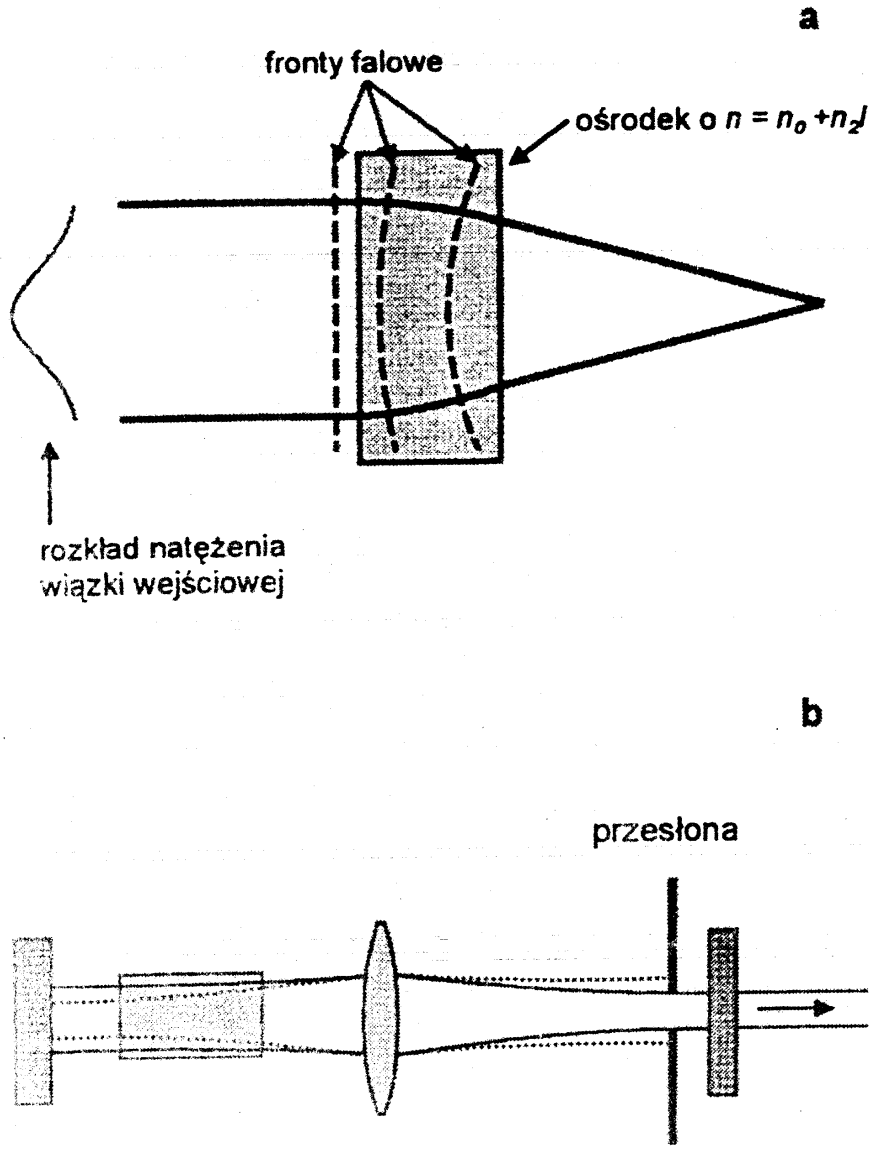
Rys.I.1.b. Modelowe natężenie światła (jednostki umowne) od czasu w rezonatorze optycznym o długości 1,5m, działającym wielomodowo. 100 modów o równych amplitudach i zsynchronizowanych fazach ($\varphi_n = 0$).

Znanych jest kilka sposobów synchronizacji modów. Dzielimy je na aktywne i pasywne. Do aktywnych należą modulacja amplitudy lub częstości za pomocą wstawienia do rezonatora laserowego modulatora. Gdy amplitudę (lub częstość) modulujemy z częstością równą

odległości między sąsiednimi modami, otrzymujemy synchronizację modów. Do pasywnych metod należy wykorzystanie nieliniowej absorpcji. W rezonatorze umieszcza się nieliniowy absorber (np. roztwór barwnika organicznego w kuwecie). Osłabienie przechodzącego światła przez ośrodek absorbujący jest odwrotnie proporcjonalne do jego natężenia. Tak więc dzięki fluktuacjom amplitudy modów lasera, najbardziej wzmocnione zostają i przetrwają jedna lub dwie fazy, w których będzie się skupiać cała moc lasera. W ten sposób otrzymuje się sprzężenie modów. Dzięki tym metodom otrzymywano impulsy nawet o czasie trwania 30 fs z laserów barwnikowych [2].

I.1.b.) Optyczny efekt Kerra

W 1990 roku został odkryty [3], a w 1991 roku zidentyfikowany nowy mechanizm samoistnej synchronizacji modów (self mode – locking) na podstawie optycznego zjawiska Kerra (KLM – Kerr Lens Mode – locking), na której to zasadzie działa laser tytanowo – szafirowy [4]. Optyczny efekt Kerra polega na wykorzystaniu nieliniowego współczynnika załamania światła. Dla dużych natężeń pola elektrycznego współczynnik załamania światła jest funkcją jego natężenia: $n = n_0 + n_2 I$, (gdzie n_0 jest klasycznym, n_2 nieliniowym współczynnikiem załamania światła, I natężeniem światła). Dla wiązki o gaussowskim przestrzennym rozkładzie natężenia (taki jest rozkład modu poprzecznego TEM_{00} w laserze), która przechodzi przez ośrodek o dodatnim n_2, współczynnik załamania największy jest na osi i maleje wraz z odległością od niej. W takim przypadku wiązka dostaje największego opóźnienia fazowego na osi, czyli zostaje zogniskowana. Efekt ten znany jest jako soczewka Kerra (rys.I.2.).

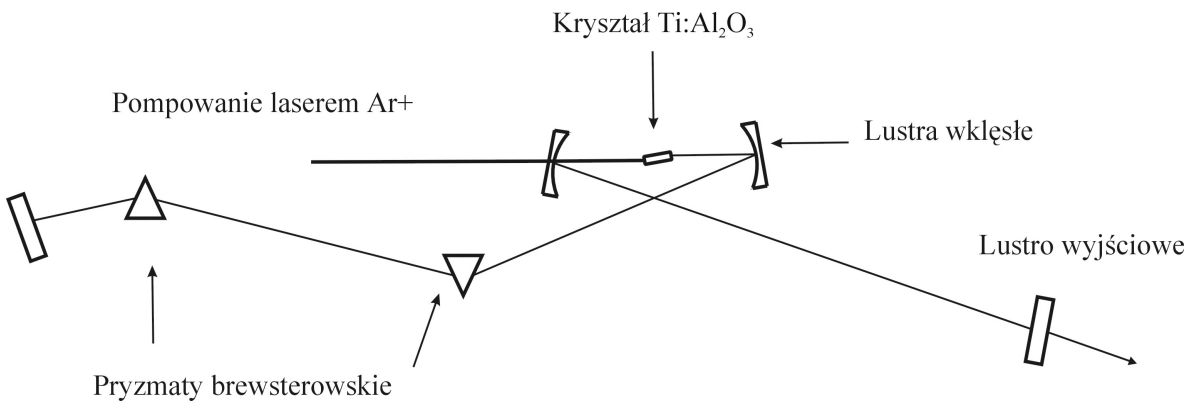


Rys.I.2. Optyczny efekt Kerra. a.) Silna wiązka a gaussowskim przestrzennym rozkładzie natężenia doznaje samoogniskowania w materiale a dodatnim nieliniowym współczynniku załamania światła (n_2). b.) Przykład wykorzystania tego efektu w rezonatorze lasera. Według [1].

Im większe jest natężenie światła, tym silniejszy jest ten efekt i zależeć będzie od niego przestrzenny kształt wiązki. Wprowadzając do rezonatora przeszkodę przestrzenną (np. przesłonę irysową) możemy wymusić na laserze zależność strat od chwilowego natężenia światła a więc synchronizację modów i pracę w reżimie impulsowym. Zaletą tej metody jest jej szybkość (czas relaksacji zjawiska Kerra jest rzędu femtosekundy), oraz nierezonansowość (nie zależy od częstości światła), przez co wytwarzać nią można bardzo krótkie impulsy. Na dodatek w wielu przypadkach sam ośrodek laserujący ma właściwości soczewki Kerra, przez co znacznie upraszcza się budowa lasera.

I.1.c.) Laser tytanowo – szafirowy

Takim przykładem jest wynaleziony przez Sibbeta [3] laser tytanowo – szafirowy ($Ti:Al_2O_3$), którego teoretyczny opis działania podał Piche [4]. Schemat tego lasera (działającego np. w pracowni Zespołu Femtochemii) został przedstawiony na rysunku I.3. Laser ten produkuje impulsy o czasie trwania 25 fs, długości fali 800 nm i mocy rzędu nJ z częstotliwością 100 MHz. Większość dzisiejszych spektrometrów femtosekundowych pracuje wykorzystując ten laser. Najkrótszy impuls uzyskany bezpośrednio z rezonatora (w układzie pierścieniowym) wynosi 7,5 fs [5], a po zewnętrznym skróceniu udało się uzyskać impulsy o czasie trwania 4,5 fs [6]. Są to do tej pory najkrótsze impulsy w zakresie światła widzialnego, jakie udało się uzyskać.



Rys.I.3. Schemat budowy lasera $Ti:Al_2O_3$ w konfiguracji X. Pompowanie kolinearne ciągłą wiązką lasera Argonowego. Kryształ $Ti:Al_2O_3$ chłodzony wodą do 20^0C, pryzmaty szklane do zrekompensowania dyspersji kryształu. Końcowe płaskie lustra dielektryczne, oraz dwa lustra wklęsłe.

I.2. Układ wzmacniający impulsy

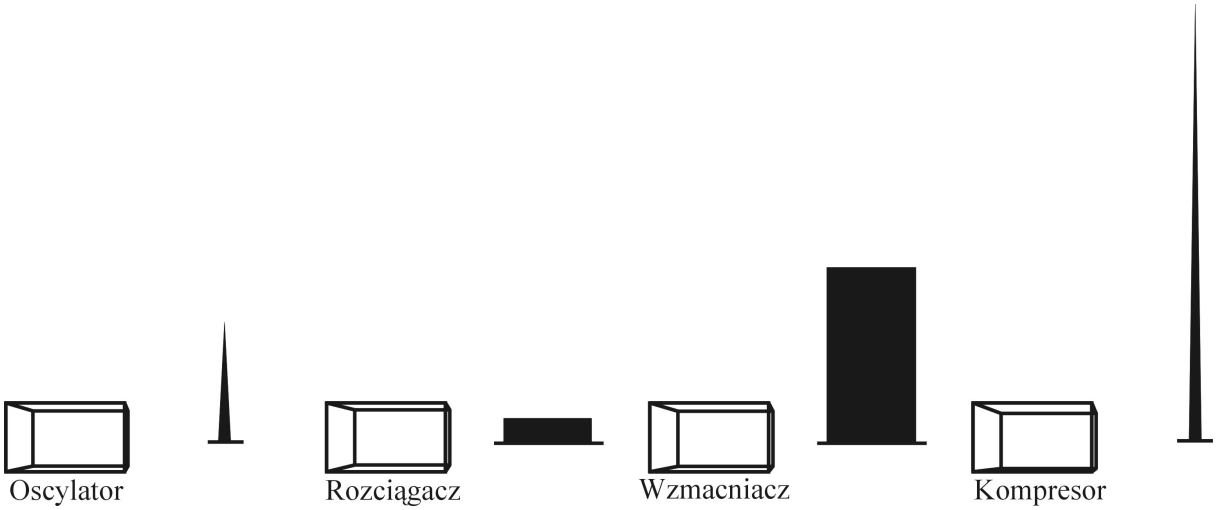
Energia impulsu uzyskanego z wyżej opisanego lasera (nJ) nie jest wystarczająca do wielu zastosowań, dla których potrzebne jest wykorzystanie krótkich impulsów. Potrzebne jest zatem ich wzmocnienie. Przy tym procesie występuje szereg problemów. Pierwszym z nich jest szerokość pasma wzmocnienia ośrodka wzmacniającego. Jak wiadomo, szerokość spektralna impulsu powiązana jest z jego czasem trwania relacją Heisenberga: $h\nu \approx 1/t$ – im krótszy impuls, tym szerszy spektralnie. Dlatego ośrodek wzmacniający powinien mieć

szerokie pasmo wzmocnienia, aby impuls przez niego przechodzący nie ulegał spektralnemu zwężeniu i jednocześnie wydłużeniu w czasie. Poza tym drugim ważnym parametrem jest strumień nasycający $J_{sat} = h\nu/\sigma$ (gdzie h jest stałą Plancka, ν częstością a σ przekrojem czynnym na emisję wymuszoną). Mówi on, jaką energię można uzyskać z ośrodka wzmacniającego o jednostkowym polu przekroju. Powinna ona być jak największa, gdyż ma to duży wpływ na rozmiary wzmacniacza. Trzecim parametrem jest czas przechowywania τ, który wpływa na łatwość pompowania ośrodka wzmacniającego i zależy od czasu życia stanu wzbudzonego ośrodka. Wartości tych parametrów dla kilku najczęściej stosowanych materiałów oraz teoretyczna moc szczytowa impulsu na cm^2 (P_t) podano w tabeli I.1.

Typ lasera	**Δν** [nm]	**τ** [μs]	**J_{sat}** [J/cm^2]	**P_t** [TW/cm^2]
$Ti:Al_2O_3$	230	3	0,6	120
Alexandryt	100	260	26	2000
Nd:szkło	28	400	7	100
Yb:szkło	200	840	32	3000

Tabela I.1. Właściwości materiałów stosowanych w ośrodkach wzmacniających impulsy. Według [7]

Wzmacnianie impulsów napotyka na jeszcze jeden podstawowy problem. Przy tak dużych mocach szczytowych (GW – TW/cm^2) znaczne stają się procesy nieliniowe (np. samoogniskowanie wiązki wskutek optycznego zjawiska Kerra), oraz dojść może do przebicia dielektrycznego i zniszczenia materiału. Rozwiązaniem tego problemu jest metoda wzmacniania impulsów świergoczących (ang. „chirped pulse amplification" – CPA). Polega ona na wydłużeniu impulsu wykorzystując zjawisko dyspersji prędkości grupowej (ang. „group velocity dispersion" – GVD, wzmocnieniu wydłużonego impulsu oraz skróceniu go do pierwotnej długości wykorzystując ujemne GVD. W ten sposób znika problem dużych mocy szczytowych w ośrodku aktywnym wzmacniacza. Ideowy schemat CPA przedstawiono na rysunku I.4.

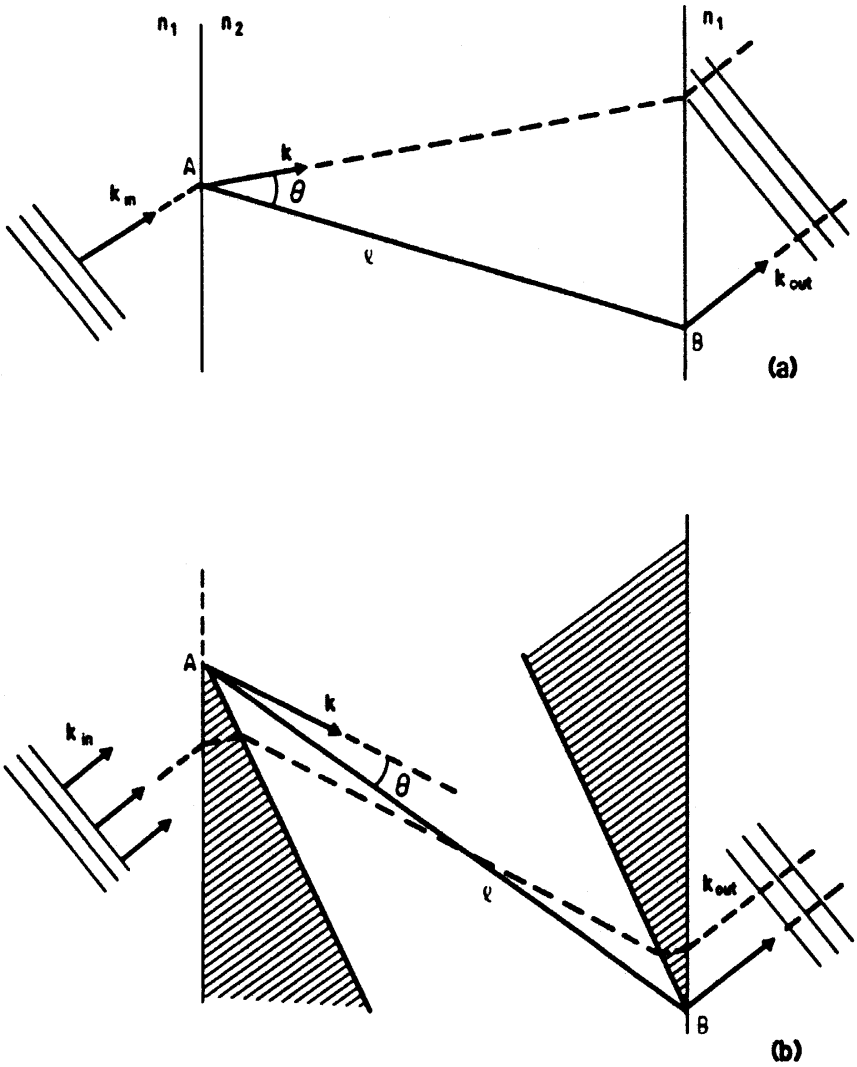


Rys.I.4. Schemat działania techniki wzmacniania impulsów świergoczących.

Poszczególne elementy układu wzmacniającego i zasady ich działania zostały opisane w poniższych rozdziałach.

I.2.a.) Rozciągacz impulsów i kompresor

Jak zostało to przedstawione powyżej, przed wzmocnieniem ultrakrótkiego impulsu powinien on być wydłużony, aby zapobiec niepożądanym efektom nieliniowym oraz zniszczeniu materiału ośrodka wzmacniającego. Po wzmocnieniu impulsy na powrót się skraca. Temu czasowemu wydłużeniu służy rozciągacz impulsów (ang. stretcher), a skróceniu kompresor. Jak to zostało pokazane przez Treacy'ego [8], para równoległych siatek dyfrakcyjnych wstawiona w drogę wiązki powoduje ujemną dyspersję prędkości grupowych, a więc nadaje się do kompensowania dodatniej GVD powodowanej przez materiały optyczne. Martinez i wsp. [9] wykazał, że każdy układ z dyspersją kątową wprowadza ujemną dyspersję prędkości grupowej. Jak to widać na rys.I.5.a.), opóźnienie fazowe któremu ulega załamana na płytce fala świetlna o wektorze falowym **k** między punktami A i B jest równe iloczynowi skalarnemu **k** i **AB**.



Rys.I.5. a.) Schemat ugięcia płaskiej fali świetlnej na płytce. b.) Struktura podwójnego pryzmatu, analogiczna do a.). Droga środka wiązki pokazana jest linią przerywaną. Odległść **AB** jest równa *l*. Reszta oznakowań jak w tekście.[9]

W takim przypadku droga optyczna wyraża się wzorem:

$$P = \phi c/\omega = n_2 l \cos\theta \,, \tag{2}$$

gdzie *l* jest odległością między A i B. Parametr dyspersji prędkości grupowej ma postać

$$D = \frac{-\omega}{\lambda l}\frac{d^2\phi}{d\omega^2} = \frac{-\omega}{\lambda l}\frac{d^2\,\omega P/c}{d\omega^2} = \frac{-\omega\lambda^2}{2\pi c^2 l}\frac{d^2 P}{d\lambda^2}\,. \tag{3}$$

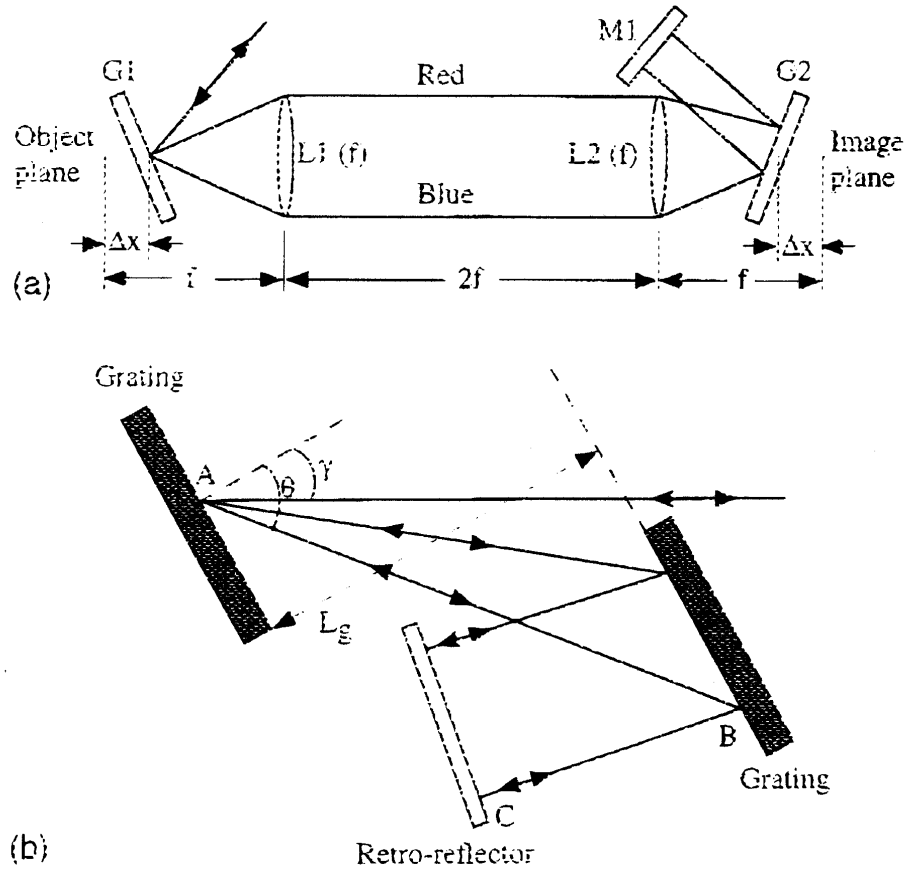
Obliczona z równania (2) druga pochodna P (zakładając $\theta = 0$ i kierunek **k** równy kierunkowi **AB**) przedstawia się następująco:

$$\frac{d^2P}{d\lambda^2} = \left[\frac{d^2n_2}{d\lambda^2} - n_2\left(\frac{d\theta}{d\lambda}\right)^2\right]l\,. \tag{4}$$

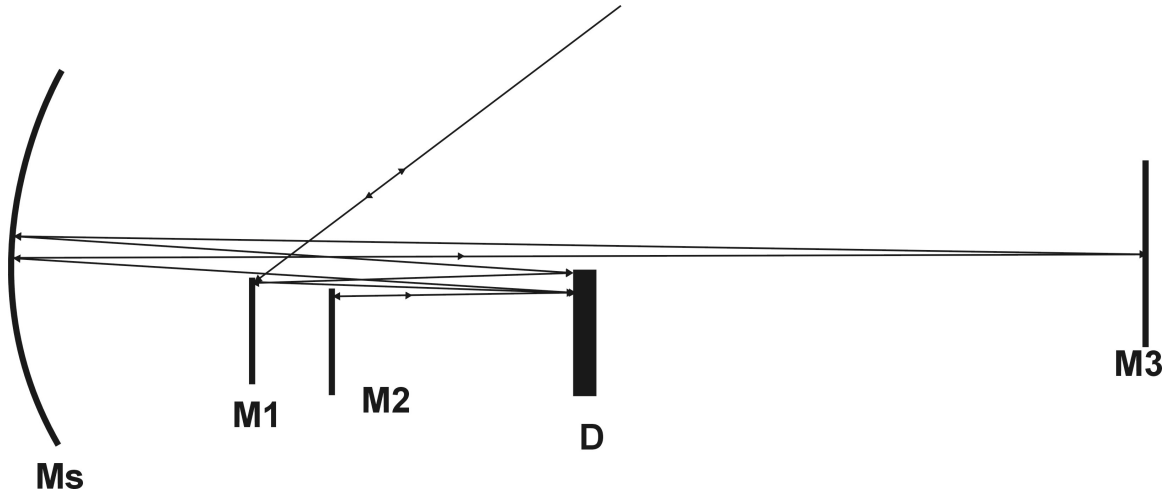
Jak widać to z równania (4), wkład dyspersji kątowej ($d\theta/d\lambda$) w dyspersję prędkości grupowych jest zawsze ujemny, niezależnie od znaku dyspersji materii. Zazwyczaj dyspersja materii przewyższa znacznie dyspersję kątową, lecz można zwiększyć udział tej drugiej np. ustawiając dwa pryzmaty ściankami równolegle (rys.I.5.b.). Wtedy $n_2 = 1$, a fala zostaje dwa razy ugięta, co zwiększa człon $d\theta/d\lambda$. W przypadku rzeczywistej wiązki o skończonym przekroju nie można dalej założyć, że $\theta = 0$, i (z równania 2.) dostajemy:

$$\frac{d^2P}{d\lambda^2} = \left[-\cos\theta\left(\frac{d\theta}{d\lambda}\right)^2 - \sin\theta\left(\frac{d\theta}{d\lambda}\right)^2\right]l\,. \tag{5}$$

Problem ten można rozwiązać ustawiając pryzmaty pod kątem Brewstera względem wiązki. Wtedy sin θ będzie dużo mniejsze od cos θ i ujemny człon będzie dominował. Powyższe rozumowanie jest też prawdziwe dla pary siatek dyfrakcyjnych. Najczęściej w kompresorach stosuje się dwie siatki i lustro zawracające wiązkę po tej samej drodze. W ten sposób uzyskuje się większy współczynnik kompresji (wiązka dwa razy przechodzi przez układ) i eliminuje się przestrzenne zniekształcenie wiązki powstałe po jednym przejściu. Wstawiając między dwie siatki dyfrakcyjne ustawione antyrównolegle teleskop, można ustawić ujemną odległość optyczną między obrazem pierwszej siatki a drugą siatką, uzyskując dokładnie odwrotny efekt, czyli dużą dodatnią dyspersję, a co za tym idzie – wydłużenie impulsu w czasie (rys.I.6.a.). Analogicznie będzie działać układ z jedną siatką, lustrem wklęsłym i dwoma lustrami płaskimi, przedstawiony na rysunku I.7. [11]. W takim układzie unika się chromatycznych i sferycznych aberracji.



Rys.I.6. Schemat budowy (a) – rozciągacza impulsów z układem dwóch antyrównoległych siatek dyfrakcyjnych z teleskopem, (b) – siatkowego kompresora podwójnego. [10]



Rys.I.7. Schemat budowy rozciągacza impulsów z lustrem wklęsłym. Rysunek przedstawia układ boczny. Lustro płaskie M3 jest ustawione dokładnie w ognisku lustra sferycznego Ms. Dyfrakcja zachodzi na siatce dyfrakcyjnej D w poziomie.

I.2.b.) Selektor impulsów

Aby skutecznie wzmocnić ciąg impulsów o częstości repetycji 100 MHz , potrzebne by były niesamowicie silne i wydajne wzmacniacze. Dlatego trzeba zmniejszyć ilość impulsów. Do tego celu służy selektor. Podstawowym jego elementem jest komórka Pockelsa, której zasada działania polega na elektrooptycznym zjawisku Kerra [12]. Wykorzystuje fakt, że pod wpływem silnego pola elektrycznego ośrodek izotropowy staje się dwójłomny – inny będzie współczynnik załamania światła dla wiązki równoległej do osi optycznej kryształu (wiązka normalna) i inny dla wiązki prostopadłej (wiązka nadzwyczajna). Współczynniki te powiązane są wzorem [13]:

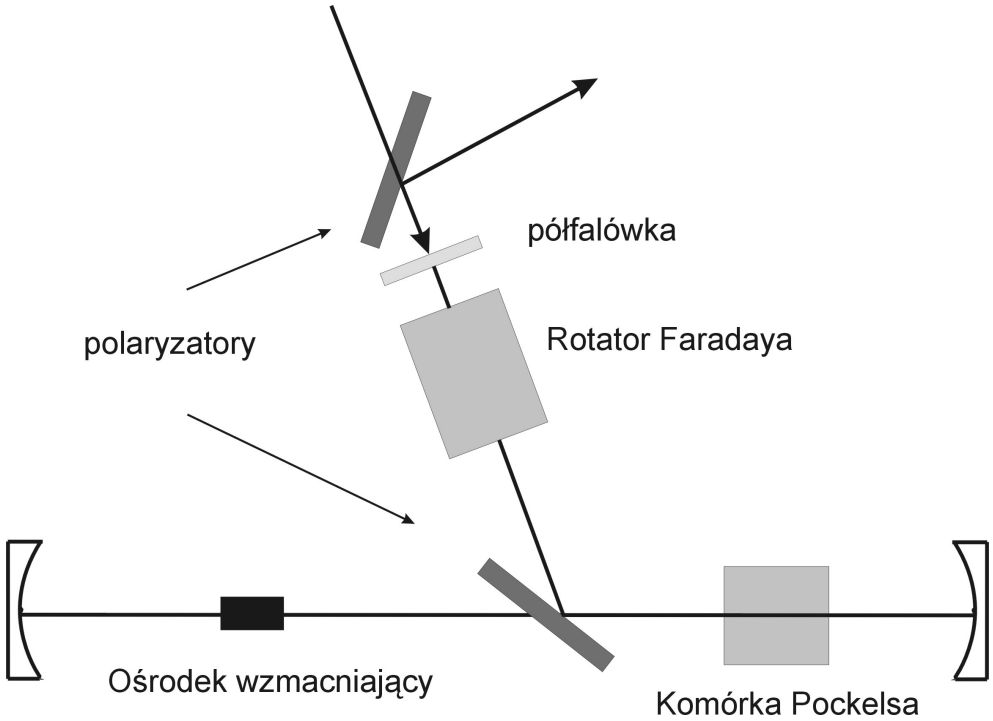
$$\frac{n_{\mathrm{II}} - n_{\perp}}{n} = KE^2 , \qquad (6)$$

gdzie E jest natężeniem pola elektrycznego a K stałą elektrooptyczną Kerra, zależną od długości fali i temperatury. Komórka Pockelsa składa się z nieliniowego kryształu kwaśnego fosforanu potasu (KDP), do którego przykładane jest na krótki czas (rzędu nanosekund) wysokie napięcie rzędu kilowoltów. Powoduje to skręt polaryzacji przechodzącego przez niego światła o 90°. Jeśli przed komórką i za nią umieści się polaryzatory o prostopadłych do siebie płaszczyznach polaryzacji, to układ taki będzie przepuszczał spolaryzowane światło tylko wtedy, gdy do kryształu będzie przyłożone napięcie, czyli będzie działać jak bardzo szybka migawka. Impulsy z lasera Ti:Al_2O_3 odległe są od siebie o ok. 10 ns, tak więc możliwe jest wyselekcjonowanie pojedynczych impulsów, z różnymi częstościami, w zależności od potrzeb zastosowania (1Hz – 5kHz).

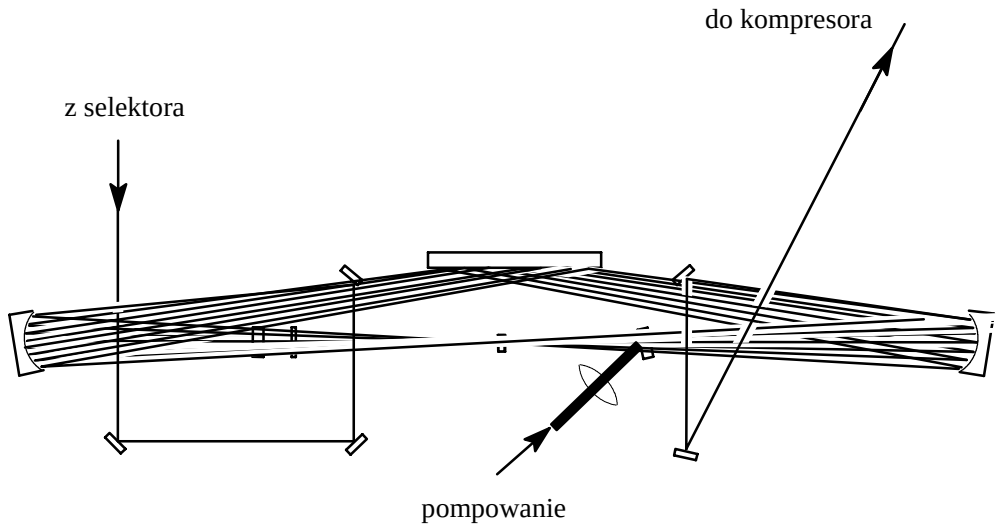
I.2.c.) Wzmacniacz

Najszerzej stosowanym materiałem czynnym wzmacniaczy laserowych jest szafir dopowany jonami tytanu, dzięki swoim dobrym własnościom – długiemu czasu życia stanu wzbudzonego, bardzo szerokiemu pasmu wzmocnienia (dzięki tej własności nadaje się do wzmacniania bardzo krótkich impulsów), stosukowo dużym strumieniem nasycenia (tabela I.1.), poza tym dobrym przewodnictwem cieplnym (46 W/mK w temperaturze 300 K) i

wysokim progiem zniszczenia (8 – 10 Jcm^{-2}). Dzięki tym własnościom z niedużego kryształu można uzyskać impulsy o energii nawet ok. 1 J. Istnieją dwa podstawowe typy wzmacniaczy (tzw. przedwzmacniaczy), ustawianych bezpośrednio za rozciągaczem i selektorem impulsów, charakteryzujących się ogromnym współczynnikiem wzmocnienia (10^6 – 10^7) – wzmacniacz regeneratywny i wzmacniacz o wielokrotnym przebiegu. Schematyczne układy tych instrumentów przedstawiono na rysunkach I.8.a. i I.8.b.



Rys.I.8.a. Schemat budowy wzmacniacza regeneratywnego. Wstrzyknięty impuls przebiega ok. 20 razy przez ośrodek czynny w rezonatorze, po czym jest wypuszczany na zewnątrz dzięki zmianom polaryzacji wytworzonym przez komórkę Pockelsa.



Rys.I.8.b. Wzmacniacz o wielokrotnym przebiegu. Aktywny ośrodek (kryształ $Ti:Al_2O_3$) ustawiony jest w ognisku dwóch luster sferycznych. Wiązka wzmacniana osiem razy przebiega przez kryształ przed opuszczeniem wzmacniacza.

W przypadku wzmacniacza regeneratywnego impuls świergoczący wstrzykiwany jest do wnęki oscylatora podobnego do lasera za pomocą selektora impulsów (np. komórka Pockelsa połączona z dwoma polaryzatorami), następnie wiązka przechodzi ok. 20 razy przez ośrodek wzmacniający o stosunkowo niskim współczynniku wzmocnienia ulokowanym w oscylatorze i następnie opuszcza go dzięki powtórnemu obrotowi polaryzacji, który został wywołany przez drugi przyrząd typu komórki Pockelsa. Użycie mało efektywnego ośrodka wzmocnienia jest konieczne aby uniknąć powstania spontanicznej emisji wzmocnienia. W tego typu wzmacniaczach pokrywanie się wiązki pompującej i sygnałowej jest dość dobre, co skutkuje 25%-wą efektywnością ekstrakcji energii. Stosuje się je w układach z których otrzymuje się niezbyt krótkie impulsy (ok. 100 fs), gdyż ilość elementów optycznych o dużym współczynniku załamania (polaryzatory, komórki Pockelsa) może powodować dyspersje wyższych rzędów (a tym samym wydłużenie impulsu) trudne do wyeliminowania [10].

W drugim typie wzmacniacza wiązka przechodzi wiele razy przez ośrodek wzmacniający bez użycia wnęki oscylatora. Dzięki temu łatwiej jest pozbyć się spontanicznej emisji wzmocnienia, można zastosować materiały o wyższym współczynniku wzmocnienia i mniej przejść przez ośrodek. Dzięki temu tego typu wzmacniacze, o różnorakiej budowie, znalazły zastosowanie w systemach generujących najkrótsze impulsy femtosekundowe.

Przy wzmacniaczach trzeba jeszcze zwrócić uwagę na dwa efekty. Jednym z nich jest zawężenie widma wzmacnianego impulsu wynikającego ze skończonej szerokości pasma

wzmocnienia ośrodka czynnego. Ma on większy udział dla materiałów o wąskim paśmie. Wzór na współczynnik wzmocnienia ($n(t,\omega)$) przedstawia się następująco:

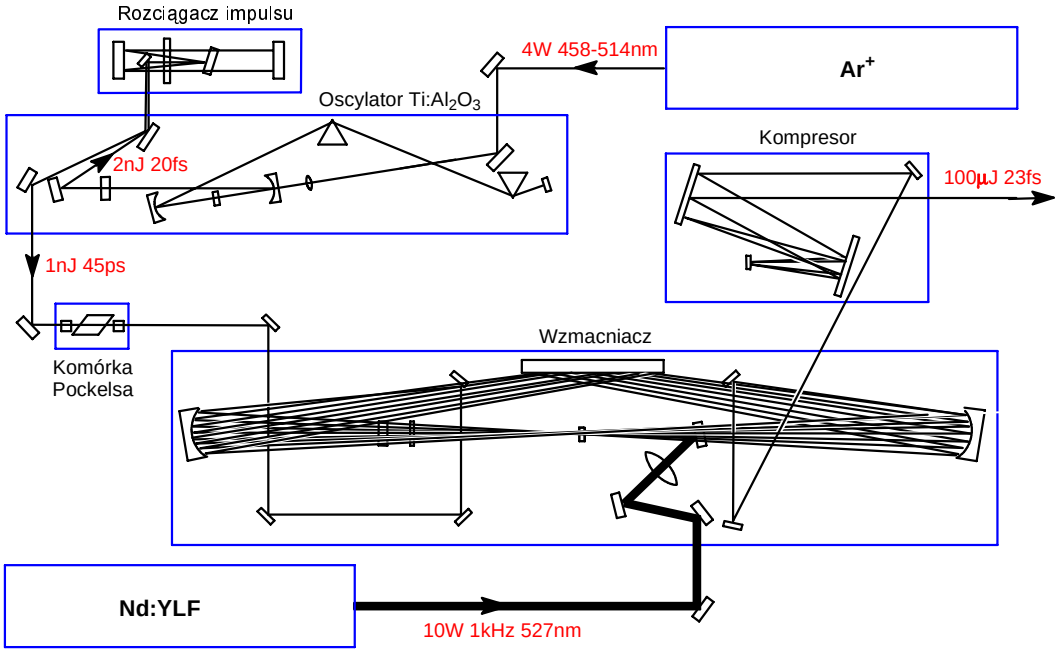
$$n(t,\omega) = n_i(0,\omega)\exp(\sigma(\omega)\Delta N), \tag{7}$$

gdzie ΔN jest całkowitą populacją stanu wzbudzonego wzdłuż drogi wiązki a σ przekrojem czynnym na emisję. Z tego wynika, że kolejne przejścia przez ośrodek mogą spowodować zwężenie spektralne impulsu, a co za tym idzie – jego wydłużenie czasowe. Czasami występuje też przesunięcie centralnej częstości impulsu. Drugi proces mający wpływ na długość wzmacnianego impulsu występuje przy natężeniach bliskich strumieniu nasycenia ośrodka wzmacniającego. W takim przypadku impuls podlega wzmocnieniu zależnym od przejściowej populacji stanu wzbudzonego. Tak więc w impulsie świergoczącym na początku występująca czerwona część zmniejsza populację tegoż stanu i ulega większemu wzmocnieniu niż następująca za nią część niebieska. Wszystkie te procesy mają wpływ na jakość otrzymywanych po wzmocnieniu impulsów. Ich udział zmniejsza się wraz ze wzrostem szerokości pasma wzmocnienia materiału użytego we wzmacniaczu.

I.3. Spektrometr femtosekundowy

W latach 1997-2000 w Zespole Femtochemii na Wydziale Chemii U.J. zbudowany został spektrometr femtosekundowy. Jego schemat przedstawiono na rys.I.9. Składa się on z lasera tytanowo – szafirowego, rozciągacza impulsów, selektora, wzmacniacza i kompresora, dwóch laserów pompujących – lasera argonowego firmy Zeiss pompującego laser Ti:Al_2O_3 oraz lasera Nd:YLF firmy Quantronix.

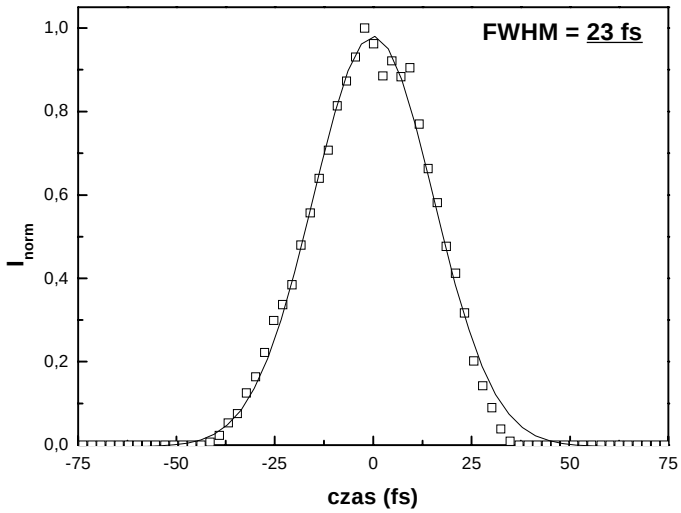
Oscylator i wzmacniacz impulsów femtosekundowych



Rys.I.9. Schemat budowy spektrometru femtosekundowego działającego w Zespole Femtochemii. Dzięki uprzejmości mgr R.Królickiego.

Laser Ti:Al_2O_3 – ustawiony w konfiguracji X, pompowany ciągłą wiązką z lasera Ar o mocy 4W i długości fali 458-514nm daje ciąg impulsów o długości 20fs, energii 2nJ, długości fali 800nm z częstością ok. 100MHz. Impulsy te są następnie rozciągane do długości 45ps (1nJ) w rozciągaczu impulsów składającego się z siatki dyfrakcyjnej (powlekanej złotem, n=500) w układzie Littrowa, dwóch luster płaskich i jednego złotego sferycznego lustra o ogniskowej 50cm. W selektorze impulsów składającego się z dwóch polaryzatorów kwarcowych obróconych względem siebie o 90° i komórką Pockelsa między nimi wybierany jest co stutysięczny impuls, dając częstość repetycji 1kHz. Wiązka następnie jest wzmacniana we wzmacniaczu o wielokrotnym przebiegu. Ośrodkiem czynnym jest 8mm-owy kryształ Ti:Al_2O_3 (0.05% Ti^+) ucięty pod kątem Brewstera, chłodzony wodą do 10 °C i ustawionym w ognisku dwóch dielektrycznych luster sferycznych o ogniskowej 51cm. Pompowany jest wiązką impulsową z lasera Nd:YLF (druga harmoniczna λ=527nm, moc 10W, częstość 1kHz, zsynchronizowana z komórką Pockelsa). Wiązka przechodzi przez kryształ 8 razy, za każdym przejściem odbijając się od trzech luster (dwóch sferycznych i płaskiego lustra złotego) w innym, natomiast ogniskując w krysztale w tym samym miejscu, po czym opuszcza wzmacniacz. Taki układ daje współczynnik wzmocnienia równy 10^6. Następnie impulsy

poddane są kompresji w układzie dwóch równoległych siatek dyfrakcyjnych (powlekane złotem, stała siatek wynosi 500 rys/mm) i jednego lustra, dając ostatecznie impulsy o energii 100μJ i długości 23 fs co daje moc szczytową impulsu równą 4 GW. Zmierzoną przykładową funkcję autokorelacji przedstawiono na wykresie I.10.



Rys.I.10. Funkcja autokorelacji impulsu femtosekundowego po wzmocnieniu uzyskanego w pracowni Zespołu Femtochemii. Szerokość połówkowa impulsu (23fs) została obliczona przyjmując dla impulsu funkcję sekant hiperboliczny. Kwadraty – dane eksperymentalne, linia ciągła – dopasowanie funkcji $sech^2$. Dzięki uprzejmości mgr B.Tokarczyka.

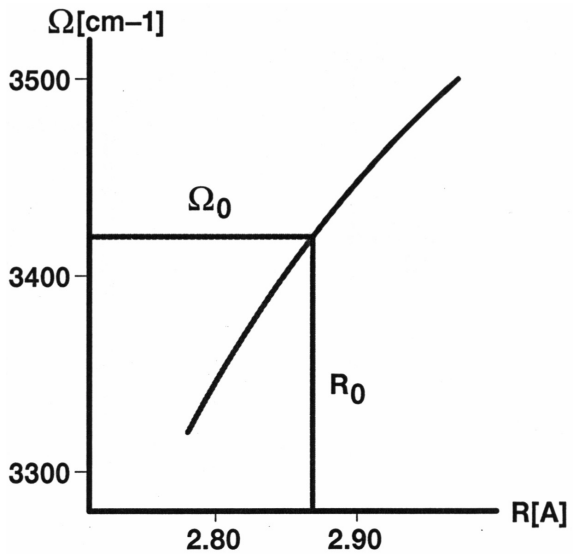
Zmierzono ją za pomocą autokorelatora wykorzystującego interferometr Michelsona i zjawisko generacji drugiej harmonicznej.

II. Model teoretyczny

II.1. Idea

Badania femtosekundowej dynamiki wiązania wodorowego bardzo się rozwinęły przez ostatnie dwudziestolecie. Dzięki źródłom promieniowania dającym przestrajalne impulsy laserowe w zakresie bliskiej podczerwieni o czasie trwania rzędu stu femtosekund o mocy kilkudziesięciu μJ możliwe stało się obserwowanie ruchów molekularnych w czasie rzeczywistym. Dla teoretycznego opisu tych zjawisk wykorzystuje się metody funkcji korelacji mechaniki statystycznej nieliniowych procesów optycznych.

Podstawową ideą eksperymentu jest obserwacja ruchu cząstek wody, a dokładniej zmiany długości wiązania wodorowego w czasie rzeczywistym. Ogólnie znana jest zależność częstości drgania wiązania wodorowego od jego długości (rys.II.1) [14].

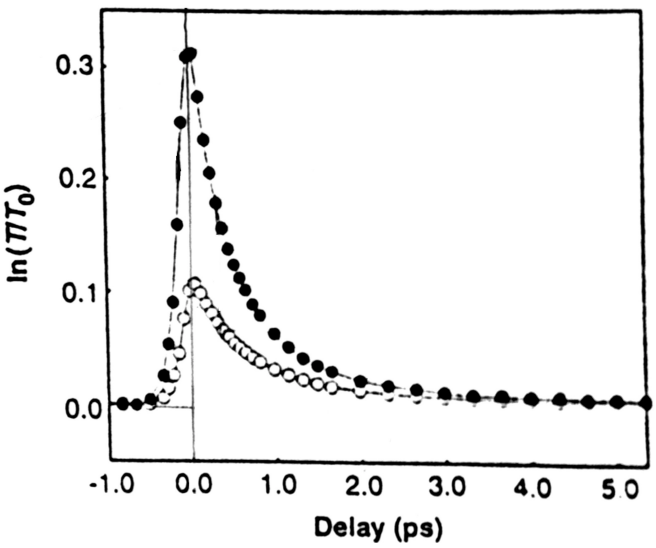


Rys.II.1. Schemat zależności częstości drgania OH od długości wiązania wodorowego (oś x – długość wiązania w angstremach, oś y – częstość drgania w cm^{-1}, Ω_0 – równowagowa częstość drgania, R_0 – średnia długość wiązania wodorowego). Według [15]

Naświetlenie roztworu HDO/D_2O wiązką światła o pewnej częstości Ω_1 powoduje wyselekcjonowanie cząsteczek wody o wiązaniu OH· · · O o odpowiedniej długości, lub inaczej, wygenerowanie koherentnie wzbudzonego pakietu falowego z wiązaniami o wąskiej dyspersji długości. Ewolucja tego pakietu jest monitorowana przez impuls próbkujący w czasie τ. Sygnał absorpcji przejściowej wykazuje przesunięcie solwatochromowe w zależności od tego, czy próbka była wzbudzana częstością niższą lub wyższą niż średnia częstość drgania rozciągającego wiązania wodorowego. W pierwszym przypadku przesunięty jest w stronę fioletu, w drugim w stronę czerwieni. Na odwrót, znając częstość piku $\Omega(\tau)$ sygnału w czasie τ, korzystając z powyższej relacji pomiędzy częstością a długością możemy określić tą odległość w czasie τ. W ten sposób możliwe jest badanie dynamiki wiązania wodorowego w czasie rzeczywistym.

II.2. Omówienie eksperymentu Bakkera

Bakker i współpracownicy w 1997 roku wykonali pomiar femtosekundowej absorpcji przejściowej w bliskiej podczerwieni, stosując rozróżnienie polaryzacji wiązek pompującej i próbkującej [16]. Aby uniknąć sprzężenia między wiązaniami wodorowymi poszczególnych cząstek pomiarów dokonano na 1%-wym roztworze HDO w D_2O. Jako źródło promieniowania posłużył komercyjny laser tytanowo – szafirowy, pompujący optyczny generator parametryczny i wzmacniacz. W ten sposób otrzymano przestrajalne impulsy IR w zakresie od 2.8 do 3.2 μm o czasie trwania 250 fs i mocy szczytowej 30 μJ. Impulsy te podzielono na impuls pompujący o mocy ok. 20 μJ i próbkujący o mocy ok. 1 μJ. Przeprowadzono eksperymenty jedno i dwukolorowe skupiając obydwie wiązki na cienkiej (200μm) kuwecie, przez którą przepływał roztwór HDO/D_2O. Zmierzono względną indukowaną transmisję $\ln(T/T_0)$ jako funkcję opóźnienia τ między impulsem pompującym a próbkującym. (T jest transmitancją próbki w obecności, a T_0 w nieobecności impulsu pompującego). Rozróżnienie polaryzacji wiązek pompującej i próbkującej uzyskano skręcając półfalówką polaryzację impulsu próbkującego pod kątem 45° względem polaryzacji impulsu pompującego. Składowe równoległe i prostopadłe sygnału ($\ln(T/T_0)_{\parallel}$ i $\ln(T/T_0)_{\perp}$) zmierzono ustawiając za próbką polaryzator. Przykładowe wyniki pomiarów dla częstości 3400 cm^{-1} przedstawiono na rys. II.2.

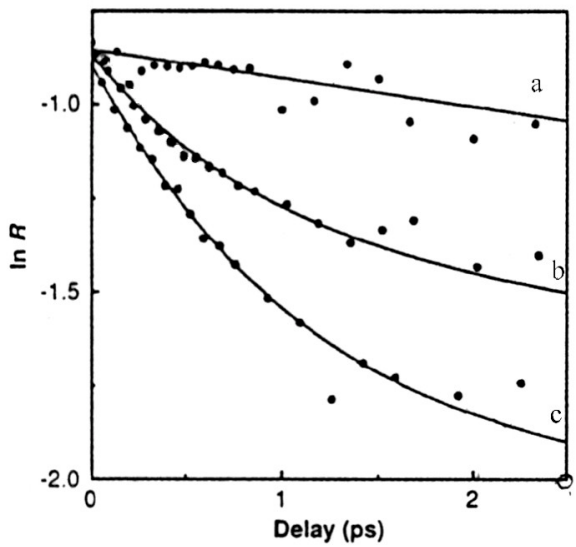


Rys. II.2. Sygnał transmitancji przejściowej dla częstości 3400 cm^{-1} w zależności od opóźnienia. Kropki pełne – sygnał równoległy; kropki puste – sygnał prostopadły. Według [16].

Rotacyjną anizotropię, na którą wpływa tylko dynamika orientacyjna, można przedstawić równaniem [17]:

$$R(\tau)=\frac{\ln(T(\tau)/T_0)_{\Pi}-\ln(T(\tau)/T_0)_{\perp}}{\ln(T(\tau)/T_0)_{\Pi}+2\ln(T(\tau)/T_0)_{\perp}} \qquad \text{(II.1)}$$

Przykład pomiarów przy częstościach 3320, 3400 i 3500 cm^{-1} przedstawiono na rys. II.3. Na podstawie pomiarów Bakker i wsp. doszli do wniosku, iż w wodzie występują dwa indywidua, jedno o silnym wiązaniu wodorowym, wykazujące wolną relaksację orientacyjną (13 ps) i drugie o słabym wiązaniu wodorowym, wykazujące szybką relaksację (0.7 ps). Wzbudzając przy średniej częstości (3400 cm^{-1}) zanik anizotropii można opisać krzywą bieksponencjalną, o stałych czasowych równych 13 i 0.7 ps.



Rys.II.3. Logarytm naturalny rotacyjnej anizotropii układu HDO/D_2O w zależności od czasu mierzony dla trzech częstości impulsu pompującego i próbkującego: a – 3320 cm^{-1}, b – 3400 cm^{-1} i c – 3500 cm^{-1}. Według [16].

II.3. Teoria

Teorię dotyczącą spektroskopii absorpcji przejściowej w podczerwieni opracowali Bratos i Leicknam [18, 19, 20]. Posłużyli się oni metodami mechaniki statystycznej optycznych procesów nieliniowych w cieczach. Poniżej streszczono założenia tej teorii.

II.3.a.) Wyrażenie na sygnał

Badany układ stanowi ciekła próbka o objętości V, która zostaje poddana działaniowi impulsu pompującego o częstości Ω_1 i słabego impulsu próbkującego o częstości Ω_2, opóźnionego o czas τ. Monitorowana jest energia impulsu próbkującego po przejściu przez próbkę. Mierzoną wielkością jest sygnał, $S(\Omega_1, \Omega_2, \tau) = W(\Omega_1, \Omega_2, \tau) - W_0(\Omega_2)$, gdzie W oznacza czasowo uśrednioną absorpcję próbki w obecności impulsu pompującego i jej braku. Dodatkowymi zmiennymi są pole elektryczne impulsu pompującego w miejscu $\boldsymbol{r}$ w czasie t: $\boldsymbol{E_1(r, t)}$, pole elektryczne impulsu próbkującego: $\boldsymbol{E_2(r, t)}$, całkowite pole elektryczne: $\boldsymbol{E(r, t)} = \boldsymbol{E_1(r, t)} + \boldsymbol{E_2(r, t)}$, gęstość momentu dipolowego $\boldsymbol{M(r, t)}$, oraz polaryzacja optyczna w obecności „pompy” i bez: $P(r,t)$ i $\overline{P}(r,t)$.

Ważnym elementem teorii jest zmienność pola elektrycznego w obrębie próbki. Mamy tu do czynienia z następującymi zależnościami: długość fali λ jest dużo mniejsza od rozmiarów próbki, natomiast ruchy molekularne są próbkowane na odległościach rzędu $l \ll \lambda$. W tym przypadku można uznać, iż układ, który poddawany jest działaniu przestrzennie zmieniającego się pola elektrycznego dynamicznie jest równoważny grupie podsystemów, dla których pole to jest stałe, natomiast zmienia się przechodząc z jednego systemu do drugiego. Rozpatrując taki układ, wektor $\boldsymbol{r}$ w $\boldsymbol{E}_1(\boldsymbol{r}, t)$ i $\boldsymbol{E}_2(\boldsymbol{r}, t)$ stanowi punkt wskaźnikowy w próbce. Wynik otrzymany z tymi założeniami trzeba uśrednić po wszystkich możliwych wartościach $\boldsymbol{r}$, czyli po komórce doświadczalnej.

Obliczanie sygnału opiera się na prawie Joule'a, które mówi, że moc rozproszona w jednostce objętości P równa jest iloczynowi gęstości prądu $\boldsymbol{J}$ przepływającego przez układ i polu elektrycznemu $\boldsymbol{E}$ w nim obecnemu:

$$P = \boldsymbol{JE} \tag{II.2}$$

W naszym przypadku $\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_2$ a $\boldsymbol{J} = d\boldsymbol{P}/dt$ lub $d\mathbf{P_0}/dt$. Stąd obliczone wyrażenie na sygnał (dla równoległych pól $\boldsymbol{E}_1$ i $\boldsymbol{E}_2$) jest wolne od wszelkich założeń:

$$\begin{aligned} S = W - W_0 = V\int_{-\infty}^{-\infty} dt\, J\cdot E = V\int_{-\infty}^{\infty} dt\left[\frac{d}{dt}\left(P-\overline{P}\right)\right]E_2 = V\left[\left(P-\overline{P}\right)E_2\right]_{-\infty}^{\infty} - V\int_{-\infty}^{\infty} dt\left[\frac{d}{dt}E_2\right]\left(P-\overline{P}\right) = \\ = -V\int_{-\infty}^{\infty} dt\left[\frac{d}{dt}E_2\right]\left(P-\overline{P}\right) \end{aligned} \tag{II.3}$$

Do końcowego obliczenia sygnału potrzebna jest znajomość polaryzacji ośrodka $\boldsymbol{P}$. W przypadku absorpcji przejściowej, gdzie próbka poddawana jest działaniu silnego pola elektromagnetycznego (moc szczytowa impulsu jest rzędu 20-30 μJ), nie można już tylko rozważać liniowej odpowiedzi ośrodka. Polaryzację można rozważać w takim przypadku jako sumę polaryzacji n-tego rzędu: $P = \sum_n P^n$. Ponieważ polaryzacja optyczna równa się ilorazowi makroskopowego indukowanego momentu dipolowego oraz objętości, $P(t) = \langle M(t)\rangle / V$, i dalej $\langle M(t)\rangle = V\,P(t) = \mathrm{Tr}[M\rho]$, to do otrzymania jej wartości potrzebna jest znajomość macierzy gęstości prawdopodobieństwa ρ. Można ją obliczyć stosując metodę perturbacyjną w przybliżeniu dipolowym. H_0 niech oznacza hamiltonian niezaburzonego

systemu, H_1 = - ME hamiltonian zaburzenia, gdzie M jest składową $\boldsymbol{M}$ w kierunku pola. Wtedy definiując operator Liouvilla systemu zaburzonego jako $L = (1/\hbar)[H, \quad]$ a jego niezaburzoną część jako $L_0 = (1/\hbar)[H_0, \quad]$, mamy $L_1 = (1/\hbar)[M, \,]$a $L = L_0 - EL_1$ (kwadratowe nawiasy oznaczają komutator) możemy rozwiązać równanie von Neumanna dla macierzy gęstości [dodatek A]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -iL\rho \tag{II.4}$$

Znając wyrażenia na elementy ρ kolejnych rzędów, podstawiając je do równania $VP(t) = \mathrm{Tr}[M\rho]$ otrzymamy wyrażenia na polaryzację. Zerowy oraz każdy parzysty rząd dla układów izotropowych zanika (ze względu na symetrię), więc rozpatrujemy tylko udział pierwszego i trzeciego rzędu (wyższe człony można zaniedbać), przy czym dla polaryzacji przy nieobecności impulsu pompującego $\overline{P}$ wystarcza uwzględnić udział członu liniowego. Uwzględniając wszystkie poprzednie wyniki otrzymujemy wyrażenie na sygnał. Po zaniedbaniu członu liniowego (zanika on po wycałkowaniu po przestrzeni) wynik wygląda następująco:

$$S(\Omega_1,\Omega_2,\tau) = \frac{2}{\hbar^3}\mathrm{Im}\left\{\begin{array}{l}\int_{-\infty}^{\infty}\int_0^{\infty}\int_0^{\infty}\int_0^{\infty} dt d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \left\langle \dot{E}_2(r,t)E(r,t-\tau_3)E(r,t-\tau_3-\tau_2)E(r,t-\tau_3-\tau_2-\tau_1)\right\rangle_E \times \\ \times\left\langle M(0)[M(\tau_1),[M(\tau_1+\tau_2),M(\tau_1+\tau_2+\tau_3)]]\right\rangle_S\end{array}\right\} \tag{II.5}$$

Jest to mechaniczno-statystyczne wyrażenie na sygnał w spektroskopii absorpcji przejściowej w podczerwieni. Średnia S oznacza uśrednienie po stanach systemu ciekłego i jest stacjonarną średnią równowagową, natomiast średnia E jest nierównowagową średnią po fazach (czyli po wszystkich możliwych realizacjach pól elektrycznych) i po komórce doświadczalnej.

II.3.b.) Pole elektryczne

Do obliczenia powyższej czteroczasowej funkcji korelacji pól elektrycznych trzeba przyjąć pewne założenia. W naszym przypadku mamy do czynienia z impulsami o kształcie gaussowskim o takim samym profilu czasowym, z niezależnymi, przypadkowymi fazami. Opóźnienie jednego impulsu względem drugiego wynosi τ. Można je opisać równaniami:

$$E_1(\mathbf{r},t) = \mathrm{Re}\left[E_{10}e^{-\gamma(t+\tau)^2}e^{i(k_1\mathbf{r}-\Omega_1 t)}e^{i\phi_1(t+\tau)}\right] = \mathrm{Re}\left[\widehat{E}_1(\mathbf{r},t)\right] \qquad \text{(II.6.a.)}$$

$$E_2(\mathbf{r},t) = \mathrm{Re}\left[E_{20}e^{-\gamma t^2}e^{i(k_2\mathbf{r}-\Omega_2 t)}e^{i\phi_2 t}\right] = \mathrm{Re}\left[\widehat{E}_2(\mathbf{r},t)\right] \qquad \text{(II.6.b.)}$$

gdzie E_{i0} są amplitudami, k_i jego wektorem falowym, ϕ_i fazą, Ω_i częstością optyczną a szerokość połówkowa impulsu $\tau_p \approx 1/\sqrt{\gamma}$. Pochodne czasowe fazy impulsów reprezentują dwa niezależne stacjonarne procesy. Można je zdefiniować następnymi własnościami:

$$\begin{gathered}\left\langle \dot{\phi}_1 \right\rangle = \left\langle \dot{\phi}_2 \right\rangle = 0 \\ \left\langle \dot{\phi}_1(0)\dot{\phi}_1(t) \right\rangle = \left\langle \dot{\phi}_2(0)\dot{\phi}_2(t) \right\rangle\end{gathered} \qquad \text{(II.7)}$$

Obliczenie funkcji korelacji obejmuje następujące kroki:

a.) pochodną czasową $E_2(\mathbf{r}, t)$ oblicza się tylko dla szybko zmiennej części $e^{i\Omega t}$.

b.) Po rozpisaniu całej funkcji na pojedyncze eksponenty i wycałkowaniu po komórce eksperymentalnej (***r***) zaniedbuje się wyrażenia rzędu E_2^4. Pozostają tylko człony nie zależące już od ***r*** typu:

$$\begin{gathered}\left\langle \widehat{E}_2^*(\mathbf{r},t_1)\widehat{E}_2(\mathbf{r},t_2)\widehat{E}_1^*(\mathbf{r},t_3)\widehat{E}_1(\mathbf{r},t_4)\right\rangle_E = E_{10}^2E_{20}^2\exp\left[i\Omega_2(t_1-t_2)+i\Omega_1(t_3-t_4)\right]\times \\ \times\exp\left[-\gamma\left(t_1^2+t_2^2+t'^2_3+t'^2_4\right)\right]\left\langle\exp\{i[-\phi_2(t_1)+\phi_2(t_2)]\}\right\rangle\left\langle\exp\{i[-\phi_1(t'_3)+\phi_1(t'_4)]\}\right\rangle\end{gathered} \qquad \text{(II.8)}$$

c.) eksponenty w powyższym równaniu uśrednia się za pomocą „cumulant expansion theorem” [dodatek B].

d.) Otrzymanych sześć funkcji można wycałkować po *t*, ponieważ ta zmienna pojawia się tylko w funkcji korelacji pola. Postać tych funkcji przedstawiono w dodatku B.

II.3.c.) Część molekularna

Do obliczenia funkcji korelacji związanej z momentami dipolowymi stosuje się następujący model. Oscylator OH przedstawia się jako trójpoziomowy kwantowo mechaniczny system zaburzony przez stochastyczny potencjał pochodzący od oddziaływań z rozpuszczalnikiem, traktowanym klasycznie. Czasowa ewolucja molekularnego momentu dipolowego podlega zmodyfikowanemu równaniu Heisenberga:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{i}{\hbar}[H, M] - \Gamma M \,, \tag{II.9}$$

gdzie adiabatyczny hamiltonian układu H zależny jest od energii oscylatora swobodnego OH $E_i^{(0)}$ oraz od energii oddziaływania oscylatora w stanie wibracyjnym „i" z rozpuszczalnikiem V_{ii}: $H_{ii}(t) = E_i^{(0)} + V_{ii}(t)$. Operator relaksacyjny Pauliego Γ opisuje wpływ otoczenia na populacje stanów kwantowych. Rozpatruje się cztery niezerowe elementy macierzowe momentu dipolowego M_{01}, M_{10}, M_{12}, M_{21} oraz cztery elementy macierzy relaksacyjnej o tej samej wartości Γ_{0101}, Γ_{1010}, Γ_{1212}, $\Gamma_{2121} = \Gamma$. W związku z tym dostajemy:

$$\begin{aligned}
&\frac{d}{dt}M_{ii} = \frac{i}{\hbar}\left(H_{ii}M_{ii} - M_{ii}H_{ii}\right) - \sum_{j=0}^{2}\Gamma_{iijj}M_{jj} \quad \Rightarrow \quad M_{ii}(t) = 0; \\
&\frac{d}{dt}M_{ij} = \frac{i}{\hbar}\left(H_{ii}M_{ij} - M_{ij}H_{jj}\right) - \Gamma_{ijij}M_{ij} = \left[\frac{i}{\hbar}\left(H_{ii} - H_{jj}\right) - \Gamma_{ijij}\right]M_{ij} \\
&\Rightarrow \quad M_{ij}(t) = M_{ij}(0)\exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt'\left(H_{ii} - H_{jj}\right) - \Gamma_{ijij}t\right]
\end{aligned} \tag{II.10}$$

Rozwijając komutator w wyrażeniu na funkcję korelacji momentów dipolowych otrzymujemy osiem członów typu $\langle M_{ij}(0)M_{ij}(t_1)M_{ij}(t_2)M_{ij}(t_3)\rangle$. Uśredniając eksponenty za pomocą „cumulant expansion theorem", zaniedbując wszystkie człony powyżej drugiego, otrzymujemy funkcje proporcjonalne do postaci:

$$G = \mathbf{e}^{(I\omega_0(t1-t2+t3))} \langle M_{0,1}{}^4 \rangle \mathbf{e}^{\left(\int_0^{t1}\int_0^{t1} \langle \omega(tp1)\,\omega(tp2) \rangle_c \, dtp2\, dtp1 + \int_0^{t2}\int_0^{t2} \langle \omega(tp1)\,\omega(tp2) \rangle_c \, dtp2\, dtp1 \right.}$$

$$+ \int_0^{t3}\int_0^{t3} \langle \omega(tp1)\,\omega(tp2) \rangle_c \, dtp2\, dtp1 - 2\int_0^{t2}\int_0^{t1} \langle \omega(tp1)\,\omega(tp2) \rangle_c \, dtp2\, dtp1$$

$$\left. + 2\int_0^{t3}\int_0^{t1} \langle \omega(tp1)\,\omega(tp2) \rangle_c \, dtp2\, dtp1 - 2\int_0^{t3}\int_0^{t2} \langle \omega(tp1)\,\omega(tp2) \rangle_c \, dtp2\, dtp1 \right), \quad \text{(II.11)}$$

gdzie $\hbar\omega_{1,0} = E_1 - E_0$, ω_0 jest średnią równowagową częstością drgania OH, $\langle \omega(t_1)\omega(t_2) \rangle_c = \langle \omega_{1,0}(t_1)\omega_{0,1}(t_2) \rangle_c = \langle \omega_{1,2}(t_1)\omega_{2,1}(t_2) \rangle_c$ a nawiasy oznaczają średniowanie. Funkcje te można uprościć wykorzystując zmianę współrzędnych i zakresu całkowania oraz wykorzystując fakt, że funkcje korelacji przesunięcia częstości są stacjonarne. Otrzymuje się wtedy wyrażenia o następującej postaci:

$$G = \mathbf{e}^{(i\,\omega_0(\tau_1+\tau_3))}\, \mathbf{e}^{\left(-\frac{\beta(0)\,\tau_1{}^2}{2} - \frac{\beta(0)\,\tau_3{}^2}{2} + \beta(\tau_2+\tau_3)\,\tau_1\,\tau_3\right)}\, \mathbf{e}^{(-(\Gamma_1\,\tau_1 + 2\,\Gamma_2\,\tau_2 + 3\,\Gamma_3\,\tau_3))} \quad \text{,(II.12)}$$

gdzie $\beta(\tau) = \langle \omega(0)\omega(\tau) \rangle$, $\beta = \beta(0)$ jest funkcją korelacji przesunięcia częstości, ω_0 jest średnią równowagową częstością drgania OH. Po wymnożeniu funkcji otrzymanych w wyniku obliczeń funkcji korelacji pola i momentów dipolowych, otrzymujemy 48 funkcji. Jak się okazuje jednak, większość z tych funkcji jest co najmniej o rząd wielkości mniejsza od sześciu funkcji przedstawionych w dodatku C. Liniowa kombinacja tych funkcji daje nam wyrażenia na sygnał przy równoległej i prostopadłej polaryzacji wiązek pompującej i próbkującej. Otwarta została postać funkcji β. Nie mamy jak dotąd doświadczalnych danych opisujących to przesunięcie, natomiast modelowanie metodą dynamiki molekularnej [21] pokazują na eksponencjalny zanik ze stałą czasową 200 fs. Przyjmując eksponencjalną lub bieksponencjalną postać funkcji β nie można uzyskać analitycznego rozwiązania potrójnej całki występującej w wyrażeniu na sygnał. Rozwiązaniem tego problemu są obliczenia numeryczne.

II.4. Obliczenia numeryczne, wyniki

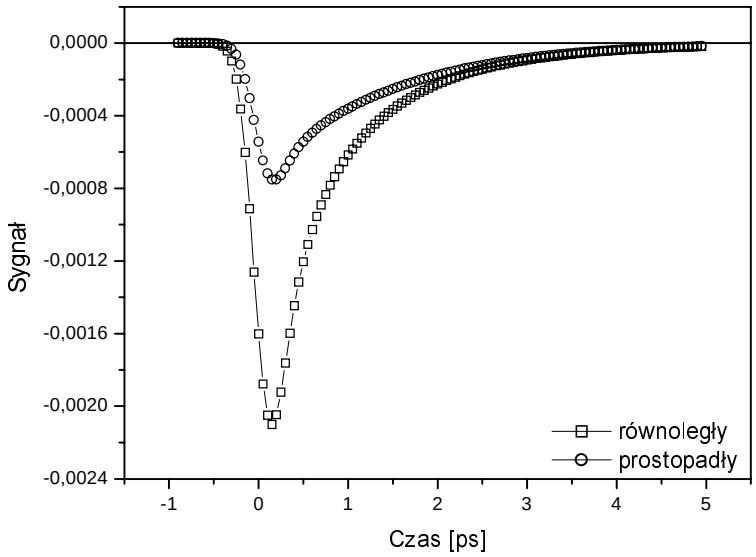
W pierwszym etapie próbowano rozwiązania powyższych całek za pomocą programu Mapple, wykorzystując jego wbudowane procedury numeryczne (kwadratura Clenshaw – Curtis, metoda podwójnych eksponent, metoda Newton – Cotes). Ponieważ zajmowały one bardzo dużo czasu (od 1 do 4 sekund na obliczenie dwudziestu całek pojedynczych w jednym wymiarze) zdecydowano się na użycie iteracyjnej metody Romberga (0,016 sekund na obliczenie tych samych całek, co poprzednio). Metoda ta jest rozszerzoną metodą trapezów stosowana iteracyjnie w celu wyeliminowania błędów kolejnych rzędów. Jest ona bardzo dokładna dla gładkich funkcji i już po pięciu iteracjach można uzyskać błąd względny mniejszy od 10^{-5}. Program do całkowania napisano w języku C, procedury iteracyjne i funkcje podcałkowe generując za pomocą programu Maple, optymalizując je jednocześnie. Przykładowy kod źródłowy podano w dodatku D.

Do obliczeń potrzebna jest znajomość parametrów występujących w końcowym wyrażeniu na sygnał. Można je obliczyć na podstawie danych eksperymentalnych takich jak szerokość połówkowa impulsu (t_p), czas relaksacji populacyjnej i orientacyjnej (τ_p, τ_o), szerokość połówkowa pasma absorpcji (Δ_{FWHM}) lub z danych uzyskanych z modelowań komputerowych, czyli czas korelacji przesunięcia częstości τ_ω. Wartość funkcji korelacji faz impulsów Φ oraz współczynnika anharmoniczności oscylatora OH (ξ) założono. W tabeli II.1. przedstawiono wartości tych parametrów, użytych do obliczeń.

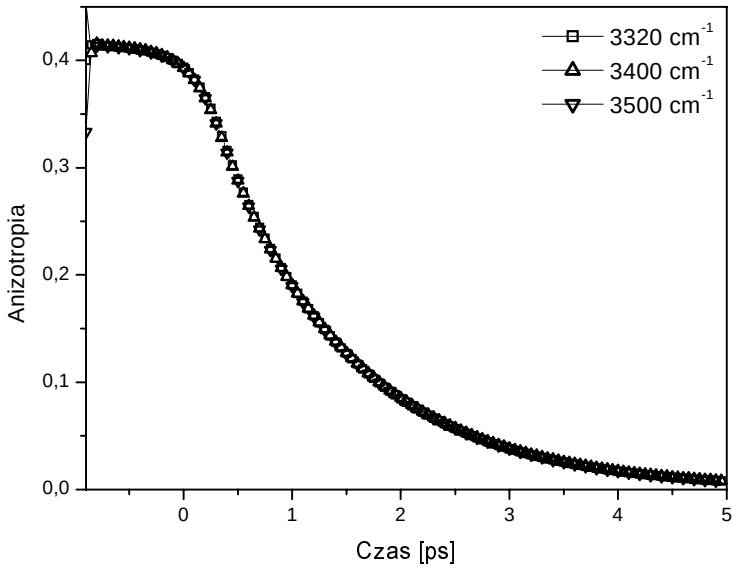
Parametr	**Wartość**	**Dane eksperymentalne lub modelowe**	**Metoda obliczenia**
Γ_p	0,4 ps^{-1}	τ_p = 1,3 ps	$\Gamma_p = 1/2\tau_p$
Γ_o	0,4 ps^{-1}	τ_o = 2,5 ps	$\Gamma_o = 1/\tau_o$
Γ_ω	1,43 ps^{-1}	τ_ω = 0,7 ps	$\Gamma_\omega = 1/\tau_\omega$
γ	22,18 ps^{-2}	t_p = 0,250 ps	$\gamma = -\frac{2\ln(1/2)}{t_p^2}$
β_0	400 ps^{-2}	Δ_{FWHM} = 250 cm^{-1}	$\sqrt{\beta_0} = \Delta_{FWHM} \Big/ 2\sqrt{2\ln(2)}\, 2\pi c$
ξ	1,5	–	Założenie
Φ	0	–	Założenie

Tabela II.1. Wartości i metody obliczenia parametrów użytych do obliczeń.

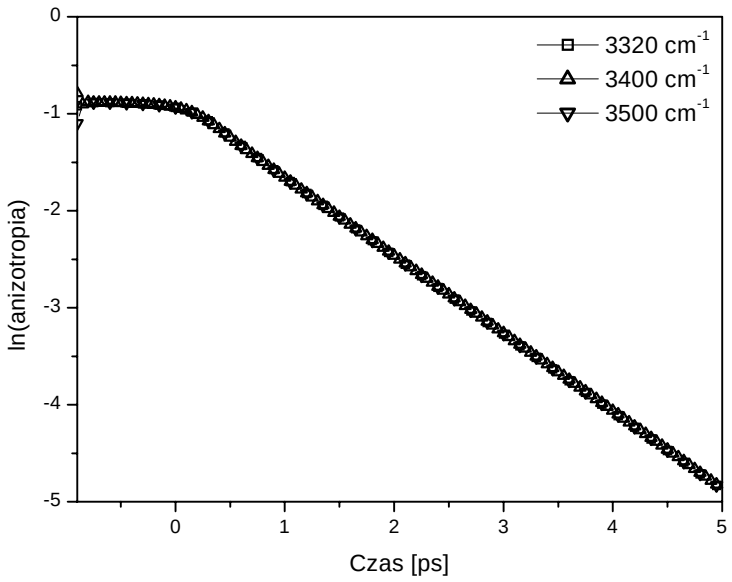
Poniżej na wykresie II.1. przedstawiono wynik obliczeń – sygnał – dla częstości 3400 cm^{-1}, na wykresie II.2 anizotropię rotacyjną dla trzech częstości: : 3320, 3400 i 3500 cm^{-1}, a na wykresie II.3. logarytm anizotropii dla tych samych częstości.



Wykres II.1. Obliczony sygnał prostopadły (kółka) i równoległy (prostokąty) dla częstości 3400cm^{-1}.



Wykres II.2. Anizotropia rotacyjna obliczona dla trzech częstości.



Wykres II.3.Logarytm naturalny z anizotropii rotacyjnej dla trzech częstości.

Jak widać to na wykresie II.1., teoria dość dobrze oddaje eksperymentalną rzeczywistość (por rys.II.2.). Obliczona anizotropia wykazuje monoeksponencjalny zanik ze stałą czasową 2.5 ps, nie oddając podwójnego charakteru odkrytego przez Bakkera[16]. Zastosowanie bieksponencjalnej funkcji β nie zmienia zaniku anizotropii. Powodem tego może być fakt nie uwzględnienia sprzężeń między rotacjami a wibracjami (zastosowano tzw. zdekorelowany model). Następnym krokiem w kierunku lepszego opisu tego rodzaju spektroskopii może być uwzględnienie tego efektu w teoretycznym obliczaniu sygnału.

Podsumowanie i wnioski

W pierwszej części pracy przedstawiono instrument o największej jak dotychczas osiąganej rozdzielczości czasowej – spektrometr femtosekundowy. Opiera się on na laserze tytanowo – szafirowym. Dzięki takiemu urządzeniu możliwe jest uzyskanie rozdzielczości rzędu femtosekund. Przedstawiono zasadę jego działania oraz budowę. Opisano zjawiska, które leżą u podstawy jego działania (optyczny efekt Kerra, synchronizacja modów), oraz które są wykorzystywane do osiągnięcia odpowiednich parametrów pracy (skracanie, wzmacnianie i wydłużanie ultrakrótkich impulsów laserowych).

W drugiej części skoncentrowano się na teoretycznym modelowaniu eksperymentu femtosekundowej spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni. Wyprowadzono mechaniczno – statystyczne wyrażenie na sygnał absorpcji przejściowej. Następnie obliczono funkcje korelacji występujące w tym wyrażeniu dla konkretnego przypadku: femtosekundowej spektroskopii wiązania wodorowego. Wykonano numeryczne obliczenia sygnału i anizotropii dla trzech częstości wzbudzania. Wyniki pokazują w jednej części bardzo dobrą zgodność z eksperymentem (sygnał). W drugiej części otrzymany monoeksponencjalny zanik anizotropii, niezależny od długości fali wzbudzania, nie potwierdza istnienia dwóch indywiduów w wodzie, jakie zasugerował Bakker [16]. Wywnioskowano niedostateczną dokładność użytego modelu, oraz wskazano na możliwe jego rozszerzenie uwzględniające sprzężenie między rotacją a wibracją cząsteczki wody.

Bibliografia

1. C.Radziewicz, P.Wiewiór, *Postępy Fizyki* **49**, 181 (1998)
2. J.A.Valdamis, R.L.Fork,J.P.Gordon, *Opt. Lett.* **10**, 131 (1985)
3. D.E.Spence, PN.Kean, W.Sibbet, *Opt. Lett.* **16**, 42 (1991)
4. M.Piche, *Opt. Commun.* **86**, 156 (1991)
5. L.Xiu, Ch.Spielmann, F.Krausz, R.Szipöcs, *Opt. Lett.* **21**, 1259 (1996)
6. M.Nisoli, S.De Silvestri, O.Svelto, R.Szipöcs, K.Ferencz, Ch.Spielmann, S.Sartania, F.Krausz, *Opt. Lett.* **25**, 522 (1997)
7. G.Mourou, *J.Chem.Ed.* **75,** 565 (1998)
8. E.B.Treacy, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-5**, 454 (1969)
9. O.E.Martinez, J.P.Gordon, R.L.For, *J.Opt.Soc.Am. A* **1**, 1003 (1984)
10. S.Backus, C.G.Durfee III, M.M.Murnane, H.C.Kapteyn, *Rew. Scien. Instr.* **69**, 1207 (1998)
11. S.J.Kane, *Applied Physics (MI)*, 137 (1996)
12. W.Demtröder, *Spektroskopia Laserowa* PWN Warszawa 1993, str.529
13. K.Pigoń, Z.Rudziewicz *Chemia Fizyczna* PWN Warszawa 1980, s.642
14. W.Mikenda, *J.Mol.Struct.* **147**, 1 (1986)
15. S.Bratos, *CNRS Info* **374**, 9 (1999)
16. S.Woutersen, U.Emmerichs, H.J.Bakker, *Science* **278**, 658 (1997)
17. H.Graener, G.Seifert, A.Laubereau, *Chem.Phys.Lett.* **172**, 435 (1990)
18. S.Bratos, JC.Leicknam, *J.Chim.Phys.* **93**, 1737 (1996)
19. S.Bratos, JC.Leicknam, *J.Chem.Phys.* **101**, 4536 (1994)
20. S.Bratos, JC.Leicknam, *J.Chem.Phys.* **103**, 4887 (1995)
21. M.Diraison, J-Cl.Leicknam, G.Tarjus, S.Bratos, *Phys.Rev.E* **50**, 2689 (1994)

DODATEK A

Rozwiązanie równania Liouvilla dla macierzy gęstości. Oznaczenia: $\beta = \frac{k}{T}$, gdzie k jest stałą Boltzmanna a T temperaturą; C jest stałą całkowania; reszta oznaczeń jak w rozdziale II.3.a.).

$$\rho_0 = C\,\mathbf{e}^{(-\beta H_0)}$$

$$\rho_1(t) = i\int_{-\infty}^{t} \mathrm{E}(t_1)\,\mathbf{e}^{(-i L_0(t-t_1))}\,L_1\,\rho_0\,dt =$$

$$i\int_{-\infty}^{t} \mathrm{E}(t_1)\,\mathbf{e}^{(-i L_0(t-t_1))}\,L_1\,\rho_0\,dt$$

$$\rho_2(t) = i^2\int_{-\infty}^{t}\int_{-\infty}^{t_1} \mathrm{E}(t_1)\,\mathrm{E}(t_2)\,\mathbf{e}^{(-i L_0(t-t_1))}\,L_1\,\mathbf{e}^{(-i L_0(t_1-t_2))}\,L_1\,\rho_0\,dt_2\,dt_1$$

$$=$$

$$i^2\int_{0}^{\infty}\int_{0}^{\infty} \mathrm{E}(t-\tau_1)\,\mathrm{E}(t-\tau_1-\tau_2)\,\mathbf{e}^{(-i L_0(\tau_1))}\,L_1\,\mathbf{e}^{(-i L_0(\tau_2))}\,L_1\,\rho_0\,d\tau_2\,d\tau_1$$

$$\rho_3(t) = i^3 \int_{-\infty}^{0} \int_{-\infty}^{0} \int_{-\infty}^{0} \mathrm{E}(t_1)\,\mathrm{E}(t_2)\,\mathrm{E}(t_3)\,\mathbf{e}^{(-i\,L_0(t-t_1))}\,L_1\,\mathbf{e}^{(-i\,L_0(t_1-t_2))}\,L_1\,\mathbf{e}^{(-i\,L_0(t_2-t_3))}\,L_1\,\rho_0\,dt_3\,dt_2\,dt_1$$

$$= i^3 \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \mathrm{E}(t-\tau_1)\,\mathrm{E}(t-\tau_1-\tau_2)\,\mathrm{E}(t-\tau_1-\tau_2-\tau_3)\,\mathbf{e}^{(-i\,L_0(\tau_1))}\,L_1\,\mathbf{e}^{(-i\,L_0(\tau_2))}\,L_1\,\mathbf{e}^{(-i\,L_0(\tau_3))}\,L_1\,\rho_0\,d\tau_3\,d\tau_2\,d\tau_1$$

POLARYZACJA PIERWSZEGO RZĘDU

$$V\,P_1(t) = \int_0^\infty d\tau_1 E(t-\tau_1) i Tr\{M \exp(-iL_0\tau_1) L_1 \rho_0\} = \int_0^\infty d\tau_1 E(t-\tau_1) \frac{i}{\hbar} Tr\{M \exp(-iL_0\tau_1)[M,\rho_0]\}$$

$$Tr\{M \exp(-iL_0\tau_1)[M,\rho_0]\} = Tr\{M[M(-\tau_1),\rho_0]\} = \langle MM(-\tau_1)\rangle - \langle M(-\tau_1)M\rangle$$

$$\langle MM(-\tau_1)\rangle - \langle M(-\tau_1)M\rangle = \langle MM(\tau_1)\rangle^* - \langle MM(\tau_1)\rangle = -2i\,\mathrm{Im}\langle MM(\tau_1)\rangle$$

$$VP_1(t) = \frac{2}{\hbar}\mathrm{Im}\left[\int_0^\infty d\tau_1 E(t-\tau_1)\langle M(0)M(\tau_1)\rangle\right]$$

POLARYZACJA DRUGIEGO RZĘDU

$$VP_2(t) = \int_0^\infty \int_0^\infty d\tau_1 d\tau_2 E(t-\tau_1) E(t-\tau_1-\tau_2) i^2 Tr\{M \exp(-iL_0\tau_1) L_1 \exp(-iL_0\tau_2) L_1 \rho_0\}$$

$$= \int_0^\infty \int_0^\infty d\tau_1 d\tau_2 E(t-\tau_1) E(t-\tau_1-\tau_2) \frac{i^2}{\hbar^2} Tr\{M \exp(-iL_0\tau_1)[M, \exp(-iL_0\tau_2)[M, \rho_0]]\}$$

$$= \int_0^\infty \int_0^\infty d\tau_1 d\tau_2 E(t-\tau_1) E(t-\tau_1-\tau_2) S(\tau_1, \tau_2)$$

$$\frac{\hbar^2}{i^2} S(\tau_1, \tau_2) = Tr\{M \exp(-iL_0\tau_1)[M, \exp(-iL_0\tau_2)[M, \rho_0]]\} = Tr\{M[M(-\tau_1), [M(-\tau_1-\tau_2), \rho_0]]\}$$

$$\equiv Tr\{M[M_1, [M_2, \rho_0]]\} = Tr\rho_0\{MM_1M_2 - M_2MM_1 - M_1MM_2 + M_2M_1M\} = 2\,\mathrm{Re}\langle M_2M_1M - M_2MM_1\rangle$$

$$= 2\,\mathrm{Re}\langle M_2[M_1, M]\rangle \equiv 2\,\mathrm{Re}\langle M(-\tau_1-\tau_2)[M(-\tau_1), M]\rangle = 2\,\mathrm{Re}\langle M[M(\tau_2), M(\tau_1+\tau_2)]\rangle$$

$$VP_1(t) = -\frac{2}{\hbar^2}\mathrm{Re}\left[\int_0^\infty \int_0^\infty d\tau_1 d\tau_2 E(t-\tau_1) E(t-\tau_1-\tau_2) \langle M[M(\tau_2), M(\tau_1+\tau_2)]\rangle\right]$$

$$= -\frac{2}{\hbar^2}\mathrm{Re}\left[\int_0^\infty \int_0^\infty d\tau_1 d\tau_2 E(t-\tau_2) E(t-\tau_1-\tau_2) \langle M[M(\tau_1), M(\tau_1+\tau_2)]\rangle\right]$$

POLARYZACJA TRZECIEGO RZĘDU

$$VP_3(t)=\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\infty d\tau_1 d\tau d\tau_{13} E(t-\tau_1)E(t-\tau_1-\tau_2)E(t-\tau_1-\tau_2-\tau_3)i^3\cdot$$

$$\cdot\,\mathrm{Tr}\{M\exp(-iL_0\tau_1)L_1\exp(-iL_0\tau_2)L_1\exp(-iL_0\tau_3)L_1\rho_0\}=$$

$$=\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\infty d\tau_1 d\tau d\tau_{13} E(t-\tau_1)E(t-\tau_1-\tau_2)E(t-\tau_1-\tau_2-\tau_3)\frac{i^3}{\hbar^3}\cdot$$

$$\cdot\,\mathrm{Tr}\{M\exp(-iL_0\tau_1)[M,\exp(-iL_0\tau_2)[M,\exp(-iL_0\tau_3)[M,\rho_0]]]\}=$$

$$=\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\infty d\tau_1 d\tau d\tau_{13} E(t-\tau_1)E(t-\tau_1-\tau_2)E(t-\tau_1-\tau_2-\tau_3)S(\tau_1,\tau_2,\tau_3)$$

$$\frac{\hbar^3}{i^3}S(\tau_1,\tau_2,\tau_3)=\mathrm{Tr}\{M[M(-\tau_1),[M(-\tau_1-\tau_2),[M(-\tau_1-\tau_2-\tau_3),\rho_0]]]\}\equiv\mathrm{Tr}\{M[M_1,[M_2,[M_3,\rho_0]]]\}$$

$$=\mathrm{Tr}(M_0M_1M_2M_3-M_3M_0M_1M_2-M_2M_0M_1M_3+M_3M_2M_0M_1-$$
$$-M_1M_0M_2M_3+M_3M_1M_0M_2+M_2M_1M_0M_3-M_3M_2M_1M_0)$$
$$=-2i\,\mathrm{Im}\langle M_3M_2M_1M_0-M_3M_2M_0M_1-M_3M_1M_0M_2+M_3M_0M_1M_2\rangle$$
$$=-2i\,\mathrm{Im}\langle M_3M_2[M_1,M_0]-M_3[M_1,M_0]M_2\rangle$$
$$=-2i\,\mathrm{Im}\langle M_3[M_2,[M_1,M_0]]\rangle$$
$$\equiv-2i\,\mathrm{Im}\langle M(-\tau_1-\tau_2-\tau_3)[M(-\tau_1-\tau_2),[M(-\tau_1),M]]\rangle$$
$$\equiv-2\,\mathrm{Im}\langle M(0)[M(\tau_3),[M(\tau_2+\tau_3),M(\tau_1+\tau_2+\tau_3)]]\rangle$$

$$VP_3(t)=-\frac{2}{\hbar^3}\mathrm{Im}\{\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\infty d\tau_1 d\tau d\tau_{13} E(t-\tau_1)E(t-\tau_1-\tau_2)E(t-\tau_1-\tau_2-\tau_3)$$
$$\langle M(0)[M(\tau_3),[M(\tau_2+\tau_3),M(\tau_1+\tau_2+\tau_3)]]\rangle\}=$$
$$=-\frac{2}{\hbar^3}\mathrm{Im}\{\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\infty d\tau_1 d\tau d\tau_{13} E(t-\tau_3)E(t-\tau_3-\tau_2)E(t-\tau_3-\tau_2-\tau_1)$$
$$\langle M(0)[M(\tau_1),[M(\tau_1+\tau_2),M(\tau_1+\tau_2+\tau_3)]]\rangle\}$$

DODATEK B

W przypadku zagadnień związanych z wiązaniem wodorowym można zaniedbać człony wyższe niż drugi w rozwinięciu szeregu kumulacyjnego:

$$\left\langle \exp\{i[-\phi(t)+\phi(t+\Delta t]\}\right\rangle = \left\langle \exp\left[i \int_{t}^{t+\Delta t} dt' \, \dot{\phi}(t) \right] \right\rangle = \left\langle \exp\left[i \int_{0}^{\Delta t} dt' \, \dot{\phi}(t) \right] \right\rangle =$$

$$= \exp\left[i \left\langle \dot{\phi} \right\rangle \Delta t - \frac{1}{2} \int_{0}^{\Delta t} \int_{0}^{\Delta t} dt' dt'' \left\langle \dot{\phi}(t') \dot{\phi}(t'') \right\rangle \right] = \exp\left[-\frac{1}{2} \Phi\left(\Delta t^2\right) \right],$$

$$\text{gdzie } \Phi = \left\langle \dot{\phi}^2 \right\rangle$$

Funkcje otrzymane po wycałkowaniu po czasie wcześniej uzyskanych wyników obliczenia funkcji korelacji pola elektrycznego przedstawione są poniżej. Φ jest funkcją korelacji faz (tak jak wyżej), T jest czasem opóźnienia pomiędzy impulsem pompującym i próbkującym, reszta symboli jak w roździale II.3.a.).

$$H1 = \frac{1\,\mathbf{e}^{\left(\left(-\frac{1\,\tau_1^{\,2}}{2} - \frac{1\,\tau_3^{\,2}}{2}\right)\Phi + \left(-\tau_1\,\tau_2 + T\,\tau_3 - \frac{1\,\tau_1\,\tau_3}{2} + T\,\tau_1 - \tau_2\,\tau_3 + 2\,T\,\tau_2 - T^2 - \tau_2^{\,2} - \frac{3\,\tau_1^{\,2}}{4} - \frac{3\,\tau_3^{\,2}}{4}\right)\gamma + I\,\Omega_2\,\tau_1 + I\,\Omega_1\,\tau_3\right)}\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\gamma}}$$

$$H2 = \frac{1\,\mathbf{e}^{\left(\left(-\frac{1\,\tau_1^{\,2}}{2} - \frac{1\,\tau_3^{\,2}}{2}\right)\Phi + \left(-\tau_1\,\tau_2 + T\,\tau_3 - \frac{1\,\tau_1\,\tau_3}{2} + T\,\tau_1 - \tau_2\,\tau_3 + 2\,T\,\tau_2 - T^2 - \tau_2^{\,2} - \frac{3\,\tau_1^{\,2}}{4} - \frac{3\,\tau_3^{\,2}}{4}\right)\gamma + I\,\Omega_2\,\tau_1 - I\,\Omega_1\,\tau_3\right)}\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\gamma}}$$

$$H3 = 1\,\mathbf{e}^{\left(\left(-\tau_2^{\,2} - \tau_2\,\tau_3 - \tau_1\,\tau_2 - \frac{1\,\tau_1^{\,2}}{2} - \frac{1\,\tau_3^{\,2}}{2}\right)\Phi + \left(T\,\tau_1 - \frac{1\,\tau_1\,\tau_3}{2} - \tau_2\,\tau_3 - \tau_2^{\,2} - T^2 - \tau_1\,\tau_2 - \frac{3\,\tau_1^{\,2}}{4} - \frac{3\,\tau_3^{\,2}}{4} + T\,\tau_3\right)\gamma + I\,\Omega_2\,\tau_1 + I\,\Omega_2\,\tau_2 + I\,\Omega_1\,\tau_2 + I\,\Omega_1\,\tau_3\right)}\sqrt{\pi} \Big/ (2\sqrt{\gamma})$$

$$H4 = 1\,\mathbf{e}^{\left(\left(\left(-\tau_2^{\,2} - \tau_2\,\tau_3 - \tau_1\,\tau_2 - \frac{1\,\tau_1^{\,2}}{2} - \frac{1\,\tau_3^{\,2}}{2}\right)\Phi + \left(T\,\tau_1 - \frac{1\,\tau_1\,\tau_3}{2} - \tau_2\,\tau_3 - \tau_2^{\,2} - T^2 - \tau_1\,\tau_2 - \frac{3\,\tau_1^{\,2}}{4} - \frac{3\,\tau_3^{\,2}}{4} + T\,\tau_3\right)\gamma + I\,\Omega_2\,\tau_1 + I\,\Omega_2\,\tau_2 - I\,\Omega_1\,\tau_2 - I\,\Omega_1\,\tau_3\right)\sqrt{\pi}\,/\,(2\sqrt{\gamma})}$$

$$H5 = 1\,\mathbf{e}^{\left(\left(\left(-\tau_2\,\tau_3 - \tau_2^{\,2} - \tau_1\,\tau_2 - \frac{1\,\tau_1^{\,2}}{2} - \frac{1\,\tau_3^{\,2}}{2} - \tau_1\,\tau_3\right)\Phi + \left(-\frac{1\,\tau_1\,\tau_3}{2} - \tau_2\,\tau_3 + T\,\tau_1 - \tau_2^{\,2} - T\,\tau_3 - \tau_1\,\tau_2 - \frac{3\,\tau_3^{\,2}}{4} - T^2 - \frac{3\,\tau_1^{\,2}}{4}\right)\gamma + I\,\Omega_2\,\tau_1 + I\,\Omega_2\,\tau_2 + I\,\Omega_2\,\tau_3 + I\,\Omega_1\,\tau_2\right)\sqrt{\pi}\,/\,(2\sqrt{\gamma})}$$

$$H6 = 1\,\mathbf{e}^{\left(\left(\left(-\tau_2\,\tau_3 - \tau_2^{\,2} - \tau_1\,\tau_2 - \frac{1\,\tau_1^{\,2}}{2} - \frac{1\,\tau_3^{\,2}}{2} - \tau_1\,\tau_3\right)\Phi + \left(-\frac{1\,\tau_1\,\tau_3}{2} - \tau_2\,\tau_3 + T\,\tau_1 - \tau_2^{\,2} - T\,\tau_3 - \tau_1\,\tau_2 - \frac{3\,\tau_3^{\,2}}{4} - T^2 - \frac{3\,\tau_1^{\,2}}{4}\right)\gamma + I\,\Omega_2\,\tau_1 + I\,\Omega_2\,\tau_2 + I\,\Omega_2\,\tau_3 - I\,\Omega_1\,\tau_2\right)\sqrt{\pi}\,/\,(2\sqrt{\gamma})}$$

DODATEK C

Funkcje otrzymane po wymnożeniu funkcji korelacji pola elektrycznego i momentów dipolowych. Oznaczenia: Δ22 jest różnicą między częstością drugiej harmonicznej drgania OH i częstością impulsu próbkującego, Δ1 jest różnicą między częstością drgania OH i częstością impulsu pompującego a Δ2 jest różnicą między częstością drgania OH i częstością impulsu próbkującego, T jest czasem opóźnienia pomiędzy impulsem pompującym i próbkującym, reszta symboli jak w rozdziałach II.3.b.) i II.3.c.).

$$IP_{151} = 1\sqrt{\pi}\,\mathbf{e}^{\left(-\frac{1\,\Phi\,\tau_1^{\,2}}{2}-\frac{1\,\Phi\,\tau_3^{\,2}}{2}+\left(-\frac{1\,\tau_1^{\,2}}{2}-\frac{1\,\tau_3^{\,2}}{2}\right)\beta(0)-\beta(\tau_2+\tau_3)\,\tau_1\,\tau_3-\gamma\,\tau_1\,\tau_2+\gamma\,T\,\tau_3-\frac{1\,\gamma\,\tau_1\,\tau_3}{2}+\gamma\,T\,\tau_1-\gamma\,\tau_2\,\tau_3 \atop +2\,\gamma\,T\,\tau_2-\gamma\,T^2-\gamma\,\tau_2^{\,2}-\frac{3\,\gamma\,\tau_1^{\,2}}{4}-\frac{3\,\gamma\,\tau_3^{\,2}}{4}-\Gamma1\,\tau_1-2\,\Gamma2\,\tau_2-3\,\Gamma3\,\tau_3\right)}\cos(\Delta1\,\tau_3+\Delta2\,\tau_1)\Big/(2\sqrt{\gamma})$$

$$IP_{231} = 1\sqrt{\pi}\,\mathbf{e}^{\left(-\frac{1\,\Phi\,\tau_1^{\,2}}{2}-\frac{1\,\Phi\,\tau_3^{\,2}}{2}+\left(-\frac{1\,\tau_1^{\,2}}{2}-\frac{1\,\tau_3^{\,2}}{2}\right)\beta(0)+\beta(\tau_2+\tau_3)\,\tau_1\,\tau_3-\gamma\,\tau_1\,\tau_2+\gamma\,T\,\tau_3-\frac{1\,\gamma\,\tau_1\,\tau_3}{2}+\gamma\,T\,\tau_1-\gamma\,\tau_2\,\tau_3 \atop +2\,\gamma\,T\,\tau_2-\gamma\,T^2-\gamma\,\tau_2^{\,2}-\frac{3\,\gamma\,\tau_1^{\,2}}{4}-\frac{3\,\gamma\,\tau_3^{\,2}}{4}-\Gamma1\,\tau_1-2\,\Gamma2\,\tau_2-3\,\Gamma3\,\tau_3\right)}\cos(-\Delta1\,\tau_3+\Delta2\,\tau_1)\Big/(2\sqrt{\gamma})$$

$$IP_{431} = 1\sqrt{\pi}\,\mathbf{e}^{\left(-\Phi\,\tau_2^{\,2}-\Phi\,\tau_2\,\tau_3-\Phi\,\tau_1\,\tau_2-\frac{1\,\Phi\,\tau_1^{\,2}}{2}-\frac{1\,\Phi\,\tau_3^{\,2}}{2}+\left(-\frac{1\,\tau_1^{\,2}}{2}-\frac{1\,\tau_3^{\,2}}{2}\right)\beta(0)+\beta(\tau_2+\tau_3)\,\tau_1\,\tau_3+\gamma\,T\,\tau_1-\frac{1\,\gamma\,\tau_1\,\tau_3}{2} \atop -\gamma\,\tau_2\,\tau_3-\gamma\,\tau_2^{\,2}-\gamma\,T^2-\gamma\,\tau_1\,\tau_2-\frac{3\,\gamma\,\tau_1^{\,2}}{4}-\frac{3\,\gamma\,\tau_3^{\,2}}{4}+\gamma\,T\,\tau_3-\Gamma1\,\tau_1-2\,\Gamma2\,\tau_2-3\,\Gamma3\,\tau_3\right)}\cos(-\Delta1\,\tau_3-\Delta\,\tau_2+\Delta2\,\tau_1)\Big/(2\sqrt{\gamma}$$

)

$$IP_{651} = 1\sqrt{\pi}\,\mathbf{e}^{\left(-\Phi\tau_2\tau_3 - \Phi\tau_2^{\,2} - \Phi\tau_1\tau_2 - \frac{1\Phi\tau_1^{\,2}}{2} - \frac{1\Phi\tau_3^{\,2}}{2} - \Phi\tau_1\tau_3 + \left(-\frac{1\tau_1^{\,2}}{2} - \frac{1\tau_3^{\,2}}{2}\right)\beta(0) - \beta(\tau_2+\tau_3)\tau_1\tau_3 - \frac{1\gamma\tau_1\tau_3}{2}\right.}$$

$$\left.-\gamma\tau_2\tau_3 + \gamma T\tau_1 - \gamma\tau_2^{\,2} - \gamma T\tau_3 - \gamma\tau_1\tau_2 - \frac{3\gamma\tau_3^{\,2}}{4} - \gamma T^2 - \frac{3\gamma\tau_1^{\,2}}{4} - \Gamma 1\tau_1 - 2\Gamma 2\tau_2 - 3\Gamma 3\tau_3\right)\cos(-\Delta\tau_2 + \Delta 2\tau_1 + \Delta 2\tau_3) \Big/ (2\sqrt{\gamma})$$

$$IP_{172} = 1\sqrt{\pi}\,\mathbf{e}^{\left(-\frac{1\Phi\tau_1^{\,2}}{2} - \frac{1\Phi\tau_3^{\,2}}{2} + \left(-\frac{1\tau_1^{\,2}}{2} - \frac{1\tau_3^{\,2}}{2}\right)\beta(0) - \beta(\tau_2+\tau_3)\tau_1\tau_3 - \gamma\tau_1\tau_2 + \gamma T\tau_3 - \frac{1\gamma\tau_1\tau_3}{2} + \gamma T\tau_1 - \gamma\tau_2\tau_3\right.}$$

$$\left.+2\gamma T\tau_2 - \gamma T^2 - \gamma\tau_2^{\,2} - \frac{3\gamma\tau_1^{\,2}}{4} - \frac{3\gamma\tau_3^{\,2}}{4} - \Gamma 1\tau_1 - 2\Gamma 2\tau_2 - 3\Gamma 3\tau_3\right)\cos(\Delta 22\tau_1 + \Delta 1\tau_3) \Big/ (2\sqrt{\gamma})$$

$$IP_{222} = 1\sqrt{\pi}\,\mathbf{e}^{\left(-\gamma\tau_1\tau_2 + \gamma T\tau_3 - \frac{1\gamma\tau_1\tau_3}{2} + \gamma T\tau_1 - \gamma\tau_2\tau_3 + \beta(\tau_2+\tau_3)\tau_1\tau_3 + 2\gamma T\tau_2 - \gamma T^2 - \gamma\tau_2^{\,2} - \frac{3\gamma\tau_1^{\,2}}{4} - \frac{3\gamma\tau_3^{\,2}}{4} - \frac{1\Phi\tau_1^{\,2}}{2}\right.}$$

$$\left.-\frac{1\Phi\tau_3^{\,2}}{2} - \frac{1\beta(0)\tau_1^{\,2}}{2} - \frac{1\beta(0)\tau_3^{\,2}}{2} - \Gamma 1\tau_1 - 2\Gamma 2\tau_2 - 3\Gamma 3\tau_3\right)\cos(\Delta 22\tau_1 - \Delta 1\tau_3) \Big/ (2\sqrt{\gamma})$$

DODATEK D

Program wykorzystany do obliczeń potrójnych całek po czasie funkcji przedstawionych w dodatku C. składa się z głównego programu (bak.c), trzech plików definiujących funkcje podcałkowe (f1.c, f2.c, f3.c), pliku zawierającego algorytm całkujący (romberg.c) i plików definiujących parametry (zozo.h i zozo2.h). Poniżej zostały one przedstawione.

Bak.c

```
#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <stdlib.h>
#include <time.h>
#include "zozo3.h"

double IP151IP231(double tau,double epsilon)
{ extern double f2o(double
(*)(double,double,double,double),double,double,double,double,int,double,double);
  extern double f2c(double
(*)(double,double,double,double),double,double,double,double,int,double,double);
  extern double fnT1(double,double,double,double);
  extern double fpTs1(double,double,double,double);
  extern double fpTb1(double,double,double,double);
  double res,gam=22.18;
  int m=5;
    if (tau<=0) res = f2o(*fnT1,0,1,0,1,m,epsilon,tau);
      else
    res = f2o(*fpTb1,0,1,0,1,m,epsilon,tau)+f2c(*fpTs1,exp(-
sqrt(gam)*tau),1,0,1,m,epsilon,tau);
    return(res);
}
double IP172IP222(double tau,double epsilon)
{ extern double f2o(double
(*)(double,double,double,double),double,double,double,double,int,double,double);
  extern double f2c(double
(*)(double,double,double,double),double,double,double,double,int,double,double);
  extern double fnT2(double,double,double,double);
  extern double fpTs2(double,double,double,double);
  extern double fpTb2(double,double,double,double);
  double res,gam=22.18;
  int m=5;
    if (tau<=0) res = f2o(*fnT2,0,1,0,1,m,epsilon,tau);
      else
    res = f2o(*fpTb2,0,1,0,1,m,epsilon,tau)+f2c(*fpTs2,exp(-
sqrt(gam)*tau),1,0,1,m,epsilon,tau);
    return(res);
}
double IP431IP651(double tau,double epsilon)
{ extern double f2o(double
(*)(double,double,double,double),double,double,double,double,int,double,double);
  extern double fnT3(double,double,double,double);
   double res,gam=22.18;
  int m=5;
     res = f2o(*fnT3,0,1,0,1,m,epsilon,tau);
```

```
   return(res);
}

double main(void)
{
  int n;
  double tau, IP151IP231pop,IP151IP231popor, IP172IP222pop, IP172IP222popor,
IP431IP651pop, IP431IP651popor, epsilon=0.01,DODpara,DODper,Ani;
  FILE *sortie;
/*  clock_t  start, finish;*/
   Delta = (omega1-omega2)*0.06*3.1415926;
   Delta1 = (omega1-3420.)*0.06*3.1415926;
   Delta2 = (omega2-3420.)*0.06*3.1415926;
   Delta22 = (omega2-3150.)*0.06*3.1415926;

    sortie = fopen("data/bi1.dat", "w");
    fprintf(sortie,"Delta = %5.1f cm-1\n", Delta*100./6./3.1415926);
    fprintf(sortie,"Delta1 = %5.1f cm-1\n", Delta1*100./6./3.1415926);
    fprintf(sortie,"Delta2 = %5.1f cm-1\n", Delta2*100./6./3.1415926);
    fprintf(sortie,"Delta22 = %5.1f cm-1\n", Delta22*100./6./3.1415926);
    fprintf(sortie,"Gammap = %5.2f ps-1\n", Gammap);
    fprintf(sortie,"Gammao = %5.2f ps-1\n", Gammao);
    fprintf(sortie,"Gammaomega1 = %5.2f ps-1\n", Gammaomega1);
    fprintf(sortie,"Gammaomega2 = %5.2f ps-1\n", Gammaomega2);
    fprintf(sortie,"beta0 = %5.2f ps-1\n", beta0);
    fprintf(sortie,"Pulse FWHM = %5.3f ps\n",2.*sqrt(0.5*log(2.)/gam));
    fprintf(sortie,"\n");
    fprintf(sortie,"Time(ps),  DODpara ,  DODper ,  Ani , \n");

    for (n=-10;n<41;n++){
/*    start = clock();      */
        tau = 0.05*n;
        fprintf(sortie,"%4.2f, ", tau);

        Gamma1 = Gammap;
        Gamma2 = Gammap;
        Gamma3 = Gammap;
        IP151IP231pop=IP151IP231(tau,epsilon);
        IP172IP222pop=IP172IP222(tau,epsilon);
        IP431IP651pop=IP431IP651(tau,epsilon);
        Gamma1 = Gammap;
        Gamma2 = Gammap+Gammao;
        Gamma3 = Gammap;
        IP151IP231popor=IP151IP231(tau,epsilon);
        IP172IP222popor=IP172IP222(tau,epsilon);
        IP431IP651popor=IP431IP651(tau,epsilon);

            DODpara = -(2. * (IP151IP231pop + IP431IP651pop) - 2. *
IP172IP222pop + 4./5.* (2. * (IP151IP231popor + IP431IP651popor) - 2. *
IP172IP222popor));
            DODper = -2. * IP151IP231pop + 2. * IP172IP222pop + 1./5. * (4. *
IP151IP231popor - 6. * IP431IP651popor - 2. * 2. * IP172IP222popor);
           if (DODpara + 2. * DODper == 0.) Ani = 0.0;
               else  Ani = (DODpara - DODper) / (DODpara + 2. * DODper);
/*    finish = clock();     */
/*    duration = (double)(finish - start)/CLOCKS_PER_SEC;*/
          fprintf(sortie,"%15.12f, %15.12f, %15.12f, \n",DODpara,DODper,Ani);
        }
      fclose(sortie);
      return(0);
}
```

romberg.c

```
//#include <math.h>
//#include <stdlib.h>
//#include "zozo2.h"

double f3o(double (*fff)(double,double,double,double),double tau1,double
tau2,double a,double b,int m,double tau)
{
 extern double ff(double (*)(double,double,double,double), double, double,
double, double);
  double h, aa,tot,tau3,*T;
  int i,j;
  {
    T = (double *) malloc(sizeof(double)*(m+1));
    h = b-a;
    T[0] = fff(tau1,tau2,b,tau)/2.0;
    for(j = 1;j <= m;j++)
    {
      aa = a-h/2.0;
      tot = 0.0;
      for(i = 1;i <= pow(2.0,1.0*j-1.0);i++)
      {
        tau3 = aa+i*h;
        tot += fff(tau1,tau2,tau3,tau);
      }
      T[j] = T[j-1]/2.0+tot/pow(2.0,1.0*j);
      h = h/2.0;
    }
    for(i = 1;i <= m;i++)
      for(j = 0;j <= m-i;j++)
        T[j] = (pow(4.0,1.0*i)*T[j+1]-T[j])/(pow(4.0,1.0*i)-1.0);
    return((b-a)*T[0]);
  }
}

double f1o(double (*fff)(double,double,double,double),double tau2,double
a,double b,int m,double epsilon,double tau)
{
  double tau1,*T,h,aa,tot;
  int i,j;
  {
    T = (double *) malloc(sizeof(double)*(m+1));
    tau1 = b;
    h = b-a;
    T[0] = f3o(*fff,tau1,tau2,a,b,m,tau)/2.0;
    for(j = 1;j <= m;j++)
    {
      aa = a-h/2.0;
      tot = 0.0;
      for(i = 1;i <= pow(2.0,1.0*j-1.0);i++)
      {
        tau1 = aa+i*h;
        tot += f3o(fff,tau1,tau2,a,b,m,tau);
      }
      T[j] = T[j-1]/2.0+tot/pow(2.0,1.0*j);
      h = h/2.0;
    }
    for(i = 1;i <= m;i++)
```

```
      for(j = 0;j <= m-i;j++)
        T[j] = (pow(4.0,1.0*i)*T[j+1]-T[j])/(pow(4.0,1.0*i)-1.0);
    return((b-a)*T[0]);
  }
}

double f2o(double (*fff)(double,double,double,double),double a2,double b2,double
a,double b,int m,double epsilon,double tau)
{ double tau2,*T,h,aa,tot;
  int i,j;
  { T = (double *) malloc(sizeof(double)*(m+1));
    tau2 = b2;
    h = b2-a2;
    T[0] = f1o(*fff,tau2,a,b,m,epsilon,tau)/2.0;
    for(j = 1;j <= m;j++)
    { aa = a2-h/2.0;
      tot = 0.0;
      for(i = 1;i <= pow(2.0,1.0*j-1.0);i++)
      {
        tau2 = aa+i*h;
        tot += f1o(*fff,tau2,a,b,m,epsilon,tau);
      }
      T[j] = T[j-1]/2.0+tot/pow(2.0,1.0*j);
      h = h/2.0;
    }
    for(i = 1;i <= m;i++)
      for(j = 0;j <= m-i;j++)
        T[j] = (pow(4.0,1.0*i)*T[j+1]-T[j])/(pow(4.0,1.0*i)-1.0);
    return((b2-a2)*T[0]);
  }
}
double f2c(double (*fff)(double,double,double,double),double a2,double b2,double
a,double b,int m,double epsilon,double tau)
{
  double tau2,*T,h,aa,tot;
  int i,j;
  {
    T = (double *) malloc(sizeof(double)*(m+1));
    h = b2-a2;
    T[0] =
f1o(*fff,a2,a,b,m,epsilon,tau)/2.0+f1o(*fff,b2,a,b,m,epsilon,tau)/2.0;
    for(j = 1;j <= m;j++)
    {
      aa = a2-h/2.0;
      tot = 0.0;
      for(i = 1;i <= pow(2.0,1.0*j-1.0);i++)
      {
        tau2 = aa+i*h;
        tot += f1o(*fff,tau2,a,b,m,epsilon,tau);
      }
      T[j] = T[j-1]/2.0+tot/pow(2.0,1.0*j);
      h = h/2.0;
    }
    for(i = 1;i <= m;i++)
      for(j = 0;j <= m-i;j++)
        T[j] = (pow(4.0,1.0*i)*T[j+1]-T[j])/(pow(4.0,1.0*i)-1.0);
    return((b2-a2)*T[0]);
  }
}
```

f1.c

```
/* The options were    : operatorarrow */
//#include "zozo2.h"
//#include <math.h>
double f1(double x,double y,double z,double Tau)
{
  double t11;
  double t5;
  double t19;
  double t22;
  double t8;
  double t20;
  double t17;
  double t31;
  double t33;
  double t1;
  double t2;
  double t45;
  double t44;
  double t46;
  double t47;
  double t49;
  double t51;
  double t53;
  {
    t1 = sqrt(0.3141592653589793E1);
    t2 = sqrt(gam);
    t5 = x*x;
    t8 = z*z;
    t11 = beta(0.0);
    t17 = beta(y+z);
    t19 = t17*x*z;
    t20 = gam*x;
    t22 = Tau*gam;
    t31 = Tau*Tau;
    t33 = y*y;
    t44 = -Phi*t5/2.0-Phi*t8/2.0-t11*t5/2.0-t11*t8/2.0-t19-t20*y+t22*z-t20*z/
2.0+t22*x-gam*y*z+2.0*t22*y-gam*t31-gam*t33-3.0/4.0*gam*t5-3.0/4.0*gam*t8-
Gamma1*x-2.0*Gamma2*y-3.0*Gamma3*z;
    t45 = exp(t44);
    t46 = Delta1*z;
    t47 = Delta2*x;
    t49 = cos(t46+t47);
    t51 = exp(2.0*t19);
    t53 = cos(t46-t47);
    return(t1/t2*t45*(t49+t51*t53)/2.0);
  }
}

double fnT1(double x,double y,double z,double tau)
{double tg,t1,t2,t3,t4;
    tg = sqrt(gam); /* tg=1;*/
    t1 = log(x)/tg;
    t2 = log(y)/tg;
    t3 = log(z)/tg;
    t4 = f1(-t1,-t2,-t3,tau);
      return(t4/(x*y*z*tg*gam));
}
double fpTs1(double x,double y,double z,double tau)
```

```
{double tg,t1,t2,t3,t4;
    tg = sqrt(gam); /* tg=1;*/
    t1 = log(x)/tg;
    t2 = tau+log(y)/tg;
    t3 = log(z)/tg;
    t4 = f1(-t1,t2,-t3,tau);
      return(t4/(x*y*z*tg*gam));
}
double fpTb1(double x,double y,double z,double tau)
{double tg,t1,t2,t3,t4;
    tg = sqrt(gam); /* tg=1;*/
    t1 = log(x)/tg;
    t2 = tau-log(y)/tg;
    t3 = log(z)/tg;
    t4 = f1(-t1,t2,-t3,tau);
      return(t4/(x*y*z*tg*gam));
}
```

f2.c

```
/* The options were    : operatorarrow */
//#include "zozo2.h"
//#include <math.h>
double f2(double x,double y,double z,double Tau)
{
  double t20;
  double t22;
  double t31;
  double t33;
  double t44;
  double t5;
  double t45;
  double t8;
  double t11;
  double t17;
  double t19;
  double t1;
  double t2;
  double t53;
  double t49;
  double t46;
  double t47;
  double t51;
  {
    t1 = sqrt(0.3141592653589793E1);
    t2 = sqrt(gam);
    t5 = x*x;
    t8 = z*z;
    t11 = beta(0.0);
    t17 = beta(y+z);
    t19 = t17*x*z;
    t20 = gam*x;
    t22 = Tau*gam;
    t31 = Tau*Tau;
    t33 = y*y;
    t44 = -Phi*t5/2.0-Phi*t8/2.0-t11*t5/2.0-t11*t8/2.0-t19-t20*y+t22*z-t20*z/
```

```
2.0+t22*x-gam*y*z+2.0*t22*y-gam*t31-gam*t33-3.0/4.0*gam*t5-3.0/4.0*gam*t8-
Gamma1*x-2.0*Gamma2*y-3.0*Gamma3*z;
    t45 = exp(t44);
    t46 = Delta22*x;
    t47 = Delta1*z;
    t49 = cos(t46+t47);
    t51 = exp(2.0*t19);
    t53 = cos(-t46+t47);
    return(t1/t2*t45*(t49+t51*t53)/2.0);
  }
}

double fnT2(double x,double y,double z,double tau)
{double tg,t1,t2,t3,t4;
    tg = sqrt(gam); /* tg=1;*/
    t1 = log(x)/tg;
    t2 = log(y)/tg;
    t3 = log(z)/tg;
    t4 = f2(-t1,-t2,-t3,tau);
      return(t4/(x*y*z*tg*gam));
}
double fpTs2(double x,double y,double z,double tau)
{double tg,t1,t2,t3,t4;
    tg = sqrt(gam); /* tg=1;*/
    t1 = log(x)/tg;
    t2 = tau+log(y)/tg;
    t3 = log(z)/tg;
    t4 = f2(-t1,t2,-t3,tau);
      return(t4/(x*y*z*tg*gam));
}
double fpTb2(double x,double y,double z,double tau)
{double tg,t1,t2,t3,t4;
    tg = sqrt(gam); /* tg=1;*/
    t1 = log(x)/tg;
    t2 = tau-log(y)/tg;
    t3 = log(z)/tg;
    t4 = f2(-t1,t2,-t3,tau);
      return(t4/(x*y*z*tg*gam));
}
```

f3.c

```
/* The options were    : operatorarrow */
//#include "zozo2.h"
//#include <math.h>
double f3(double x,double y,double z,double Tau)
{
  double t30;
  double t50;
  double t37;
  double t46;
  double t48;
  double t55;
  double t33;
  double t23;
  double t57;
```

```
  double t24;
  double t60;
  double t58;
  double t21;
  double t15;
  double t14;
  double t64;
  double t4;
  double t11;
  double t8;
  double t6;
  double t1;
  {
    t1 = sqrt(0.3141592653589793E1);
    t4 = y*y;
    t6 = x*Phi;
    t8 = x*x;
    t11 = z*z;
    t14 = t6*z;
    t15 = beta(0.0);
    t21 = beta(y+z);
    t23 = t21*x*z;
    t24 = gam*x;
    t30 = Tau*gam;
    t33 = t30*z;
    t37 = Tau*Tau;
    t46 = -gam*y*z+t30*x-gam*t4-t33-t24*y-3.0/4.0*gam*t11-gam*t37-3.0/4.0*gam*
t8-Gamma1*x-2.0*Gamma2*y-3.0*Gamma3*z;
    t48 = exp(-Phi*y*z-Phi*t4-t6*y-Phi*t8/2.0-Phi*t11/2.0-t14-t15*t8/2.0-t15*
t11/2.0-t23-t24*z/2.0+t46);
    t50 = sqrt(gam);
    t55 = exp(2.0*t23+2.0*t33+t14);
    t57 = Delta*y;
    t58 = Delta2*x;
    t60 = cos(Delta1*z+t57-t58);
    t64 = cos(-t57+t58+Delta2*z);
    return(t1*t48/t50*(t55*t60+t64)/2.0);
  }
}

double fnT3(double x,double y,double z,double tau)
{double tg,t1,t2,t3,t4;
    tg = sqrt(gam); /* tg=1;*/
    t1 = log(x)/tg;
    t2 = log(y)/tg;
    t3 = log(z)/tg;
    t4 = f3(-t1,-t2,-t3,tau);
      return(t4/(x*y*z*tg*gam));
}
double fpTs3(double x,double y,double z,double tau)
{double tg,t1,t2,t3,t4;
    tg = sqrt(gam); /* tg=1;*/
    t1 = log(x)/tg;
    t2 = tau+log(y)/tg;
    t3 = log(z)/tg;
    t4 = f3(-t1,t2,-t3,tau);
      return(t4/(x*y*z*tg*gam));
}
double fpTb3(double x,double y,double z,double tau)
{double tg,t1,t2,t3,t4;
    tg = sqrt(gam); /* tg=1;*/
```

```
    t1 = log(x)/tg;
    t2 = tau-log(y)/tg;
    t3 = log(z)/tg;
    t4 = f3(-t1,t2,-t3,tau);
      return(t4/(x*y*z*tg*gam));
}
```

zozo.h

```
//#include <math.h>
double omega1=3500.;
double omega2=3500.;
double Delta=0.;
double Delta1=15.08;
double Delta2=15.08;
double Delta22=65.97;
double Gammap=0.4;
double Gamma1=0.4;
double Gamma2=0.4;
double Gamma3=0.4;
double Gammao=0.2;
double Gammaomega=1.43;
double gam=22.18;
double Omega=644.7;
double omega0=644.7;
double Phi=0.;
double xi=2.;
double beta0=400.;
double beta(double x){
        return beta0*exp(-Gammaomega*x);
   }
```

zozo2.h

```
#include <math.h>
extern double omega1,omega2;
extern double Delta,Delta1,Delta2,Delta22;
extern double Gammap,Gamma1,Gamma2,Gamma3;
extern double Gammao,Gammaomega1,Gammaomega2;
extern double gam;
extern double Omega;
extern double omega0;
extern double Phi;
extern double xi;
extern double beta0;
extern double beta(double);
```