Двумерная инфракрасная Фурье спектроскопия– это современная методика исследования сложных колебательных систем и их динамики [5]. В основе методики лежит использование сверхкоротких импульсов среднего инфракрасного диапазона и нелинейное взаимодействие этого излучения с веществом. Двумерная спектроскопия позволяет выявлять связи между взаимодействующими модами, наблюдать эволюцию колебательных частот, определить влияние окружения на поведение отдельных элементов в составе исследуемого вещества [1-5].

Для моделирования взаимодействия сверхкоротких импульсов и исследуемого вещества в присутствии некоторой окружающей среды-резервуара в контексте двумерной инфракрасной Фурье спектроскопии, необходимо ввести несколько приближений. Первым приближением является представление лазерных импульсов в виде дельта функций, второе приближение - ограничение числа допустимых уровней возбуждения системы [1].

Молекулярная система описывается матрицей плотности в базисе собственных состояний гамильтониана системы в начальный момент времени. Гамильтониан может быть составлен в представлении локальных мод [3].

Эволюция матрицы плотности описывается марковским уравнением Блоха-Редфилда с тензором Редфилда[3,4]. Весь процесс взаимодействия системы и импульсов возбуждения во времени может быть описан с помощью диаграмм Фейнмана [4]. Находя эволюцию матрицы плотности, с помощью уравнения Блоха Редфилда с тензором Редфилда, для каждой из диаграмм Фейнмана при фиксированном времени ожидания и сложив результаты, мы получим нелинейный отклик во временном представлении. Для перехода в частотное представление достаточно двумерного Фурье. Динамика системы в зависимости от времени ожидания рассматривается как изменение амплитуды пиков двумерного спектра. Огибающая кривая изменения амплитуды будет зависеть от конкретной молекулы и ее окружения.

Экспериментальное измерение двумерного инфракрасного спектра осуществляется при помощи последовательности трёх сверхкоротких лазерных импульсов среднего инфракрасного диапазона, с точно контролируемыми временными характеристиками.

В качестве проверки созданной математической модели было взято вещество октокарбонил дикобальт. Получены двумерные спектры и динамические кривые, хорошо согласующиеся с экспериментальными, что позволяет говорить об адекватности модели.

Литература:

1. S. Mukamel, “Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy”, Oxford University Press, New. York, (1995)

2. S. Mukamel, Y. Tanimura, P. Hamm, “Coherent multidimensional optical spectroscopy”, Accounts of Chemical Research, **42**(9):1207–1209 (2009)

3.Carlos R. Baiz, Kevin J. Kubarych, Eitan Geva, and Edwin L. Sibert. Local-mode approach to modeling multidimensional infrared spectra of metal carbonyls. The Journal of Physical Chemistry A, 115(21):5354–5363, Jun 2011.

4. P. Hamm, M. Zanni, “Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy”, Cambridge University Press (2011).

5. S.T. Cundiff, S. Mukamel, “Optical multidimensional coherent spectroscopy”, Phys. Today **66**, 44–49 (2013).