

KULTAPINNAN $S(\text{CH}_2)_x\text{N}_3$ -ADSORBAATTIEN
LASKENNALLINEN VÄRÄHDYSDYNAMIIKKA JA
2DIR-SPEKTROSKOPIA
MOLEKYYLIDYNAMIIKKAMENETELMIN

Pro gradu -tutkielma ja erikoistyö

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Fysikaalisen kemian osasto

8.2.2018

Ville Korpelin

Tiivistelmä

Tehtiin MD-simulaatiot kultapinnan siltapaikkoihin kahdella eri peitolla ($1/3$ ja $1/4$) yksikerrokseksi asetetuille pitkä- ja lyhytketjuisille $S(\text{CH}_2)_x\text{N}_3$ -adsorbaateille ($x = 2, 11$). Kukin systeemi simuloitiin sekä tyhjiössä että vesiympäristössä. Simulaatioista määritettiin atsidiryhmien FFCF:t ja CLS:t odotusaikavälille $t_2 \in [0, 200]$ ps. Näihin sovitettiin multiekspontiaaliset funktiot ja havaittiin FFCF:n hitaiden komponenttien vastaavan CLS-komponentteja. Lisäksi tarkasteltiin mallia, joka esittää CLS:n ja FFCF:n välille suoraviivaisen yhteyden ja mahdollistaa Lorentzin ja Gaussin leveyksien määrittämisen. Malli todettiin hyvin toimivaksi simulaatioista saatujen tulosten tapauksessa.

Esipuhe

Käsillä olevan pro gradu -tutkielman työstäminen aloitettiin helmikuussa 2016. Tuolloin tarkoituksena oli keskittyä spektroskopian lisäksi energian etenemiseen yksikerroksessa, mutta tämän todettiin lopulta vaativan kvanttitaso tarkastelua, johon molekyyliidynamiikkasimulaatiot eivät riitä. Niinpä painopiste siirtyi FFCF:n ja CLS:n vertailuun ja näiden eri aikaskaalojen merkitysten pohtimiseen. Tässä mielenkiintoiseksi osoittautui erityisesti kirjoitusprosessin aikana julkaistu Falvon artikkeli (Falvo, C., *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 234103), jossa esitettävää CLS-mallia työssä testataan.

Simulaatiomalleja ja -parametreja jouduttiin muokkaamaan projektin aikana monta kertaa. Matkan varrella huomattiin muun muassa, että aluksi käytetty simulaatiokoppi oli liian pieni, CNNN-diedrikulmalle käytetty malli aiheutti systeemin kuumenemista, riittämätön termalisointi johti epätasapainoisiin tuotantoajoihin ja adsorbaattien rajoittamaton liike aiheutti korrelaatiofunktioon ympäristön vaikutuksen peittävää heittelyä. Nämä ja muut, nyt jo unohtuneet pulmatilanteet saatiin kuitenkin selvitettyä sitkeällä testaustyöllä.

Erikoistyön aihe määräsi kirjallisuustutkielman rajauksen: koska tulosten tulkinnassa tarvitaan ymmärrystä 2DIR-spektroskopian teoriasta, sitä esitellään melko kattavasti. Toisaalta myös kultapinnan yksikerrosten ominaisuuksien tunteminen on eduksi. Kirjallisuus haettiin pääasiallisesti Web of Sciencella ja SciFinderilla.

Kiitokset työtä ohjanneelle yliopistonlehtori Toni Kiljuselle, loppuunsaattamiseen kannustaneelle professori Karoliina Honkalalle ja projektin aikana tukeneille ystäville ja perheenjäsenille.

Sisältö

I Kirjallisuustutkielma	1
1 Johdanto	1
2 Kultapinnan ja yksikerroksen rakenne	5
2.1 Metallihila, defektit ja yksikerros	5
2.2 Rakennekäsityksen kehitys	8
2.3 Peiton vaikutus	11
2.4 Ketjun pituuden vaikutus	13
2.5 Tiolaatin pääteryhmän vaikutus	16
2.6 Molekyylidynamiikka	18
3 IR-spektroskopia	23
3.1 Lineaarinen IR-spektroskopia	23
3.2 2DIR-spektroskopia	28
4 Spektrin tulkinta	35
4.1 Piikkien sijainnit	35
4.2 Piikkien muodot	38
4.3 FFCF:n ja CLS:n yhteys	43

II Erikoistyö	49
5 Menetelmät	49
5.1 Mallin kuvaus	49
5.2 Simulaatio	51
5.3 Simulaatioista CLS-käyrään	56
6 Tulokset	61
6.1 FFCF ja CLS	61
6.2 FFCF:n ja CLS:n verrannollisuus	68
6.3 CLS:n homogeeninen kontribuutio	70
6.4 Rotaatiokorrelaatio	74
7 Johtopäätökset	81

Käytetyt lyhenteet

2DIR	kaksiulotteinen infrapunaspektroskopia (<i>2-dimensional infrared spectroscopy</i>)
AFM	atomivoimamikroskopia (<i>atomic force microscopy</i>)
CLS	keskiviivan kulmakerroin (<i>center line slope</i>)
CV	syklinen voltammetria (<i>cyclic voltammetry</i>)
DFT	tiheysfunktionaaliteoria (<i>density functional theory</i>)
EECF	sähkökenttä-sähkökenttäkorrelaatiofunktio (<i>electric field-electric field correlation function</i>)
ESA	viritystilan absorptio (<i>excited state absorption</i>)
FFCF	taajuusflukтуаatiokorrelaatiofunktio (<i>frequency fluctuation correlation function</i>)
FWHM	puoliarvoveveys (<i>full width at half maximum</i>)
GIXD	<i>grazing incidence X-ray diffraction</i>
GSB	perustilan depopulaatio (<i>ground state bleach</i>)
HWHM	puolikas puoliarvoveveys (<i>half width at half maximum</i>)
IR	infrapuna (<i>infrared</i>)
LINCS	eräs algoritmi etäisyyksien rajoittamiseksi MD-simulaatiossa (<i>linear constraint solver</i>)
MD	molekyylidynamiikka (<i>molecular dynamics</i>)
NIXSW	<i>normal incidence X-ray standing wave (spectroscopy)</i>
NVT	simulaatioyhdelmä, jossa atomien lukumäärä, systeemin tilavuus ja lämpötila pysyvät vakioina (<i>number, volume and temperature</i>)

OPLS-AA	eräs voimakenttä (<i>optimized potentials for liquid simulations—all atom</i>)
PD	fotoelektronidiffraktio (<i>photoelectron diffraction</i>)
PMIRRAS	polarisaatiomodulaatioinfrapunaheijastusabsorptiospektroskopia (<i>polarization modulation infrared reflection absorption spectroscopy</i>)
RACF	rotaatioautokorrelaatiofunktio (<i>rotational autocorrelation function</i>)
RMS(E)	neliöllinen keskiarvo(virhe) (<i>root mean square (error)</i>)
SAM	itsejärjestynyt yksikerros (<i>self-assembled monolayer</i>)
SE	stimuloitu emissio (<i>stimulated emission</i>)
SHAKE	eräs algoritmi etäisyyksien rajoittamiseksi MD-simulaatioissa
SPC/E	eräs MD:ssä käytetty kolmipisteinen vesimalli (<i>extended simple point charge</i>)
STM	tunnelointimikroskopia (<i>scanning tunneling microscopy</i>)
TIP4P, TIP5P	eräs MD:ssä käytetty 4/5-pisteinen vesimalli (<i>transferable intermolecular potential with 4/5 points</i>)

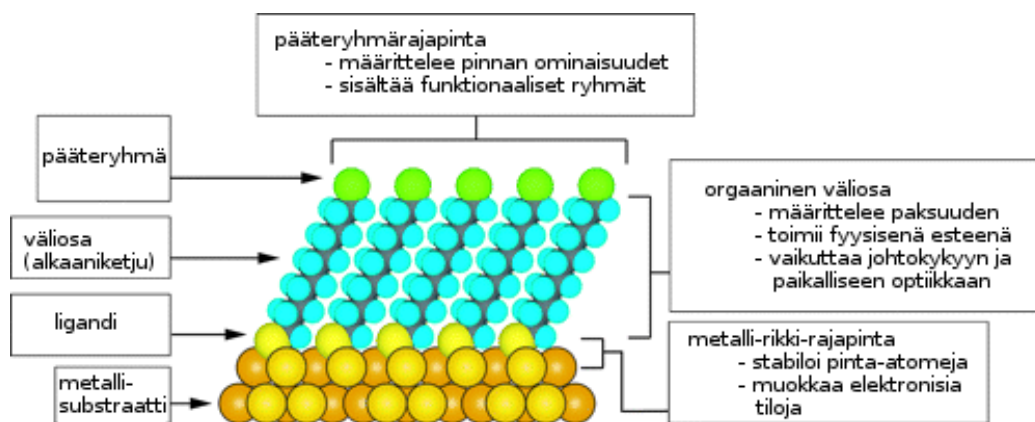
Osa I

Kirjallisuustutkielma

1 Johdanto

Itsejärjestyneet yksikerrokset (*self-assembled monolayer*, SAM) ovat kiinteälle tai joskus nestemäiselle (esim. elohopea) pinnalle kaasu- tai liuotinfasisista spontaanisti adsorboituvia yhden molekyylikerroksen paksuisia rakenteita (kuva 1). SAM:illä voidaan muokata pinnan mekaanisia, sähköisiä ja kemiallisia ominaisuuksia halutunlaisiksi valitsemalla kerroksen muodostava adsorbaatti tarpeen mukaan. Lisäksi SAM:ien valmistaminen on melko yksinkertaista ja niillä voidaan päällystää niin tasaisia pintoja kuin monimutkaisempiakin rakenteita tai klustereita – tyypillinen menetelmä on vain upottaa haluttu substraatti sopivia adsorbaatteja tai niiden esiasteita sisältävään liuokseen ja odottaa, että adsorptioprosessi valmistuu. Alkyylioliolatit ovat suosittuja SAM-adsorbaatteja, sillä niiden rikkipää muodostaa lujan sidoksen useiden jalometallipintojen kanssa ja toinen pää voidaan funktionalisoida haluttujen ominaisuuksien saavuttamiseksi.¹

Yksikerroksia voidaan käyttää esimerkiksi suojaamaan metalleja korroosiolta tai muokkaamaan pinnan hydrofilisyys- tai adheesio-ominaisuuksia.¹ Yksikerrokset ovat mielenkiintoisia myös bioteknologian perspektiivistä, sillä niiden avulla voidaan mahdollisesti muodostaa esim. tiettyjä proteiineja selektiivisesti sitovia pintoja, joita voitaisiin hyödyntää vaikkapa biosensoreissa.² Nanotieteessä yksikerroksilla on käyttöä nanoskaalan rakenteina, joista voidaan valmistaa halutun muotoisia erilaisilla litografiamenetelmillä. SAM:iä



Kuva 1: Mallikuva yksikerroksen rakenteesta. Kuva viitteestä 1.

on käytetty myös puolijohteissa ja orgaanisissa transistoreissa.¹

Kaksiulotteinen infrapunaspektroskopia on ultranopean spektroskopian laji, jonka avulla voidaan saada tietoa systeemin värähtelijöiden välisistä kytkennöistä ja niiden taajuuksien muuttumisesta ajan funktiona.³ Siten se on hyödyllinen työkalu niin rakenteen kuin dynamiikankin tutkimuksessa. Tämän tutkielman ja siihen liittyvän erikoistyön tarkoituksena on tarkastella molekyyldynamiikan (MD) soveltamista itsejärjestyneiden yksikerrosten dynamiikan ja värähdyspektroskopian laskentaan. Alkusysäyksenä toimi Kraackin *et al.*⁴ julkaisu kultapinnalle adsorboituneiden tioalkyloitujen atsidiin ($S(CH_2)_xN_3$) 2DIR-spektroskopiasta. Tavoitteena on tuottaa vastaavia tuloksia laskennallisesti ja käsitellä värähdysenergian etenemistä systeemissä tulosten tulkinnan tukemiseksi. Yksikerrosten dynamiikan parempi tuntemus auttaisi ymmärtämään ja ennustamaan niiden rakennetta ja muodostumistapaa sekä ominaisuuksia, kuten reaktiivisuutta.

Tutkielmaosan aiherajaus on tehty erikoistyön tarpeiden mukaan. Niinpä tutkielmassa keskitytään tarkastelemaan alkyylitolaattien (111)-kultapinnalle

muodostamaa yksikerrosta. Luvussa 2 kuvataan tällaisten systeemien rakennetta ja ominaisuuksia. Koska erikoistyössä käsitellään lyhyt- ja pitkäketjuisia adsorbaatteja harvalla ja tiheällä peitolla, korostetaan tutkielmassakin ketjunpituuden ja peiton vaikutuksia. Myös pääteryhmän merkitystä tarkastellaan, koska simuloitava molekyyli on atsidiryhmällä funktionalisoitu. Alalla tehtyihin molekyylidynamiikkasimulaatioihin kiinnitetään erityistä huomiota käsillä olevien laskujen taustoittamiseksi.

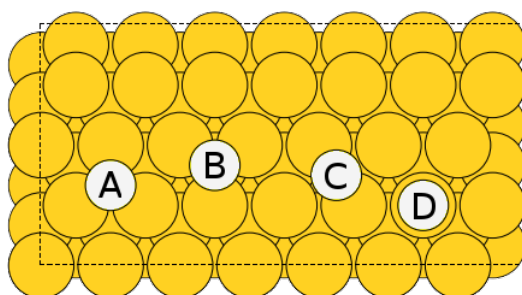
Erikoistyön 2DIR-tulosten tuottamiseen tarvittavat tulokset johdetaan luvussa 3, jossa keskitytään asian matemaattiseen käsittelyyn. Luvussa 4 kuvaillaan 2DIR-spektriä havainnollisemmin ja esitellään sen tulkinnan kannalta hyödyllisiä tuloksia. Siinä missä luvun 2 rooli on lähinnä taustoittava ja kontekstia antava, ovat luvut 3 ja 4 olennaisia erikoistyön käsittelyn kannalta.

2 Kultapinnan ja yksikerroksen rakenne

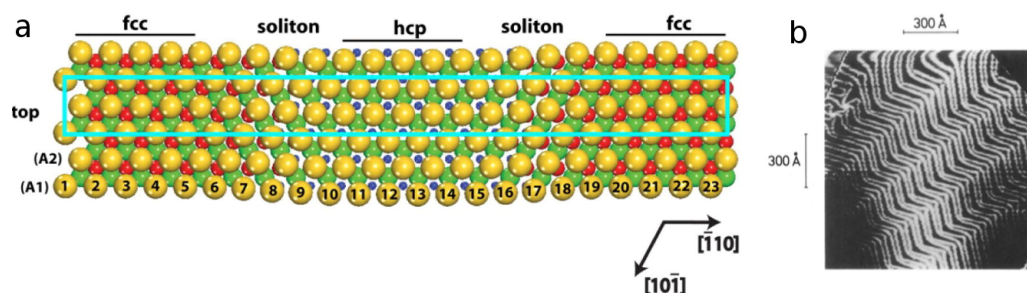
2.1 Metallihila, defektit ja yksikerros

Au(111)-pinta on suosittu alusta yksikerroksille. Sillä on neljä erilaista adsorptiopaikkaa, joihin yksikerroksen muodostavat molekyylit voivat kiinnittyä (kuva 2). Sitoutumispaikka ei välttämättä ole täsmälleen mikään näistä, vaan adsorbaatti voi kiinnittyä vaikkapa vierekkäisten fcc- ja siltapaikkojen väliseen asemaan.

Itse asiassa paljas (111)-kultapinta ei noudata täydellistä (111)-rakennetta, vaan muodostaa ns. kalanruotorekonstruktion (*herringbone reconstruction*), jonka yksikkökopin koko on $(22 \times \sqrt{3})$ (kuva 3). Tässä rekonstruktiossa päällimmäisen kulta-atomikerroksen $[\bar{1}\bar{1}0]$ -suuntaisissa atomiriveissä on 23 kulta-atomia 22:ta fcc-paikkaa kohti. Tällöin pinta koostuu fcc- ja hcp-alueista sekä näiden väliin jäävistä solitoneista. Rekonstruktion nimi juontuu erisuuntaisesti rekonstruoituneiden alueiden muodostamasta suuremman mittakaavan siksak-kuviosta.^{5,6}



Kuva 2: Au(111)-pinta ja sen adsorptiopaikat. A: fcc, B: hcp, C: silta, D: päällä.

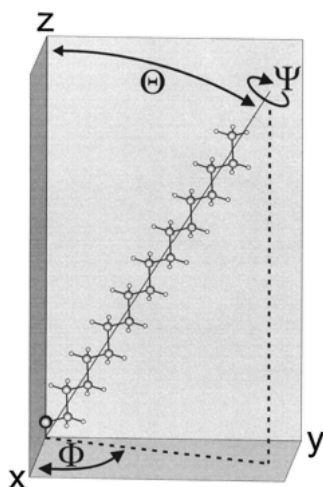


Kuva 3: a: Kultapinnan kalanruotorekonstruktio pinnan yläpuolelta kuvattuna. Kuva viitteestä 6. b: STM-kuva, jossa näkyy rekonstruktiolle tunnusomainen siksak-rakenne. Kuva viitteestä 5.

Käytännössä pinnalla voi olla muunkinlaisia poikkeamia puhtaasta (111)-rakenteesta, kuten vakanssikohtia, adatomeja tai kahden tasaisen alueen välisiä portaita. Tällaisilla defekteillä on vaikutusta yksikerroksen muodostumisprosessiin, rakenteeseen ja ominaisuuksiin.⁷

Adsorptiopaikkojen tyyppin lisäksi yksikerroksen rakenne riippuu adsorbaattien esiintymistiheydestä pinnalla. Tätä kuvataan tyypillisesti peittoluvulla, joka on adsorbaattien lukumäärä jaettuna pintakerroksen kulta-atomien lukumäärällä. Alkyylitiolaattien tapauksessa suurin havaittu peitto on $1/3$.⁶

Toisaalta myös adsorbaattien asennot voivat vaihdella. Hyvin järjestyneen yksikerroksen tapauksessa adsorbaatin asennon kuvaamiseen riittää kolme parametria: kallistuskulma, orientaatiokulma ja kiertokulma (kuva 4).⁸ Kallistuskulmalle on kirjallisuudessa käytetty useita hieman erilaisia määritelmiä. Esim. viitteessä 9 alkyylitiolaatin kallistussuunta määritellään rikkiatomin ja CH_2S -ryhmään kiinnittyneen β -hiilen määräämäksi suoraksi, viitteessä 10 adsorbaatin kanssa inertiaalisesti ekvivalentin ellipsoidin pisimmän akselin suuntaiseksi yksikkövektoriksi ja viitteessä 11 hiiliatomien muodosta-



Kuva 4: Suoraketjuisen adsorbaatin asennon määräävät kulmat, kun pinta on xy -tasossa. Tässä Θ on kallistuskulma, Φ orientaatiokulma ja Ψ kiertokulma. Orientaatiokulman referenssisuunnaksi on valittu x -akseli. Kuva viitteestä 8.

man tason mukaan. Kaikkia näitä verrataan pinnan normaaliin. Käytännössä kallistuskulma kuitenkin merkitsee hiiliketjun ja pinnan normaalin välistä kulmaa. Orientaatiokulmalla puolestaan tarkoitetaan adsorbaatin pintaprojektion ja jonkin pinnalta valitun suunnan välistä kulmaa. Kiertokulma kuvaa adsorbaatin kiertymistä akselinsa ympäri. Jos adsorbaatit ovat kovin epäjärjestyneitä (esim. jos hiiliketjut ovat pahasti mutkalla), nämä käsitteet eivät välttämättä ole käyttökelpoisia ja rakennetta täytyy kuvata muilla parametreilla.

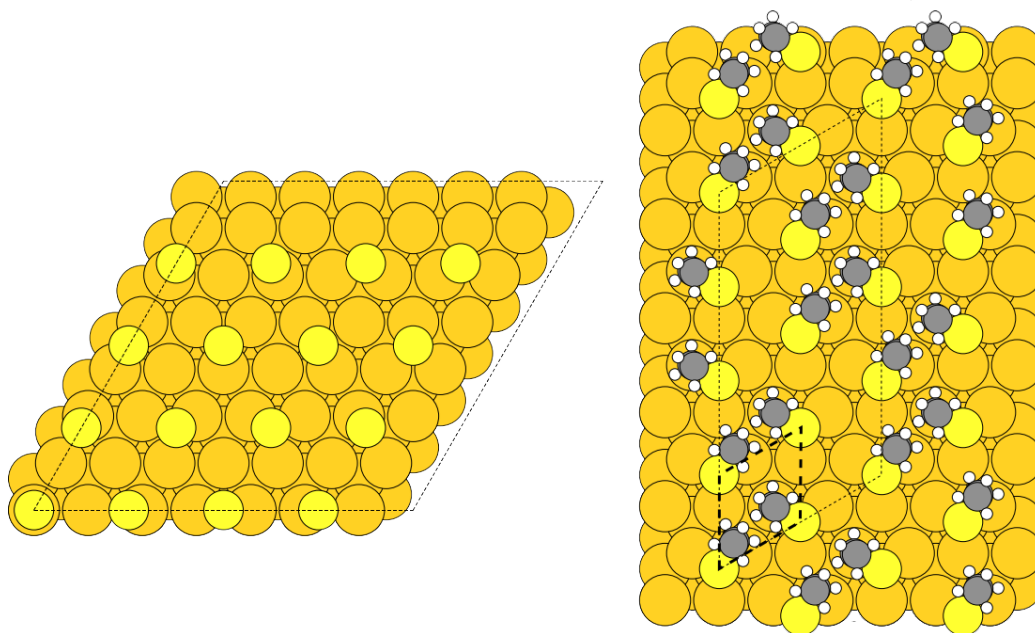
Uehara *et al.*¹² vertailivat kolmea karkeudeltaan erilaista kultapintaa. Näistä karkein (RMS-karkeus 13,3 Å) valmistettiin lasille haihduttamalla ja toiseksi karkein mineraalikiilteelle (mica) haihduttamalla ja kuumentamalla sitten 300 °C:een. Toiseksi karkein pinta koostui useista verrattain sileistä osista, joiden välillä oli suuria korkeuseroja; tästä johtuen koko pinnan alueel-

le laskettu RMS-karkeus oli 47,5 Å, mutta yksittäisen sileän alueen karkeus n. 4 Å. Silein pinta (2,1 Å) puolestaan valmistettiin *template stripping* -menetelmällä, joka tuottaa lähes täydellisen sileän pinnan. Pinnoille valmistettiin yksikerrokset upottamalla ne 0,1 mM 1-heksadekaanitioliin $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$.

Koska elektroninsiirtonopeus yksikerroksen läpi riippuu sen paksuudesta ja rakenteesta, yksikerroksen eheyttä voidaan tutkia syklisen voltammetrian (CV, *cyclic voltammetry*) keinoin. Mitä tiiviimpi ja paksumpi yksikerros on, sitä hitaammin elektronit pääsevät kulkemaan sen läpi. Karkeimman tarkastellun pinnan tapauksessa elektroninsiirtonopeuden muutos paljaaseen kultapintaan verrattuna oli pieni kahden viikon kasvatuksen jälkeen, mikä kertoo tällaiselle pinnalle muodostuvan yksikerroksen epätäydellisyydestä. Kuumentamalla silotetun pinnan CV-käyrän sisään jäävä pinta-ala pieneni 48 tunnin adsorptioajan jälkeen kahdeskymmenesosaan, ja sileimmän pinnan CV-ala 24 tunnin jälkeen neljäskymmenesviidesosaan. Tämä osoittaa, että pinnan karkeus haittaa huomattavasti täydellisen yksikerroksen muodostumista.¹² Esim. sputteroimalla valmistetut kultapinnat ovat erittäin karkeita, joten niille muodostuvat yksikerrokset ovat todennäköisesti huomattavan epäjärjestyneitä – Kraack *et al.*¹³ ovat todenneet, että sputterointi tuottaa tasaisen pinnan sijaan halkaisijaltaan keskimäärin 0,2 nanometrin kokoisista nanopartikkeleista koostuvan rakenteen.

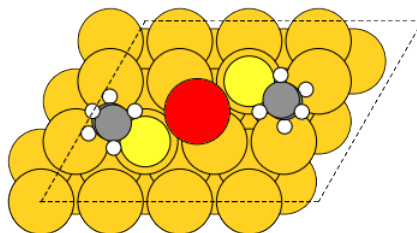
2.2 Rakennekäsityksen kehitys

Alkaanitioleista koostuvia (111)-kultapinnalle itsejärjestyneitä yksikerroksia on tutkittu aktiivisesti 1980-luvulta asti. Strong ja Whitesides¹⁴ esittivät vuonna 1988 erään ensimmäisistä sitoutumismalleista, jossa adsorbaattien



Kuva 5: Vasemmalla $c(7 \times 7)$ -mallin alkeiskoppi, jossa kuvattuna vain rikkien sijainnit. Oikealla $c(4 \times 2)$ -mallin mukaista pintaa, jossa ohuella katkoviivalla $c(4 \times 2)$ -ylihilan alkeiskoppi ja paksulla katkoviivalla $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -alkeiskoppi. Malliadsorbaatiksi on $c(4 \times 2)$ -kuvassa valittu yksinkertaisuuden vuoksi etyylioliolaatti. Rakennetta ei ole optimoitu.

pääteltiin elektronidiffraktiomittausten perusteella muodostavan $c(7 \times 7)$ -kerroksen, jossa eri rikkiatomit asettuvat keskenään erilaisille adsorptiopai-koille (kuva 5). Tästä kahden vuoden kuluttua Chidsey ja Loiacono¹⁵ tul-kitsivat mittaustuloksia uudestaan ja päätyivät $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -malliin, jo-ka vallitsi alalla pitkään. Tätä mallia hienonnettiin 1990-luvulla edelleen, kun IR-, STM- (tunnelointimikroskopia, *scanning tunneling microscopy*) ja GIXD (*grazing incidence X-ray diffraction*) -mittausten perusteella hiiliket-jujen pääteltiin asettuvan kahteen eri asentoon ns. $c(4 \times 2)$ -ylihilaksi (kuva 5).¹⁶



Kuva 6: Adatomimallin rakenneyksikkö. Kulta-adatomi on selvyiden vuoksi väritetty punaiseksi.

2000-luvulla julkaistiin kuitenkin tämän mallin kanssa ristiriitaisia mittaus-tuloksia. NIXSW- (*normal incidence X-ray standing wave spectroscopy*) ja PD-mittauksissa (fotoelektronidiffraktio, *photoelectron diffraction*) havaittiin alkyylitiolaattien rikkiatomien asettuvan kuoppa- tai siltapaikkojen sijaan kulta-atomien päälle, vaikka se oli laskennallisten tulosten mukaan epäsuotuisin adsorptiopaikka.⁶ Tämän selittämiseksi esitettiin ns. kulta-adatomimalli, jossa osa kultapinnan atomeista nousee adatomeiksi siltapaikoille. Tällöin viereisten kulta-atomien päälle asettuvat tiolaattirikit voivat sitoutua myös näihin silta-atomeihin, jolloin kyseinen asema stabiloituu (kuva 6). Adatomien havaitseminen suoraan esim. STM:llä on pitkäketjuisten adsorbaattien tapauksessa vaikeaa tai mahdotonta, koska kauas pinnasta ulottuvat hiiliketjut peittävät ne alleen.¹⁷ Tämä selittää osaltaan, miksi adatomimalli onnistuttiin kehittämään vasta verrattain myöhään.

Huomattavaa on, että kultapintaa ei siis voida adsorptioprosessin kannalta pitää passiivisena (111)-taustana, vaan sen paikallisilla ominaisuuksilla on merkitystä ja pinta voi adsorption ja itsejärjestymisen edetessä muuttua. Esimerkiksi (111)-pinnan kalanruotorekonstruktio katoaa tiolaattien adsorboituessa yksikerrokseksi palauttaen puhtaan (111)-rakenteen, jolloin ”ylimääräiset” kulta-atomit voivat nousta adatomeiksi. Rekonstruktio poistuu, koska

elektronegatiivisen rikin adsorptio siirtää varausta pinnasta Au–S-sidokseen, jolloin pinnan kulta-atomien välinen vetovoima heikkenee ja niiden välinen optimietäisyys kasvaa.⁶

Kautz ja Kandel¹⁸ tutkivat tiheäpeittoisten etaani-, oktaani- ja dodekaani-tioliyksikerrosten vaikutusta kultapintaan altistamalla yksikerrokset vetyatomeille adsorbaattien irrottamiseksi, jolloin niiden jälkeensä jättämää pintaa voitiin tutkia STM:llä. Yksikerrosten poistamisen jälkeen havaittiin, että pinnan kuopat olivat pienentyneet ja että pinnalle oli muodostunut adatomisäarekkeita. STM-kuvien perusteella havaittavissa olevien kulta-atomien lukumäärän muutos laskettiin kullekin systeemille, ja tulokset olivat yhtäpitäviä ”yksi kulta-adatomi kahta adsorbaattia kohti” -mallin kanssa.

2.3 Peiton vaikutus

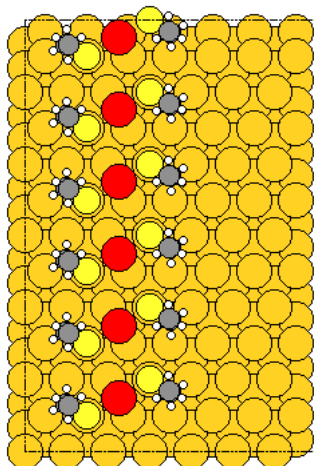
Aiemmin todettiin, että alkyylitiolaatin maksimipeitto kultapinnalla on $1/3$ (yksi tiolaatti kolmea pintakerroksen kulta-atomia kohti).⁶ Harvemmatkin peitot ovat kuitenkin mahdollisia, jos adsorbaatteja ei ole käytettävissä tarpeeksi tai jos olosuhteet eivät muutoin ole suotuisat tiheän yksikerroksen muodostumiselle. Tyypillisessä tiheässä yksikerroksessa alkyylitiolaattien kallistuskulma on n. 30° , mutta matalapeittoisen kerroksen rakenne voi poiketa huomattavasti tiheäpeittoisesta.¹

Jos yksikerroksen peitto on verrattain harva, alkyylitiolaatit voivat muodostaa ns. raitafaasin (*striped phase*). Tällaisessa rakenteessa hiiliketjut asetuvat pinnan myötäisesti siten, että vierekkäisiin rikkiatomeihin kiinnittyneet ketjut ovat vastakkaisuuntaiset. Rikkiatomit ovat raitafaaseissa melko lähekkäin, vaikka niiden voisi olettaa elektronirikkaina hylkivän toisiaan.

Läheisyyttä voidaan selittää adatomimallin avulla: jos kahden rikkiatomin välissä on kulta-adatomi, se vetää kumpaakin puoleensa.¹⁷

Poirier *et al.*¹⁹ tutkivat dekaanitiolin faasimuutoksia, kun pinnalle päästettiin kasvavia adsorbaattimääriä vakiolämpötilassa. Kaikkein matalimmalla peitolla adsorbaatit eivät muodostaneet edes raitafaasia, vaan liikkuivat pinnalla ”kaksiulotteisena kaasuna.” Peiton kasvaessa muodostui tihentyviä raitafaaseja: matalalla peitolla vierekkäisten hiiliketjujen päät asettuivat vastakkain, mutta peiton kasvaessa vierekkäiset ketjut alkoivat mennä myös päällekkäin. Tiheimmän raitafaasin ja pystyfaasin välillä havaittiin myös ”kaksiulotteinen neste.”

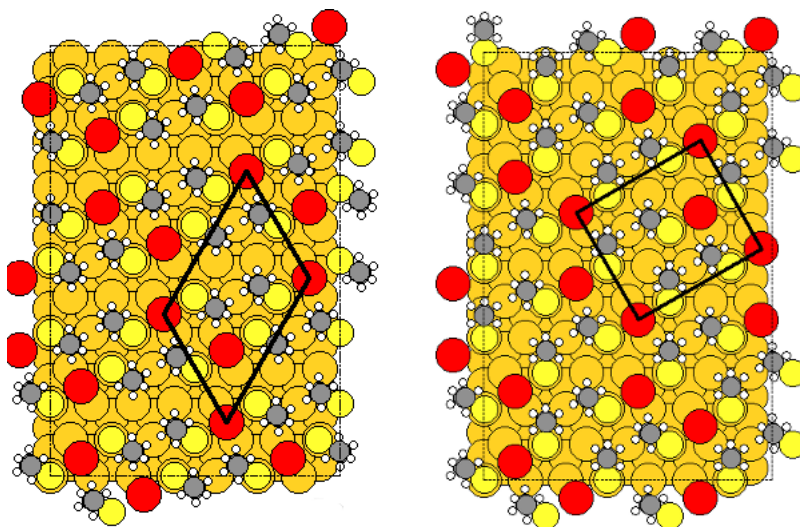
Maksymovych *et al.*²⁰ tutkivat lyhytketjuisten alkyylitiolaattien raitafaasien rakennetta STM- ja DFT-menetelmin (tiheysfunktionaaliteoria, *density functional theory*). Mittauksissa saatiin paljon adatomimallia tukevaa näyttöä. Metyylitiolaatin raitafaasin perusyksikkö osoittautui huomattavasti CH_3S - ja CH_3SSCH_3 -adsorbaatteja vakaammaksi STM-jännitteen alla: siinä missä nämä siirtyvät tai dissosioituvat n. 1,0 V:n jännitteellä, tarkasteltu raitafaasin perusyksikkö oli stabiili aina 4,5 volttiin asti. DFT-laskulla löydettiin $\text{CH}_3\text{S}-\text{Au}-\text{SCH}_3$ -yksikölle rakennemalli (kuva 7), joka on yhteensopiva mitattujen STM-kuvien geometrian kanssa. Lisäksi seuraamalla osittain kalanruotorekonstruoituneen pinnan kulta-atomien ja raitafaasiyksiköiden lukumääriä havaittiin, että matalalla peitolla rekonstruktiosta poistuneiden kulta-atomien lukumäärä on sama kuin raitafaasiyksiköiden. Tämä viittaa siihen, että osa adatomeista todella on lähtöisin häviävästä rekonstruktiosta. Tiheäpeittoisen rakenteen vaatiman adatomimäärän tuottamiseen eivät kuitenkaan riitä pelkästään rekonstruktiosta nousevat atomit, vaan niitä täytyy siirtyä rakenteeseen myös esim. pinnan porraskohdilta.



Kuva 7: Raitafaasin rakennemalli. Kulta-adatomit on selvyyden vuoksi väritetty punaisiksi.

2.4 Ketjun pituuden vaikutus

Metyyli-, etyyli- ja propyyliolaattien yksikerroksilla esiintyy (3×4) -rakenne (kuva 8), jota ei muodostu pitkäketjuisemmilla adsorbaateilla.²¹ Propyyliolaatin tapauksessa rakenne ei ole täydellinen koko pinnan alueella, vaan koostuu useista kapeista (3×4) -alueista.²² Tang *et al.*²¹ esittävät mahdolliseksi selitykseksi hiiliketjujen väliset van der Waals -voimat, joiden vaikutus tulee merkittäväksi vasta pitkäketjuisemmilla adsorbaateilla. Lämmitettäessä metyyliolaatilla kyllästettyä pintaa huoneenlämmöstä 350 K:iin (3×4) -rakenne muuttuu adsorbaattien desorboituessa epäjärjestyneen faasin kautta raitafaasiksi. Muutos raitafaasiksi tapahtuu jo yksikerroksen harventuessa 80 %:iin täydestä peitosta. Pitkäketjuisemmille adsorbaateille tyypillistä $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -rakennetta ei havaita missään vaiheessa. Raitafaasin raidat voivat tosin asettua kolmeen keskenään ekvivalenttiin suuntaan, jolloin diffraktiomittauksen tuottama käänteishila sisältäisi viitteen 21 mukaan näen-



Kuva 8: Vasen: mallikuva (3×4) -rakenteisesta etyylioliolaattiyksikerroksesta. Oikea: mallikuva $(3 \times 2\sqrt{3})$ -rect./ $c(4 \times 2)$ -rakenteisesta etyylioliolaattiyksikerroksesta. (Rakennetta ei todellisuudessa esiinny etyylioliolaatilla.) Huomaa rikkiatomien $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -rakenne. Yksikkökopit on merkitty mustilla suunnikkailla ja kulta-adatomit väritetty selvyyden vuoksi punaisiksi.

näisen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -komponentin. Vastaavanlaiset tulokset saatiin myös etyylioliolaatille, joskin sen tapauksessa lämmitys pysäytettiin 320 K:iin.

Myös $c(4 \times 2)$ -tyyppinen rakenne (kuva 8) on adatomimallin puitteissa mahdollinen, ja varsinkin pitkille hiiliketjuille edullinen.²² Geometria on samantyyppinen kuin (3×4) -mallissa; joka toista ”siksak-riviä” on suhteessa siihen siirretty yhden siltapaikan verran ja adsorbaatit käännetty trans-asennosta cis-asentoon. $\text{CH}_3\text{S}-\text{Au}-\text{SCH}_3$ -ryhmän cis- ja trans-kompleksien adsorptioenergioiden ero on DFT:llä määritetty alle 2 kcal/mol, joten ne ovat termodynaamisesti lähes ekvivalentit.⁶ Tällaisessa $c(4 \times 2)$ -rakenteessa pitkät hiiliketjut pääsevät asettumaan tasaisemmin välein, mikä on edullista niiden välisten van der Waals -voimien kannalta. Pitkillä hiiliketjuilla pinnan

sitoutumisgeometrian vaikutus metyyliryhmien pakkautumiseen heikkenee, ja lopulta ne saavuttavat van der Waals -voimien määräämän tasavälisen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -rakenteen.²²

Kummassakin edellä esitetystä mallista puolet hiiliketjuista on kulta-adatomien vieressä ja puolet steerisesti vapaammassa asemassa pintaan sitoutuneiden ryhmien välissä. Tällöin hiiliketjujen asennot ovat erilaiset, jolloin ne ylittävät eri etäisyyksille kultapinnasta. STM-mittauksissa onkin havaittu, että puolet adsorbaateista nähdään toisia kirkkaampina.²²

Lyhyt-pitkä-jaottelun lisäksi adsorbaattien ketjunpituudet voidaan jakaa parillisiin ja parittomiin metyleeniryhmien lukumäärän mukaan. Jos parillisen ja parittoman adsorbaatin hiiliketjut nousevat pinnasta ylöspäin samassa kulmassa, niiden pääteryhmien asento on hiiliketjun siksak-rakenteen vuoksi erilainen, mikä voi johtaa eroihin yksikerrosten ominaisuuksissa. Esim. Laibinis *et al.*²³ mittasivat eripituisten alkyylitiolaattiyksikerrosten IR-spektrejä ja havaitsivat kultapinnalla selvän eron parillisten ja parittomien adsorbaattien metyyliryhmien venytysmoodien intensiteeteissä. Tästä pääteltiin laskennan tukemana, että hiiliketjun kallistuskulma 27° ei riipu hiiliketjun pariteetista. Hopea- ja kuparipinnoilla hiiliketjun pariteetti ei vaikuttanut vastaaviin intensiteetteihin – näissä tapauksissa adsorbaatin kallistuskulma ilmeisesti vaihtelee ketjun pariteetista riippuen niin, että metyyliryhmä asettuu aina samaan kulmaan pintaan nähden.

Grumelli *et al.*²⁴ tutkivat molekyylien kulkeutumista alkyylitiolaattiyksikerrokseen ja sieltä pois käyttäen metyleenisinistä esimerkkinä. Metyleenisinisen pitoisuutta yksikerroksessa seurattiin PMIRRAS- (*polarization modulation infrared reflection absorption spectroscopy*), STM- ja CV-mittauksin. Tarkasteltaessa metyleenisinisen pitoisuutta yksikerroksessa alkaanitiolin ketjunpi-

tuuden funktiona havaittiin korkeimmat lukemat 10 ja 12 hiilen pituuksilla.

Pitkäketjuisempien systeemien matalampaa pitoisuutta selitettiin niiden paremmalla järjestymisellä; metyleenisininen pääsee yksikerrokseen helpoimmin virhekohdista. Tälle saatiin vahvistusta mittaamalla metyleenisinisen määrää yksikerroksen järjestymisen funktiona, jolloin pitoisuus oli suurempi epäjärjestyneemmille kerroksille. Lyhytketjuiset kerrokset puolestaan ovat verrattain epäjärjestyneitä, joten metyleenisininen pääsee niihin helposti, mutta lyhyiden hiiliketjujen ja metyleenisinisen vuorovaikutukset ovat niin heikkoja, ettei metyleenisininen jää tehokkaasti kerroksen sisään.²⁴

2.5 Tiolaatin pääteryhmän vaikutus

Alkyylitiolaatin pääteryhmän vaihtaminen toiseksi voi vaikuttaa yksikerroksen rakenteeseen. Elzein *et al.*¹¹ vertailivat pitkäketjuista karboksyylihappoa $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ ja tämän metyyliesteriä. PMIRRAS- ja AFM-mittauksien (atomivoimamikroskopia, *atomic force microscopy*) perusteella pääteltiin, että esterin muodostamassa yksikerroksessa adsorbaattien kallistuskulma on selvästi suurempi ja peitto niin ollen pienempi kuin vastaavassa happokerroksessa. Eroa pakkautumisessa voidaan selittää karboksyyliiryhmien välisillä voimakkailla vetysidoksilla, jotka stabiloivat kompaktia rakennetta. Esterin tapauksessa vastaavia voimakkaita pääteryhmävuorovaikutuksia ei ole, ja lisäksi pääteryhmän suuri koko estää hiiliketjujen kompaktia pakkautumista.

Myös karboksylaatteja ja alkaaneja on vertailtu toisiinsa. Kummallakin havaittiin samankaltaiset $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - ja $c(4 \times 2)$ -rakenteet. Sähködesorptiomittausten mukaan kuitenkin karboksylaatin irrottamiseen riitti n. 0,05 V pienempi jännite kuin alkaanin. Tämä merkitsee, että karboksylaattipäät-

teinen yksikerros on metyyli-päätteistä hieman epästabiilimpi. Ilmiötä on selitetty karboksylaattiryhmien toisiaan hylkivillä negatiivisilla varauksilla. Toisaalta virtamittauksissa nähtiin, että propaanitioli desorboituu vastaavaa karboksylaattia nopeammin.²⁵

Verrattaessa aldehydipäätteistä $S(CH_2)_{10}CHO$ -yksikerrosta vastaavaan alkyylitiolaattiin STM- ja AFM-mittausten perusteella havaittiin aldehydikerroksen olevan rakenteeltaan epäjärjestyneempi. Suurempien epäjärjestyneiden alueiden lisäksi aldehydikerroksessa nähtiin järjestyneiden alueiden sisäisiä defektejä, kuten puuttuvia adsorbaatteja. Epäjärjestyneisyyttä selitettiin pinnan suuntaisesti asettuvien aldehydipäiden välisillä dipoli-dipoli-vuorovaikutuksilla, jotka vaikeuttavat adsorbaattien liikettä pinnalla. Esimerkiksi metyyli-ryhmien väliset vuorovaikutukset ovat selvästi heikompia, jolloin vapaampi liikkuvuus mahdollistaa defektien korjautumisen itsejärjestymisprosessissa.²⁶

Yang *et al.*²⁷ tekivät STM-mittauksia lyhytketjuisille (0–3 metyleeniryhmää) tiolaateille, joiden metyyli-ryhmä oli korvattu fenyyli-ryhmällä. Bentseenirengaan läsnäolo tuotti rakenteisiin selvän pariteettiefektin. Parittomilla ketjunpituuksilla bentseenirengas pääsi asettumaan pystysuoraan, jolloin adsorbaatit pakkautuivat melko tiiviisti $(\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -hilaan. Parillisessa tapauksessa suurikokoinen bentseenirengas oli puolestaan lähes yhdensuuntainen pinnan kanssa, mikä pakotti adsorbaatit etäämmäs toisistaan $(7 \times \sqrt{3})$ -raitafaasiksi.

Alkyyli- ja aryylitiolaattien rakenteissa raportoitiin myös muita eroavaisuuksia. Alkyylitiolaattiyksikerros sisälsi useita suurehkoja vakanssisaarekkeita, kun taas aryylitiolaattiyksikerroksessa vakanssisaarekkeet olivat pieniä ja harvinaisia. Sen sijaan aryylisysteemissä oli useita adatomisaarekkeita. Eroa

selitettiin itsejärjestymisen aikana pinnalle nousevien kulta-adatomien vapaammalla liikkuvuudella alkyylisysteemissä. Tämä mahdollistaa pienten vakanissaarekkeiden yhdistymisen suuremmiksi ja adatomien hakeutumisen läheisille porrasedefekteille sen sijaan, että ne jäisivät pinnan saarekkeiksi. Tämä vapaampi liikkuvuus puolestaan selitettiin alkyyli-S–Au-sidoksen aryyli-S–Au-sidosta suuremmalla voimakkuudella, joka heikentää läheisiä Au–Au-sidoksia.²⁷

2.6 Molekyylidynamiikka

Kultapinnan alkyylitiolaattiyksikerroksia on tutkittu molekyylidynamiikan menetelmin ainakin 1980-luvun lopulta lähtien, joten se otettiin käyttöön varsin varhaisessa vaiheessa.²⁸ Tässä luvussa tarkastellaan alan tuoreempia tuloksia painottuen erikoistyön kannalta kiinnostaviin tapauksiin.

Yksikerroksen alkyylitiolaattien kallistuskulma on ollut useiden MD-tutkimusten kohteena. Ramin ja Jabbarzadeh¹⁰ simuloivat asiaa selvittääkseen yksikerroksia, joissa alkyylitiolaatin $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SH}$ hiiliketjun pituus vaihteli välillä $4 \leq n \leq 22$. Simulaatiossa CH_2 -, CH_3 - ja SH -ryhmiä käsiteltiin yksittäisinä vuorovaikutuspaikkoina, mutta näiden ryhmien annettiin liikkua vapaasti käytettyjen voimakenttäparametrien mukaisesti. Rikkiatomit kiinnitettiin $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -hilaan Au(111)-pinnan kuoppapaikkoihin. Mielenkiintoisena huomiona rikkiatomien asettaminen kuoppien sijaan kultaatomien päälle vaikutti tuloksiin vain vähän ja vain matalassa lämpötilassa ($T < 250$ K).

Kallistuskulman osalta tutkimuksessa löydettiin ketjunpituuden suhteen kolmenlaista käytöstä: lyhyillä ketjuilla ($n \leq 7$) kulma oli selvästi muita pienem-

pi ($20\text{--}22^\circ$), keskipitkillä ($12 \leq n \leq 15$) kallistuskulmassa havaittiin muuttaman asteen suuruinen vaihtelu riippuen ketjunpituuden pariteetista ($26\text{--}30^\circ$), ja pitkillä ketjuilla ($15 \leq n \leq 22$) pariteettiefekti katosi kulman asettuessa $30\text{--}31$ asteeseen. Koska tapauksen $n = 7$ ja $n = 12$ välisiä ketjuja ei simuloitu, ei ole tarkalleen selvää, millä pituuksilla pariteettiefekti ilmenee. Efektin katoaminen saattaa johtua pääteryhmän vaikutuksen pienentymisestä suhteessa muuhun hiiliketjuun tai defektien ketjunpituusriippuvuudesta.¹⁰

Samoista simulaatioista määritettiin kallistuskulmien lisäksi orientaatiokulmat eli hiiliketjun pintaprojektion ja $[100]$ -suunnan väliset kulmat. Lyhytketjuisissa ($n = 4, 7$) systeemeissä orientaatiokulmat vaihtelivat paljon eikä mikään suunta ollut toista suositumpi. Odotetusti pidemmät ketjut ($n \geq 12$) järjestyivät paremmin, ja niille löytyi suositut suunnat, joskin jakaumat ovat melko leveät. Välillä $12 \leq n \leq 15$ havaitaan jälleen pariteettiefekti: keskimääräinen orientaatiokulma vaihtelee pariteetista riippuen välillä $3\text{--}10^\circ$. Aina 19 hiilen mittaiseen ketjuun asti kulma pysyy 10 asteen tienoilla, mutta tapauksessa $n = 22$ keskimääräinen kulma on yllättäen n. 24° .¹⁰

Samat tutkijat ovat tarkastelleet ketjunpituuksilla $12 \leq n \leq 15$ esiintyvää pariteettiefektiä myös yksikerroksen fysikaalisten ominaisuuksien kannalta. Yksikerroksen kitkakerroin määritettiin simulaatiossa asettamalla sen päälle kultalevy, säätämällä paine korkeaksi ($10\text{ MPa--}5\text{ GPa}$) ja liikuttamalla siten yksikerroksen alustana toimivaa ja sen päälle asetettua kultalevyä vastakkaisiin suuntiin. Paineen kasvaessa yksikerroksen paksuus pienenee: aluksi adsorbaattien kallistuskulma kasvaa ja korkeilla paineilla niiden sisäinen rakenne epäjärjesty.²⁹

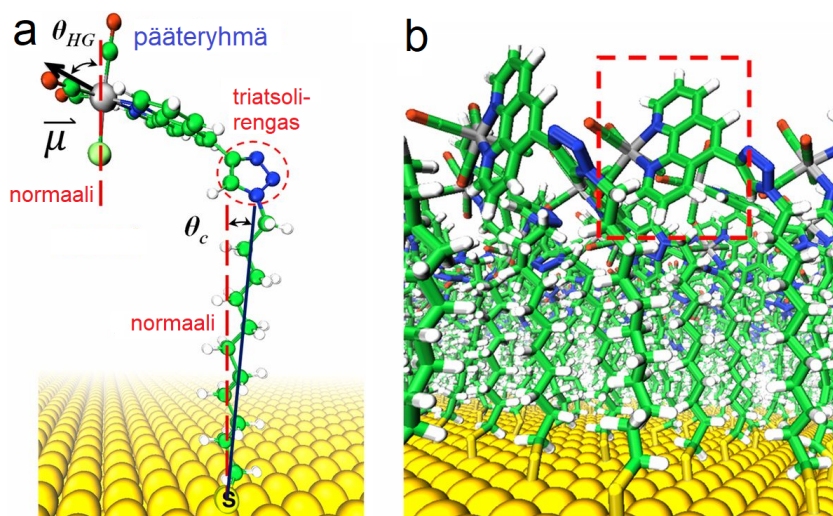
Simuloitujen systeemien tapauksessa kitkakerroin on parittomilla ketjunpituuksilla suurempi kuin parillisilla. Adsorbaattien, joiden ketjunpituus on

pariton, metyyliiryhmä osoittaa suoraan kohti kerroksen yläpuolista kultapintaa, jolloin se paineen kasvaessa taivuu helposti sivulle. Tämä johtaa suurempaan kontaktipinta-alaan liikkuvan pinnan kanssa ja siten suurempaan kitkakertoimeen kuin adsorbaateilla, joiden ketjunpituus on parillinen ja metyyliiryhmän suunta niin ollen vinompi.²⁹ Vastaavanlaisia tuloksia on saatu myös vastakkain liikutetuille yksikerroksille.³⁰

Myös Wang *et al.*⁹ ovat tarkastelleet alkyylitiolaattien kulmia. Heidän simulaatioissaan DFT-laskuilla optimoidut hiiliketjut (pituuksiltaan 3–20 hiiliatomia) pidettiin jäykkinä eikä kultapintaa simuloitu eksplisiittisesti, vaan rikkiatomit vain kiinnitettiin $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -mallin mukaisiin koordinaatteihin. Kallistuskulma oli tämänkin mallin mukaan pitkäketjuisilla adsorbaateilla suurempi kuin lyhytketjuisilla, joskin kulmat olivat pääsääntöisesti Raminin ja Jabbarzadehin tuloksia suurempia eikä pariteettiefektiä havaittu. Ketjunpituuksille $n \geq 10$ kulma tasoittui n. 35 asteeseen.

Layfield ja Troya³¹ ovat simuloineet OPLS-voimakentällä kuvatun heksaanioliyksikerroksen päälle asetettua vettä kahdella eri vesimallilla: kolmipisteisellä, polarisaatiokorjatulla SPC/E:llä ja viisipisteisellä TIP5P:llä. Simulaatioissa yksikerroksen alustana toimivaa pintaa ei käsitelty, vaan yksikerros muodostettiin kuten esim. edellä kuvatussa Wangin *et al.* simulaatiossa. Lisäksi yksikerroksen kaikki atomit vetyjä lukuun ottamatta jäädytettiin LINCS-algoritmilla (*linear constraint solver*).

Simulaatiossa yksikerroksen vaikutus veden järjestymiseen ja dynamiikkaan oli lyhyen kantaman efekti. Eroja suhteessa bulkkiveteen havaittiin vain korkeintaan 1,5 nm etäisyydellä yksikerroksesta, kun taas kokeellisesti dynamiikkavaikutusta on havaittu huomattavasti kauempanakin. Yksikerroksen läheisyydessä havaittiin kuitenkin selviä vaikutuksia: läheisten vesimolekyy-



Kuva 9: Kuvia Yanin *et al.*³² artikkelista. a: Yksittäinen adsorbaatti. b: Näkymä korkeapeittoisen yksikerroksen MD-simulaatiosta. Pääteryhmä on merkitty punaisella katkoviivalaatikolla.

lien O–H-sidokset pyrkivät osoittamaan kohti pintaa minimoidakseen vuorovaikutukset hydrofobisen alkaanitioliyksikerroksen kanssa, ja lisäksi veden tiheysprofiilissa esiintyi pintasysteemeille tyypillistä kerrostumista.³¹

Yan *et al.*³² tarkastelivat yksikerroksia, joissa alkaanitiolit oli funktionalisoitu atsidipääteryhmään liitetyllä *fac*-Re(phenC≡CH)(CO)₃Cl-kompleksilla (kuva 9). Simuloitaviksi systeemeiksi valittiin kaksi kultapintaa, joista toiselle asetettiin korkein mahdollinen ja toiselle puolel matalampi yksikerroksen peitto. Kultapintaa ja reniumkompleksia pidettiin simulaatioissa jäykkinä kappaleina. Tavoitteena oli, kuten tässäkin työssä, selvittää yksikerrosten 2DIR-spektroskopiaa molekyyliidynamiikan avulla.

Karboxyyliryhmien tuottamaa 2DIR-signaalia simuloitiin sähkökenttäkorrrelaatiofunktion (*electric field–electric field correlation function*, EECF) avulla.

MD-simulaatiosta voidaan laskea kuhunkin atomiin kohdistuva sähkökenttä ajan funktiona, kun atomien paikat ja varaukset tunnetaan. EECF on näin määritettyjen sähkökenttien autokorrelaatiofunktio, josta 2DIR-signaali on laskettavissa. Tähän tutkielmaan liittyvässä erikoistyössä käytetään EECF:n sijasta FFCF:ää, joka voidaan laskea EECF:stä Stark-vakion avulla. FFCF:n käsite esitellään luvussa 3.³²

Yksikomponenttisen spektraalisen diffuusion laskennallisiksi aikavakioiksi saatiin matalapeittoisessa systeemissä 135 ± 15 ps ja korkeapeittoisessa 100 ± 10 ps, kun vastaavat kokeelliset arvot ovat 98 ± 5 ps ja 83 ± 2 ps. Spektraalista diffuusiota tarkastellaan lähemmin luvussa 4.2, mutta lyhyesti sanottuna se on 2DIR-spektroskopian parametri, joka kuvaa värähtelijän ympäristön muutosnopeutta. Jakamalla EECF systeemin eri osien tuottamiin kontribuutioihin nähtiin, että EECF määräytyi lähes täysin fenantroliini- ja triatsolirenkaiden sähkökentistä. Vertailu systeemin muihin korrelaatiofunktioihin osoittaa, että spektraalinen diffuusio aiheutuu pääasiallisesti renium-kompleksin orientaatioliikkeestä ja triatsolirenkaan rotaatiosta. Hiiliketjun ja triatsolirenkaan diedrikulmien muutoksilla havaittiin olevan spektraalista diffuusiota nopeuttava vaikutus. Lopulta spektraalisen diffuusion todettiin rakentuvan monenlaisten dynaamisten efektien keskiarvoistuksena.³²

3 IR-spektroskopia

Tässä luvussa kehitetään 1DIR- ja 2DIR-spektroskopiaihin liittyvät vastefunktiot ja muuta teoriaa lähtien Feynmanin diagrammeista ja tiheysmatriiseista. Käsittely aloitetaan 1DIR:stä, koska siihen liittyviä tuloksia tarvitaan 2DIR-tulosten tulkinnan tueksi. Lisäksi teorian johtamista on helpompi seurata lineaarisen IR:n tapauksessa, kun riittää tarkastella vain yhtä aikakehitystä. Esitys noudattelee suurilta osin Hammin ja Zannin teosta.³

3.1 Lineaarinen IR-spektroskopia

Muotoillaan teoria ensin lineaariselle spektroskopialle. Seuraavassa luvussa kehitetään 2DIR-spektroskopian ydintulokset tässä johdetun teorian pohjalta.

Lineaarista spektroskopiaa vastaava Feynmanin diagrammi on esitetty kuvassa 10. Olkoon systeemi aluksi perustilassa $|0\rangle\langle 0|$, jolloin tiheysmatriisi

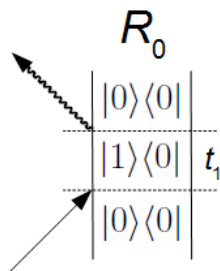
$$\rho(-\infty) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Ajanhetkellä $t = 0$ saapuvaa viritystä kuvataan siirtymädipolioperaattorilla

$$\hat{\mu} = \begin{pmatrix} 0 & \mu_{01} \\ \mu_{10} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \mu_{01}, \quad (2)$$

missä $\mu_{01} = \mu_{10}$. Koska viritys saapuu diagrammissa vasemmalta eli vaikuttaa ket-puoleen, dipolioperaattorikin toimii vasemmalta:

$$\rho(0) = \frac{i}{\hbar} \hat{\mu} \rho(-\infty) = \frac{i}{\hbar} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \mu_{01} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \frac{i}{\hbar} \mu_{01}. \quad (3)$$



Kuva 10: Yksiuotteista IR-spektroskopiaa vastaava Feynmanin diagrammi.

Koherenssitilaan saatettu systeemi kehittyy ja epävaiheistuu ajan t_1 verran. Epävaiheistuminen kuvataan tässä fenomenologisesti homogeenisellä epävaiheistumisajalla T_2 . Signaalin emittoiduttua ajanhetkellä t_1 tiheysmatriisi on

$$\begin{aligned} \rho(t_1) &= \hat{\mu}\rho(0)e^{-i\omega_{01}t_1}e^{-t_1/T_2} = \frac{i}{\hbar}\mu_{01}^2 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} e^{-i\omega_{01}t_1}e^{-t_1/T_2} \\ &= \frac{i}{\hbar}\mu_{01}^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} e^{-i\omega_{01}t_1}e^{-t_1/T_2}, \end{aligned} \quad (4)$$

joten systeemi on palannut perustilaan. Vastefunktio R_0 saadaan tiheysmatriisiin jälkeenä

$$R_0(t_1) = \text{Tr}[\rho(t_1)] = \frac{i}{\hbar}\mu_{01}^2 e^{-i\omega_{01}t_1}e^{-t_1/T_2}. \quad (5)$$

Yksittäisen molekyylin (joka siis ei yksittäisenä epävaiheistu) tiheysmatriisin aikakehitystä koherenssiaikana kuvaa yhtälö

$$\dot{\rho}_{01}(t) = -i\omega_{01}(t)\rho_{01}(t), \quad (6)$$

josta saadaan integroimalla

$$\rho_{01}(t) = \rho_{01}(0) \exp\left(-i \int_0^t \omega_{01}(\tau) d\tau\right). \quad (7)$$

Koska koetilanteessa viritettäviä molekyyliä on useita, siirrytään tarkastelemaan molekyylien yli laskettua keskiarvoa

$$\rho_{01}(t) = \rho_{01}(0) \left\langle \exp \left(-i \int_0^t \omega_{01}(\tau) d\tau \right) \right\rangle. \quad (8)$$

Jaetaan ajasta riippuva siirtymätaajuus $\omega_{01}(t)$ ajasta riippumattomaan keskiarvoon $\omega_{01} = \langle \omega_{01}(t) \rangle_t$ ja fluktuaatiotermin $\delta\omega_{01}(t)$ kirjoittamalla

$$\omega_{01}(t) = \omega_{01} + \delta\omega_{01}(t). \quad (9)$$

Huomataan erityisesti, että tällöin fluktuaation aikakeskiarvo häviää:

$$\langle \delta\omega_{01}(t) \rangle_t = 0. \quad (10)$$

Sijoittamalla yhtälö (9) yhtälöön (8) saadaan

$$\begin{aligned} \rho_{01}(t) &= \rho_{01}(0) \left\langle \exp \left(-i \int_0^t \omega_{01} d\tau - i \int_0^t \delta\omega_{01}(\tau) d\tau \right) \right\rangle \\ &= \rho_{01}(0) e^{-i\omega_{01}t} \left\langle \exp \left(-i \int_0^t \delta\omega_{01}(\tau) d\tau \right) \right\rangle. \end{aligned} \quad (11)$$

Toisaalta esim. yhtälön (4) mukaan koherenssitilan aikakehitys on

$$\rho_{01}(t) = \rho_{01}(0) e^{-i\omega_{01}t} e^{-t/T_2}. \quad (12)$$

Huomataan, että yhtälön (11) keskiarvotermi vastaa yhtälön (4) epävaiheistumistermiä. Linearisessa vastefunktiossa voidaan nyt kirjoittaa

$$e^{\pm i\omega_{01}t} e^{-t/T_2} = e^{\pm i\omega_{01}t} \left\langle \exp \left(\pm i \int_0^t \delta\omega_{01}(\tau) d\tau \right) \right\rangle, \quad (13)$$

jolloin

$$R_0(t_1) = \frac{i}{\hbar} \mu_{01}^2 e^{-i\omega_{01}t_1} \left\langle \exp \left(-i \int_0^{t_1} \delta\omega_{01}(\tau) d\tau \right) \right\rangle. \quad (14)$$

Koska tällaiset eksponenttifunktiot oskilloivat voimakkaasti, niiden keskiarvot konvergoivat hitaasti. Laskentaa voidaan helpottaa käyttämällä ns. kumulanttikehitelmää. Aloitetaan eksponenttifunktion polynomikehitelmästä

$$\begin{aligned} \left\langle \exp \left(-i \int_0^t \delta\omega_{01}(\tau) d\tau \right) \right\rangle &= 1 - i \int_0^t \langle \delta\omega_{01}(\tau) \rangle d\tau \\ &\quad - \frac{1}{2} \int_0^t \int_0^t \langle \delta\omega_{01}(\tau) \delta\omega_{01}(\tau') \rangle d\tau d\tau' + \dots \end{aligned} \quad (15)$$

ja oletetaan, että voidaan kirjoittaa

$$\left\langle \exp \left(-i \int_0^t \delta\omega_{01}(\tau) d\tau \right) \right\rangle = e^{-g(t)} = 1 - g(t) + \frac{1}{2}g(t)^2 + \dots \quad (16)$$

ja

$$g(t) = g_1(t) + g_2(t) + \dots, \quad (17)$$

missä $g_n(t)$ on n :ttä kertalukua $\delta\omega_{01}$:n suhteen. Sijoittamalla yhtälö (17) yhtälöön (16) ja järjestämällä termit $\delta\omega_{01}$:n kertaluvun suhteen saadaan

$$\begin{aligned} e^{-g(t)} &= 1 - (g_1(t) + g_2(t) + \dots) + \frac{1}{2}(g_1(t) + g_2(t) + \dots)^2 + \dots \\ &= 1 - g_1(t) + \left(\frac{1}{2}g_1(t)^2 - g_2(t) \right) + \dots \end{aligned} \quad (18)$$

Vertaamalla tätä yhtälöön (15) huomataan, että $g_1(t)$ on $\delta\omega_{01}$:n aikakeskiarvo kerrottuna it :llä ja siten häviää (yhtälö (10)). Tällöin jäljelle jäävä toisen kertaluvun termi on

$$g(t) = g_2(t) = \frac{1}{2} \int_0^t \int_0^t \langle \delta\omega_{01}(\tau) \delta\omega_{01}(\tau') \rangle d\tau d\tau', \quad (19)$$

jota kutsutaan viivanmuotofunktioksi. Toisen kertaluvun kohdalta katkaistu kehitemä on eksakti, jos $\delta\omega_{01}(t)$ noudattaa normaalijakaumaa.

Jos systeemi on tasapainotilassa, korrelaatiofunktion $\langle \delta\omega_{01}(\tau) \delta\omega_{01}(\tau') \rangle$ arvo riippuu vain ajanhetkien τ ja τ' erotuksesta. Tällöin sanotaan, että funktio

on stationaarinen eli kaikilla t_0 pätee

$$\langle \delta\omega_{01}(\tau)\delta\omega_{01}(\tau') \rangle = \langle \delta\omega_{01}(\tau + t_0)\delta\omega_{01}(\tau' + t_0) \rangle. \quad (20)$$

Erityisesti valitsemalla $t_0 = -\tau'$ voidaan kirjoittaa

$$\begin{aligned} g(t) &= \frac{1}{2} \int_0^t \int_0^t \langle \delta\omega_{01}(\tau)\delta\omega_{01}(\tau') \rangle d\tau d\tau' \\ &= \frac{1}{2} \int_0^t \int_0^t \langle \delta\omega_{01}(\tau - \tau')\delta\omega_{01}(0) \rangle d\tau d\tau'. \end{aligned} \quad (21)$$

Edeltävän yhtälön integrointialue on neliö $[0, t]^2$, koska sekä τ että τ' integroidaan välillä $[0, t]$. Jaetaan integrointialue kahteen osaan diagonaalia $\tau = \tau'$ pitkin, sovelletaan jälkimmäiseen osaan yhtälöä (20) tapauksessa $t_0 = \tau' - \tau$ ja huomataan integraalien olevan muuttujien nimeämistä vaille identtiset:

$$\begin{aligned} g(t) &= \frac{1}{2} \left(\int_0^t \int_0^{\tau} \langle \delta\omega_{01}(\tau - \tau')\delta\omega_{01}(0) \rangle d\tau' d\tau \right. \\ &\quad \left. + \int_0^t \int_0^{\tau'} \langle \delta\omega_{01}(\tau - \tau')\delta\omega_{01}(0) \rangle d\tau d\tau' \right) \\ &= \frac{1}{2} \left(\int_0^t \int_0^{\tau} \langle \delta\omega_{01}(\tau - \tau')\delta\omega_{01}(0) \rangle d\tau' d\tau \right. \\ &\quad \left. + \int_0^t \int_0^{\tau'} \langle \delta\omega_{01}(0)\delta\omega_{01}(\tau' - \tau) \rangle d\tau d\tau' \right) \\ &= \int_0^t \int_0^{\tau} \langle \delta\omega_{01}(\tau - \tau')\delta\omega_{01}(0) \rangle d\tau' d\tau. \end{aligned} \quad (22)$$

Tulosta voidaan vielä sieventää asettamalla $\tau'' = \tau - \tau'$:

$$\begin{aligned} g(t) &= \int_0^t \int_{\tau}^0 \langle \delta\omega_{01}(\tau'')\delta\omega_{01}(0) \rangle (-d\tau'') d\tau \\ &= \int_0^t \int_0^{\tau} \langle \delta\omega_{01}(\tau'')\delta\omega_{01}(0) \rangle d\tau'' d\tau. \end{aligned} \quad (23)$$

Integroitavaa funktiota

$$C(\tau'') := \langle \delta\omega_{01}(\tau'')\delta\omega_{01}(0) \rangle \quad (24)$$

sanotaan taajuusfluktuaatiokorrelaatiofunktioiksi (*frequency fluctuation correlation function*, FFCF), ja se on laskettavissa esim. MD-simulaatiosta. Eräs menetelmä tähän esitellään kokeellisen osan kappaleessa 5.3.

Yhtälö (14) voidaan nyt kirjoittaa viivanmuotofunktion $g(t)$ avulla:

$$R_0(t_1) = \frac{i}{\hbar} \mu_{01}^2 e^{-i\omega_{01}t_1} \left\langle \exp \left(-i \int_0^{t_1} \delta\omega_{01}(\tau) d\tau \right) \right\rangle = \frac{i}{\hbar} \mu_{01}^2 e^{-i\omega_{01}t_1} e^{-g(t_1)}. \quad (25)$$

Lineaarinen IR-spektri saadaan vastefunktion R_0 Fourier-muunnoksen reaali-osana:

$$\begin{aligned} S &= \text{Re} \left(\int_0^\infty dt_1 i e^{i\omega t_1} R_0(t_1) \right) \\ &= -\frac{\mu_{01}^2}{\hbar} \text{Re} \left(\int_0^\infty dt_1 e^{i(\omega - \omega_{01})t_1} e^{-g(t_1)} \right) \end{aligned} \quad (26)$$

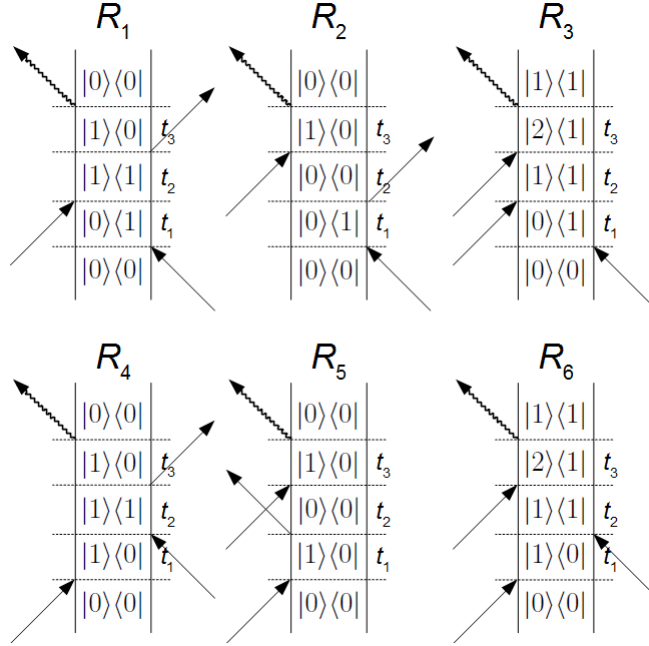
Huomataan, että enteellisesti nimetty viivanmuotofunktio g todella määrää spektrin S viivanleveyden.

3.2 2DIR-spektroskopia

Johdetaan nyt vastaavat tulokset kaksiulotteiselle IR-spektroskopialle. Käsitellään esimerkkitapauksena vastefunktiota R_1 (kuva 11); muut saadaan vastaavasti. Kun perustilassa $|0\rangle\langle 0|$ olevaa systeemiä viritetään oikealta ajanhetkellä $t = 0$, saadaan

$$\rho(0) = \frac{i}{\hbar} \rho(-\infty) \hat{\mu} = \frac{i}{\hbar} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \mu_{01} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{i}{\hbar} \mu_{01}. \quad (27)$$

Kuvataan koherenssitilan kehitys ja epävaiheistuminen aikana t_1 kuten line-



Kuva 11: 2DIR-spektroskopiaan liittyvät Feynmanin diagrammit. Diagrammit R_1 ja R_4 vastaavat stimuloitua emissiota (SE, *stimulated emission*), R_2 ja R_5 perustilan depopulaatiota (GSB, *ground state bleach*) ja R_3 ja R_6 viritystilän absorptiota (ESA, *excited state absorption*).

aarisessa tapauksessa. Toisen pulssin jälkeen tiheysmatriisi on

$$\begin{aligned}
 \rho(t_1) &= \frac{i}{\hbar} \hat{\mu} \rho(0) e^{+i\omega_{01}t_1} e^{-t_1/T_2} = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \mu_{01}^2 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} e^{+i\omega_{01}t_1} e^{-t_1/T_2} \\
 &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \mu_{01}^2 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} e^{+i\omega_{01}t_1} e^{-t_1/T_2}.
 \end{aligned} \tag{28}$$

Systemi on siis populaatiotilassa, jolloin toisen ja kolmannen pulssin välisenä aikana t_2 tapahtuu epävaiheistumisen sijaan populaatiorelaksaatiota, jonka

aikavakio on T_1 . Kolmannen pulssin jälkeen systeemi on koherenssilassa

$$\begin{aligned}
\rho(t_1 + t_2) &= \frac{i}{\hbar} \rho(t_1) \hat{\mu} e^{-t_2/T_1} \\
&= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \mu_{01}^3 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} e^{+i\omega_{01}t_1} e^{-t_1/T_2} e^{-t_2/T_1} \\
&= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \mu_{01}^3 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} e^{+i\omega_{01}t_1} e^{-t_1/T_2} e^{-t_2/T_1},
\end{aligned} \tag{29}$$

jossa se jälleen kehittyy ja epävaiheistuu ajan t_3 verran, kunnes signaali emittoituu ja systeemi palaa perustilaan:

$$\begin{aligned}
\rho(t_1 + t_2 + t_3) &= \hat{\mu} \rho(t_1 + t_2) e^{-i\omega_{01}t_3} e^{-t_3/T_2} \\
&= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \mu_{01}^4 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\
&\quad \cdot e^{+i\omega_{01}t_1} e^{-t_1/T_2} e^{-t_2/T_1} e^{-i\omega_{01}t_3} e^{-t_3/T_2} \\
&= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \mu_{01}^4 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} e^{+i\omega_{01}t_1} e^{-t_1/T_2} e^{-t_2/T_1} e^{-i\omega_{01}t_3} e^{-t_3/T_2}.
\end{aligned} \tag{30}$$

Vastefunktio R_1 saadaan jälleen tiheysmatriisin jälkeenä

$$R_1(t_1, t_2, t_3) = \text{Tr}[\rho(t_1 + t_2 + t_3)] = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \mu_{01}^4 e^{+i\omega_{01}t_1} e^{-t_1/T_2} e^{-t_2/T_1} e^{-i\omega_{01}t_3} e^{-t_3/T_2}, \tag{31}$$

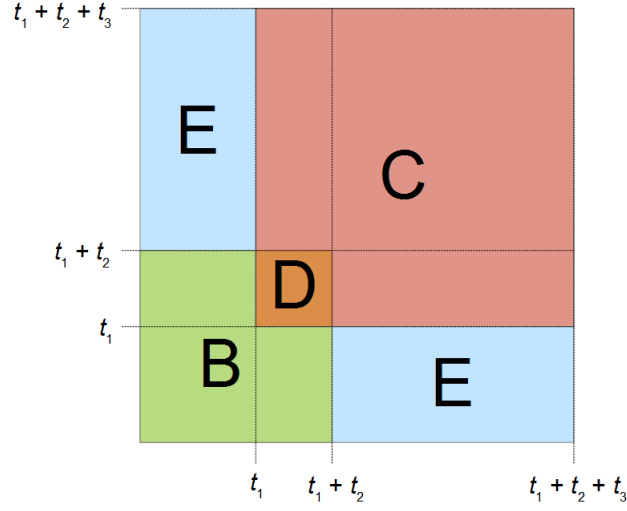
johon voidaan soveltaa tulosta (13):

$$\begin{aligned}
R_1 &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \mu_{01}^4 e^{+i\omega_{01}t_1} \left\langle \exp\left(+i \int_0^{t_1} \delta\omega_{01}(\tau) d\tau\right) \right\rangle e^{-t_2/T_1} \\
&\quad \cdot e^{-i\omega_{01}t_3} \left\langle \exp\left(-i \int_{t_1+t_2}^{t_1+t_2+t_3} \delta\omega_{01}(\tau) d\tau\right) \right\rangle \\
&= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \mu_{01}^4 e^{-i\omega_{01}(t_3-t_1)} e^{-t_2/T_1} \\
&\quad \cdot \left\langle \exp\left(+i \int_0^{t_1} \delta\omega_{01}(\tau) d\tau - i \int_{t_1+t_2}^{t_1+t_2+t_3} \delta\omega_{01}(\tau) d\tau\right) \right\rangle.
\end{aligned} \tag{32}$$

Kehittämällä yhtälön (32) eksponenttifunktio yhtälöä (15) vastaavalla tavalla saadaan

$$\begin{aligned}
&\left\langle \exp\left(+i \int_0^{t_1} \delta\omega_{01}(\tau) d\tau - i \int_{t_1+t_2}^{t_1+t_2+t_3} \delta\omega_{01}(\tau) d\tau\right) \right\rangle = e^{-f(t_1, t_2, t_3)} \\
&= 1 + i \int_0^{t_1} \langle \delta\omega_{01}(\tau) \rangle d\tau - i \int_{t_1+t_2}^{t_1+t_2+t_3} \langle \delta\omega_{01}(\tau) \rangle d\tau \\
&\quad - \frac{1}{2} \int_0^{t_1} \int_0^{t_1} \langle \delta\omega_{01}(\tau) \delta\omega_{01}(\tau') \rangle d\tau d\tau' \\
&\quad + \int_0^{t_1} \int_{t_1+t_2}^{t_1+t_2+t_3} \langle \delta\omega_{01}(\tau) \delta\omega_{01}(\tau') \rangle d\tau d\tau' \\
&\quad - \frac{1}{2} \int_{t_1+t_2}^{t_1+t_2+t_3} \int_{t_1+t_2}^{t_1+t_2+t_3} \langle \delta\omega_{01}(\tau) \delta\omega_{01}(\tau') \rangle d\tau d\tau' \\
&= 1 - g(t_1) + \int_0^{t_1} \int_{t_1+t_2}^{t_1+t_2+t_3} \langle \delta\omega_{01}(\tau) \delta\omega_{01}(\tau') \rangle d\tau d\tau' \\
&\quad - \frac{1}{2} \int_0^{t_3} \int_0^{t_3} \langle \delta\omega_{01}(\tau) \delta\omega_{01}(\tau') \rangle d\tau d\tau' \\
&= 1 - g(t_1) - g(t_3) + \int_0^{t_1} \int_{t_1+t_2}^{t_1+t_2+t_3} \langle \delta\omega_{01}(\tau) \delta\omega_{01}(\tau') \rangle d\tau d\tau',
\end{aligned} \tag{33}$$

soveltamalla yhtälöitä (10), (19) ja (20). Lisäksi alussa on yhtälön (16) tapaan oletettu, että eksponenttifunktioiden keskiarvo voidaan kirjoittaa muodossa $e^{-f(t_1, t_2, t_3)}$. Jäljelle jääneelle sekaintegraalitermille löydetään käytännöllisem-



Kuva 12: Havainnollistava kuva integrointialueen jaottelusta. A vastaa koko neliötä $[0, t_1 + t_2 + t_3]^2$.

pi muoto jakamalla integrointialue $[0, t_1 + t_2 + t_3]^2$ sopiviin osiin: merkitään

$$\begin{aligned}
A &= \int_0^{t_1+t_2+t_3} \int_0^{t_1+t_2+t_3} \langle \delta\omega_{01}(\tau)\delta\omega_{01}(\tau') \rangle d\tau d\tau' = 2g(t_1 + t_2 + t_3) \\
B &= \int_0^{t_1+t_2} \int_0^{t_1+t_2} \langle \delta\omega_{01}(\tau)\delta\omega_{01}(\tau') \rangle d\tau d\tau' = 2g(t_1 + t_2) \\
C &= \int_{t_1}^{t_1+t_2+t_3} \int_{t_1}^{t_1+t_2+t_3} \langle \delta\omega_{01}(\tau)\delta\omega_{01}(\tau') \rangle d\tau d\tau' \\
&= \int_0^{t_2+t_3} \int_0^{t_2+t_3} \langle \delta\omega_{01}(\tau)\delta\omega_{01}(\tau') \rangle d\tau d\tau' = 2g(t_2 + t_3) \\
D &= \int_{t_1}^{t_1+t_2} \int_{t_1}^{t_1+t_2} \langle \delta\omega_{01}(\tau)\delta\omega_{01}(\tau') \rangle d\tau d\tau' \\
&= \int_0^{t_2} \int_0^{t_2} \langle \delta\omega_{01}(\tau)\delta\omega_{01}(\tau') \rangle d\tau d\tau' = 2g(t_2) \\
E &= \int_0^{t_1} \int_{t_1+t_2}^{t_1+t_2+t_3} \langle \delta\omega_{01}(\tau)\delta\omega_{01}(\tau') \rangle d\tau d\tau'.
\end{aligned} \tag{34}$$

Näillä merkinnöillä pätee (kuva 12)

$$A = B + C - D + 2E \implies E = \frac{1}{2}(A - B - C + D) \tag{35}$$

eli

$$\begin{aligned}
& \int_0^{t_1} \int_{t_1+t_2}^{t_1+t_2+t_3} \langle \delta\omega_{01}(\tau) \delta\omega_{01}(\tau') \rangle d\tau d\tau' \\
&= \frac{1}{2} (2g(t_1+t_2+t_3) - 2g(t_1+t_2) - 2g(t_2+t_3) + 2g(t_2)) \quad (36) \\
&= g(t_1+t_2+t_3) - g(t_1+t_2) - g(t_2+t_3) + g(t_2).
\end{aligned}$$

Sijoittamalla tulos yhtälöön (33) saadaan

$$\begin{aligned}
& \left\langle \exp \left(+i \int_0^{t_1} \delta\omega_{01}(\tau) d\tau - i \int_{t_1+t_2}^{t_1+t_2+t_3} \delta\omega_{01}(\tau) d\tau \right) \right\rangle \\
&= e^{-f(t_1, t_2, t_3)} \quad (37) \\
&= 1 - g(t_1) + g(t_2) - g(t_3) - g(t_1+t_2) - g(t_2+t_3) + g(t_1+t_2+t_3).
\end{aligned}$$

Vastaavasti kuin aiemmin, huomioidaan vain toisen kertaluvun termit ja saadaan

$$-f(t_1, t_2, t_3) = -g(t_1) + g(t_2) - g(t_3) - g(t_1+t_2) - g(t_2+t_3) + g(t_1+t_2+t_3), \quad (38)$$

joten lopulta yhtälö (32) voidaan kirjoittaa muotoon

$$R_1 = \left(\frac{i}{\hbar} \right)^3 \mu_{01}^4 e^{-i\omega_{01}(t_3-t_1)} e^{-t_2/T_1} e^{-g(t_1)+g(t_2)-g(t_3)-g(t_1+t_2)-g(t_2+t_3)+g(t_1+t_2+t_3)}. \quad (39)$$

Muut vain värähdystiloihin 0 ja 1 liittyvät vastefunktiot saadaan vastaavasti:

$$\begin{aligned}
R_r &= R_{1,2} \\
&= \left(\frac{i}{\hbar} \right)^3 \mu_{01}^4 e^{-i\omega_{01}(t_3-t_1)} e^{-t_2/T_1} e^{-g(t_1)+g(t_2)-g(t_3)-g(t_1+t_2)-g(t_2+t_3)+g(t_1+t_2+t_3)} \\
R_{nr} &= R_{4,5} \\
&= \left(\frac{i}{\hbar} \right)^3 \mu_{01}^4 e^{-i\omega_{01}(t_3+t_1)} e^{-t_2/T_1} e^{-g(t_1)-g(t_2)-g(t_3)+g(t_1+t_2)+g(t_2+t_3)-g(t_1+t_2+t_3)}. \quad (40)
\end{aligned}$$

Tässä on otettu käyttöön alaindeksit r ja nr merkitsemään uudelleenvaiheistuvia (*rephasing*) ja uudelleenvaiheistumattomia (*nonrephasing*) Feynmanin

diagrammeja. Diagrammia sanotaan uudelleenvaiheistuvaksi, jos viritys on koherenssiaikoina t_1 ja t_3 eri puolilla diagrammia, kuten tapauksissa R_1 ja R_2 . Tällöin ensimmäisen koherenssiajan aikana epävaiheistuneet värähtelijät alkavat toisena koherenssiaikana palata samaan vaiheeseen eli uudelleenvaiheistua. Jos taas diagrammien R_4 ja R_5 tapaan viritys ei vaihda puolta, uudelleenvaiheistumista ei tapahdu.

Absorptiivinen 2DIR-spektri S saadaan näiden vastefunktioiden Fourier-muunnosten summan reaalisana: merkitään

$$\tilde{R}_r(\omega_{\text{pu}}, \omega_{\text{pr}}, t_2) = \int_0^\infty dt_1 \int_0^\infty dt_3 e^{i\omega_{\text{pr}}t_3 - i\omega_{\text{pu}}t_1} R_r(t_1, t_2, t_3) \quad (41)$$

ja

$$\tilde{R}_{\text{nr}}(\omega_{\text{pu}}, \omega_{\text{pr}}, t_2) = \int_0^\infty dt_1 \int_0^\infty dt_3 e^{i\omega_{\text{pr}}t_3 + i\omega_{\text{pu}}t_1} R_{\text{nr}}(t_1, t_2, t_3), \quad (42)$$

jolloin

$$S = \text{Re}(\tilde{R}_r + \tilde{R}_{\text{nr}}). \quad (43)$$

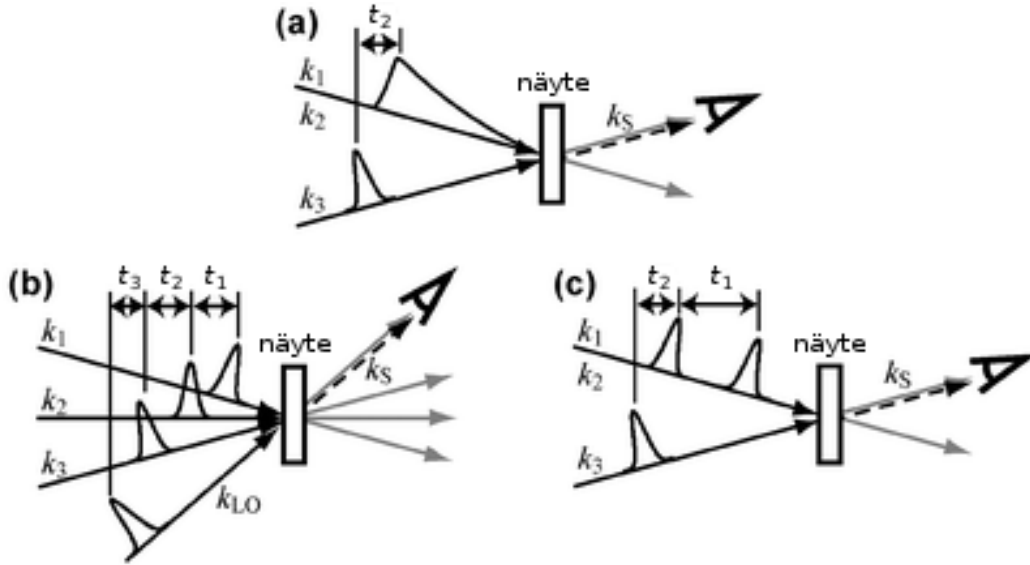
4 Spektrin tulkinta

2DIR-spektroskopiassa näytteeseen suunnataan tavallisesti kolme laserpulsia, jotka aiheuttavat Feynmanin diagrammeissa kuvatut vuorovaikutukset.³ Viritysgemetrian ja pulssien ajoituksen valinta määrää saatavan signaalin. Kuvassa 13 on esitetty kolme tyypillistä koejärjestelyä.³³

Tarkastellaan seuraavaksi 2DIR-spektrin ominaisuuksia. Spektrin piikit syntyvät kolmen eri prosessin tuloksena (kuva 14a). Nämä ovat perustilan depopulaatio (*ground state bleach*, GSB), stimuloitu emissio (*stimulated emission*, SE) ja viritystilän absorptio (*excited state absorption*, ESA). Selvyyden vuoksi keskitytään tarkastelemaan IR-valintasäännön sallimia siirtymiä $v \rightarrow v \pm 1$, vaikka periaatteessa muutkin siirtymät voivat hieman vaikuttaa spektriin. Valitaan spektrin akselisto siten, että pump- ω_1 on vaakaja probe- ω_3 pystyakselilla.³

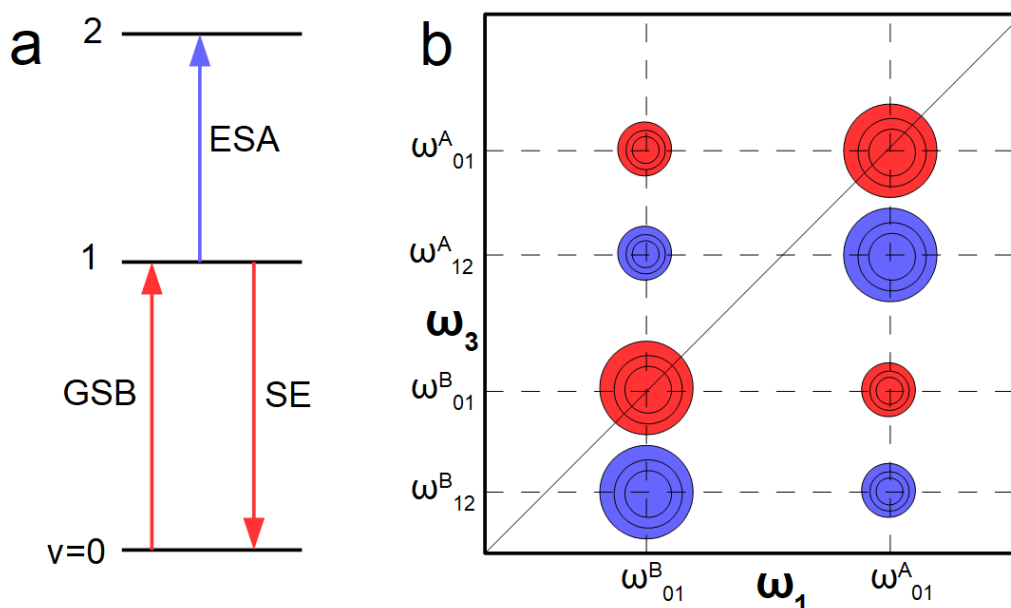
4.1 Piikkien sijainnit

Kun pulssisarjan pump-pulssit (tai yksi pitkä pump-säde) virittävät osan värähtelijöistä perustilalta korkeammille tiloille, perustilan populaatio pienenee. Tällöin probe-pulssi absorboituu heikommin perustilan ja ensimmäisen viritystilän välisellä taajuudella ω_{01} , mikä tuottaa spektriin negatiivisen GSB-piikin (vastefunktiot $R_{2,5}$). Toisaalta probe-pulssi voi myös tuottaa stimuloitua emissiota ensimmäiselle viritystilalle virittyneiltä värähtelijöiltä samalla taajuudella ω_{01} . Myös tästä syntyvä SE-piikki ($R_{1,4}$) on etumerkiltään negatiivinen. Ensimmäisen viritystilän värähtelijät voivat myös absorboida probe-pulsia, mikä tapahtuu taajuudella ω_{12} . Koska tässä tapauksessa absorptio kasvaa, syntyvä ESA-piikki ($R_{3,6}$) on positiivinen.³



Kuva 13: Kaaviokuvat kolmesta tavanomaisesta 2DIR-koejärjestelystä. Vektorit k_i määräävät viritysgeometrian, k_{LO} on lokaali oskillaattori ja k_S on signaalin suunta. a: *Hole burning* -koe, jossa yksi pitkä ja spektraalisesti kapea pump-säde sisältää Feynmanin diagrammin kaksi ensimmäistä vuorovaikutusta. b: Koejärjestely, jossa kaikki pulssit tulevat näytteelle eri suunnista (esim. box-CARS-geometria). c: Pump-probe-geometria, jossa $k_1 = k_2$ ja probe-pulssi toimii lokaalina oskillaattorina. Kuva viitteestä 33.

Koska GSB- ja SE-piikkien keskitaajuudet ovat samat, ne ovat spektrissä päällekkäin ja näkyvät yksittäisenä negatiivisena piikkinä. Tämän piikin huippu on spektrin diagonaalilla, koska sekä virityksen että GSB:n ja SE:n keskitaajuus on ω_{01} . Positiivisen ESA-piikin huippu on pisteessä $(\omega_{01}, \omega_{12})$, joka on diagonaalilta sivussa epäharmonisuuden aiheuttaman taajuuseron $\omega_{01} - \omega_{12}$ verran. Jos epäharmonisuus on pieni, positiiviset ja negatiiviset piikit saattavat sattua osittain päällekkäin. Tällöin suoraan spektristä luetavissa olevat huipputaajuudet poikkeavat ideaalitalanteesta.³



Kuva 14: a: 2DIR-spektrin muodostumiseen liittyvät prosessit. b: Kaaviokuva 2DIR-spektristä.

Eräs 2DIR-spektroskopian merkittävimmistä eduista verrattuna perinteiseen yksiulotteiseen IR-spektroskopiaan on sen kyky paljastaa värähtelijöiden välisiä kytkentöjä. Nämä esiintyvät spektrissä diagonaalilta poikkeavina ristipiikkeinä. Tarkastellaan esimerkkitapausta, jossa värähtelijät A ja B ovat kytkeytyneet toisiinsa (kuva 14b). Aluksi pump-pulssi virittää värähtelijää A perustilalta ensimmäiselle viritystilalle taajuudella ω_{01}^A . Koska A:n ja B:n välillä on kytkentä, odotusajan t_2 aikana värähdysenergiaa siirtyy värähtelijälle B. Tällöin probe-pulssi tuottaa GSB-, SE- ja ESA-prosessit myös värähtelijän B taajuuksilla ω_{01}^B ja ω_{12}^B , ja spektrissä havaitaan ristipiikit taajuuksilla $(\omega_{01}^A, \omega_{01}^B)$ ja $(\omega_{01}^A, \omega_{12}^B)$. Koska kytkentä toimii samoin toiseenkin suuntaan, nähdään spektrissä piikit lisäksi taajuuksilla $(\omega_{01}^B, \omega_{01}^A)$ ja $(\omega_{01}^B, \omega_{12}^A)$.³

4.2 Piikkien muodot

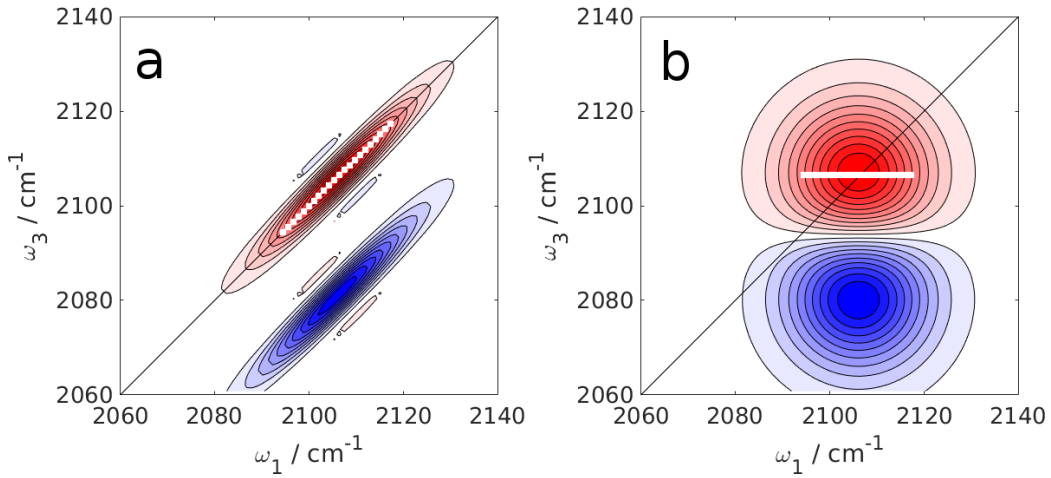
Piikkien sijaintien lisäksi informaatiota saadaan myös niiden muodoista. Piikkejä leventävät ilmiöt on tapana jakaa homogeeniseen ja epähomogeeniseen levenemään. Homogeenisellä levenemällä tarkoitetaan puhtaan epävaiheistumisen, elinajan ja orientaatiorelaksaation vaikutusta spektriinkin antidiagonaaliseen leveyteen. Sitä voidaan kuvata yhtälöllä

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^*} + \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{3T_{\text{or}}}, \quad (44)$$

missä T_2 on homogeenisen epävaiheistumisen aikavakio, T_2^* puhtaan epävaiheistumisen aikavakio, T_1 värähdyksen elinaika ja T_{or} orientaatiorelaksaation aikavakio. Homogeenista levenemää aiheuttavat ilmiöt liittyvät yksittäisiin värähtelijöihin, mutta epähomogeeninen levenemä nousee esille vasta tarkasteltaessa usean värähtelijän systeemiä. Koska kunkin värähtelijän taajuus riippuu sen ympäristöstä, systeemin värähtelijät ovat kullakin ajanhetkellä hieman eri taajuuksilla. Tämä hetkellinen taajuusjakauma nähdään spektrissä epähomogeenisena levenemänä, joka on diagonaalinen suuntainen.^{34,35}

Viivanmuodon muutosta voidaan seurata odotusajan t_2 funktiona, jolloin havaitaan ns. spektraalinen diffuusio. Ilmiön kvantifioimiseksi on esitetty useita mittareita,³⁶ joista tässä keskitytään keskiviivan kulmakertoimeen (*center line slope*, CLS).³⁴ Spektriinkin CLS määritellään tässä spektrin ω_3 -akselin suuntaisten leikkausten maksimikohtiin sovitetun suoran kulmakertoimeksi. CLS voidaan määrittää spektrin mille tahansa piikille, mutta tässä työssä valitaan tarkasteltavaksi 0–1-siirtymien tuottama, diagonaalilla sijaitseva piikki.

Tarkastellaan CLS-arvon tulkintaa ääriesimerkkien kautta (kuva 15). Jos CLS on 1, maksimien kautta kulkeva suora on diagonaalinen suuntainen. Täl-



Kuva 15: CLS:n ääritapaukset. Keskiviivat on merkitty kuviin valkoisilla neilöillä. a: epähomogeeninen raja, CLS = 1. b: homogeeninen raja, CLS = 0.

lön taajuudella ω_1 virittyneet värähtelijät tuottavat odotusajan t_2 jälkeen voimakkaimman signaalin samalla taajuudella $\omega_3 = \omega_1$, koska jokaisen leikkauksen maksimi on diagonaalilla. Signaalitaajuus riippuu siis hyvin voimakkaasti viritystaajuudesta. Suuri CLS-arvo tarkoittaa, että värähtelijöiden taajuudet eivät ole mainittavasti ehtineet muuttua t_2 :n kuluessa eli t_2 on lyhyt suhteessa systeemin dynamiikkaan.

Toisaalta jos CLS on 0, maksimien kautta kulkeva suora on ω_1 -akselin suuntainen. Tällöin kullakin taajuudella ω_1 virittyneet värähtelijät tuottavat voimakkaimman signaalin vakiotajuudella ω_3 . Signaalimaksimit eivät siis riipu viritystaajuuksista lainkaan, joten voidaan sanoa, ettei systeemi enää ”muista” virityshetkeä. Odotusaika t_2 on tällöin niin pitkä suhteessa systeemin dynamiikkaan, että värähtelijät ehtivät käydä läpi ympäristön mahdollistaman taajuusvaruuden.

CLS-arvon muutos t_2 -ajan funktiona siis kertoo systeemin dynamiikasta –

jos CLS laskee nopeasti, värähtelijöiden ympäristöjen muutos on nopeaa. Tavallisesti CLS pienenee odotusajan t_2 pidentyessä, kun värähtelijät ehtivät kokea useampia mahdollisia ympäristöjä ja siten suuremman osan mahdollisista taajuuksista. Kuitenkaan spektriin CLS ei välttämättä edes viritys-hetkellä $t_2 = 0$ saavuta arvoa 1.³⁵ On nimittäin mahdollista, että homogeenisen levenemän kontribuutio pienentää alkuhetken CLS-lukemaa. Tällöin signaalitaajuuudet ovat todennäköisemmin lähempänä spektrin keskitaajuuutta, vaikka spektraalista diffuusiota ei ole ehtinyt tapahtua.

Tarkastellaan seuraavaksi FFCF:n ja viivanmuotofunktion vaikutusta lineaarisen spektrin viivanmuotoon. Korrelaatiofunktioita voidaan kuvata esim. Kubon mallilla

$$C(\tau'') = \Delta_0^2 e^{-\tau''/\tau_c}, \quad (45)$$

missä Δ_0 on taajuusfluktuaation amplitudi ja τ_c korrelaatioaika. Tällöin vastaava Kubon viivanmuotofunktio on (yhtälö (23))

$$\begin{aligned} g(t) &= \int_0^t \int_0^\tau \Delta_0^2 e^{-\tau''/\tau_c} d\tau'' d\tau \\ &= \Delta_0^2 \tau_c \int_0^t (1 - e^{-\tau/\tau_c}) d\tau \\ &= \Delta_0^2 \tau_c^2 \left(e^{-t/\tau_c} + \frac{t}{\tau_c} - 1 \right). \end{aligned} \quad (46)$$

Käytännössä FFCF on usein monimutkaisempi: se saattaa sisältää esim. useampia eksponentiaalisia komponentteja ja oskillaatiota. Kubon malli soveltuu kuitenkin hyvin käsitteiden esittelyyn. Lisäksi multiekspontiaalisien FFCF:n voi ajatella koostuvan useasta Kubon muotoa olevasta komponentista, jolloin tulevat päätelmät ovat käyttökelpoisia yksittäisille komponenteille.³

Homogeenisellä rajalla taajuusfluktuaatiolle pätee $\Delta_0 \tau_c \ll 1$. Tällöin Kubon viivanmuotofunktiosta voidaan jättää pois ensimmäinen ja kolmas termi, joiden summa (arvojoukko $] - \Delta_0^2 \tau_c^2, 0]$) on toiseen termiin verrattuna pieni, ja

jäljelle jää

$$g(t) \approx \Delta_0^2 \tau_c t = t/T_2^*, \quad (47)$$

missä on määritelty puhdas epävaiheistumisaika $T_2^* = (\Delta_0^2 \tau_c)^{-1}$. Homogeenisellä rajalla siis korrelaatioaika on paljon puhdasta epävaiheistumisaikaa pienempi, koska

$$\Delta_0 \tau_c \ll 1 \implies \tau_c \ll 1/\Delta_0 \ll 1/(\Delta_0^2 \tau_c) = T_2^*. \quad (48)$$

Huomataan, että homogeenisellä rajalla Kubon viivanmuotofunktio tuottaa Lorentzin viivan (yhtälö (26)):

$$\begin{aligned} S &= -\mu_{01}^2 \operatorname{Re} \left(\int_0^\infty dt e^{i(\omega - \omega_{01})t} e^{-t/T_2^*} \right) \\ &= -\mu_{01}^2 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{(T_2^*)^{-1}}{(\omega - \omega_{01})^2 + (T_2^*)^{-2}}. \end{aligned} \quad (49)$$

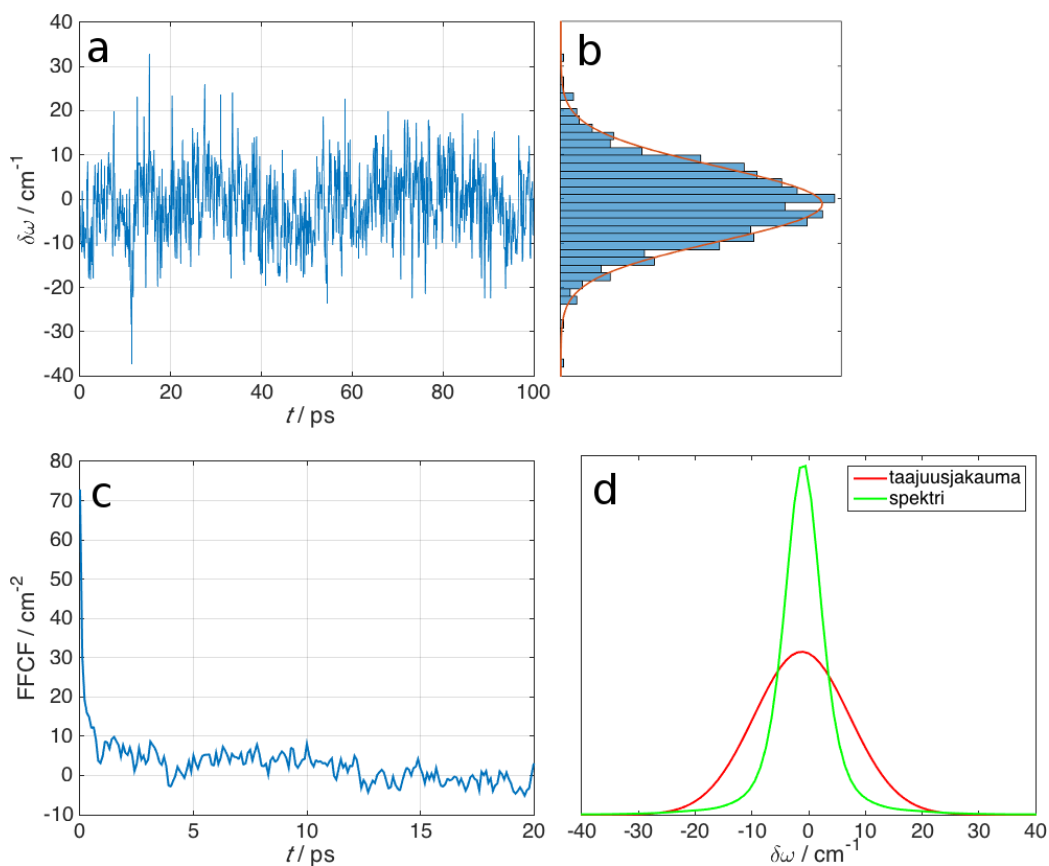
HWHM-viivanleveydelle (puolikas puoliarvoleveys, *half width at half maximum*) $1/T_2^*$ pätee

$$\Delta_0 \tau_c \ll 1 \implies 1/T_2^* = \Delta_0^2 \tau_c \ll \Delta_0, \quad (50)$$

eli Lorentzin spektriinkin leveys on taajuusjakaumaa kapeampi. Ilmiötä kutsutaan liikekaventumiseksi (*motional narrowing*), joka johtuu taajuusfluktuaation erittäin suuresta nopeudesta – nopeasti muuttuvasta taajuudesta nähdään vain keskiarvo (kuva 16).³

Epähomogeenisellä rajalla pätee puolestaan $\Delta_0 \tau_c \gg 1$. Oletetaan, että t/τ_c on pieni ja kehitetään Kubon viivanmuotofunktion eksponenttitermi t/τ_c :n suhteen toiseen kertalukuun asti:

$$g(t) \approx \Delta_0^2 \tau_c^2 \left(\left(1 - \frac{t}{\tau_c} + \frac{t^2}{2\tau_c^2} \right) + \frac{t}{\tau_c} - 1 \right) = \frac{\Delta_0^2}{2} t^2. \quad (51)$$



Kuva 16: a: Esimerkki taajuusfluktuaatiosta ajan funktiona. b: Kyseisen fluktuaation taajuusjakauma histogrammina ja tähän sovitettu normaalijakauma. c: Kuvan a taajuusfluktuaatiosta laskettu FFCF. d: Kuvan b taajuusjakauman ja kuvan c FFCF:stä lasketun spektrin vertailu. Huomataan, että spektri on taajuusjakaumaa kapeampi eli spektri on liikekaventunut.

Tällöin spektri

$$\begin{aligned} S &= -\mu_{01}^2 \operatorname{Re} \left(\int_0^\infty dt e^{i(\omega - \omega_{01})t} e^{-\frac{\Delta_0^2}{2} t^2} \right) \\ &= -\mu_{01}^2 \frac{1}{\Delta_0} e^{-(\omega - \omega_{01})^2 / (2\Delta_0^2)} \end{aligned} \quad (52)$$

on normaalijakautunut keskihajonnalla Δ_0 , eli spektri on sama kuin kumulanttikehitelmän yhteydessä normaaliksi oletettu taajuusjakauma.³

Yhdistämällä epähomogeenisen ja homogeenisen ääritapauksen viivanmuotofunktiot saadaan ns. Voigtin viiva:³

$$\begin{aligned} g(t) &= \frac{t}{T_2^*} + \frac{\Delta_0^2}{2} t^2 \\ \implies S &= -\mu_{01}^2 \operatorname{Re} \left(\int_0^\infty dt e^{i(\omega - \omega_{01})t} e^{-t/T_2^*} e^{-\frac{\Delta_0^2}{2} t^2} \right) \\ &= -\frac{\mu_{01}^2}{\pi \Delta_0} \frac{(T_2^*)^{-1}}{(\omega - \omega_{01})^2 + (T_2^*)^{-2}} \otimes e^{-(\omega - \omega_{01})^2 / (2\Delta_0^2)}. \end{aligned} \quad (53)$$

Tämä on Lorentzin ja Gaussin viivan konvoluutio, jota tullaan seuraavassa luvussa käyttämään lineaarisen IR-spektrin mallina. Voigtin malli pätee parhaiten, jos FFCF:ssä on kaksi eksponentiaalista komponenttia, joista toinen on selvästi homogeenisellä ja toinen epähomogeenisellä alueella.

4.3 FFCF:n ja CLS:n yhteys

FFCF sisältää paljon oleellista tietoa systeemin dynamiikasta. Siitä on määritettävissä systeemin dynaamisten komponenttien aikavakiot ja amplitudit. FFCF:ää ei kuitenkaan nähdä suoraan kokeellisesti, vaan se täytyy määrittää epäsuorasti. Tässä voidaan hyödyntää edellä esiteltyä CLS:ää, joka saadaan kokeesta.³⁴

Jos systeemin FFCF ei sisällä liikekaventuneita komponentteja, se on normi-

tettuna itse asiassa suoraan verrannollinen CLS:ään.³⁷

$$CLS(t_2) = \frac{C(t_2)}{C(0)}. \quad (54)$$

Osoittautuu kuitenkin, että tämän työn tarpeisiin arvio on liian karkea, sillä liikekaventuneiden komponenttien osuus FF_{CF}:stä on simuloituissa systeemeissä merkittävä. Siirrytään tarkastelemaan Falvon esittämää tulkintaa, jolla tällainenkin FF_{CF} saadaan suhteutettua CLS:ään.³⁷

Aloitetaan kehittämällä viivanmuotofunktio g ajanhetken $\tau_0 > 0$ ympäristössä ja järjestelemällä termejä:

$$\begin{aligned} g(t) &\approx g(\tau_0) + \dot{g}(\tau_0)(\tau_0 - t) + \frac{1}{2}C(\tau_0)(t - \tau_0)^2 \\ &= g_0(\tau_0) + \Gamma_0(\tau_0)t + \frac{1}{2}\Delta_0^2(\tau_0)t^2, \end{aligned} \quad (55)$$

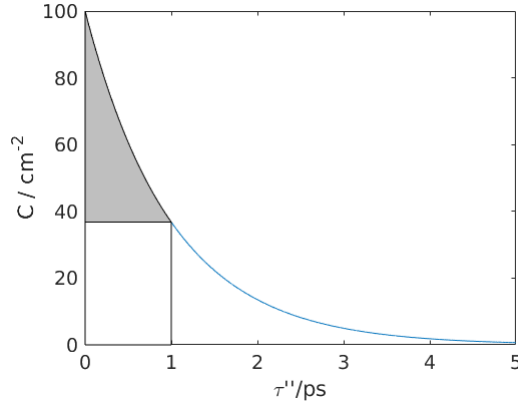
missä

$$\begin{aligned} g_0(\tau_0) &= g(\tau_0) - \dot{g}(\tau_0)\tau_0 + \frac{1}{2}C(\tau_0)\tau_0^2, \\ \Gamma_0(\tau_0) &= \dot{g}(\tau_0) - C(\tau_0)\tau_0, \\ \Delta_0(\tau_0) &= \sqrt{C(\tau_0)}. \end{aligned} \quad (56)$$

Vertaamalla yhtälöitä (55) ja (53) nähdään, että termi $\Gamma_0 = 1/T_2^*$ vastaa Voigtin viivan Lorentzin komponenttia ja Δ_0 Gaussin komponenttia. Lorentzin komponentille voidaan edelleen kirjoittaa yhtälön (23) ja analyysin peruslauseen nojalla

$$\begin{aligned} \Gamma_0(\tau_0) &= \left. \frac{d}{dt} \right|_{t=\tau_0} \int_0^t \int_0^\tau C(\tau'') d\tau'' d\tau - C(\tau_0)\tau_0 \\ &= \int_0^{\tau_0} C(\tau'') d\tau'' - C(\tau_0)\tau_0 \\ &= \int_0^{\tau_0} C(\tau'') - C(\tau_0) d\tau'', \end{aligned} \quad (57)$$

jolloin sille löydetään yksinkertainen graafinen tulkinta (kuva 17).³⁷



Kuva 17: Parametrin $\Gamma_0(\tau_0)$ graafinen tulkinta. Tässä on valittu $\tau_0 = 1$ ps. Parametria $\Gamma_0(1 \text{ ps})$ vastaava alue on väritetty harmaaksi.

Näiden parametrien avulla kirjoitettuna CLS on

$$CLS(t_2, \tau_0) = \frac{C(t_2 + \tau_0)}{C(\tau_0)} H\left(\frac{\Gamma_0(\tau_0)}{\Delta_0(\tau_0)}\right), \quad (58)$$

missä

$$H(\beta) = 1 + \beta^2 - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\beta e^{-\beta^2/2}}{\text{erfc}(\beta/\sqrt{2})}, \quad (59)$$

$$\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-x^2} dx.$$

CLS on siis tällä tulkinnalla FFCF:n τ_0 :sta alkava osa normitettuna ja painotettuna Lorentzin ja Gaussin komponenttien suhteen β määrittämällä parametrilla H , joka on CLS:n epähomogeeninen kontribuutio. Jos nimittäin $t_2 = 0$, niin

$$CLS(0, \tau_0) = H\left(\frac{\Gamma_0(\tau_0)}{\Delta_0(\tau_0)}\right). \quad (60)$$

Huomataan lisäksi, että jos toisaalta $\tau_0 = 0$, niin $\Gamma_0 = 0 \implies H(\beta) = 1$ ja yhtälö (58) palautuu yhtälöksi (54).³⁷

Edellä esitetyllä menetelmällä voidaan siis arvioida CLS:ää, jos FFCF tunnetaan. Tämä kuitenkin onnistuu myös suoraan simuloimalla spektri ja mää-

rittämällä CLS sen maksimikohdista. Tulkinnan pääetu onkin se, että se mahdollistaa FFCF:n arvioimisen, jos käytettävissä on CLS ja lineaarinen IR-spektri.

Aiemmin todettiin, että yhtälö (55) on Voigtin muotoa. Arvioidaan nyt IR-spektrin Voigtin viivan puoliarvoveyettä (*full width at half maximum*, FWHM) tuloksella

$$\text{FWHM} \approx \Gamma_0(\tau_0) + \sqrt{\Gamma_0^2(\tau_0) + 8 \ln(2) \Delta_0^2(\tau_0)}, \quad (61)$$

josta kirjoittamalla $\Gamma_0 = \beta\Delta_0$ (ja jättämällä τ_0 -riippuvuus merkitsemättä) saadaan

$$\begin{aligned} \text{FWHM} &\approx \beta\Delta_0 + \sqrt{\beta^2\Delta_0^2 + 8 \ln(2) \Delta_0^2} \\ &= \beta\Delta_0 + \Delta_0\sqrt{\beta^2 + 8 \ln 2} = \Delta_0(\beta + \sqrt{\beta^2 + 8 \ln 2}) \\ \implies \Delta_0 &\approx \frac{\text{FWHM}}{\beta + \sqrt{\beta^2 + 8 \ln 2}} \quad \text{ja} \\ \Gamma_0 &= \beta\Delta_0. \end{aligned} \quad (62)$$

Parametri β voidaan ratkaista numeerisesti CLS:n arvosta odotusajalla $t_2 = 0$ (eli epähomogeenisesta kontribuutiosta $H(\beta)$) yhtälön (59) avulla, ja FWHM voidaan mitata lineaarisesta IR-spektristä. On siis löydetty keino määrittää Lorentzin ja Gaussin komponentit kokeellisesti saatavissa olevista tuloksista ilman, että FFCF:ää tunnetaan.³⁷

Aikaparametri τ_0 on menetelmän kannalta vapaa parametri, jonka valinta on ratkaisevassa osassa tulosten oikeellisuuden kannalta. Jos FFCF tunnetaan, ratkaisu on yksinkertainen: valinta voidaan tehdä vertaamalla yhtälön (58) eri τ_0 -arvoilla tuottamia CLS-käyriä spektrisimulaatioista laskettuihin ja poimimalla paras sovitus. Muutoin τ_0 ei ole suoraan määritettävissä ja oikean arvon valitseminen on hankalampaa.

Yhtälöiden (56), (57) ja (58) perusteella voidaan nyt määrittää luvut $C(\tau_0)$, $\int_0^{\tau_0} C(\tau'') - C(\tau_0) d\tau''$ ja $C(t_2 + \tau_0)$. FFCHF:lle saadaan siis arvioiva funktio ajasta τ_0 eteenpäin. Sen sijaan välillä $[0, \tau_0[$ FFCHF:stä tiedetään vain integraali. Jotta tällekin välille saataisiin eksplisiittinen funktio, täytyy FFCHF:n muodosta tehdä jokin oletus.³⁷

Osa II

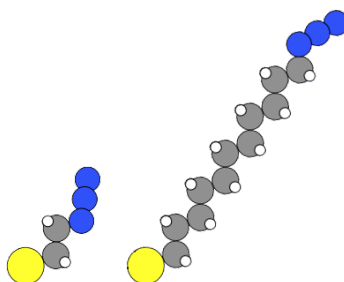
Erikoistyö

5 Menetelmät

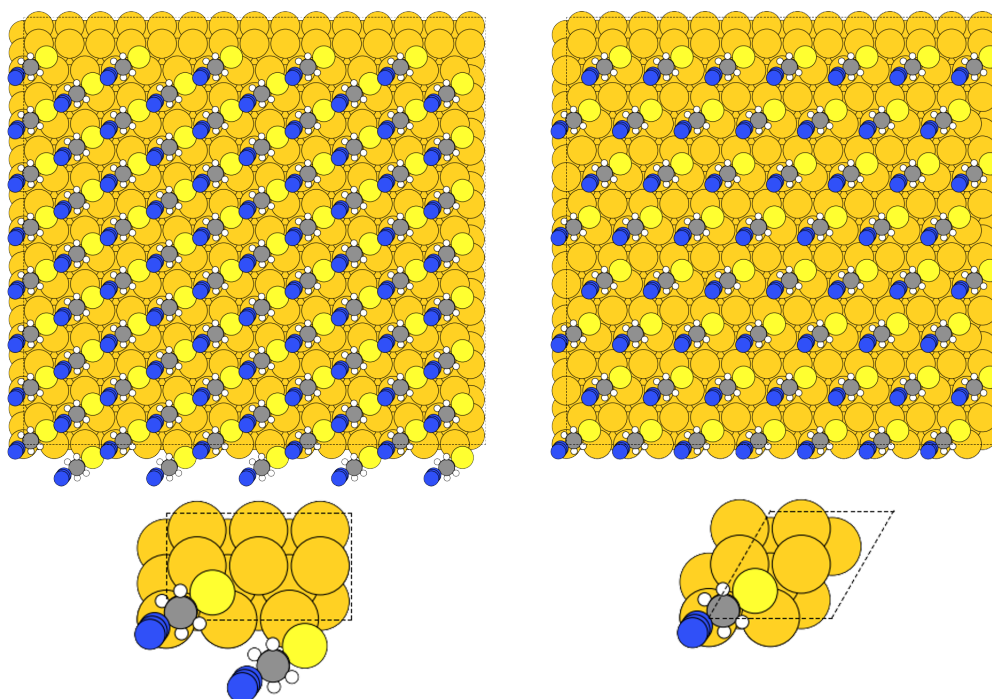
5.1 Mallin kuvaus

Tarkasteltaviksi adsorbaateiksi valittiin Kraackin *et al.*⁴ tapaan kaksi erimitaista molekyyliä: $S(CH_2)_2N_3$ ja $S(CH_2)_{11}N_3$ (kuva 18). Molekyylit rakennettiin Avogadro-ohjelmistolla³⁸ simulaatioissa sovelletun voimakentän (ks. luku 5.2) mukaisesti minimiasentoihinsa.

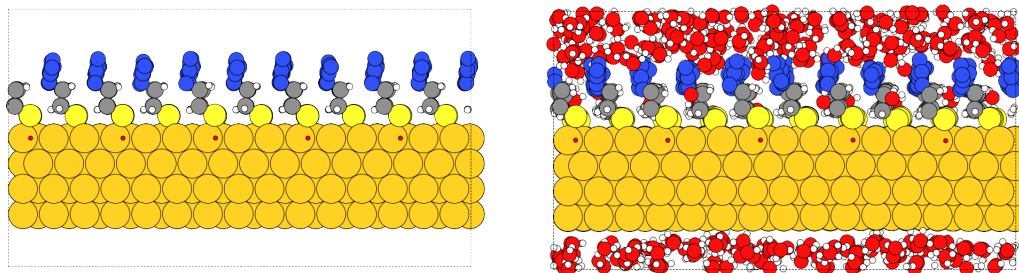
Adsorbaattien peiton vaikutuksen arvioimiseksi laadittiin kaksi pintasysteemiä: ”tiheä” ja ”harva” (kuva 19). Tiheän systeemin fcc-kultapinta käsittää $15 \times 16 \times 4$ atomia ja 80 adsorbaattia (peitto $1/3$), harvan taas $14 \times 16 \times 4$ ja 56 (peitto $1/4$). Systemien kokoero johtuu alkeiskoppien kokoerosta: tiheän systeemin kultapinnan alkeiskoppi on $3 \times 2 \times 4$ ja harvan $2 \times 2 \times 4$. Systemien koot sallivat pitkien trajektorien laskennan kohtuullisessa ajassa pitäen mahdolliset reunaefektit pieninä. Lisäksi adsorbaatteja on tarpeeksi paljon, jotta ne voivat asettua useisiin keskenään erilaisiin asentoihin. Tämä on tärkeää, jotta mahdollisimman suuri osa värähdysvaruudesta saadaan kartoitettua. Adsorbaatit asetettiin alustavien DFT-simulaatioiden mukaisesti silta-asemiin siten, että S–C-sidosten projektiot pinnan tasoon ovat kohtisuorassa siltojen kulta-atomien välisiä janoja vastaan. Adsorbaattien kiinnittämiseksi siltapaikoille sovellettiin virtuaalipaikkoja (merkitään XX), jotka asetettiin manuaalisesti sillan kulta-atomien puoliväliin.



Kuva 18: Tarkastellut adsorbaatit $S(CH_2)_2N_3$ ja $S(CH_2)_{11}N_3$. Kuvasta näkee selvästi hiiliketjun pituuteen liittyvän pariteettiefektin: atsidiryhmä osoittaa adsorbaateissa eri suuntaan.



Kuva 19: Tiheä ja harva peitto C_2 -adsorbaateilla ja kummankin systeemin yksikkökoppi. Kuvattuna ASE:lla rakennetut alkugeometrit ilman energia-minimointia.



Kuva 20: Tiheä C_2 -systemi tyhjiössä ja vedessä energiaminimoinnin jälkeen. Pienet punaiset pisteet ovat virtuaalipaikkoja.

Kolmanneksi tarkasteltavaksi tekijäksi valittiin liuottimen vaikutus. Osaan systeemeistä lisättiin tämän selvittämiseksi TIP4P-mallin vettä (kuva 20). Kaiken kaikkiaan tutkittiin siis kahdeksaa systeemiä, kun simuloitiin jokainen hiiliketjun (C_2/C_{11}), peiton (tiheä/harva) ja liuottimellisuuden (vettä/tyhjiö) yhdistelmä.

Systemit koottiin ASE:lla³⁹ asettamalla optimoidut adsorbaatit ASE:n generoimalle fcc-kultapinnalle. Saatu systemi tallennettiin pdb-tiedostoksi, josta luotiin Gromacsin pdb2gmx-ohjelmalla gro-tiedosto, joka sisältää geometrian, ja top-tiedosto, joka sisältää topologian. Saatuja tiedostoja muokattiin tarkoitusta varten laadituilla Python-skripteillä, jotta virtuaalipaikat saatiin lisättyä ja parametrisoitua. Samalla poissuljettiin topologiasta CNNN-diedrikulmat, jotka osoittautuivat laskennallisesti epästabiileiksi atsidiryhmän tyyppien ollessa lähes kollineaariset.

5.2 Simulaatio

Simulaatiot ajettiin Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen Electra-klusterilla. Simulaatio-ohjelmistona toimi Gromacs (versio 5.0.4).⁴⁰ Adsorbaatti-

Taulukko 1: C₂-adsorbaatin atomityypit ja osittaisvaraukset. Atsiditypille otettiin käyttöön uudet atomityypit, muutoin sovellettiin OPLS-AA-voimakentän valmiita tyyppejä.

atomi	tyyppi	q/e
S	opls_200	-0,2234
C1	opls_206	0,0432
H11	opls_140	0,0792
H12	opls_140	0,0792
C2	opls_136	0,0008
H21	opls_140	0,1302
H22	opls_140	0,1302
N1	Nz1	-0,5908
N2	Nz2	0,7672
N3	Nz3	-0,4158

atomien osittaisvaraukset (taulukot 1 ja 2) määritettiin Antechamber-ohjelmistolla⁴¹ Gaussian-laskuihin⁴² perustuen. Molekyylidynamiikkaparametreina käytettiin soveltuvilta osin OPLS-AA-voimakenttää, jota täydennettiin kirjallisuuteen ja DFT-laskuihin perustuvilla parametreilla (taulukot 3 ja 4). Laskut suoritettiin leap-frog-integraattorilla 0,5 femtosekunnin aika-askelella. Coulombisten ja van der Waals -vuorovaikutusten cutoff-etäisyyksiksi valittiin 1 nm. Kaikki CH₂N₃-ryhmien sidospituudet ja -kulmat jäädettiin SHAKE-algoritmilla tasapainoasemiinsa, koska vapaan molekyylin sisäinen värähtely aiheuttaa tarkasteltaviin voimiin nopeaa ja suuriamplitudista oskillaatiota. Tämä voimakas heittäminen peittää alleen ympäristön aiheuttamat voimat, jotka ovat spektraalisen diffuusion kannalta olennaisia.

Taulukko 2: C₁₁-adsorbaatin atomityypit ja osittaisvaraukset. Atsidityypille otettiin käyttöön uudet atomityypit, muutoin sovellettiin OPLS-AA-voimakentän valmiita tyyppejä.

atomi	tyyppi	q/e	atomi	tyyppi	q/e
S	opls_200	-0,210309	C7	opls_136	-0,016731
C1	opls_206	0,070408	H71	opls_140	0,009625
H11	opls_140	0,040513	H72	opls_140	0,009625
H12	opls_140	0,040513	C8	opls_136	0,022888
C2	opls_136	-0,023482	H81	opls_140	0,001857
H21	opls_140	0,034048	H82	opls_140	0,001857
H22	opls_140	0,034048	C9	opls_136	-0,029087
C3	opls_136	-0,021976	H91	opls_140	0,004761
H31	opls_140	0,008976	H92	opls_140	0,004761
H32	opls_140	0,008976	C10	opls_136	-0,018724
C4	opls_136	0,011165	H101	opls_140	0,036474
H41	opls_140	0,004438	H102	opls_140	0,036474
H42	opls_140	0,004438	C11	opls_136	0,035411
C5	opls_136	-0,020009	H111	opls_140	0,097470
H51	opls_140	0,006412	H112	opls_140	0,097470
H52	opls_140	0,006412	N1	Nz1	-0,613034
C6	opls_136	-0,005460	N2	Nz2	0,757428
H61	opls_140	0,006292	N3	Nz3	-0,440220
H62	opls_140	0,006292			

Taulukko 3: OPLS-AA-voimakenttään lisätyt sidospituuksien ja -kulmien parametrit. Kaikki parametrit XX-S-C-kulmaa lukuun ottamatta on annettu harmonisille potentiaaleille $x_0 = \frac{1}{2}k_x(x - x_0)^2$. XX-S-C-kulman osalta sovellettiin kosiniin perustuvaa kulmapotentiaalia $V(\theta) = \frac{1}{2}k_\theta(\cos(\theta) - \cos(\theta_0))^2$. Viitteen 43 tasapainokulma $107,5^\circ$ muutettiin 120 asteeksi ja käytetty voimavakio määritettiin jakamalla viitteessä annettu harmoninen vakio $\sin^2(120^\circ)$:llä. S-C-C-voimavakio on OPLS-AA-voimakentän mukainen, mutta tasapainokulmaa on säädetty rakenteellisen jännityksen vähentämiseksi. N1-N2- ja N2-N3-sidosten kirjallisuusvoimavakioita on skaalattu tekijällä 0,8, koska näin saatiin atsidiryhmän simuloitu värähdystaajuus kokeellisen tuloksen mukaiseksi. Tällainen värähdystarkastelu kuitenkin päädyttiin projektin edetessä hylkäämään. Lopullisissa ajoissa näillä voimavakioilla ei itse asiassa ole merkitystä, koska kumpikin sidos on SHAKE-algoritmilla jäädytetty tasapainopituuteensa.

sidos	b_0/nm	$k_b/\text{kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$	kulma	$\theta_0/^\circ$	$k_\theta/\text{kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$
XX-S ⁴³	0,2075	20 627,12	XX-S-C ⁴³	120,0	244,1
S-C ⁴⁴	0,184	99 160,8	S-C-C	112,7	418,4
C-N1 ⁴⁵	0,1491	245 600,8	C-C-N1 ⁴⁵	107,7	891,192
N1-N2 ⁴⁵	0,123	503 151,1	C-N1-N2 ⁴⁵	115,81	572,371
N2-N3 ⁴⁵	0,1143	884 598,0	N1-N2-N3 ⁴⁵	173,4	356,477
			H-C-N1 ⁴⁵	110,0	692,870

Taulukko 4: OPLS-AA-voimakenttään lisätyt diedrikulmien Ryckaert–Bellemans-parametrit yksikössä kJ/mol. Diedripotentiaali on $V_{\text{RB}}(\phi_{ijkl}) = \sum_{n=0}^5 C_n (\cos(\psi))^n$, missä $\psi = \phi - 180^\circ$. XX–S–C–C- ja Au–XX–S–C-parametrit ovat Kiljusen asettamia *ad hoc* -vakioita. Muut diedrikulmaparametrit on määritetty skannaamalla adsorbaattiradikaalin energiaa eri diedrikulmilla DFT-menetelmin ja sovittamalla tuloksiin RB-potentiaali-käyrät. S–C–C–N1- ja C–C–N1–N2-parametrien osalta käytetty menetelmä on B3LYP/6-311+G(d,p)/W06 (Kiljunen), C–C–C–N1-parametrien osalta B3LYP/6-31G+(d) (Korpelin).

diedrikulma	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
XX–S–C–C	10	-10	0	0	0	0
Au–XX–S–C	0	0	10	0	0	0
S–C–C–N1	6,58804	19,0326	7,2458	-32,8664	0	0
C–C–C–N1	7,01	19,91	3,468	-30,78	0	0
C–C–N1–N2	1,00751	1,37697	4,35396	-6,74728	0	0

Koska CH_2N_3 -ryhmät haluttiin säilyttää jäädytetyissä geometrioissa, systeemien rakenteita ei minimoitu ennen simulaatioita – SHAKE-algoritmia ei nimittäin voi soveltaa energiaminimoinnin yhteydessä. Kullekin systeemille suoritettiin kaksivaiheinen simulaatio: ensin 10 nanosekunnin NVT-termalisointiajo ja sitten 20 nanosekunnin NVT-tuotantoajo. Termalisointiajon alussa atomeille arvottiin satunnaiset nopeudet Maxwellin jakaumasta 600 K:ssa. Systemi jäähdytettiin ensimmäisen 8 nanosekunnin aikana lineaarisesti 600 \rightarrow 298 K ja annettiin 2 nanosekunnin ajan kehittyä 298 K:ssa. Korkealla alkulämpötilalla haluttiin antaa systeemille tarpeeksi energiaa tehokkaaseen satunnaistukseen. Vain 298 K:ssa termalisoimalla nimittäin ha-

vaittiin tuotantoajojen energioissa ja voimissa selviä trendejä, joita tasapainoisessa systeemissä ei pitäisi esiintyä. Tuotantoajoista tallennettiin jokaisen atomin koordinaatit, nopeudet ja voimat vain 100 fs välein, jotta tiedostokoot pysyisivät kohtuullisina ja aineiston käsittely siten ripeänä.

5.3 Simulaatioista CLS-käyrään

Molekyyliidynamiikkasimulaation tuloksista saadaan CLS-käyrä seuraamalla värähtelijään kohdistuvia voimia, laskemalla niistä FFCF, muodostamalla FFCF:ää vastaava spektri ja määrittämällä spektristä keskiviivan kulmakerroin.

Hetkellisen värähdystaajuuden määrittämiseksi adsorbaatista seurattiin kunkin atsiditypen sijaintia ja niihin kohdistuvia voimia. Tarkasteltuun normaalmoodiin eli atsidiryhmän epäsymmetriseen venytykseen liittyy myös atsidiryhmää lähimpänä olevan CH₂-ryhmän liikkeitä, mutta nämä jätettiin tässä yhteydessä vähäpätöisinä huomiotta. Atomien sijainnit \vec{x}_i ja niihin kohdistuvat kokonaisvoimat \vec{F}_i tallennettiin 0,1 ps:n välein. Koska koko CH₂N₃-ryhmän sidospituudet ja -kulmat jäädytettiin, mitattu kokonaisvoima on käytännössä ympäristön aiheuttamaa eikä molekyylin sisäisistä liikkeistä johtuvaa. Kullakin ajanhetkellä laskettiin voimien projektio normaalimoodille yhtälöstä

$$F_{\text{kok}} = \frac{1}{3}(\vec{F}_1 - 2\vec{F}_2 + \vec{F}_3) \cdot \vec{r}_{13}, \quad (63)$$

missä

$$\vec{r}_{ij} = \frac{\vec{x}_j - \vec{x}_i}{\|\vec{x}_j - \vec{x}_i\|}. \quad (64)$$

Saadut voimat muunnettiin taajuuspoikkeamiksi muuntokertoimella

$$\delta\omega(t) = \frac{3}{2\omega_0} \sqrt{\frac{6\Delta}{\hbar m_N}} F_{\text{kok}}(t), \quad (65)$$

missä ω_0 on värähdyksen keskitaaajuus (tässä 2105 cm^{-1}), Δ värähdyksen epäharmoninen siirtymä (tässä suunnilleen kokeellisten spektrien mukaisesti asetettu 25 cm^{-1}) ja m_N typpiatomien massa. Menetelmä on viitteessä 3 esitetyn menetelmän yleistys kolmen kollineaarisen atomin muodostamalle värähtelijälle.

Taajuuspoikkeamia jatkokäsiteltiin vähentämällä jokaisesta poikkeamasta kaikkien poikkeamien keskiarvo. Tällä varmistetaan, että taajuusfluktuaatio on keskimäärin 0 (ks. yhtälö (10)). Näin saadusta taajuusfluktuaatiosta laskettiin taajuusfluktuaatiokorrelaatiofunktio FFCF soveltaen liukuvan aikakeskiarvon

$$\langle \delta\omega_{01}(t)\delta\omega_{01}(0) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \omega_{01}(\tau)\omega_{01}(\tau+t) d\tau \quad (66)$$

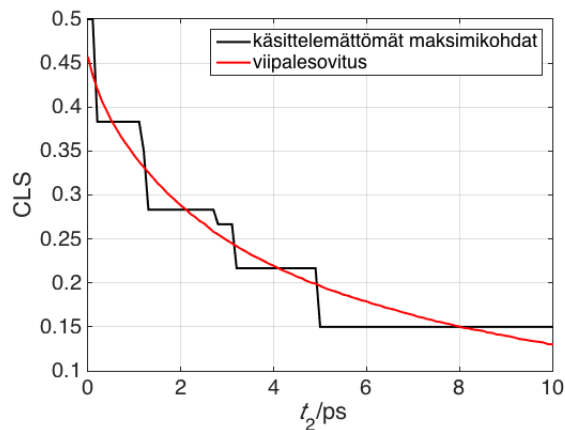
diskreettiä muotoa

$$\langle \delta\omega_{01}(t)\delta\omega_{01}(0) \rangle = \frac{1}{T} \sum_{\tau=0}^T \omega_{01}(\tau)\omega_{01}(\tau+t), \quad (67)$$

missä T on puolet simulaation kestosta eli 10 ns ja τ käy läpi arvot 0–10 ns 0,1 ps:n välein. Kunkin systeemin kaikkien värähtelijöiden FFCF:t keskiarvoistettiin.

Saadut FFCF:t kehitettiin edelleen viivanmuotofunktioiksi yhtälön (19) mukaisesti. Koska käytössä olevan datan resoluutio on melko hyvä, päätettiin eksponenttisovituksen ja analyttisen ratkaisun sijaan integroida numeerisesti puolisuunnikassäännöllä ja sovittaa saatuun viivanmuotofunktioon kuutio-splini.

Viivanmuotofunktioista laskettiin spektrit yhtälöiden (40)–(43) mukaisesti, ja saaduista spektreistä etsittiin ω_3 -akselin suuntaisten viipaleiden maksimit. CLS:ien määrittämisessä huomioitiin vain ne viipalemaksimit, joissa normitetun spektrin intensiteetti ylitti 0,5, jotta spektrien heikot reunat eivät

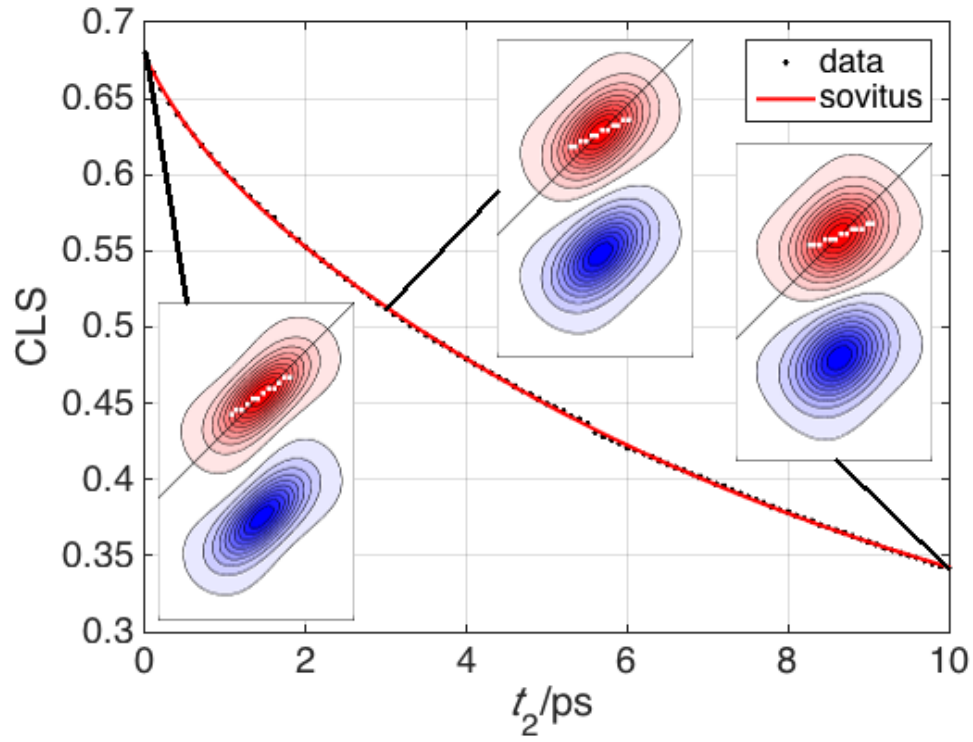


Kuva 21: Suoraan spektridatasta poimittujen maksimikohtien määräämä CLS ja viipalesovitusmenetelmällä laskettu CLS.

vääristäisi tuloksia.

Aluksi haettiin vain kunkin viipaleen datapisteistön suurin piste ja sovitettiin näin saatuun maksimiparveen pienimmän neliösumman suora, mutta tämä osoittautui riittämättömäksi. Tällöin nimittäin spektrin melko huono resoluutio aiheuttaa CLS:ään huomattavaa virhettä, joka näkyy CLS-käyrän epätasaisuutena (kuva 21). Virheen korjaamiseksi viipaleiden datapisteistöihin sovitettiin kuutiosplinit ja maksimikohdiksi valittiin näiden sovitteiden maksimit. Periaatteessa oltaisiin voitu myös suoraan kasvattaa koko spektrin resoluutiota, mutta se olisi ollut laskennallisesti huomattavasti raskaampaa. Esimerkki CLS-käyrästä ja siihen liittyvistä spektreistä on esitetty kuvassa 22.

Tulkinnan tueksi kullekin systeemille laskettiin myös yksiulotteinen IR-spekttri yhtälön (26) mukaisesti. Spektreistä määritettäviä FWHM-arvoja tarvitaan tulevaisissa analyyseissä.



Kuva 22: Lyhytketjuisen, tiheän tyhjiösystemin CLS-käyrä ja kolme esimerkkispektriä odotusajoilta $t_2 = 0, 3, 10$ ps.

6 Tulokset

6.1 FFCF ja CLS

Simulaatioista saatuihin FFCF-käyriin sovitettiin multiekspontiaaliset funktiot muotoa

$$f(t) = \sum_{i=1}^5 \Delta_i^2 e^{-t/\tau_i} \quad (68)$$

aikavälille 0–200 ps. Ennen tähän ratkaisuun päätymistä kokeiltiin monia aikavälejä ja eksponenttifunktioiden lukumääriä. Aikaväli 0–200 ps todettiin lopulta järkeväksi valinnaksi, jotta myös kokeen saavuttamattomissa olevat hitaat komponentit saatiin sovitukseen mukaan. Nelikomponenttinen sovitus olisi visuaalisesti lähes yhtä hyvä, mutta viides komponentti parantaa sovituksen tunnuslukuja vielä selvästi ja johtaa hieman parempaan sovitukseen FFCF:n alkupäässä. CLS-sovituksissa sovellettiin triekspontiaalista mallia, sillä kahden komponentin malli on selvästi epätydyttävä eikä neljäs komponentti merkittävästi paranna sovitusta.

Lisäksi tarkasteluvälillä 0–10 ps tutkittiin mahdollisuutta soveltaa Kwakin *et al.*³⁴ esittämää FFCF-mallia

$$f(t) = \Delta_1^2 e^{-t/\tau_1} + \Delta_2^2 e^{-t/\tau_2} + h\delta(t), \quad (69)$$

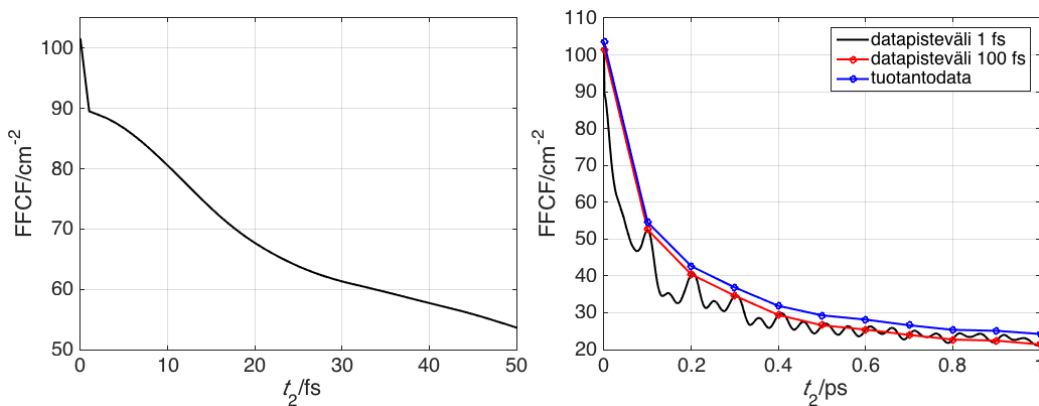
jossa nopeinta, liikekaventunutta aikaskaalaa kuvataan deltafunktioilla. Korrelaatiofunktiot sovittuivat tähän malliin melko hyvin, koska kunkin FFCF:n nopein aikaskaala on käytettyä datapisteväliä 0,1 ps lyhyempi. Tulkinnan kannalta malli on kuitenkin hankala; ultranopean komponentin suuruutta kuvaava vakio h nimittäin riippuu datan diskreetin luonteen vuoksi voimakkaasti datapistevälistä. Nauhoittamalla dataa tiheämmällä aikapisteistöllä ensimmäisen ja toisen datapisteen etäisyys pienenisi, jolloin myös h pienenisi,

kun FFCF ei ehtisi pienentyä yhtä paljon kuin harvemmillä pisteistöllä. Itse asiassa tarpeeksi tiheästi nauhoitetusta datasta nähdään, että FFCF:n derivaatta alussa on lähellä nollaa (kuva 23a), jolloin deltafunktioimalli ei toimi alkuunkaan.* Puhtaasti multiekspontiaalisessa mallissa vastaavaa ongelmaa ei ole.

Liikekaventuma on kuitenkin huomioitava tulkinnessa.⁴⁶ Jos $\Delta_i\tau_i \ll 1$, komponentti on liikekaventunut eikä sen Δ - ja τ -arvoja voida tulkita toisistaan irrallisina. Tällöin kaventuneita komponentteja voidaan kuvata puhtaalla epävaiheistumisajalla $T_2^* = (\Delta^2\tau)^{-1}$. Tarkastelemalla saatujen tulosten $\Delta\tau$ -arvoja (taulukot 5 ja 6) huomataan niiden olevan ykköstä pienempiä kahdella nopeimmalla komponentilla. Nopeimman komponentin arvot ovat selvästi alle ykkösen ($\leq 0,09$), toiseksi nopeimman hieman suurempia (0,27–0,77). Kolmannellakin komponentilla lukema on ykkösen tuntumassa (1,1–4,2), mutta muilla selvästi suurempi ($\geq 6,2$). Selvää jakoa homogeenisiin ja epähomogeenisiin komponentteihin on vaikea tehdä: mistä alkaen komponentin $\Delta\tau \ll 1$? Tulkitaan kuitenkin tässä, että komponentit 1 ja 2 ovat liikekaventuneita ja määritellään $T_2^* = (\Delta_1^2\tau_1 + \Delta_2^2\tau_2)^{-1}$. Homogeenisyyskysymykseen palataan myöhemmin CLS-analyysin yhteydessä.

Kaikkien tarkasteltujen systeemien FFCF-sovituksissa esiintyy viisi aikaskaalaa (taulukot 5 ja 6). Näistä pienin ultranopea τ_1 -aika (≤ 67 fs) on käytetyn datapisteen resoluutiota (100 fs) pienempi, joten sen tulkinnessa on syytä olla varovainen. Lisäksi on hyvä muistaa, ettei FFCF:n alkupää tosiasiaassa ole eksponentiaalinen. Myös τ_2 -ajat ovat alle pikosekunnin mittaisia (0,2–0,5 ps). Nämäkin luvut ovat epävarmempia kuin sovituksen virherajat antavat ymmärtää, sillä korrelaatiofunktion oskillaatiot (kuva 23b) vaikuttavat sovituk-

*Kuvassa 23a kyllä esiintyy pieni deltapiikki, mutta se on ilmeisesti MD-rajoitealgoritmin aiheuttama eikä todellista fysiikkaa; ks. kuvateksti.



Kuva 23: a: Tiheän, vedettömän C₂-systemin korkearesoluutioinen FFCF (datapisteväli 1 fs) välillä 0–50 fs. Kuva osoittaa, että FFCF:n alkupää ei tarkkaan ottaen ole eksponentiaalinen: ensimmäisen femtosekunnin aikana tapahtuu välitön pudotus, ja heti sen jälkeen derivaatta on lähellä nollaa. Korrelaation nopea häviäminen välillä 0–1 fs johtunee SHAKE-algoritmin aiheuttamista korjausliikkeistä, ilmiötä nimittäin ei havaittu ennen SHAKE:n käyttöönottoa. Tämä ei ole ratkaisevaa eksponenttisovitusten tulkinnan kannalta, sillä niissä datapisteväli on 100 fs. b: Sama käyrä aikavälillä 0–1 ps. Korkealla resoluutiolla FFCF:ssä havaitaan kaksi samanvaiheista oskillaatiota, joiden jaksonajat ovat noin 50 ja 100 fs. Punainen käyrä kuvaa tilannetta, jossa korkearesoluutioisesta FFCF:stä on poimittu datapisteet tuotantodatan tapaan vain 100 fs välein. Sininen käyrä on matalaresoluutioisena kerätty tuotantodata. Punainen ja sininen käyrä poikkeavat toisistaan, sillä korkearesoluutioinen data on kerätty vain 200 ps ajalta, kun tuotantodatassa simulaatioaika on 20 ns.

Taulukko 5: Lyhytketjuisten systeemien FFCF-sovituskvakiot, T_2^* -ajat, $\Delta\tau$ -arvot ja 1DIR-viivanleveydet.

C_2 , FFCF	tiheä/tyhjiö	tiheä/H ₂ O	harva/tyhjiö	harva/H ₂ O
Δ_1/cm^{-1}	$6,07 \pm 0,10$	$9,63 \pm 0,09$	$6,18 \pm 0,13$	$10,67 \pm 0,08$
τ_1/ps	$0,0376 \pm 0,003$	$0,0465 \pm 0,002$	$0,053 \pm 0,003$	$0,0670 \pm 0,002$
Δ_2/cm^{-1}	$6,29 \pm 0,09$	$8,03 \pm 0,08$	$5,95 \pm 0,12$	$8,18 \pm 0,09$
τ_2/ps	$0,225 \pm 0,006$	$0,334 \pm 0,011$	$0,247 \pm 0,010$	$0,50 \pm 0,03$
Δ_3/cm^{-1}	$2,64 \pm 0,03$	$7,32 \pm 0,05$	$2,77 \pm 0,05$	$7,97 \pm 0,07$
τ_3/ps	$2,62 \pm 0,11$	$2,09 \pm 0,04$	$2,12 \pm 0,11$	$2,77 \pm 0,06$
Δ_4/cm^{-1}	$3,661 \pm 0,014$	$2,57 \pm 0,04$	$2,14 \pm 0,04$	$3,79 \pm 0,05$
τ_4/ps	$15,4 \pm 0,3$	$15,0 \pm 0,7$	$12,7 \pm 0,4$	$17,7 \pm 0,7$
Δ_5/cm^{-1}	$2,58 \pm 0,03$	$2,937 \pm 0,012$	$0,74 \pm 0,02$	$2,59 \pm 0,03$
τ_5/ps	$60,4 \pm 0,6$	157 ± 2	260 ± 30	188 ± 6
T_2^*/ps	2,7	1,1	2,6	0,69
$\Delta_1\tau_1$	0,043	0,084	0,061	0,13
$\Delta_2\tau_2$	0,27	0,50	0,28	0,77
$\Delta_3\tau_3$	1,3	2,9	1,1	4,2
$\Delta_4\tau_4$	11	7,3	5,1	13
$\Delta_5\tau_5$	29	87	36	92
1D FWHM/ cm^{-1}	13,9	23,9	9,9	27,8

Taulukko 6: Pitkaketjuisten systeemien FFCF-sovituskvakiot, T_2^* -ajat, $\Delta\tau$ -arvot ja 1DIR-viivanleveydet. Tiheiden systeemien τ_1 -arvot sovittuvat niin lähelle nollaa, ettei luotettavia arvoja saada.

C_{11} , FFCF	tiheä/tyhjiö	tiheä/ H_2O	harva/tyhjiö	harva/ H_2O
Δ_1/cm^{-1}	7,106	10,13	$6,95 \pm 0,07$	$10,91 \pm 0,06$
τ_1/ps	$< 0,005$	$< 0,005$	$0,020 \pm 0,006$	$0,0438 \pm 0,0013$
Δ_2/cm^{-1}	$9,06 \pm 0,09$	$8,36 \pm 0,13$	$5,89 \pm 0,07$	$7,83 \pm 0,07$
τ_2/ps	$0,256 \pm 0,006$	$0,200 \pm 0,007$	$0,275 \pm 0,010$	$0,459 \pm 0,015$
Δ_3/cm^{-1}	$6,08 \pm 0,04$	$5,91 \pm 0,05$	$4,70 \pm 0,04$	$6,89 \pm 0,05$
τ_3/ps	$2,52 \pm 0,04$	$1,58 \pm 0,04$	$1,97 \pm 0,05$	$2,98 \pm 0,09$
Δ_4/cm^{-1}	$3,67 \pm 0,02$	$3,70 \pm 0,04$	$2,79 \pm 0,03$	$5,34 \pm 0,07$
τ_4/ps	$28,8 \pm 0,7$	$10,0 \pm 0,3$	$11,8 \pm 0,3$	$12,9 \pm 0,3$
Δ_5/cm^{-1}	$2,14 \pm 0,05$	$2,12 \pm 0,015$	$1,985 \pm 0,005$	$3,44 \pm 0,02$
τ_5/ps	204 ± 11	$95,1 \pm 1,3$	349 ± 6	$106,6 \pm 1,0$
T_2^*/ps	1,3	2,0	2,7	0,85
$\Delta_1\tau_1$	$< 0,01$	$< 0,01$	0,026	0,090
$\Delta_2\tau_2$	0,44	0,32	0,30	0,68
$\Delta_3\tau_3$	2,9	1,8	1,7	3,9
$\Delta_4\tau_4$	20	7,0	6,2	13
$\Delta_5\tau_5$	82	38	130	69
1D FWHM/ cm^{-1}	21,9	19,9	14,9	26,8

siin tarkasteluvälin alkupäässä. Yli pikosekunnin mittaisia aikavakioita on kolme: τ_3 (1,58–2,98 ps), τ_4 (10,0–28,8 ps) ja τ_5 (60–349 ps). Myös kaikkein hitaimpiin τ_5 -arvoihin liittyy epävarmuutta, koska sovituksessa käytetty aikaväli päättyy ajanhetkeen 200 ps.

Ultranopeiden komponenttien T_2^* -ajat ovat vesisysteemeissä lyhyempiä kuin tyhjiösysteemeissä (paitsi tiheiden C_{11} -systeemien tapauksessa, jossa ero on kuitenkin verrattain pieni). Tämä johtunee vesimolekyylien nopeiden liikkeiden vaikutuksesta läheisten värähtelijöiden ympäristöihin. Lyhytketjuisissa vesisysteemeissä Δ_3 :t ovat tyhjiösysteemejä selvästi suuremmat, mutta vastaavaa ilmiötä ei havaita pitkäketjuisissa tapauksissa. Veden vaikutus on todennäköisesti suurempi lyhytketjuisiin adsorbaatteihin, sillä niiden välillä järjestyneisyyttä ylläpitävät voimat ovat heikompia kuin pitkäketjuisilla adsorbaateilla.

Hitaimmat τ_5 -komponentit ovat harvoissa systeemeissä hitaampia kuin tiheissä. Harvoissa systeemeissä adsorbaateilla on enemmän tilaa järjestyä erilaisiin asentoihin, joten niissä saattaa kestää kauemmin, että spektraalinen diffuusio käy läpi koko taajuusavaruuden.

Kummassakin lyhytketjuisessa ja harvapeittoisessa pitkäketjuisessa systeemissä veden lisääminen tyhjiösystemiin kasvattaa lähes jokaisen komponentin amplitudia selvästi (keskimäärin 78 %). Poikkeuksen muodostaa tiheä C_{11} -systemi, jossa amplitudien muutokset ovat verrattain vähäisiä. Liuottimen lisääminen laajentaa värähtelijän mahdollisten ympäristöjen joukkoa ja siten taajuusavaruutta, joten amplitudin kasvu on selitettävissä. Samantyyppinen havainto toistuu myös lineaaristen IR-spektrien viivanleveyksissä: veden lisääminen kasvattaa FWHM-arvoja 71–181 %, paitsi tiheässä C_{11} -systeemissä, jossa FWHM itse asiassa pienenee hieman. Selitys saattaa jäl-

Taulukko 7: CLS-sovituskvot ja epähomogeeniset kontribuutiot H .

C_2 , CLS	tiheä/tyhjiö	tiheä/ H_2O	harva/tyhjiö	harva/ H_2O
Δ_1^2	$0,142 \pm 0,005$	$0,399 \pm 0,003$	$0,186 \pm 0,004$	$0,423 \pm 0,004$
τ_1 /ps	$3,41 \pm 0,12$	$1,78 \pm 0,03$	$2,01 \pm 0,07$	$2,01 \pm 0,03$
Δ_2^2	$0,346 \pm 0,003$	$0,083 \pm 0,003$	$0,222 \pm 0,004$	$0,140 \pm 0,003$
τ_2 /ps	$15,8 \pm 0,3$	$11,3 \pm 0,4$	$12,5 \pm 0,3$	$12,8 \pm 0,4$
Δ_3^2	$0,177 \pm 0,003$	$0,0911 \pm 0,0006$	$0,0306 \pm 0,0007$	$0,0558 \pm 0,008$
τ_3 /ps	$61,1 \pm 0,6$	$151,6 \pm 1,3$	247 ± 11	164 ± 4
H	0,67	0,57	0,44	0,62
C_{11} , CLS	tiheä/tyhjiö	tiheä/ H_2O	harva/tyhjiö	harva/ H_2O
Δ_1^2	$0,341 \pm 0,003$	$0,283 \pm 0,003$	$0,293 \pm 0,004$	$0,300 \pm 0,004$
τ_1 /ps	$2,29 \pm 0,03$	$1,54 \pm 0,03$	$2,09 \pm 0,04$	$1,93 \pm 0,04$
Δ_2^2	$0,165 \pm 0,002$	$0,183 \pm 0,003$	$0,171 \pm 0,004$	$0,268 \pm 0,004$
τ_2 /ps	$25,2 \pm 0,6$	$9,8 \pm 0,2$	$12,1 \pm 0,3$	$10,53 \pm 0,14$
Δ_3^2	$0,066 \pm 0,002$	$0,0639 \pm 0,0007$	$0,0972 \pm 0,0005$	$0,0964 \pm 0,0008$
τ_3 /ps	172 ± 6	$94,4 \pm 1,0$	352 ± 5	$101,0 \pm 0,8$
H	0,57	0,53	0,56	0,66

leen löytyä systeemin järjestyneisyydestä, joka voi pienentää veden vaikutusta. Aikavakioiden suhteen vastaavaa trendiä ei löydy.

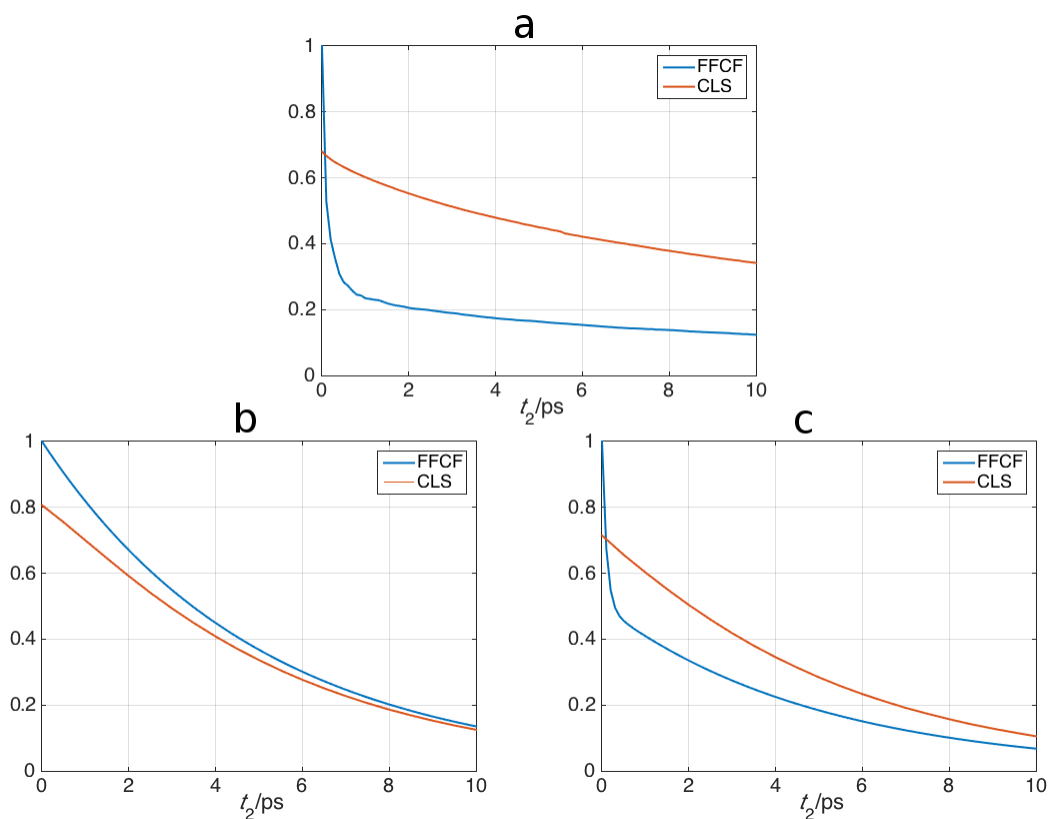
CLS-sovitusten (taulukko 7) kolme aikaskaalaa vastaavat melko hyvin FF CF-sovitusten kolmea hitainta aikaskaalaa (poikkeamien suuruudet 0,7–35 %, keskimäärin 11 %). Epähomogeeniset kontribuutiot (eli CLS:n arvot ajanhetkellä 0) vaihtelevat välillä 0,44–0,67. Homogeeniset kontribuutiot ovat siis kautta linjan suurehkoja, mikä sopii yhteen FF CF-sovituksissa näkyvien voi-

makkaiden nopeiden komponenttien kanssa. Tiheissä systeemeissä veden lisääminen pienentää epähomogeenistä kontribuutiota, kun taas harvoissa systeemeissä vaikutus on päinvastainen. Paremmin järjestyneissä tiheissä systeemeissä veden nopeat liikkeet saattavat kasvattaa ultranopeiden komponenttien painoarvoa FFCF:ssä, kun taas huonommin järjestyneissä harvoissa systeemeissä veden läsnäolo voi rajoittaa adsorbaattien normaalisti melko vapaata liikkuvuutta ja siten korostaa hitaampia, epähomogeenisiä komponentteja.

6.2 FFCF:n ja CLS:n verrannollisuus

Kappaleessa 4.3 esiteltiin tulos, jonka mukaan tietyin oletuksin FFCF ja CLS ovat suoraan verrannolliset keskenään. Huomataan, että tämä ei kuitenkaan toteudu saaduilla tuloksilla (yksi esimerkkitapaus kuvassa 24a). Erilaisia mallifunktioita kokeilemalla huomataan, että poikkeama vaikuttaa johtuvan suurelta osin ultranopean komponentin läsnäolosta. Jos FFCF koostuu vain yhdestä komponentista, jonka aikavakio on 5 ps, normitettu FFCF ja CLS vastaavat toisiaan melko hyvin (kuva 24b). Alussa poikkeama on noin 0,2, mutta se pienenee ajan edetessä huomattavasti. Tätä malli-FFCF:ää muokattiin lisäämällä siihen toinen komponentti aikavakiolla 0,1 ps siten, että komponenttien amplitudit ovat yhtäsuuret. Tällöin FFCF:n ja CLS:n vastaavuus heikkeni selvästi (kuva 24c).

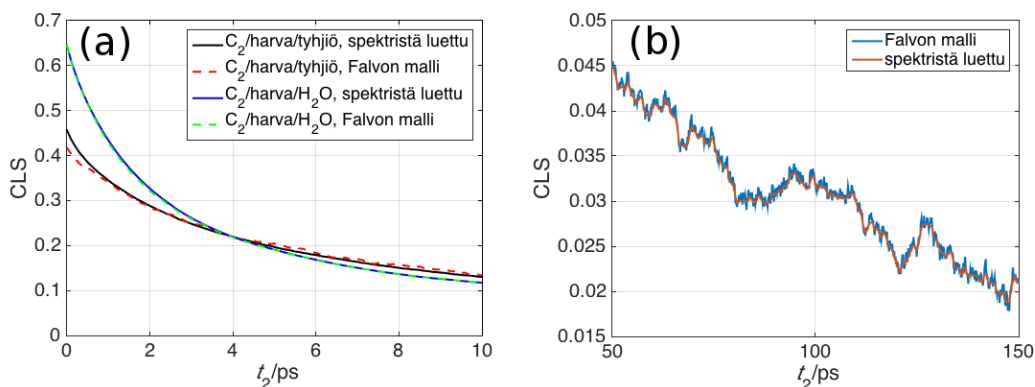
Havainto ei kuitenkaan ole pahasti ristiriidassa aiemmin esitetyn verrannollisuustuloksen kanssa, sillä sen oletukset poissulkevat liikekaventuneen komponentin ja sekä malli- että laskennallisten FFCF:ien ultranopeat komponentit ovat liikekaventuneita. Toisaalta verrannollisuus ei liikekaventumattomassakaan tilanteessa ole täydellinen, kuten yksittäisen 5 ps:n komponentin (jolle



Kuva 24: Normitetun FFCF:n ja normittamattoman CLS:n vertailua. a: laskennalliset tulokset tiheästä C_2 /tyhjiö-systeemistä. b: yksikomponenttinen FFCF aikavakiolla 5 ps. c: kaksikomponenttinen FFCF aikavakioilla 0,1 ps ja 5 ps (kummallakin sama amplitudi). Kuvissa b ja c CLS on laskettu vain 0,5 ps välein.

$\Delta\tau = 9,4$) esimerkki osoittaa.

Yhtälö (58) osoittautuu työssä tarkastelluilla systeemeillä toimivaksi yhteydeksi CLS:n ja FFCF:n välille. Taulukossa 8 on esitetty tämän mallin mukaiset parametrit kullekin systeemille. Systemien τ_0 -parametrit on valittu koikeilemalla eri aikoja ja valitsemalla parhaan sovituksen tuottavat arvot pienimmän neliöllisen keskivirheen perusteella. Saavutettu vastaavuus on erit-



Kuva 25: a: Huonoin ja paras CLS–FFCF-vastaavuus Falvon mallilla. Parhaassa tapauksessa käyrät ovat käytännössä identtiset, ja huonoimmassakin poikkeama on pieni. b: Yksityiskohta parhaasta vastaavuudesta. Falvon mallin tuottama käyrä noudattelee spektristä luettua CLS:ää lähes täydellisesti.

täin hyvä, mistä osoituksena toimivat kuva 25 sekä taulukossa 8 esitetyt matalat RMSE-lukemat.

Kappaleessa 4.3 johdettiin myös menetelmä parametrien Δ_0 ja Γ_0 määrittämiseksi lineaarisen spektrin FWHM:stä ja CLS:n arvosta ajanhetkellä 0 (yhtälö (62)). Nämä arvot tunnetaan (taulukot 5, 6 ja 7), joten menetelmää voidaan nyt testata vertaamalla sen tuottamia tuloksia yhtälöistä (56) ja (57) laskettuihin arvoihin. Taulukosta 8 nähdään, että näiden menetelmien tuottamat parametrit ovat hyvin linjassa keskenään.

6.3 CLS:n homogeeninen kontribuutio

Kaikissa tapauksissa CLS odotusajalla $t_2 = 0$ poikkeaa ykkösestä selvästi, joten homogeeninen kontribuutio on huomattava. On kuitenkin vaikea nähdä yhteyttä FFCF:n nopeiden komponenttien ja CLS:n mukaisten ho-

Taulukko 8: Falvon mallin parametrit. Vinoviivan vasemmalla puolella suoraan FFCE:stä lasketut parametrit, oikealla yksiulotteisen IR-spektrin FWHM:stä ja CLS(0):sta lasketut. Parametri τ_0 on määritettävissä vain FFCE:stä, ja RMSE on tähän määrittämiseen liittyvien CLS-käyrien välinen poikkeama.

C_2	tiheä/tyhjiö	tiheä/H ₂ O	harva/tyhjiö	harva/H ₂ O
τ_0/ps	1,3	0,8	2,2	0,7
Γ_0/cm^{-1}	2,4/2,4	5,2/5,2	3,2/2,9	5,3/5,3
Δ_0/cm^{-1}	4,9/4,8	7,6/7,6	2,7/2,7	9,3/9,3
β	0,50/0,50	0,68/0,68	1,2/1,1	0,57/0,57
$H(\beta)$	0,68/0,68	0,59/0,60	0,42/0,46	0,64/0,65
RMSE	0,0026	0,00078	0,0031	0,00070

C_{11}	tiheä/tyhjiö	tiheä/H ₂ O	harva/tyhjiö	harva/H ₂ O
τ_0/ps	0,9	1,0	1,3	0,7
Γ_0/cm^{-1}	4,6/4,6	5,3/4,8	3,5/3,4	4,6/4,5
Δ_0/cm^{-1}	6,9/7,1	5,9/6,1	4,8/4,7	9,4/9,3
β	0,67/0,66	0,89/0,79	0,73/0,73	0,49/0,49
$H(\beta)$	0,60/0,60	0,51/0,55	0,58/0,58	0,69/0,69
RMSE	0,0015	0,0017	0,0019	0,00082

mogeenisten kontribuutioiden välillä. Esimerkiksi tapausten C_2 /tiheä/tyhjiö ja C_{11} /harva/H₂O CLS:ien homogeeniset kontribuutiot ovat lähes identtiset, vaikka systeemien FFCE:t ja rakenteet ovat varsin erilaiset.

Falvon tulkinta tuo asiaan hieman selvyyttä. Sen mukaan homogeenisen kontribuution kannalta ratkaisevia eivät ole yksittäiset FFCE-komponentit, vaan suhde $\beta = \Gamma_0/\Delta_0$, joka määräytyy FFCE:n alkuosan $[0, \tau_0]$ integraalin Γ_0 ja

arvon $\Delta_0 = \sqrt{C(\tau_0)}$ perusteella. Integroinnissa yksittäisten komponenttien vaikutukset sekoittuvat, ja integraalin arvoon voivat periaatteessa vaikuttaa kaikki komponentit, riippuen τ_0 :n valinnasta. Karkeasti voidaan kuitenkin sanoa, että CLS:n homogeeninen kontribuutio määräytyy FFCF:n nopean ja hitaan osan välisen suhteen perusteella. Pelkkien nopeiden komponenttien tarkastelu ei siis riitä, vaan korrelaatiofunktioita on tarkasteltava kokonaisuutena.

Aiemmin todettiin, ettei liikekaventuneen komponentin amplitudia ja aikavakiota voi tulkita toisistaan erillisinä – tämän analyysin perusteella itse asiassa kaikki ennen τ_0 :aa tapahtuva muutos sisältyy homogeenisen kontribuution kannalta integraalitermiin Γ_0 . Huomataan myös, että parametrin T_2^* käänteisluku $\Delta_1^2\tau_1 + \Delta_2^2\tau_2 = \int_0^\infty \Delta_1^2 \exp(-t/\tau_1) + \Delta_2^2 \exp(-t/\tau_2) dt$. Jos $\tau_{1,2} \ll \tau_0$ ja $\tau_i \gg \tau_0$, $i \geq 3$, eli komponentit 1 ja 2 ovat käytännössä hävinneet ajanhetkellä τ_0 ja muut komponentit ovat hitaita, pätee (olettaen, että korrelaatiofunktio on eksponenttifunktioiden summa)

$$\begin{aligned}
1/T_2^* &= \Delta_1^2\tau_1 + \Delta_2^2\tau_2 = \int_0^\infty \Delta_1^2 \exp(-t/\tau_1) + \Delta_2^2 \exp(-t/\tau_2) dt \\
&\approx \int_0^{\tau_0} \Delta_1^2 \exp(-t/\tau_1) + \Delta_2^2 \exp(-t/\tau_2) dt \\
&= \int_0^{\tau_0} \sum_{i=1}^n \Delta_i^2 \exp(-t/\tau_i) - \sum_{i=3}^n \Delta_i^2 \exp(-t/\tau_i) dt \\
&\approx \int_0^{\tau_0} C(t) - C(\tau_0) dt = \Gamma_0(\tau_0).
\end{aligned} \tag{70}$$

Jos siis liikekaventunut komponentti on selvästi erotettavissa hitaista komponenteista, Falvon mallin $\Gamma_0 = (T_2^*)^{-1}$. Käsillä olevissa tuloksissa tämä kuitenkin pätee huonosti, sillä selvä erottelu nopeisiin ja hitaisiin komponentteihin ei onnistu – komponentti 3 on monissa tapauksissa tarpeeksi nopea vaikuttaakseen Γ_0 -arvoon huomattavasti, mutta toisaalta liian hidas, jotta tulkinta

Taulukko 9: Komponenttien 2 ja 3 α_i - ja $\Gamma_{0i}/\Delta_i^2\tau_i$ -arvot.

C_2	tiheä/tyhjiö	tiheä/H ₂ O	harva/tyhjiö	harva/H ₂ O
α_2	5,78	2,40	8,91	1,40
α_3	0,50	0,38	1,04	0,25
$\Gamma_{02}/\Delta_2^2\tau_2$	0,98	0,69	1,00	0,41
$\Gamma_{03}/\Delta_3^2\tau_3$	0,09	0,06	0,28	0,03

C_{11}	tiheä/tyhjiö	tiheä/H ₂ O	harva/tyhjiö	harva/H ₂ O
α_2	3,52	5,00	4,73	1,53
α_3	0,36	0,63	0,66	0,23
$\Gamma_{02}/\Delta_2^2\tau_2$	0,87	0,96	0,95	0,45
$\Gamma_{03}/\Delta_3^2\tau_3$	0,05	0,13	0,14	0,02

$T_2^* = (\Delta_1^2\tau_1 + \Delta_2^2\tau_2 + \Delta_3^2\tau_3)^{-1}$ olisi tyydyttävä.

Tarkastellaan lähemmin, mikä suhteen $\tau_0/\tau_i =: \alpha_i$ tulisi olla, jotta komponentteja voitaisiin pitää tämän tarkastelun mukaan selvästi erottuvina. Ajatellaan, että komponentti i on selvästi homogeeninen, jos suuri osa sen koko integraalista $\Delta_i^2\tau_i$ mahtuu mukaan Γ_0 -integraaliin, ja vastaavasti epähomogeeninen, jos kyseinen Γ_0 -kontribuutio on pieni. Suoralla laskulla saadaan

$$\begin{aligned} \frac{\Gamma_{0i}}{\Delta_i^2\tau_i} &= \frac{\int_0^{\tau_0} \Delta_i^2 e^{-t/\tau_i} - \Delta_i^2 e^{-\tau_0/\tau_i} dt}{\Delta_i^2\tau_i} \\ &= \frac{\Delta_i^2\tau_i(1 - e^{-\tau_0/\tau_i}) - \Delta_i^2\tau_0 e^{-\tau_0/\tau_i}}{\Delta_i^2\tau_i} = 1 - (1 + \alpha_i)e^{-\alpha_i}, \end{aligned} \quad (71)$$

missä Γ_{0i} on komponentin i kontribuutio Γ_0 -integraaliin. Taulukossa 9 on esitetty komponenttien 2 ja 3 α_i -arvot ja näistä lasketut $\Gamma_{0i}/\Delta_i^2\tau_i$ -suhteet.

Huomataan, että esim. harvoissa H₂O-systeemeissä jopa yli puolet komponentin 2 integraalista jää Γ_0 -integraalin ulkopuolelle, kun taas harvoissa tyhjiösystemeissä huomattava osuus komponentin 3 integraalista tulee siihen

mukaan. Jälkimmäistä efektiä korostaa se, että $\Delta_3^2\tau_3$ -arvot ovat tyypillisesti melko suuria. Karkeana nyrkkisääntönä voisi pitää, että erottuakseen selkeästi ”homogeenisille” komponenteille tulisi olla $\alpha_i > 4$ ja ”epähomogeenisille” $\alpha_i < 0,5$; tällöin vastaavat $\Gamma_{0i}/\Delta_i^2\tau_i$ -lukummat ovat yli 0,9 ja alle 0,1. Käsillä olevista systeemeistä vain C_2 /tiheä/tyhjiö saavuttaa molemmat rajat.

6.4 Rotaatiokorrelaatio

Tulosten tulkinnan tueksi laskettiin kussakin tapauksessa myös N2–N3-ryhmän rotaatioautokorrelaatiofunktio (RACF). Motivaationa oli rotaatio- ja värähdyskorrelaation aikaskaalojen vertaaminen sen määrittämiseksi, selityksikö jokin värähdyskorrelaatioaika atsidiryhmän rotaatiolla. Tarkoitukseen sovellettiin Gromacsin `rotacf`-ohjelmaa, joka laskee RACF:n yhtälön

$$C_{\vec{p}}(t) = \int_0^\infty P_n(\cos \angle(\vec{p}(\xi), \vec{p}(\xi + t))) d\xi \quad (72)$$

mukaisesti, missä \vec{p} on autokorreloitava vektori ja P_n n :nnen kertaluvun Legendren polynomi. Tässä tapauksessa vektori on N2–N3-sidos ja Legendren polynomien kertaluku 1 ($P_1(x) = x$). Kunkin systeemin lopullinen RACF laskettiin siihen kuuluvien N2–N3-ryhmien RACF:ien keskiarvona.

Rotaatiokorrelaatioille sovellettiin samaa sovitusfunktioita ja -aikaväliä kuin FFCF:ille, jotta tulokset olisivat mahdollisimman vertailukelpoisia (taulukot 10 ja 11):

$$f(t) = \sum_{i=1}^5 k_i e^{-t/\tau_i}. \quad (73)$$

Periaatteessa RACF:t eivät kuitenkaan ole multieksponentiaalisia, sillä ne eivät lähesty nollaa pitkänkään ajan kuluessa (kuva 26). Siis toisin kuin värähdysfluktuaatiossa, joka pitkällä aikavälillä satunnaistuu tehokkaasti ympäristön jatkuvan liikkeen ansiosta, atsidiryhmän asennossa säilyy jonkinasteinen

Taulukko 10: Lyhytketjuisten systeemien RACF-sovituskvakiot.

C_2 , FFCF	tiheä/tyhjiö	tiheä/H ₂ O	harva/tyhjiö	harva/H ₂ O
k_1	$0,1045 \pm 0,0013$	$0,0588 \pm 0,0008$	$0,146 \pm 0,012$	$0,0729 \pm 0,0013$
τ_1/ps	$0,272 \pm 0,006$	$0,166 \pm 0,005$	$0,30 \pm 0,03$	$0,213 \pm 0,008$
k_2	$0,0595 \pm 0,0012$	$0,044 \pm 0,011$	$0,079 \pm 0,009$	$0,0816 \pm 0,0015$
τ_2/ps	$2,16 \pm 0,09$	$1,82 \pm 0,08$	$1,3 \pm 0,3$	$3,15 \pm 0,10$
k_3	$0,149 \pm 0,002$	$0,0636 \pm 0,0010$	$0,189 \pm 0,013$	$0,190 \pm 0,010$
τ_3/ps	$12,1 \pm 0,3$	$7,5 \pm 0,2$	$7,3 \pm 0,6$	$19,3 \pm 0,8$
k_4	$0,2430 \pm 0,0013$	$0,2419 \pm 0,0003$	$0,36 \pm 0,02$	$0,308 \pm 0,003$
τ_4/ps	$49,5 \pm 0,8$	$47,7 \pm 0,3$	$18,8 \pm 0,4$	71 ± 5
k_5	$0,446 \pm 0,002$	$0,5932 \pm 0,0008$	$0,2328 \pm 0,0005$	$0,348 \pm 0,012$
τ_5/ps	912 ± 15	624 ± 3	200000	1500 ± 300

korrelaatio. Tämä käytös on odotettua, koska systeemin geometrian vuoksi on epätodennäköistä, että N2–N3-vektori osoittaisi esimerkiksi suoraan kul-
tapintaa kohti. Tästä syystä hitaimpien komponenttien aikavakiot eivät ole
luotettavia.

FFCF- ja RACF-vakioiden vertailu ei tuota suuria oivalluksia. Tapaukses-
sa C_2 /tiheä/tyhjiö nähdään kohtalainen vastaavuus parametrien τ_i , RACF ja
 τ_{i+1} , FFCF välillä, mutta muille systeemeille ei. Joitakin yhtenevyyksiä löytyy
muistakin systeemeistä, mutta toisaalta sovituskvatioita on niin paljon, että
ainakin osa näistä johtuu luultavasti sattumasta. Tämän tarkastelun perus-
teella vaikuttaa siis siltä, että RACF ei selitä FFCF:ästä paljonkaan.

RACF:iä voidaan kuitenkin analysoida muutoin. Kuvasta 26 nähdään, että
pitkällä aikajänteellä RACF asettuu lyhytketjuisissa systeemeissä jokseenkin

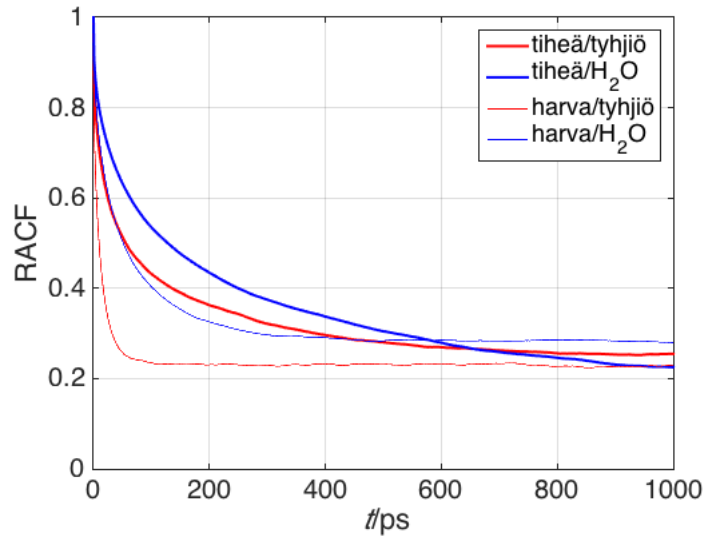
Taulukko 11: Pitkäketjuisten systeemien RACF-sovituskvot.

C_{11} , FFCF	tiheä/tyhjiö	tiheä/H ₂ O	harva/tyhjiö	harva/H ₂ O
k_1	$0,157 \pm 0,003$	$0,0771 \pm 0,0009$	$0,209 \pm 0,004$	$0,077 \pm 0,003$
τ_1 /ps	$0,377 \pm 0,008$	$0,244 \pm 0,006$	$0,496 \pm 0,010$	$0,25 \pm 0,02$
k_2	$0,147 \pm 0,006$	$0,0964 \pm 0,0013$	$0,265 \pm 0,004$	$0,131 \pm 0,003$
τ_2 /ps	$2,02 \pm 0,09$	$2,64 \pm 0,06$	$2,47 \pm 0,07$	$2,87 \pm 0,10$
k_3	$0,120 \pm 0,007$	$0,1791 \pm 0,0013$	$0,237 \pm 0,005$	$0,415 \pm 0,009$
τ_3 /ps	$5,7 \pm 0,2$	$12,2 \pm 0,2$	$8,7 \pm 0,2$	$15,7 \pm 0,4$
k_4	$0,0900 \pm 0,0005$	$0,1176 \pm 0,0008$	$0,1082 \pm 0,0008$	$0,241 \pm 0,006$
τ_4 /ps	$38,3 \pm 0,6$	57 ± 2	51 ± 2	56 ± 4
k_5	$0,4926 \pm 0,0005$	$0,530 \pm 0,002$	$0,190 \pm 0,002$	$0,138 \pm 0,007$
τ_5 /ps	3670 ± 70	30000	1150 ± 60	6000

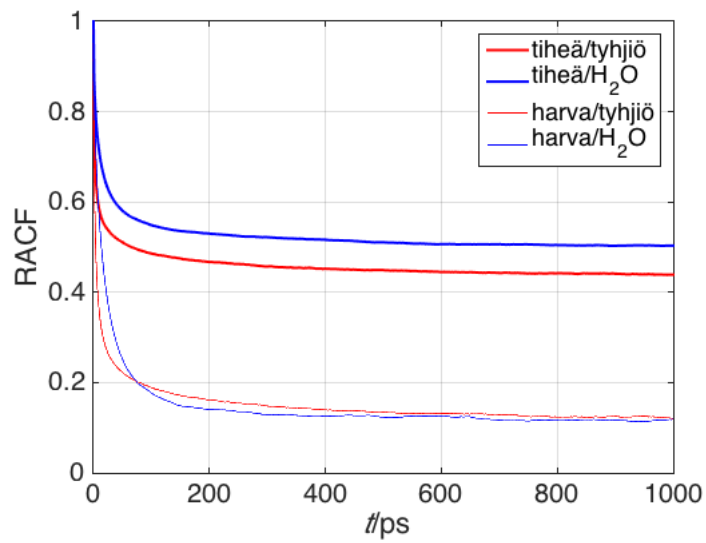
samalle tasolle välillä 0,2–0,3. Siis adsorbaateille saavutettavissa olevan orientaatioavaruuden kokonaislaajuus ei merkittävästi riipu yksikerroksen peitosta eikä liuottimen läsnäolosta. Sen sijaan rotaatiokorrelaation heikkenemisnopeudessa on selviä eroja, mikä osoittaa, että eri systeemeissä adsorbaatit läpikäyvät orientaatioavaruuttaan eri nopeuksin. Esimerkiksi harvassa tyhjiösystemeissä korrelaatio saavuttaa miniminsä jo n. 100 pikosekunnissa, kun taas tiheä vesisysteemi yltää siihen vasta nanosekunnin paikkeilla. Kaiken kaikkiaan harvat systeemit asettuvat vakiotasolleen nopeammin kuin tiheet, ja tyhjiösystemit nopeammin kuin vedelliset. Tämä käy järkeen, koska harvoissa ja vedettömissä systeemeissä adsorbaateilla on enemmän tilaa pyöriä. Koska pitkän aikavälin rotaatiokorrelaatiot ovat kuitenkin kaikilla systeemeillä samaa luokkaa, veden ja lähiadsorbaattien pyörimistä rajoittava vaikutus ei ole kovin ehdoton, vaan lopulta adsorbaatit ajautuvat myös hankalampiin

asentoihin.

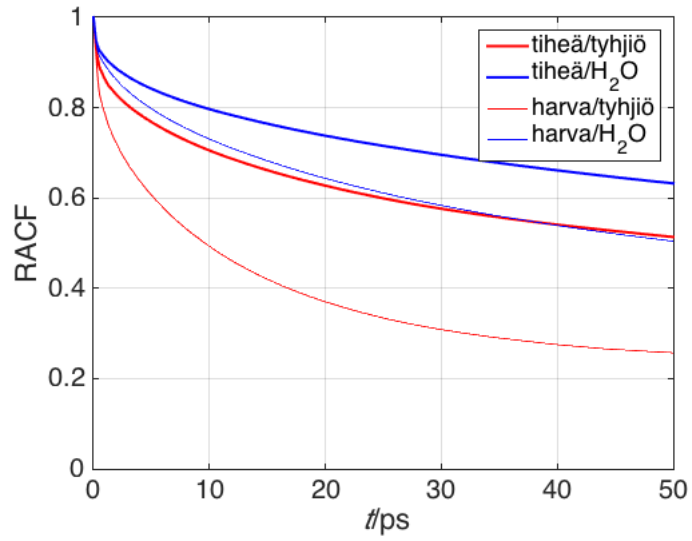
Pitkäketjuisissa systeemeissä (kuva 27) rotaatiokorrelaation käytös poikkeaa selvästi lyhytketjuisista. Tiheiden systeemien pitkän aikavälin korrelaatioarvot ovat suurempia kuin lyhytketjuisessa tapauksessa (0,4–0,5), kun taas harvojen ovat pienempiä (n. 0,1). Tiheissä systeemeissä siis hiiliketjun pidentäminen kutistaa saavutettavissa olevaa orientaatioavaruutta, kun taas harvoissa systeemeissä vaikutus on päinvastainen. Vaikuttaa siltä, että tiheästi pakatut pitkät hiiliketjut pitävät atsidiryhmät tiukemmin suunnattuina kuin lyhyet, kun taas harvassa olevat pitkät ketjut pääsevät kiemurtelemaan lyhyitä vapaammin. Tiheässä tapauksessa veden lisääminen parantaa rotaatiokorrelaatiota hieman, mikä on tulkittavissa veden aiheuttaman ahtauden pyörimistä rajoittavana vaikutuksena, joskaan ei ole aivan selvää miksi samaa ilmiötä ei havaita lyhytketjuisissa systeemeissä. Harvassa tapauksessa veden vaikutus on melko vähäinen, joskin se lyhyellä aikavälillä (kuva 29) hidastaa korrelaation katoamista.



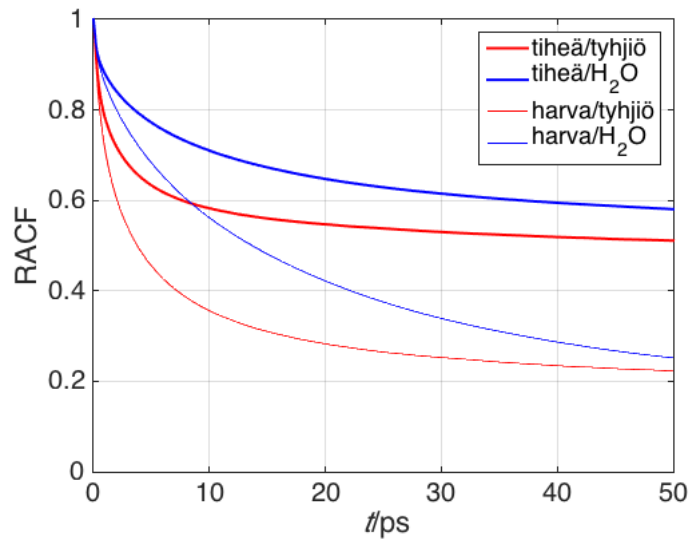
Kuva 26: Lyhytketjuisten systeemien RACF:t välillä 0–1 ns.



Kuva 27: Pitkäketjuisten systeemien RACF:t välillä 0–1 ns.



Kuva 28: Lyhytketjuisten systeemien RACF:t välillä 0–50 ps.

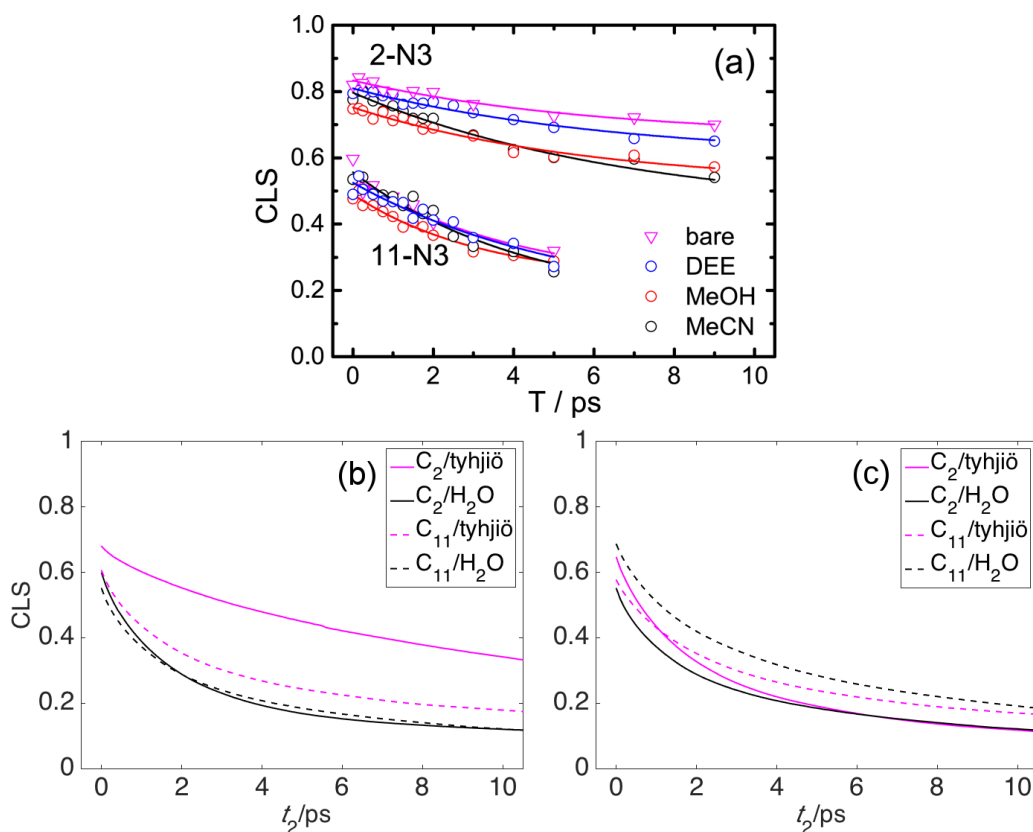


Kuva 29: Pitkäketjuisten systeemien RACF:t välillä 0–50 ps.

7 Johtopäätökset

Projektissa kehitettiin koneisto pinnan ja yksikerroksen rakentamiseen ja laskennallisen 2DIR-spektrin muodostamiseen MD-simulaatioiden pohjalta. Nyt tutkitun Au-S(CH₂)_xN₃-systeemin lisäksi menetelmää voidaan soveltaa muillekin pinnan yksikerroksille. Värähtelijään kohdistuvista voimista FFCF:n, spektrin ja CLS:n laskeva `freqtraj.m` toimii mille tahansa kaksiatomiselle tai lineaariselle kolmiatomiselle värähtelijälle, kunhan syötetiedosto on oikeaa muotoa ja parametrit säädetty tarkasteltavan ryhmän mukaisiksi. Muilta osin projektin aikana kirjoitettu koodi saattaa osin olla muille systeemeille käyttökelpoista sellaisenaan, mutta simulaatiosysteemin rakentaminen vaatii vielä käsityötä. Pinnan ja yksikerroksen rakentaminen ja parametrisointi saattavat tapauksesta riippuen olla hyvinkin haastavia. Käsillä oleva raportti kuitenkin osoittaa, että menetelmällä on mahdollista saada tuloksia.

Adsorbaateille saadut CLS-käyrät poikkeavat Kraackin *et al.*⁴ kokeellisesti määrittämistä: pitkä- ja lyhytketjuisten adsorbaattien laskennalliset CLS:t eivät poikkea toisistaan yhtä selvästi, ja laskennalliset käyrät laskevat nopeammin (kuva 30). Tämä selittyy kokeellisen ja laskennallisen pintageometrian eroavaisuuksilla. Projektissa käytetty pintamalli on täydellisen tasainen fcc-pinta, jolle adsorbaatit ovat asettuneet säännöllisesti, kun taas kokeessa käytetty todellinen pinta koostuu satunnaisesti asettuneista nanopartikkeleista ja on siten varsin epätasainen.¹³ Epätasaisella pinnalla adsorbaattien ympäristöt ovat erilaisia kuin tasaisella, jolloin kunkin värähtelijän läpikäymä taajuusavaruus ja siten spektraalisen diffuusion nopeus poikkeavat säännöllisen systeemin vastaavista.



Kuva 30: Työssä saatujen laskennallisten CLS-käyrien vertailua kokeellisiin tuloksiin. a: Kraackin *et al.* kokeelliset tulokset. Kuva viitteestä 4. b: Tiheiden systeemien laskennalliset tulokset. c: Harvojen systeemien laskennalliset tulokset.

Mallin parametrisoinnissa esiintyy joitakin *ad hoc* -vakioita, joita voi perustellusti pitää kyseenalaisina. Lisäksi käytetty voimakenttä on koottu palasina useista lähteistä, jolloin parametrien mahdollisesti epätäydellinen siirrettävyys saattaa tuottaa simulaatioon virhettä. Nämä seikat eivät kuitenkaan ole ratkaisevia työn tarkoituksen kannalta; painopiste pidettiin koneiston kehittämisessä, sen toimivuuden osoittamisessa ja spektroskooppisessa tarkastelussa. Luonnollisesti tulosten laadun kannalta olisi parasta käyttää

mahdollisimman luotettavaa parametrisointia.

Työssä valittiin FFCF:lle viiden eksponenttifunktion muoto, vaikka FFCF:n käytös ei varsinkaan pienillä t_2 edes ole eksponentiaalista. Niinpä sovituspärametrien tulkinnessa on syytä noudattaa varovaisuutta. Lisää epävarmuutta luovat sovitusaikavälin ja komponenttien lukumäärän valinnat: valitsemalla toisin saataisiin toisenlaiset luvut, eikä välttämättä ole selvää, mikä valinta on ”oikea.” Toisaalta systeemien vertailun kannalta riittää, että tehdään jokin valinta ja sovelletaan sitä kaikille systeemeille.

Falvon malli FFCF:n ja CLS:n yhteydelle osoittautui käyttökelpoiseksi ja auttoi syventämään ymmärrystä eri FFCF- ja CLS-komponenteista. Mallin perusongelma on kuitenkin se, että tulosten pätevyys riippuu täysin parametrasta τ_0 , jonka selvittäminen ilman FFCF:n tuntemista ei ole ainakaan tässä käsiteltyjen vaihtoehtojen puitteissa mahdollista. On kuitenkin mielenkiintoista, että jos τ_0 saataisiin selville jotakin toista kautta, CLS olisi muodostettavissa FFCF:stä laskematta yhtäkään spektriä, ja toisaalta lähes koko FFCF voitaisiin määrittää tarkasti mittausten perusteella.

Menetelmän soveltamisen kannalta olisi jatkossa edullista, jos simuloitu pinta saataisiin rakennettua lähemmin todellisuutta vastaavaksi (tai jos todellisten pintojen laatu lähenisi teoreettista). Vertailu mahdollisimman yksinkertaisiin kokeellisiin systeemeihin olisi hyödyllistä laskennallisten tulosten oikeellisuuden varmistamiseksi – tai jos tuloksia ei saada täsmäämään, poikkeaman alkuperän selvittämiseksi. Menetelmä sisältää paljon yksinkertaistavia oletuksia; jo se, että simulaatiot suoritetaan klassiseen mekaniikkaan perustuvalla molekyyliidynamiikkamenetelmällä on ongelma, jos kvantti-ilmiöt ovat systeemin todellisen dynamiikan kannalta tärkeitä. Jonkinlainen yhtenevyys kokeellisten tulosten kanssa lisäisi kuitenkin luottamusta menetelmään.

Laaempi rakenteellinen tarkastelu mahdollistaisi myös simuloitujen yksikerrosten muiden ominaisuuksien vertailun tunnettuihin kokeellisiin ja laskennallisiin tuloksiin, mikä toimisi sovelletun pintamallin kelpoisuuden vahvistuksena. Toisaalta yksikerroksen rakenteellisen dynamiikan seuraaminen voisi valaista FF_{CF}- ja CLS-komponenttien alkuperää. Esitetyissä tuloksissa rajoituttiin RACF:n tarkasteluun, mutta muitakin vaihtoehtoja, kuten diedrikulmien seuraamista, kokeiltiin. Kovin hyviä selityksiä ei kuitenkaan löydetty, joten näiltä osin totuus jää vielä jatkotutkimuksen varaan.

Liitteet

Liite 1. Gromacs-ajotiedostot (4 sivua)

Liite 2. FFCE- ja CLS-kuvaajat (2 sivua)

Viitteet

1. J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo ja G. M. Whitesides, Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*(4), 1103–1170, DOI: 10.1021/cr0300789.
2. S. Casalini, C. A. Bortolotti, F. Leonardi ja F. Biscarini, Self-assembled monolayers in organic electronics, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*(1), 40–71, DOI: 10.1039/C6CS00509H.
3. P. Hamm ja M. Zanni, *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy*, Cambridge University Press, 2011.
4. J. P. Kraack, D. Lotti ja P. Hamm, 2D attenuated total reflectance infrared spectroscopy reveals ultrafast vibrational dynamics of organic monolayers at metal-liquid interfaces, *J. Chem. Phys.*, **2015**, *142*(21), 212413, DOI: 10.1063/1.4916915.
5. J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl ja R. J. Behm, Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects, *Phys. Rev. B*, **1990**, *42*(15), 9307–9318, DOI: 10.1103/PhysRevB.42.9307.

6. P. Maksymovych, O. Voznyy, D. B. Dougherty, D. C. Sorescu ja J. T. Yates, Jr., Gold adatom as a key structural component in self-assembled monolayers of organosulfur molecules on Au(1 1 1), *Prog. Surf. Sci.*, **2010**, *85*(5–8), 206–240, DOI: 10.1016/j.progsurf.2010.05.001.
7. C. Vericat, M. E. Vela ja R. C. Salvarezza, Self-assembled monolayers of alkanethiols on Au(111): surface structures, defects and dynamics, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*(18), 3258–3268, DOI: 10.1039/B505903H.
8. R. Arnold, A. Terfort ja C. Wöll, Determination of Molecular Orientation in Self-Assembled Monolayers Using IR Absorption Intensities: The Importance of Grinding Effects, *Langmuir*, **2001**, *17*(16), 4980–4989, DOI: 10.1021/1a010202o.
9. Y. Wang, J. G. Solano Canchaya, W. Dong, M. Alcamí, H. F. Busnengo ja F. Martín, Chain-Length and Temperature Dependence of Self-Assembled Monolayers of Alkylthiolates on Au(111) and Ag(111) Surfaces, *J. Phys. Chem. A*, **2014**, *118*(23), 4138–4146, DOI: 10.1021/jp412285v.
10. L. Ramin ja A. Jabbarzadeh, Odd–Even Effects on the Structure, Stability, and Phase Transition of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers, *Langmuir*, **2011**, *27*(16), 9748–9759, DOI: 10.1021/1a201467b.
11. T. Elzein, A. Fahs, M. Brogly, A. Elhiri, B. Lepoittevin, P. Roger ja V. Planchot, Adsorption of Alkanethiols on Gold Surfaces: PM-IRRAS Study of the Influence of Terminal Functionality on Alkyl Chain Orientation, *J. Adhes.*, **2013**, *89*(5), 416–432, DOI: 10.1080/00218464.2013.757521.
12. T. M. Uehara, H. B. de Aguiar, K. Bergamaski ja P. B. Miranda, Adsorption of Alkylthiol Self-Assembled Monolayers on Gold and the Ef-

- fect of Substrate Roughness: A Comparative Study Using Scanning Tunneling Microscopy, Cyclic Voltammetry, Second-Harmonic Generation, and Sum-Frequency Generation, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*(35), 20374–20382, DOI: 10.1021/jp5054919.
13. J. P. Kraack, A. Kaech ja P. Hamm, Surface Enhancement in Ultrafast 2D ATR IR Spectroscopy at the Metal-Liquid Interface, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*(6), 3350–3359, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b11051.
 14. L. Strong ja G. M. Whitesides, Structures of self-assembled monolayer films of organosulfur compounds adsorbed on gold single crystals: electron diffraction studies, *Langmuir*, **1988**, *4*(3), 546–558, DOI: 10.1021/1a00081a009.
 15. C. E. D. Chidsey ja D. N. Loiacono, Chemical functionality in self-assembled monolayers: structural and electrochemical properties, *Langmuir*, **1990**, *6*(3), 682–691, DOI: 10.1021/1a00093a026.
 16. G. E. Poirier, Characterization of Organosulfur Molecular Monolayers on Au(111) using Scanning Tunneling Microscopy, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*(4), 1117–1128, DOI: 10.1021/cr960074m.
 17. Q. Guo ja F. Li, Self-assembled alkanethiol monolayers on gold surfaces: resolving the complex structure at the interface by STM, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*(36), 19074–19090, DOI: 10.1039/C4CP00596A.
 18. N. A. Kautz ja S. A. Kandel, Alkanethiol Monolayers Contain Gold Adatoms, and Adatom Coverage Is Independent of Chain Length, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*(44), 19286–19291, DOI: 10.1021/jp907846u.
 19. G. E. Poirier, W. P. Fitts ja J. M. White, Two-Dimensional Phase Diagram of Decanethiol on Au(111), *Langmuir*, **2001**, *17*(4), 1176–1183, DOI: 10.1021/1a0012788.

20. P. Maksymovych, D. C. Sorescu ja J. T. Yates, Gold-Adatom-Mediated Bonding in Self-Assembled Short-Chain Alkanethiolate Species on the Au(111) Surface, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, *97*(14), 146103, DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.146103.
21. L. Tang, F. Li, W. Zhou ja Q. Guo, The structure of methylthiolate and ethylthiolate monolayers on Au(111): Absence of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ phase, *Surf. Sci.*, **2012**, *606*(5), L31–L35, DOI: 10.1016/j.susc.2011.12.005.
22. J. Gao, F. Li ja Q. Guo, Balance of Forces in Self-Assembled Monolayers, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*(47), 24985–24990, DOI: 10.1021/jp410738e.
23. P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y. T. Tao, A. N. Parikh ja R. G. Nuzzo, Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*(19), 7152–7167, DOI: 10.1021/ja00019a011.
24. D. Grumelli, L. P. Méndez De Leo, C. Bonazzola, V. Zamlynny, E. J. Calvo ja R. C. Salvarezza, Methylene Blue Incorporation into Alkanethiol SAMs on Au(111): Effect of Hydrocarbon Chain Ordering, *Langmuir*, **2010**, *26*(11), 8226–8232, DOI: 10.1021/1a904594p.
25. M. E. Vela, H. Martin, C. Vericat, G. Andreasen, A. Hernández Creus ja R. C. Salvarezza, Electrodesorption Kinetics and Molecular Interactions in Well-Ordered Thiol Adlayers On Au(111), *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*(50), 11878–11882, DOI: 10.1021/jp0021421.

26. A. Riposan, Y. Li, Y. H. Tan, G. Galli ja G.-y. Liu, Structural Characterization of Aldehyde-Terminated Self-Assembled Monolayers, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*(49), 12727–12739, DOI: 10.1021/jp076124g.
27. G. Yang ja G.-y. Liu, New Insights for Self-Assembled Monolayers of Organothiols on Au(111) Revealed by Scanning Tunneling Microscopy, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*(34), 8746–8759, DOI: 10.1021/jp0219810.
28. J. Hautman ja M. L. Klein, Simulation of a monolayer of alkyl thiol chains, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*(8), 4994–5001, DOI: 10.1063/1.457621.
29. L. Ramin ja A. Jabbarzadeh, Effect of Load on Structural and Frictional Properties of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Gold: Some Odd–Even Effects, *Langmuir*, **2012**, *28*(9), 4102–4112, DOI: 10.1021/la204701z.
30. L. Ramin ja A. Jabbarzadeh, Frictional properties of two alkanethiol self assembled monolayers in sliding contact: Odd-even effects, *J. Chem. Phys.*, **2012**, *137*(17), 174706, DOI: 10.1063/1.4764301.
31. J. P. Layfield ja D. Troya, Molecular Simulations of the Structure and Dynamics of Water Confined between Alkanethiol Self-Assembled Monolayer Plates, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, *115*(16), 4662–4670, DOI: 10.1021/jp1120178.
32. C. Yan, R. Yuan, W. C. Pfalzgraff, J. Nishida, L. Wang, T. E. Markland ja M. D. Fayer, Unraveling the dynamics and structure of functionalized self-assembled monolayers on gold using 2D IR spectroscopy and MD simulations, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2016**, *113*(18), 4929–4934, DOI: 10.1073/pnas.1603080113.

33. S.-H. Shim ja M. T. Zanni, How to turn your pump-probe instrument into a multidimensional spectrometer: 2D IR and Vis spectroscopies *via* pulse shaping, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*(5), 748–761, DOI: 10.1039/B813817F.
34. K. Kwak, S. Park, I. J. Finkelstein ja M. D. Fayer, Frequency-frequency correlation functions and apodization in two-dimensional infrared vibrational echo spectroscopy: A new approach, *J. Chem. Phys.*, **2007**, *127*(12), 124503, DOI: 10.1063/1.2772269.
35. K. Kwak, D. E. Rosenfeld ja M. D. Fayer, Taking apart the two-dimensional infrared vibrational echo spectra: More information and elimination of distortions, *J. Chem. Phys.*, **2008**, *128*(20), 204505, DOI: 10.1063/1.2927906.
36. S. T. Roberts, J. J. Loparo ja A. Tokmakoff, Characterization of spectral diffusion from two-dimensional line shapes, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125*(8), 084502, DOI: 10.1063/1.2232271.
37. C. Falvo, A new interpretation of the meaning of the center of line slope from a two-dimensional infrared spectrum, *J. Chem. Phys.*, **2016**, *144*(23), 234103, DOI: 10.1063/1.4953848.
38. M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek ja G. R. Hutchison, Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform, *J. Cheminf.*, **2012**, *4*(1), 17, DOI: 10.1186/1758-2946-4-17.
39. S. R. Bahn ja K. W. Jacobsen, An object-oriented scripting interface to a legacy electronic structure code, *Comput. Sci. Eng.*, **2002**, *4*(3), 56–66, DOI: 10.1109/5992.998641.

40. M. J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J. C. Smith, B. Hess ja E. Lindahl, GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers, *SoftwareX*, **2015**, 1–2(), 19–25, DOI: 10.1016/j.softx.2015.06.001.
41. J. Wang, W. Wang, P. A. Kollman ja D. A. Case, Automatic atom type and bond type perception in molecular mechanical calculations, *J. Mol. Graphics Modell.*, **2006**, 25(2), 247–260, DOI: 10.1016/j.jmgm.2005.12.005.
42. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman ja D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
43. Y. Leng, D. J. Keffer ja P. T. Cummings, Structure and Dynamics of a Benzenedithiol Monolayer on a Au(111) Surface, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107(43), 11940–11950, DOI: 10.1021/jp0344405s.

44. S. Banerjee, J. A. Montgomery ja J. A. Gascón, A QM/MM approach for the study of monolayer-protected gold clusters, *J. Mater. Sci.*, **2012**, *47*(21), 7686–7692, DOI: 10.1007/s10853-012-6356-8.
45. G. Pieffet ja P. A. Petukhov, Parameterization of aromatic azido groups: application as photoaffinity probes in molecular dynamics studies, *J. Mol. Model.*, **2009**, *15*(11), 1291–1297, DOI: 10.1007/s00894-009-0488-z.
46. S. Park ja M. D. Fayer, Hydrogen bond dynamics in aqueous NaBr solutions, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2007**, *104*(43), 16731–16738, DOI: 10.1073/pnas.0707824104.

LIITE 1

nvtthermalization.mdp

```
title                = NVT, thermalization

; RUN CONTROL PARAMETERS
integrator           = md
dt                   = 0.0005
nsteps               = 20000000

; OUTPUT CONTROL OPTIONS
nstxout              = 0
nstvout              = 0
nstfout              = 0
nstlog               = 0
nstenergy            = 0
nstxtcout            = 0
energygrps           = FCC S C1 H1 C2 H2 N1 N2 N3

; NEIGHBORSEARCHING PARAMETERS
nstlist              = 5
ns-type              = Grid
pbc                  = xyz
rlist                = 1.0

; OPTIONS FOR ELECTROSTATICS AND VDW
coulombtype          = PME
rcoulomb             = 1.0
;epsilon_rf          = 78
vdw-type             = Cut-off
rvdw                = 1.0
fourierspacing       = 0.12
```

```
pme-order          = 4
ewald-rtol         = 1e-5

; Temperature coupling
tcoupl             = V-rescale
tc-grps            = FCC TAA
tau_t              = 0.1 0.1
ref_t              = 298 298

; Annealing
annealing           = single single
annealing-npoints  = 2 2
annealing-time     = 0 16000 0 16000
annealing-temp     = 600 298 600 298

; Pressure coupling
pcoupl             = no

; Velocity generation
gen-vel            = yes
gen-temp           = 600
gen-seed           = -1

constraint-algorithm = SHAKE
```

nvtproduction.mdp

```
title                = NVT, production

; RUN CONTROL PARAMETERS
integrator           = md
dt                  = 0.0005
nsteps              = 40000000

; OUTPUT CONTROL OPTIONS
nstxout             = 200
nstvout             = 200
nstfout             = 200
nstlog              = 200
nstenergy           = 200
nstxtcout           = 200
energygrps          = FCC S C1 C2 H1 H2 N1 N2 N3

; NEIGHBORSEARCHING PARAMETERS
nstlist             = 5 ; steps before updates neighbors
ns-type             = Grid
pbc                 = xyz
rlist               = 1.0
verlet-buffer-tolerance = 3e-05

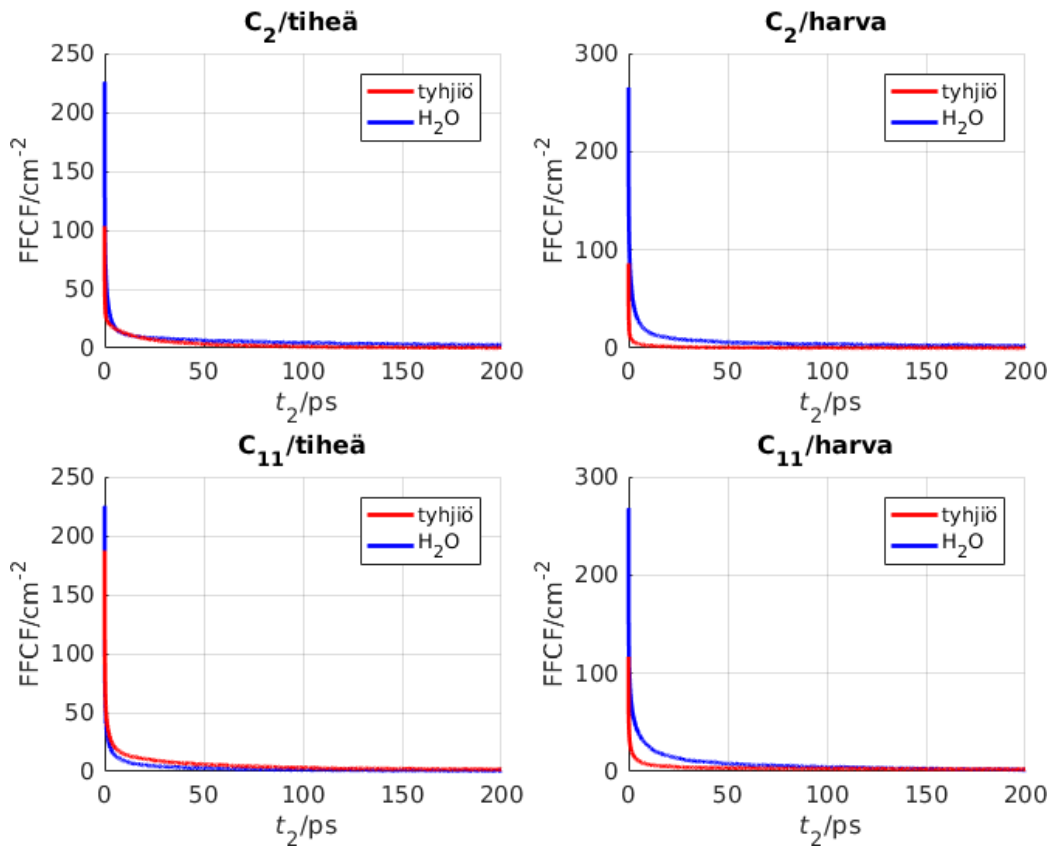
; OPTIONS FOR ELECTROSTATICS AND VDW
coulombtype         = PME; Reaction-Field
rcoulomb            = 1.0
vdw-type            = Cut-off
rvdw                = 1.0
fourierspacing      = 0.12
pme-order           = 4
ewald-rtol          = 1e-5
```

```
; Temperature coupling
tcoupl          = V-rescale
tc-grps         = FCC TAA
tau_t           = 0.1 0.1
ref_t           = 298 298
```

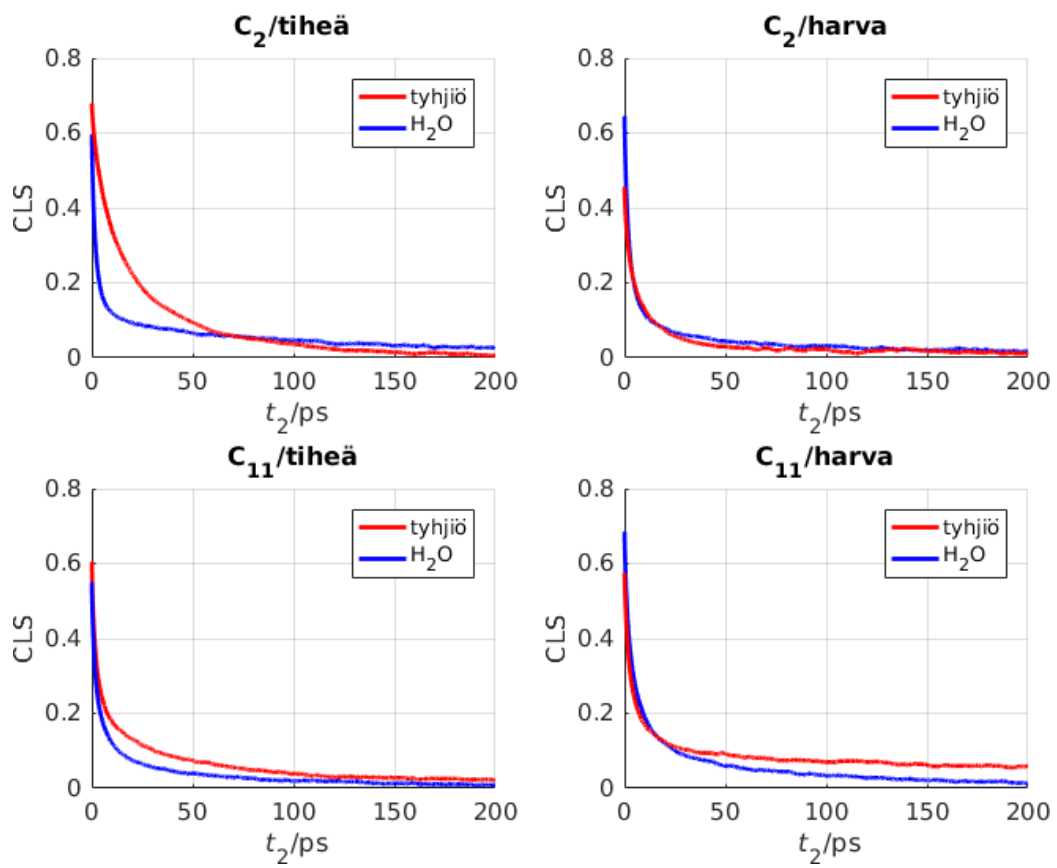
```
; Pressure coupling
pcoupl          = no
```

```
constraint-algorithm = SHAKE
```


LIITE 2



Kuva 31: Kaikkien systemien FFCF-kuvaajat välillä 0–200 ps.



Kuva 32: Kaikkien systeemien CLS-kuvaajat välillä 0–200 ps.