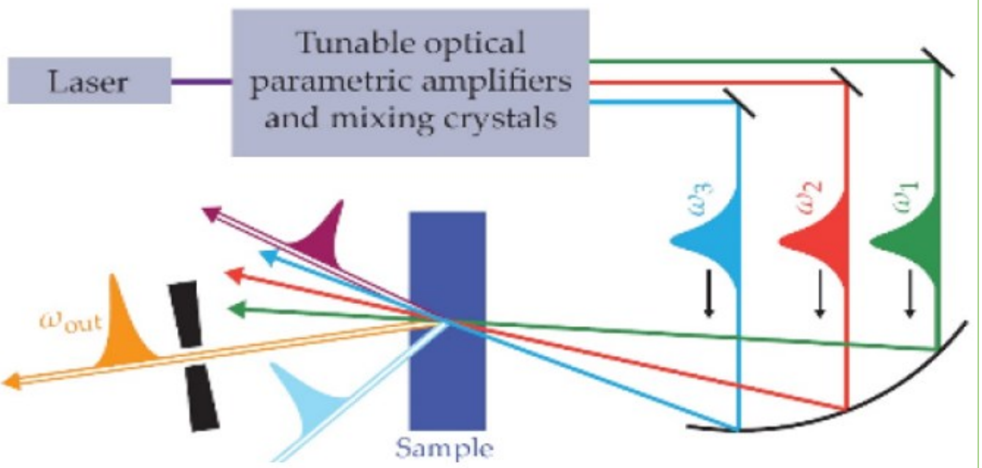
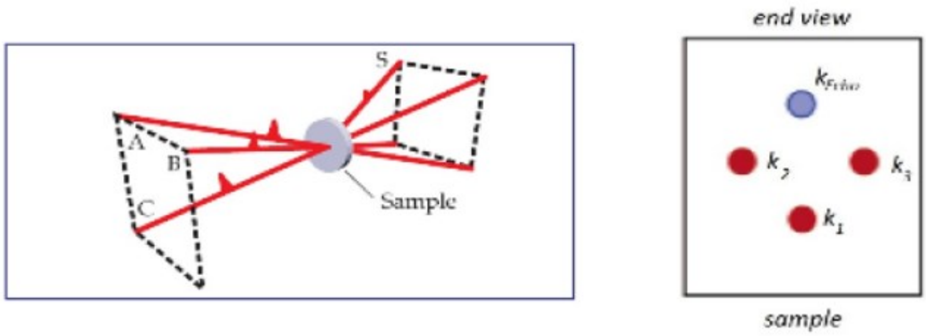
Optical multidimensional coherent spectroscopy: una introducció elemental





Josep Planelles

Sistema de dos nivells: la solució de Rabi

Considerem $H = H_0 - \mu_{ab}\mathcal{E}e^{i\omega t}$ on μ_{ab} és el moment dipolar de transició i $\mathcal{E}e^{i\omega t}$ el camp elèctric. Anomenem $E_a = \hbar\omega_a$, $E_b = \hbar\omega_b$ i $\omega_0 = \omega_b - \omega_a$ la freqüència de ressonància.

En absència d'interacció $\psi(t) = a_0 e^{-i\omega_a t}\psi_a + b_0 e^{-i\omega_b t}\psi_b$.

En presència d'interacció $a_0 \to a(t)$, $b_0 \to b(t)$ i des de l'equació $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi$, integrant coordenades espacials, obtenim (amb $\hbar = 1$):

$$\frac{da(t)}{dt} = i\mu_{ab}\mathcal{E}b(t)e^{i(\omega-\omega_0)t} \quad ; \quad \frac{db(t)}{dt} = i\mu_{ab}\mathcal{E}a(t)\, e^{-i(\omega-\omega_0)t} \qquad [1]$$

Si derivem la segon equació i substituïm la primera trobem:

$$\frac{d^2}{dt^2}b(t) + i(\omega - \omega_0)\frac{d}{dt}b(t) + \mu_{ab}^2\mathcal{E}^2 b(t) = 0 \qquad [2]$$

que és l'equació d'un oscil·lador harmònic fora de ressonància. La solució d'aquesta equació és: $b(t) = e^{-i\Delta t}(A\, e^{i\Omega t} + B\, e^{-i\Omega t})$, que portada a [2] ens permet trobar:

$$\Delta = \frac{(\omega - \omega_0)}{2}\ ;\ \Omega = \sqrt{\Delta^2 + \mu_{ab}^2\mathcal{E}^2}$$

Per substitució en [1a] trobem: $a(t) = \frac{1}{\mu_{ab}\mathcal{E}}e^{i\Delta t}(A\,(\Delta - \Omega)e^{i\Omega t} + B\,(\Delta + \Omega)e^{-i\Omega t})$.

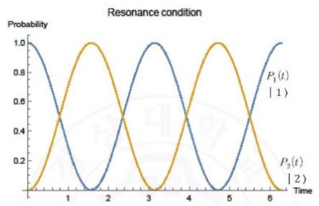
La condició inicial $b(0) = 0$ implica $A = -B$ i per tant,

$$b(t) = 2\, i\, A\, e^{-i\Delta t} \sin\Omega t \quad ; \quad a(t) = \frac{A}{\mu_{ab}\mathcal{E}}\ e^{i\Delta t}(2\, i\, \Delta \sin\Omega t - 2\,\Omega\, \cos\Omega t) \qquad [3]$$

En condicions de ressonància perfecta, $\omega = \omega_0$, $\Delta = 0$, $\Omega = \mu_{ab}\mathcal{E}$. Els coeficients resulten:

$$b(t) = 2\, i\, A \sin(\mu_{ab}\mathcal{E}\, t) \quad ; \quad a(t) = 2\, A \cos(\mu_{ab}\mathcal{E}\, t) \qquad [4]$$

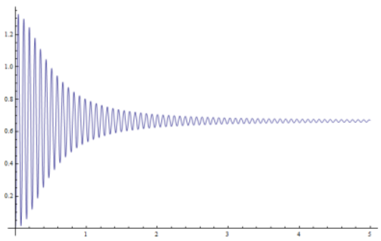
Les poblacions, $\quad |b(t)|^2 \propto \sin^2(\mu_{ab}\mathcal{E}\, t), \quad |a(t)|^2 \propto \cos^2(\mu_{ab}\mathcal{E}\, t) \qquad [5]$



En presencia de camp i sota ressonància perfecta se genera una coherència o estat de Floquet.

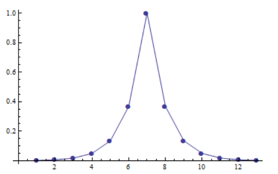
Si la ressonància no és perfecta, aleshores les oscil·lacions tenen una freqüència Ω que pot ser major o menor que ω_0 segons el signe de Δ. Com el làser té una dispersió, hi haurà superposició d'oscil·lacions de freqüències properes però diferents, cosa que genera decoherència, i.e., les osscil·lacions decauen i les poblacions tornen a l'equilibri. Simulació amb Mathematica:

```
ClearAll["Global`*"]; a = 40; b = 0.1; n = 60;
Plot[1/15 Sum[Exp[-Abs[i] b] Sin[(a + i b) t]^2, {i, -n, n}], {t, 0, 5}, PlotRange → All]
```



Els pes de les freqüències és una campana:

```
llis = {};
For[i = -n, i ≤ n, i += 10,
  llis = AppendTo[llis, Exp[-Abs[i] b]]];
ListPlot[llis, PlotMarkers → "●", Joined → True]
```



Visió Geomètrica

Escrivim, per al sistema de dos nivells, $H = H^0 + H'$,

$$H^0 = \begin{pmatrix} E_b & 0 \\ 0 & E_a \end{pmatrix}, \qquad H' = \begin{pmatrix} 0 & V_{ab}(t) \\ V_{ba}(t) & 0 \end{pmatrix}$$

Escrivim H en termes de les matrius de Pauli $\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$; $\sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$; $\sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$:

$$H = \frac{V_{ab}+V_{ba}}{2}\sigma_1 + \frac{V_{ab}-V_{ba}}{2}\sigma_2 + \frac{E_a-E_b}{2}\sigma_3 + \frac{E_a+E_b}{2}\mathbf{1} \qquad [1]$$

Considerem $V_{ab} = \mu_{ab}\mathcal{E}$, $\hbar = 1$, $E_b = \frac{\omega_0}{2}$, $E_a = -\frac{\omega_0}{2}$, recordem que $[\sigma_i, \sigma_j] = 2\,i\,\sigma_k$, $i \to j \to k$ cíclic, definim $\omega_1 = \frac{\mu_{ab}+\mu_{ba}}{2}\mathcal{E}$, $\omega_2 = \frac{\mu_{ab}-\mu_{ba}}{2}\mathcal{E}$. Aleshores podem reescriure [1] en la forma:

$$H = \omega_1\sigma_1 + i\omega_2\sigma_2 + \frac{\omega_0}{2}\sigma_3 \qquad [2]$$

Recordem ara l'equació de moviment $\frac{d}{dt}\langle 1|F|2\rangle = \langle 1\left|\frac{\partial F}{\partial t}\right|2\rangle + \frac{i}{\hbar}\langle 1|[H,F]|2\rangle$ que si $\frac{\partial F}{\partial t} = 0$ se simplifica: $\frac{d}{dt}\langle 1|F|2\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle 1|[H,F]|2\rangle$. Apliquem l'equació de moviment a les matrius de Pauli:

$$\langle\dot{\sigma_1}\rangle = i\omega_1\langle[\sigma_1,\sigma_1]\rangle + i\,i\omega_2\langle[\sigma_2,\sigma_1]\rangle + i\frac{\omega_0}{2}\langle[\sigma_3,\sigma_1]\rangle = 2i\omega_2\langle\sigma_3\rangle - \omega_0\langle\sigma_2\rangle$$

anàlogament, $\langle\dot{\sigma_2}\rangle = -2\omega_1\langle\sigma_3\rangle + \omega_0\langle\sigma_1\rangle$ i $\langle\dot{\sigma_3}\rangle = 2\omega_1\langle\sigma_2\rangle - 2i\omega_2\langle\sigma_1\rangle$.

Si definim $\vec{r} = (\langle\sigma_1\rangle, \langle\sigma_2\rangle, \langle\sigma_3\rangle)$ i considerem que $\mu_{ab} = \mu_{ba}$, és a dir, $\omega_2 = 0$, les equacions de moviment de les matrius de Pauli, en termes del vector $\vec{r}$ queden:

$$\dot{r}_1 = \omega_0 r_2, \qquad \dot{r}_2 = -2\omega_1 r_3 + \omega_0 r_1, \qquad \dot{r}_3 = 2\omega_1 r_2 \qquad [3]$$

Podem calcular explícitament $\langle\sigma_i\rangle$ en un estat $\psi = \begin{pmatrix} b \\ a \end{pmatrix}$ i trobar la forma explícita del les component del vector $\vec{r}$:

$$\langle\sigma_1\rangle = (b^* \quad a^*)\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} b \\ a \end{pmatrix} = b^*a + a^*b \equiv r_1$$

$$\langle\sigma_2\rangle = (b^* \quad a^*)\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} b \\ a \end{pmatrix} = i(a^*b - b^*a) \equiv r_2$$

$$\langle\sigma_3\rangle = (b^* \quad a^*)\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} b \\ a \end{pmatrix} = b^*b - a^*a \equiv r_3$$

Podem observar que, en particular, que r_3 representa diferència la de població $n_1 - n_0$.

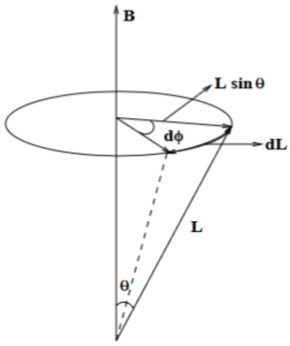
De fet, $\vec{r}$ no és més que una forma de presentar la matriu de densitat:

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{00} & \rho_{01} \\ \rho_{10} & \rho_{11} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} aa^* & ab^* \\ a^*b & bb^* \end{pmatrix} \to \begin{array}{l} r_1 = \rho_{10} + \rho_{01} \\ r_2 = i(\rho_{01} - \rho_{10}) \\ r_3 = \rho_{11} + \rho_{00} \end{array}$$

Formalment podem escriure també: $\frac{d\vec{r}}{dt} = \Omega \cdot \vec{r}$, amb $\Omega = \begin{pmatrix} 0 & -\omega_0 & 0 \\ \omega_0 & 0 & -2\omega_1 \\ 0 & 2\omega_1 & 0 \end{pmatrix}$, que és un tensor antisimètric de traça nul·la, com el moment angular. Per tant, formalment, també podem escriure $\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{\Omega} \times \vec{r}$, amb $\vec{\Omega} = \begin{pmatrix} 2\omega_1 \\ 0 \\ \omega_0 \end{pmatrix}$.

Identificació amb NMR

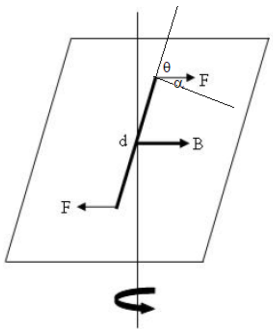
En NMR el moment angular $\vec{L}$ i el moment magnètic $\vec{\mu}$ estan relacionats: $\vec{\mu} = \beta\vec{L}$, amb $\beta = \frac{e}{2m}$ en el cas de moment angular orbital i $\beta = \frac{e}{m}$ en el cas d'espín. En presència d'un camp axial es produeix la precessió de Larmor:



$$dL = L\, sin\theta d\phi$$

$$\rightarrow \frac{dL}{dt} = L\, sin\theta \frac{d\phi}{dt} = L\, sin\theta\, \omega_0$$

En presència d'un camp magnètic $\vec{B}$ el moment magnètic es veu sotmès a l'acció d'un parell de forces que li generen un moment $\vec{M}$:



$$\vec{M} = F\, cos\alpha\, d = Fd\, sin\theta = p\vec{B}d\, sin\theta = (pd)\vec{B}sin\theta = \vec{\mu} \times \vec{B}$$

però també $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ per tant,

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \dot{\vec{r}} \times \vec{p} + \vec{r} \times \dot{\vec{p}} = \vec{r} \times \vec{F} = \vec{M}$$

Per tant $\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B} = \beta\vec{L} \times \vec{B}$ que podem escriure:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = -\beta\vec{B} \times \vec{L} \qquad [4]$$

La comparació formal de [3] i [4] permet fer les identificacions $\vec{\Omega} \leftrightarrow -\beta\vec{B}$ i $\vec{r} = \vec{L}$.

En efecte, Ω és una rotació:

la matriu $\Omega = \begin{pmatrix} 0 & -\omega_0 & 0 \\ \omega_0 & 0 & -\kappa \\ 0 & \kappa & 0 \end{pmatrix}$, amb $\kappa = 2\omega_1 = \mu_{ab} + \mu_{ba}\mathcal{E}$, és antisimètrica.

Sabem que si $\mathbb{A}$ representa una rotació aleshores $\mathbb{A}\,\mathbb{A}^t = \mathbb{I}$. Si la rotació és infinitesimal $\mathbb{A} = \mathbb{I} + \mathbb{R}$ amb $\mathbb{R}$ infinitesimal. Aleshores, $\mathbb{I} = (\mathbb{I} + \mathbb{R})(\mathbb{I} + \mathbb{R})^t = \mathbb{I} + \mathbb{R} + \mathbb{R}^t + \mathbb{R}\mathbb{R}^t$, que rebutjant l'infinitèsim superior $\mathbb{R}\mathbb{R}^t$, ens permet deduir que $\mathbb{R} = -\mathbb{R}^t$, és a dir, $\mathbb{R}$ és una matriu antisimètrica.

Una rotació finita d'angle θ al voltant de l'eix "1" l'escrivim $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & cos\theta & -sin\theta \\ 0 & sin\theta & cos\theta \end{pmatrix}$. Si la rotació és infinitesimal, $cos(d\theta) \approx 1$, $sin(d\theta) \approx d\theta$, de manera que:

$$\mathbb{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -d\theta \\ 0 & d\theta & 1 \end{pmatrix} = \mathbb{I} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} d\theta$$

Si reescrivim [3] en la forma $d\vec{r} = \vec{\Omega}dt \times \vec{r} = d\vec{\Omega} \times \vec{r}$, podem contemplar millor les rotacions infinitesimals:

$$d\vec{\Omega} = \begin{pmatrix} 0 & -\omega_0 dt & 0 \\ \omega_0 dt & 0 & -\kappa dt \\ 0 & \kappa dt & 0 \end{pmatrix}$$

Si fem que $\kappa = 0$ en $d\vec{\Omega}$, allò que queda és una rotació al voltant de l'eix "3" (eix "z") d'angle $d\theta = \omega_0 dt$, és a dir una rotació de velocitat angular $\omega_0 = d\theta/dt$. Si escrivim $\vec{\Omega}$ en un sistema d'eixos que efectue una rotació síncrona amb $\vec{r}$ (i.e. a la velocitat angular ω_0), aleshores "corregim" la rotació ω_0 quedant-nos amb la rotació infinitesimal:

$$\mathbb{I} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\kappa dt \\ 0 & \kappa dt & 0 \end{pmatrix}$$

La corresponent rotació finita, que queda:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & cos\theta & -sin\theta \\ 0 & sin\theta & cos\theta \end{pmatrix},$$

deriva, recordem, de la presència de la pertorbació $H'(t)$: $\kappa = (\mu_{ab} - \mu_{ba})\mathcal{E}$, on $\mathcal{E}$ és l'amplitud de la radiació del camp elèctric de la radiació incident. Si aquesta radiació és d'una pulsació, podem ajustar el temps τ de la pulsació de manera que $\kappa\tau = \pi/2$. En tal cas el sistema, que estava inicialment a l'estat fonamental,

$$a^* a = 1, \;\; b^* b = 0 \;\leftrightarrow \vec{r} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix},$$

efectua una rotació $\pi/2$ ($cos\frac{\pi}{2} = 0, sin\frac{\pi}{2} = 1$):

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

és a dir, promou el sistema a un coherència, o estat de Floquet, on la població és la mateixa en l'estat excitat i el fonamental ($r_3 = 0$). Si ajustem τ de manera que $\kappa\tau = \pi$, aleshores produïm una inversió de la població:

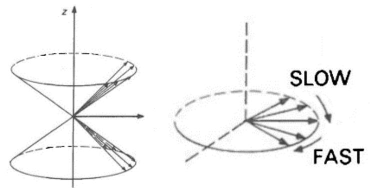
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Decoherència i echo

una pulsació $\pi/2$ promociona el sistema a un estat coherent o estat oscil·lant de Floquet. Ací hi ha però implícita la condició de perfecta ressonància $\omega = \omega_0$. La resolució de Rabi per al sistema amb dos nivells va portar a la mateixa conclusió.

Però les pulsacions no són (no poden ser) perfectament monocromàtiques i la condició de ressonància **no** és un delta de Dirac, sinó més be una funció tipus $\frac{\sin x}{x}$ que permet interaccions fora de l'estricta ressonància $\omega = \omega_0$, cosa que, en el model de Rabi, genera oscil·lacions de freqüència $\Omega = \sqrt{\Delta^2 + \mu^2\,\mathcal{E}^2}$, amb $\Delta = \omega - \omega_0$. Com ω se distribueix de manera simètrica respecte ω_0, apareix en la resolució de Rabi la superposició d'oscil·lacions la qual genera un decaïment de l'amplitud de l'estat de Floquet (decoherència), decaient el sistema a l'estat estacionari fonamental.

Des del punt de vista de la interpretació geomètrica, el vector $\vec{r}$ presenta precessions a diferents velocitats angulars, perdent-se la coherència:

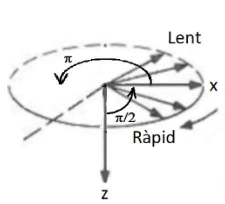


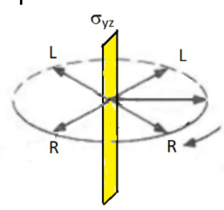
desfase
decoherència

Podem interpretar-ho dient que inicialment estem en un estat $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$ que una pulsació $\pi/2$ promociona a una coherència $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ la qual, en lloc de continuar indefinidament oscil·lant, a mesura que passa el temps, la coexistència de les diferents velocitats provoquen decoherència, i.e. fan que aparega decaïment.

Si mentre hi ha amplitud apliquem una nova pulsació π, aleshores invertim la població:

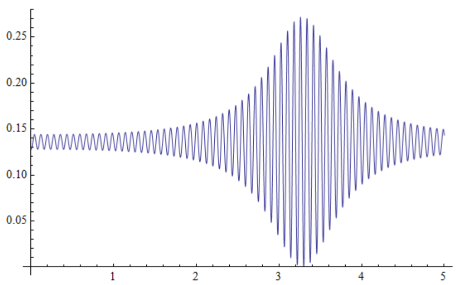
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$$





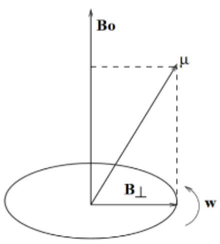
La rotació π per als vectors *R, L* equival a l'acció del plànol σ_{yz}, per això, passat un temps t després del la pulsació π els estats que giren més ràpids atrapen els que giren més lent i se produeix coherència (photon echo). Ací mostrem una simulació de l'echo amb mathematica:

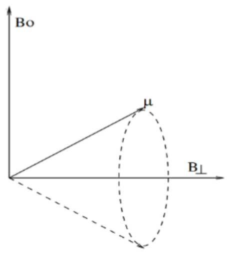
```
ClearAll["Global`*"]; a = 40; b = 0.5; n = 60;
desfase = {};
For[i = -n, i ≤ n, i++,
  desfase = AppendTo[desfase, (i b) t /. t → 3]];
Plot[1/15 Sum[Exp[-Abs[j] b] Sin[desfase[[n + 1 + j]] + (a + j b) t]^2, {j, -n, n}], {t, 0, 5}, PlotRange → All]
```



El paral·lelisme amb NMR

L'aplicació d'un camp $\vec{B}_z = B_0\,\vec{z}$ provoca la precessió de Larmor de la magnetització $\vec{M} = \sum \vec{\mu}_i$.

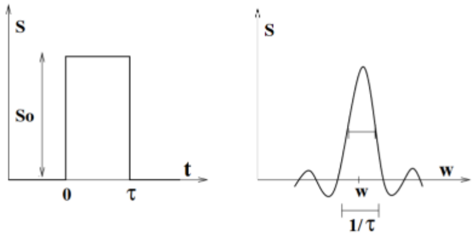




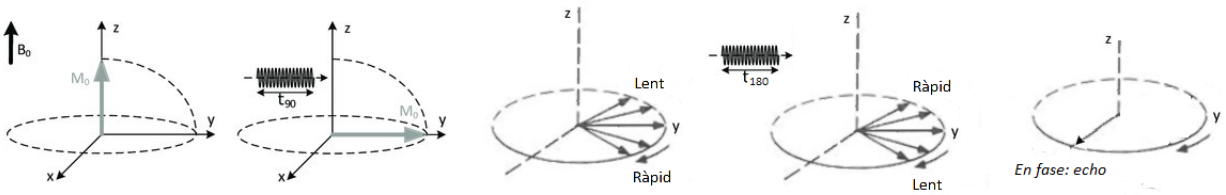
Apliquem un segon camp $\vec{B}_x = 2B_x \cos\omega t = B_+ + B_-$ amb $B_\pm = B_x \cos\omega t \pm B_y \sin\omega t$. Aleshores, si $\omega \neq \omega_0$ el camp gira a una velocitat relativa $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ respecte la magnetització, de manera que els efectes se cancel·len en cada volta completa. Si $\omega = \omega_0$ aleshores $\vec{M}$ i $\vec{B}$ estan en repòs relatiu. Si ens situem en un sistema mòbil on $\vec{M}$ i $\vec{B}$ estan en repòs observarem una nova precessió de Larmor al voltant de l'eix on hi ha el segon camp. Ara bé, la presència de $\vec{B}_z$ fa que una rotació π comporte un canvi d'energia des de $\mu_z B_0$ fins $-\mu_z B_0$, cosa que implica l'absorció d'un fotó de la mateixa freqüència ω_0 que el camp aplicat:

$$\hbar\omega = \Delta\mu_z B_0 = \hbar\beta B_0 \rightarrow \omega = \beta B_0 = \omega_0.$$

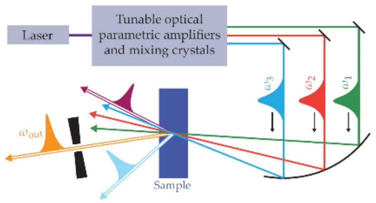
En MNR generalment se fa ús de pulsacions. En la figura mostrem un pols i la seua transformada de Fourier:

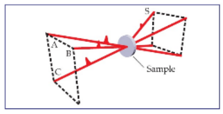


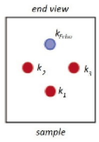
Si seleccionem τ de manera que $\frac{\pi}{2} = \omega\tau = \beta B_\perp$, aleshores la magnetització efectua una precessió al voltant $B_\perp$ realitzant una rotació d'angle $\frac{\pi}{2}$. Com el pols no és estrictament monocromàtic, una volta el pols ha acabat s'inicia un procés de decoherència, on diferents moments magnètics giren a diferent velocitat angular. Una pulsació posterior d'angle π al voltant d'un eix (y) perpendicular als dos anteriors, és equivalent a l'acció d'un plànol de simetria σ_{zy} que inverteix les rotacions ràpides i lentes de manera que passat el mateix temps que el temps en que la senyal ha decaigut, aleshores tornen els vectors a estar en fase ($echo$).

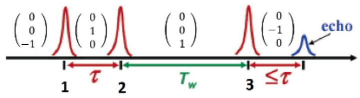


Ultrafast 2D IR spectroscopy









Tres polsos que, a més de moment angular porten moment lineal ($\vec{k}_1$, $\vec{k}_2$ i $\vec{k}_3$), incideixen en la mostra. La resposta ($\vec{k}_s$) s'emet en diferent direccions compatibles amb la conservació del moment lineal $\vec{k}_s = \vec{k}_1 \pm \vec{k}_2 \pm \vec{k}_3$. Concretament, en aquesta tècnica $\vec{k}_s = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$.
Les pulsacions tenen una duració dt ajustada per generar un angle de rotació $\frac{\pi}{2}$, associat amb la matriu de rotació:

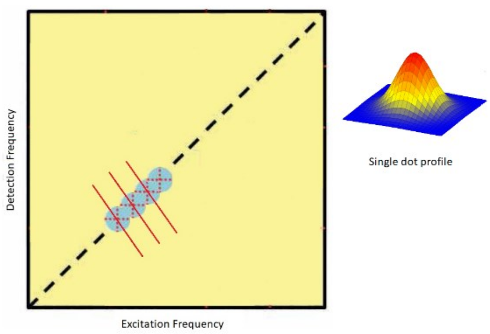
$$M_{\pi/2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Considerem l'estat inicial a l'estat fonamental, representat pel vector $r = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$. Una primera pulsació porta el sistema a un estat de Floquet, i.e., una coherència $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$. El segon pols pobla l'estat excitat $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ i el tercer pols recupera la coherència amb inversió de fase $\begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad ; \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

La suma de les dues darreres pulsacions equival a una rotació π que inverteix la població de la primera coherència i per això podem observar $echo$ en passar el mateix temps τ que el que separa el primer del segon pols i poder re-sintonitzar els estats en la fase (coherència) que havien perdut per la FID (decoherència) entre el primer i el segon pols.

En la IR-$2D$ se representa la freqüència de l'output ω_S en front de la ω_1 del primer pols:



Els diferents QDs o QDs iguals en diferent entorn tenen l'absorció/emissió a diferents freqüències. Per això, apareix un senyal el·líptic a la diagonal, superposició de gaussianes circulars, de manera que el perfil en la línia ortogonal a la diagonal representa el $single$-$dot\ spectroscopy$.

Algunes referències:

1. Peter Hamm and Martin Zanni - *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy*- Cambridge University Press 2011.
2. Steven T. Cundiff and Shaul Mukamel, *Optical multidimensional coherent Spectroscopy*, *Physics Today* 44 July 2013
3. John C. Wright and Peter C. Chen, *Optical analogues to NMR spectroscopy*, *Physics Today* 32 June 2023.
4. Junrong Zheng, Kyungwon Kwak, and M.D. Fayer, *Ultrafast 2D IR Vibrational Echo Spectroscopy, Acc. Chem. Res*. **2007,** 40, 75-83.
5. Christoph Scheurer and Shaul Mukamel, *Magnetic Resonance Analogies in Multidimensional Vibrational Spectroscopy, Bull. Chem. Soc. Jpn., 75, 989–999 (2002)*
6. Wikipedia (the free Encyclopedia), Two-dimensional electronic spectroscopy, https://en.wikipedia.org/wiki/Two-dimensional_electronic_spectroscopy
7. Wikipedia (the free Encyclopedia), Two-dimensional infrared spectroscopy, https://en.wikipedia.org/wiki/Two-dimensional_infrared_spectroscopy