

**Marcin Ziólek**

**Analiza liniowych i nieliniowych procesów  
fizycznych w femtosekundowej  
spektroskopii dwuimpulsowej**

**Praca doktorska wykonana pod kierunkiem  
dr. hab. Ryszarda Naskręckiego  
w Zakładzie Elektroniki Kwantowej Wydziału Fizyki  
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu**

**Poznań 2003**

Panu Doktorowi habilitowanemu Ryszardowi Naskręckiemu,  
Panu Profesorowi Andrzejowi Maciejewskiemu  
oraz wszystkim pracownikom i doktorantom  
Zakładu Elektroniki Kwantowej  
bardzo dziękuję za  
cierpliwie przekazaną wiedzę, życzliwą pomoc,  
cenne uwagi i miłą atmosferę  
podczas przygotowywania tej pracy.

## SPIS TREŚCI

	str.
Cel pracy	3
1. Matematyczny formalizm opisu zjawisk liniowych i nieliniowych	7
Literatura do części 1	11
2. Liniowe zjawiska optyczne w ultraszybkiej spektroskopii dwuimpulsowej	12
2.1 Dyspersja prędkości grupowej	12
2.2 Geometria wzbudzenia i grubość próbki	19
2.3 Polaryzacja impulsów laserowych	30
Literatura do części 2	32
3. Nieliniowe zjawiska optyczne w ultraszybkiej spektroskopii dwuimpulsowej	35
3.1 Generacja kontinuum światła białego	35
3.2 Absorpcja wielofotonowa	62
3.3 Nieliniowe rozpraszanie Ramana	68
3.4 Wzajemna modulacja fazowa	73
3.5 Optyczny efekt Kerra	82
3.6 Zjawiska spójnego oddziaływania światła i materii	85
Literatura do części 3	88
4. Układ do pomiaru absorpcji przejściowej z femtosekundową zdolnością rozdzielczą	93
Literatura do części 4	104
5. Inne dwuimpulsowe metody pomiarowe	105
5.1 Rozdzielcze w czasie rezonansowe rozpraszanie Ramana	105
5.2 Czasowo-rozdzielcza emisja mierzona za pomocą generacji częstości sumacyjnych	108
5.3 Echo fotonowe	110
Literatura do części 5	112
6. Badanie procesu przeniesienia protonu i zjawiska fotochromizmu w zasadach Schiffa	113
6.1 Pomiary stacjonarne i dynamiczne	114
6.2 Metodyka pomiarów absorpcji przejściowej	116
6.3 Analiza wyników	122
Literatura do części 6	133

7. Przyszłość ultraszybkiej spektroskopii	135
Literatura do części 7	138
Dodatki	139
Dodatek 1: Analiza wyników pomiarów w oparciu o metodę rozkładu na wartości osobliwe (SVD)	139
Dodatek 2: Rozkład Wignera-Villa dla zjawiska samomodulacji fazowej	145
Dodatek 3: Paradoks stanu przejściowego	149
Literatura do dodatków	153
Podsumowanie	154
Alfabetyczny spis literatury	156
Spis rysunków	165
Spis tabel	168
Summary	169

## Cel pracy

Spektroskopia femtosekundowa, mimo stosunkowo młodego wieku (niepełna dwadzieścia lat), należy do najszybciej rozwijających się współcześnie dziedzin nauki (w ostatnich latach również w Polsce), w której spotykają się fizyka, chemia, biologia i medycyna. Najlepszym tego dowodem jest nagroda Nobla z chemii, przyznana w 1999 roku jednemu z pionierów tej dziedziny, Ahmedowi Zewailowi. Wiele używanych technik spektroskopii femtosekundowej posiada swoje bliższe lub dalsze analogie wśród metod spektroskopowych używanych od dawna w dłuższych skalach czasu (piko-, nano- i mikrosekundy). Okazuje się jednak, że, wraz z przejściem do zakresu femtosekund, pojawia się szereg procesów fizycznych nie obserwowanych dotychczas. Coraz większa dostępność femtosekundowych układów laserowych i coraz powszechniejsze korzystanie z nich przez badaczy spoza fizyki, powoduje, że wiele osób, stosujących ultraszybką spektroskopię optyczną jako narzędzie badawcze, nie zdaje sobie z wpływu tych zaburzających procesów na badane zjawiska. Tymczasem ich znajomość, a przynajmniej świadomość ich występowania, jest bardzo często niezbędna do otrzymania i prawidłowej interpretacji wyników pomiarów. Dlatego też najbardziej ogólnym celem tej pracy jest przedstawienie dogłębnej analizy procesów fizycznych, jakie mogą pojawić się w spektroskopii femtosekundowej.

Część 1 pracy zawiera krótkie omówienie matematycznego formalizmu, jaki jest najczęściej używany do opisu procesów towarzyszących propagacji ultrakrótkich impulsów laserowych w optycznych ośrodkach liniowych i nieliniowych. W części 2 przedstawiono liniowe procesy optyczne, jakie towarzyszą pomiarom dwuimpulsowym w femtosekundowej skali czasu. Pierwsze dwa rozdziały z tej części pracy dotyczą wpływu liniowych efektów propagacji (dyspersji prędkości grupowej oraz geometrii wzbudzenia) na rozdzielczość czasową metod dwuimpulsowych. Są to efekty, które występują niezależnie od czasu trwania impulsów, ale skala zaburzeń z nimi związanych jest rzędu femtosekund, dlatego ich istotne znaczenie pojawia się w spektroskopii femtosekundowej. W rozdziale 2.3 przeanalizowano wpływ polaryzacji impulsów na wyniki pomiarów, spowodowany rotacyjnym ruchem badanych cząsteczek. W części 3 omówiono nieliniowe procesy optyczne, istotne dla spektroskopii dwuimpulsowej, takie jak: generacja kontinuum światła białego, procesy ramanowskie, absorpcja wielofotonowa, wzajemna modulacja fazowa, optyczny efekt Kerra oraz efekty spójnego pobudzenia poziomów wibracyjnych. Zjawiska nieliniowe występują

powszechnie wszędzie tam, gdzie wykorzystuje się impulsy femtosekundowe. Dzieje się tak, gdyż z powodu krótkiego czasu ich trwania, nawet niewielkie energie wiązek powodują występowanie znacznych gęstości mocy i w ośrodkach optycznych zaczynają dominować efekty nieliniowe.

W części 4 opisano metodę i układ do pomiaru absorpcji przejściowej, natomiast w części kolejnej – inne, najczęściej stosowane metody dwuimpulsowe. Terminem „metody dwuimpulsowe” określa się liczną grupę metod pomiarowych, zarówno emisyjnych jak i absorpcyjnych, w których badany efekt jest wywoływany jednym impulsem światła, działającym krótkotrwale na próbkę, a zanikające w czasie skutki tego działania są następnie analizowane drugim impulsem, padającym na próbkę z zadaniem opóźnieniem czasowym. Metody te nazywane są często techniką „pompa-sonda” (*pump-probe methods*). Mimo różnorodności technik pomiarowych i rozmaitych szczegółowych rozwiązań, cała grupa metod dwuimpulsowych posiada wspólne cechy podstawowe:

- każdy punkt pomiarowy zostaje wyznaczony za pomocą innej pary impulsów: wzbudzającego i sondującego; w przypadku uśredniania wyników, na poszczególne punkty pomiarowe mogą się składać grupy kolejnych par impulsów;
- czasowa rozdzielczość układów pomiarowych wynika z zastosowania zmiennej optycznej linii opóźniającej, zapewniającej rozsunięcie w czasie impulsu wzbudzającego i sondującego;
- układ detekcyjny odczytuje zintegrowany w czasie sygnał fotoelektryczny w funkcji opóźnienia impulsu analizującego względem wzbudzającego.

Doświadczenie autora związane jest z kilkuletnią pracą eksperymentalną na układzie do pomiaru absorpcji przejściowej (opisanym w części 4), która jest jedną z najczęściej używanych technik dwuimpulsowych. W związku z tym wszystkie zaprezentowane wyniki badań własnych zastały otrzymane metodą absorpcji przejściowej. Niemniej jednak, ze względu na wiele cech wspólnych wszystkich metod dwuimpulsowych, wiele wniosków, wynikających z analizy pomiarów absorpcji przejściowej, można zastosować i wykorzystać w pozostałych metodach (części 5 pracy).

Zamierzeniem autora było, aby niniejsza praca łączyła w sobie dwa cele: metodyczny i poznawczy. Pierwszy wiąże się z przeprowadzoną w części 2 i 3 analizą procesów fizycznych pod kątem ich wyeliminowania lub zminimalizowania ich wpływu w femtosekundowych pomiarach technikami dwuimpulsowymi. Podsumowaniem tego nurtu pracy jest zawarta w rozdziale 4 propozycja procedury wykonywania pomiarów absorpcji przejściowej. Zawiera ona w sobie możliwie jak najbardziej całościowe ujęcie sposobu takiego przeprowadzenia

pomiarów, aby z jednej strony nie dopuścić do błędnej interpretacji wyników, wskutek licznych czynników (czy to natury fizycznej, czy też innej, na przykład fotochemicznej) zaburzających właściwe pomiary, a z drugiej strony otrzymać z pomiarów jak najwięcej informacji. Procedura ta została pozytywnie przetestowana podczas pomiarów absorpcji przejściowej dla wybranej zasady Schiffa, których wyniki zawiera część 6. Do celu metodycznego można również zaliczyć zaprezentowanie, rzadko jeszcze wykorzystywanej w Polsce, metody numerycznej analizy sygnałów w oparciu o rozkład na wartości osobliwe (SVD), którą opisano w dodatku 1 oraz częściowo w rozdziałach 2.1, 2.2, 3.6 i 6.3. Metoda ta wprawdzie może być wykorzystywana dla dowolnej skali czasowej przeprowadzanych eksperymentów, ale jej zalety i ograniczenia są szczególnie istotne dla pomiarów ultraszybkich procesów.

Poznawczy cel pracy jest z kolei związany ze znacznie szerszą analizą większości zagadnień, niż wymagałby tego wyłącznie aspekt metodyczny. Zjawiska fizyczne omawiane w części 2 i 3 są w wielu przypadkach interesujące same w sobie, zarówno z punktu widzenia badań podstawowych, jak i aplikacyjnych. W tym miejscu widać najwyraźniej sprzężenie pomiędzy celem metodycznym a poznawczym: te same zjawiska, które zaburzają wyniki pomiarów metodami dwuimpulsowymi, mogą być za pomocą tych metod badane i lepiej poznawane. Najlepszym przykładem jest tutaj rozdział 3.1, w którym omówiono wiele zjawisk nieliniowych towarzyszących skomplikowanemu procesowi generacji kontinuum światła białego, z uwzględnieniem najnowszych doniesień literaturowych. Część z nich nie ma wprawdzie bezpośredniego związku z metodami dwuimpulsowymi, ale, pokazując wspomniane zjawiska można się przekonać, jak mocno przenikają się wzajemnie różne dziedziny fizyki. Ponadto, umieszczone w części 6 pracy wyniki badań zasady Schiffa (BSP) służą nie tylko przetestowaniu i zweryfikowaniu procedury pomiarów absorpcji przejściowej, ale zawierają ważne i ciekawe wnioski dla badań procesów fotofizycznych i fotochemicznych. W szczególności, zmierzony proces przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym należy do najszybszych znanych reakcji fotochemicznych, którego mechanizm wciąż nie jest dobrze poznany. Także przedstawienie pełnego opisu procesu dezaktywacji cząsteczki BSP, który zachodzi poprzez metastabilny stan fotochromowy, bardzo dobrze wpisuje się w nurt badań nad zjawiskiem fotochromizmu. Nurt ten w ostatnich latach należy do „najmodniejszych” tematów fotochemicznych, ze względu na szerokie, potencjalne zastosowania (ultraszybkie optyczne przełączniki, optyczny zapis informacji).

Niniejsza praca jest wprawdzie pracą głównie eksperymentalną, niemniej pewne jej fragmenty posiadają także charakter teoretyczny lub przeglądowy. Chodzi tutaj w szczególności o rozdziały 2.2 i 3.4, w których wyprowadzono równania na ogólną postać funkcji aparaturowej w pomiarach dwuimpulsowych oraz analityczne wyrażenie na sygnał wzajemnej modulacji fazowej. Z kolei, przedstawiając wiele zjawisk oraz metod pomiarowych, starałem się dotrzeć zarówno do źródeł literaturowych wcześniejszych, jak i bieżących publikacji na dany temat. Wreszcie, praca ta zawiera wiele symulacji numerycznych omawianych procesów lub procedur, szczególnie w rozdziale 3.1 i w dodatkach.



## Część 1

### Matematyczny formalizm opisu zjawisk liniowych i nieliniowych

Poniżej przedstawiono formalizm matematyczny [1.1-1.4], używany do opisu liniowych i nieliniowych procesów w ultraszybkiej spektroskopii optycznej, dyskutowanych szczegółowo w następnych rozdziałach. Punktem wyjściowym jest równanie fali elektromagnetycznej w kartezjańskim układzie współrzędnych, wyprowadzone z równań Maxwella:

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \mathbf{E}(x, y, z, t) = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(x, y, z, t), \quad (1.1)$$

gdzie  $\mathbf{E}$  oznacza wektor pola elektrycznego,  $\mathbf{P}$  – wektor polaryzacji, a  $c$  – prędkość światła w próżni. Dalsze rozważania zostaną ograniczone do przypadku płaskiej, liniowo spolaryzowanej fali, poruszającej się wzdłuż osi „z”.

W ogólnym przypadku polaryzację możemy zapisać w postaci:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \left( \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \right), \quad (1.2)$$

gdzie  $\chi^{(n)}$  jest podatnością elektryczną  $n$ -tego rzędu (w ogólności jest to tensor  $n$ -tego rzędu). Pierwszy człon powyższego rozwinięcia odpowiada za oddziaływanie liniowe światła z ośrodkiem, pozostałe człony – za oddziaływania nieliniowe kolejnych rzędów. Dla ośrodków izotropowych (posiadających środek symetrii)  $\chi^{(2n)} = 0$  ( $n=1,2,\dots$ ).

Jeśli odpowiedź ośrodka nie jest natychmiastowa (układ „pamięta”, co było wcześniej), to powyższe równanie jest słuszne tylko we współrzędnych częstotliwościowych, natomiast we współrzędnych czasowych człon polaryzacyjny  $n$ -tego rzędu należy zapisać jako:

$$P^{(n)}(t) = \varepsilon_0 \int \int \dots \int \chi^{(n)}(t_1, t_2, \dots, t_n) E(t-t_1) E(t-t_1-t_2) \dots E(t-t_1-\dots-t_n) dt_1 dt_2 \dots dt_n. \quad (1.3)$$

Rozważmy tylko liniową część polaryzacji i rozwińmy ją w szereg:

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \left( \chi(\omega_0) + \left. \frac{d\chi}{d\omega} \right|_{\omega_0} (\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2\chi}{d\omega^2} \right|_{\omega_0} (\omega - \omega_0)^2 + \dots \right) E(\omega), \quad (1.4)$$

oraz wyrażmy pole elektryczne fali świetlnej w najczęściej używanej postaci:

$$E(t, z) = \frac{1}{2} A(t, z) e^{i(k_0 z - \omega_0 t)} + c.c.. \quad (1.5)$$

W stosowanym zwykle przybliżeniu wolnozmiennego impulsu, w stosunku do częstości nośnej  $\omega_0$  (*Slowly Varying Envelope*, SVE), pomija się przy

wyprowadzeniach wyższe pochodne  $A(t, z)$  po czasie. Po podstawieniu tak przedstawionego pola elektrycznego do wzoru (1.3), rozwinięciu w szereg względem opóźnienia czasowego i skorzystaniu z równania (1.4), otrzymujemy następującą postać równania falowego (1.1):

$$\frac{\partial}{\partial z} A + \frac{1}{v_g} \frac{\partial}{\partial t} A - \frac{i}{2} \frac{\partial^2 k}{\partial \omega^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} A + D = 0, \quad (1.6)$$

w którym  $v_g = \left( \frac{\partial k}{\partial \omega} \right)^{-1}$  definiuje prędkość grupową impulsu elektromagnetycznego, człon

$\frac{\partial^2 k}{\partial \omega^2}$  odpowiedzialny jest za dyspersję prędkości grupowej, a  $D$  oznacza człony dyspersyjne

wyższych rzędów. Pochodne  $n$ -tego rzędu wektora falowego  $k$  związane są z pochodnymi liniowej podatności elektrycznej  $\chi$  poprzez zależność  $k^2 = \omega^2 n^2 / c^2 = \omega^2 (1 + \chi) / c^2$ , gdzie  $n$  oznacza współczynnik załamania światła.

Zwykle równania opisujące propagację impulsów laserowych przedstawia się w układzie współrzędnych  $(\xi, \tau)$  poruszającym się wraz z impulsem:  $\xi = z$ ,  $\tau = t - z / v_g$ , w którym  $\tau$  jest czasem lokalnym (względem maksimum obwiedni impulsu). W tym nowym układzie współrzędnych i dla  $D=0$  równanie (1.6) przyjmuje postać:

$$\frac{\partial}{\partial \xi} A - \frac{i}{2} \frac{\partial^2 k}{\partial \omega^2} \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} A = 0. \quad (1.7)$$

Ze względu na analogię do znanego równania fizyki kwantowej ( $\partial \psi / \partial t - (i\hbar / 2m) \partial^2 \psi / \partial x^2 = 0$ ) jest ono w optyce nazywane często równaniem Schrödingera. Uwzględnienie nieliniowych procesów prowadzi do pojawienia się dodatkowych członów po prawej stronie równania (1.7), i równanie takie nazywane jest wówczas nieliniowym równaniem Schrödingera (*Nonlinear Schrödinger Equation*, NSE). Dla uproszczenia zapisu, w dalszej części rozważań dla oznaczenia układu współrzędnych lokalnych będziemy używali symboli  $(z, t)$  zamiast  $(\xi, \tau)$ .

Nieliniowa polaryzacja 3-go rzędu, przy założeniu, że w ośrodku propaguje się pojedynczy impuls światła, i przy braku uwzględniania procesu generacji trzeciej harmonicznej, przedstawia się następująco:

$$P^{(3)} = \varepsilon_0 \chi^{(3)} \frac{3}{4} |E|^2 E. \quad (1.8)$$

Wstawiając wyrażenie (1.5) do równania (1.8), obliczając drugą pochodną polaryzacji po czasie – tak jak po prawej stronie (1.1) – oraz pomijając drugie pochodne  $A$  względem  $t$  (przybliżenie SVE) można otrzymać nieliniową postać równania (1.7) jako:

$$\frac{\partial}{\partial z} A - \frac{i}{2} \frac{\partial^2 k}{\partial \omega^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} A = \frac{i n_2 k_0}{n_0} |A|^2 A - \frac{2 n_2}{c} \frac{\partial}{\partial t} (|A|^2 A), \quad (1.9)$$

gdzie  $n_0$  oznacza liniową część współczynnika załamania światła, a  $n_2 = \frac{3}{4} \frac{\chi^{(3)}}{n_0}$  nazywany

jest nieliniowym współczynnikiem załamania.

Pierwszy człon po prawej stronie równania (1.9) opisuje zjawisko samomodulacji fazowej, a drugi – efekt spiętrzania zbocza impulsu. Dodatkowe wkłady po prawej stronie równania (1.9) mogą pojawić się po uwzględnieniu innych efektów, takich jak:

- dyspersja nieliniowego współczynnika załamania światła (związana z  $d\chi^{(3)}/d\omega$ );
- zjawiska związane z wyższymi członami nieliniowymi rozwinięcia wzoru (1.2) (na przykład związane z  $\chi^{(5)}$ );
- liniowa absorpcja próbki ( $-i \alpha A$ );
- samoogniskowanie i dyfrakcja ( $\frac{i}{2 k_0} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) A$ );
- generacja swobodnych elektronów wskutek wielofotonowej jonizacji i jonizacji lawinowej;
- opóźnione, nieliniowe rozpraszanie ramanowskie.

W szczególnych przypadkach równanie (1.9) z powyższymi wkładami można rozwiązać w sposób analityczny, jednak zwykle do jego rozwiązania trzeba stosować metody numeryczne.

Nieliniowe oddziaływanie fali elektromagnetycznej z ośrodkiem materialnym prowadzi do zależności współczynnika załamania światła  $n$  od natężenia pola elektrycznego. Dla większości przypadków (jeśli nieliniowe zaburzenie jest niewielkie w porównaniu do liniowego wkładu) stosuje się następujące wyrażenie:

$$n = n_0 + \Delta n = n_0 + n_2 |A|^2 = n_0 + n_2' I. \quad (1.10)$$

gdzie  $I$  oznacza gęstość mocy, a  $n_2' = \frac{2 n_2}{\epsilon_0 c n_0}$  jest inną definicją nieliniowego

współczynnika załamania światła.

Warto w tym miejscu dodać, że generacja swobodnych elektronów prowadzi do zmniejszenia wartości współczynnika załamania światła  $n$ . Dla gęstości mocy poniżej  $10^{16}$  W/cm<sup>2</sup> pochodzący od wolnych elektronów wkład do współczynnika załamania światła  $\Delta n_e$  można przybliżyć za pomocą wyrażenia [1.5, 1.6]:

$$\Delta n_e = -\frac{2\pi e^2 N_e}{m_e \omega_0^2}, \quad (1.11)$$

gdzie  $N_e$  jest gęstością swobodnych elektronów, a  $e$  i  $m_e$  oznaczają odpowiednio ładunek i masę elektronu.

Patrząc od strony mikroskopowej i traktując ruch elektronów w przybliżeniu dipolowym, różnice między zjawiskami liniowymi i nieliniowymi wynikają z kształtu potencjału elektrycznego w obrębie atomu, w którym te elektrony się poruszają. W optyce liniowej potencjał ten jest harmoniczny typu  $V(x) = \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2$ . Przy występowaniu zjawisk nieliniowych pojawia się w tym potencjale zaburzenie w postaci członów anharmonicznych. Dla efektów związanych z podatnością elektryczną drugiego rzędu potencjał ma ogólną postać typu:  $V(x) = \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2 + \frac{1}{3} m A x^3$ , dla podatności trzeciego rzędu postać:  $V(x) = \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2 + \frac{1}{4} m B x^4$ , itd.

W języku fotonowym optyczne zjawiska nieliniowe oznaczają jednoczesne oddziaływanie więcej niż dwóch fotonów. Zjawiska nieliniowe drugiego rzędu polegają na oddziaływaniu trójfotonowym. Na przykład, w generacji drugiej harmonicznej uczestniczą dwa fotony wiązki podstawowej i jeden foton wiązki o podwojonej częstotliwości. Podobna sytuacja występuje przy generacji częstotliwości sumacyjnej lub różnicowej. Z kolei przy zjawiskach związanych z podatnością elektryczną trzeciego rzędu występuje oddziaływanie czterofotonowe. Przykładem może być tutaj opisane w rozdziale 3.3 wymuszone wzmocnienie Ramana, w którym uczestniczą: foton zasiewający, foton padający i rozproszony oraz foton (lub fonon) pobudzenia ramanowskiego.

W kolejnych dwóch rozdziałach zostaną szczegółowo przeanalizowane te liniowe i nieliniowe procesy fizyczne, które mają największe znaczenie w femtosekundowej spektroskopii dwuimpulsowej.

## Literatura do części 1:

- [1.1] R.R. Alfano (ed.), *The Supercontinuum Laser Source*, Springer-Verlag, 1989
- [1.2] J.C. Diels, W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, Optics and Photonics, 1996
- [1.3] S. A. Akhmanov, V. A. Vysloukh, A. S. Chirkin, *Optics of Femtosecond Laser Pulses*, A.I.P., 1992
- [1.4] G. P. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics*, Academic Press, 2001
- [1.5] A. Brodeur, S. L. Chin, J. Opt. Soc. Am. B 16 (1999) 637
- [1.6] W. Liu, S. Petit, A. Becker, N. Aközbeke, C. M. Bowden, S. L. Chin, Opt. Commun., 202 (2002) 189

## Część 2

### Linowe zjawiska optyczne w ultraszybkiej spektroskopii dwuimpulsowej

#### 2.1 Dyspersja prędkości grupowej

Dyspersja prędkości grupowej (GVD, *Group Velocity Dispersion*), czyli zależność prędkości grupowej światła od częstości (długości fali), należy do najistotniejszych i najczęściej dyskutowanych zjawisk dotyczących propagacji ultrakrótkich impulsów światła [2.1-2.10]. Dla impulsów pikosekundowych istotny wpływ efektu GVD ma miejsce w przypadku pokonywania znacznej drogi w ośrodkach optycznych (na przykład propagacja w światłowodach [2.6, 2.7]). Natomiast w zakresie femtosekundowym już przebycie milimetrowych odległości może powodować znaczące zmiany czasowego kształtu impulsu. Jeśli w femtosekundowym układzie pomiarowym światło przechodzi przez rozmaite elementy optyczne (soczewki, filtry, płytki płaskorównoległe, komórki pomiarowe), to należy uwzględnić wpływ efektu GVD, podobnie jak podczas formowania impulsów w laserach femtosekundowych.

Najprostsze relacje dyspersyjne występują dla próżni, gdzie zarówno grupowa jak i fazowa prędkość światła wynoszą  $c$ . We wszystkich ośrodkach materialnych istnienie pasm absorpcji powoduje, że te dwie prędkości przestają być równe i zmieniają się w funkcji częstości, nawet w zakresie spektralnym dalekim od pasm absorpcji. Poprawną jakościowo zależność prędkości od częstości fali świetlnej można już uzyskać za pomocą prostego, klasycznego modelu, w którym elektrony w atomach traktowane są jako tłumione oscylatory harmoniczne [2.3, 2.7]. Ruch tych elektronów, pobudzanych do drgań przez pole elektryczne fali świetlnej o częstości  $\omega$  i amplitudzie  $E_0$ , można opisać znanym równaniem ruchu:

$$m \ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = q E_0 e^{i\omega t} \quad (2.1)$$

gdzie:  $m$  – masa elektronu,  $q$  – jego ładunek,  $\gamma$  - współczynnik tłumienia,  $\omega_0$  – częstość drgań swobodnych elektronu, a tym samym częstość rezonansowa, przy której następuje absorpcja fali świetlnej. Rozwiązanie tego równania dane jest w postaci:

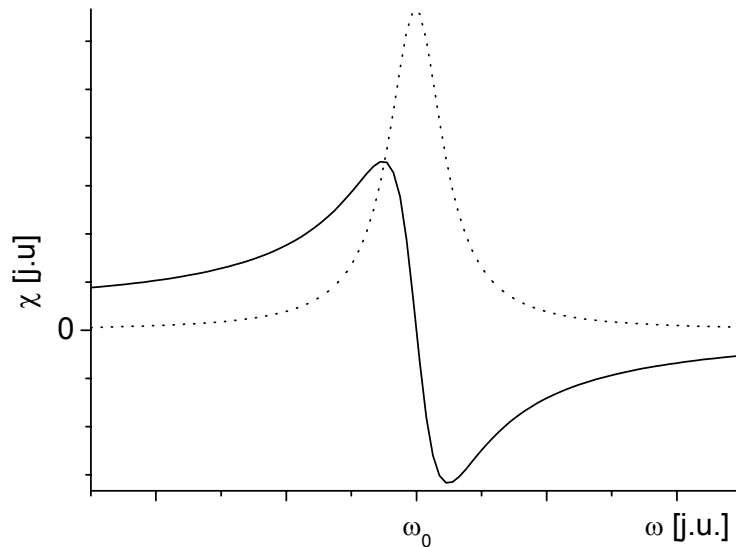
$$x(t) = \frac{q E_0}{m (\omega_0^2 - \omega^2 + i \gamma \omega)} e^{i\omega t} \quad (2.2)$$

W próbce o  $N$  oscylatorach makroskopowa polaryzacja  $P$ , będąca sumą wszystkich momentów dipolowych, jest równa  $P = N q x$ . Biorąc pod uwagę relację między wektorem

polaryzacji a wektorem pola elektrycznego  $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}$ , można otrzymać następujący wzór na podatność elektryczną  $\chi$ , bezpośrednio związaną ze współczynnikiem załamania  $n$  ( $n^2 = 1 + \chi$ ):

$$\chi = \frac{N q^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i \gamma \omega} = \frac{N q^2}{\epsilon_0 m} \left( \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma \omega)^2} - i \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma \omega)^2} \right) \quad (2.3)$$

Urojona część podatności elektrycznej opisuje absorpcję fali elektromagnetycznej, natomiast część rzeczywista – dyspersję prędkości fazowej. Tak więc część rzeczywista i część urojona podatności elektrycznej nie są niezależne i w ogólności powiązane są przez tzw. relacje Kramersa-Kröniga [2.5]. Można dzięki nim wyliczyć jedną z nich dla dowolnej długości fali, znając zależność drugiej od długości fali w całym zakresie spektralnym. Na rys. 2.1 przedstawiono wykres obydwu wielkości w pobliżu częstości rezonansowej  $\omega_0$  (ze wzoru (2.3)). Większość materiałów optycznych i rozpuszczalników jest przezroczysta dla światła widzialnego, a ich pasma absorpcji (częstości rezonansowe) znajdują się w ultrafiolecie (150 - 350 nm). Dlatego w zakresie widzialnym, dla częstości dalekich od rezonansu, współczynnik załamania światła maleje wraz ze wzrostem długości fali (rys. 2.1) i dyspersję taką nazywa się dyspersją normalną.



Rys. 2.1. Część rzeczywista (linia ciągła) i urojona (linia przerywana) podatności elektrycznej w klasycznym modelu absorpcji i dyspersji.

Istnieje wiele wzorów, przybliżających w analityczny sposób zależność współczynnika załamania światła od długości fali [2.4, 2.5]. W niniejszej pracy

wykorzystywana będzie relacja nazywana równaniem Sellmeiera (w zasadzie jedno z kilku jego sformułowań):

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B}{(\lambda^2 - C)} - D\lambda^2, \quad (2.4)$$

gdzie długość fali  $\lambda$  wyrażona jest w mikrometrach, a współczynniki  $A$ ,  $B$ ,  $C$  i  $D$  są charakterystycznymi stałymi materiałowymi dla danej substancji (wiele z nich można znaleźć w literaturze, na przykład w [2.4]).

W przypadku ultrakrótkich impulsów światła, będących paczkami fali elektromagnetycznej, o ich propagacji decyduje prędkość grupowa  $v_g$  i związany z nią grupowy współczynnik załamania światła  $n_g$  ( $v_g = n_g / c$ ). Korzystając z definicji prędkości fazowej i grupowej można wyprowadzić następujący związek między fazowym i grupowym współczynnikiem załamania:

$$n_g(\lambda) = n(\lambda) - \lambda \frac{dn(\lambda)}{d\lambda}, \quad (2.5)$$

gdzie  $\lambda$  oznacza długość fali w próżni. Wzór ten wraz ze wzorem (2.4) pozwala wyznaczyć dyspersję prędkości grupowej w dowolnym ośrodku, dla którego znane są współczynniki Sellmeiera.

Na rys. 2.2 pokazana została dyspersja fazowej i grupowej prędkości światła dla szkła optycznego BK7, dla którego współczynniki Sellmeiera wynoszą:  $A=2.2714$ ,  $B=0.0109$ ,  $C=0.0125$  i  $D=0.0098$ . Widać, że prędkość grupowa posiada zawsze mniejszą wartość niż fazowa, a jej spektralne zmiany są znacznie większe. Ponadto, największy wkład posiadają współczynniki  $A$  i  $B$ , a wpływ współczynnika  $D$  w rozważanym zakresie spektralnym jest praktycznie pomijalny.

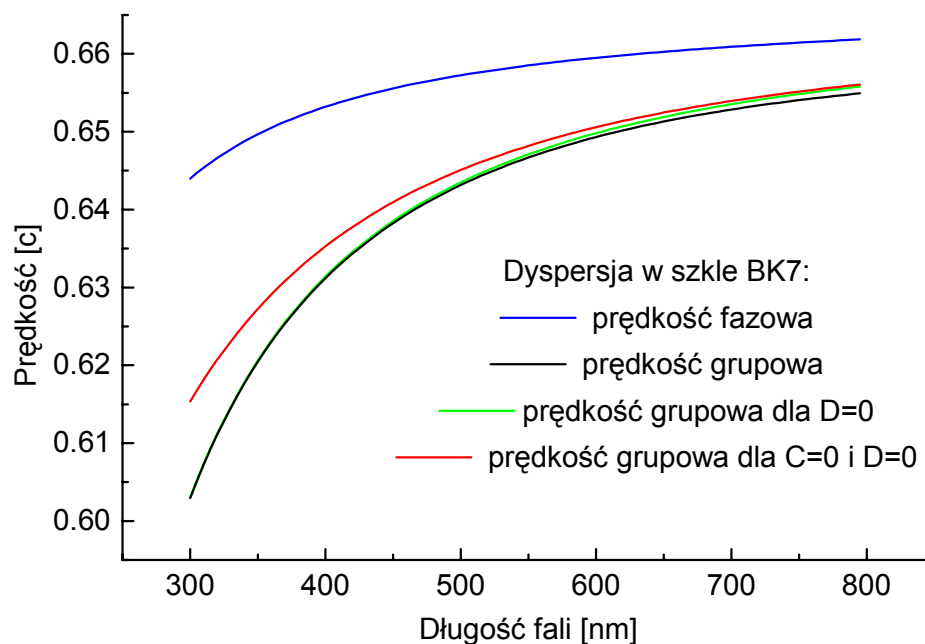
Wskutek zjawiska GVD pierwotny impuls gaussowski o czasie trwania  $\tau_{in}$  (FWHM) po przejściu przez ośrodek o grubości  $L$  ulegnie czasowemu poszerzeniu i jego nowy czas trwania (FWHM) wyniesie:

$$\tau_{out} = \tau_{in} \sqrt{1 + \frac{\left( \frac{2 \ln 2 L \lambda^3}{\pi c^2} \frac{\partial^2 n}{\partial \lambda^2} \right)^2}{\tau_{in}^4}} \quad (2.6)$$

Wzór ten można wyprowadzić z równania (1.7) [2.1, 2.8, 2.9]. Efekt poszerzenia czasowego staje się tym istotniejszy, im impuls jest krótszy, lub jeśli jego długość fali jest bliska zakresowi nadfioletu. Efekt ten jest pomijalny dla 2 mm próbki z acetonitrylem (rozpuszczalnik ten ma dość typową dyspersję) dla impulsów dłuższych niż 50 fs o długości



fali większa niż 400 nm. Impuls 20 fs o długości fali 400 nm będzie w tym ośrodku poszerzony do czasu trwania 34 fs, a ten sam impuls o długości fali 266 nm będzie trwał już 74 fs po przejściu przez próbkę. Warto wspomnieć, że efekt ten może być jeszcze wyraźniejszy dla ośrodków o dużej dyspersji, na przykład impuls 20 fs (400 nm) po przejściu przez warstwę 2 mm toluenu będzie miał szerokość czasową 90 fs.



Rys. 2.2. Dyspersja prędkości fazowej i grupowej w szkle optycznym BK7.

Na czasowe poszerzenie impulsów światła można też spojrzeć bardziej intuicyjnie, traktując impuls jako złożenie wielu impulsów składowych (jak to zostało niedawno pokazane [2.11], dowolny impuls można rozłożyć na nieskończony zbiór elementarnych paczek falowych, zajmujących mały fragment fourierowskiego spektrum impulsu pierwotnego, z których każda porusza się z własną prędkością grupową). Paczki z „czerwonej” części widma poruszają się szybciej w porównaniu do paczek z części „niebieskiej” (dla dyspersji normalnej) i w efekcie impuls ulega czasowemu poszerzeniu. Efektem tego jest tzw. świergot (*chirp*) impulsu, czyli czasowe rozmycie poszczególnych składowych spektralnych w obrębie impulsu.

Istnieje wiele metod czasowej kompresji ultrakrótkich impulsów światła, polegających na kompensacji świergotu wprowadzonego przez dyspersyjne elementy optyczne. Najbardziej

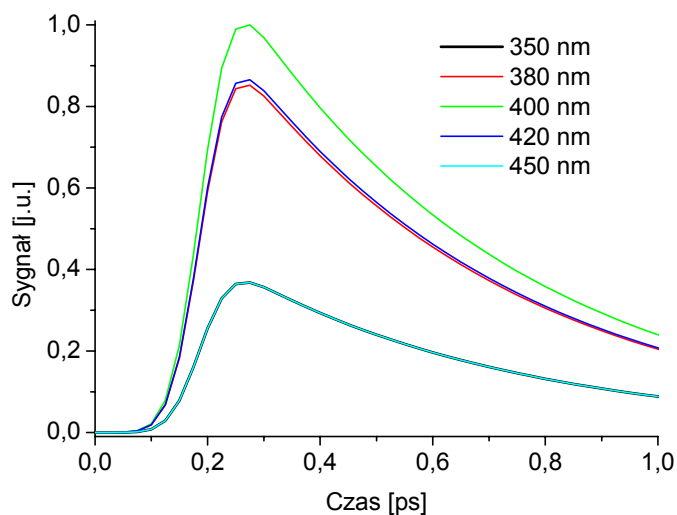
znane i najczęściej stosowane polegają na przestrzennym rozdzielaniu poszczególnych składowych spektralnych impulsu i poprowadzeniu ich, przed końcowym połączeniem, drogami optycznymi o różnej długości [2.7]. Stosuje się tu układy pryzmatów lub siatek dyfrakcyjnych, a często jedno i drugie razem, gdyż siatki dyfrakcyjne mogą skorygować jedynie świergot liniowy. Inną grupę metod można nazwać interferencyjnymi, a zasada, na której się opierają, polega na odbijaniu pewnych, a przepuszczaniu innych długości fal przez periodyczną strukturę. Odbicie fali następuje zazwyczaj, jeśli jej długość jest porównywalna z charakterystycznymi dla tej struktury odległościami. Najprostszym przykładem jest tutaj interferometr Gires-Tournois [2.7]. Ostatnio coraz częściej są stosowane specjalne lustra dielektryczne do kompensacji świergotu [2.2], w których różne długości fali są odbijane od różnych warstw odpowiedniego pokrycia dielektrycznego. Można w ten sposób uzyskać względne opóźnienia w zakresie sub-mikrometrowym.

W przypadku spektroskopowych metod dwuimpulsowych od poszerzania „zwykłych” impulsów laserowych znacznie większe znaczenie może mieć wpływ efektu GVD na próbujące impulsy o bardzo szerokim zakresie spektralnym (superkontinuum opisane w rozdziale 3.1). Ze względu na szeroki zakres spektralny świergot takich impulsów, wprowadzany przez optyczne elementy dyspersyjne (znajdujące się pomiędzy miejscem generacji superkontinuum a próbką) jest bardzo znaczący. Od świergotu impulsu sondującego zależy czas rozpoczęcia narastania mierzonych sygnałów (dla różnych długości fali), co może mieć kluczowe znaczenie dla prawidłowej interpretacji wyników (szczególnie w czasach rzędu 100 fs i krótszych).

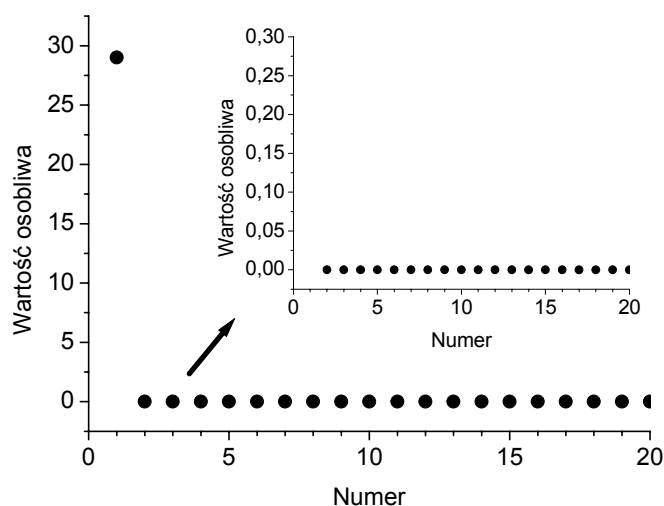
Świergot impulsu określa się poprzez pomiar kinetyki narastania silnego sygnału (o dużej amplitudzie w szerokim zakresie spektralnym), pochodzącego od związku chemicznego o przebadanych wcześniej własnościach [2.12, 2.13] lub częściej poprzez rozmaite efekty nieliniowe, występujące podczas czasowego przekrywania impulsu pompującego i sondującego: generację częstości sumacyjnych [2.14, 2.15], dwufotonową absorpcję [2.16-2.21], optyczny efekt Kerra [2.22 - 2.24] lub wzajemną modulację fazową [2.25]. Większość z tych efektów opisano w rozdziale 3. Przykład świergotu wyznaczonego z pomiaru dwufotonowej absorpcji przedstawio na rys. 6.6 w rozdziale 6.2.

Kompensacji świergotu sondujących impulsów superkontinuum dokonuje się zwykle na dwa sposoby. W pierwszym impuls jest czasowo kompresowany (jak to opisano wcześniej), za pomocą odpowiednio ustawionej pary pryzmatów lub siatek dyfrakcyjnych. Drugi sposób polega na wcześniejszym zmierzeniu czasowego położenia (rozkładu) poszczególnych składowych spektralnych w obrębie impulsu, a następnie, w oparciu o

wyznaczoną w tę sposób krzywą korekcji, na odpowiednim numerycznym skorygowaniu właściwych wyników eksperymentalnych [2.10, 2.26]. Interesującą wersją tej metody (w jednokanałowym, monochromatycznym systemie detekcji) jest ustawianie różnego zerowego opóźnienia między pompą a sondą dla różnych długości fali, według zmierzonej krzywej korekcji [2.17].



a)

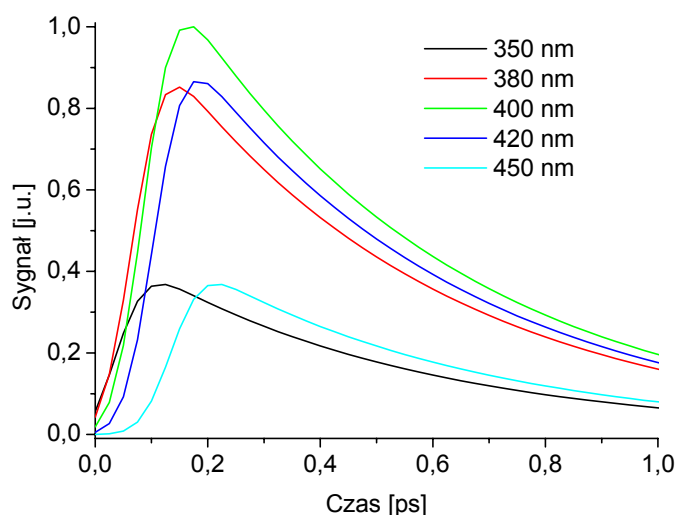


b)

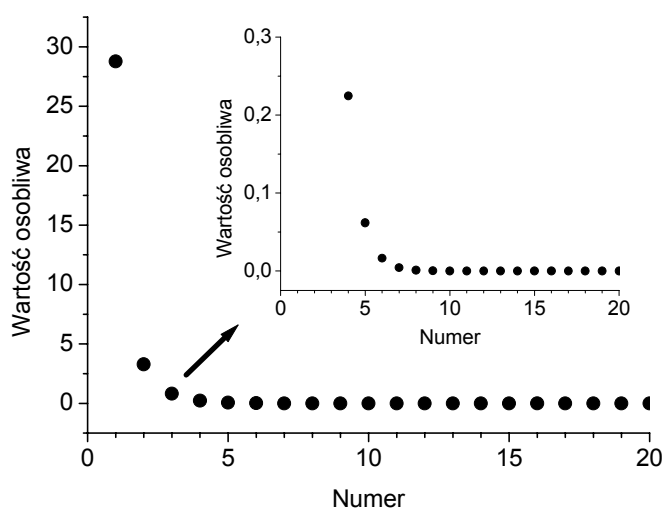
Rys. 2.3. Analiza SVD dla symulacji bez świergotu impulsu sondującego. Sygnał (na przykład absorpcji przejściowej), pochodzącego od tego samego indywiduum, o spektralnej szerokości 200 nm (z maksimum 400 nm) zanika z czasem 0.5 ps i splatany jest z funkcją aparaturową o czasie trwania 100 fs (FWHM): a) przykładowe kinetyki, b) wartości osobiwe.

Nieskompensowany świergot impulsu sondującego może powodować nieprawidłowe wyniki globalnych procedur analizy danych, czyli takich, w których kinetyki są analizowane jednocześnie dla wszystkich długości fali (z badanego zakresu spektralnego). Przykładem

jest procedura SVD, opisana w dodatku 1. Wynikiem działania takiej globalnej analizy jest zestaw tzw. wartości osobliwych, uszeregowanych od największej do najmniejszej. Liczba niezerowych wartości osobliwych jest równa liczbie indywiduów przejściowych, które w badanym zakresie spektralnym wnoszą wkład do sygnału. Na rys. 2.3 przedstawiono analizę symulacji pasma pochodzącego od jednego indywiduum, które zanika z czasem 0.5 ps, zmierzonego przy użyciu funkcji aparaturowej o szerokości połówkowej 100 fs. Zgodnie z przewidywaniami, występuje wyłącznie jedna niezerowa wartość osobliwa, związana z tym indywiduum. Dodanie liniowego świergotu w symulacjach (czas rozpoczęcia sygnału zmienia się o 1 fs na 1 nm) powoduje załamanie analizy SVD, która daje cały ciąg niezerowych wartości osobliwych (rys. 2.4).



a)



b)

Rys. 2.4. Analiza SVD dla symulacji z liniowym świergotem impulsu sondującego, wynoszącym 1 fs / 1 nm: a) przykładowe kinetyki, b) wartości osobliwe. Pozostałe parametry takie same jak na rys. 2.3.

## 2.2 Geometria wzbudzenia i grubość próbki

W większości układów pomiarowych wykorzystujących metody dwuimpulsowe wiązki pompująca i sondująca nie mogą poruszać się współliniowo i w związku z tym przecinają się one w próbce pod pewnym, niezerowym kątem. Wraz ze wzrostem tego kąta oddziaływanie pomiędzy impulsem pompującym i sondującym rozpoczyna się wcześniej i trwa dłużej, a skala tego poszerzenia jest rzędu femtosekund. W efekcie funkcja korelacji wzajemnej pompa-sonda ulega czasowemu poszerzeniu, przez co jednocześnie pogarsza się czasowa zdolność rozdzielcza układu pomiarowego.

W literaturze problem ten jest rzadko dyskutowany w sposób ilościowy. Wielu autorów podaje jedynie wartość kąta pomiędzy wiązką pompującą i sondującą podczas opisu swojego układu pomiarowego. Zwykle kąt ten waha się w granicach od 1 do 5 stopni [2.25, 2.27-2.30], choć czasami jest większy [2.31-2.32]. Autorzy tych prac nie wspominają nic o wpływie kąta przecięcia się wiązek w próbce lub jedynie sugerują, że powinien on być możliwie najmniejszy, aby uzyskać najlepszą rozdzielczość czasową układu pomiarowego. Rozważania ilościowe znaleziono wyłącznie w książce [2.1], lecz prezentowany tam przypadek jest mocno uproszczony. Zakłada się bowiem, że wiązka pompująca i sondująca mają taką samą średnicę, impulsy propagują się w próbce z jednakową prędkością, a ich przestrzenny profil natężenia jest prostokątny. Tymczasem, te założenia z reguły nie są spełnione w typowym eksperymencie. Średnica wiązki sondującej jest zwykle kilka (3-10) razy mniejsza niż średnica wiązki pompującej. Często ze względu na własności badanych związków chemicznych pomiary muszą być przeprowadzane w stosunkowo grubych próbkach (kilka mm), co powoduje, że nie można pominąć różnej prędkości poruszania się impulsu pompującego i sondującego w próbce, spowodowanej dyspersją prędkości grupowej. Dlatego poniżej zostanie przedstawione uogólnienie podejścia z monografii [2.1], które pozwala otrzymać rzeczywistą funkcję korelacji pompa-sonda dla dowolnego femtosekundowego układu pomiarowego typu pompa-sonda. Uogólnienie to, którego jestem współautorem, zostało także opublikowane w pracy [2.33].

W najbardziej ogólnym przypadku funkcję korelacji wzajemnej pompa-sonda, zależną od opóźnienia  $\Delta t$  między impulsami, można przedstawić za pomocą całki:

$$S(\Delta t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_x \int_y \int_z I_p(t, x, y, z) I_t(t - \Delta t, x, y, z) dz dy dx dt, \quad (2.7)$$

gdzie  $I_p$  oraz  $I_t$  oznaczają odpowiednio natężenia pompy (*pump*) i sondy (*test*). Całkowanie przestrzenne  $(x,y,z)$  odbywa się po obszarze przekrywania się wiązek w próbce.

Rozważmy układ geometryczny przedstawiony na rys. 2.5. Środek układu współrzędnych niech będzie położony w środku próbki o grubości  $L$ , średnica wiązki pompującej niech wynosi  $D$ , wiązki sondującej –  $d$ , a kąt między wiązkami oznaczmy przez  $\alpha$ . Załóżmy ponadto, że obwiednia czasowa impulsów dana jest krzywą Gaussa o szerokości połówkowej odpowiednio  $\tau_p$  i  $\tau_t$ . Prędkości poruszania się impulsu pompującego i sondującego w obrębie komórki wynoszą odpowiednio  $v_p$  i  $v_t$ .

W celu uproszczenia obliczeń rozważane będą wyłącznie przypadki prostokątnego oraz gaussowskiego rozkładu przestrzennego wiązek, których czoło dane jest w postaci fali płaskiej. Jednakże, jak to zostanie poniżej pokazane, obliczenia dla obydwu rozkładów przestrzennych dają prawie identyczne wyniki. Pozwala to przypuszczać, że zastosowanie jakiegokolwiek innej funkcji, opisującej profil przestrzenny wiązek, również doprowadzi to zbliżonych ilościowo rezultatów.

W przypadku impulsów o prostokątnym rozkładzie poprzecznym i przy założeniu, że  $\sin\alpha < D/L$ , obszar przekrywania się impulsów w próbce (a więc jednocześnie obszar całkowania we wzorze (2.7)) jest prostokątem wyznaczonym na rys. 2.5 przez zakreskowane ukośnie pole ograniczone wymiarami komórki. Tak więc odpowiednie granice całkowania

wynoszą:  $\int_x = \int_{-L/2}^{L/2}$  oraz  $\int_y = \int_{-d/2}^{d/2}$ . Linie równego natężenia spełniają równania:

$v_p t = x \cos\alpha - y \sin\alpha$  oraz  $v_t t = x$ , a zatem natężenia obydwu impulsów można zapisać jako:

$$I_p(t, x, y, z) = I_{p0}(z) \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{\tau_p^2} \left[ t - x \frac{\cos\alpha}{v_p} + y \frac{\sin\alpha}{v_p} \right]^2\right) \quad (2.8)$$

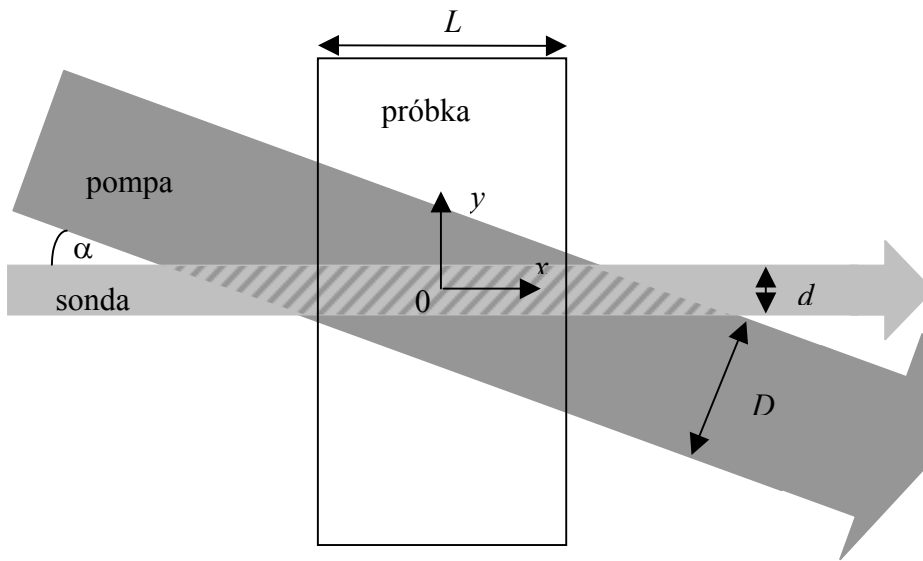
$$I_t(t - \Delta t, x, y, z) = I_{t0}(z) \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{\tau_t^2} \left[ t - \Delta t - \frac{x}{v_t} \right]^2\right) \quad (2.9)$$

Wstawienie powyższych wyrażeń do wzoru (2.7), wykonanie całkowania po czasie i uporządkowanie wyrazów prowadzi do następującego równania na funkcję korelacji pompa – sonda:

$$S(\Delta t) = \frac{\sqrt{\pi} \tau}{2 \sqrt{\ln 2}} Z \int_x \int_y \exp \left[ -4 \ln 2 \left( \left( \frac{y s_p - x c_p}{\tau_p} \right)^2 + \left( \frac{\Delta t}{\tau} + \frac{x}{v_t \tau_t} \right)^2 - \tau^2 \left( \frac{\Delta t}{\tau_t^2} + x \left( \frac{1}{v_t \tau_t^2} + \frac{c_p}{\tau_p^2} \right) - y \frac{s_p}{\tau_p} \right)^2 \right) \right] dy dx, \quad (2.10)$$

gdzie użyto następujących upraszczających oznaczeń:

$$s_p = \frac{\sin \alpha}{v_p}; \quad c_p = \frac{\cos \alpha}{v_p}; \quad \tau^2 = \frac{\tau_p^2 \tau_t^2}{\tau_p^2 + \tau_t^2}; \quad Z = \int_z I_{p0}(z) I_{t0}(z) dz = \text{const}(x, y, t, \alpha).$$



Rys. 2.5. Schemat geometrii wzbudzenia w pomiarach typu pompa-sonda.

Jeśli rozkład poprzeczny natężenia impulsów opisany będzie krzywą Gaussa, a  $D$  i  $d$  będą oznaczały odpowiednio szerokości połówkowe (FWHM) przestrzennego profilu każdej z wiązek wzdłuż osi prostopadłej do kierunku ich propagacji, to natężenia impulsów można zapisać jako (na podstawie odległości od prostej wyznaczającej oś wiązki:  $y \cos \alpha + x \sin \alpha = 0$ ):

$$I_p(t, x, y, z) = I_{p0}(z) \exp \left( -\frac{4 \ln 2}{\tau_p^2} \left[ t - x \frac{\cos \alpha}{v_p} + y \frac{\sin \alpha}{v_p} \right]^2 \right) \times \exp \left( -\frac{4 \ln 2}{D^2} [x \sin \alpha + y \cos \alpha]^2 \right) \quad (2.11)$$

oraz:

$$I_t(t - \Delta t, x, y, z) = I_{t0}(z) \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{\tau_t^2} \left[t - \Delta t - \frac{x}{v_t}\right]^2\right) \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{d^2} y^2\right). \quad (2.12)$$

Granice całkowania dla rozkładu gaussowskiego będą wynosiły  $\int_x = \int_{-L/2}^{L/2}$  i  $\int_y = \int_{-\infty}^{+\infty}$ . Dzięki temu po podstawianiu (2.11) i (2.12) do wzoru (2.7) można wykonać analitycznie całkowanie nie tylko po  $t$ , ale również po  $y$ . Końcowy wzór na funkcję korelacji pompa-sonda będzie miał postać:

$$S(\Delta t) = \frac{\pi \tau}{2 \sqrt{B \ln 2}} Z \int_x \exp\left[-4 \ln 2 \left( \frac{\left( \frac{x \sin \alpha \cos \alpha}{D^2} - \frac{x s_p c_p}{\tau_p^2} + \frac{A \tau^2 s_p}{\tau_p^2} \right)^2 / (-B) + \frac{x^2 c_p^2}{\tau_p^2} + \left( \frac{\Delta t}{\tau_t} + \frac{x}{\tau_t v_t} \right)^2 + \frac{x^2 \sin^2 \alpha}{D^2} - A^2 \tau^2 \right)\right] dx \quad (2.13)$$

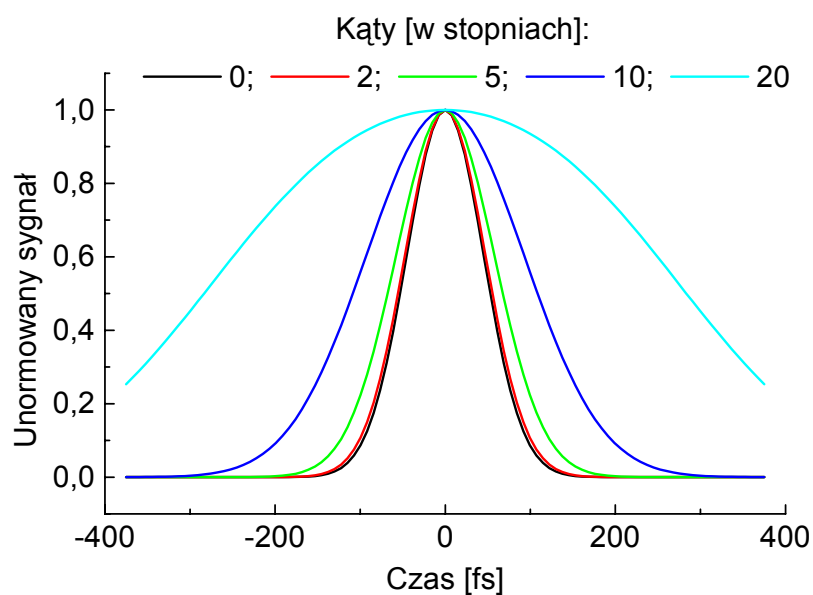
gdzie:  $A = \frac{\Delta t}{\tau_t^2} + x \left( \frac{1}{v_t \tau_t^2} + \frac{c_p}{\tau_p^2} \right)$ ;  $B = \frac{s_p^2}{\tau_p^2 + \tau_t^2} + \frac{1}{d^2} + \frac{\cos^2 \alpha}{D^2}$ , a  $Z$  i  $\tau$  mają takie samo

znaczenie jak we wzorze (2.10).

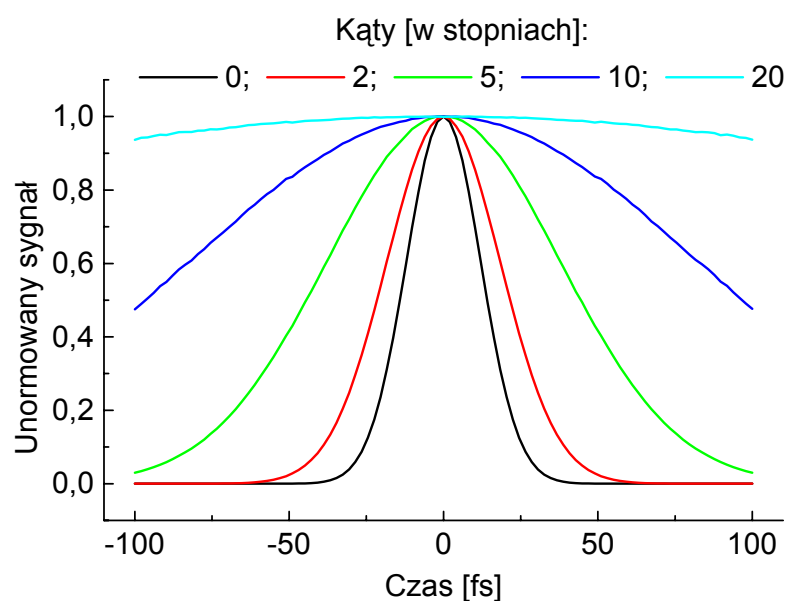
Jeśli podczas propagacji impulsów w próbce następuje ich znaczące poszerzenie czasowe spowodowane efektem GVD (rozważanym w poprzednim rozdziale), to parametry  $\tau_p$  i  $\tau_t$ , określające czas trwania impulsu pompującego i sondującego, występujące we wzorach (2.10) i (2.13), przestają być stałe. Wówczas, podczas procedury całkowania powinny się one zmieniać wraz z odległością, jaką impuls przebył w próbce, zgodnie ze wzorem (2.6).

Poniżej przedstawiona zostanie dyskusja wyników otrzymanych poprzez numeryczne całkowanie równań (2.10) (dla prostokątnego rozkładu przestrzennego) i (2.13) (dla rozkładu gaussowskiego). Wyrażenie dla przekroju prostokątnego wiązki jest nieco prostsze, ale wzór dla przekroju gaussowskiego zawiera tylko jedno całkowanie, przez co obliczenia są szybsze. Obliczona funkcja korelacji w obydwu przypadkach (po unormowaniu do jednakowej amplitudy) jest prawie identyczna, pamiętając, że we wzorze (2.10) średnice  $D$  i  $d$  oznaczają pełną szerokość przekroju prostokątnego, a we wzorze (2.13) – szerokość połówkową rozkładu Gaussa. W przypadku przekroju gaussowskiego funkcja korelacji  $S$  jest nieco szersza w dolnej części krzywej, ale szerokość w połowie wysokości jest bardzo podobna. W związku z tym reszta dyskusji i przedstawione symulacje będą bezpośrednio dotyczyły równania (2.13), choć są one również słuszne dla wzoru (2.10).





Rys. 2.6. Symulacja sygnału odzwierciedlającego czasowy profil funkcji korelacji pompa-sonda dla różnych kątów  $\alpha$ . Długości fali wzbudzającej i sondującej są identyczne (400 nm), a pozostałe parametry wynoszą:  $\tau_p = \tau_t = 75$  fs,  $D = 2$  mm,  $d = 0.2$  mm,  $L = 2$  mm.



Rys. 2.7. Symulacja sygnału odzwierciedlającego czasowy profil funkcji korelacji pompa-sonda dla różnych kątów  $\alpha$ . Długości fali wzbudzającej i sondującej są identyczne (400 nm), a pozostałe parametry wynoszą:  $\tau_p = \tau_t = 20$  fs,  $D = 2$  mm,  $d = 0.2$  mm,  $L = 2$  mm.

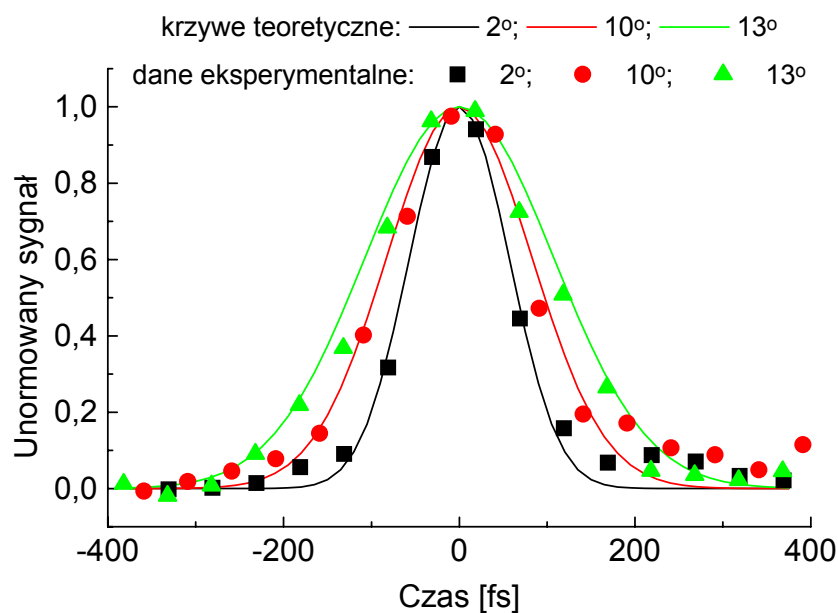
Rysunek 2.6 przedstawia wykres funkcji korelacji pompa-sonda dla różnych kątów  $\alpha$  pomiędzy wiązką pompującą i sondującą. Wartości pozostałych parametrów są bliskie tym, jakie występują w układzie pomiarowym do badania absorpcji przejściowej, opisanym w

części 4: czas trwania impulsów wynosi  $\tau_p = \tau_t = 75$  fs, grubość próbki  $L = 2$  mm, średnica wiązki pompującej  $D = 2$  mm, średnica wiązki sondującej  $d = 0.2$  mm. Długości fali obydwu impulsów są takie same, czyli przypadek różnych prędkości poruszania się impulsów w próbce jest na razie pominięty. Wraz ze wzrastającym kątem  $\alpha$  amplituda funkcji korelacji maleje, ale sygnały na rys. 2.6 zostały unormowane, aby wyraźniej pokazać efekt poszerzenia. Z rysunku wynika, że znaczące poszerzenie funkcji korelacji występuje dla kątów większych niż  $5^\circ$ . Oznacza to, że dla układu pomiarowego opisanego w części 4 geometria wzbudzenia jest dobrana optymalnie. Jednakże, dla impulsów krótszych czasowo, graniczny kąt jest mniejszy, na przykład dla  $\tau_p = \tau_t = 20$  fs (i pozostałych parametrach takich samych jak wcześniej) funkcja korelacji jest znacząco poszerzona już przy kącie równym  $\alpha = 2^\circ$ , co zostało pokazane na rys. 2.7.

Jeśli średnica wiązki sondującej jest mniejsza niż średnica wiązki pompującej, zmiana średnicy wiązki pompującej nie wpływa na rozdzielczość czasową. Na przykład, dla  $\alpha = 10^\circ$ ,  $\tau_p = \tau_t = 75$  fs,  $L = 2$  mm,  $d = 0.2$  mm zmiana  $D$  od 0.5 do 10 mm nie powoduje żadnych zauważalnych zmian w funkcji korelacji pompa-sonda. Dzieje się tak, ponieważ, wobec małej średnicy  $d$ , o przedziale całkowania decyduje zdecydowanie bardziej grubość próbki  $L$  niż średnica  $D$ . W przeciwieństwie do tego, zmiana średnicy wiązki sondującej daje znacznie wyraźniejszy efekt. Dla powyższych parametrów i  $D = 2$  mm, szerokość funkcji korelacji zwiększa się dwukrotnie przy zmianie  $d$  od 0.1 do 0.4 mm.

Na rysunku 2.8 pokazano eksperymentalne potwierdzenie słuszności zaprezentowanego tutaj modelu geometrycznego i wyprowadzonych równań na zależność funkcji korelacji pompa-sonda od kąta pomiędzy wiązkami. W celu zmierzenia funkcji korelacji pompa-sonda posłużono się sygnałem wymuszonego wzmocnienia ramanowskiego (SRA), opisanym w rozdziale 3.3, występującym często w pomiarach absorpcji przejściowej. Układ do pomiaru absorpcji przejściowej z femtosekundową zdolnością rozdzielczą opisany został w części 4. Czas trwania impulsów przyjęty w symulacji ( $\tau_p = \tau_t = 75$  fs) oszacowano na podstawie pomiaru dwufotonowej absorpcji w cienkiej płytce ze szkła optycznego BK7, z którego wynikało, że funkcja korelacji wzajemnej pompa-sonda wynosi 110 fs. Wynik ten nie świadczy wprawdzie o tym, że czas trwania impulsu pompującego i sondującego są identyczne, ale rezultaty obliczeń ze wzorów (2.10) i (2.13) nie zależą od czasu trwania poszczególnych impulsów, a jedynie od czasu trwania funkcji korelacji  $\tau_c$ . Oznacza to, że na przykład dla  $\tau_p = \tau_t = 75$  fs wynik będzie taki sam jak dla  $\tau_p = 100$  fs i  $\tau_t = 40$  fs (w obydwu przypadkach złożenie takich impulsów daje przy rozkładzie Gaussa  $\tau_c = 110$  fs). Pomiar

sygnału SRA w funkcji kąta pomiędzy wiązką pompującą a sondującą wykonano w komórce pomiarowej o grubości  $L = 2$  mm wypełnionej acetonitrylem. Prędkości impulsu pompującego o długości fali 390 nm i impulsu sondującego o długości fali 445 nm (dla którego występował sygnał SRA) zostały policzone z równania (2.4) i (2.5) dla acetonitrylu. Średnice wiązki pompującej i sondującej ( $D = 2$  mm i  $d = 0.2$  mm) zmierzono na przedniej ściance komórki pomiarowej za pomocą systemu do wizualizacji, składającego się z małej kamery CCD i obiektywu. Największy kąt, dla którego udało się zaobserwować sygnał SRA, wyniósł  $13^\circ$ . Dla większych kątów pojawiły się trudności związane z optymalnym przekrywaniem wiązek i małym sygnałem.



Rys. 2.8. Porównanie zmian absorpcji przejściowej sygnału SRA dla różnych kątów  $\alpha$  z obliczoną krzywą teoretyczną z równania (2.13) dla następujących parametrów:  $\tau_p = \tau_t = 75$  fs,  $D = 2$  mm,  $d = 0.2$  mm,  $L = 2$  mm.

Oprócz dobrania odpowiedniego kąta, jeszcze ważniejsze jest określenie, jak funkcja korelacji pompa-sonda zmienia się wraz ze zwiększaniem różnicy pomiędzy długością fali wzbudzającej i sondującej. Dla małych kątów zależność ta jest najbardziej znacząca i z powodu różnej prędkości poruszania się impulsów w próbce funkcja korelacji ulega poszerzeniu. Efekt ten pokazany został na rys. 2.9, do którego wykreślenia użyto takich samych parametrów jak w poprzednich symulacjach:  $\tau_p = \tau_t = 75$  fs,  $D = 2$  mm,  $d = 0.2$  mm,  $L = 2$  mm, kąt  $\alpha$  wynosi 0, a prędkości impulsów w acetonitrylu zostały policzone z równania Sellmeiera (2.4) i (2.5). Jak widać, dla wiązki wzbudzającej o długości fali 400 nm, zmiana długości fali wiązki sondującej od 400 do 800 nm powoduje około 3-krotne poszerzenie

funkcji korelacji. Poszerzenie jest również tym większe, im grubsza jest próbka. Dla większych kątów  $\alpha$  poszerzenie jest coraz mniej znaczące, by wreszcie dla dużych kątów szerokość funkcji korelacji nawet nieco zmniejszała się przy zwiększaniu różnicy między długościami fal. Na przykład dla  $\alpha = 20^\circ$  jest pokazany na rys. 2.10, choć trzeba podkreślić, że wniosek ten ma znaczenie raczej czysto matematyczne, gdyż w rzeczywistości w pomiarach bardzo rzadko stosuje się tak duże kąty.

Rysunek 2.9 odpowiada przypadkowi, gdy  $\alpha = 0$ . W takiej sytuacji wzór (2.13) upraszcza się do postaci:

$$S(\Delta t) = \frac{\pi L d D \tau}{2\sqrt{\ln 2} \sqrt{d^2 + D^2}} Z \int_{-L/2}^{L/2} \exp \left[ -4 \ln 2 \left( \frac{\Delta t - \left( \frac{x}{v_p} - \frac{x}{v_t} \right)}{\sqrt{\tau_p^2 + \tau_t^2}} \right)^2 \right],$$

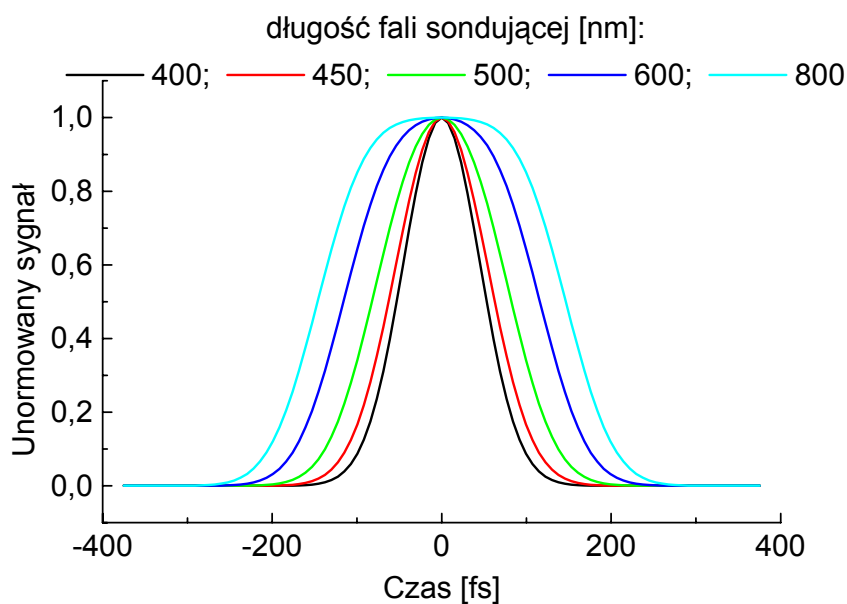
którą po wykonaniu całkowania można przekształcić do następującego, czysto analitycznego równania:

$$S(\Delta t) = S_0 \frac{\tau_c}{\tau_{GDD}} \left[ \operatorname{erf} \left( 2\sqrt{\ln 2} \left( \frac{\Delta t}{\tau_c} + \frac{\tau_{GDD}}{2\tau_c} \right) \right) - \operatorname{erf} \left( 2\sqrt{\ln 2} \left( \frac{\Delta t}{\tau_c} - \frac{\tau_{GDD}}{2\tau_c} \right) \right) \right], \quad (2.14)$$

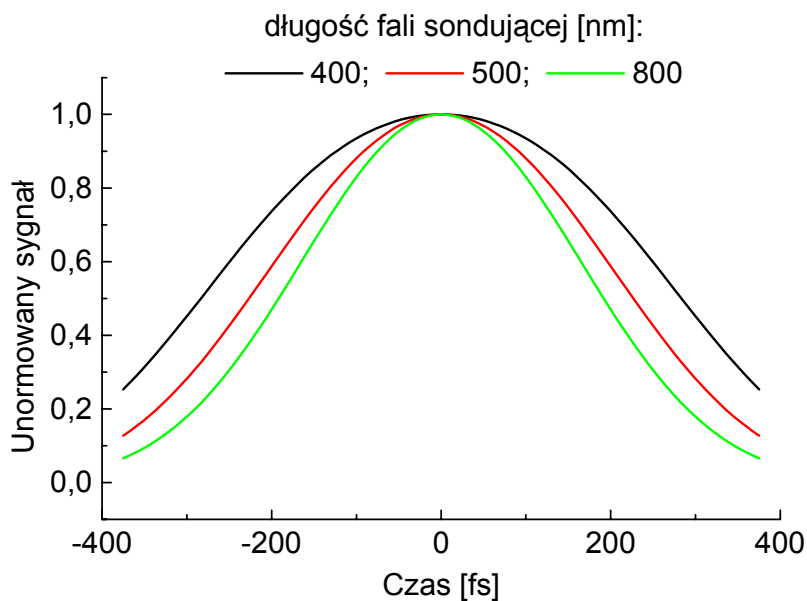
gdzie:  $S_0 = \frac{\pi^{3/2} L d D \tau}{8 \ln 2 \sqrt{d^2 + D^2}} Z$ ,  $\tau_c = \sqrt{\tau_p^2 + \tau_t^2}$  a  $\tau_{GDD} = L \left( \frac{1}{v_p} - \frac{1}{v_t} \right)$  jest różnicą czasów

przejścia przez próbkę impulsu pompującego i sondującego (GDD - *Group Delay Difference*).

Wzór (2.14) opisuje funkcję korelacji pompa-sonda zależną wyłącznie od dwóch parametrów:  $\tau_{GDD}$  (zależnego od grubości próbki, długości fali wzbudzającej i sondującej oraz dyspersji materiału) i  $\tau_c$  (zależnego od czasu trwania impulsów i będącego czasem trwania funkcji korelacji zmierzonej w próbce o pomijalnym wpływie dyspersji, czyli dla niewielkiej różnicy długości fali lub/i odpowiednio cienkiej próbki). Poszerzenie funkcji korelacji powyżej 10% następuje, jeśli  $\tau_{GDD} / \tau_c > 0.6$ . Znając więc  $\tau_c$ , dyspersję ośrodka (rozpuszczalnika) i grubość próbki można w sposób analityczny obliczyć funkcję korelacji dla dowolnej długości fali impulsu pompującego i sondującego, co ma bardzo istotne znaczenie we wszystkich procedurach numerycznego dopasowania teoretycznej funkcji kinetycznej (splataną właśnie z funkcją korelacji) do danych eksperymentalnych.



Rys. 2.9. Symulacja sygnału odzwierciedlającego czasowy profil funkcji korelacji pompa-sonda dla różnych długości fali sondującej (długość fali wzbudzającej wynosi 400 nm). Pozostałe parametry wynoszą:  $\alpha = 0^\circ$ ,  $\tau_p = \tau_t = 75$  fs,  $D = 2$  mm,  $d = 0.2$  mm,  $L = 2$  mm, obliczenia dla dyspersji w acetonitrylu.



Rys. 2.10. Symulacja sygnału odzwierciedlającego czasowy profil funkcji korelacji pompa-sonda dla różnych długości fali sondującej (długość fali wzbudzającej wynosi 400 nm). Pozostałe parametry wynoszą:  $\alpha = 20^\circ$ ,  $\tau_p = \tau_t = 75$  fs,  $D = 2$  mm,  $d = 0.2$  mm,  $L = 2$  mm, obliczenia dla dyspersji w acetonitrylu.

Identyczne do (2.14) wyrażenie na funkcję korelacji pompa-sonda otrzymano stosując inne podejście – całkując sygnał z poszczególnych fragmentów próbki, który zmienia się w zależności od opóźnienia pomiędzy obydwojma impulsami w każdym z tych fragmentów

[2.34, 2.4, 2.10]. Dodatkowo, uwzględnienie w takim podejściu stacjonarnej absorpcji próbki  $OD$  prowadzi do następującego wyrażenia na funkcję korelacji [2.34]:

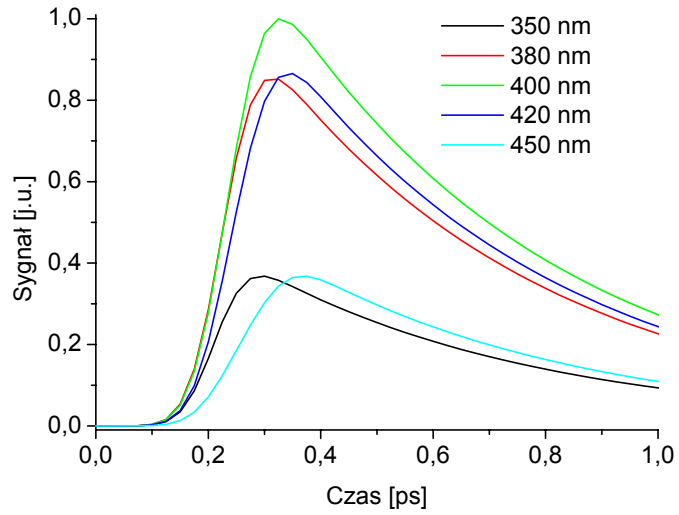
$$S(\Delta t) = S_0 \exp\left(-\frac{2.3 OD}{\tau_{GDD}} \Delta t\right) \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{\Delta t}{\tau} - \frac{2.3 OD \tau}{\tau_{GDD} 2}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{\Delta t}{\tau} - \frac{2.3 OD \tau}{\tau_{GDD} 2} - \frac{\tau_{GDD}}{\tau}\right) \right], \quad (2.15)$$

gdzie  $S_0$  jest pewną stałą, inną niż w równaniu (2.14). Występowanie stacjonarnej absorpcji powoduje eksponencjalne „wycinanie” czasowego profilu funkcji korelacji. Efekt ten staje się istotny dla  $OD > 0.5$ . Potwierdzenie eksperymentalne wzorów (2.14) i (2.15) znajduje się na przykład w pracy [2.34], a niedawno w pracy [2.35] pojawiły się wyniki pomiarów dwufotonowej absorpcji, które zawierają charakterystyczne spłaszczenia funkcji korelacji, pojawiające się przy dużej dyspersji w próbce (por. rys. 2.9). Podobne wyniki badań własnych znajdują się również na rys. 3.14. Warto zaznaczyć, że poszerzenie zaprezentowane na rys. 2.9 dotyczy rozpuszczalnika o typowej dyspersji, jaką mają na przykład acetonitryl, metanol, etanol i woda. Niektóre rozpuszczalniki, takie jak na przykład toluen lub benzen, wykazują około trzykrotnie większą dyspersję, i dla nich poszerzenie będzie znacznie większe (przy tej samej grubości próbki i tych samych długościach fali wzbudzającej i sondującej).

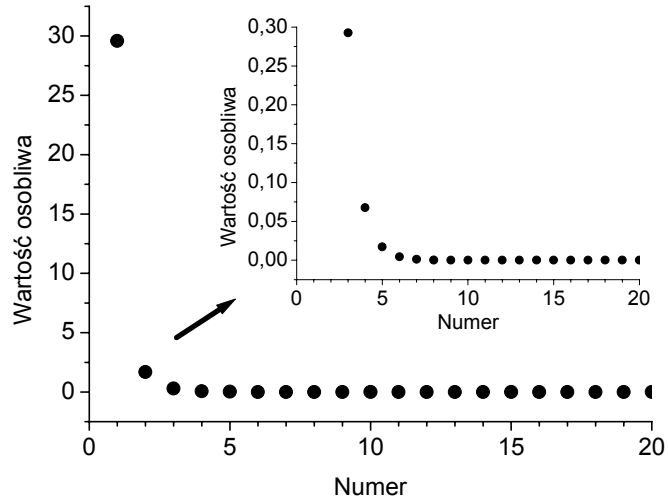
Poszerzająca się funkcja korelacji powoduje, że wraz ze wzrastającą różnicą między wzbudzającą a sondującą długością fali, pojawiający się tuż po wzbudzeniu sygnał (pochodzący od tego samego indywiduum) narasta na różnych długościach fali z różnym czasem. Wskutek tego nie można na przykład zastosować w tym przedziale czasowym globalnej analizy SVD (opisanej w dodatku 1), jak to zostało pokazane na rys. 2.11 (ciąg niezerowych wartości osobliwych zamiast jednej, tak jak na rys. 2.3). O ile podobny problem ze świergotem impulsu sondującego, opisany w poprzednim rozdziale, można wyeliminować poprzez numeryczną kompensację świergotu, o tyle w tym przypadku skompensowanie zmieniającej się funkcji aparaturowej wydaje się niemożliwe.

Wreszcie, jeśli  $\alpha = 0$  i efekt dyspersji współczynnika załamania w próbce można pominąć, to  $v_p = v_t$  i ze wzoru (2.13) otrzymujemy znany wzór na funkcję korelacji pompa-sonda w rozkładzie gaussowskim:

$$S(\Delta t) = S_0 \frac{4\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-4 \ln 2 \frac{\Delta t^2}{\tau_c^2}\right). \quad (2.16)$$



a)



b)

Rys. 2.11. Analiza SVD dla symulacji sygnału pochodzącego od tego samego indywiduum (na przykład absorpcji przejściowej) o poszerzającej się funkcji aparaturowej wraz z długością fali. Sygnał o spektralnej szerokości 200 nm (z maksimum przy 400 nm) zanika z czasem 0.5 ps i splatany jest z funkcją aparaturową obliczoną z równania (2.14) dla  $\tau_c = 100$  fs i  $\tau_{GDD}$  zmieniającego się o 1 fs co 1 nm: a) przykładowe kinetyki, b) wartości osobliwe (por. rys. 2.3).

### 2.3 Polaryzacja impulsów laserowych

Po raz pierwszy w roku 1975 Lessing i współpracownicy [2.36] zwrócili uwagę na wpływ polaryzacji światła na wyniki pomiarów absorpcji przejściowej w zakresie pikosekundowym. Autorzy tej pracy zauważyli, że oprócz zaniku sygnału związanego z depopulacją danego stanu elektronowego badanych cząsteczek może pojawiać się dodatkowa kinetyka wynikająca z dyfuzyjnej rotacji cząsteczek w rozpuszczalniku, której udział zmienia się w zależności od kąta pomiędzy kierunkiem polaryzacji wiązki pompującej i sondującej. Rok później ci sami autorzy zaproponowali metody na oddzielenie od siebie tych dwóch kinetyk [2.37]. Jedną z nich polegała na zmierzeniu absorpcji przejściowej dla kąta  $54.7^\circ$  pomiędzy polaryzacją pompy i sondy, przy którym znika udział pochodzący od rotacji cząsteczek. Kąt ten nazywany jest często „kątem magicznym” (*magic angle*), a nazwa ta została po raz pierwszy wprowadzona już w 1965 r. przy analizie pomiarów magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) [2.38]. Od tego czasu pomiary polaryzacyjne nie tylko służą do pozbycia się wpływu rotacji cząsteczek w dynamicznych pomiarach absorpcyjnych i emisyjnych, ale także samo badanie rotacji stanowi ważną dziedzinę pomiarów zarówno absorpcji przejściowej [2.39-2.49] jak i fluorescencji [2.50], szczególnie intensywnie rozwijaną w ostatnich latach wraz z postępem badań w skali femtosekundowej.

Wpływ polaryzacji na wyniki pomiarów absorpcji przejściowej można wytłumaczyć jakościowo uświadamiając sobie, że prawdopodobieństwo absorpcji światła przez cząsteczkę jest największe, jeśli kierunek momentu dipolowego przejścia elektronowego w tej cząsteczce jest zgodny z kierunkiem polaryzacji światła. Po wzbudzeniu spolaryzowanym impulsem światła wśród początkowo równomiernie rozłożonych cząsteczek powstaje pewna anizotropia ustawień momentów dipolowych, zgodnie z uprzywilejowanym kierunkiem polaryzacji (wypadkowy moment dipolowy przestaje być zerowy). Po określonym czasie, wskutek chaotycznych obrotów cząsteczek, anizotropia ta zanika. Jeśli kierunek polaryzacji impulsu sondującego jest równoległy do kierunku polaryzacji impulsu pompującego, to początkowo absorbowanych będzie najwięcej fotonów, gdyż najwięcej cząsteczek będzie miało ustawienie zgodne z polaryzacją sondy. W miarę zaniku anizotropii absorpcja będzie się zmniejszała, co spowoduje istnienie dodatkowej składowej zaniku sygnału absorpcji przejściowej, nie związanego z depopulacją wzbudzonego stanu elektronowego. Z kolei, dla impulsu sondującego spolaryzowanego prostopadle do polaryzacji wiązki pompującej, początkowo absorbowanych będzie najmniej fotonów, ale ich liczba będzie wzrastać, gdyż poprzez obrót coraz więcej cząsteczek będzie miało kierunek momentu dipolowego przejścia prostopadły do



początkowego. Obrazowo można powiedzieć, że dla polaryzacji równoległej cząsteczki „znikają z pola widzenia sondy”, a dla prostopadłej „wchodzą w pole widzenia sondy”. Dla innych kątów sytuacja jest pośrednia. Przy pewnym kącie, zwanym właśnie kątem magicznym ( $\varphi = \cos^{-1}(1/\sqrt{3}) = 54.7^\circ$ ), tyle samo cząsteczek „znika”, co „wchodzi” w pole widzenia sondy, a więc przez cały czas pomiary są niezaburzone wpływem anizotropii. Należy zwrócić uwagę, że pomiary przy kącie magicznym nie likwidują wpływu obrotu cząsteczek wskutek procesów solwatacji, czyli zmiany rozkładu cząsteczek rozpuszczalnika wokół cząsteczki po wzbudzeniu.

Ilościowo zmienną w czasie anizotropię  $r(t)$  definiuje się zwykle następująco [2.39-2.41, 2.50]:

$$r(t) = \frac{S_{\parallel}(t) - S_{\perp}(t)}{S_{\parallel}(t) + 2 S_{\perp}(t)}, \quad (2.17)$$

gdzie  $S$  z odpowiednimi indeksami oznacza sygnały zmierzone dla polaryzacji równoległej i prostopadłej. Sygnał  $S_M(t)$  wolny od anizotropii (zmierzony przy kącie magicznym) jest związany z nimi za pomocą relacji [2.41, 2.45, 2.50]:

$$S_M(t) = \frac{S_{\parallel}(t) + 2 S_{\perp}(t)}{3}. \quad (2.18)$$

W niedawno opublikowanej pracy przeglądowej Baskin i Zewail analizują zagadnienia struktury i orientacji molekularnej cząsteczek obserwowanych w femtosekundowej skali czasu [2.39]. Swoje rozważania rozpoczynają od przypadku swobodnego obrotu izolowanych cząsteczek po wytworzeniu anizotropii impulsem laserowym. Momenty dipolowe cząsteczek obracają się w różnych kierunkach, lecz wskutek spójnego charakteru zjawiska po czasie równym wielokrotności okresu obrotu anizotropia ich ustawień znów jest maksymalna (analogicznie jak przy sygnałach echa fotonowego). Niezerowa temperatura układu prowadzi do zdefazowania obrotów i zaniku anizotropii (czas koherencji jest tym krótszy, im wyższa jest temperatura). Wpływ oddziaływań z cząsteczkami rozpuszczalnika prowadzi do jeszcze szybszego zaniku anizotropii, gdyż przypadkowe zderzenia między cząsteczkami powodują zaburzenie swobodnych obrotów (można je traktować jako mikroskopowe tarcie) i zmianę momentu dipolowego. W przybliżeniu dłuższych czasów jest to proces kontrolowany przez dyfuzję.

W najprostszych, standardowych przypadkach początkowa, maksymalna wartość anizotropii  $r$  wynosi 0.4 i maleje jednowykładniczo do zera ze stałą szybkości obrotu cząsteczki wskutek dyfuzji rotacyjnej [2.50]. Badanie tego typu układów pozwala wyznaczyć czas reorientacji cząsteczek w różnych rozpuszczalnikach [2.40, 2.41]. Dla cząsteczek

niesymetrycznych zanik anizotropii może być wielowykładniczy, a w przypadku ograniczonej swobody obrotu anizotropia może nie zanikać do zera [2.50]. Dodatkowa składowa zaniku może pojawić się również wskutek procesu obrotu fragmentu cząsteczki, jeśli prowadzi to do zmiany jej momentu dipolowego. Zanik anizotropii wynika bowiem nie tyle z samego obrotu cząsteczek, lecz ze zmiany kierunku ich momentów dipolowych, czyli zmiany rzutu wypadkowego momentu dipolowego na kierunek polaryzacji sondy. Obrót całej cząsteczki i wewnątrzcząsteczkowe skręcenie mogą zachodzić w tej samej skali czasu [2.42], albo można obserwować tylko to ostatnie, jak to ma miejsce na przykład dla bardzo dużych cząsteczek, dla których dyfuzja rotacyjna zachodzi znacznie wolniej [2.43]. W ten sposób pomiary anizotropii pozwalają wykryć stan przejściowy o innej geometrii cząsteczki, z którym związana jest zmiana kierunku momentu dipolowego przejścia [2.44].

W przypadku pomiarów absorpcji przejściowej (szczególnie w skali femtosekundowej, w której zwykle cała cząsteczka nie zdąży się obrócić) przebieg anizotropii może mieć bardziej skomplikowany przebieg niż w dłuższych czasach dla pomiarów fluorescencyjnych. Współistnienie 3 rodzajów sygnałów w absorpcji przejściowej (absorpcja ze stanów wzbudzonych, emisja wymuszona i depopulacja stanu podstawowego), które wzajemnie różnią się znakiem, mogą pochodzić od różnych indywiduów przejściowych i nakładać się na siebie, powoduje, że teoretycznie wartość anizotropii  $r$  może przyjmować dowolne wartości [2.45] a nawet wzrastać w czasie [2.46].

## Literatura do części 2:

- [2.1] J.C. Diels, W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, Optics and Photonics, 1996
- [2.2] R. Menzel, *Photonics. Linear and Nonlinear Interactions of Laser Light and Matter*, Springer, Berlin, 2001
- [2.3] W. Demtröder, *Spektroskopia laserowa*, PWN, Warszawa, 1993
- [2.4] R. Naskręcki, *Femtosekundowa spektroskopia absorpcji przejściowej*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2000
- [2.5] J. H. Simmons, K.S. Potter, *Optical Materials*, Academic Press, San Diego, 2000
- [2.6] J. Hecht, *Laser Focus World*, luty 2000, str. 91
- [2.7] I. Walmsley, L. Waxer, Ch. Dorrer, *Rev. Sci. Instrum.*, 72 (2001) 1
- [2.8] S. Silvestri, P. Laporta, O. Svelto, *IEEE J. Quantum Electron.*, 20 (1984) 533
- [2.9] D. Marcuse, *Appl. Opt.*, 19 (1980) 1653

- [2.10] M. Lorenc, *Dynamika dezaktywacji tioketonów aromatycznych z wyższych stanów wzbudzonych badana za pomocą ultraszybkiej spektroskopii laserowej*, praca doktorska, Wydział Fizyki UAM, Poznań 2001
- [2.11] M. May, J.F. Morhange, C. Hirlmann, *Opt. Lett.*, 18 (1993) 364
- [2.12] R. Huber, H. Satzger, W. Zinth, J. Wachtveitl, *Opt. Commun.*, 194 (2001) 443
- [2.13] S. A. Kovalenko, N. P. Ernsting, J. Ruthmann, *Chem. Phys. Lett.*, 258 (1996) 445
- [2.14] R.L. Fork, C.V. Shank, C. Hirlmann, R. Yen, W.J. Tomlinson, *Opt. Lett.*, 8 (1983) 1
- [2.15] J.P. Foing, J.P. Likforman, M. Joffre, A. Migus, *IEEE J. Quantum Electr.*, 28 (1992) 2285
- [2.16] S. Pommeret, R. Naskręcki, P. van der Meulen, M. Ménard, G. Vigneron, T. Gustavsson, *Chem. Phys. Lett.*, 288 (1998) 833
- [2.17] V.I. Klimov, W. McBranch, *Opt. Lett.*, 23 (1998) 277
- [2.18] T.F. Albrecht, K. Seibert, H. Kurz, *Optics Commun.*, 84 (1991) 223
- [2.19] D. Bingemann, N.P. Ernsting, *J. Chem. Phys.*, 102 (1995) 2691
- [2.20] A.Reuther, A.Laubereau, D.N.Nikogosyan, *Opt. Commun.*, 141 (1997) 180
- [2.21] M. Rasmusson, A. N. Tarnowsky, E. Åkesson, V. Sundström, *Chem. Phys. Lett.*, 335 (2001) 201
- [2.22] C. Rulliere (ed.), *Femtosecond Laser Pulses. Principles and Experiments*, Springer-Verlag, Berlin, 1998
- [2.23] S. Yamaguchi, H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.*, 49 (1995) 1513
- [2.24] R. A. Negres, J. M. Hales, A. Kobayakov, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quant. Electron.*, 38 (2002) 1205
- [2.25] S.A. Kovalenko, A. L. Dobryakov, J. Ruthmann, N. P. Ernsting, *Phys. Rev. A*, 59 (1999) 2369
- [2.26] T. Nakayama, Y. Amijima, K. Ibuki, K. Hamanoue, *Rev. Sci. Instrum.*, 68 (1997) 436
- [2.27] K. Ekvall, P. van der Meulen, C. Dholande, L.E. Berg, S. Pommeret, R. Naskręcki, J-C. Mialocq: *J. Appl. Phys.*, 87 (2000) 2340
- [2.28] J.-K. Wang, T.-L. Chiu, C.-H. Chiu, C.-K. Sun, *J. Opt. Soc. Am. B*, 16 (1999) 651
- [2.29] C.L. Thomsen, D.Madsen, S.R. Kleiding, J. Thogersen, O. Christiansen, *J. Chem. Phys.*, 110 (1999) 3453
- [2.30] S. Woutersen, U. Emmerichs, J. Bakker, *J. Chem. Phys.*, 107 (1995) 1483
- [2.31] P. J. Reid, C. Silva, P.F. Barbara, L.Karki, J.T. Hupp, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 2609
- [2.32] S. A. Kovalenko, R. Schanz, V. M. Farztdinov, H. Henning, N. P. Ernsting, *Chem. Phys. Lett.*, 323 (2000) 312

- [2.33] M. Ziółek, R. Naskręcki, M. Lorenc, J. Karolczak, J. Kubicki, A. Maciejewski, *Opt. Commun.*, 197 (2001) 467
- [2.34] M. Ziółek, M. Lorenc, R. Naskręcki, *Appl. Phys. B*, 72 (2001) 843
- [2.35] R. A. Negres, J. M. Hales, A. Kobayakov, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.*, 27 (2002) 270
- [2.36] H. E. Lessing, A. Von Jena, M. Reichert, *Chem. Phys. Lett.*, 36 (1975) 517
- [2.37] H. E. Lessing, A. Von Jena, *Chem. Phys. Lett.*, 42 (1976) 213
- [2.38] M. Lee, W. I. Goldberg, *Phys. Rev.*, 140 (1965) 1261
- [2.39] J. S. Baskin, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 3680
- [2.40] M. Li, J. Owrutsky, M. Sarisky, J. P. Culver, A. Yodh, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5499
- [2.41] C. L. Thomsen, D. Madsen, J. Thøgersen, J. R. Byberg, S. R. Keiding, *J. Chem. Phys.*, 111 (1999) 703
- [2.42] V. Gulbinas, R. Karpicz, *Synthetic Metals*, 109 (2000) 157
- [2.43] K. Wynne, G. Haran, G. D. Reid, Ch. C. Moser, P. L. Dutton, R. M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 5140
- [2.44] P. Changenet, H. Zhang, M. J. van der Meer, M. Glasbeek, P. Plaza, M. M. Martin, *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 6716
- [2.45] D. M. Jonas, M. J. Lang, Y. Nagasawa, T. Joo, G. R. Fleming, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 12660
- [2.46] Ch. K. Min, T. Joo, M. Ch. Toon, Ch. M. Kim, Y.N. Hwang, D. Kim, N. Aratani, N. Yoshida, A. Osuka, *J. Chem. Phys.*, 114 (2001) 6750
- [2.47] L. A. Walker II, S. Pullen, B. Donovan, R. J. Sension, *Chem. Phys. Lett.*, 242 (1995) 177
- [2.48] M. Chachisvilis, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999) 7408
- [2.49] Y. Nagasawa, Y. Ando, D. Kataoka, H. Matsuda, H. Miyasaka, T. Okada, *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002) 2024
- [2.50] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1986

## Część 3

### Nieliniowe zjawiska optyczne w ultraszybkiej spektroskopii dwuimpulsowej

#### 3.1 Generacja kontinuum światła białego

Jednym z najbardziej spektakularnych zjawisk optyki nieliniowej jest generacja kontinuum światła białego (*White Light Continuum*, WLC), nazywanego również superkontinuum. Po przekroczeniu pewnego progu mocy monochromatyczna wiązka ultrakrótkich impulsów laserowych ulega poszerzeniu spektralnemu do tego stopnia, że zawiera w sobie wszystkie składowe widma światła widzialnego, czyli widzimy ją jako wiązkę białą. Taka zmiana barwy wiązki (na przykład czerwonej) w inną (białą) zawsze dostarczała badaczom dużo emocji i wywoływała zachwyt wśród obserwatorów.

Szerokie spektralnie impulsy laserowe znalazły ogromne zastosowanie przede wszystkim w spektroskopowych metodach dwuwiązkowych, w których używanie ich jako impulsu analizującego stało się obecnie powszechnie obowiązującym standardem [3.1-3.5]. Dzięki szerokiemu zakresowi częstości w impulsie próbkującym, można uzyskać pełne informacje o zmianach spektralnych badanego ośrodka. Impulsy światła białego wykorzystuje się także do uzyskiwania silnych impulsów przestrajalnych w szerokim zakresie spektralnym oraz do wytwarzania impulsów bardzo krótkich (pojedyncze femtosekundy). W pierwszym przypadku wybrany fragment widma WLC stanowi wiązkę zasiewającą w parametrycznym wzmacniaczu optycznym (OPA) [3.6 - 3.9], w drugim natomiast wykorzystuje się kompresję szerokiego spektralnie impulsu (im szerszy, tym można go bardziej skompresować) [3.2]. Wreszcie, generacja superkontinuum jest bardzo często nieodłącznym zjawiskiem towarzyszącym propagacji ultrakrótkich impulsów laserowych przez ośrodek optyczny, a zatem musi być uwzględniona w ich teoretycznym opisie i eksperymentalnej analizie. Jako przykład można chociażby wymienić przesyłanie sygnałów przez światłowody, czy mikrouszkodzenia materiału pod wpływem światła laserowego (o potencjalnym zastosowaniu w nowych, bardzo pojemnych pamięciach optycznych) [3.10].

Pomimo tylu zastosowań, zjawisko generacji światła białego jest ciągle jednym z najbardziej zagadkowych efektów. Ponad trzydzieści lat badań nad tym fenomenem można podsumować stwierdzeniem, że, według aktualnej wiedzy, do jego wytłumaczenia należy wykorzystać prawie połowę znanych zjawisk optyki nieliniowej. Pomimo tego, zgodność

teorii z eksperymentem wciąż nie jest zadowalająca, i tak naprawdę nie wiadomo, ile jeszcze mechanizmów czeka na uwzględnienie przy opisie WLC.

Dlatego też chciałbym zaproponować krótki przegląd obecnego stanu wiedzy nad generacją superkontinuum, poczynając od podstawowych, ogólnie przyjętych form jego opisu, do efektów coraz bardziej subtelnych i skomplikowanych; niestety, nierzadko ze sobą sprzecznych. Zagadnienia te będą rozważane ze szczególnym uwzględnieniem zastosowania WLC w spektroskopowych metodach dwuimpulsowych, zwłaszcza femtosekundowej spektroskopii absorpcji przejściowej. Przegląd wiedzy literaturowej będzie uzupełniony symulacjami numerycznymi oraz własnymi wynikami eksperymentalnymi.

### ***Samo-oddziaływania, czyli opis podstawowy***

To wolne tłumaczenie angielskiego słowa *self-action* jest wspólną nazwą efektów nieliniowych, zmieniających własności tego samego impulsu, który te efekty wywołuje. W mechanizmie powstawania światła białego kluczowe znaczenie ma samomodulacja fazowa (*self-phase modulation*, SPM), połączona z samoogniskowaniem wiązki (*self focusing*, SF), nazywanym czasami autokolimacją lub *self-trapping*. Nierzadko towarzyszy im efekt spiętrzania zbocza impulsu (*self-steepening*, SS).

Zacznijmy jednak od początku, czyli od pierwszego kontinuum światła białego, zaobserwowanego w 1970 r. przez Alfano i Shapiro [3.11]. Zauważone przez nich poszerzenie spektralne pikosekundowych (4 ps) impulsów światła, zogniskowanych w ciałach stałych (kryształy i szkło), zostało zinterpretowane jako wynik działania samomodulacji fazowej. Wprawdzie już wcześniej obserwowano poszerzenie spektralne linii laserowych i ramanowskich [3.12-3.14], wyjaśniane jako wynik nieliniowego wkładu do współczynnika załamania światła, ale powszechnie przyjmuje się rok 1970 r. jako początek badań nad WLC. Trzydzieści lat później, Fork i inni [3.15] donieśli o zaobserwowaniu pierwszego kontinuum femtosekundowego (impulsy o szerokości 80 fs) w strumieniu glikolu etylowego, a w 1986 r. pojawiło się pierwsze superkontinuum otrzymane w ośrodkach gazowych pod dużym ciśnieniem [3.16].

Podstawowe fakty eksperymentalne dotyczące generacji superkontinuum przedstawiają się następująco [3.2, 3.17, 3.18]: jest to efekt progowy; zakres spektralny zależy od ośrodka, w którym jest ono generowane, oraz od częstości padającego impulsu; widmo światła białego jest zmodulowane i rozciąga się dalej w kierunku większych częstości od pierwotnej (część antystokesowska) niż mniejszych (część stokesowska). WLC zachowuje

kierunek polaryzacji wytwarzającego je impulsu, choć najnowsze doniesienia (zarówno doświadczalne [3.19], jak i teoretyczne [3.20]) pokazują, że w przypadku polaryzacji kołowej jest ona wprawdzie zachowana, ale efektywność generacji ulega zmniejszeniu. Niedawno pojawiła się jednak praca [3.21], w której autorzy obserwują zmianę polaryzacji WLC, obserwowaną podczas jego generacji w izotropowych materiałach krystalicznych o strukturze sześcienną (takich jak CaF<sub>2</sub> i LiF), i tłumaczą ją nieliniową, wymuszoną dwójłomnością ośrodka. W przypadku femtosekundowego kontinuum rozbieżność wiązki jest mniejsza niż rozbieżność wiązki pierwotnej. Oprócz części centralnej, widocznej gołym okiem jako białe światło, pojawia się także emisja stożkowa w postaci koncentrycznych, wielokolorowych pierścieni, których natura i mechanizm powstawania zostaną omówione nieco później. Poniższe rozważania będą dotyczyły części centralnej wiązki, do której zresztą najczęściej odnosi się określenie: kontinuum światła białego.

Zjawiskiem uznawanym powszechnie za podstawowe przy generacji kontinuum światła białego jest samomodulacja fazowa. Sama nazwa wyjaśnia już częściowo jej mechanizm: faza pola elektromagnetycznego fali świetlnej zmienia się dodatkowo w czasie wskutek czasowych zmian współczynnika załamania. Ta zmiana fazy powoduje powstanie nowych częstości. Przedrostek „samo” wskazuje, że zmiany współczynnika załamania światła spowodowane są tym samym impulsem, który jest przez ten proces modyfikowany.

W najbardziej elementarnej postaci opis SPM można otrzymać ze wzoru (1.9), pomijając dyspersję prędkości grupowej i biorąc tylko pierwszy człon po prawej stronie tego wzoru [3.2, 3.3, 3.5]:

$$\frac{\partial}{\partial z} A = \frac{i n_2 k_0}{n_0} |A|^2 A . \quad (3.1)$$

Przedstawiając obwiednię impulsu  $A$  w postaci  $A = |A| \exp(i\varphi)$  można otrzymać następujące rozwiązanie na zmianę fazy w poszczególnych częściach impulsu:

$$\Delta\varphi = \frac{n_2 k_0 z}{n_0} |A|^2 , \quad (3.2)$$

gdzie  $z$  oznacza drogę przebytą przez impuls w ośrodku. Powyższy wzór można również otrzymać poprzez zapisanie całkowitej fazy jako  $\varphi = k z = k_0 n z / n_0 = \varphi_0 + k_0 \Delta n z / n_0$ , skorzystaniu z równania (1.10) i uwzględnieniu tylko jej dodatkowej, nieliniowej części.

Częstość  $\omega$  jest zmianą fazy w czasie, a zatem wzór na poszerzenie spektralne impulsu ( $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ ) jest następujący:

$$\Delta\omega = -\frac{\partial (\Delta\varphi)}{\partial t} = -\frac{n_2 k_0 z}{n_0} \frac{\partial}{\partial t} |A|^2. \quad (3.3)$$

Znak minus w powyższym wzorze wynika z postaci definiującego równania (1.5). Często korzysta się z nieco innej formy, wyrażając poszerzenie spektralne przez częstość podstawową i zmianę gęstości mocy:

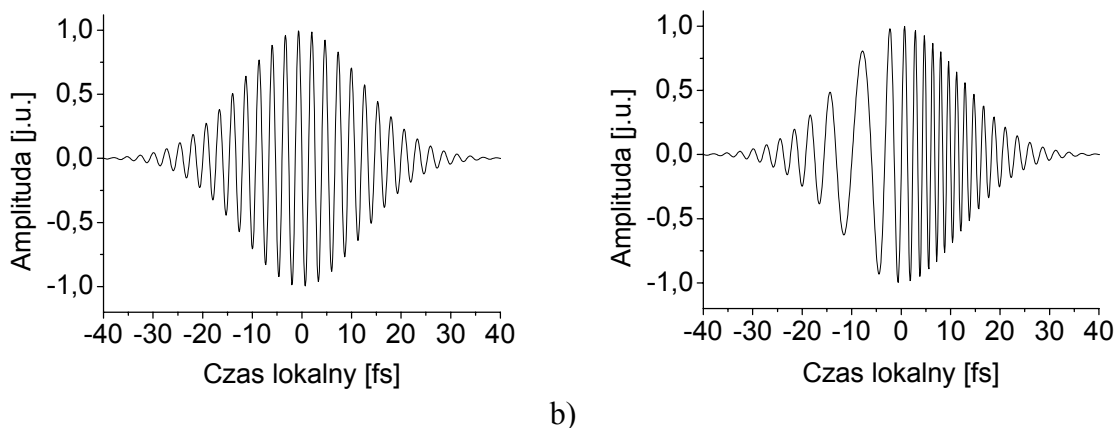
$$\Delta\omega = -\frac{n_2' \omega_0 z}{c} \frac{\partial I}{\partial t}. \quad (3.4)$$

Z równania tego wynika, że w części narastającej impulsu ( $\partial I / \partial t > 0$ ) występują zmniejszone częstości ( $\Delta\omega < 0$ ), natomiast w części opadającej - częstości większe od  $\omega_0$ . Tak więc czoło impulsu po przejściu przez ośrodek nieliniowy jest przesunięte ku czerwieni (stokesowsko), maksimum impulsu - niezaburzone, a zbocze opadające przesunięte ku fioletowi (antystokesowsko). Z rozwiązania równania (3.1) wynika również, że kształt obwiedni impulsu  $|A|$  nie ulega zmianie, a więc poszerzenia spektralne po obu stronach  $\omega_0$  są symetryczne. Dla danej gęstości mocy impulsu  $I$ , im impuls jest krótszy, tym poszerzenie jest większe, gdyż identyczne zmiany gęstości mocy zachodzą w krótszym czasie.

Prosta symulacja zjawiska samomodulacji fazowej została przedstawiona na rys. 3.1. Rys. 3.1a przedstawia początkowy, niezaburzony impuls gaussowski, w którym falę nośną opisano za pomocą funkcji sinus. Rys. 3.1b przedstawia obraz tego samego impulsu po przejściu przez ośrodek nieliniowy. Do argumentu funkcji sinus dodano nieliniową fazę, obliczoną ze wzoru (3.2). Z wykresów widać, że w części narastającej impulsu (ujemny czas lokalny) występuje rozrzedzenie modulacji paczki falowej (większe długości fali – mniejsze częstości), a w części opadającej – zagęszczenie (częstości antystokesowskie). Zagęszczenie i rozrzedzenie modulacji jest największe w miejscach największej zmiany amplitudy.

Założenie natychmiastowej nieliniowej odpowiedzi ośrodka jest słuszne, jeśli jej główny wkład pochodzi od ruchu elektronów. Przemieszczanie się chmury elektronów zachodzi w czasie rzędu pojedynczej femtosekundy, a więc w porównaniu do czasu trwania impulsu bardzo szybko. Jeśli jednak za efekty nieliniowe odpowiedzialne są w dużej mierze przemieszczenia jąder lub rotacje całych cząsteczek, wówczas odpowiedź ośrodka jest opóźniona i wyprowadzony wzór (3.4) nie jest słuszny. Zachwianiu ulega między innymi stokesowsko-antystokesowska symetria (większa część poszerzenia znajduje po stronie fal dłuższych).





Rys. 3.1. Symulacja zjawiska SPM. Rys. (a) przedstawia gaussowski impuls o szerokości połówkowej 20 fs i długości fali nośnej 800 nm. Na rys. (b) pokazano ten sam impuls po przejściu przez 1 mm warstwę wody, przy założeniu gęstości mocy 14 000 GW/cm<sup>2</sup> (energia 22 μJ przy średnicy wiązki 0.1 mm)

Efekt samomodulacji fazowej, proporcjonalny do gęstości mocy wiązki laserowej, może zostać bardzo znacząco wzmocniony przez samoogniskowanie wiązki. Samoogniskowanie wynika z przestrzennych zmian nieliniowego współczynnika załamania światła, tak jak SPM wynika z jego zmian czasowych. Po raz pierwszy zjawisko samoogniskowania zastało teoretycznie opisane w 1965 r. [3.22]. Zgodnie ze wzorem (1.10), w centralnej części wiązki współczynnik załamania jest największy i zmniejsza się w miarę oddalania od osi wiązki. Wiązka światła zachowuje się zatem tak, jakby była skupiana za pomocą soczewki: im większe natężenie impulsu, tym ogniskowanie jest silniejsze. Najbardziej znanym zastosowaniem zjawiska samoogniskowania jest pasywna synchronizacja modów w laserach femtosekundowych (*Kerr lens mode-locking*). Podczas samoogniskowania, po pokonaniu określonej odległości w ośrodku, średnica wiązki osiąga graniczną, minimalną wartość, przy której dalsze ogniskowanie równoważone jest przez dyfrakcję. Początkowa średnica wiązki może ulec zmniejszeniu nawet kilkaset razy, stąd też gęstość mocy w ośrodku zwiększa się wskutek tego procesu o kilka rzędów wielkości. Następnie, w zależności od warunków i własności ośrodka (w szczególności od dyspersji współczynnika załamania światła i procesów nieliniowych wyższych rzędów) wiązka może propagować się dalej w postaci wąskiej nici (*filament*) lub ulec rozogniskowaniu. Przy dostatecznie dużych mocach obserwuje się również samoogniskowanie wiązki do kilku nici. Niedawno zaobserwowano, że stabilizacja natężenia pomiędzy wieloma takimi niemi prowadzi do stałego poszerzenia spektralnego superkontinuum, niezależnego od natężenia wiązki generującej [3.23] (dla odpowiednio dużych natężeń, przy których poszerzenie spektralne osiąga maksymalną wartość, dalsze zwiększanie natężenia nie zmienia tej

wartości). Okazuje się również, że tworzenie kilku nici zamiast jednej zachodzi łatwiej dla polaryzacji liniowej niż kołowej [3.24].

Zjawisko samoogniskowania światła dość szybko powiązано z generacją superkontinuum ze względu na identyczne progowe natężenia fali elektromagnetycznej, potrzebne do zajścia obydwu procesów. Progową gęstość mocy dla samoogniskowania w przypadku wiązki ciągłej można dość łatwo wyprowadzić przy upraszczającym założeniu prostokątnego rozkładu osiowego natężenia wiązki [3.3,3.25].

Zależność mocy wiązki  $P$  od gęstości mocy  $I$  przy jej średnicy  $d$  wyraża się wzorem:

$$P = I \pi d^2 / 4 \quad (3.5)$$

Wiązka światła o długości fali  $\lambda$ , rozchodząca się w ośrodku o współczynniku załamania  $n_0$  posiada rozbieżność kątową  $\theta$  równą:

$$\theta = \frac{1.22 \lambda}{2 d n_0}. \quad (3.6)$$

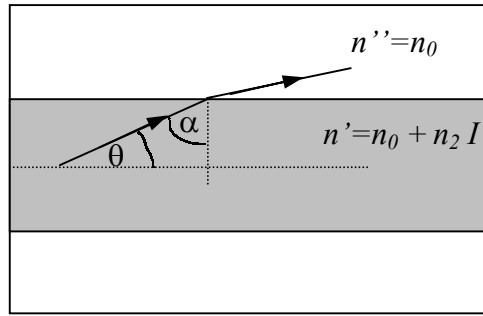
Kąt graniczny  $\alpha$ , przy którym następuje całkowite wewnętrzne odbicie przy przejściu od ośrodka o większym współczynniku załamania światła  $n'$  do ośrodka o mniejszym współczynniku załamania  $n''$  spełnia zależność  $\sin \alpha = n''/n'$  (kąt  $\alpha$  liczony jest względem normalnej do powierzchni, na której zachodzi załamanie). W warunkach propagacji wiązki o przekroju prostokątnym w ośrodku nieliniowym warunek ten przekłada się (rys. 3.2) na wzór:  $\cos \theta = n_0 / (n_0 + n_2 I)$ . Korzystając z rozwinięcia funkcji cosinus dla małych kątów ( $\cos \theta = 1 - \theta^2 / 2$ ) można otrzymać, że:

$$\theta^2 = \frac{2 n_2' I}{n_0 + n_2' I} \approx \frac{2 n_2' I}{n_0} \quad (3.7)$$

Jeśli rozbieżność wiązki wskutek dyfrakcji nie jest większa niż kąt, przy którym zachodzi całkowite wewnętrzne odbicie, to wiązka światła znajduje się na granicy samoogniskowania. Zatem, porównanie wzorów (3.6) i (3.7) i wstawienie wyliczonej na ich podstawie średnicy  $d$  do równania (3.5) prowadzi do następującego wyrażenia na progową moc potrzebną do samoogniskowania:

$$P_{prog} = \frac{(1.22)^2 \pi \lambda^2}{32 n_0 n_2'} \approx 0.15 \frac{\lambda^2}{n_0 n_2'} \quad (3.8)$$

Okazuje się, że dokładne wyliczenia numeryczne dają wynik niewiele różniący się od wyniku otrzymanego z powyższego wzoru, pomimo przyjętego założenia o rozkładzie prostokątnym impulsu.



Rys. 3.2. Dyfrakcja wiązki laserowej i całkowite wewnętrzne odbicie w ośrodku nieliniowym.

Sytuacja komplikuje się, gdy zamiast wiązki ciągłej lub długich (nanosekundowych) impulsów, mamy do czynienia z impulsami ultrakrótkimi. Wówczas, wpływ SPM i dyspersji prędkości grupowej powoduje, że wartości progowych gęstości mocy są większe [3.17]. Ponadto, poszczególne fragmenty impulsu (w różnych punktach obwiedni czasowej) należy traktować odrębnie, jako tworzące swoje własne ogniska, w różnym czasie i miejscu, zależnym od ich początkowego natężenia. Część centralna impulsu utworzy ognisko najwcześniej, pozostałe fragmenty – odpowiednio później. Model ten, zwany często wędrującym ogniskiem (*moving focus*), był intensywnie rozwijany na początku lat siedemdziesiątych [3.26, 3.27]. Współcześnie próbuje się znaleźć prawidłowy opis tego procesu przy uwzględnianiu coraz większej liczby zjawisk, stosując skomplikowane metody numeryczne, oparte na nieliniowym równaniu Schrödingera [3.28-3.36]. Niedawno zaproponowany został alternatywny opis zjawiska samoogniskowania, powstały poprzez rozwinięcie na ośrodki nieliniowe formalizmu macierzowego ABCD [3.37], stosowanego często w liniowej optyce geometrycznej.

Nawet w przypadku natychmiastowej nieliniowej odpowiedzi ośrodka, dla dostatecznie silnego pola elektrycznego może dojść do modyfikacji czasowego kształtu impulsu. Dla dodatniego  $n_2$  zbocze opadające impulsu porusza się szybciej niż jego maksimum (które znajduje się w strefie większego współczynnika załamania), skutkiem czego maksimum jest „doganiane” przez zbocze opadające. W efekcie następuje spiętrzenie tylnego zbocza impulsu, jak to zostało po raz pierwszy teoretycznie przewidziane przed DeMartini’ego i innych [3.38].

Pochodna po czasie we wzorze (3.4) osiąga większą wartość tam, gdzie zmiana natężenia jest gwałtowniejsza, czyli w części opadającej impulsu. Zatem spiętrzenie tylnego zbocza, które odpowiada za powstawanie wyższych częstotliwości w procesie samomodulacji, prowadzi do spektralnej asymetrii „na korzyść” części antystokesowskiej. Stąd też spiętrzenie

zbozca zostało zaproponowane przez Yanga i Shena [3.39] jako mechanizm wyjaśniający spektralną asymetrię femtosekundowego superkontinuum. Uzyskali oni analityczne wyrażenie na tę asymetrię, które zostało później nieznacznie poprawione w pracy [3.5].

Ze względu na pewne podobieństwo do akustycznych fal uderzeniowych, spiętrzanie zbozca nazywa się czasami optyczną falą uderzeniową (*optical intensity shock* lub *wave shock formation*). Na rys. 3.3 w prosty sposób zasymulowano numerycznie efekt spiętrzania zbozca dla określonych warunków eksperymentalnych. Impuls początkowy o obwiedni gaussowskiej został podzielony na dostatecznie małe przedziały, dla których natężenie ma stałą wartość. Każdy z przedziałów porusza się z prędkością odwrotnie proporcjonalną do „swojego” współczynnika załamania (obliczonego ze wzoru (1.10)), zależnego od „swojego” natężenia. Można obliczyć, jakie będzie względne opóźnienie każdego przedziału w stosunku do propagacji z prędkością grupową niezaburzoną efektami nieliniowymi. Krzywe na rysunku odzwierciedlają czasowe położenia poszczególnych przedziałów po przejściu określonej odległości w ośrodku.

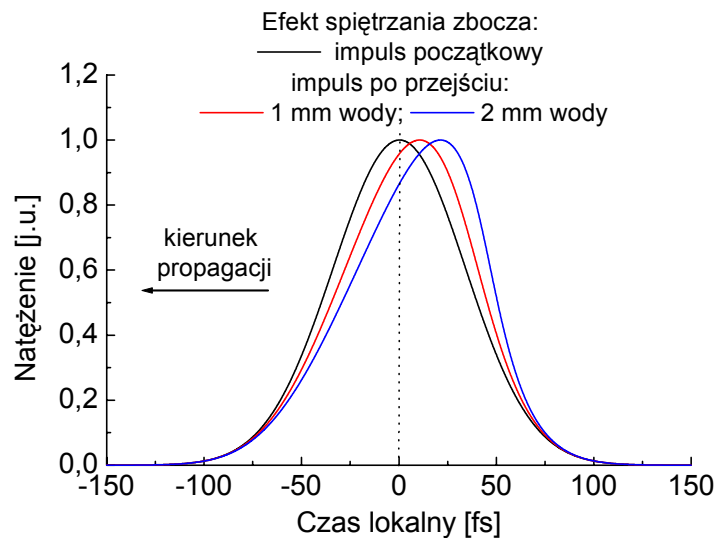
Okazuje się, że czysty efekt spiętrzania zbozca impulsu jest trudny do bezpośredniego zaobserwowania, gdyż zazwyczaj towarzyszy mu wiele innych, nieliniowych efektów optycznych. Poza pionierską obserwacją Grischkowsky’ego i współpracowników dla impulsów nanosekundowych [3.40], spiętrzanie tylnego zbozca obserwowane było zwykle pośrednio, poprzez niesymetryczne poszerzenie spektralne lub oscylacje części opadającej impulsu [3.41].

Przybliżenie wolnozmiennego obwiedni impulsu (SVE) jest słuszne tylko dla impulsów laserowych z zakresu widzialnego o czasie trwania powyżej 10 fs. Okazuje się jednak, że dla impulsów krótszych (dla których nie można stosować nieliniowego równania Schrödingera i należy uwzględnić sprzężenie pomiędzy czasowymi i przestrzennymi parametrami) teoria również przewiduje spiętrzanie zbozca [3.42], także przy uwzględnieniu dyspersji prędkości grupowej.

W tym miejscu warto może wspomnieć o interesującym wyniku uzyskanym niedawno przez Silva i Mendonca [3.43]. Autorzy ci opisali podstawowe własności superkontinuum na podstawie kinetycznej teorii fotonowej. Do półklasycznego opisu pola elektromagnetycznego wykorzystuje się w niej równania opisujące dystrybucję fotonów w przestrzeni fazowej wektora falowego. Uzyskali oni spektralne poszerzenie impulsu, asymetrię stokesowsko-antystokesowską oraz spiętrzanie zbozca podczas propagacji impulsu w ośrodku, zgodne z dotychczas stosowanym podejściem, opartym o zmianę fazy impulsu laserowego. Przekornie można powiedzieć, że wyprowadzili wyniki samomodulacji fazowej bez korzystania z ...

modulacji fazy. Oznacza to, że krótkie impulsy wytworzone z niespójnych źródeł światła lub impulsy laserowe o przypadkowym rozkładzie fazy także podlegają omawianym w tym rozdziale procesom. W przypadku impulsów niespójnych występuje jednak brak modulacyjnego, interferencyjnego charakteru poszerzonego widma.

W języku „fotonowym” samomodulacja fazowa i spiętrzanie zbocza znajdują bardzo ciekawe, intuicyjne wytłumaczenie. Fotony z przedniej części impulsu znajdują się w obszarze ujemnego gradientu współczynnika załamania światła (względem kierunku propagacji, z równania (1.10), dla dodatniego  $n_2$ ), są więc spowalniane, czyli ich częstość ulega zmniejszeniu (przesunięcie ku czerwieni). Z kolei fotony z tylnej części impulsu znajdują się w strefie gradientu dodatniego, „przechodzą” więc podczas propagacji ze strefy o większym  $n$  do strefy o mniejszym  $n$  (a więc z wolniejszej do szybszej), czyli są przyspieszane (przesuwane ku fioletowi). Jeśli chodzi o spiętrzanie zbocza, to fotony w pobliżu maksimum impulsu poruszają się najwolniej, ze względu na największy  $n$  w tym miejscu, co prowadzi do wyprzedzania ich przez fotony z tylnej części impulsu i formowania gwałtownie kończącego się zbocza impulsu.



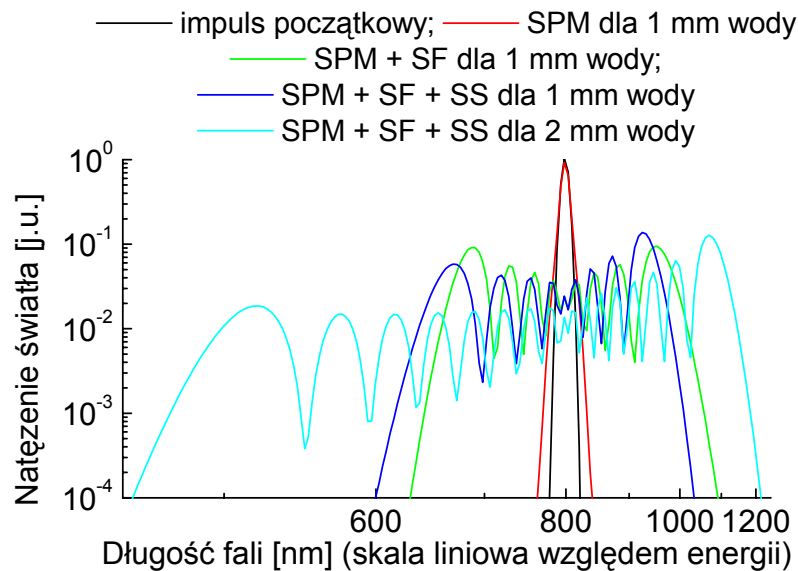
Rys. 3.3. Symulacja efektu spiętrzania zbocza impulsu. Przedstawiono obwiednię początkowo gaussowskiego impulsu, dla długości fali 800 nm i czasie trwania 100 fs, po przejściu przez warstwę odpowiednio 1 i 2 mm wody. Energia w impulsie wynosi 5  $\mu$ J, a średnica wiązki laserowej - 20  $\mu$ m.

W zdecydowanej większości przypadków nieliniowy współczynnik załamania światła  $n_2$  ma wartość dodatnią i tak też we wszystkich wcześniejszych rozważaniach przyjmowano. W niektórych materiałach, przy szczególnych warunkach eksperymentalnych, można jednak uzyskać ujemne wartości  $n_2$  [3.44]. Warunki te omówiono w rozdziale 3.2 przy opisie dwufotonowej absorpcji. Dla ujemnego  $n_2$  dyskutowane wcześniej procesy przedstawiają się

„odwrotnie”, tzn. samomodulacja fazowa prowadzi do większych częstotliwości z przodu impulsu niż z tyłu, spiętrzeniu ulega narastająca część impulsu, a poszerzenie stokesowskie jest większe niż antystokesowskie. Warta uwagi może być praca Lami i innych [3.45], w której autorzy donoszą o zaobserwowaniu tych efektów po przejściu impulsów femtosekundowych o długości fali 627 nm przez kryształ siarczku kadmu (CdS). Zmierzony przez nich profil impulsu jest jedną z nielicznych w literaturze bezpośrednich obserwacji spiętrzenia zbocza impulsu. Ponadto, dyspersja normalna prowadzi w takim wypadku do kompresji impulsu, gdyż działa przeciwnie na rozkład częstotliwości niż samomodulacja fazowa (większe częstotliwości, generowane w narastającej części impulsu, są opóźniane w stosunku do niższych częstotliwości, powstających w części opadającej). Po przejściu przez 130  $\mu\text{m}$  warstwę CdS 105-fs impuls laserowy ulega poszerzeniu do 115 fs dla małych mocy i zawężeniu do 82 fs dla dużych mocy, przy których występują efekty nieliniowe. Warto dodać, że tego typu własności stwarzają nowe możliwości przy propagacji impulsów solitonowych (*solitons*), czyli takich, dla których czasowa obwiednia nie ulega zmianie podczas przebywania dużych odległości w ośrodku (na przykład w światłowodach). Dotychczas jednym ze sposobów uzyskiwania takiej propagacji były ośrodki z anomalną dyspersją i dodatnim  $n_2$  [3.5], tutaj natomiast mamy do czynienia z sytuacją odwrotną.

W celu podsumowania powyższej analizy wykonano prostą symulację widm światła białego, powstającego wskutek omawianych wyżej procesów. Ich wynik przedstawiono na rys. 3.4. Dla otrzymania widma wykonano transformatę Fouriera czasowego obrazu paczki falowej (podobnego do przedstawionych na rys. 3.1). Przy uwzględnianiu efektu spiętrzenia zbocza obwiednia paczki falowej została wykorzystana z symulacji na rys. 3.3. Parametry zostały tak dobrane, aby były możliwie bliskie warunkom eksperymentalnym, w których generowane jest superkontinuum dla potrzeb femtosekundowego spektrometru absorpcji przejściowej, opisanego w części 4. Gaussowskie impulsy o długości fali 800 nm i połówkowym czasie trwania 100 fs (FWHM) mają energię 5  $\mu\text{J}$ . Jako przykładowy ośrodek do generacji WLC wybrano wodę, dla której współczynnik  $n_2'$  wynosi  $2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ . Podobne wartości tego współczynnika posiadają również inne typowe ośrodki optyczne, takie jak szkło kwarcowe i fluorek wapnia, dlatego wyniki otrzymane dla tych ośrodków nie odbiegają istotnie od przedstawionych na rys. 3.4. Wskutek ogniskowania szacunkowa średnica wiązki laserowej w ośrodku wynosi 100  $\mu\text{m}$ , co odpowiada gęstości mocy 640  $\text{GW}/\text{cm}^2$ . Jak widać z rysunku, poszerzenie spektralne w takich warunkach, czyli z

uwzględnieniem wyłącznie samomodulacji fazowej, jest po przejściu przez warstwę 1 mm wody bardzo niewielkie.



Rys. 3.4. Symulacja widma światła białego przy uwzględnieniu efektów samomodulacji fazowej (SPM), samoogniskowania (SF) i spiętrzenia zbrocza (SS). Wartości parametrów używanych do symulacji podano w tekście.

Moc rozważanego impulsu wynosi 5 MW, podczas gdy dla wody próg samoogniskowania, wyliczony z przybliżonego wzoru (3.8) dla wiązki ciągłej, wynosi 3.6 MW. W pełni uzasadnione jest więc uwzględnienie tego procesu. Dane literaturowe wskazują, że samoogniskowanie prowadzi do zmniejszenia średnicy wiązki do  $20 \mu\text{m}$  (lub przy odpowiednich warunkach nawet do  $5 \mu\text{m}$ ). Przy średnicy  $20 \mu\text{m}$  gęstość mocy wzrasta do  $16\,000 \text{ GW/cm}^2$  i poszerzenie spektralne jest zdecydowanie większe. Na uwagę zasługuje modulacyjny charakter widma. Dodatkowe uwzględnienie efektu spiętrzenia zbrocza, zgodnie z wcześniejszymi przewidywaniami, prowadzi do asymetrii widma na korzyść części antystokesowskiej. Efekt ten jest na rys. 3.4 jeszcze wyraźniejszy, jeśli podwoi się drogę impulsu w ośrodku nieliniowym do 2 mm.

Okazuje się, że pomimo uwzględnienia wszystkich powyższych procesów (samomodulacji fazowej wraz ze spiętrzeniem zbrocza impulsu, wzmocnionym przez znaczące zwiększenie gęstości mocy wskutek samoogniskowania) opis teoretyczny nie zgadza się dobrze z wynikami pomiarów. Między innymi, obserwowana asymetria spektralna jest większa niż powinno to wynikać z efektu spiętrzenia zbrocza. Co ważniejsze, szerokość spektralna kontinuum wcale nie wzrasta wraz ze zwiększaniem nieliniowych własności ośrodka (współczynnika  $n_2$ ), w którym jest generowane. Na przykład, w benzenie i

dwusiarczku węgla (o wyjątkowo dużych współczynnikach nieliniowych  $n_2$ ) obserwuje się niewielkie poszerzenie spektralne, podczas gdy w identycznych warunkach w wodzie generuje się bardzo szerokie WLC [3.46]. Niezbędne są zatem nowe mechanizmy tłumaczące zjawisko generacji kontinuum białego światła.

### ***Jonizacja, czyli krok w głąb***

Już w 1973 r. Bloembergen zaproponował [3.47] lawinową jonizację (*avalanche ionization*) jako mechanizm wyjaśniający asymetrię widma światła białego i ograniczający proces samoogniskowania impulsów pikosekundowych. W procesie tym „zasiewający”, wolny elektron jest „podgrzewany” przez pole elektromagnetyczne do energii wystarczającej do wzbudzenia (wskutek zderzenia) innego elektronu do pasma przewodnictwa. Te dwa elektrony wzbudzają kolejne i gęstość wytworzonej w ten sposób plazmy elektronowej wzrasta w sposób wykładniczy. Plazma ta daje ujemny wkład do współczynnika załamania światła (wzór (1.11)), który „znosi” dodatni wkład nieliniowy (od  $n_2' I$ ) [3.23]. Wskutek tego wiązka ulega rozogniskowaniu, a szybkie zmniejszenie współczynnika załamania (powodujące tym samym zmniejszenie zmiany fazy fali elektromagnetycznej) prowadzi do wygenerowania szerokiego widma po stronie antystokesowskiej, podobnie jak przy spiętrzaniu zbocza impulsu.

Koncepcja to została zaadoptowana w pracy Brodour'a i China [3.17] do opisu superkontinuum femtosekundowego. Autorzy w bardzo systematyczny i przejrzysty sposób dyskutują szczegółowe zagadnienia jego generacji i postulują kluczowe znaczenie plazmy elektronowej. Zamiast lawinowej jonizacji, która w zakresie femtosekundowym odgrywa niewielką rolę (gdyż czas potrzebny na jej wybudowanie jest zbyt długi w stosunku do czasu trwania impulsu), zaproponowano jonizację wielofotonową, w której przejście elektronów do pasma przewodnictwa następuje na drodze pochłonięcia kilku fotonów jednocześnie, przy dużych gęstościach mocy fali elektromagnetycznej.

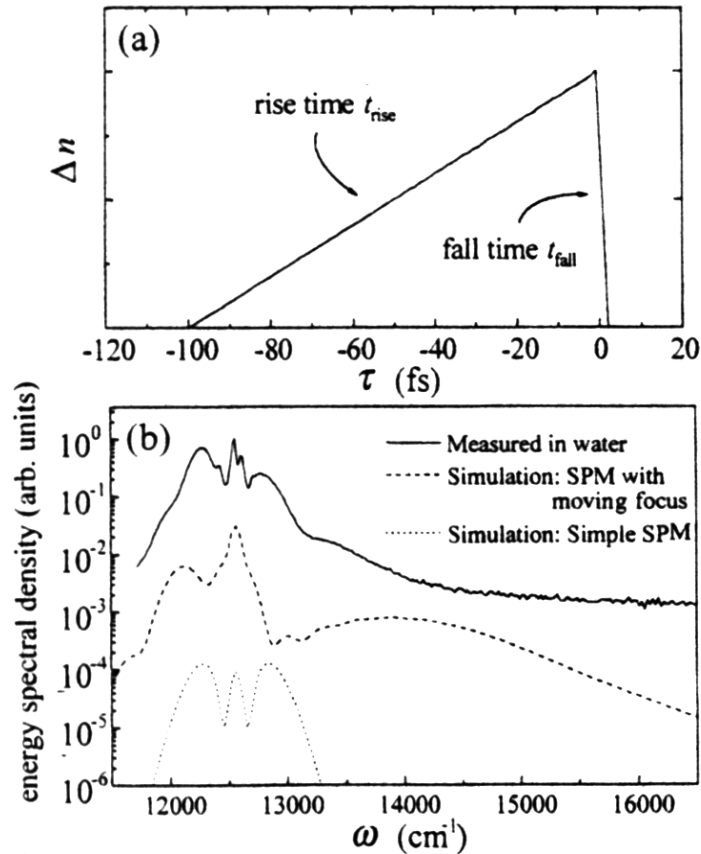
Kopia rysunku z oryginalnej pracy [3.17], przedstawiona na rys. 3.5 (str. 48), pokazuje istotę tego mechanizmu. Podczas samoogniskowania wiązki światła nieliniowy wkład do współczynnika załamania  $\Delta n$  wzrasta wskutek zmniejszania średnicy i wzrostu gęstości mocy (wzór (1.10)). Wzrost ten jest stosunkowo powolny (rys. 3.5a). W momencie osiągnięcia odpowiedniego, progowego natężenia zachodzi wielofotonowa jonizacja, a ujemny wkład do współczynnika załamania (pochodzący od plazmy elektronowej) powoduje gwałtowne



zmniejszenie  $\Delta n$ . Czas, w którym ten proces zachodzi, można oszacować jako połowę cyklu optycznego (1.3 fs dla 800 nm), kiedy to amplituda pola elektrycznego osiąga maksimum. Jak to zostało pokazane wcześniej, poszerzenie spektralne jest proporcjonalne do zmiany w czasie dodatkowej (nieliniowej) fazy (wzór (3.3)), czyli do czasowej zmiany  $\Delta n$ . Tak więc wzrost  $\Delta n$  odpowiada za stosunkowo niewielkie poszerzenie stokesowskie, a jego gwałtowne zmniejszenie (w bardzo krótkim czasie) generuje znacznie szersze widmo po stronie antystokesowskiej. Efektem jest bardzo silna asymetria oraz relatywnie płaski charakter widma w części bardziej niebieskiej, zgodne jakościowo z wynikami eksperymentalnymi (rys. 3.5b).

Jednym z najważniejszych wyników eksperymentalnych w opisywanej pracy jest przedstawienie zależności szerokości spektralnej generowanego widma kontinuum od bariery energetycznej, potrzebnej do jonizacji. Ci sami autorzy donosili już o tym nieco wcześniej w krótkim komunikacie [3.48]. Okazuje się, że im szersza jest przerwa energetyczna, tym część antystokesowska widma światła białego jest także szersza. Z badanych materiałów największą przerwę miały fluorek litu (LiF) i fluorek wapnia (CaF<sub>2</sub>) i rzeczywiście generowane w nich superkontinuum pokrywa największy zakres spektralny.

Zachowanie takie łatwo wytłumaczyć w oparciu o model wielofotonowej jonizacji, pamiętając, że przejście od procesu  $n$ -fotonowego do  $(n+1)$ -fotonowego wymaga określonego wzrostu gęstości mocy. W miarę samoogniskowania wiązki zwiększa się gęstość mocy fali elektromagnetycznej i zwiększa się także  $\Delta n$  (rys. 3.5a). Dla materiałów o niewielkiej przerwie energetycznej próg jonizacji zostanie uzyskany wcześniej i rozogniskowanie nastąpi zanim narastające  $\Delta n$  osiągnie wystarczającą wartość do znacznego poszerzenia antystokesowskiego. Dlatego, na przykład, nie obserwuje się superkontinuum w benzenie i dwusiarczku węgla, dla których przejście do pasma przewodnictwa wymaga dla długości fali 800 nm tylko absorpcji dwufotonowej. Im większa przerwa energetyczna, tym do zaistnienia jonizacji potrzeba więcej fotonów, a więc większej gęstości mocy i zakumulowania większego  $\Delta n$  (którego gwałtowne zmniejszenie generuje niebieską część widma). Ponieważ szerokość przerwy energetycznej jest odwrotnie proporcjonalna do współczynnika  $n_2$ , tak więc poszerzenie superkontinuum maleje ze wzrastającym  $n_2$ , co jest w jawnej opozycji do klasycznego, prostego efektu samomodulacji, przedstawionego w poprzednim rozdziale.



Rys. 3.5. Rysunek z pracy [3.17]. Część (a) przedstawia zmianę wartości współczynnika załamania światła przy założeniu mechanizmu jonizacji wielofotonowej. W części (b) porównano widmo superkontinuum zmierzone w wodzie do widma otrzymanego z symulacji, w których współczynnik załamania zmienia się jak na wykresie (a), oraz, dodatkowo, dla zwykłej samomodulacji fazy.

Dodatkowym argumentem przemawiającym za procesem rozogniskowania są wyniki obserwacji szerokości wiązki na drodze jej propagacji. Autorzy omawianej pracy zastosowali tu oryginalne podejście. Szerokość wiązki mierzą zawsze na wyjściu z próbki, a przesunięcie obserwacji o określony dystans uzyskiwane jest przez odpowiednie przemieszczenie soczewki, skupiającej wiązkę femtosekundowych impulsów w próbce. Pomiar pokazuje wyraźne minimum (szerokość 10  $\mu\text{m}$ ), które utrzymuje się przez około 250  $\mu\text{m}$ , po czym wiązka zaczyna się poszerzać.

W podobny sposób mierzona jest rozbieżność wiązki superkontinuum. Okazuje się, że jest ona znacznie mniejsza niż rozbieżność wiązki pierwotnej, ale tylko wtedy, kiedy po generacji kontinuum pokonuje jeszcze przez pewien dystans w materiale. W sytuacji, kiedy białe światło powstaje tuż przed wyjściem z próbki, rozbieżność jego wiązki jest nawet większa niż wiązki pierwotnej.

A zatem, czy wszystko już wiadomo?

## ***Czy coś naprawdę wiemy, czyli naukowy wielogłos***

Pomimo niewątpliwie rzetelnego i przekonującego przedstawienia problemu powstawania WLC w omówionej w poprzednim rozdziale pracy [3.17], stanowisko innych autorów dalekie jest od pełnej z nią zgodności. Dotyczy to zarówno artykułów, które pojawiły przed jej opublikowaniem, jak i po [3.49, 3.29, 3.30, 3.34].

Zjawiskami, które dość często były uważane za mające istotne znaczenie podczas generacji superkontinuum, są parametryczne i ramanowskie procesy czterofotonowe. Stosunkowo niedawno Wittmann i Penzkofer przedstawili analizę femtosekundowego kontinuum [3.49], opierając swoje wyjaśnienie o szeroki zbiór oddziaływań czterofotonowych, takich jak: wymuszone rozpraszanie ramanowskie, koherentne rozpraszanie antystokesowskie, odwrócone rozpraszanie ramanowskie, zdegenerowane parametryczne oddziaływanie czterofotonowe, oddziaływanie czterofotonowe pompowane częstotliwością laserową i ramanowską, częstotliwościowa konwersja w górę i w dół. Każde z tych oddziaływań generuje odpowiednie maksima lub minima w widmie światła białego, które, zdaniem autorów, ulegają poszerzeniu wskutek klasycznego zjawiska samomodulacji fazowej oraz modulacji wzajemnej (*cross-phase modulation*). Te rozmaite minima i maksima dość dobrze zgadzają się z widmami eksperymentalnymi, choć równie prawdopodobne wydaje się wyjaśnienie tych ostatnich modulacyjnym charakterem, wynikającym wyłącznie z procesów przedstawionych we wcześniejszych rozdziałach.

Poza tym przeciw kluczowej roli procesów czterofotonowych świadczy konieczność spełnienia warunku dopasowania fazowego wektorów falowych, które prowadziłyby do pojawienia się rozkładu kąтового w widmie kontinuum i przestrzennego rozdzielania różnych częstotliwości, co jest w sprzeczności z niewielką rozbieżnością wiązki superkontinuum [3.17]. Wprawdzie w pracy [3.49] rozważa się oddziaływania, w których występuje pewne poprzeczne niedopasowanie fazowe, ale brakuje w niej odniesień tego niedopasowania do eksperymentalnych wartości rozbieżności wiązki. Ponadto, w widmie WLC powinno występować nie obserwowane znaczne zmniejszenie intensywności światła poniżej podwojonej częstości pierwotnej, gdyż krótsze fale wymagają procesów nieliniowych wyższych rzędów. Procesy czterofotonowe nie wyjaśniają również czasowego charakteru superkontinuum, w szczególności czasowego rozkładu różnych częstotliwości.

Obecnie w literaturze coraz rzadziej proponowane są oddziaływania czterofotonowe i ramanowskie jako pierwotne procesy prowadzące do generacji femtosekundowego kontinuum światła białego. Jest jednak bardzo prawdopodobne, że zaczynają one odgrywać

rolę przy gęstościach mocy znacznie przekraczających próg generacji [3.17], jak również dla zakresu pikosekundowego i nanosekundowego [3.50 - 3.54]. Doświadczenie pokazuje także, że w materiałach, dla których łatwo zachodzą procesy ramanowskie, trudno jest otrzymać stabilne kontinuum [3.18].

Warto chyba w tym miejscu zrobić krótką dygresję na temat emisji stożkowej, towarzyszącej generacji WLC. Obserwuje się ją (także podczas generacji kontinuum w układzie do pomiaru absorpcji przejściowej, na którym wykonywałem pomiary) jako różnokolorowe pierścienie wokół centralnej, białej wiązki superkontinuum, których promień rośnie ze zmniejszaniem długości fali. Przy zwiększaniu energii impulsu pierścienie te zaczynają się zlewać ze sobą. Łatwo zauważyć, że procesy czterofotonowe z ich warunkiem dopasowania fazowego wydają się dobrym kandydatem do wyjaśnienia takiej emisji, co zresztą zostało już zaproponowane [3.55]. W pracy tej autorzy uzyskali dobrą zgodność zależności kątowej dla poszczególnych długości fali z warunkami dopasowania fazowego. Emisję stożkową otrzymali oni dla cienkiej strugi glikolu etylowego, a w obliczeniach uwzględnili zwiększenie współczynnika załamania światła wskutek procesów nieliniowych.

Istnieją też alternatywne koncepcje dotyczące natury emisji stożkowej. Golub [3.56] zaproponował do jej wytłumaczenia mechanizm analogiczny do powstawania promieniowania Czerenkowa. Z kolei Kosareva i inni [3.57] wyjaśnili emisję w powietrzu przestrzennym efektem samomodulacji fazowej, połączonym z generacją plazmy (mechanizm podobny do przedstawionego w poprzednim podrozdziale, lecz dotyczący współrzędnych przestrzennych, a nie czasowych). Jako ciekawostkę można podać, że pomiary zaprezentowane w pracy [3.57] odbywały się w ponad stumetrowym korytarzu, przez który przebiegała wiązka laserowa, skupiona wskutek samoogniskowania do pojedynczej nici. Pokazuje to, że pomimo ultrakrótkiego czasu trwania impulsów, eksperymenty w „femtosekundowej fizyce” również mogą odbywać się w „dużej skali” odległości.

Różnobarwne pierścienie emisji stożkowej znikają przy zwiększeniu gęstości mocy, a zamiast nich pojawia się niebieska poświata (dla generacji WLC wiązką 800 nm), otaczająca białą, centralną plamkę. Próby wyjaśnienia tego obrazu zostały podjęte w pracy [3.58], w której zmierzono zależność kąta rozbieżności superkontinuum w zależności od długości fali dla dużych intensywności w wodzie. Ponieważ kąt ten zwiększa się dla częstości coraz bardziej antystokesowskich (a także stokesowskich) w stosunku do częstości centralnej, wymieszane częstości dają centralną, białą plamkę, a niebieska część widma jej charakterystyczną otoczkę.

W ciągu ostatnich 10 lat nastąpił gwałtowny rozwój metod numerycznych stosowanych do rozwiązywania nieliniowego równania Schrödingera (1.9), z uwzględnieniem coraz większej liczby efektów, których wyniki dość mocno zaburzyły dotychczasowy obraz generacji superkontinuum. Po raz pierwszy Rothenberg [3.28] uwzględnił wpływ dyspersji prędkości grupowej w skali femtosekundowej i teoretycznie pokazał, że prowadzi to do podziału początkowego impulsu na dwa, zanim dojdzie do znaczącego samozogniskowania. Każdy z tych dwóch impulsów ulega następnie dalszemu samoogniskowaniu i czasowej kompresji. Mechanizm ten stoi w sprzeczności z przyjmowanym wcześniej modelem przemieszczającego się ogniska. Spektralnym skutkiem podziału impulsu jest modulacja widma superkontinuum. Eksperymentalne i teoretyczne potwierdzenie podziału impulsów zostało przedstawione w pracach [3.32] i [3.33]. W pierwszej z nich zaobserwowano również dalszy podział impulsów przy większej intensywności światła, w drugiej doniesiono natomiast o powtórny łączeniu podzielonych impulsów, jeśli gęstość mocy wzrasta jeszcze bardziej.

Geata [3.29] rozwiązując podobne równania otrzymał znaczące poszerzenie antystokesowskie jako wynik wyłącznie efektu spiętrzenia z boczna, bez uwzględniania wielofotonowej jonizacji. Jej uwzględnienie w numerycznych obliczeniach prowadzi, zdaniem tego autora, do poszerzenia stokesowskiego, co stoi w zdecydowanej sprzeczności z mechanizmem zaproponowanym w pracy [3.17]. Aby wyjaśnić spektralną asymetrię na korzyść części bardziej niebieskiej Gaeta sugeruje, że zjawiska jonizacyjne i generacja plazmy zachodzą po efektywnym spiętrzeniu z boczna i wygenerowaniu antystokesowskiego WLC. Inny model przyjmują autorzy pracy [3.34], dotyczącej numerycznych symulacji generacji superkontinuum w powietrzu, którzy zakładają, że po samoogniskowaniu impuls laserowy utrzymuje przez pewien czas swój kształt i maksymalną intensywność. Do wyjaśnienia asymetrii widma wykorzystują oni nieliniowe człony wyższych rzędów ( $\chi^{(5)}$ ). Podobny wniosek wynika z teoretycznej pracy [3.35]. Jeszcze inne rozwiązanie otrzymali autorzy pracy [3.30]. Przy określonych parametrach początkowych impulsu ustala się stan równowagi pomiędzy nieliniowością współczynnika załamania światła, dyspersją prędkości grupowej i wielofotonową jonizacją. Wynikiem tego jest uformowanie wąskiej wiązki (ale nie tak wąskiej jak typowe „nici” podczas samoogniskowania), utrzymującej się przez długi dystans (*self channeling*), oraz znaczne skrócenie czasu trwania impulsu.

Propagacji ultrakrótkich impulsów światła w różnych warunkach poświęcona jest teoretyczna praca Junnarkara [3.31]. Autor zajął się dwoma podstawowymi rodzajami oddziaływania ultrakrótkich impulsów. Pierwszy z nich, kiedy moc impulsu przekracza

krytyczną wartość dla samoogniskowania, dotyczy typowych warunków generacji superkontinuum. Otrzymane przez autora rozwiązanie potwierdza, że zjawisko generacji plazmy może być głównym mechanizmem odpowiedzialnym za poszerzenie antystokesowskie oraz podział impulsu. W drugim przypadku energia w impulsie jest stosunkowo niewielka, ale za to wiązka jest zewnętrznie silnie zogniskowana do bardzo małej średnicy. W takich warunkach krytyczna moc impulsu potrzebna do samoogniskowania nie jest przekroczona, ale gęstość mocy może osiągać znaczne wartości, wystarczające do wystąpienia jonizacji. Wytworzona w ten sposób plazma powoduje lokalne uszkodzenia materiału o rozmiarach mniejszych niż długość fali światła laserowego, zwane mikrouszkodzeniami, szczegółowo badane przez różne grupy pod kątem zastosowań aplikacyjnych [3.10, 3.59 - 3.62] (bardzo wydajne nośniki pamięci, struktury falowodowe, siatki dyfrakcyjne). Jonizacja w ośrodku zachodzi w tym wypadku nie tylko na drodze absorpcji wielofotonowej, ale przede wszystkim wskutek mechanizmu lawinowego, który trwa długo po przejściu femtosekundowego impulsu. Obserwacja zmian w ośrodku, które istnieją przez znaczny czas po przejściu impulsu przez ośrodek, została niedawno zaobserwowana nową metodą interferometryczną [3.63]. W pracy [3.31] zasugerowano również, że pod wieloma względami, szczególnie pod kątem mikrouszkodzeń, najbardziej odpowiednim czasem trwania impulsów jest około 100 fs, gdyż przy krótszych czasach trwania wpływ dyspersji prędkości grupowej znacząco komplikuje spodziewane procesy.

Jak zatem widać, stanowiska różnych grup badawczych dotyczące coraz subtelniejszych aspektów generacji superkontinuum dalekie są od zgodności. W zależności od przyjętych parametrów rozwiązania nieliniowego równania Schrödingera mogą się dość znacznie między sobą różnić i do ostatecznego rozstrzygnięcia niezbędne są dalsze badania, a szczególnie kompleksowe wyniki eksperymentalne (zarówno spektralne, jak i czasowe).

### ***Pomiary własne i wnioski, czyli co z tego wynika dla spektroskopowych technik dwuimpulsowych***

Rzadko zdarza się we fizyce, aby istniała tak duża różnica pomiędzy stopniem trudności zaobserwowania jakiegoś zjawiska a wytłumaczeniem jego mechanizmu. Generacja superkontinuum jest tutaj przykładem zdecydowanej przewagi tego pierwszego, czyli eksperymentu. Aby zobaczyć generację białego światła wystarczy dysponować femtosekundowym laserem i przezroczystym kawałkiem materiału, lecz do pełnego,

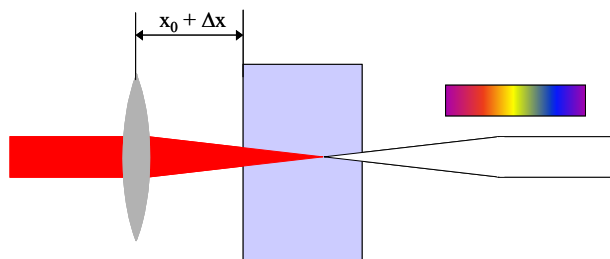
modelowego, matematycznego wyjaśnienia swoich spostrzeżeń nie wystarczają nawet złożone równania z optyki nieliniowej. Jeśli chodzi o wykorzystanie WLC w dwuimpulsowych technikach spektroskopowych, to znajduje się ono gdzieś pomiędzy tymi dwiema skrajnościami: z jednej strony nie wystarczy po prostu w jakiś sposób wygenerować superkontinuum, z drugiej nie potrzeba aż tak wnikliwego wejścia w teorię.

Ważnym parametrem jest czas trwania wybranej długości fali z superkontinuum. Niektórzy autorzy przyjmują, że jest on znacznie krótszy od impulsu pompującego [3.64], gdyż powstające wskutek samomodulacji częstości mają charakter natychmiastowy i nie można stosować klasycznego podejścia z fourierowskiej analizy impulsów. Na znacznie krótszy czas trwania poszczególnych składowych wskazują również symulacje dla prostego procesu samomodulacji fazowej, przedstawione w dodatku 2, które zostały wykonane w oparciu o rozkład Wignera – Villa. Z kolei z innych prac eksperymentalnych wynika [3.65 - 3.67], że czas trwania poszczególnych składowych spektralnych jest porównywalny z czasem trwania impulsu generującego WLC. Dla samych pomiarów dwuimpulsowych nie ma to krytycznego znaczenia, gdyż szerokość czasowa funkcji aparaturowej zależy od czasu trwania funkcji korelacji pompa-sonda. Tę ostatnią otrzymuje się z pomiarów eksperymentalnych i nie potrzeba określać, czy na jej czas trwania składają się porównywalne szerokością czasową impulsy pompujący i sondujący, czy też krótki impuls sondujący i znacznie dłuższy pompujący.

Podstawowym wnioskiem z pracy [3.17], a także z innych, podobnych prac, jest to, że zasadnicza część kontinuum powstaje na bardzo krótkim odcinku, niemalże punktowo (na dystansie 0.2 mm cała część antystokesowska). Dalej świergot superkontinuum zwiększa się wskutek efektu dyspersji prędkości grupowej (zjawisko opisane w rozdziale 2.1), tak więc im generacja następuje bliżej początku ośrodka, tym świergot jest większy. Zostało to potwierdzone w pracy [3.68], w której autorzy określili miejsce generacji WLC w próbce (po uwzględnieniu samoogniskowania), obliczyli dyspersję dla pozostałego dystansu i otrzymali dobrą zgodność z eksperymentalnie zmierzoną zależnością położenia czasowego różnych składowych spektralnych superkontinuum. Także w pracy [3.6] autorzy generują białe światło jak najbliżej końca materiału w celu zminimalizowania świergotu. Należy jednak wziąć również pod uwagę, że zbyt krańcowe ustawienie powoduje niestabilną generację, a także dużą rozbieżność wiązki.

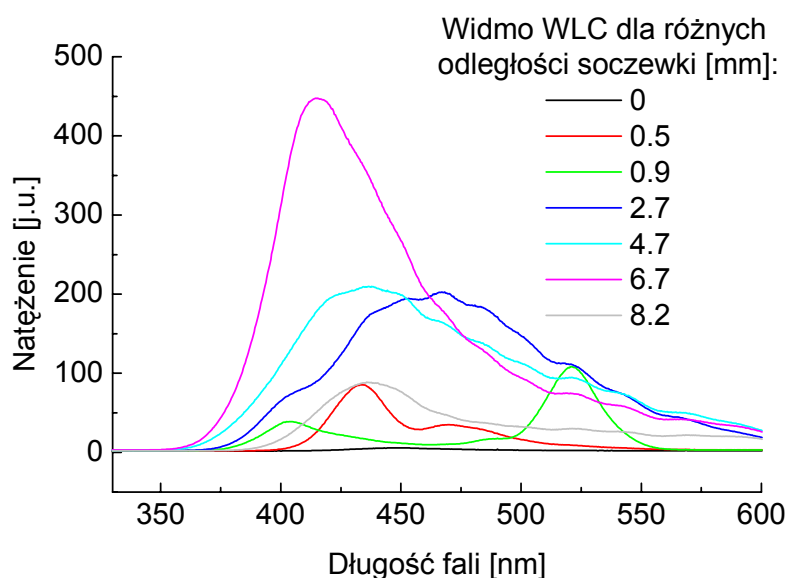
W celu przetestowania i potwierdzenia tych wniosków wykonana została seria eksperymentów na spektrometrze do badań absorpcji przejściowej z femtosekundową zdolnością rozdzielczą, opisanym w części 4. Impulsy 100 fs (FWHM) o długości fali 800 nm

skupiane były za pomocą soczewki o ogniskowej 10 cm w 2 mm płytce fluorku wapnia lub w 1 cm komórce pomiarowej z wodą. Za autorami pracy [3.17] przyjęto, że zmiana położenia soczewki ogniskującej wiązkę na próbce do generacji WLC o odległość  $\Delta x$  (rys. 3.6) powoduje przesunięcie o odległość  $\Delta x / n_0$  punktu generacji WLC w ośrodku, gdzie  $n_0$  jest liniowym współczynnikiem załamania światła w tym ośrodku.



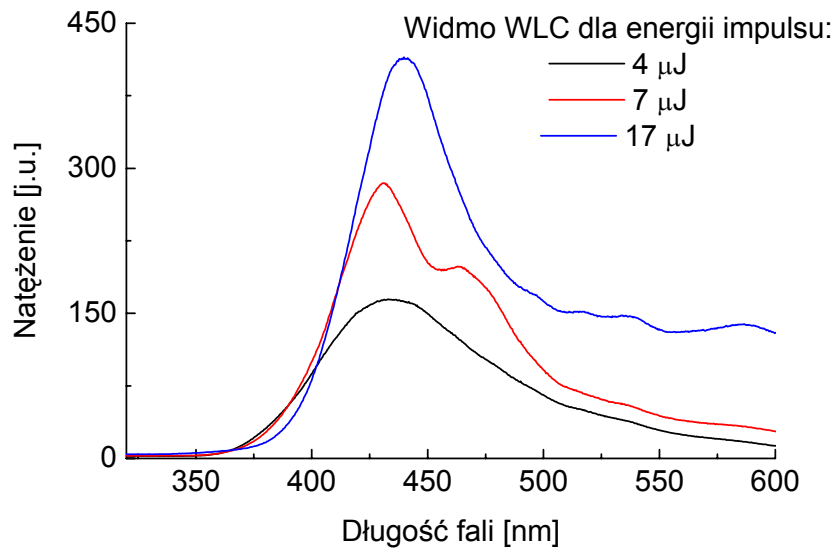
Rys. 3.6. Schematyczny rysunek obrazujący warunki eksperymentalne przy generacji WLC

Na rys. 3.7 i 3.8 pokazano zależność obserwowanej części antystokesowskiej widma superkontinuum w wodzie, odpowiednio od wspomnianego przesunięcia oraz od energii w impulsie. Położenie zerowe  $x_0$  ma znaczenie umowne, ważna jest raczej różnica między poszczególnymi położeniami  $\Delta x$ . W początkowym zakresie położen soczewki w widmie dominują linie ramanowskie i gołym okiem widać najpierw barwę niebieską (krzywa czerwona na rys. 3.7), a potem zieloną (krzywa zielona). Dopiero później pojawia się typowe, szerokie, białe kontinuum.



Rys. 3.7. Widmo światła białego w wodzie dla różnych odległości  $\Delta x$  soczewki od komórki pomiarowej.



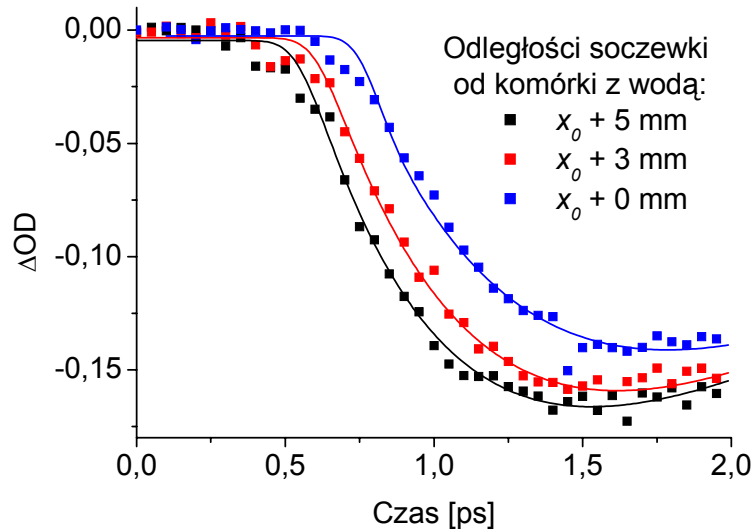


Rys. 3.8. Widmo światła białego w wodzie dla różnych energii impulsu.

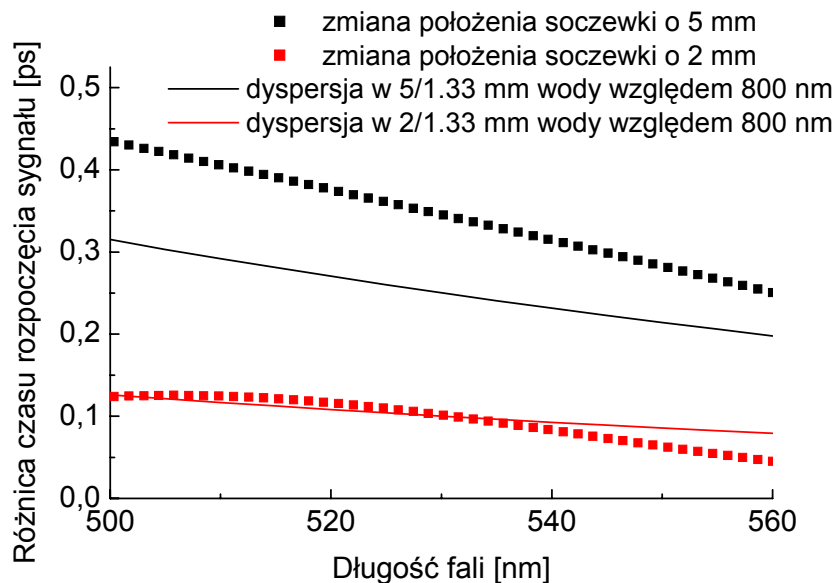
Wyniki pokazują, że prosty mechanizm generacji WLC, oparty o samomodulację fazową, samoogniskowanie i spiętrzanie zbrocza nie może zachodzić, gdyż przewiduje on, zgodnie ze wzorem (3.4), zwiększanie zakresu spektralnego przy zwiększającej się energii impulsu i drodze w ośrodku. Tymczasem, we wszystkich warunkach wygenerowana graniczna długość fali jest mniej więcej stała i wynosi około 370 nm (rys. 3.8). Podobne wyniki uzyskano dla generacji WLC we fluorku wapnia, z tym że w jego przypadku superkontinuum pokrywało zakres spektralny już od 300 nm. Niedawno pojawiła się praca [3.9], w której autorzy donoszą o pojedynczym przypadku zaprzeczenia reguły stałej spektralnej granicy antystokesowskiej, niezależnej od energii wiązki. Dla 3 mm płytki z fluorku wapnia przy energii 20  $\mu\text{J}$  i impulsach 100 fs otrzymali oni superkontinuum już od 280 nm, ale z silnym zmodulowaniem spektralnym.

Na rys. 3.9 i 3.10 pokazano z kolei wyniki badań własnych wpływu położenia soczewki skupiającej na świergot superkontinuum w wodzie. Do wyznaczenia świergotu wykorzystano fotowycielanie szklanego filtra barwnego typu  $\Gamma\text{OCT}$ , który wprawdzie nie daje informacji w zbyt szerokim zakresie spektralnym (niecałe 100 nm), ale narastanie jest łatwe do dopasowania ze względu na silny sygnał. Początek sygnału określono z dopasowania splotu funkcji aparaturowej z jednowykładniczym narastaniem. Przykład takiego dopasowania pokazano na rys. 3.9. Jak widać, przy oddalaniu soczewki sygnał rozpoczyna się coraz wcześniej. Jest to jakościowo zgodne z jonizacyjnym modelem generacji WLC. Im

soczewka znajduje się dalej od komórki z wodą, tym generacja następuje bliżej początku komórki, a działająca na dalszym odcinku dyspersja opóźnia bardziej część antystokesowską w stosunku do długości 800 nm. W efekcie dana długość fali (na przykład 540 nm z rys. 3.9) pojawia się później, czyli przy zmniejszaniu opóźnienia między pompą a sondą będzie oddziaływać z pompą wcześniej.



Rys. 3.9. Sygnał fotowycielania filtru barwnego dla długości fali 540 nm wraz z dopasowanymi krzywymi dla różnych odległości soczewki od komórki z wodą.



Rys. 3.10. Porównanie zmiany czasu rozpoczęcia sygnału fotowycielania przy przesuwaniu soczewki (z rys. 3.9) z teoretycznymi krzywymi dyspersji prędkości grupowej.

W celu dopasowania ilościowego na rys. 3.10 przedstawiono czas narastania sygnału fotowysielania w zakresie spektralnym od 500 do 560 nm (wygładzony dopasowaniem wielomianu 3 stopnia). Teoretyczne opóźnienie względem 800 nm obliczono przy założeniu dyspersji prędkości grupowej w wodzie na odcinku równym przesunięciu soczewki, podzielonym przez współczynnik załamania wody. Dopasowanie nie jest w pełni zadowalające, szczególnie dla większych wartości przesunięcia. Należy jednak wziąć pod uwagę, że sygnał fotowysielania różni się trochę kształtem przy różnych długościach fali, stąd określenie początku sygnału może być zniekształcone. Poza tym nie jest jasne, czy w rozważanych warunkach eksperymentalnych dyspersja prędkości grupowej nie jest zaburzona czynnikami nieliniowymi, wywołwanymi przez poruszającą się przed superkontinuum resztę impulsu 800 nm.

Podobne pomiary wykonano w płytce z fluorku wapnia, wykorzystując do określenia świergotu kontinuum sygnały TPA i XPM (opisane w rozdziałach 3.2 i 3.4). Wyniki okazały się jeszcze trudniejsze do interpretacji, gdyż w miarę oddalania soczewki świergot nie wykazywał monotonicznego wzrostu ani zmniejszania. Jedną z przyczyn mogła być zmiana kształtu wspomnianych sygnałów przy różnych położeniach soczewki oraz ich niewielka amplituda, porównywalna z szumami układu detekcji. Wskutek tego precyzyjne określenie czasu zerowego dla poszczególnych długości fali mogło być obarczone dużym błędem. Można stwierdzić, że zmiana położenia soczewki w zakresie 2 mm (w takim przedziale następowała jeszcze wydajna generacja superkontinuum) spowodowała rozrzut świergotu około 200 fs dla zakresu spektralnego od 350 do 550 nm. Dla porównania, różnica czasu przejścia przez 2 mm warstwę fluorku wapnia dla tych długości fali wynosi 240 fs. Z kolei inne pomiary, wykonane przy mniejszej energii wiązki generującej WLC i wykorzystujące wyłącznie sygnał TPA (w płytce BK7) do określania jego świergotu, nie wskazywały na żadne zmiany w funkcji położenia soczewki. Zmieniając jej położenie w zakresie 1 mm (w którym to zakresie wygenerowane kontinuum było wystarczające do otrzymania sygnałów TPA), świergot WLC, w granicach błędu jego wyznaczenia, nie ulegał zmianie, jak również nie zmieniała się średnia szerokość czasowa sygnału TPA (określająca czas trwania impulsów).

Należy zwrócić jeszcze uwagę, że stosowane podejście do określenia położenia maksymalnego zogniskowania w próbce jest różne w pracach [3.17] i [3.68]. W pierwszej z nich geometryczne ognisko soczewki znajduje się za próbką, ale wskutek samoogniskowania przybliży się do soczewki. Dlatego wraz z oddalaniem się soczewki miejsce generacji antystokesowskiej części WLC przesuwa się coraz bliżej początku próbki. W pracy [3.68]

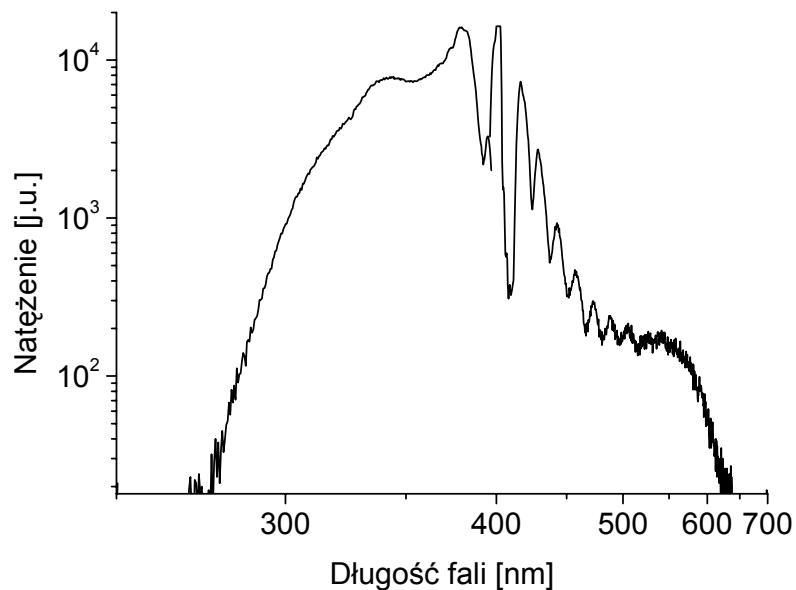
geometryczne ognisko znajduje się przed próbką, a więc w miarę oddalania soczewki na wejściu do próbki wiązka ma coraz większą średnicę, czyli samoogniskowanie zachodzi coraz bliżej końca próbki. Biorąc pod uwagę obydwa podejścia, należy przypuszczać, że oddalając soczewkę od ośrodka do generacji WLC najpierw nastąpi zwiększanie świergotu superkontinuum (geometryczne ognisko za lub wewnątrz ośrodka, miejsce generacji przesuwa się do początku), a następnie jego zmniejszanie (geometryczne ognisko przed ośrodkiem).

W celu porównania własności kontinuum światła białego generowanego za pomocą impulsów o różnych długościach fali, wykonano dodatkowe eksperymenty, w których użyto do wytworzenia kontinuum wiązki 400 nm zamiast 800 nm. Widmo takiego kontinuum, uzyskanego w 2 mm fluorku wapnia, pokazano na rys. 3.11. Część stokesowską i antystokesowską zmierzono w dwóch odrębnych pomiarach, za każdym razem stosując filtry do wycięcia dominującego natężenia na długości fali 400 nm. Dolna granica spektralna wygenerowanego WLC wynosi 280 nm, co daje znacznie mniejsze poszerzenie antystokesowskie, wynoszące  $11\,000\text{ cm}^{-1}$  ( $1/(280\text{ nm}) - 1/(400\text{ nm})$ ), w stosunku do  $21\,000\text{ cm}^{-1}$  przy generacji impulsami 800 nm ( $1/(300\text{ nm}) - 1/(800\text{ nm})$ ). Z kolei górna granica w części stokesowskiej wynosi około 620 nm, co daje poszerzenie równe  $9\,000\text{ cm}^{-1}$ . Z powodów aparaturowych nie można było zmierzyć widma powyżej 800 nm, ale dane literaturowe [3.17] wskazują, że w przypadku generacji impulsami 800 nm poszerzenie stokesowskie wynosi około  $2\,500\text{ cm}^{-1}$ . Wynika z tego, że asymetria widma przy generacji krótszymi falami jest znacznie mniejsza. Zmniejszenie poszerzenia w części antystokesowskiej przy generacji za pomocą krótszych długości fali można wytłumaczyć w oparciu o opisany wcześniej model jonizacyjny. Fotony 400 nm mają dwukrotnie większą energię niż fotony 800 nm, tak więc dla tych pierwszych próg jonizacji zostanie osiągnięty przy mniejszej gęstości mocy  $I$  fali elektromagnetycznej w ośrodku. W związku z tym gwałtowne zmniejszenie współczynnika załamania nastąpi przy mniejszej jego wartości  $\Delta n$  (zależnej od nieliniowej części  $n_2' I$ ), co z kolei prowadzi do mniejszej zmiany spektralnej  $\Delta\omega$ .

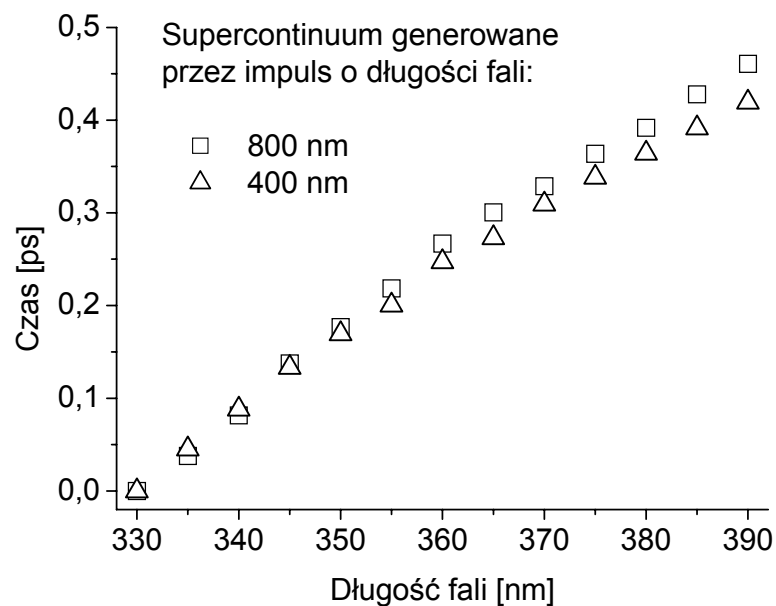
Na rys. 3.12 porównano świergot impulsu światła białego przy dwóch różnych długościach fali wiązki generującej superkontinuum. Do wyznaczenia świergotu, zarówno dla generacji 800 nm jak i 400 nm, posłużono się sygnałem TPA w tej samej, 2 mm komórce pomiarowej z metanolem, używając 266 nm impulsu wzbudzającego. Czas rozpoczęcia sygnału dla każdej długości fali można było dokładnie określić (pomimo znaczącego

poszerzania czasowego sygnału TPA wraz ze wzrastającą długością fali sondującej) dzięki zastosowaniu wzoru (2.14), uwzględniającego dyspersję prędkości grupowej w próbce. Jak widać z rysunku, świergot przy generacji 400 nm jest nieco mniejszy, a różnica w zakresie spektralnym 330-390 nm wynosi około 50 fs.

Podstawowym wnioskiem z powyższych rozważań jest fakt, że z punktu widzenia spektroskopii dwuimpulsowej korzystniejsze jest generowanie kontinuum za pomocą dłuższych fal (wiązką podstawową lasera tytanowo szafirowego zamiast drugą harmoniczną), gdyż wówczas dysponuje się w jednym pomiarze szerszym zakresem spektralnym. Nieco mniejszy świergot kontinuum w przypadku generacji krótszymi falami ma w tym wypadku znaczenie drugorzędne, gdyż i tak znacząca jego część związana jest nie z samym ośrodkiem do generacji kontinuum, lecz z pozostałymi optycznymi elementami dyspersyjnymi przed próbką.



Rys. 3.11 Widmo światła białego wygenerowane w 2 mm płytce fluorku wapnia za pomocą impulsów o długości fali 400 nm i czasie trwania około 100 fs (FWHM).



Rys. 3.12. Świergot kontinuum światła białego generowanego impulsami o różnej długości fali, zmierzony za pomocą dwufotonowej absorpcji przejściowej w 2 mm warstwie metanolu, przy wzbudzeniu impulsami 266 nm.

Za pomocą pomiarów absorpcji przejściowej podjęto również próbę zweryfikowania opisanych wcześniej kontrowersji dotyczących czasu trwania poszczególnych składowych spektralnych superkontinuum. Sprawdzenie takie wydaje się proste, należy bowiem porównać zmierzoną funkcję korelacji pompa-sonda dla przypadku, gdy impulsem sondującym jest superkontinuum, oraz gdy impulsem sondującym jest impuls generujący superkontinuum, w tej samej próbce i dla tej samej geometrii wzbudzenia. Niestety, konkretne próby nie przyniosły spodziewanych rezultatów. Dla długości fali wzbudzającej 400 nm (druga harmoniczna lasera tytanowo-szafirowego) nie udało się znaleźć odpowiedniego sygnału na długości fali 800 nm, która służyła do generacji superkontinuum we fluorku wapnia. Z kolei przy wzbudzeniu próbki impulsem 266 nm (trzecia harmoniczna) i generacji kontinuum impulsem 400 nm zbyt mała energia impulsu pompującego (maksymalnie do 5  $\mu\text{J}$ ) powodowała, że procesy, za pomocą których można zmierzyć funkcję korelacji pompa-sonda (na przykład dwufotonowa absorpcja) były widoczne tylko w grubych próbkach (na przykład 2 mm metanolu). Czas trwania zmierzonych w ten sposób sygnałów korelacji był znacznie dłuższy od czasu trwania impulsów i odzwierciedlał przede wszystkim dyspersję prędkości grupowej w próbce (rozdział 2.2), wobec czego wyznaczenie czasu trwania impulsów (szczególnie dla długości fali 400 nm) było obarczone bardzo dużym błędem. Przy okazji tych pomiarów porównano również czas rozpoczęcia sygnału dla sondującego impulsu

400 nm po wygenerowaniu superkontinuum i bez wygenerowania (również przechodzącego przez ośrodek do generacji, ale bez zogniskowania), który z dokładnością do 50 fs nie uległ zmianie. Nie jest to jednak zaskakujące, gdyż ewentualne opóźnienie impulsu, spowodowane nieliniowym zwiększeniem współczynnika załamania światła (wzór (1.10)) jest znacznie mniejsze. Dla szacowanej gęstości mocy przy generacji superkontinuum wynoszącej  $16\,000\text{ GW/cm}^2$  (impulsy 100 fs, 5  $\mu\text{J}$ , średnica wiązki przy samoogniskowaniu 20  $\mu\text{m}$ ) opóźnienie to wynosi 7 fs na 1 mm fluorku wapnia (współczynnik  $n_2'$  wynosi  $2 \times 10^{-16}\text{ cm}^2/\text{W}$ ), tak więc do jego zaobserwowania potrzebna byłaby znacznie lepsza rozdzielczość czasowa.

Podjęciem zwykle stosowanym w dwuwiązkowych metodach eksperymentalnych jest każdorazowe wybieranie takich warunków generacji światła białego (mocy wiązki i odległości soczewki od ośrodka do generacji WLC), aby było ono jak najbardziej stabilne natężeniowo i jednorodne przestrzennie. Wszystkie powyższe rozważania wskazują na to, że jeśli chcemy dysponować superkontinuum o precyzyjnie określonym świergotcie, to należy poświęcić temu dodatkową uwagę, gdyż w różnych warunkach światło może generować się w różnych miejscach ośrodka. Należałoby więc po każdorazowej zmianie mocy wiązki lub odległości soczewki wykonać nowy pomiar świergotu superkontinuum, albo wykalibrować go wcześniej dla używanego zakresu mocy i odległości soczewki. W przeciwnym wypadku musimy się liczyć z tym, że niepewność wyznaczania świergotu będzie równa dyspersji czasu przejścia przez ośrodek dla skrajnych długości fali z mierzonego zakresu spektralnego.

### 3.2 Absorpcja wielofotonowa

Dla promieniowania elektromagnetycznego o stosunkowo niewielkiej gęstości mocy (poniżej  $10^{10}$  W/m<sup>2</sup>) wiele substancji jest przezroczystych w zakresie światła widzialnego i bliskiego nadfioletu. Jednakże, naświetlenie tych samych substancji ultrakrótkimi impulsami laserowymi o dużej mocy może powodować, że zaczynają one wydajnie absorbować promieniowanie poprzez mechanizm absorpcji wielofotonowej. Absorpcja taka polega na jednoczesnym pochłonięciu kilku fotonów i przejściu do wyższego poziomu elektronowego za pośrednictwem poziomów „wirtualnych” [3.69, 3.44]. Na przykład, dla impulsów laserowych o czasie trwania 100 fs, średnicy wiązki 1 mm (FWHM) i energii w impulsie w zakresie od 0.1 do 100 μJ (najczęściej używane w badaniach spektroskopowych) szczytowa gęstość energii wynosi od  $10^{12}$  do  $10^{15}$  W/m<sup>2</sup> (0.1 do 100 GW/cm<sup>2</sup>).

Zmiana natężenia promieniowania  $I$  w funkcji drogi  $x$  przebytej w ośrodku, wskutek zaistnienia procesu jednoczesnej absorpcji  $n$  fotonów o identycznej energii, dana jest wzorem:

$$\frac{\partial I(x)}{\partial x} = -\beta_n I^n(x), \quad (3.9)$$

gdzie  $\beta_n$  jest współczynnikiem absorpcji  $n$ -fotonowej, wyrażonym w jednostkach  $\beta_n = [\text{m}^{2n-3} \text{W}^{1-n}]$ . Jak widać, prawdopodobieństwo jednoczesnej absorpcji coraz większej liczby fotonów wzrasta wraz ze wzrostem natężenia padającego promieniowania: najpierw pojawia się absorpcja dwufotonowa (TPA, *Two Photon Absorption*), następnie trójfotonowa, itd. Warunkiem koniecznym wydajnego procesu  $n$ -fotonowej absorpcji jest jednak istnienie pasma absorpcji stacjonarnej dla długości fali  $n$  razy mniejszej od długości fali padającego promieniowania.

W femtosekundowych pomiarach dwuimpulsowych typu pompa-sonda wpływ absorpcji wielofotonowej może być dwójakiego rodzaju. Po pierwsze, absorpcja kilku fotonów z wiązki pompującej (najczęściej dwóch lub trzech) powoduje przejście do wyższych poziomów energetycznych, niż wynikałoby to z długości fali wzbudzenia. Proces taki nazywa się czasami zdegenerowanym, żeby podkreślić fakt, że absorbowane fotony mają tę samą długość fali. Czasami wykorzystuje się ten mechanizm celowo, aby zbadać poziomy elektronowe niedostępne dla wzbudzenia jednofotonowego. Zwykle jednak jest to efekt niepożądany, zmniejszający obsadzenie cząsteczek w badanym stanie i mogący powodować pojawienie się dodatkowych sygnałów, związanych z wyższymi stanami energetycznymi badanej cząsteczki (lub układu), bądź też indywidualami, które mogą z nich powstawać. Aby określić zakres energii impulsów pompujących, dla których zachodzi zwykła absorpcja



jednokwantowa i nie pojawiają się procesy wielofotonowe, można wykonać pomiar transmisji badanego układu w funkcji natężenia promieniowania. Transmisja  $T$ , zdefiniowana jako stosunek natężenia przechodzącego  $I_p$  do padającego  $I_0$  ( $T = I_p / I_0$ ), wynosi dla poszczególnych procesów (ze wzoru (3.9)) [3.70]:

$$\text{absorpcja 1 fotonowa:} \quad T = \exp(-\alpha L) \quad (3.10)$$

$$\text{absorpcja 2 fotonowa:} \quad T = \frac{1}{1 + \beta L I_0} \quad (3.11)$$

$$\text{absorpcja 3 fotonowa:} \quad T = \frac{1}{\sqrt{1 + 2\gamma L I_0^2}} \quad (3.12)$$

gdzie  $L$  oznacza grubość ośrodka,  $\alpha$  jest współczynnikiem absorpcji liniowej,  $\beta$  współczynnikiem absorpcji dwufotonowej, a  $\gamma$  współczynnikiem absorpcji trójfotonowej. Jak widać, tylko w przypadku absorpcji jednokwantowej transmisja nie zależy od natężenia padającego promieniowania. Ponadto, inny przebieg zależności transmisji od natężenia dla procesu dwu- i trzykwantowego może posłużyć do rozstrzygnięcia, ilu fotonowa absorpcja faktycznie zachodzi (a tym samym, do jakiego poziomu elektronowego następuje wzbudzenie) [3.70, 3.71].

Warto w tym miejscu wspomnieć, że w wielu materiałach dwufotonowa absorpcja daje największy przyczynek do dyspersji nieliniowego współczynnika załamania światła  $n_2$  [3.44, 3.72]. Tak jak w optyce liniowej współczynnik absorpcji  $\alpha$  jest powiązany ze współczynnikiem załamania światła  $n$  poprzez relacje Kramersa-Kröniga (patrz rozdział 2.1), tak analogiczną relację można wyprowadzić pomiędzy  $\beta$  i  $n_2$ . Za pomocą takiej relacji można bardzo dobrze przewidzieć zachowanie się półprzewodników i dielektryków [3.72]. Okazuje się, że nieliniowy współczynnik załamania światła  $n_2$  jest proporcjonalny do odwrotności czwartej potęgi przerwy energetycznej  $E_g$  pomiędzy pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa. Jego zależność od częstości  $\omega$  fotonów przedstawia się następująco: dla niskich częstości (w stosunku do  $E_g$ ) współczynnik  $n_2$  rośnie wraz ze wzrostem  $\omega$ , osiągając maksimum blisko zakresu absorpcji dwufotonowej ( $\hbar\omega \approx E_g / 2$ ), po czym maleje, osiągając wartości ujemne dla  $\hbar\omega / E_g > 0.7$  (ujemne wartości  $n_2$  powodują szereg nietypowych efektów nieliniowych, wspomnianych w rozdziale 3.1).

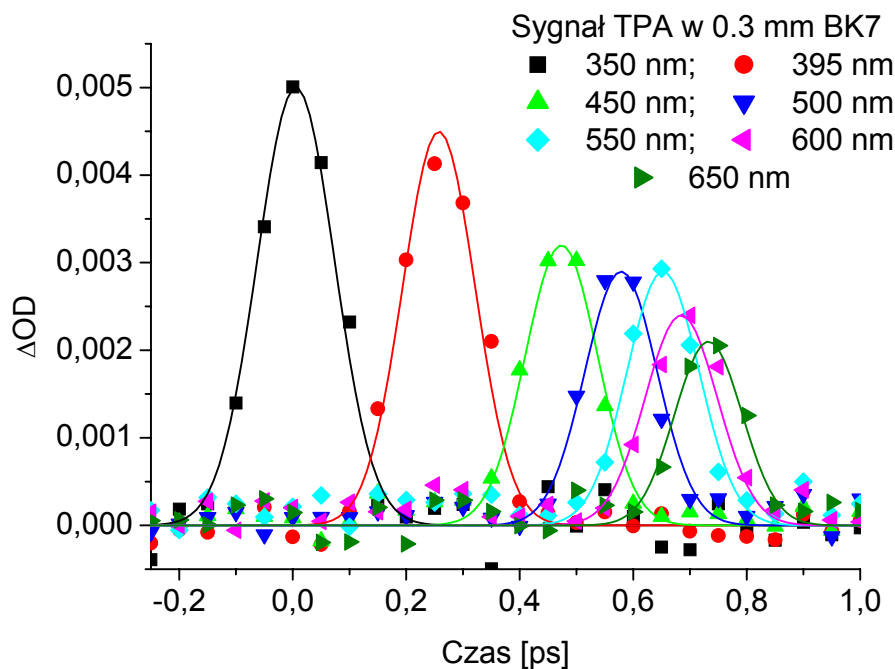
Drugi możliwy przejaw wielofotonowej absorpcji w eksperymentach typu pompa-sonda polega na niezdegenerowanej absorpcji dwufotonowej. W tym przypadku jednocześnie absorbowane są dwa fotony: jeden z impulsu pompującego i drugi z impulsu sondującego,

zwykle o różnej częstotliwości [3.73-3.76]. Ponieważ zmienia się w ten sposób natężenie impulsu sondującego (ubywa fotonów sondy), więc powoduje to powstanie dodatkowego sygnału, trwającego tak długo jak czas przekrywania się impulsu pompującego i sondującego w próbce (na przykład dodatni sygnał w pomiarach absorpcji przejściowej). Wzór (3.9) sugeruje, że zmiana natężenia impulsu sondującego  $\Delta I_s$  (przy natężeniach impulsu sondującego i wzbudzającego wynoszących odpowiednio  $I_s$  i  $I_w$ ) wynosi:

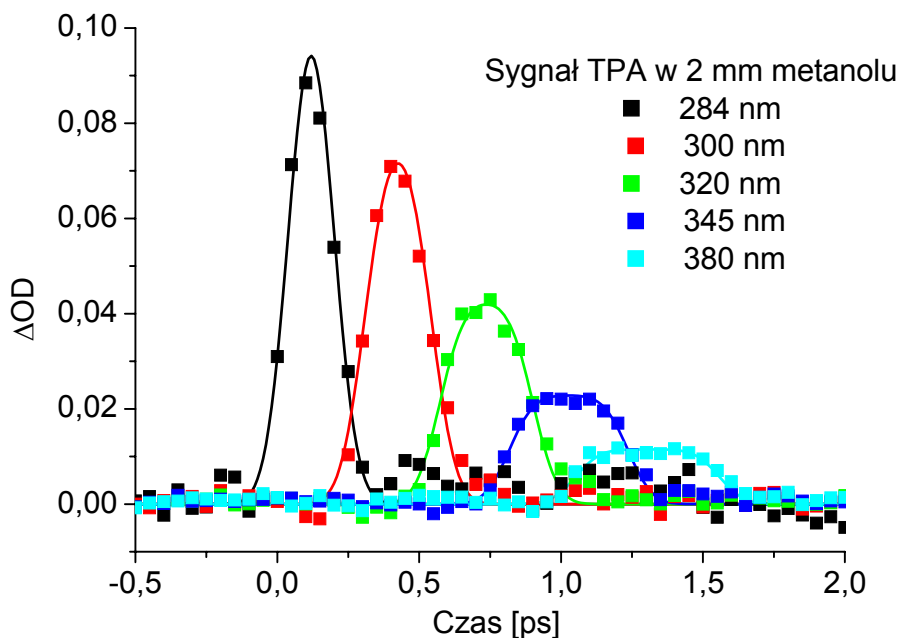
$$\Delta I_s = \beta \cdot I_w \cdot I_s \cdot L \quad (3.13)$$

Warunkiem zaistnienia zjawiska TPA jest to, aby suma energii obydwu fotonów była większa od energii odpowiadającej długofalowej granicy pasma absorpcji stacjonarnej badanych cząsteczek (lub układu). Czasowa ewolucja sygnału TPA w pomiarach absorpcji przejściowej odpowiada funkcji korelacji wzajemnej pompa-sonda, będącej czasową funkcją aparaturową. Ponadto, zależność czasowego maksimum TPA od długości fali impulsu sondującego (jeśli jest nim na przykład szeroki spektralnie impuls światła białego) jest odzwierciedleniem czasowego świergotu tego impulsu. Dzięki temu sygnał TPA jest często wygodnym narzędziem diagnostycznym, służącym do określania czasowej rozdzielczości układu pomiarowego. Na rys. 3.13 zostały przedstawione przykładowe kinetyki sygnału TPA zmierzonego za pomocą absorpcji przejściowej w 0.3 mm płytce ze szkła optycznego BK7, przy impulsie wzbudzającym o energii 30  $\mu\text{J}$  i długości fali 400 nm, natomiast na rys. 3.14 – zmierzonego w 2 mm warstwie metanolu przy impulsie wzbudzającym o energii 5  $\mu\text{J}$  i długości fali 266 nm.

W widzialnym zakresie spektralnym impulsów sondujących sygnał TPA pojawia się w prawie wszystkich rozpuszczalnikach, przy długości fali wiązki wzbudzającej z zakresu bliskiego nadfioletu (250-350 nm). Jeśli tę długość fali przesunie się do zakresu niebieskiego (350-430 nm), wyraźny sygnał TPA pojawia się dla stosunkowo niewielu rozpuszczalników (na przykład w toluenie i benzenie). Spośród ciał stałych przy takim wzbudzeniu najbardziej „długofalowy” sygnał TPA występuje dla szkła optycznego BK7 (aż do długości fali wiązki sondującej 650 nm, przy wzbudzeniu 400 nm, rys. 3.13). Niedawno pojawiły się doniesienia o nowym, zsyntetyzowanym materiale (organiczny związek o symbolu AF389), który bardzo wydajnie absorbuje dwufotonowo przy długości fali 800 nm i nie wykazuje absorpcji jednofotonowej w zakresie 550-1000 nm [3.77]. Dzięki temu może się on okazać cennym ośrodkiem między innymi do diagnostyki czasowych parametrów układu pomiarowego podczas badań różnych układów biologicznych, które posiadają pasma absorpcji w tym właśnie zakresie.



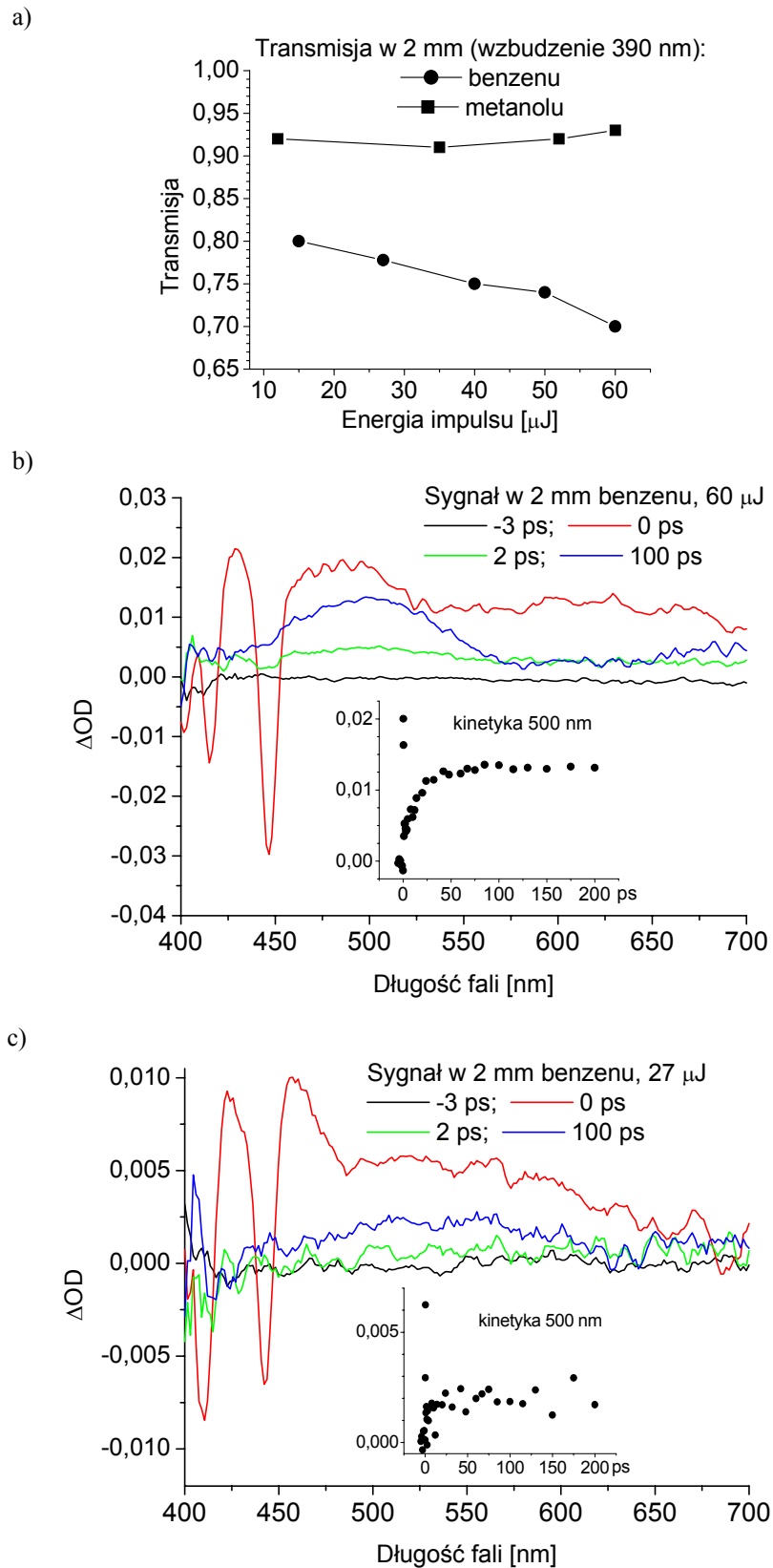
Rys. 3.13. Sygnal dwufotonowej absorpcji w płycie ze szkła optycznego BK7 o grubości 0.3 mm, dla różnych długości fali impulsu sondującego i przy długości fali pompującej 400 nm. Linie ciągłe przedstawiają dopasowanie krzywą Gaussa.



Rys. 3.14. Sygnal dwufotonowej absorpcji w 2 mm warstwie metanolu przy wzbudzeniu 266 nm i generacji światła białego za pomocą wiązki 400 nm. Szerokość funkcji korelacji niezaburzonej przez efekt GVD wynosi 160 fs (FWHM), a linie ciągłe przedstawiają dopasowanie funkcją korelacji obliczoną z równania (2.14)

Ze wzoru (3.13) oraz doniesień literaturowych [3.73] wynika, że amplituda sygnału TPA liniowo wzrasta wraz z natężeniem wiązki pompującej. Poza tym, pomiary TPA w różnych rozpuszczalnikach pokazują, że amplituda jego sygnału jest od 1.5 do 3.6 razy większa przy równoległej polaryzacji pomiędzy wiązką pompującą a sondującą w porównaniu do konfiguracji prostopadłej [3.73].

Łączne występowanie zdegenerowanej i niezdegenerowanej absorpcji wielofotonowej pokazuje rys. 3.15. Z rysunku (a) widać, że przy wzbudzeniu impulsami o długości fali 390 nm transmisja w 2 mm próbce z benzenem maleje wraz ze wzrastającą energią w impulsie, w przeciwieństwie do transmisji w identycznej komórce wypełnionej metanolem, która wykazuje stałą wartość około 92% (8% strat na odbicie). Obydwa rozpuszczalniki dla długości fali 390 nm są przezroczyste, a więc, zgodnie ze wzorami (3.10)-(3.12), świadczy to o jednoczesnym absorbowaniu przez cząsteczki benzenu dwóch lub więcej fotonów z impulsu pompującego. Rzeczywiście, wzbudzone w ten sposób cząsteczki benzenu tworzą narastające z czasem kilkudziesięciu ps indywidualne przejściowe, które w zakresie widzialnym dają pasmo absorpcji przejściowej z maksimum przy 500 nm (rys. (b) i (c)). Udział tego sygnału zwiększa się wraz ze wzrastającą energią impulsu. Z kolei widma mierzone dla czasu opóźnienia pompa-sonda 0 ps przedstawiają niezdegenerowaną absorpcję dwufotonową pompa-sonda (wraz z sygnałem SRA, opisanym w następnym rozdziale), która trwa tylko w momencie przekrywania obydwu impulsów w próbce. Występowanie długoczasowych sygnałów pochodzących od indywidualnych utworzonych przez wzbudzone (wskutek zdegenerowanej absorpcji wielofotonowej) cząsteczki rozpuszczalnika znacząco utrudnia poprawną interpretację wyników dla badanych związków, a w wielu przypadkach wręcz ją uniemożliwia.



Rys. 3.15. Dwufotonowa absorpcja w benzenie, przy wzbudzeniu impulsami o długości fali 390 nm: zależność transmisji próbki od energii impulsu wzbudzającego (a); przykładowe widma absorpcji przejściowej przy wzbudzeniu impulsami o energii 60  $\mu\text{J}$  (b) i 27  $\mu\text{J}$  (c).

### 3.3 Nieliniowe rozpraszanie Ramana

Rozdzielcze w czasie rozpraszanie ramanowskie jako dwuimpulsowa metoda badawcza opisane będzie w rozdziale 5.1. Procesy ramanowskie i ich wpływ na ultraszybkie pomiary dwuimpulsowe można podzielić, w zależności od częstości drgań wibracyjnych podstawowego poziomu elektronowego cząsteczek, na dwie grupy. Pierwsza z nich obejmuje procesy z zakresu niskich częstości, czyli częstości mniejszych lub porównywalnych z odwrotnością czasu trwania impulsu laserowego. Związane z nimi procesy nazywane są impulsowym wymuszonym rozpraszaniem ramanowskim (*Impulsive Stimulated Raman Scattering*, ISRS) lub przejściowym wymuszonym rozpraszaniem ramanowskim (*Transient Stimulated Raman Scattering*) [3.78, 3.79]. Ich wpływ widoczny jest w szerokim zakresie spektralnym impulsów analizujących i może trwać przez pewien czas po wzbudzeniu. Jeśli częstości poziomów wibracyjnych uczestniczących w rozpraszaniu są znacznie większe niż odwrotność czasu trwania impulsu, to może wystąpić zjawisko wymuszonego wzmocnienia ramanowskiego (*Stimulated Raman Amplification*, SRA), które obserwowane jest dla co najwyżej kilku wąskich spektralnie zakresów długości fali impulsu analizującego, a jego czas trwania równy jest czasowi przekrywania impulsu sondy z impulsem pompującym [3.64]. I tak, dla impulsu pompującego o czasie trwania 50 fs zakresy niskich i wysokich częstości wynoszą odpowiednio 100 i 1000  $\text{cm}^{-1}$  [3.64]. Zwykle, im drganie ma mniejszą częstość, tym bardziej związane jest z przemieszczaniem się większego fragmentu cząsteczki, na przykład drgania szkieletowe są wolniejsze niż drgania rozciągające wiązania, w którym uczestniczy atom wodoru.

ISRS polega na spójnym pobudzeniu poziomów wibracyjnych, co jest możliwe dzięki szerokiemu zakresowi spektralnemu ultrakrótkiego impulsu pompującego. Można powiedzieć, że zarówno foton padający, jak i foton rozproszony o mniejszej częstości mieszczą się w zakresie długości fali „dostępnych” w tym impulsie (w literaturze można również spotkać rozwiązania eksperymentalne, w których spójne pobudzenie odbywa się za pomocą dwóch impulsów) [3.78]. Powstałe spójne zaburzenie powoduje modulację przechodzącego impulsu sondującego. W zależności od tego, czy spójny ruch wibracyjny zaburza diagonalne czy pozadiagonalne elementy tensora podatności elektrycznej, oscylować może natężenie lub kierunek polaryzacji impulsu sondującego. Efektem tego może być sygnał oscylacyjny w pomiarach absorpcji przejściowej lub przejściowego efektu Kerra, o częstości równej częstości pobudzonego poziomu. W pewnym sensie ISRS jest podobny do oscylacji paczek falowych, opisanych w rozdziale 3.6, w których jednak spójne pobudzenie poziomów

wibracyjnych dotyczy wyższego elektronowego stanu, do którego „przenoszone” jest obsadzenie cząsteczek (ewentualnie później te paczki mogą powrócić do stanu podstawowego).

Czas trwania oscylacyjnego sygnału ISRS o zanikającej amplitudzie zależy od stałej czasowej wibracyjnego zdefazowania podstawowego poziomu elektronowego. ISRS nie jest zjawiskiem progowym i w zasadzie spójny ruch wibracyjny pojawia się w każdym aktywnym ramanowsko ośrodku (rozpuszczalniku), jeśli tylko impuls pompujący jest odpowiednio krótki. W pracy [3.80] dyskutowany jest wpływ nisko-częstotliwościowych poziomów ramanowskich w pikosekundowych pomiarach typu pompa-sonda w podczerwieni z użyciem impulsów o różnych długościach fali (ale bez analizującego kontinuum). Amplituda ISRS w pomiarach absorpcji przejściowej z użyciem szerokiego spektralnie impulsu sondującego jest zwykle na tyle mała, że rzadko jest on widoczny. Kovalenko i inni zauważyli wprawdzie jego wyraźny przejaw podczas pomiarów w czystym chloroformie [3.64], ale z doświadczenia autora wynika, że dla dużej grupy typowych rozpuszczalników sygnał ISRS nie jest odróżnialny na tle szumów rzędu 0.001 zmian absorbancji. ISRS był również mylony [3.81] z efektem wzajemnej modulacji fazowej, opisanym w następnym rozdziale. Wynika to z faktu, że ten ostatni ma kształt podobny do oscylacji: ujemny sygnał po obydwu stronach dodatniego maksimum. We wszystkich ośrodkach optycznie przezroczystych część sygnału związana z ruchem jąder atomowych (do takich sygnałów należy ISRS) jest o kilka rzędów wielkości mniejsza od sygnału pochodzenia elektronowego (do których należy wzajemna modulacja fazowa) [3.82].

Zupełnie inaczej, jeśli chodzi o amplitudę sygnału, przedstawia się sprawa ze zjawiskiem SRA, którego amplituda, w większości rozpuszczalników, przewyższa wszystkie pozostałe nieliniowe efekty [3.64, 3.75, 3.83]. Ścisły, matematyczny opis tego zjawiska w ultraszybkich pomiarach pompa-sonda został przedstawiony na przykład w pracy [3.64]. Wymuszone wzmocnienie ramanowskie polega na „zamianie” fotonów jednego impulsu w fotony drugiego impulsu, jeśli różnica długości fali obydwu impulsów odpowiada energii wibracyjnego poziomu widocznego w wymuszonym rozpraszaniu Ramana. Większość czynnych ramanowsko substancji posiada jedną, dwie lub maksymalnie trzy charakterystyczne dla nich częstości wibracyjne  $\nu_R$ , które biorą udział w rozpraszaniu wymuszonym [3.84]. Aby zaszło wymuszone rozproszenie, konieczna jest koincydencja w czasie i przestrzeni fotonu laserowego o częstości  $\nu$  i fotonu zasiewającego o częstości  $\nu - \nu_R$ . Pierwszy z nich rozprasza się za pośrednictwem poziomu wibracyjnego i powstały w ten sposób nowy foton ma częstość, kierunek i polaryzację identyczną jak foton zasiewający

(analogicznie do emisji wymuszonej, będącej podstawą działania wszystkich laserów, stąd też nazwa rozpraszania). Pod wpływem dostatecznie silnego impulsu laserowego w ośrodku może być wygenerowane rozproszenie wymuszone pod nieobecność drugiego impulsu, wówczas rolę fotonów zasiewających pełnią fotony rozproszone ramanowsko w spontaniczny sposób. Wydajność zjawiska jest jednak zdecydowanie większa, jeśli pojawi się drugi impuls o odpowiedniej długości fali. Choć używane w literaturze nazewnictwo dotyczące tych zjawisk jest niejednoznaczne, to zwykle w ten sposób odróżnia się wymuszone rozpraszanie Ramana (tylko jeden impuls) od wymuszonego wzmocnienia Raman (dwa impulsy). Jeśli tym drugim impulsem jest kontinuum o szerokim zakresie spektralnym, to zawsze „znajdzie się” w nim „dopasowany” foton. Przykładem istotnej roli impulsu zasiewającego są wyniki pracy [3.85], w której pokazano, że rotacyjne rozpraszanie Ramana (za pośrednictwem niskoenergetycznych poziomów rotacyjnych) jest tłumione przez wymuszone wzmocnienie ramanowskie za pośrednictwem wyższych poziomów wibracyjnych, jeśli w ośrodku istnieje superkontinuum o długościach fali pasujących do tego ostatniego rozpraszania.

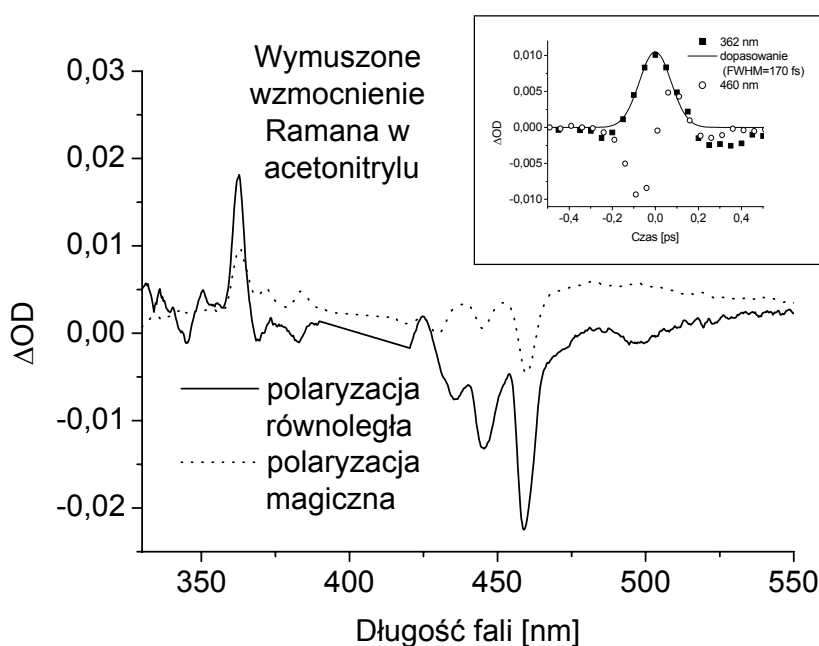
W pomiarach absorpcji przejściowej z użyciem impulsu sondującego o widmie światła białego SRA powoduje powstanie silnych, wąskich spektralnie pasm o ujemnych zmianach absorbancji, po stronie długofalowej, i o dodatnich zmianach absorbancji, po stronie krótkofalowej (w stosunku do długości fali impulsu pompującego). Efekt widoczny po stronie długofalowej polega na wymuszonym rozpraszaniu pompy w kierunku sondy (w związku z czym liczba fotonów sondy na odpowiedniej długości fali ulega zwiększeniu), natomiast efekt widoczny po stronie krótkofalowej – na wymuszonym rozpraszaniu sondy w kierunku pompy (na odpowiedniej długości fali liczba fotonów sondy ulega zmniejszeniu). Należy przy tym pamiętać, że zawsze obydwa te zjawiska są stokesowskie, tzn. częstość fotonu rozproszonego jest mniejsza niż padającego. Rozpraszanie ma miejsce tylko podczas czasowego przekrywania pompy i sondy w próbce, a więc kinetyka SRA odtwarza kształt funkcji korelacji pompa-sonda [3.64].

Sygnal SRA pojawia się w większości rozpuszczalników, choć autor zaobserwował go również w ciałach stałych (na przykład w kwarcu). W rozpuszczalnikach najsilniejsza linia SRA odpowiada drganiu wiązania C-H o częstości około  $3000\text{ cm}^{-1}$  (wartości różnią się nieco w różnych rozpuszczalnikach [3.75]) lub drganiu wiązania O-H w wodzie. Dla długości fali impulsu pompującego 400 nm taka częstość odpowiada pojawieniu się zaburzenia impulsu sondującego na długości fali odpowiednio około 360 i 460 nm. Oprócz tej linii czasami obserwowany jest również słabszy sygnał SRA przy mniejszych częstościach (jedna lub dwie dodatkowe długości fali). Z badań własnych wynika również, że w perfluorowęglowodorach,



w których zamiast atomów wodoru występują atomy fluoru, efekt SRA jest znacznie słabszy, co potwierdza wiodącą rolę wiązań z udziałem wodoru w wymuszonym wzmocnieniu Ramana.

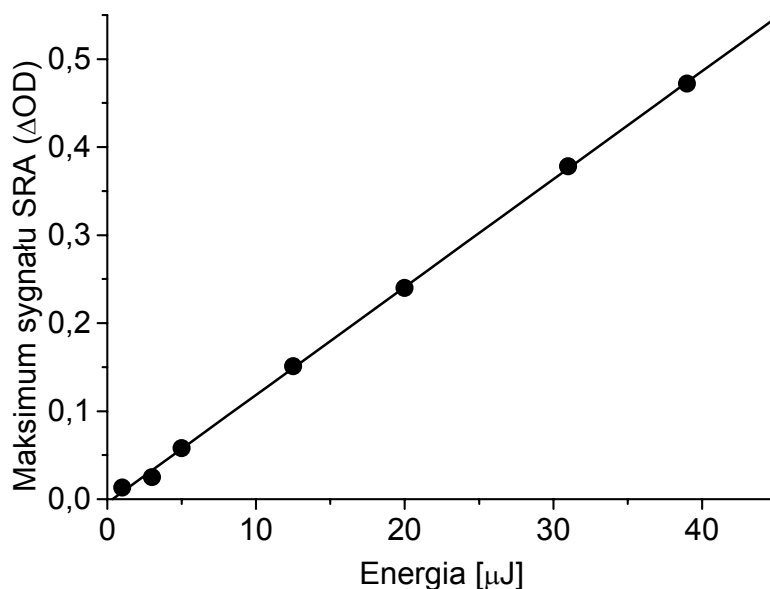
Na rys. 3.16 pokazano przykładowe widma absorpcji przejściowej zmierzone w 2 mm próbce z acetonitrylem przy energii impulsu pompującego (400 nm) równej 25  $\mu\text{J}$  i średnicy wiązki 1 mm (FWHM), przy kącie pomiędzy kierunkiem polaryzacji wiązki pompującej i sondującej wynoszącym 0 stopni (konfiguracja równoległa) i 54.7 stopni (kąąt „magiczny”).



Rys. 3.16. Przykładowe widma absorpcji przejściowej zmierzone w 2 mm próbce z acetonitrylem i skorygowane ze względu na swiergot impulsu sondującego. Pozostały opis w tekście powyżej.

Na rysunku widoczne są dwie najsilniejsze linie SRA po stronie krótkofalowej (360 nm) i długofalowej (460 nm) oraz dwie słabsze linie na długościach fali pomiędzy najsilniejszymi liniami SRA a 400 nm. Sygnał jest nieco zaburzony, opisanym w następnym rozdziale, zjawiskiem wzajemnej modulacji fazowej, szczególnie silnym po stronie długofalowej (powoduje ona na przykład zaburzenie kinetyki na długości 460 nm). Czas trwania sygnału SRA, dopasowany numerycznie krzywą Gaussa, wynosi 170 fs, co zgadza się z czasem trwania funkcji korelacji wzajemnej pompa-sonda, równym 150 fs, po uwzględnieniu czasowego poszerzenia wynikającego z grubości próbki (patrz rozdział 2.2). Sygnał SRA przy polaryzacji magicznej jest około dwukrotnie mniejszy niż przy polaryzacji równoległej. Przeprowadzono również pomiary przy polaryzacji prostopadłej, które pokazują, że w tym przypadku amplituda sygnału zmniejsza się trzykrotnie.

SRA jest efektem, w którym uczestniczy jeden foton pompy i jeden foton sondy, w związku z tym amplituda jego sygnału powinna liniowo wzrastać z liczbą fotonów pompy. Potwierdzeniem tej liniowej zależności są wyniki pomiaru amplitudy sygnału SRA w funkcji energii impulsu wzbudzającego o długości fali 390 nm i średnicy wiązki 1.1 mm, przedstawione na rys. 3.17. Pomiary przeprowadzono w 2 mm próbce cykloheksanu, a amplituda sygnału dla poszczególnych energii została wyznaczona poprzez dopasowanie krzywej Gaussa do kinetyk na długości fali 440 nm.



Rys. 3.17. Wpływ energii impulsu pompującego na amplitudę sygnału SRA. Opis warunków eksperymentalnych w tekście powyżej.

Wymuszone wzmocnienie Ramana samo w sobie niesie użyteczne informacje o dynamice wibracyjnej cząsteczek, niemniej w spektroskopowych pomiarach dwiimpulsowych jest zwykle efektem niepożądanym i zaburzającym właściwe sygnały. Z drugiej jednak strony duża amplituda tego sygnału i dobre odtwarzanie kształtu funkcji korelacji pompa-sonda pozwalają wykorzystać go do określania czasowej rozdzielczości układu pomiarowego (czasu trwania funkcji aparaturowej) oraz precyzyjnego określenia czasu „zero”.

### 3.4. Wzajemna modulacja fazowa

Zjawisko wzajemnej modulacji fazowej (*Cross-Phase Modulation*, XPM) jest efektem nieliniowym, polegającym na modyfikacji częstości impulsu laserowego pod wpływem czasowych zmian współczynnika załamania światła  $n$ , wywołanych przez inny, silny impuls laserowy (wzór (1.10)). Sygnał związany z XPM pojawia się podczas czasowego przekrywania impulsu pompującego i sondującego w próbce i spowodowany jest zmianą rozkładu spektralnego impulsu sondującego. Dla pewnych długości fali obserwowane jest zwiększenie jego natężenia, a dla innych – zmniejszenie. Warto zauważyć, że mechanizm ten nie powoduje żadnego zwiększania lub zmniejszania całkowitego natężenia impulsu sondującego (ośrodek jest dla niego przezroczysty).

Efekt XPM w pomiarach dwuimpulsowych (typu pompa – sonda) nie był dotychczas zbyt często omawiany w literaturze. Jego dyskusja przedstawiona jest w pracach [3.86, 3.87], ale końcowe wzory wyprowadzone są przy użyciu skomplikowanego aparatu matematycznego i nie uwzględniają efektu dyspersji prędkości grupowej w próbce. Efekt ten jest uwzględniony w pracy [3.88], jednak sygnał teoretyczny obliczany jest numerycznie i łatwo wówczas stracić sens fizyczny zmian poszczególnych parametrów. Dlatego poniżej zostanie przedstawiony uproszczony model zjawiska wzajemnej modulacji fazowej, który, pomimo swej prostoty, oddaje dobrze naturę tego zjawiska i w analityczny sposób podaje postać sygnału XPM w pomiarach absorpcji przejściowej, gdzie sygnałem sondującym jest szeroki spektralnie impuls światła białego (WLC). Model ten został opublikowany w pracy [3.75], której jestem współautorem.

W pomiarach typu pompa – sonda WLC zazwyczaj impuls pompujący ma znacznie większe natężenie niż impuls sondujący, wskutek czego modyfikacja częstości sondy zachodzi tylko pod wpływem XPM od impulsu pompującego, a nie samomodulacji (SPM). Przy założeniu liniowej polaryzacji światła, jednorodnego rozkładu przestrzennego impulsów oraz przybliżeniu SVE (patrz część 1 tej pracy), można otrzymać następujące wyrażenie na zmianę częstości w impulsie sondującym [3.2, 3.89]:

$$\Delta\omega(t) = -2 \frac{n_2 \omega_0 L}{c} \frac{\partial}{\partial t} |A(t)|^2, \quad (3.14)$$

gdzie  $L$  jest grubością ośrodka (próbki), natomiast  $A(t)$  jest amplitudą pola elektrycznego impulsu pompującego ( $|A(t)|^2$  jest obwiednią czasową impulsu). Powyższy wzór jest analogiczny do znanego wzoru dla przypadku SPM (3.3), ale poszerzenie spektralne wynikające z efektu XPM jest dwukrotnie większe (czynnik 2).

Zakładając liniowy świergot kontinuum światła białego (o współczynniku  $\beta$ ) w przedziale czasowym, w którym następuje oddziaływanie z pompą (czyli w czasie trwania impulsu pompującego, bez uwzględniania dyspersji prędkości grupowej), częstości referencyjnej wiązki odniesienia i wiązki sondującej wynoszą odpowiednio:

$$\omega_{ref}(t) = \omega_0 + \beta t \quad (3.15)$$

$$\omega_{probe}(t) = \omega_0 + \beta t + \Delta\omega(t) \quad (3.16)$$

Wzór (3.16) po uwzględnieniu wzoru (3.14) i założeniu, że obwiednia czasowa impulsu pompującego dana jest krzywą Gaussa:

$$A(t) = A_0 e^{-t^2/\tau^2}, \quad (3.17)$$

przekształca się do postaci:

$$\omega_{probe}(t) = \omega_0 + \beta t + \frac{\alpha \omega_0}{\tau^2} t e^{-2t^2/\tau^2}, \quad (3.18)$$

gdzie:

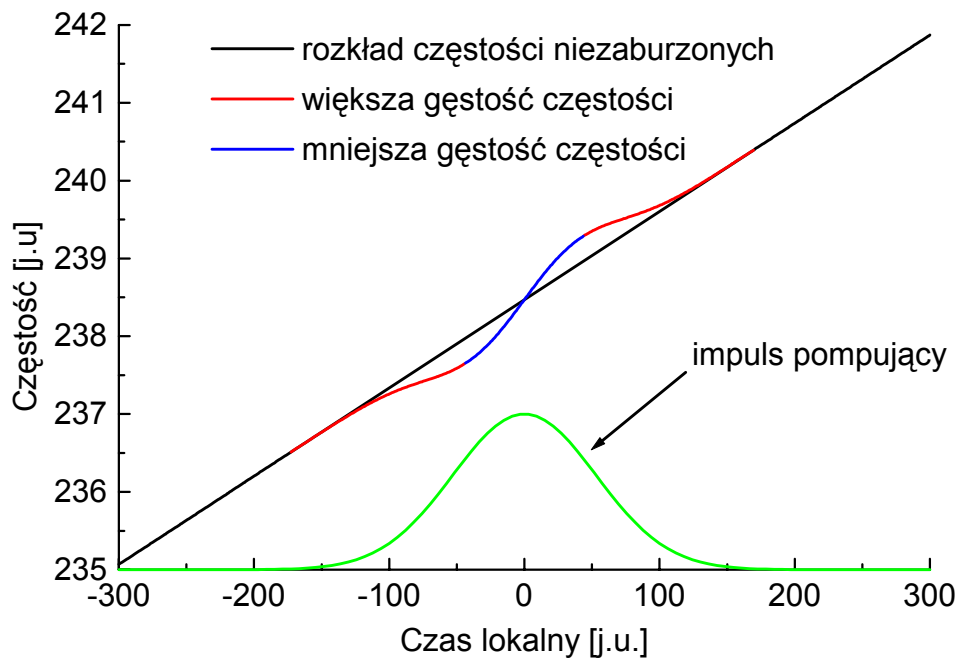
$$\alpha = \frac{8 n_2 L A_0^2}{c}. \quad (3.19)$$

Przykładowy wykres zmian częstości został pokazany na rys. 3.18a. Zestaw parametrów do jego wykreślenia został tak dobrany, aby najlepiej graficznie pokazać istotę zjawiska.

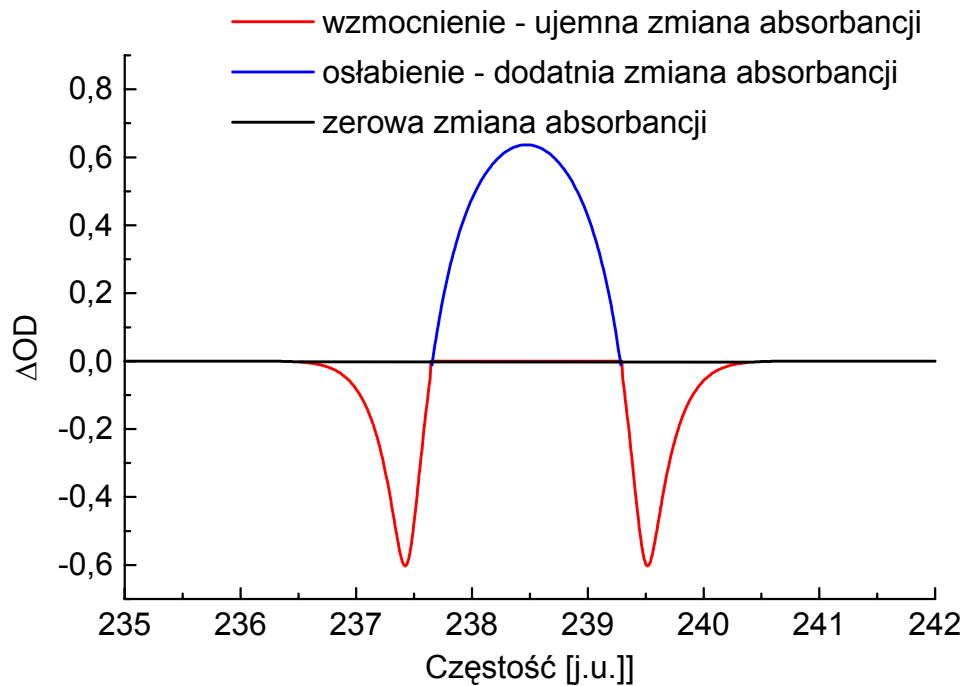
W pomiarach absorpcji przejściowej sygnał  $S$  dany jest wzorem:

$$S = \log \left( \frac{I_{probe}}{I_{ref}} \right) \quad (3.20)$$

Założmy, że w oddziaływającym (dla danego opóźnienia między pompą a sondą) przedziale częstości natężenie poszczególnych częstości sondujących jest jednakowe. Pod wpływem oddziaływania z impulsem pompującym częstości impulsu sondującego ulegną przetasowaniu – te, które oddziaływały z maksimum pompy zostaną „wypchnięte” do sąsiednich częstości. W ten sposób natężenie w centralnej (względem pompy) części impulsu sondującego ulegnie zmniejszeniu, podczas gdy natężenie na skrzydłach ulegnie zwiększeniu. Powoduje to charakterystyczny kształt litery „W” obserwowanego sygnału XPM w pomiarach absorpcji przejściowej (rys. 3.18b).



a)



b)

Rys. 3.18. Symulacja efektu XPM: niezaburzony i zaburzony wskutek XPM rozkład częstości impulsu sondującego (a) oraz wynikająca z niego modyfikacja sygnału absorpcji przejściowej (b) .

Na podstawie jakościowego rysunku 3.18 można już wyciągnąć kilka ciekawych wniosków. „Garby” na liniowym wykresie częstości (a) zawsze układają się tak samo: najpierw (dla krótszego czasu) w dół, potem w górę. Ich głębokość zależy od współczynnika  $\alpha$ , czasu trwania impulsu pompującego  $\tau$  oraz częstości centralnej impulsu sondującego  $\omega_0$ . Relacja pomiędzy tą głębokością a nachyleniem linii prostej decyduje o wielkości i znaku sygnału XPM. Jeśli nachylenie zaburzonej krzywej jest większe niż nachylenie prostej (niebieska krzywa na rys. 3.18a), to występuje zmniejszenie gęstości częstości i dla tych częstości sygnał zmian absorbancji jest dodatni. Odwrotna sytuacja (mniejsze nachylenie częstości – krzywa czerwona) powoduje sygnał ujemny. Sygnał XPM rośnie dla większych częstości i dla większego świergotu impulsu sondującego (im większy świergot, tym większe odległości czasowe między kolejnymi częstościami impulsu pompującego – a więc w jego obrębie „mieści się” mniejszy przedział częstości – czyli nachylenie prostej z rys. 3.18a jest mniejsze; to z kolei powoduje, że w stosunku do jej nachylenia zaburzenia stają się większe i sygnał rośnie). W przypadku ujemnego świergotu nachylenie prostej zmienia znak i sygnał XPM ulega odwróceniu (środek w dół, boki do góry).

Aby ten sygnał opisać ilościowo potrzebne jest następujące rozumowanie. Z każdym modem o określonej częstości związane jest pole elektryczne. Zatem liczba modów podniesiona do kwadratu jest proporcjonalna do natężenia wiązki światła o odpowiedniej częstości. Z kolei gęstość modów można przedstawić jako odwrotność pochodnej krzywej z wykresu 3.18a (pod warunkiem, że „garby” nie są na tyle duże, aby pochodna zmieniła znak). Zatem natężenia wiązki referencyjnej i sondującej są proporcjonalne do:

$$I_{ref} \propto \left( \left( \frac{d\omega_{ref}}{dt} \right)^{-1} \right)^2 \quad (3.21)$$

$$I_{probe} \propto \left( \left( \frac{d\omega_{probe}}{dt} \right)^{-1} \right)^2 \quad (3.22)$$

Z powyższych wzorów oraz po uwzględnieniu równań (3.20) i (3.15) wynika, że sygnał  $S$  absorpcji przejściowej możemy zapisać w postaci:

$$S = 2 \log \left( \frac{d\omega_{probe}/dt}{\beta} \right) \quad (3.23)$$

Jeśli długość fali pompującej i sondującej nie jest taka sama, to należy uwzględnić efekt dyspersji prędkości grupowej w próbce [3.90]. Powoduje on, że każdy fragment daje przyczynek do sygnału zachodzący dla nieco innego opóźnienia między pompą a sondą.

Zakładając, że zmiana nachylenia zaburzonej krzywej z rys. 3.18 jest niewielka w stosunku do nachylenia  $\beta$ , można przyjąć, że częstość centralna we wzorze (3.18) nie zmienia się istotnie w poszczególnych fragmentach próbki. Wówczas wzór (3.18) po uwzględnieniu wpływu dyspersji w próbce przyjmie postać:

$$\omega_{probe}(t) = \omega_0 + \beta t + \frac{\alpha \omega_0}{\tau^2} \frac{1}{L} \int_0^L \left( t - \tau_{GDD} \frac{x}{L} \right) e^{-2 \left( t - \tau_{GDD} \frac{x}{L} \right)^2 / \tau^2} dx, \quad (3.24)$$

gdzie  $\tau_{GDD}$  jest różnicą czasu przejścia przez próbkę impulsu pompującego i sondującego (patrz rozdział 2.2). Obliczenie całki po grubości próbki i zróżniczkowanie daje następujące wyrażenie:

$$\frac{d\omega_{probe}}{dt} = \beta + \frac{\alpha \omega_0}{\tau^2 \tau_{GDD}} \left( t e^{-2t^2/\tau^2} - (t - \tau_{GDD}) e^{-2(t - \tau_{GDD})^2/\tau^2} \right). \quad (3.25)$$

Po wstawieniu powyższego wyrażenia do wzoru (3.23) dostajemy:

$$S(t) = 2 \log \left( 1 + \frac{\alpha \omega_0}{\beta \tau^2 \tau_{GDD}} \left( t e^{-2t^2/\tau^2} - (t - \tau_{GDD}) e^{-2(t - \tau_{GDD})^2/\tau^2} \right) \right). \quad (3.26)$$

Zamiana zmiennych z czasu na częstotliwość (zakładając ponownie, że modulacja częstości wskutek XPM jest niewielka w stosunku do zmiany częstości wynikającej ze świergotu,  $\omega = \omega_0 + \beta t$ ), a następnie z częstotliwości na długość fali (czyli  $t \rightarrow (\omega - \omega_0)/\beta$  oraz  $\omega \rightarrow 2\pi c / \lambda$ ) prowadzi do następującego, ostatecznego wzoru na zależność sygnału XPM od długości fali w pomiarach absorpcji przejściowej:

$$S(\lambda) = 2 \log \left( 1 + \frac{\alpha \lambda_0}{\tau^2 \tau_{GVD}} \left( \frac{d\tau_{disp}}{d\lambda} \right) (X - Y) \right) \quad (3.27)$$

gdzie:

$$X = \lambda_0^2 \left( \frac{d\tau_{disp}}{d\lambda} \right) \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right) e^{-2 \left( \lambda_0^2 \left( \frac{d\tau_{disp}}{d\lambda} \right) \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right) \right)^2 / \tau^2},$$

$$Y = \left( \lambda_0^2 \left( \frac{d\tau_{disp}}{d\lambda} \right) \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right) - \tau_{GVD} \right)^2 / \tau^2,$$

a  $d\tau_{disp}/d\lambda$  oznacza świergot impulsu sondującego w funkcji długości fali [fs/nm].

W celu sprawdzenia przewidywań zaproponowanego modelu zjawiska XPM wykonano pomiary absorpcji przejściowej na dwóch różnych układach pomiarowych: femtosekundowym spektrometrze opisanym w części 4 oraz aparaturze o bardzo zbliżonych parametrach w laboratorium w Lille. Na rys. 3.19 pokazano przykładowe zmierzone widma oraz krzywe teoretyczne, obliczone ze wzoru (3.27) dla warunków pomiarowych występujących w przeprowadzanych eksperymentach. Charakterystyczną cechą sygnałów jest ich poszerzanie się i zmniejszanie intensywności wraz z wzrastającą długością fali, wynikające z wpływu dyspersji prędkości grupowej w próbce. Przy dostatecznie dużej różnicy między długością fali pompującej a sondującej, maksimum sygnału rozdziela się na dwa fragmenty. Widać, że krzywe teoretyczne są węższe spektralnie niż faktycznie zmierzone. Może to wynikać z przyjętego założenia, że poszczególne składowe częstotliwości kontinuum pompy mają nieskończenie krótką szerokość czasową (patrz rozdział 3.1 oraz dodatek 2). Jeśli w rzeczywistości ich szerokość czasowa jest większa, to w obrębie działania modulacji pompy mogą znaleźć się również sąsiednie częstotliwości i wówczas modyfikacja widma zajdzie w większym zakresie spektralnym.

Na rys. 3.20 pokazano natomiast, jak istotne znaczenie dla wielkości sygnału ma świergot impulsu światła białego. Im świergot jest mniejszy (impuls sondujący przed komórką pomiarową przeszedł przez mniej elementów dyspersyjnych) tym amplituda sygnału XPM jest mniejsza, a on sam jest szerszy spektralnie.

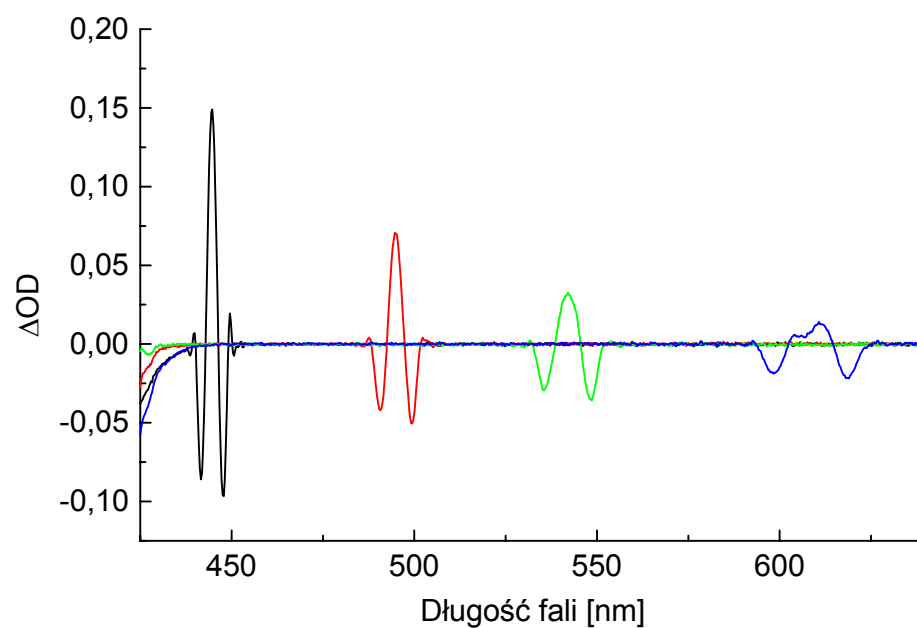
Warto podkreślić, że sygnał XPM w funkcji czasu (kinetyki) wygląda tak samo, jak w funkcji długości fali (kształt litery „W”). Wynika to chociażby z faktu powiązania częstotliwości z czasem za pomocą relacji (3.15) i (3.16).

Ponadto, w równaniu (3.26) drugi składnik sumy jest zwykle znacznie mniejszy od 1. W związku z tym można rozwinąć funkcję logarytm w szereg, otrzymując następujące, przybliżone równanie:

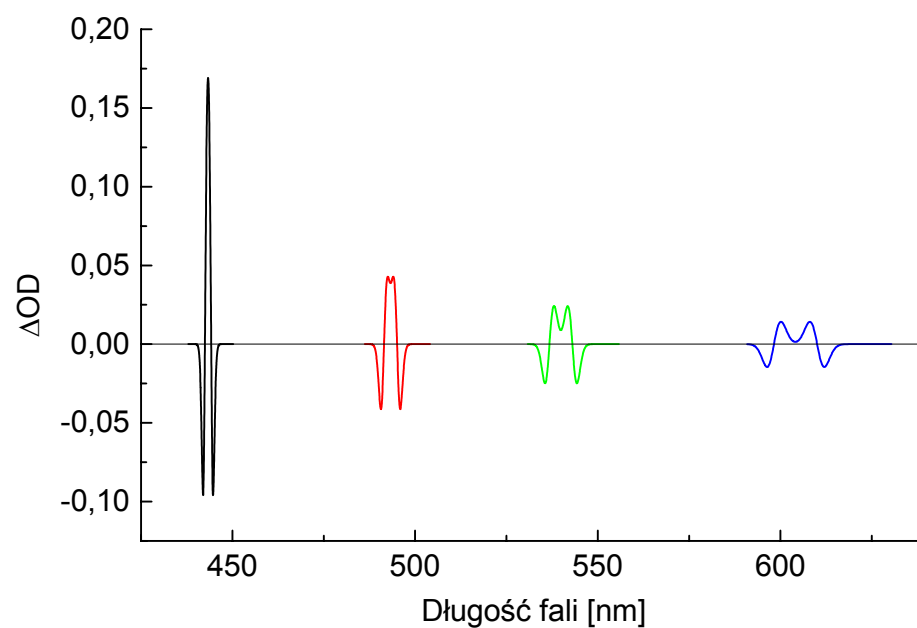
$$S(t) \approx 0.86 \frac{\alpha \omega_0}{\beta \tau^2 \tau_{GDD}} \left( t e^{-2t^2/\tau^2} - (t - \tau_{GDD}) e^{-2(t - \tau_{GDD})^2/\tau^2} \right). \quad (3.28)$$

Wynika z niego, że sygnał XPM jest wprost proporcjonalny do natężenia impulsu pompującego (gdyż  $\alpha$  jest proporcjonalne do  $A_0^2$ , zgodnie z (3.19)). Potwierdzeniem takiej liniowej zależności są wyniki pomiarów, przedstawione na rys. 3.21.



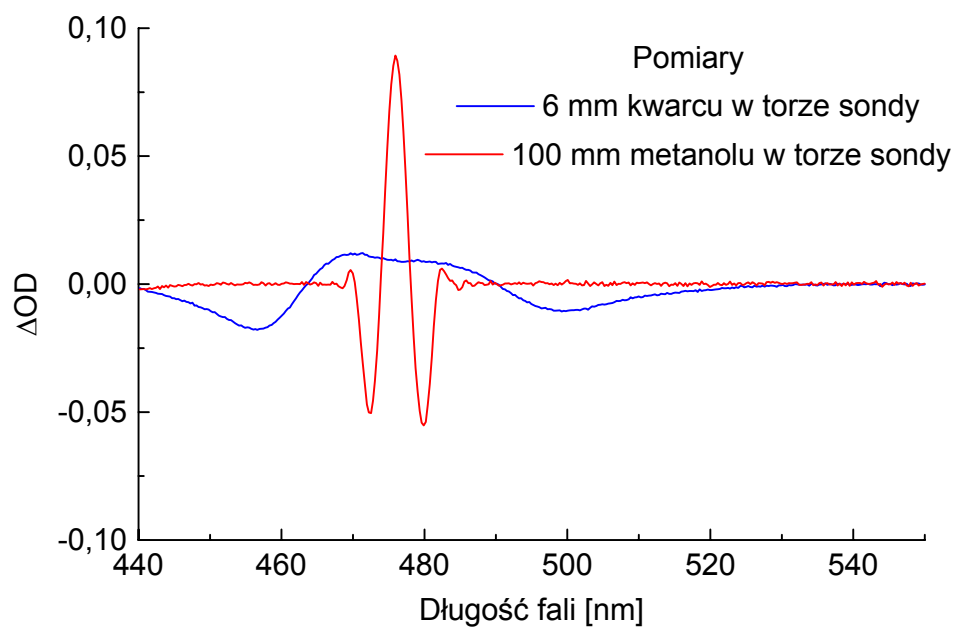


a)

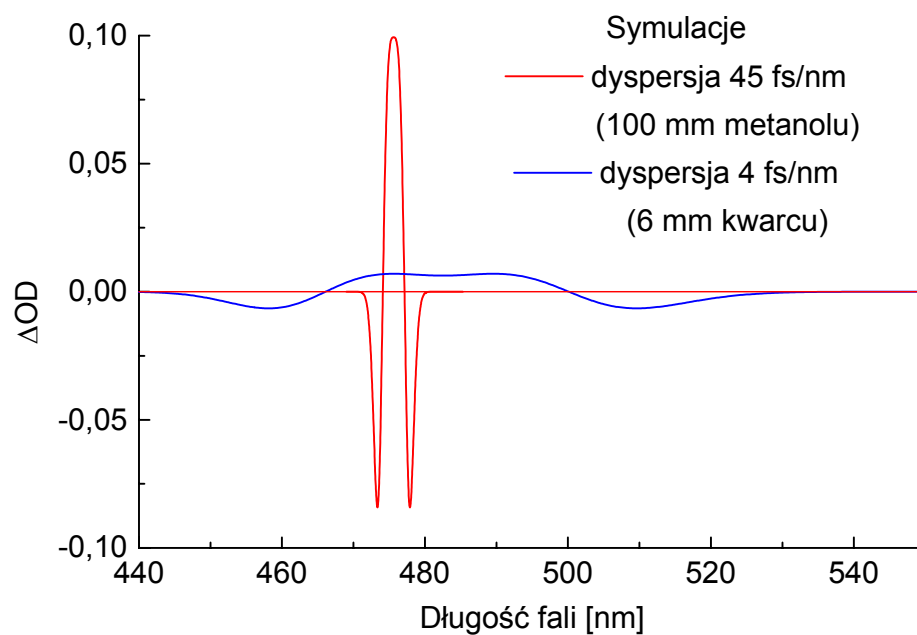


b)

Rys. 3.19. Cztery wybrane widma sygnału XPM, zmierzone w 2.5 mm próbce acetonitrylu (a). Symulacje sygnałów XPM przy założeniu warunków zbliżonych do eksperymentalnych: szerokość impulsu pompującego 120 fs (FWHM), gęstość mocy  $120 \text{ GW/cm}^2$ ,  $n_2 = 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ , długości fali pompującej 390 nm (b).

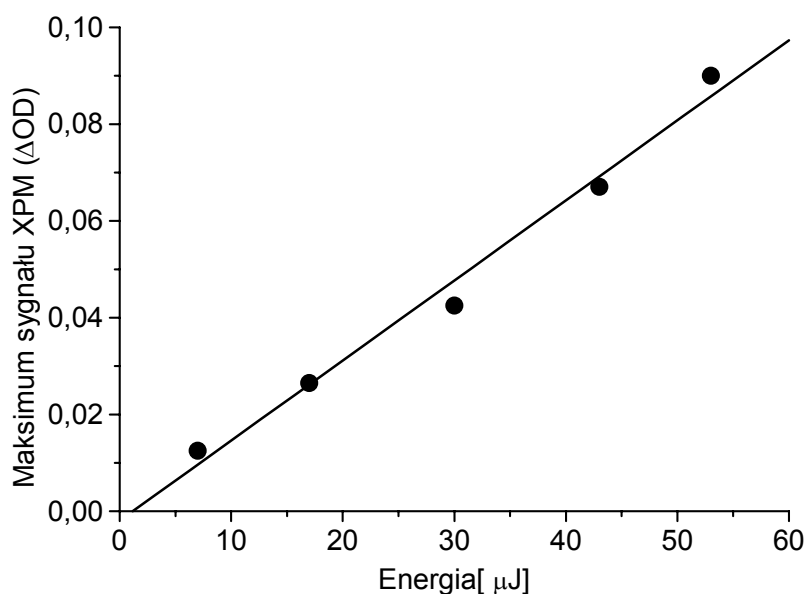


a)



b)

Rys. 3.20. Wpływ świergotu impulsu sondującego, spowodowanego dodaniem elementów dyspersyjnych w torze sondy, na sygnał XPM. Widma zmierzone w 2,5 mm próbce metanolu (a) oraz odpowiadające im symulacje (b), ze wzoru (3.27). Długość fali pompującej 390 nm, szerokość impulsu 120 fs (FWHM).



Rys. 3.21. Wpływ energii impulsu pompującego na amplitudę sygnału XPM. Amplitudę zmierzono w 2 mm próbce acetonitrylu przy długości fali pompującej 390 nm i sondującej 425 nm, średnica impulsu pompującego (FWHM) wynosiła 1.1 mm, a czas trwania funkcji korelacji pompa-sonda – 120 fs (FWHM).

Przedstawiona powyżej analiza procesu zawiera bardzo wiele przybliżeń i często oddaje obraz jedynie jakościowy, a nie ilościowy. Niemniej jednak jej zaletą jest stosunkowo proste pojęciowo (w zasadzie oparte wyłącznie o wzór (3.14)) opisanie złożonego sygnału XPM i podanie całościowego sygnału w postaci jednego wzoru końcowego. Dzięki takiemu podejściu można stosunkowo łatwo uchwycić zależności, które mogą „umknąć” podczas numerycznego rozwiązywania równań opisujących propagację impulsów w nieliniowym ośrodku. W szczególności, nigdzie dotychczas nie był podkreślany wpływ świergotu impulsu sondującego na wielkość sygnału XPM, którego kompensacja wydaje się bardzo istotnym sposobem zmniejszenia tego artefaktu, zniekształcającego właściwe pomiary.

Niedawno pojawiła się praca [3.91], w której uwzględniono wpływ wyższego rzędu tensora podatności elektrycznej  $\chi^{(5)}$  (patrz rozwinięcie (1.2)) na sygnał wzajemnej modulacji fazowej. Daje on przyczynek do sygnału o podobnym kształcie, jak rozważany dotąd XPM („W”), ale przeciwnym znaku i czasowym zawężeniu, co powoduje „wycianie” środka sygnału XPM w absorpcji przejściowej. Dodatkowo, w takim przypadku może się również pojawić trójfotonowa absorpcja. Okazuje się, że dla kwarcu modyfikacja sygnału XPM spowodowana przez  $\chi^{(5)}$  zaczyna się powyżej gęstości mocy 150 GW/cm<sup>2</sup>.

### 3.5 Optyczny efekt Kerra

Optyczny efekt Kerra (OKE, *Optical Kerr Effect*) polega na pojawieniu się dwójłomności optycznej w ośrodku (czyli zależności współczynnika załamania światła od kierunku polaryzacji) pod wpływem silnego impulsu światła [3.92, 3.4]. Jeśli odpowiednio intensywny, liniowo spolaryzowany impuls światła porusza się w optycznie izotropowym ośrodku, to wywołuje w nim trwającą przez pewien czas anizotropię i materiał zachowuje się tak jak kryształ jednoosiowy, w którym kierunek pola elektrycznego impulsu definiuje oś optyczną. Nazwa efektu wywodzi się od nazwiska J. Kerra, który w 1875 r. odkrył zjawisko elektrooptyczne polegające na powstaniu wymuszonej dwójłomności w izotropowych ośrodkach umieszczonych w jednorodnym polu elektrycznym. W optycznym efekcie Kerra zamiast stałego pola elektrycznego czynnikiem wywołującym dwójłomność jest pole elektryczne fali elektromagnetycznej.

W optyce nieliniowej efektem Kerra nazywana jest często zależność współczynnika załamania światła od natężenia pola elektrycznego impulsu (wzór (1.10)) [3.3]. Nie jest to do końca poprawne, aczkolwiek wynika z faktu, że w ośrodku, w którym występuje silny optyczny efekt Kerra (w sensie wymuszonej dwójłomności), jednocześnie występuje silna nieliniowa zależność współczynnika załamania światła (za obydwie zjawiska odpowiada ten sam tensor podatności elektrycznej trzeciego rzędu  $\chi^{(3)}$ ).

Optyczny efekt Kerra można zaobserwować metodą dwuimpulsową umieszczając komórkę pomiarową pomiędzy dwoma skrzyżowanymi polaryzatorami. Pod nieobecność impulsu pompującego znacznie słabszy impuls sondujący nie przechodzi przez analizator, natomiast wymuszona silnym impulsem dwójłomność powoduje zmianę polaryzacji impulsu sondującego i jego częściową transmisję przez analizator. Największą zmianę polaryzacji uzyskuje się w sytuacji, kiedy kąt między kierunkiem polaryzacji sondy (czyli kierunkiem pierwszego polaryzatora przed próbką) a kierunkiem polaryzacji pompy wynosi 45 stopni (kierunek polaryzacji impulsu oznacza kierunek, w jakim drga jego wektor elektryczny, natomiast kierunek polaryzatora określa kierunek drgań wektora elektrycznego przepuszczanego przez ten polaryzator). Powyżej opisany układ jest często stosowany „samodzielnie” jako tzw. komórka Kerra i służy do szybkiego bramkowania sygnału optycznego. W niektórych układach, aby zwiększyć stosunek sygnału do szumu, stosuje się konfigurację, w której kąt pomiędzy analizatorem i polaryzatorem jest nieco inny niż 90 stopni. W takiej sytuacji impuls sondujący częściowo przechodzi przez układ, a jego natężenie zwiększa się w chwili pojawienia się impulsu pompującego.

Za wymuszoną dwójłomność odpowiadają zmiany geometrii rozkładu chmury elektronowej oraz położenia jąder w cząsteczkach. Bezwładność elektronów jest niewielka (odpowieź prawie natychmiastowa, rzędu pojedynczych femtosekund), natomiast ruch jąder jest znacznie wolniejszy. Dlatego sygnał Kerra składa się zwykle z silnego wkładu elektronowego, którego czas trwania odpowiada funkcji korelacji pompa-sonda, oraz ze słabszej i wolniej zanikającej części, pochodzącej od anizotropii polaryzacji wywołanej ustawieniem jąder cząsteczek. Badania pokazują, że w czasach powyżej pikosekundy dominuje wkład od reorientacji cząsteczek kontrolowanej przez dyfuzję, natomiast w czasach do jednej lub dwóch pikosekund należy uwzględnić oddziaływanie międzycząsteczkowe oraz oscylacyjny sygnał wywołany nisko pobudzonymi poziomami wibracyjnymi i ruchami wahadłowymi cząsteczek (*librational motions*) [3.93, 3.94]. Pomiar OKE, poza określeniem dynamiki dyfuzyjnej i oscylacyjnej w różnych ośrodkach, mogą także służyć, na przykład, do wyznaczania podatności elektrycznej trzeciego rzędu  $\chi^{(3)}$  [3.95].

W femtosekundowych pomiarach dwuimpulsowych, w których impuls sondujący jest impulsem światła białego, optyczny efekt Kerra znalazł zastosowanie jako jedna z metod wyznaczania ściągotu światła białego (patrz rozdziały 2.1 i 3.1). W celu jego wyznaczenia, w układzie do pomiaru absorpcji przejściowej należy dodać analizator za komórką pomiarową, która zwykle zawiera heksan [3.4, 3.96]. Ze względu na przeważający sygnał pochodzący od natychmiastowej odpowiedzi elektronowej, maksimum sygnału OKE wyznacza położenie czasowe poszczególnych składowych spektralnych impulsu sondującego.

Zmiany polaryzacji wywołane efektem Kerra nie są duże, dlatego do jego zaobserwowania należy stosować bardzo dobre polaryzatory o współczynniku ekstynkcji od  $10^{-5}$  do  $10^{-8}$ . C. Rulliere w [3.4] opisuje pomiar tzw. krzywej elipsometrii Kerra, która polega na wyznaczaniu kąta analizatora, przy jakim występuje minimum przepuszczalności. Przy braku impulsu pompującego kąt ten wynosi 90 stopni w stosunku do kierunku polaryzacji sondy, natomiast wymuszona dwójłomność powoduje jego zmianę, rzędu pojedynczych stopni. Teoretycznie można sobie wyobrazić, że optyczny efekt Kerra może spowodować zaburzenie sygnałów absorpcji przejściowej, wynikające ze zmiany czułości układu detekcji w funkcji kierunku polaryzacji światła. Jednak wspomniana subtelność takich zmian, brak jakichkolwiek doniesień literaturowych o jej wpływie oraz negatywny wynik prób obserwacji takiego zaburzenia przez autora tej pracy każą wykluczyć go z listy potencjalnych zaburzających efektów.

Warto w tym miejscu wspomnieć również o zjawisku wynikającym ze spójnego oddziaływania impulsów laserowych między sobą, które może doprowadzić do utworzenia

przejściowej siatki dyfrakcyjnej w próbce (*transient grating*). Dzieje się tak w przypadku, kiedy impulsy mają tę samą długość fali i pochodzą z tego samego źródła (lasera). Efekt ten może spowodować artefakt polegający na dyfrakcji wiązki pompującej w kierunku wiązki sondującej dla czasów, w których obydwie impulsy współlistnieją czasowo w próbce [3.4, 3.69]. Artefakt ten może pojawić się w pomiarach OKE (jak również w układach do pomiarów mieszania czterech fal, które jednak nie należą do metod dwuimpulsowych) jako dodatkowy sygnał o dynamice identycznej z częścią elektronową OKE [3.93]. Na siłę tego spójnego oddziaływania mogą mieć wpływ zarówno polaryzacja impulsów [3.97, 3.98] jak i ich świergot [3.99]. W przypadku pomiarów absorpcji przejściowej wpływ tego efektu jest jednak pomijalny, gdyż zwykle rozpraszanie wiązki pompującej w próbce jest na tyle silne, że zakres spektralny odpowiadający jej długości fali jest wyłączony z analizy.

Ostatnio pojawiły się także doniesienia o zaobserwowaniu zjawiska nieliniowego dichroizmu kołowego [3.100, 3.101]. Dodatkowy, oprócz liniowego, dichroizm kołowy (czyli różnica w absorpcji światła spolaryzowanego kołowo prawoskrętnie i lewoskrętnie) wywołany jest intensywnym impulsem i obserwowany jest w cieczach zawierających chiralne cząsteczki.

### 3.6 Zjawiska spójnego oddziaływania światła i materii

Spójne oddziaływanie światła z materią wymaga, aby czas trwania impulsu wzbudzającego był krótszy niż czas „pamiętania fazy” we wzbudzonym ośrodku. Czas relaksacji fazowej (czas koherencji) w ośrodkach skondensowanych należy zwykle do zakresu femtosekund, dlatego istotny postęp w badaniach spójnego oddziaływania światła nastąpił dopiero w ostatnich latach.

W literaturze zajmującej się oddziaływaniem spójnym najczęściej spotyka się dwa czasy relaksacji: energetycznej  $T_1$  i fazowej  $T_2$ . Pierwszy z nich opisuje zanik obsadzenia stanu wzbudzonego z funkcją  $\exp(-t/T_1)$ , a drugi opisuje zanik wypadkowego momentu dipolowego cząsteczek. Czas zaniku koherencji  $T_2$  zawiera w sobie wpływ trzech czynników: ruchu obrotowego cząsteczek (czas  $T_R$ ), oddziaływania z otoczeniem, na przykład poprzez zderzenia, (czysty czas zdefazowania  $T_2^*$ ) oraz zmniejszania liczby cząsteczek wzbudzonych (czas  $T_1$ ). Mierzony czas zaniku koherencji jest związany z tymi czasami za pomocą następującej relacji [3.102]:

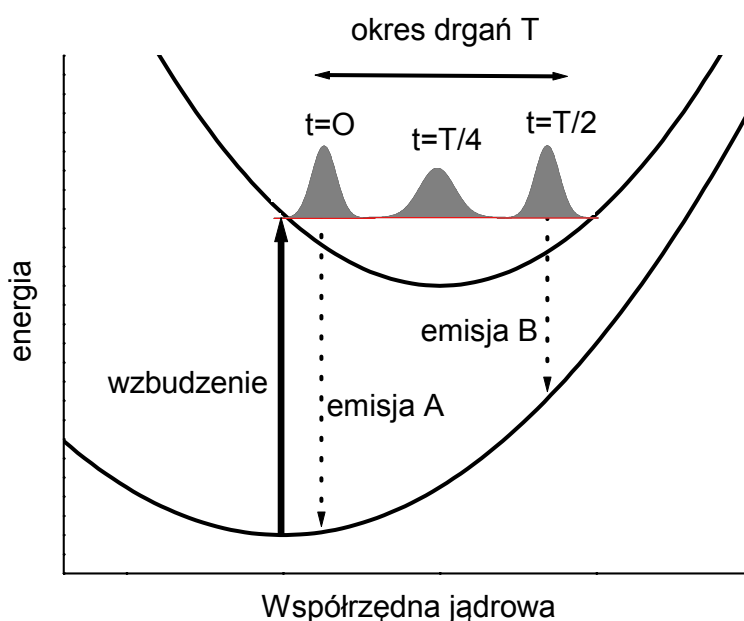
$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_R} + \frac{1}{T_2^*} + \frac{1}{2 T_1} \quad (1)$$

Oddziaływanie spójne przejawia się oscylacyjnym charakterem czasowej zależności sygnałów otrzymywanych za pomocą różnych rozdzielczych w czasie pomiarów spektroskopowych. Zwykle oscylacje te nakładają się na kinetyki odzwierciedlające zanik pobudzonych stanów w cząsteczce. Najprostszym przypadkiem jest jednoczesne wzbudzenie za pomocą impulsu laserowego dwóch blisko leżących poziomów elektronowych cząsteczki. Funkcja falowa, opisująca taki układ w mechanice kwantowej, jest superpozycją funkcji falowych obydwu poziomów. W efekcie emisja wzbudzonych cząsteczek jest zmodulowana z częstotliwością równą  $\Delta E/h$  (gdzie  $\Delta E$  oznacza przerwę energetyczną pomiędzy wzbudzonymi stanami), tzn. na wykładniczą krzywą zaniku emisji nałożona jest sinusoida o okresie  $h/\Delta E$ . Efekt ten nosi nazwę dudnień kwantowych (*quantum beats*) [3.69, 3.84] i służy na przykład do precyzyjnego wyznaczania szerokości przerwy energetycznej.

Bardziej złożony efekt koherencyjny ma miejsce w przypadku jednoczesnego pobudzenia wielu stanów wibracyjnych cząsteczek w ramach tego samego stanu elektronowego. Dopóki zależności fazowe nie zostaną zaburzone, superpozycja stanów wibracyjnych prowadzi do wzbudzenia w postaci tzw. paczki falowej (*wave packet*) [3.83, 3.103, 3.104], której lokalizacja oscyluje w ramach krzywej energii potencjalnej stanu

elektronowego (rys. 3.22). Pobudzenie większej liczby stanów wibracyjnych jest możliwe wskutek ich termicznego rozkładu w stanie podstawowym oraz dużej szerokości spektralnej impulsu laserowego, która w zakresie femtosekundowym jest znacząca.

Rozwiązania równania Schrödingera prowadzą do otrzymania funkcji falowych wraz z ich rozkładem prawdopodobieństwa, który jest przestrzennie rozmyty. Jednakże spójne dodanie tych funkcji falowych z dobrze zdefiniowanymi fazami powoduje, że rozkład prawdopodobieństwa staje się dobrze zlokalizowany przestrzennie. Wypadkowa paczka falowa nabiera więc cech klasycznej cząstki, której trajektoria ruchu w czasoprzestrzeni ma w każdym czasie dobrze zdefiniowaną prędkość i położenie, pomimo, że skala ruchu jest atomowa. W ten sposób, jak to podkreśla Zewail, rozwiązany zostaje paradoks nieoznaczoności w fizyce femtosekundowych impulsów światła [3.105]. Nieoznaczoność czasu i energii (prowadząca do wzbudzenia przez odpowiednio krótki impuls wielu poziomów energetycznych) „spotyka się” z nieoznaczonością położenia i pędu, dając w efekcie, wskutek istnienia koherencji, lokalizację w skali atomowej.



Rys. 3.22. Ruch paczki falowej

Oscylacje paczki falowej powodują zmodulowanie sygnałów na przykład emisji lub absorpcji przejściowej, gdyż dla różnego położenia paczki zmienia się przerwa energetyczna pomiędzy stanem wzbudzonym a stanem podstawowym, lub między stanem wzbudzonym a wyższymi stanami elektronowymi. Ponadto, ze względu na periodyczny ruch paczki falowej,



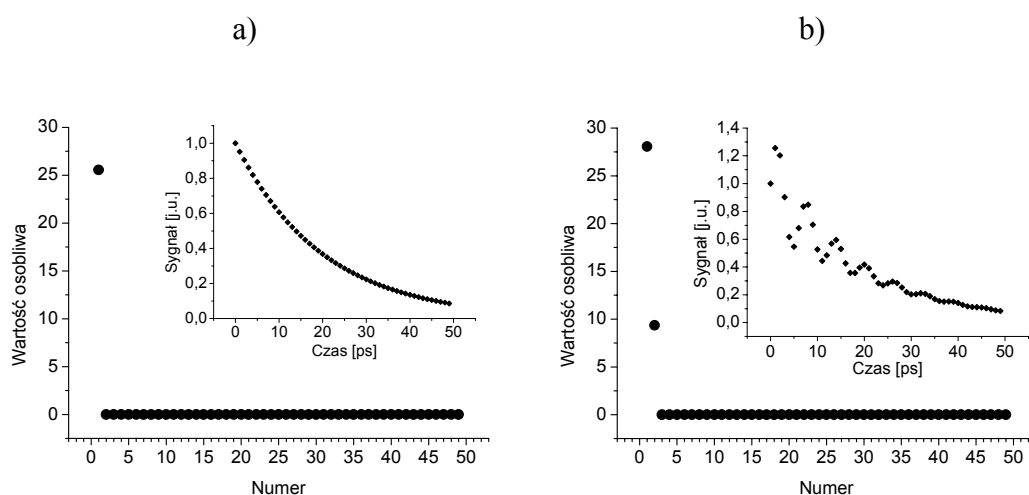
modulacje są przesunięte w fazie o  $180^\circ$  dla skrajnych zakresów widma (na przykład emisja B na rys. 3.22 zachodzi po czasie równym połowie okresu drgań od pojawienia się emisji A). Modulacje zanikają z czasem zaniku spójności pomiędzy stanami wibracyjnymi, a ich amplituda zależy od parametrów impulsu i własności cząsteczek, dlatego często mogą być niewidoczne, na przykład na tle szumów mierzonych sygnałów.

Z jednej strony oscylacje sygnałów wskutek istnienia paczek falowych można traktować jako efekt zaburzający pomiary, z drugiej jednak coraz częściej są one wykorzystywane do otrzymania dodatkowych informacji o badanych układach [3.106-3.108]. Częstości oscylacji (w przypadku paczek falowych zwykle nie jest to pojedyncza sinusoida o jednej częstotliwości) są odzwierciedleniem oscylacyjnych ruchów całej molekuly, a tym samym mogą posłużyć do zidentyfikowania charakteru tych ruchów (na przykład wiązań chemicznych, które biorą udział w drganiach). Wykorzystanie paczek falowych może również pozwolić lepiej zrozumieć przebieg reakcji chemicznych, a potencjalnie nawet kontrolować ich przebieg [3.109-3.111], na przykład poprzez zamierzone przeprowadzanie cząsteczek przez bariery potencjału.

Jednym ze zjawisk utrudniających prawidłową interpretację sygnałów pochodzących od paczek falowych może być jednoczesne istnienie paczki falowej w stanie wzbudzonym i w stanie podstawowym, do którego cząsteczki powracają z zachowaniem spójności. Okazuje się, że przynajmniej częściowo można kontrolować ich rozkład poprzez używanie impulsów o określonym świergotcie [3.112]. Ujemny świergot impulsów (część „niebieska” wyprzedza w czasie część „czerwoną”) powoduje wydajniejsze obsadzenie paczki falowej w stanie podstawowym (najpierw część fotonów o wyższej energii pobudza cząsteczki i wytwarza paczkę falową w stanie wzbudzonym, po czym paczka porusza się po krzywej potencjalnej i fotony o mniejszej energii przenoszą ją do stanu podstawowego), a dodatni świergot – odwrotnie.

Na rys. 3.23 przedstawiono symulacje wpływu oscylacji paczek falowych na wyniki globalnej analizy SVD, której podstawy są zawarte w dodatku 1. Jak widać, zgodnie z propozycją zawartą w pracy [3.107], paczki falowe można w takiej analizie traktować jako dodatkowe indywiduum, dla którego występuje dodatkowa wartość osobliwa. Rys. a) pokazuje pojedynczą wartość osobliwą, związaną z zasymulowanym jednowykładniczym zanikiem jakiegoś indywiduum, którego pasmo absorpcji ma maksimum przy 400 nm (o amplitudzie 1), jego szerokość wynosi 200 nm a czas zaniku 20 ps. Dodanie zmieniającego się sinusoidalnie sygnału o okresie drgań  $2\pi$  ps i stałej amplitudzie 0.4 w całym zakresie spektralnym 200-600 nm (symulującego obraz oscylacji paczek falowych) powoduje

powstanie dodatkowej wartości osobliwej (rys. b). Warto zaznaczyć, że spektralna zależność amplitudy sygnału paczki falowej musi być inna niż spektralna zależność sygnału, na który się ona nakłada, aby można było je rozróżnić w analizie SVD. Warunek ten jednak zawsze jest w rzeczywistych przypadkach spełniony, chociażby ze względu na wspomnianą wcześniej zmianę fazy oscylacji w zależności od położenia względem maksimum pasma.



Rys. 3.23. Analiza SVD przy braku (a) lub istnieniu (b) sygnału oscylacyjnego związanego z paczkami falowymi (opis parametrów symulacji w tekście).

### Literatura do części 3:

- [3.1] R.R. Alfano, S. L. Shapiro, *Chem. Phys. Lett.*, 8 (1971) 631
- [3.2] R.R. Alfano (ed.), *The Supercontinuum Laser Source*, Springer-Verlag, 1989
- [3.3] J.C. Diels, W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, Optics and Photonics, 1996
- [3.4] C. Rulliere (ed.), *Femtosecond Laser Pulses. Principles and Experiments*, Springer-Verlag, Berlin 1998
- [3.5] S. A. Akhmanov, V. A. Vysloukh, A. S. Chirkin, *Optics of Femtosecond Laser Pulses*, A.I.P., 1992
- [3.6] R. Huber, H. Satzger, W. Zinth, J. Wachtveitl, *Opt. Commun.*, 194 (2001) 443
- [3.7] D. Pang, R. Zhang, Q. Wang, *Opt. Commun.*, 196 (2001) 293
- [3.8] G. Cerullo, S. De Silvestri, *Rev. Sci. Instrum.*, 74 (2003) 1
- [3.9] P. Tzankov, I. Buchvarov, T. Fiebig, *Opt. Commun.*, 203 (2002) 107
- [3.10] T. Kamiya, F. Saito, O. Wada, H. Yajima (Eds.), *Femtosecond Technology. From Basic Research to Application Prospects*, Springer-Verlag, Berlin 1999

- [3.11] R. R. Alfano, S. L. Shapiro, Phys. Rev. Lett., 24 (1970) 592
- [3.12] N. Bloembergen, P. Lallemand, Phys. Rev. Lett., 16 (1966) 81
- [3.13] R. G. Brewer, Phys. Rev. Lett., 19 (1967) 8
- [3.14] F. Shimizu, Phys. Rev. Lett., 19 (1967) 1097
- [3.15] R. L. Fork, C. V. Shank, C. Hirlimann, R. Yen, Opt. Lett., 8 (1983) 1
- [3.16] P. B. Corkum, C. Rolland, T. Srinivasan-Rao, Phys. Rev. Lett., 57 (1986) 2268
- [3.17] A. Brodeur, S. L. Chin, J. Opt. Soc. Am. B 16 (1999) 637
- [3.18] R. Naskręcki, *Femtosekundowa spektroskopia absorpcji przejściowej*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2000
- [3.19] A. S. Sandhu, S. Banerjee, D. Goswami, Opt. Commun., 181 (2000) 101
- [3.20] M. Kolesik, J. V. Moloney, E. M Wright, Phys. Rev. E, 64 (2001) 046607
- [3.21] K. Midorikawa, H. Kawano, A. Suda, Ch. Nagura, M. Obara, Appl. Phys. Lett., 80 (2002) 923
- [3.22] P. L. Kelley, Phys. Rev. Lett., 15 (1965) 1005
- [3.23] W. Liu, S. Petit, A. Becker, N. Aközbek, C. M. Bowden, S. L. Chin, Opt. Commun., 202 (2002) 189
- [3.24] G. Fibich, B. Ilan, Phys. Rev. Lett., 89 (2002) 013901
- [3.25] F. Kaczmarek, *Wstęp do fizyki laserów*, PWN, Warszawa, 1986
- [3.26] Y. R. Shen, M. M. T. Loy, Phys. Rev. A, 3 (1971) 2099
- [3.27] C. R. Giuliano, J. H. Marburger, Phys. Rev. Lett., 27 (1971) 905
- [3.28] J. E. Rothenberg, Opt. Lett., 17 (1992) 583
- [3.29] A. L. Gaeta, Phys. Rev. Lett., 84 (2000) 3582
- [3.30] S. Henz, J. Herrmann, Phys. Rev. A, 59 (1999) 2528
- [3.31] M. R. Junnarkar, Opt. Commun., 195 (2001) 273
- [3.32] J. K. Ranka, R. W. Schirmer, A. L. Gaeta, Phys. Rev. Lett., 77 (1996) 3783
- [3.33] A. A. Zozulya, S. A. Diddams, A. G. Van Engen, T. S. Clement, Phys. Rev. Lett., 82 (1999) 1430
- [3.34] N. Aközbek, M. Scalora, C. M. Bowden, S. L. Chin, Opt. Commun., 191 (2001) 353
- [3.35] D. L. Hovhannisyanyan, Opt. Commun., 196 (2001) 103
- [3.36] T. W. Yau, Ch. H. Lee, J. Wang, J. Opt. Soc. Am. B, 17 (2000) 1626
- [3.37] Y. Ch. Chen, W. Z. Lin, Appl. Phys. Lett., 73 (1998) 429
- [3.38] F. DeMartini, C. H. Townes, T. K. Gustafson, P. L. Kelley, Phys. Rev., 164 (1967) 312
- [3.39] G. Yang, Y. R. Shen, Opt. Lett., 9 (1984) 510
- [3.40] D. Grischkowsky, E. Courtens, J. A. Armstrong, Phys. Rev. Lett., 31 (1973) 422

- [3.41] J. E. Rothenberg, D. Grischkowsky, *Phys. Rev. Lett.*, 62 (1989) 531
- [3.42] Q. Lin, E. Wintner, *Opt. Commun.*, 150 (1998) 185
- [3.43] L. O. Silva, J. T. Mendonca, *Opt. Commun.*, 196 (2001) 285
- [3.44] J. H. Simmons, K.S. Potter, *Optical Materials*, Academic Press, San Diego, 2000
- [3.45] J. F. Lami, S. Petit, C. Hirlimann, *Phys. Rev. Lett.*, 82 (1999) 1032
- [3.46] G. S. He, G. C. Xu, Y. Cui, P. N. Prasad, *Appl. Opt.*, 32 (1993) 4507
- [3.47] N. Bloembergen, *Opt. Commun.*, 8 (1973) 285
- [3.48] A. Brodeur, S. L. Chin, *Phys. Rev. Lett.*, 80 (1998) 4406
- [3.49] M. Wittmann, A. Penzkofer, *Opt. Commun.*, 126 (1996) 308
- [3.50] E. Pawłowska, *Wytwarzanie widma ciągłego z monochromatycznych impulsów pikosekundowych*, praca doktorska, Wydział Fizyki UAM, Poznań 1981
- [3.51] S. Coen, A. H. L. Chau, R. Leonhardt, J. D. Harvey, J. C. Knight, W. J. Wadsworth, P. St. J. Russel, *Opt. Lett.*, 26 (2001) 1366
- [3.52] S. Coen, A. H. L. Chau, R. Leonhardt, J. D. Harvey, J. C. Knight, W. J. Wadsworth, P. St. J. Russel, *J. Opt. Soc. Am. B*, 19 (2002) 753
- [3.53] J. M. Dudley, L. Provino, N. Grossard, H. Maillotte, R. S. Windeler, B. J. Eggleton, S. Coen, *J. Opt. Soc. Am. B*, 19 (2002) 765
- [3.54] M. Seefeldt, A. Heuer, R. Menzel, *Opt. Commun.*, 216 (2003) 199
- [3.55] Q. Xing, K. M. Yoo, R.R. Alfano, *Appl. Opt.*, 32 (1993) 2087
- [3.56] I. Golub, *Opt. Lett.*, 15 (1990) 305
- [3.57] O. G. Kosareva, V. P. Kandidov, A. Brodeur, C. Y. Chien, S. L. Chin, *Opt. Lett.*, 22 (1997) 1332
- [3.58] A. Brodeur, F. A. Ilkov, S. L. Chin, *Opt. Commun.*, 129 (1996) 193
- [3.59] L. Huang, J. P. Callan, E. N. Glezer, E. Mazur, *Phys. Rev. Lett.*, 80 (1998) 185
- [3.60] J. P. Callan, A. M. –T. Kim, C. A. D. Roeser, E. Mazur, *Phys. Rev. B*, 64 (2001) 073201
- [3.61] Q. L. Sudrie, M. Franco, B. Prade, A. Mysyrowicz, *Opt. Commun.*, 191 (2001) 333
- [3.62] Ch. B. Schaffer, A. Brodeur, E. Mazur, *Meas. Sci. Technol.*, 12 (2001) 1784
- [3.63] J. Tate, D. Schumacher, *Phys. Rev. Lett.*, 87 (2001) 053901
- [3.64] S.A. Kovalenko, A. L. Dobryakov, J. Ruthmann, N. P. Ernsting, *Phys. Rev. A*, 59 (1999) 2369
- [3.65] S. Pommeret, R. Naskręcki, P. van der Meulen, M. Ménard, G. Vigneron, T. Gustavsson, *Chem. Phys. Lett.*, 288 (1998) 833
- [3.66] Y. D. Qin, D. L. Wang, S. F. Wang, Q. H. Gong, *Chinese Phys. Lett.*, 18 (2001) 390

- [3.67] R. A. Negres, J. M. Hales, A. Kobayakov, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, IEEE J. Quant. Electron., 38 (2002) 1205
- [3.68] J. Zeller, J. Jasapara, W. Rudolph, M. Sheik-Bahae, Opt. Commun., 185 (2000) 133
- [3.69] R. Menzel, *Photonics. Linear and Nonlinear Interactions of Laser Light and Matter*, Springer, Berlin, 2001
- [3.70] J. D. Bhawalker, G. S. He, P. N. Prasad, Opt. Commun., 119 (1995) 587
- [3.71] R. Naskręcki, M. Meynard, P. Van der Meulen, G. Vigneron, S. Pommeret, Opt. Commun., 153 (1998) 32
- [3.72] M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, Phys. Rev. Lett., 65 (1990) 96
- [3.73] A. Reuther, A. Laubereau, D.N. Nikogosyan, Opt. Commun., 141 (1997) 180
- [3.74] M. Rasmusson, A. N. Tarnowsky, E. Åkesson, V. Sundström, Chem. Phys. Lett., 335 (2001) 201
- [3.75] M. Lorenc, M. Ziólek, R. Naskręcki, J. Karolczak, J. Kubicki, A. Maciejewski, Appl. Phys. B 74 (2002) 19
- [3.76] R. A. Negres, J. M. Hales, A. Kobayakov, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, Opt. Lett., 27 (2002) 270
- [3.77] G. S. He, T. Ch. Lin, P. N. Prasad, R. Kannan, R. A. Vaia, L. S. Tan, Opt. Express, 10 (2002) 566
- [3.78] S. Ruhman, A. G. Joly, K.A. Nelson, IEEE J. Quant. Electron., 24 (1988) 460
- [3.79] R. Merlin, Solid State Commun., 102 (1997) 207
- [3.80] G. Seifert, T. Patzlaff, H. Greaner, Vibrational Spectroscopy, 23 (2000) 219
- [3.81] S.A. Kovalenko, N. P. Ernsting, J. Ruthmann, Chem. Phys. Lett., 258 (1996) 445
- [3.82] I. Kang, S. Smolorz, T. Krauss, F. Wise, Phys. Rev. B, 54 (1996) R12 641
- [3.83] M. Lorenc, *Dynamika dezaktywacji tioketonów aromatycznych z wyższych stanów wzbudzonych badana za pomocą ultraszybkiej spektroskopii laserowej*, praca doktorska, Wydział Fizyki UAM, Poznań 2001
- [3.84] W. Demtröder, *Spektroskopia laserowa*, PWN, Warszawa, 1993
- [3.85] H. Kawano, T. Mori, Y. Hirakawa, T. Imasaka, Opt. Commun., 160 (1999) 277
- [3.86] J.-K. Wang, T.-L. Chiu, C.-H. Chiu, C.-K. Sun, J. Opt. Soc. Am. B, 16 (1999) 651
- [3.87] P.S. Spencer, K.A. Shore, J. Opt. Soc. Am. B, 12 (1995) 67
- [3.88] K. Ekvall, P. van der Meulen, C. Dhollande, L.-E. Berg, S. Pommeret, R. Naskręcki, T. Gustavsson, J.-C. Mialocq, J. Appl. Phys., 87 (2000) 2340
- [3.89] P.L. Baldeck, R.R. Alfano, Phys. Rev. A, 40 (1989) 5063
- [3.90] M. Ziólek, M. Lorenc, R. Naskręcki, Appl. Phys. B, 72 (2001) 843

- [3.91] K. Ekvall, C. Lundevall, P. van der Meulen, *Opt. Lett.*, 26 (2001) 896
- [3.92] P. P. Ho, R. R. Alfano, *Phys. Rev. A*, 20 (1979) 2170
- [3.93] D. McMorro, W. T. Lotshaw, G. A. Kenney-Wallace, *IEEE J. Quant. Electron.*, 24 (1988) 443
- [3.94] P. Bartolini, M. Ricci, R. Torre, R. Righini, I. Santa, *J. Chem. Phys.*, 110 (1999) 8653
- [3.95] S. Wang, W. Huang, T. Zhang, H. Yang, Q. Gong, Y. Okuma, M. Horikiri, Y. F. Miura, *Appl. Phys. Lett.*, 75 (1999) 1845
- [3.96] S. Yamaguchi, H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.*, 49 (1995) 1513
- [3.97] J. L. Oudar, *IEEE J. Quant. Electron.*, 19 (1983) 713
- [3.98] Z. Vardeny, J. Tauc, *Opt. Commun.*, 39 (1981) 396
- [3.99] J. P. Foing, M. Joffre, J. L. Oudar, D. Hulin, *J. Opt. Soc. Am. B*, 10 (1993) 1143
- [3.100] H. Mesnil, F. Hache, *Phys. Rev. Lett.*, 85 (2000) 4257
- [3.101] H. Mesnil, M. C. Schanne-Klein, F. Hache, M. Alexandre, G. Lemerrier, C. Andraud, *Chem. Phys. Lett.*, 338 (2001) 269
- [3.102] W. Kaiser (ed.) *Ultrashort Laser Pulses. Generation and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, 1993
- [3.103] E. Schreiber, *Femtosecond Real-Time Spectroscopy of Small Molecules and Clusters*, Springer-Verlag, Berlin, 1998
- [3.104] M. H. Vos, J. L. Martin, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1411 (1999) 1
- [3.105] A. H. Zewail, *Nature*, 412 (2001) 279
- [3.106] J. Ruthmann, S. A. Kovalenko, N. P. Ernsting, *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 5466
- [3.107] N. P. Ernsting, S. A. Kovalenko, T. Senyushkina, J. Saam, V. Farztdinov, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 3443
- [3.108] J. Stenger, D. Madsen, J. Dreyer, E. T. J. Nibbering, P. Hamm, T. Elsaesser, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 2929
- [3.109] B. M. Garraway, K. A. Suominen, *Rep. Prog. Phys.*, 58 (1995) 365
- [3.110] A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A*, 104 (2000) 5660
- [3.111] S. A. Rice, *Nature*, 403 (2000) 496
- [3.112] C. J. Bardeen, Q. Wang, C. V. Shank, *Phys. Rev. Lett.*, 75 (1995) 3410

## Część 4

### Układ do pomiaru absorpcji przejściowej z femtosekundową zdolnością rozdzielczą

Jedną z najczęściej używanych dwuimpulsowych technik spektroskopowych jest pomiar absorpcji przejściowej. Informacje o zmianach, zachodzących w próbce po wpływie wzbudzenia silnym, ultrakrótkim impulsem pompującym, otrzymywane są poprzez pomiar zmian natężenia znacznie słabszego impulsu sondującego. Impuls sondujący przechodzi przez próbkę w ściśle określonym czasie od wzbudzenia. W spektroskopii femtosekundowej impulsem sondującym jest zwykle impuls kontinuum światła białego, pozwalający mierzyć jednocześnie zmiany natężenia dla określonego opóźnienia w szerokim zakresie spektralnym.

Najczęściej sygnał absorpcji przejściowej  $S$  wyrażany jest poprzez zmiany absorbancji wzbudzonej próbki (w stosunku do próbki niewzbudzonej), nazywane też zmianami gęstości optycznej ( $\Delta OD$ , *Optical Density*). Wówczas:

$$S = \log \frac{I_{ref}(\lambda)}{I_s(\lambda, \tau)}, \quad (4.1)$$

gdzie  $I_s$  jest natężeniem wiązki sondującej, a  $I_{ref}$  wiązki referencyjnej, docierającymi do detektora (po przejściu przez odpowiednio wzbudzoną i niewzbudzoną część próbki). Alternatywną metodą wyrażania wyników pomiarów absorpcji przejściowej jest transmisja  $T$ , zdefiniowana jako stosunek natężenia wiązki sondującej do referencyjnej:

$$T = 1 - \frac{\Delta I_s}{I_{ref}}, \quad (4.2)$$

gdzie  $\Delta I_s = I_{ref} - I_s$  oznacza natężenie światła zaabsorbowane przez próbkę. Przewaga stosowania pierwszego wyrażenia wynika ze znanego faktu, że w przypadku współlistnienia dwóch indywiduów wypadkowa absorbancja jest równa sumie absorbancji każdego z tych indywiduów. Jednakże, biorąc po uwagę rozwinięcie funkcji logarytm:  $\ln(1+x) = x - \frac{1}{2} x^2 + \frac{1}{3} x^3 - \dots$ , przybliżenie wzoru (4.1) do pierwszego czynnika rozwinięcia daje następujące wyrażenie na przybliżony sygnał  $S_{przybl}$ :

$$S_{przybl} = 0.43 \cdot \frac{\Delta I_s}{I_{ref}}. \quad (4.3)$$

Względny błąd takiego przybliżenia wynosi:

$$\frac{S - S_{przybl}}{S} = 1 - \frac{0.43}{S} (1 - 10^{-S}). \quad (4.4)$$

Dla  $S=0.01$  błąd ten równa się 2%, dla  $S=0.1$  – 12 %, a dla  $S=1$  aż 61 %. Wynika z tego, że przy typowych wartościach zmian absorpcji rzędu setnych części przybliżenie takie jest dopuszczalne, a sygnał  $S$  jest proporcjonalny do zaabsorbowanego światła i zmian transmisji.

Podczas pomiarów absorpcji przejściowej można jednocześnie obserwować trzy rodzaje sygnałów: właściwą absorpcję ze stanów wzbudzonych (TA, *Transient Absorption*), objawiającą się jako dodatnie zmiany absorpcji, oraz dwa rodzaje ujemnych sygnałów. Pierwszy pochodzi od emisji wymuszonej ze stanów wzbudzonych (SE, *Stimulated Emission*) i pojawić się może dla długości fali, przy których obserwuje się fluorescencję. Drugi natomiast związany jest z depopulacją stanu podstawowego (GSD, *Ground State Depopulation*) i nazywany jest też czasami efektem fotowybilenia. Spektralnie sygnał GSD odpowiada pasmu absorpcji stacjonarnej ze stanu podstawowego. Możliwość występowania zarówno sygnałów dodatnich jak i ujemnych łatwo można wytłumaczyć uświadamiając sobie, że zmiany absorpcji odnoszone są do niewzbudzonej objętości próbki – jeśli (dla danej długości fali i określonego czasu po wzbudzeniu) natężenie wiązki sondującej jest mniejsze od natężenia wiązki referencyjnej, to występują dodatnie zmiany absorpcji  $\Delta OD$ , jeśli natomiast impuls sondujący niesie więcej fotonów niż impuls referencyjny, to zmiany absorpcji  $\Delta OD$  są ujemne. Stąd, na przykład, ujemny sygnał GSD wynika z faktu, że absorpcja cząsteczek ze stanu podstawowego (które „napotyka” impuls referencyjny) jest dla pewnej długości fali większa od absorpcji ze stanów pobudzonych (które „napotyka” impuls sondujący). Sygnały TA i SE są proporcjonalne do przekroju czynnego odpowiednio na absorpcję i na emisję ze stanów wzbudzonych indywidualów przejściowych (istniejących w danym czasie). Zazwyczaj sygnał depopulacji osiąga maksimum zaraz po wzbudzeniu, po czym zanika w miarę powrotu cząsteczek do stanu podstawowego. Z badań, w których uczestniczyłem, sytuacja taka występowała na przykład dla cząsteczek ksantionu w acetonitrylu, wzbudzanych do stanu  $S_2$  [4.1]. Część z tych cząsteczek powraca bezpośrednio do stanu podstawowego, a część, za pośrednictwem eksciplexu, przechodzi do długożyjącego stanu trypletowego. Amplituda sygnału GSD dla długości fali odpowiadających pasmu stacjonarnej absorpcji  $S_0 \rightarrow S_2$  ksantionu zmniejsza się z czasem życia stanu  $S_2$  do stałej (w skali czasu przeprowadzonego eksperymentu), niezerowej wartości, proporcjonalnej do liczby cząsteczek „uwięzionych” w stanie trypletowym. Dla pewnych układów może się jednak zdarzyć, że sygnał GSD dla niektórych długości fali maleje, a dla innych rośnie, jeśli powstające kolejno indywiduala istniały także przed wzbudzeniem w stanie podstawowym i miały swoje pasma absorpcji stacjonarnej. Dzieje się



tak na przykład w modelowej dla procesu fotosyntezy bakterii R26 (*Rb. Sphaeroides*), której badania również odbywały się z moim udziałem [4.2]. Wywołane impulsem świetlnym wzbudzenie elektronowe wędruje poprzez przenoszenie elektronu do różnie umiejscowionych w cząsteczce chlorofili oraz feofityny, które posiadają wąskie i różniące się położeniem spektralnym pasma absorpcji stacjonarnej.

Czasowa rozdzielczość układu do pomiaru absorpcji przejściowej zależy przede wszystkim od szerokości czasowej impulsów wzbudzających i sondujących. Obserwowany sygnał  $\Delta OD(t)$  jest bowiem splotem teoretycznego sygnału  $\Delta OD^{(teor)}(t)$  (na przykład wykładniczy zanik lub wzrost) z funkcją korelacji wzajemnej między impulsem wzbudzającym i sondującym  $K(t)$ , będącą jednocześnie czasową funkcją aparaturową:

$$\Delta OD(t) = K(t) \otimes \Delta OD^{(teor)}(t) = \int_0^t K(\tau) \Delta OD^{(teor)}(t - \tau) d\tau . \quad (4.5)$$

W przypadku, gdy obserwujemy sygnał w skali czasu znacznie większej od szerokości czasowej funkcji korelacji, wówczas funkcję korelacji możemy przybliżyć deltą Diraca i wtedy  $\Delta OD(t) \approx \Delta OD^{(teor)}(t)$ .

W najprostszym przypadku funkcja korelacji  $K(t)$  określa stopień nakładania się dwóch impulsów (pompującego i sondującego) o obwiedniach opisanych funkcjami  $f_1(t)$  i  $f_2(t)$  i dana jest wzorem:

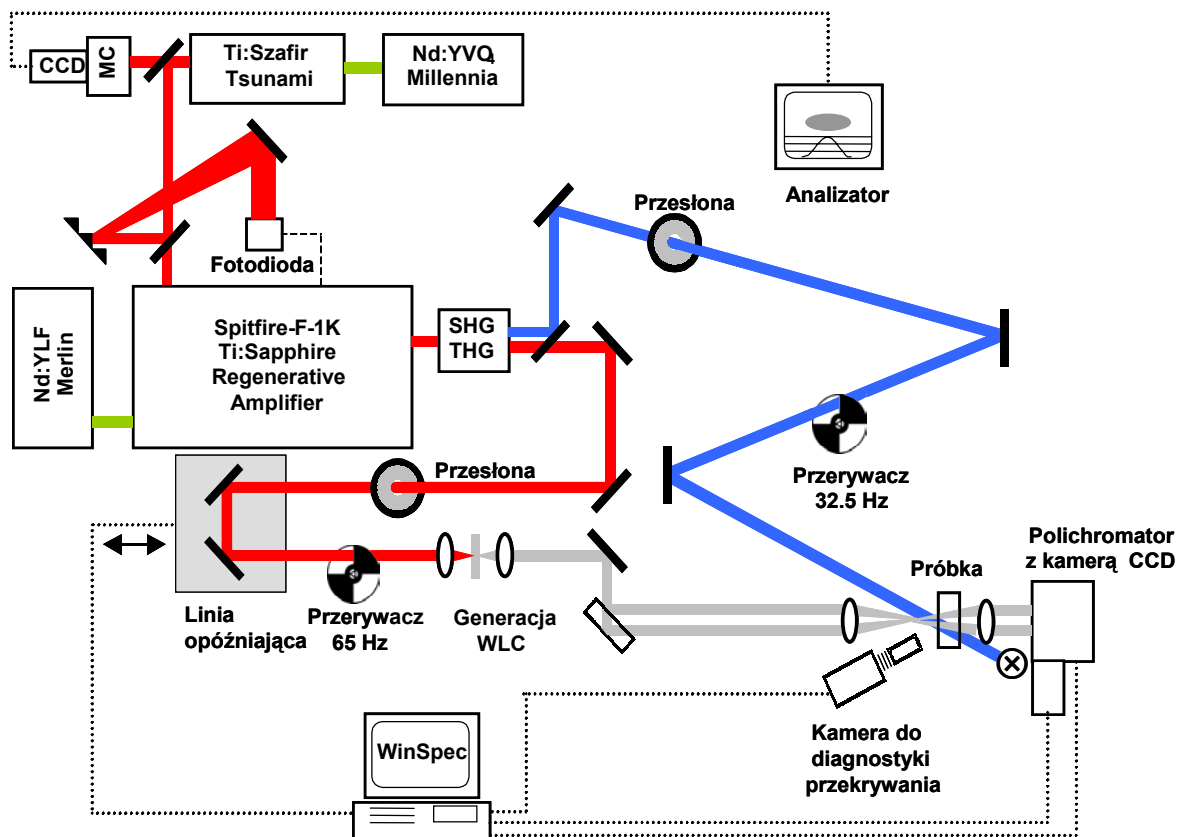
$$K(t) = \int_0^t f_1(\tau) f_2(t + \tau) d\tau . \quad (4.6)$$

Szczegółową dyskusję wpływu geometrii wzbudzenia i efektu dyspersji prędkości grupowej na postać funkcji korelacji zamieszczono w rozdziale 2.2.

Poniżej zostanie krótko omówiony schemat układu do pomiaru absorpcji przejściowej z femtosekundową zdolnością rozdzielczą (rys. 4.1). Na układzie tym, należącym do Centrum Ultraszybkiej Spektroskopii Laserowej przy UAM w Poznaniu, wykonane były wszystkie pomiary absorpcji przejściowej, których wyniki prezentowane są w tej pracy. Szczegółowy opis układu pomiarowego znajduje się w pracach [4.3-4.6].

Femtosekundowy układ laserowy (*Spectra Physics*) składa się z tytanowo-szafirowego oscylatora (Tsunami), pompowanego drugą harmoniczną lasera Nd:YVO<sub>4</sub> (Millenia), regeneratywnego wzmacniacza optycznego na kryształach tytanowo-szafirowym (Spitfire), pompowanego drugą harmoniczną lasera Nd:YLF (Merlin), oraz generatora drugiej i trzeciej harmonicznnej. Na wyjściu układu laserowego otrzymuje się impulsy o czasie trwania od 80 do 120 fs i maksymalnej częstotliwości repetycji 1 kHz. Impulsy wiązki podstawowej mogą być

przestrajane w zakresie 750-840 nm (bez zmiany optyki wewnątrz oscylatora), a ich maksymalna energia wynosi 1 mJ. Wiązka pompująca (zwykle 2 lub 3 harmoniczna) po przebyciu stałej drogi optycznej jest ogniskowana na próbce, a jej średnica może być zmieniana w zakresie 0.5 – 2 mm (FWHM). Wiązka sondująca powstaje poprzez konwersję wiązki podstawowej na kontinuum światła białego. Uzyskuje się to poprzez zogniskowanie niewielkiej energetycznie części wiązki podstawowej (<5  $\mu$ J) na obracającej się płytce z fluorku wapnia o grubości 2 mm. Przed generacją kontinuum wiązka podstawowa przechodzi przez optyczną linię opóźniającą, wyposażoną w retroreflektor i sterowaną za pomocą komputera. Średnica wiązki sondującej w próbce jest od 2 do 5 razy mniejsza od średnicy wiązki pompującej, a kąt pomiędzy obydwoma wiązkami wynosi od 2 do 3 stopni. Polichromator (Acton Research Corp.) połączony z termoelektrycznie chłodzoną kamerą CCD (Princeton Instruments EEV 400 $\times$ 1340B) służą do spektralnego rozdzielania i zarejestrowania mierzonych widm. Dla pomiarów w fazie ciekłej próbką jest standardowa, przepływowa komórka pomiarowa (prędkość przepływu do 100 ml/min), o kwarcowych ściankach grubości 1.25 mm i warstwie absorbującej od 0.5 do 2 mm.



Rys. 4.1. Schemat układu do pomiaru absorpcji przejściowej z femtosekundową zdolnością rozdzielczą.

Aby zwiększyć stosunek sygnału do szumu, sygnał referencyjny otrzymywany jest na dwa sposoby. Po pierwsze, wiązka światła białego dzielona jest na dwie repliki: sondującą, która przekrywa się przestrzennie z wiązką pompującą w próbce, oraz wiązkę referencyjną, która przechodzi przez nie wzbudzaną objętość próbki. Po drugie, natężenia tych wiązek mierzone są w kolejnych sekwencjach w obecności impulsu pompującego oraz bez niego. Od strony metodycznej sprowadza się to do podzielenia natężenia wiązki sondującej i referencyjnej w obecności impulsu pompującego, ( $I_s$  i  $I_{ref}$ ) we wzorze (4.1), przez odpowiednie ich natężenia zmierzone pod nieobecność impulsu pompującego. Dodatkowo, od każdego z natężeń odejmowane są szумы własne detektora (kamery CCD i jej kontrolera), a od natężeń zmierzonych w obecności pompy także wzbudzające światło rozproszone (*straylight*), zmierzone bez wiązek sondujących. Po przeprowadzonej niedawno modyfikacji układ pomiarowy wyposażony został w odpowiednio zsynchronizowane (ze sobą oraz z układem detekcji) przerywacze (*choppers*) wiązek, które dzielą z dużą częstotliwością ciąg impulsów laserowych na odpowiednie sekwencje. Przerywacz w torze wiązki sondującej przepuszcza ciąg kilku impulsów (zależnie od ustalonej częstotliwości pracy, limitowanej szybkością układu detekcji) które docierają do detektora, po czym w czasie zablokowania następnych kilku impulsów następuje odczyt sygnału. Przerywacz w torze wiązki pompującej przepuszcza ciągi impulsów dwa razy rzadziej, aby umożliwić odczyt sygnałów zebranych bez impulsów pompujących. W ten sposób, w krótkim czasie otrzymujemy widma poprzez uśrednianie wielu tysięcy sekwencji impulsów laserowych. Metoda ta nazywana jest czasami metodą modulacyjną [4.7], gdyż ciągi impulsów „modulowane” są prostokątnym sygnałem z przerywaczy, który przepuszcza lub blokuje impulsy.

Opisany układ pozwala mierzyć absorpcję przejściową z dokładnością do 0.0005 zmian absorbancji (sygnał dla każdego czasu opóźnienia pompa-sonda powstaje z sekwencji około 15 000 impulsów laserowych) w zakresie spektralnym 330-700 nm i oknie czasowym do 1.2 ns. Całość eksperymentu sterowana jest z poziomu komputera za pośrednictwem własnej procedury napisanej w programie WinSpec (*Princeton Instruments*), natomiast do kompleksowej obróbki i analizy danych służy oprogramowanie napisane w środowisku PV-Wave (*Visual Numerics*), którego jestem głównym autorem.

Poniżej przedstawiono syntetycznie przepis na pomiary absorpcji przejściowej z femtosekundową zdolnością rozdzielczą, będący częściowym podsumowaniem poprzednich częściach pracy. W przepisie tym uwzględniono wpływ rozważanych w dwóch poprzednich

rozdziałach liniowych i nieliniowych procesów fizycznych na wyniki femtosekundowych pomiarów, a także inne problemy aparaturowe i fotochemiczne.

#### 1. Dobór geometrii wzbudzenia

W celu uzyskania jak najkrótszej czasowo funkcji aparaturowej należy ustawić możliwie najmniejszy kąt pomiędzy wiązką pompującą a sondującą. Dla impulsów o czasie trwania około 100 fs kąt ten nie powinien przekraczać 5 stopni, dla innych impulsów optymalne warunki można określić na podstawie teorii przedstawionej w rozdziale 2.2. Aby uniknąć poszerzenia czasowej funkcji aparaturowej wraz ze wzrostem długości fali należy używać jak najcieńszych komórek pomiarowych. Bardzo często jest to jednak niemożliwe, gdyż wiąże się z koniecznością stosowania dużych stężeń badanych związków, aby uzyskać odpowiedni stosunek sygnału do szumu. Praca z takimi stężeniami może być niemożliwa ze względu na ograniczoną rozpuszczalność związku jak i tworzenie dimerów (a nawet wyższych merów) w stanie podstawowym, które mogą dawać dodatkowy, zaburzający wkład do sygnału (patrz punkt 8). Z kolei, zwiększenie sygnału poprzez wzrost gęstości mocy wzbudzenia również może być niemożliwe, ze względu ograniczenia aparaturowe lub problemy opisane w punkcie 7. Konieczny jest wówczas kompromis pomiędzy grubością próbki a poszerzeniem czasowej funkcji aparaturowej.

#### 2. Określenie czasu „zero”

Określenie czasu „zero” polega na znalezieniu takiego położenia linii opóźniającej (dla danej długości fali sondy), dla którego droga optyczna impulsu pompującego i sondującego w chwili dotarcia do próbki jest taka sama. Przy takim położeniu rozpoczyna się narastanie sygnałów pochodzących od badanego związku (pomijając na razie wpływ świergotu impulsów sondujących) i względem niego przeliczana jest zmiana położenia linii na czas po wzbudzeniu. Wstępne oszacowanie można wykonać mierząc długość toru wiązki pompującej i sondującej. Maksymalna dokładność takiego wyznaczenia wynosi jednak 1-2 cm, co jest oczywiście o kilka rzędów wielkości za mało, biorąc pod uwagę, że zmiana położenia linii opóźniającej o 1.5  $\mu\text{m}$  powoduje względną zmianę czasową opóźnienia pompa-sonda równą 10 fs. Najwygodniejszą metodą jest pomiar absorpcji przejściowej dla związku dającego silny i trwający długo (nanosekundy) sygnał – na przykład absorpcji barwnika DCM w metanolu lub fotowysbielenia szklanych filtrów optycznych. Przewaga w wykorzystaniu tych ostatnich wynika z faktu, że nie zanieczyszczają one komórki pomiarowej, jeśli zasadnicze pomiary odbywają się na przykład w roztworze z przepływem.

Ograniczeniem jest tutaj zwykle długość fali impulsu pompującego: zarówno DCM jak i większość filtrów barwnych dają sygnał absorpcji przejściowej po wzbudzeniu długością fali 400 nm lub krótszą (podstawowym warunkiem jest pasmo absorpcji stacjonarnej pokrywające się z długością fali wzbudzenia, choć niekoniecznie musi to jednocześnie oznaczać, że dany filtr będzie się wybielał). Można także zmierzyć sygnał pochodzący od badanego związku, ale często nie wiadomo, jak silnego (i czy w ogóle mierzalnego) sygnału można się spodziewać. Przeszkodą może być także szybka fotodegradacja badanego układu (często posiadamy go w niewielkich ilościach), co powoduje, że nie można sobie pozwolić na dodatkowe naświetlanie, poza właściwymi pomiarami. Precyzyjną metodą, niezależną od długości fali, jest zmierzenie silnego sygnału SRA (patrz rozdział 3.3) w czystym rozpuszczalniku. Sygnał ten występuje tylko w momencie czasowego przekrywania impulsów pompy i sondy w próbce, dlatego krok przesuwu linii opóźniającej, przy jej skanowaniu w poszukiwaniu „zera”, musi odpowiadać co najwyżej połowie czasowej szerokości impulsów.

### 3. Wyznaczenie czasowej funkcji aparaturowej

Jednym z najlepszych sposobów wyznaczenia czasowej funkcji aparaturowej jest pomiar sygnału dwufotonowej absorpcji (rozdział 3.2) w dostatecznie cienkiej płytce płasko-równoległej wykonanej ze szkła optycznego BK7 (na przykład 0.3 mm lub cieńszej) dla długości fali impulsu pompującego 400 nm lub krótszej. Jeśli sygnał taki jest zbyt słaby, można zastosować płytkę grubszą, ale ze względu na efekt GVD określenie funkcji aparaturowej będzie prawdziwe tylko dla długości fali impulsu sondującego bliskich długości fali wzbudzenia. Dla długości fali wzbudzenia dłuższej niż 400 nm można wykorzystać sygnał SRA pochodzący od czystego rozpuszczalnika, ale trzeba wówczas uwzględnić poszerzający wpływ grubości komórki pomiarowej. Należy pamiętać, że szerokość funkcji aparaturowej może być inna, jeśli zmieni się kąt pomiędzy wiązką sondującą a pompującą, zmieni się szerokość wiązki sondującej (i pompującej, jeśli nie jest ona znacznie większa od wiązki sondującej) lub w którąkolwiek z dróg optycznych wstawi się dodatkowy element dyspersyjny (na przykład soczewkę lub filtr optyczny).

### 4. Określenie świergotu impulsu sondującego

Do określenia świergotu impulsu sondującego (jeśli jest nim kontinuum światła białego – WLC) można zastosować jedną z metod opisanych w rozdziale 2.1, poświęconym dyspersji prędkości grupowej. Jeśli jednak do wyznaczenia świergotu używa się komórki

pomiarowej o dużej grubości, co powoduje zniekształcenia funkcji aparaturowej (opisane w rozdziale 2.2), to należy pamiętać o ich uwzględnieniu. Zamiast tego można na przykład zmierzyć sygnał TPA (rozdział 3.2) w dostatecznie cienkiej płytce szkła optycznego BK7 (na przykład 0.3 mm lub cieńszej, długość fali impulsu pompującego 400 nm lub krótsza), a następnie dodać do niego obliczony teoretycznie świergot spowodowany dyspersją w przedniej ścianie komórki pomiarowej o znanej grubości (jeśli właściwe pomiary odbywają się w takiej komórce). Trzeba również pamiętać o możliwym wpływie położenia ogniska przy generacji WLC (patrz rozdział 3.1): wyznaczony świergot może być inny dla innej energii impulsu generującego WLC lub innej odległości soczewki od ośrodka do generacji WLC (szczególnie, jeśli ośrodek ten jest stosunkowo gruby i stabilne kontinuum można uzyskać w szerokim zakresie położzeń soczewki, na przykład w warstwie wody o grubości 1 cm).

#### 5. Wykonanie pomiarów absorpcji i emisji stacjonarnej badanego związku

Znajomość pasm absorpcji stacjonarnej jest konieczna do wybrania długości fali, odpowiedniej do wzbudzenia badanego układu, oraz do określenia położenia spektralnego sygnałów depopulacji stanu podstawowego. Celowe jest również wykonanie pomiarów widm emisji (stacjonarnej), stosując do wzbudzenia próbki tę samą długość fali, co w pomiarach absorpcji przejściowej. Pozwoli to określić, w jakim zakresie spektralnym można się spodziewać sygnałów emisji wymuszonej. Aby upewnić się, że obserwowana emisja (stacjonarna) pochodzi od badanego związku, należy zmierzyć widmo wzbudzenia emisji i porównać je z widmem absorpcji (stacjonarnej).

#### 6. Geometria polaryzacyjna

W celu wyeliminowania wpływu rotacji cząsteczek na wyniki pomiarów absorpcji przejściowej należy wykonywać je przy kącie magicznym pomiędzy kierunkiem polaryzacji wiązki pompującej i sondującej (patrz rozdział 2.3). Ten sam efekt można również uzyskać wykonując pomiary dla dwóch różnych polaryzacji, najlepiej równoległej i prostopadłej (prostopadła oznacza, że kąt pomiędzy kierunkiem polaryzacji sondy i pompy wynosi  $90^\circ$ ). Ponadto, można w ten sposób uzyskać informacje o czasowej zmianie anizotropii polaryzacji, co dodatkowo może okazać się przydatne przy interpretacji wyników.

## 7. Wykluczenie absorpcji dwukwantowej

Przy dużych gęstościach mocy wzbudzenia i odpowiednich odległościach pomiędzy poziomami energetycznymi, część badanych cząsteczek może zostać wzbudzona do wyżej leżących stanów elektronowych poprzez absorpcję dwufotonową, co zwykle jest zjawiskiem niepożądanym (patrz rozdział 3.2). Najdokładniejszą metodą wykluczenia absorpcji wielofotonowej jest wykonanie pomiarów transmisji próbki w funkcji energii wzbudzenia. W przypadku wzbudzenia jednokwantowego transmisja powinna być stała (niezależna od energii). Można także porównać absorbancję stacjonarną dla długości fali wzbudzenia z absorbancją wyliczoną na podstawie pomiaru energii wiązki wzbudzającej przed i za próbką (powinny być takie same dla tych samych stężeń i grubości próbki). W obydwu przypadkach należy jednak pamiętać o zmniejszeniu energii wskutek odbicia od ścianek komórki pomiarowej i rozproszenia pochodzącego od rozpuszczalnika.

## 8. Wpływ stężenia

Aby wykluczyć wpływ stężenia badanych roztworów na wyniki pomiarów należy wykonać pomiary absorpcji przejściowej dla kilku stężeń i poprzez porównanie unormowanych widm określić, w jakim przedziale stężeń jego wpływ na wyniki jest niezauważalny. Wpływ stężenia może być związany z tworzeniem dimerów (lub wyższych merów) w stanie podstawowym. Obecność tych indywiduów bardzo utrudnia poprawną interpretację uzyskanych wyników eksperymentalnych i w najlepszym przypadku wymaga wykonania badań dla co najmniej dwóch różnych stężeń, a następnie ich starannej analizy. Jeśli dimer wnosi pewien wkład w uzyskiwane wyniki, to dla poprawnej ich interpretacji konieczne jest wykonanie pomiarów dla tak małych stężeń badanego związku, aby w roztworze obecne były tylko pojedyncze cząsteczki (monomery). W prowadzonych do tej pory badaniach ten problem jest zwykle pomijany i chociaż stosowane stężenia są duże ( $\geq 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>), to przyjmuje się, że w próbce obecne są wyłącznie monomery.

## 9. Wpływ fotochemicznej i termicznej degradacji

Podczas naświetlania próbki mogą następować w niej trwałe i nietrwałe (trwające jednak dłużej niż czas eksperymentu) zmiany fotochemiczne, powodujące zmniejszanie stężenia badanego związku lub nawet pojawienie się dodatkowych sygnałów, pochodzących od powstających fotoproduktów. Aby wykluczyć pojawienie się znaczących zmian próbki, należy wykonywać pomiary w kuwecie przepływowej (w przypadku roztworów) lub przemieszczać próbkę w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku padania wiązki, aby

naświetlać zawsze świeżą objętość próbki. Ponadto, należy wykonywać pomiary w kilku niezależnych cyklach (przez jeden cykl rozumiemy zmierzenie absorpcji przejściowej dla ustalonego zestawu opóźnień między pompą i sondą). Jeśli sygnał w poszczególnych cyklach pomiarowych (dla tych samych opóźnień czasowych) jest identyczny, to można wszystkie cykle uznać za prawidłowe i uśrednić je. Jeśli nie, to należy zmienić warunki pomiarowe, względnie wziąć do analizy wyników tylko te cykle, w których nie występują zauważalne zmiany. Dodatkowym sprawdzianem obecności zmian fotochemicznych jest również porównanie widm stacjonarnej absorpcji próbki przed i po wykonanych badaniach femtosekundowych, a jeśli to konieczne, to także widm emisji. Dla próbek reaktywnych fotochemicznie, szczególnie gdy ich sygnał absorpcji przejściowej jest mały, celowe może być użycie metody HPLC wyposażonej w detektor absorpcyjny. Pozwoli to dokładnie zmierzyć widma absorpcji powstających fotoproduktów i na tej podstawie dobrać optymalną długość fali dla impulsu wzbudzającego, tak aby stosunek molowego współczynnika ekstynkcji badanego związku do molowego współczynnika ekstynkcji fotoproduktu był jak największy.

#### 10. Pomiary przy różnych częstościach repetycji

Może się zdarzyć, że przed czasem „zero” występuje niezerowy sygnał absorpcji przejściowej, pochodzący od absorpcji niezrelaksowanych indywiduów przejściowych, utworzonych przez poprzedni impuls wzbudzający. Dzieje się tak wówczas, jeśli częstość repetycji lasera jest zbyt wysoka w stosunku do czasu zaniku badanych indywiduów (na przykład dla 1 kHz indywidua żyją dłużej niż 1 ms), a prędkość przepływu roztworu przez komórkę pomiarową jest zbyt mała, aby zapewnić wymianę naświetlanego roztworu dla każdego impulsu lasera. Istnienie takiego sygnału nie jest samo w sobie niebezpieczne, gdyż wystarczy po prostu odjąć od wszystkich zmierzonych sygnałów absorpcji przejściowej sygnał pojawiający przed czasem „zero” (najlepiej uśredniony dla kilku różnych opóźnień przed „zerem”). Problem może pojawić się, jeśli niezrelaksowane indywiduum absorbuje na długości fali impulsu wzbudzającego i przez to wytwarza dodatkowe, zaburzające sygnały absorpcji przejściowej. Aby wykluczyć taką sytuację należy wykonać pomiary przy zmniejszonej częstości repetycji (jeśli zwiększając się w ten sposób zaszumienie mierzonego sygnału na to pozwoli) i porównać wyniki z otrzymanymi przy początkowej częstości repetycji. Jeśli są takie same to oznacza, że indywidua przed „zerem” nie dają dynamicznego wkładu do mierzonych sygnałów.



## 11. Sygnał pochodzący od czystego rozpuszczalnika

Rozważane w trzeciej części pracy nieliniowe procesy optyczne indukują szereg sygnałów absorpcji przejściowej, zarówno w czystych rozpuszczalnikach jak i ściankach komórki pomiarowej. Ich amplituda, w wielu przypadkach, może być porównywalna lub nawet większa od amplitudy sygnałów właściwych (czyli pochodzących od badanych związków). Tym samym, mogą one znacząco zaburzać wyniki właściwych pomiarów, szczególnie w krótkich czasach, porównywalnych z czasem korelacji pompa-sonda. Ponieważ amplituda przebadanych sygnałów nieliniowych (za wyjątkiem zdegenerowanej absorpcji wielofotonowej) wykazuje liniową zależność od natężenia impulsu sondującego, pozwala to zaproponować procedurę otrzymywania niezaburzonych sygnałów, opartą o dodatkowy pomiar sygnału w czystym rozpuszczalniku. Wolny od artefaktów sygnał  $S_c$  należy obliczyć numerycznie (dla każdej długości fali i każdego opóźnienia czasowego) ze wzoru:

$$S_c = S - S_r \frac{E_s}{E_r} f, \quad (4.7)$$

gdzie  $S$  oznacza zaburzony sygnał zmierzony przy energii impulsu pompującego  $E_s$ , a  $S_r$  jest sygnałem czystego rozpuszczalnika, zmierzonym przy energii  $E_r$ . Współczynnik  $f$  opisuje zmianę średniej energii w próbce o grubości  $L$  wskutek stacjonarnej absorpcji światła przez badany roztwór, dla długości fali wzbudzenia ( $OD$ ):

$$f = \frac{1}{L} \int_0^L 10^{-OD \frac{x}{L}} dx = \frac{1 - 10^{-OD}}{2.3 OD} \quad (4.8)$$

Na przykład, dla  $OD=0.15$  współczynnik ten wynosi  $f=0.85$ , dla  $OD=0.3$  wynosi  $f=0.72$ , dla  $OD=1$  wynosi  $f=0.39$ . Ponieważ sygnał absorpcji przejściowej może być czuły na niewielkie nawet zmiany przestrzennego przekrywania się wiązki pompującej i sondującej, w celu prawidłowego odjęcia sygnału, pochodzącego od czystego rozpuszczalnika, należy zmierzyć go w identycznych warunkach geometrycznych, jak podczas właściwych pomiarów (i w tej samej komórce pomiarowej). Najwygodniej jest dokonać pomiaru absorpcji przejściowej czystego rozpuszczalnika przed właściwymi pomiarami, choć często nie wiadomo jeszcze wtedy, jakie będą optymalne warunki pomiaru (i mogą one ulec zmianie). Można wówczas zmierzyć sygnał pochodzący od rozpuszczalnika po właściwych pomiarach, ale należy zadbać o dokładne usunięcie z komórki pomiarowej badanego roztworu.

## 12. Analiza numeryczna

Jeśli impulsem sondującym jest impuls światła białego, to należy dokonać numerycznej korekcji wyników pomiarów (patrz rozdział 2.1) w oparciu o wyznaczony świergot impulsu. Przy dopasowaniu kinetyk na różnych długościach fali należy uwzględnić funkcję aparaturową, zmieniającą się zgodnie ze wzorem (2.15), wykorzystywaną do splotów z teoretycznymi funkcjami opisującymi dynamikę zachodzących procesów (zwykle są to funkcje wykładnicze). W analizie danych kinetycznych otrzymywanych dla szerokiego zakresu spektralnego bardzo wygodnym i wydajnym narzędziem są rozmaite procedury globalne, na przykład SVD (opisana w dodatku 1). Należy jednak pamiętać o ograniczeniach stosowania tej metody dla bardzo krótkich czasów po wzbudzeniu (porównywalnych z czasem trwania funkcji aparaturowej), dyskutowanych części 2 pracy.

Przykład zastosowania zaproponowanej tutaj metodyki pomiarów ultraszybką absorpcji przejściowej zostanie zaprezentowany w części 6, w którym przedstawione zostaną wyniki badań nad procesem przenoszenia protonu i zjawiska fotochromizmu w wybranej zasadzie Schiffa.

### Literatura do części 4:

- [4.1] M. Lorenc, A. Maciejewski, R. Naskręcki, M. Ziółek, J. Karolczak, J. Kubicki, Chem. Phys.Lett., 346 (2001) 224
- [4.2] K. Gibasiewicz, R. Naskręcki, M. Ziółek, M. Lorenc, J. Karolczak, J. Kubicki, J. Goc, J. Miyake, A. Dobek, J. Flouresc., 11 (2001) 33
- [4.3] R. Naskręcki, M. Lorenc, M. Ziółek, J. Karolczak, J. Kubicki, A. Maciejewski, M. Szymański, Bull. Pol. Acad. Sc. Chemistry, 47 (1999) 333
- [4.4] A. Maciejewski, R. Naskręcki, M. Lorenc, M. Ziółek, J. Karolczak, J. Kubicki, M. Matysiak, M. Szymański, J. Mol. Struct., 555 (2000) 1
- [4.5] M. Lorenc, *Dynamika dezaktywacji tioketonów aromatycznych z wyższych stanów wzbudzonych badana za pomocą ultraszybką spektroskopii laserowej*, praca doktorska, Wydział Fizyki UAM, Poznań 2001
- [4.6] M. Ziółek, *Układ do pomiaru absorpcji przejściowej z femtosekundową zdolnością rozdzielczą – badania wstępne i testujące*, praca magisterska, Wydział Fizyki UAM, Poznań 1999
- [4.7] R. Naskręcki, *Femtosekundowa spektroskopia absorpcji przejściowej*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2000

## **Część 5.**

### **Inne dwuimpulsowe metody pomiarowe**

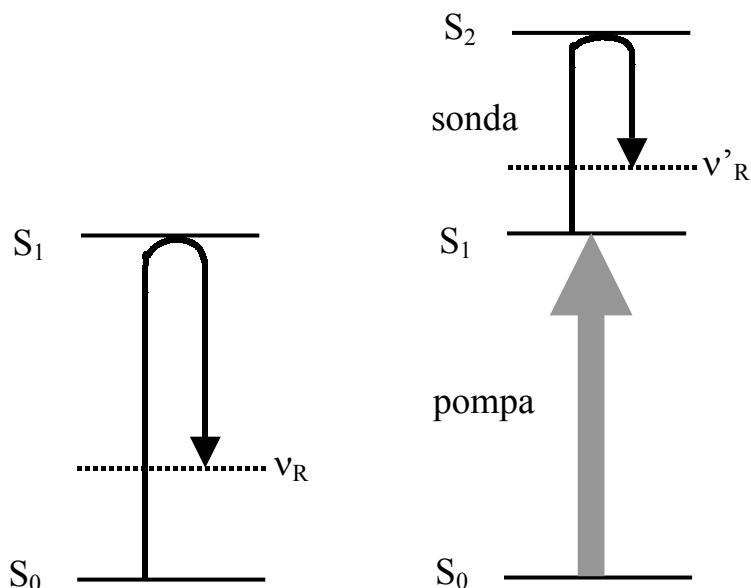
Wcześniej rozważania, dotyczące wpływu liniowych i nieliniowych procesów fizycznych występujących w pomiarach absorpcji przejściowej w zakresie widzialnym, można prawie w całości przenieść na pomiary absorpcji przejściowej w zakresie podczerwieni [5.1] oraz przejściowej polaryzowalności (optyczny efekt Kerra). W metodach tych zarówno geometria wiązek laserowych w układzie pomiarowym, jak i fakt, że impuls sondujący bezpośrednio zawiera w sobie informacje o przejściowych procesach, pozostają takie same. Zmienia się jedynie rodzaj detektora (czuły na podczerwień) lub dodanie elementów polaryzacyjnych.

Inne powszechnie stosowane metody dwuimpulsowe (rozdzielcze w czasie rozpraszanie ramanowskie, pomiar emisji spontanicznej poprzez generację częstości sumacyjnych oraz echo fotonowe) różnią się bardziej od absorpcji przejściowej. Dlatego poniżej przedstawiony zostanie opis fizycznych podstaw każdej z tych metod oraz krótka dyskusja obecności i zastosowania w nich procesów fizycznych występujących w absorpcji przejściowej.

#### **5.1 Rozdzielcze w czasie rezonansowe rozpraszanie Ramana**

Stacjonarne rozpraszanie ramanowskie polega na zmianie częstości padającej wiązki światła wskutek oddziaływania z poziomami wibracyjnymi cząsteczki [5.2]. Cząsteczka nie powraca ze wzbudzonego poziomu elektronowego do najniższego stanu wibracyjnego poziomu podstawowego, z którego została pobudzona, lecz do jednego z wyższych poziomów wibracyjnych. Wskutek tego „wyemitowany” foton ma częstość mniejszą niż foton „zaabsorbowany” (tzw. rozpraszanie stokesowskie). Formalnie rzecz biorąc, określenie absorpcja i emisja fotonów nie są w tym przypadku ściśle, gdyż chodzi tutaj o rozpraszanie (a więc pomiędzy „absorpcją” fotonu a jego „emisją” upływa „nieskończenie krótki” czas). Możliwa jest też sytuacja, że „absorpcja” nastąpi z wyższych poziomów wibracyjnych (jeśli te wyższe poziomy są dostatecznie obsadzone), a „emisja” do poziomu podstawowego – wówczas „wyemitowany” zostaje foton o częstości większej, a rozpraszanie nazywane jest antystokesowskim. Jeśli częstość padającego światła dostrojona jest do przerwy energetycznej

między elektronowym poziomem podstawowym a jednym z elektronowych poziomów wzbudzonych, to takie rozpraszanie ramanowskie nazywa się rezonansowym. W przypadku braku takiego dopasowania rozpraszanie może następować za pośrednictwem poziomu wirtualnego, choć sygnał jest w takim nierezonansowym przypadku znacznie mniejszy.



Rys. 5.1. Schematyczne przedstawienie stacjonarnego (z lewej strony) i rozdzielczego w czasie (z prawej strony) rozpraszania ramanowskiego. Częstotliwości  $\nu_R$  i  $\nu'_R$  odpowiadają aktywnym ramanowsko poziomom wibracyjnym cząsteczki.

Widmo ramanowskie (intensywność światła rozproszonego w funkcji różnicy długości fali światła rozproszonego i padającego) pozwala zidentyfikować rodzaje występujących w cząsteczce drgań, a tym samym określić strukturę jej stanu podstawowego. W analogiczny sposób, za pomocą pomiarów ramanowskich rozdzielczych w czasie, można charakteryzować strukturę stanów wzbudzonych lub przejściowych indywiduów (rys. 5.1). Pierwszy, pompujący impuls laserowy wzbudza cząsteczki, a rozproszone fotony drugiego, quasi monochromatycznego impulsu próbkującego, dają ramanowskie widmo dla czasu odpowiadającego opóźnieniu między obydwoma impulsami. W odróżnieniu od zwykle występujących sytuacji w pomiarach typu pompa-sonda, tutaj impuls próbkujący musi mieć natężenie porównywalne z pompującym, aby uzyskać dostatecznie silny sygnał rozproszenia. Pierwszy eksperyment czasowo rozdzielczej spektroskopii ramanowskiej typu pompa-sonda wykonano w 1976 r. z rozdzielczością  $600 \mu\text{s}$  [5.3], a z użyciem impulsów pikosekundowych – w roku 1983 [5.4].

Długość fali impulsu wzbudzającego musi być dostosowana do przejścia pomiędzy stanem podstawowym ( $S_0$ ) a wyższym stanem wzbudzonym (na przykład  $S_1$ ). Długość fali impulsu sondującego, w przypadku rezonansowego rozpraszania Ramana, musi z kolei

odpowiadać różnicy energii między stanem wzbudzonym, a którymś z wyżej leżących stanów elektronowych ( $S_1 \rightarrow S_n$ ). Z eksperymentalnego punktu widzenia wiąże się to z koniecznością zastosowania przestrajalnego źródła impulsów sondujących, zwykle wyposażonego we wzmacniacz parametryczny (OPA), aby układ pomiarowy dostosowany był do różnego rodzaju badanych obiektów [5.5]. Z kolei, od strony metodyki pomiaru, „przejściowy Raman rezonansowy” wymaga wykonania wcześniejszych pomiarów absorpcji przejściowej w celu identyfikacji pasm absorpcji stanów przejściowych i wzbudzonych indywiduów. Ponadto, otrzymanie widma ramanowskiego innego stanu (na przykład  $T_1$ ) lub nowego indywiduum przejściowego, do którego cząsteczki przeszły z pierwotnie wzbudzonego stanu, wymaga zwykle zmiany długości fali impulsu sondującego (chyba, że ich pasma absorpcji przejściowej się przekrywają).

Światło rozproszone zbiera się pod kątem  $90^\circ$  do kierunku wiązki sondującej [5.5, 5.6], tak jak zazwyczaj w stacjonarnych pomiarach rozpraszania ramanowskiego. Czas „zero” oraz szerokość funkcji korelacji pompa-sonda otrzymuje się zwykle poprzez zastąpienie próbki nieliniowym kryształem (na przykład BBO) i zmierzenie sygnału częstości różnicowej w funkcji opóźnienia pompa-sonda [5.5, 5.6]. Częstość różnicową stosuje się zamiast sumacyjnej, gdyż, z uwagi na stosowane zazwyczaj długości fali (częsta absorpcja cząsteczek w nadfiolecie), częstość sumacyjna znajdowałaby się w zakresie dalekiego nadfioletu. Do pomiarów ramanowskich odnoszą się rozważania o wpływie reorientacji cząsteczek i wszystkie rozważania dotyczące kierunku polaryzacji pompy i sondy (kąta magicznego), dyskutowane w rozdziale 2.3 [5.5].

Szerokość spektralna impulsów o czasie trwania pojedynczych pikosekund (*transform-limited*) wynosi kilka odwrotnych centymetrów [5.5, 5.6]. Do wydzielenia poszczególnych linii ramanowskich potrzebna jest duża rozdzielczość spektralna, dlatego w typowych pomiarach rozpraszania ramanowskiego rozdzielczego w czasie nie można uzyskać czasowej rozdzielczości lepszej niż 1 ps [5.7]. Brak możliwości wykorzystywania krótszych impulsów (fs) powoduje, że można tutaj pominąć rozważania o wpływie dyspersji prędkości grupowej i nieliniowym oddziaływaniu pompa-sonda, tak istotnych w femtosekundowej absorpcji przejściowej. Mogą oczywiście pojawiać się efekty nieliniowe innego typu, na przykład zbyt duża energia impulsu pompującego lub sondującego może powodować wzbudzenie dwukwantowe [5.6], wielofotonową jonizację lub nawet przebicie elektryczne. Trzeba także pamiętać o fluorescencji oraz o pasmach ramanowskich czystego rozpuszczalnika. Wprawdzie pasma pojawiają się one poprzez oddziaływanie nierezonansowe, ale, ze względu na nieporównywalnie większą liczbę cząsteczek

rozpuszczalnika w stosunku do cząsteczek badanego związku, udział tych pierwszych jest również znaczący. Biorąc pod uwagę bogactwo linii ramanowskich i wspomniane warunki należy podkreślić, że interpretacja pomiarów rozdzielczego w czasie rozpraszania ramanowskiego jest dość trudna, szczególnie dla skomplikowanych układów, w których może współistnieć wiele przejściowych indywidualów.

## 5.2 Czasowo-rozdzielcza emisja mierzona za pomocą generacji częstości sumacyjnych

Metoda ta, należąca do grupy spektroskopowych technik pomiarowych typu pompa-sonda, nazywana jest często w języku angielskim *up-conversion method* [5.8-5.9] i służy do pomiaru czasowej zależności spontanicznej emisji z pobudzonych stanów elektronowych cząsteczek. Maksymalna rozdzielczość czasowa, jaką można obecnie w tej metodzie uzyskać wynosi około 100 fs [5.7, 5.10], co jest znacznie lepszym rezultatem niż dla innych metod pomiaru emisji spontanicznej, opartych o bardzo szybką elektronikę (metoda skorelowanego w czasie zliczania pojedynczych fotonów) lub zastosowanie kamer smugowych (rozdzielczość około 1 ps).

W metodzie generacji częstości sumacyjnej impuls pompujący wzbudza próbkę, z której emitowane są spontanicznie fotony (fluorescencji, fosforescencji). Po zebraniu i zogniskowane w kryształach nieliniowych są następnie mieszane optycznie z impulsem próbkującym. Wygenerowany w ten sposób sygnał o częstości sumacyjnej jest spektralnie filtrowany przez monochromator i dociera do fotopowielacza. Natężenie sygnału jest więc proporcjonalne do liczby wyemitowanych z próbki fotonów. Sygnał sumacyjny jest generowany tylko wtedy, kiedy w nieliniowym kryształach obecny jest impuls sondujący, a więc impuls ten działa jako bramka przepuszczająca luminescencję. Zmieniając za pomocą optycznej linii opóźniającej czas nadejścia tego impulsu w stosunku do impulsu pompującego uzyskuje się czasowy profil natężenia emisji spontanicznej. Po raz pierwszy metodą bramkowania za pomocą generacji częstości sumacyjnej zastosowano w 1975 r. do zmierzenia czasowego profilu impulsu subnanosekundowego [5.11] (mieszany był on ze znacznie krótszym impulsem pikosekundowym o znanym czasie trwania).

Większość stosowanych fotopowielaczy ma większą czułość w nadfiolecie niż w podczerwieni, dlatego powszechnie stosuje się jako sygnał częstość sumacyjną, a nie różnicową. Aby wygenerowane zostały fotony częstości sumacyjnej, kryształ nieliniowy musi być ustawiony pod odpowiednim kątem, dla którego spełniony jest warunek dopasowania fazowego. Przynajmniej jedna z trzech oddziałujących ze sobą wiązek musi wobec tego

poruszać się jako promień nadzwyczajny (E) w kryształach. W zależności od własności kryształu i użytego rozwiązania eksperymentalnego możemy mieć do czynienia z układami tzw. typu I (kierunki polaryzacji luminescencji i impulsu próbkującego są równoległe, czyli poruszają się one bądź jako dwa promienie zwyczajne (O), a częstość sumacyjna jako promień (E), lub jako dwa promienie (E), a częstość sumacyjna jako (O)) oraz typu II (polaryzacje luminescencji i impulsu próbkującego są prostopadłe, czyli jeden jest (O) a drugi (E)). Obecnie najczęściej stosowane są kryształy BBO typu I [5.10, 5.12]. Dostrojenie do odpowiedniej długości fali emisji dokonuje się za pomocą obrotu kryształu lub zmiany jego temperatury [5.8].

Ponieważ impuls pompujący i sondujący nie oddziałują bezpośrednio ze sobą, nie występują tutaj zjawiska nieliniowe pojawiające się przy pomiarach absorpcji przejściowej. Kluczowe znaczenie ma natomiast wpływ dyspersji prędkości grupowej. O ile przy pomiarach absorpcji przejściowej istotna była dyspersja impulsu sondującego przed próbką, o tyle w metodzie generacji częstości sumacyjnej ważna jest dyspersja emitowanych fotonów, występująca pomiędzy próbką a kryształem nieliniowym [5.8, 5.9]. Dlatego obecnie do zbierania fotonów luminescencji z próbki oraz do skupiania ich na kryształach nieliniowych używa się parabolicznych lusterek zamiast soczewek [5.10, 5.12].

Czasowa rozdzielczość układu pomiarowego zdeteminowana jest przez czas trwania impulsu pompującego i sondującego oraz dyspersję prędkości grupowej w samym nieliniowym kryształach. Występuje tutaj problem analogiczny do wpływu grubości próbki i geometrii wzbudzenia w absorpcji przejściowej, gdyż foton luminescencji i impuls bramkujący mają inne długości fali i poruszają się z różnymi prędkościami w kryształach nieliniowych. Im cieńszy kryształ, tym poszerzenie czasowe jest mniejsze, ale obniża się wydajność generacji częstości sumacyjnej. Ponadto, jeśli fotony luminescencji i impuls poruszają się w kryształach jako różne promienie (O) i (E), wydajne ich przekrywanie jest obniżone poprzez fakt, że dla promienia nadzwyczajnego kierunek propagacji energii może być inny niż kierunek propagacji czoła fali. Dlatego trzeba zdecydować się na kompromis pomiędzy rozdzielczością czasową a czułością detekcji.

Dodatkowym źródłem komplikacji przy metodzie generacji częstości sumacyjnej jest obecność drugiej harmonicznej impulsu próbkującego o dużym natężeniu [5.8] oraz, w krótkich czasach, optyczne mieszanie tego impulsu z rozproszonym od próbki impulsem pompującym [5.10]. Aby odfiltrować wpływ tego pasożytniczego światła stosuje się podwójny monochromator [5.12] lub przed pojedynczym monochromatorem układ szczeliny i pryzmatu do przestrzennej dyspersji [5.10]. Innym sposobem na zmniejszenie tego efektu jest

zastosowanie różnych polaryzacji impulsu pompującego i bramkującego [5.8], ale nie można wówczas ich zmieniać w zależności od pożądaných warunków eksperymentalnych, na przykład w celu otrzymania kąta magicznego [5.12].

Kalibrację spektralną (fotopowielacze mają różną czułość dla różnych długości fali) dokonuje się zwykle poprzez zastąpienie próbki standardową lampą o znanej intensywności emisji, wykonując pomiar częstości sumacyjnej z dowolnie ustawionym opóźnieniem impulsu bramkującego [5.8]. Czas „zero” (opóźnienie sondy odpowiadające rozpoczęciu sygnału emisji spontanicznej) mierzy się poprzez mieszanie impulsu bramkującego z rozproszonym od próbki światłem impulsu pompującego, uzyskując jednocześnie czasowy profil funkcji aparaturowej. Wyznaczone w ten sposób czas „zero” i kształt funkcji aparaturowej są takie same dla wszystkich długości fali tylko wówczas, gdy dyspersja prędkości grupowej pomiędzy próbką a kryształem nieliniowym jest pomijalnie mała.

### 5.3 Echo fotonowe

Jedną z szeroko stosowanych technik dwuimpulsowych są pomiary tzw. echa fotonowego [5.9, 5.13-5.15], po raz pierwszy zaobserwowanego w 1964 r. [5.16]. W odróżnieniu od sytuacji zwykle występujących w metodach typu pompa-sonda, w których informacja o badanych układach zawarta jest bezpośrednio w impulsie sondującym, w przypadku echa fotonowego sygnał dociera do detektora po określonym opóźnieniu od momentu oddziaływania impulsów z próbką (stąd nazwa zjawiska).

W najprostszej wersji pomiarów z echem dwufotonowym [5.13] pierwszy, silny, liniowo spolaryzowany impuls wzbudzający powoduje jednakowe ustawienie momentów dipolowych cząsteczek, które początkowo zaczynają oscylować w zgodnej fazie. Każda cząsteczka posiada jednak minimalnie różną częstość oscylacji, wskutek czego pojawiają się stopniowo rosnące różnice w fazie pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami. Po określonym czasie  $\Delta t$  od pierwszego impulsu, na próbkę kierowany jest drugi impuls o tak dobranej energii i czasie trwania, aby spowodował zmianę fazy momentów dipolowych wszystkich cząsteczek o  $180^\circ$ . Różnice w fazie momentów dipolowych zaczną się wówczas zmniejszać, gdyż te cząsteczki, których oscylacje zachodzą najszybciej i początkowo najbardziej oddalały się w fazie, będą teraz „doganiały” fazy innych cząsteczek. Po czasie  $\Delta t$  od drugiego impulsu wszystkie momenty dipolowe powtórnie znajdą się w zgodnej fazie i emitowane z próbki fotony utworzą silny impuls świetlny, zwany właśnie echem fotonowym.



Sygnal echa fotonowego jest odseparowany przestrzennie od obydwu impulsów, gdyż spełniony musi być warunek dopasowania wektorów falowych fotonów:  $\mathbf{k}_{\text{echo}} = 2 \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$ . Pomiar echa fotonowego wykonuje się w funkcji opóźnień czasu pomiędzy pierwszym a drugim impulsem. W miarę zwiększania takiego opóźnienia sygnał echa maleje, gdyż w czasie pomiędzy pierwszym a drugim impulsem następuje zdefazowanie, na przykład wskutek zderzeń pomiędzy cząsteczkami. W ten sposób wyznaczono czas zdefazowania polaryzacyjnego (oznaczany zwykle przez  $T_2$  – patrz rozdział 3.6) organicznych barwników w roztworach, zaobserwowany po raz pierwszy w skali femtosekundowej w 1989 r. [5.17].

Echo fotonowe jest największe, jeśli pierwszy impuls jest tzw. impulsem  $\pi/2$ , a drugi impulsem  $\pi$  [5.14, 5.15]. Nazwy impulsów wynikają z wielkości zwanej polem impulsu, która jest całką po czasie z amplitudy pola elektrycznego impulsu:  $\int \mu E / \hbar dt$  (gdzie  $\mu$  oznacza dipolowy moment przejścia pomiędzy dwoma stanami elektronowymi) [5.15]. Otrzymanie odpowiednich impulsów wymaga więc właściwego dobrania ich czasu trwania i energii. W praktyce uzyskanie impulsów  $\pi/2$  i  $\pi$  jest często niemożliwe (na przykład ze względu na zbyt małą dostępną energię [5.17]); wówczas amplituda sygnału echa jest mniejsza i jest ono bardziej zaszumione.

Rozdzielczość czasowa w pomiarach echa dwufotonowego zdeterminowana jest przez funkcję korelacji wzajemnej obydwu impulsów. Wpływ geometrii i dyspersji prędkości grupowej w próbce będzie tutaj wyglądał podobnie jak w pomiarach absorpcji przejściowej. Sytuacja jest o tyle prostsza, że w eksperymentach echa fotonowego używa się zwykle impulsów o tej samej długości fali. Jeśli chodzi o nieliniowe artefakty występujące w absorpcji przejściowej, to brak jest jakichkolwiek doniesień literaturowych o ich wpływie. Jest to zrozumiałe, gdyż sygnał echa fotonowego nie jest bezpośrednio zawarty w żadnym z impulsów, które mogłyby być modyfikowane przez nieliniowe oddziaływanie.

W standardowych pomiarach sygnał echa fotonowego jest scałkowany po czasie. Istnieją jednak wersje tej metody mierzące echo fotonowe rozdzielcze w czasie za pomocą trzeciego impulsu bramkującego, z którym sygnał echa mieszany jest w nieliniowym kryształach [5.18] (podobnie jak w pomiarach up-konwersji). W ostatnich latach intensywnie rozwijane są pomiary echa trójfotonowego [5.19, 5.20], po raz pierwszy zaproponowane przez Cho i Fleminga w 1994 r. [5.19]. Ze względu na współistnienie trzech wiązek w próbce geometria takich układów jest mocno skomplikowana, podobnie zresztą jak w innych technikach trójwiązkowych (*Non-Degenerate Four-Wave Mixing* - FWM, *Degenerate Four-*

*Wave Mixing – DFWM, Time-Resolved Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy – CARS*), których analiza nie jest przedmiotem tej pracy.

#### **Literatura do części 5:**

- [5.1] E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, *Appl. Phys. B*, 71 (2000) 439
- [5.2] W. Demtröder, *Spektroskopia laserowa*, PWN, Warszawa, 1993
- [5.3] P. Pagsberg, R. Wilbrandt, K. B. Hansen, K. V. Weisberg, *Chem. Phys. Lett.*, 39 (1976) 538
- [5.4] T. L. Gustafson, D. M. Roberts, D. A. Chernoff, *J. Chem. Phys.*, 79 (1983) 1559
- [5.5] C. Didierjean, V. De Waele, G. Buntinx, O. Poizat, *Chem. Phys.*, 237 (1998) 169
- [5.6] K. Iwata, S. Yamaguchi, H. Hamaguchi, *Rev. Sci. Instrum.*, 64 (1993) 2140
- [5.7] M. H. Vos, J. L. Martin, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1411 (1999) 1
- [5.8] J. Shah, *IEEE J. Quant. Electron.*, 24 (1988) 276
- [5.9] C. Rulliere (ed.), *Femtosecond Laser Pulses. Principles and Experiments*, Springer-Verlag, Berlin 1998
- [5.10] R. J. Stanley, S. G. Boxer, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 859
- [5.11] H. Mahr, M. D. Hirsch, *Opt. Commun.*, 13 (1975) 96
- [5.12] A. Douhal, T. Fiebig, M. Chachisvilis, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 1657
- [5.13] R. Menzel, Photonics. *Linear and Nonlinear Interactions of Laser Light and Matter*, Springer, Berlin, 2001
- [5.14] J.C. Diels, W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, Optics and Photonics, 1996
- [5.15] W. Kaiser (ed.) *Ultrashort Laser Pulses. Generation and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, 1993
- [5.16] N. A. Kurnit, I. D. Abella, S. R. Hartmann, *Phys. Rev. Lett.*, 13 (1964) 567
- [5.17] P. C. Becker, H. L. Fragnito, J. Y. Bigot, C. H. Brito Cruz, R. L. Fork, C. V. Shank, *Phys. Rev. Lett.*, 63 (1989) 505
- [5.18] M. S. Pshenichnikov, K. Duppen, D. A. Wiersma, *Phys. Rev. Lett.*, 74 (1995) 674
- [5.19] M. Cho, G. R. Fleming, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 3478
- [5.20] M. Cho, J. Y. Yu, T. Joo, Y. Nagasawa, S. A. Passino, G. R. Fleming, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 11944

## Część 6

### Badanie procesu przeniesienia protonu i zjawiska fotochromizmu w zasadach Schiffa

Jedną z najszybszych znanych reakcji chemicznych jest proces przeniesienia protonu po wzbudzeniu elektronowym, zarówno w procesach międzycząsteczkowych, jak i wewnątrzcząsteczkowych (*Excited State Intramolecular Proton Transfer*, ESIPT) [6.1]. Drastyczna zmiana rozkładu gęstości elektronowej przy przejściu z podstawowego do wzbudzonego stanu elektronowego może powodować dużą zmianę momentu dipolowego cząsteczki, znaczną zmianę kształtu powierzchni energii potencjalnej i reorganizację położenia jąder atomowych. W skrajnym przypadku, dla konfiguracji elektronowej i geometrii cząsteczki, którym w stanie podstawowym odpowiadało maksimum energii potencjalnej, w stanie wzbudzonym może występować minimum energii (i odwrotnie). Takie zmiany umożliwiają związkom z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym (na przykład typu O-H...N) bardzo szybkie przeniesienie protonu i utworzenie tautomeru, w którym atom wodoru łączy się z atomem azotu wiązaniem chemicznym, a z atomem tlenu związany jest poprzez wiązanie wodorowe (O...H-N). Proces ten odpowiada „poruszaniu się” protonu między heteroatomami (tutaj O i N) po bardzo stromym, niekiedy bezbarierowym zboczu powierzchni energii potencjalnej. Konsekwencją zmiany geometrii cząsteczki jest fakt, że fluorescencja tak zmienionego układu charakteryzuje się bardzo dużym przesunięciem maksimum pasma emisji w stronę długofalową, w stosunku do położenia pasma emisji natychmiast po wzbudzeniu [6.2].

Szczególnie interesującymi związkami, w których zachodzi ESIPT, są aromatyczne zasady Schiffa. W związkach tych po wzbudzeniu elektronowym zachodzi nie tylko przeniesienie protonu od atomu tlenu do atomu azotu, ale również duża część wzbudzonych cząsteczek ulega fototautomeryzacji cis→trans i tworzy stabilną, długożyjącą formę z zerwanym wiązaniem wodorowym. Ze względu na związane z tym powstanie nowego pasma absorpcji (widocznego poprzez zmianę barwy substancji) powstały tautomer nazywany jest fotochromowym. Chemiczne i fizyczne własności zasad Schiffa oraz dynamika procesów wewnątrzcząsteczkowych w czasach nano- i mikrosekundowych były intensywnie badane, między innymi przez grupę prof. Anny Grabowskiej z IChF PAN w Warszawie [6.2-6.4].

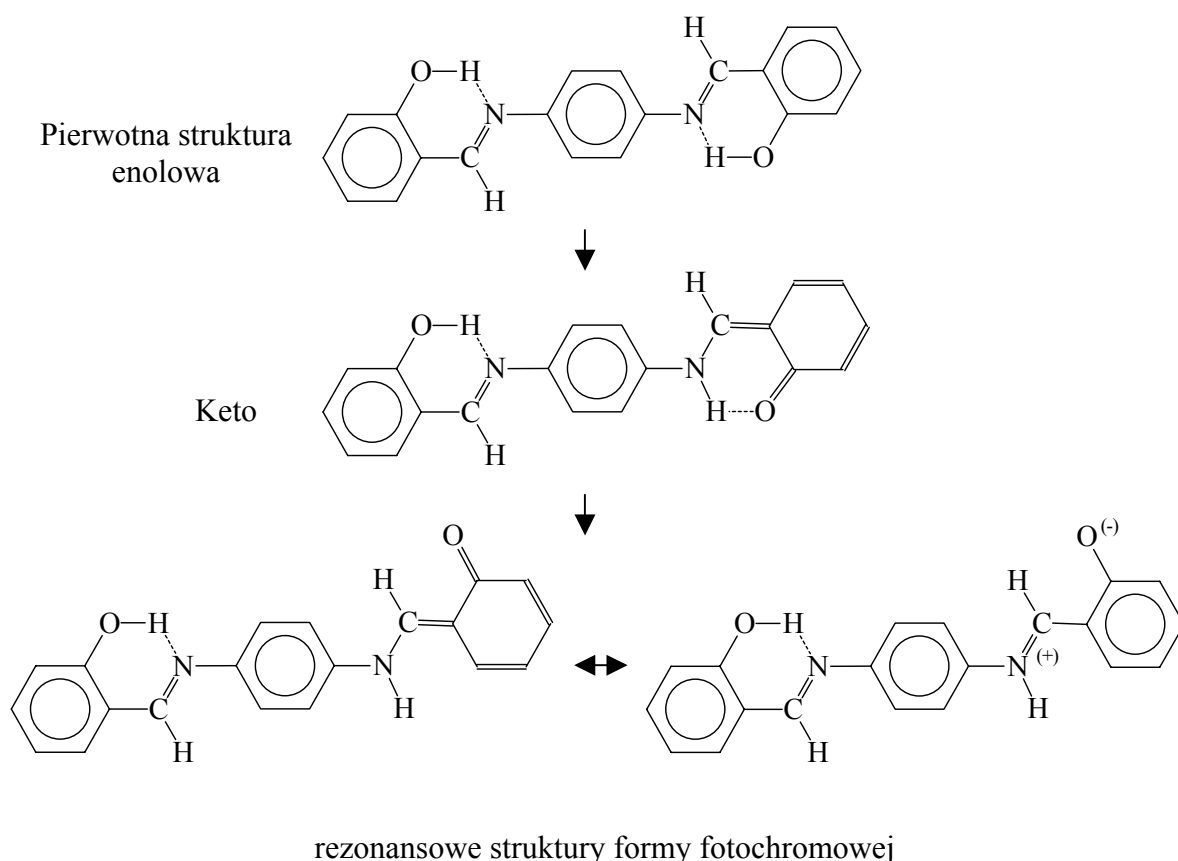
Brak natomiast, jak dotąd, dostatecznych informacji o dynamice procesów zachodzących w czasach krótszych, piko- i femtosekundowych.

Fotochromizm definiuje się jako odwracalne, indukowane światłem przejście cząsteczki pomiędzy dwiema jej formami. Ponieważ obydwie formy mają odmienną strukturę, izomery te różnią się widmem absorpcji, a także współczynnikiem załamania światła, stałą dielektryczną i innymi własnościami fizyko-chemicznymi. Pierwsza własność jest najłatwiej dostrzegalna, dlatego też początkowo, w pierwszych latach XX wieku, kiedy to zjawisko zostało odkryte [6.5], wiązano je ze zmianą zabarwienia materiału pod wpływem światła (foto- gr. *photos*: „światło”, -chromia – gr. *chromo*: „barwa”). Szybkie zmiany własności pod wpływem światła stały się przyczyną zainteresowania związkami wykazującymi fotochromizm ze względu na szerokie zastosowanie w rozmaitych urządzeniach optoelektronicznych, takich jak, na przykład, pamięci optyczne, fotooptyczne przełączniki i wyświetlacze [6.6].

Badania procesu przeniesienia protonu i zjawiska fotochromizmu zostały przeprowadzone dla cząsteczki o nazwie N,N'-bis(salicylideno)-p-fenylenodiamina (BSP) w acetonitrylu (ACN), uznawanej za jedną z modelowych aromatycznych zasad Schiffa. Pierwotną formę enolową (z wiązaniem O-H) tej cząsteczki oraz struktury przejściowe, powstające w wyniku absorpcji światła, przedstawiono na rys. 6.1. Stosunkowo długożyjąca w stanie podstawowym forma fotochromowa może występować w postaci dwóch struktur rezonansowych: keto (z wiązaniem C=O) i „zwitterionowej”.

## 6.1 Pomiary stacjonarne i dynamiczne

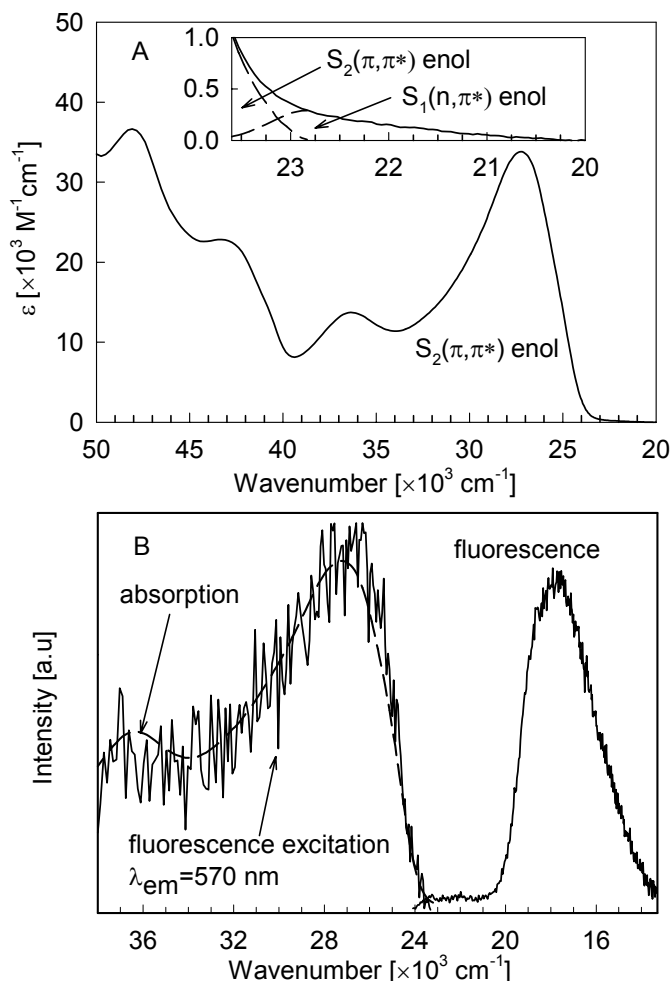
Widmo absorpcji stacjonarnej BSP w ACN przedstawiono na rys. 6.2. Dzięki dużej czułości pomiarów absorpcji stacjonarnej udało się zaobserwować słabe pasmo absorpcji długofalowej, z maksimum przy około  $23000\text{ cm}^{-1}$  i współczynnikiem ekstynkcji około  $300\text{ mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ cm}^{-1}$  (rys. 6.2a). Pasma to należy przypisać absorpcji  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $n,\pi^*$ ) formy enolowej. W tak przyjętych oznaczeniach pasmo absorpcji z maksimum przy  $27000\text{ cm}^{-1}$  i współczynnikiem ekstynkcji równym  $34000\text{ mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ cm}^{-1}$  należy przypisać przejściu  $S_0 \rightarrow S_2$  ( $\pi,\pi^*$ ). Do tego stanu wzbudzamy więc cząsteczki w naszym eksperymencie ( $\lambda_{\text{exc}}=400\text{ nm}$ ).



Rys. 6.1. Struktura cząsteczki BSP i jej formy przejściowe.

Na rys. 6.2b przedstawiono również widmo emisji po korekcji na czułość układu detekcji. Wyraźnie widoczna jest emisja w zakresie krótkofalowym, chociaż dominująca jest emisja pochodząca od formy keto z charakterystycznym dużym przesunięciem stokesowskim. Na tym samym rysunku przedstawiono także widmo wzbudzenia emisji dla  $\lambda_{em}=570$  nm, które bardzo dobrze zgadza się z widmem absorpcji. Dla określenia pochodzenia zaobserwowanej emisji w zakresie krótkofalowym wykonano pomiary dynamiczne dla szeregu  $\lambda_{em}$  w całym zakresie widmowej obserwowanej emisji przy zastosowaniu metody skorelowanego w czasie liczenia pojedynczych fotonów [6.7, 6.8]. W zakresie krótkofalowym emisji zaniki fluorescencji były dużo szybsze niż w zakresie długofalowym. Kinetyka zaniku dla 434 nm była poza zdolnością rozdzielczą użytego spektrofluorymetru ( $<1$  ps). Dla długości fali emisji 465, 480 i 490 nm obserwowano stopniowe wydłużenie czasów zaniku. Najlepsze dopasowanie dla tych kinetyk można było uzyskać przy założeniu modelu zaniku dwuwykładniczego o czasach życia odpowiednio poniżej 1 ps oraz  $9\pm 3$  ps. Wraz ze wzrostem długości fali emisji udział składowej związanej z krótkim czasem malał, aby dla emisji przy

500 nm obserwować tylko zanik jednowykładniczy o czasie życia około  $11 \pm 3$  ps. Opisane powyżej pomiary emisyjne zostały wykonane i przeanalizowane przez dra Jacka Kubickiego z Wydziału Fizyki UAM, a ich zamieszczenie w tej pracy służy potwierdzeniu i uzupełnieniu wyników femtosekundowej absorpcji przejściowej, przedstawionych poniżej.



Rys. 6.2. Widmo stacjonarne (A) oraz widmo emisji i widmo wzbudzenia emisji (B) dla BSP w ACN (z pracy [6.25]).

## 6.2. Metodyka pomiarów absorpcji przejściowej

Pomiary absorpcji przejściowej wykonywane były zgodnie z procedurą zaproponowaną w części 4. Długość fali wzbudzającej wynosiła 400 nm, energia w impulsie 30  $\mu\text{J}$ , a średnica wiązki pompującej (FWHM) 1 mm. Pomiary prowadzono dla kąta magicznego ( $54.7^\circ$ ) pomiędzy kierunkiem polaryzacji wiązki pompującej i sondującej (punkt

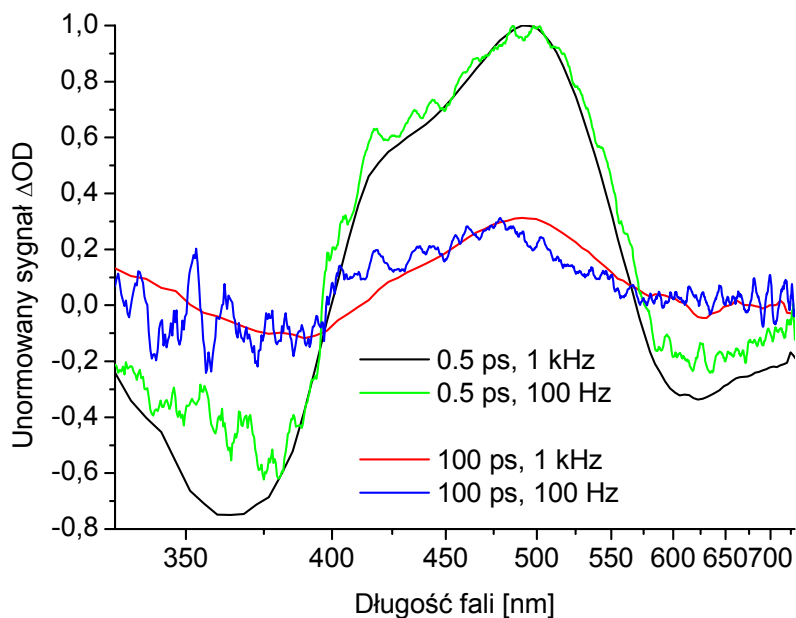
6 w części 4) w temperaturze pokojowej (20 °C). Aby wykluczyć wpływ częstości repetycji impulsów laserowych na dynamikę obserwowanych procesów (punkt 10), co ze względu na stosunkowo długi czas życia formy fotochromowej w stanie podstawowym było możliwe, wykonano pomiary przy 10 razy mniejszej częstości repetycji (100 Hz), które dały identyczne wyniki jak przy 1 kHz (rys. 6.3).

Aby mieć pewność, że podczas pomiarów nie zachodziły żadne zmiany fotochemiczne w badanej próbce (punkt 9), porównywano widma absorpcji przejściowej zmierzone w różnych seriach pomiarowych dla tych samych czasów opóźnień (rys. 6.4) oraz zmierzono widmo absorpcji stacjonarnej przed i po pomiarach. Aby wykluczyć wpływ stężenia BSP na wyniki pomiarów (punkt 8) porównywano unormowane widma absorpcji przejściowej zmierzone przy różnych stężeniach ( $1.0 \times 10^{-4}$  M i  $1.6 \times 10^{-4}$  M) (rys. 6.5).

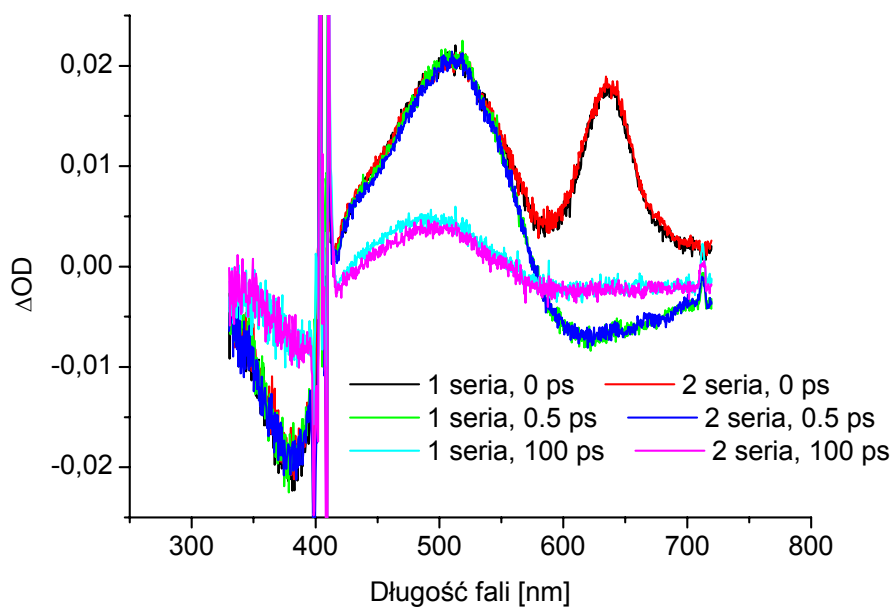
Wszystkie prezentowane i analizowane widma zostały skorygowane ze względu na dyspersję prędkości grupowej, zgodnie ze standardowym schematem numerycznym (punkt 4). Krzywą opisującą świergot analizującego impulsu światła białego uzyskano z pomiaru dwufotonowej absorpcji w bardzo cienkiej (300  $\mu$ m) płytce BK7. Do tak zmierzonego świergotu dodano dodatkowy wkład dyspersji pochodzącej od przedniej ścianki komórki pomiarowej, obliczony teoretycznie z równania Sellmeiera (rys. 6.6). Wszystkie dopasowania kinetyk uwzględniają funkcję aparaturową, zmodyfikowaną ze względu na grubość komórki pomiarowej oraz wynikającą z niej dyspersję opóźnienia między impulsami pompy i sondy. Niezaburzona funkcja korelacji pompa-sonda została wyznaczona z pomiaru dwufotonowej absorpcji w BK7 i jej szerokość połówkowa (FWHM) wynosi 150 fs. Rzeczywista funkcja aparaturowa, używana do splotu z funkcjami wykładniczymi badanych kinetyk, wyznaczana była oddzielnie dla każdej długości fali, zgodnie z teorią przedstawioną w rozdziale 2.2 (wzór 2.15). Przykład profilu czasowego funkcji aparaturowej dla wybranych długości fal pokazano na rys. 6.7.

W zakresie czasów porównywalnych z czasem przekrywania się impulsów pompującego i sondującego pojawiają się sygnały, wynikające z nieliniowego oddziaływania czystego rozpuszczalnika z impulsem pompującym (część 3 tej pracy), które dla niektórych długości fali są porównywalne z mierzonym sygnałem BSP (rys. 6.8a i 6.8b). W celu otrzymania niezaburzonych sygnałów, pochodzących wyłącznie od badanego związku, wykonano pomiar sygnału w czystym rozpuszczalniku (w identycznych warunkach eksperymentalnych). Sygnał ten odpowiednio odjęto od właściwych danych, zgodnie z procedurą zaproponowaną w punkcie 11 w części 4. Efekt działania tej procedury przedstawiono na rys. 6.8c dla przykładowych długości fali. Widać, że odejmowanie

sygnałów daje bardzo dobre rezultaty i końcowe kinetyki „pasują” do krzywych teoretycznych, zgodnych z przyjętym modelem procesów zachodzących w cząsteczce BSP po wzbudzeniu (patrz rozdział następny).

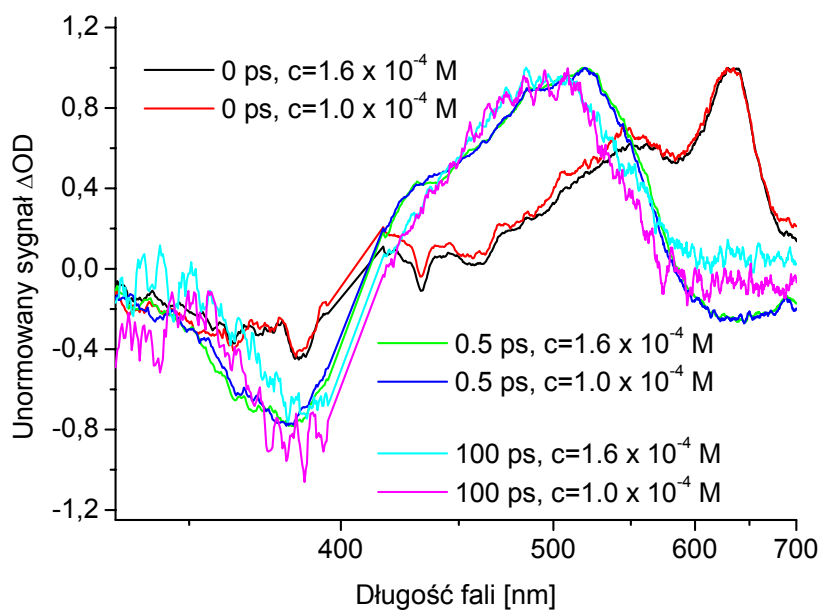


Rys. 6.3. Porównanie widm absorpcji przejściowej BSP przy różnej częstotliwości repetycji impulsów laserowych dla wybranych czasów po wzbudzeniu.

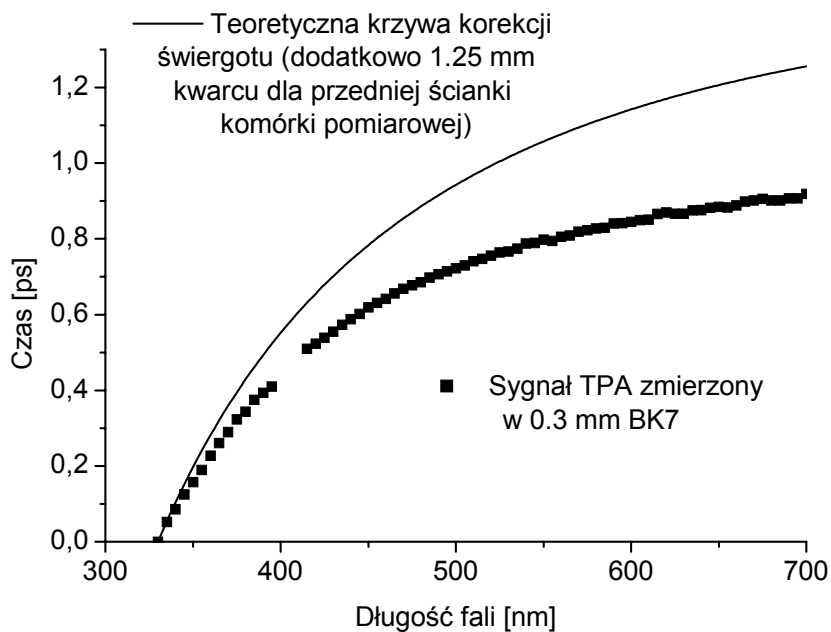


Rys. 6.4. Porównanie widm absorpcji przejściowej BSP w dwóch różnych seriach pomiarowych dla tych samych, wybranych czasów po wzbudzeniu.

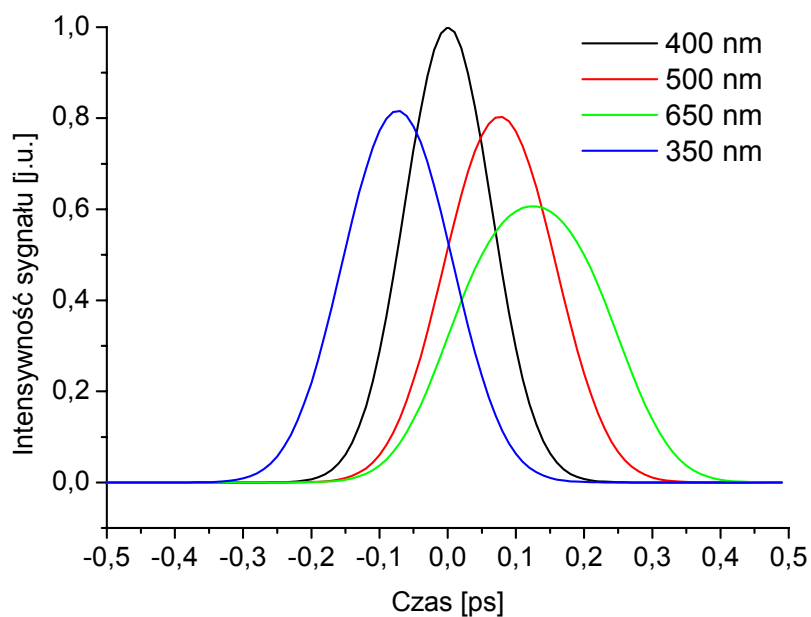




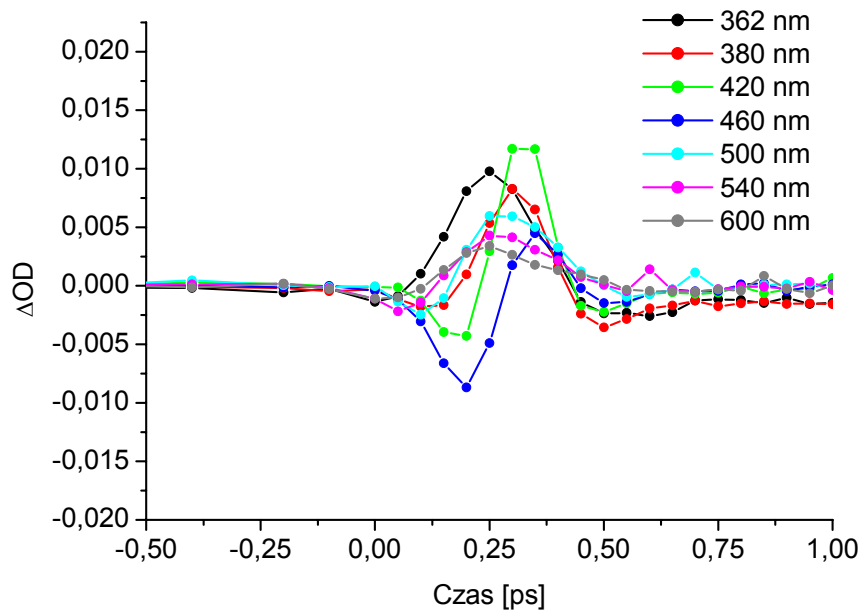
Rys. 6.5. Porównanie unormowanych widm zmierzonych przy różnym stężeniu BSP. Skala na osi odciętych (długość fali) jest liniowa względem energii.



Rys. 6.6. Wyznaczenie świergotu impulsu sondującego, używanego do numerycznej korekcji wyników pomiarów absorpcji przejściowej BSP.

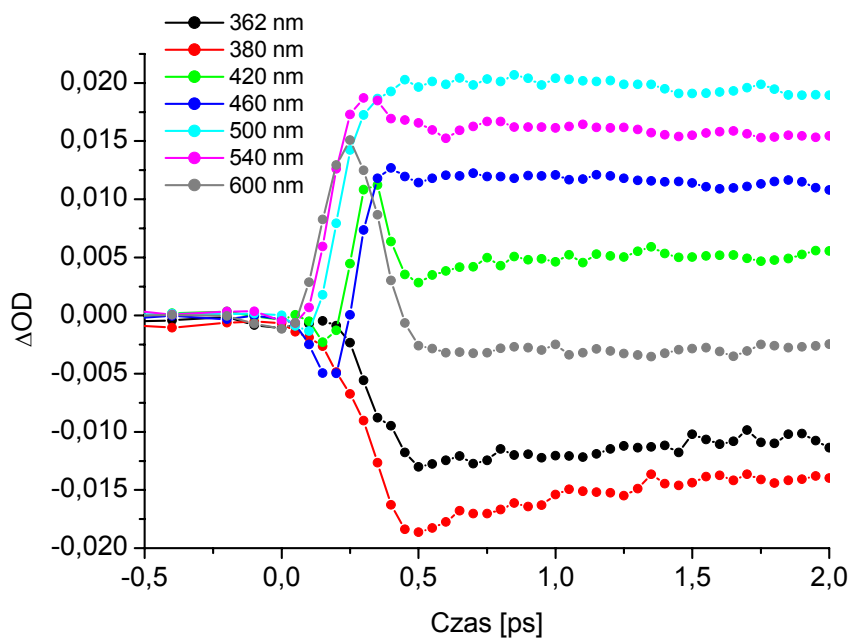


Rys. 6.7. Profil czasowy funkcji aparaturowej dla wybranych długości fali sondującej, obliczony ze wzoru (2.15), dla warunków eksperymentalnych odpowiadających pomiarom BSP (wiązka pompująca o długości fali 400 nm, próbka ACN o grubości 2 mm i funkcja aparaturowa w bardzo cienkiej próbce FWHM=150 fs).

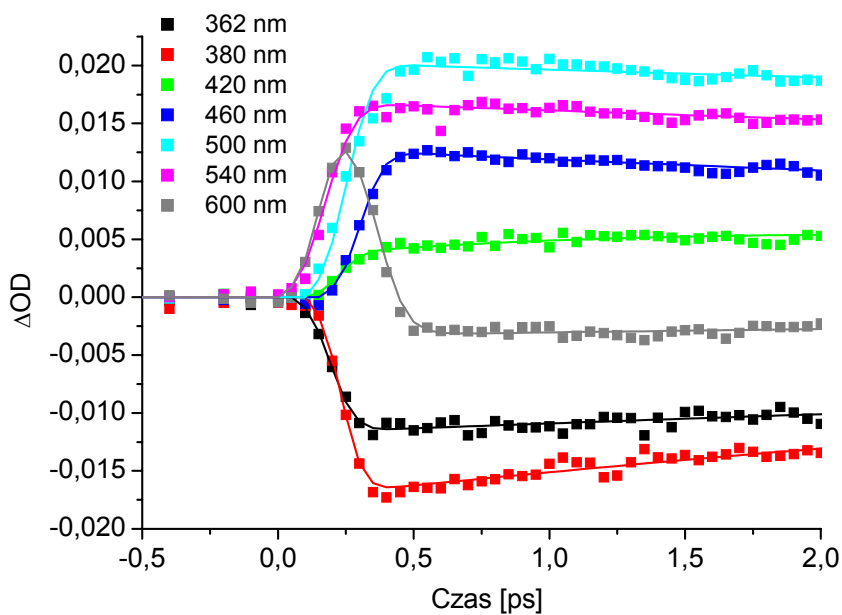


a)

(rys. 6.8a - opis na następnej stronie)



b)



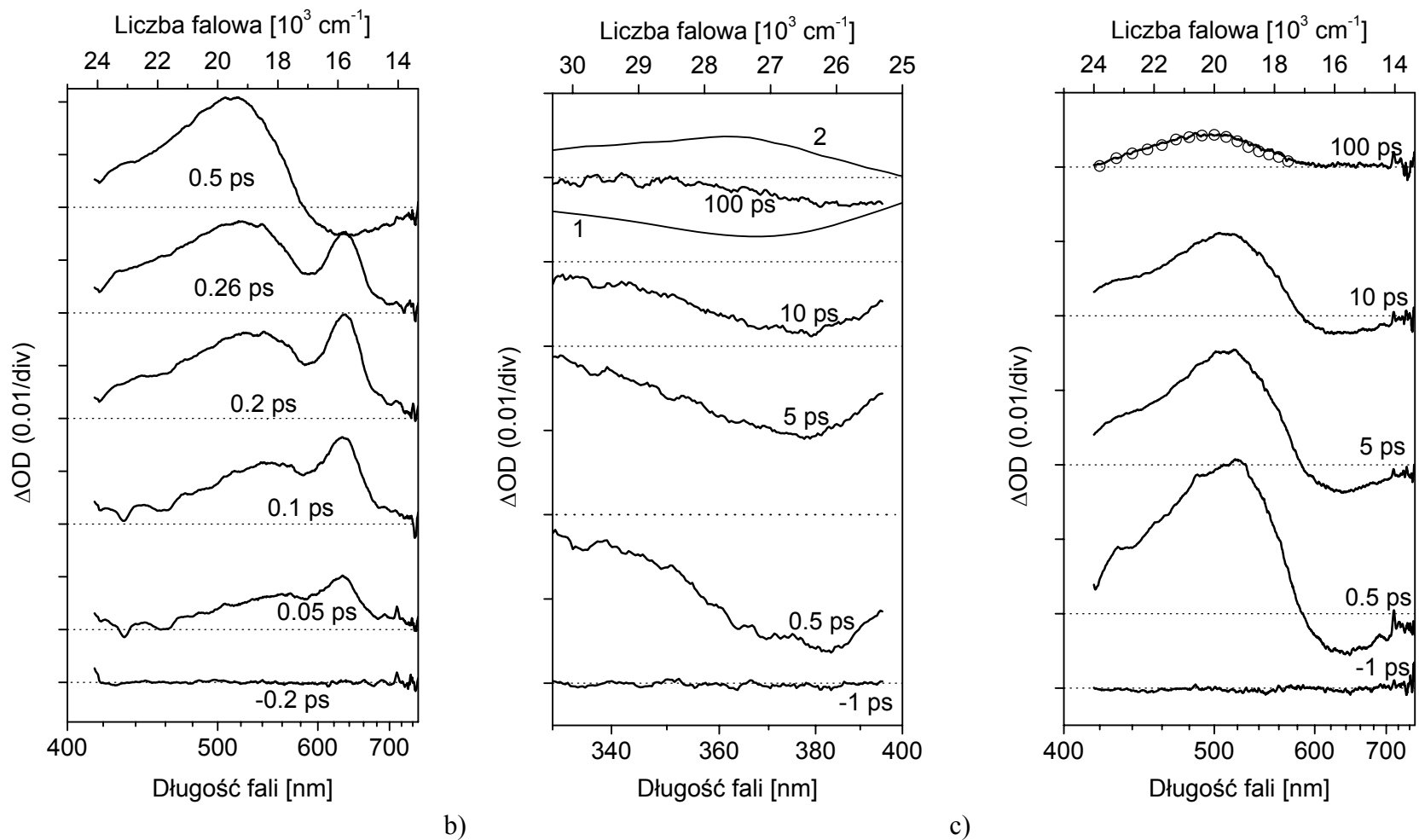
c)

Rys. 6.8. Przykład działania procedury odejmowania wpływu nieliniowych sygnałów absorpcji przejściowej rozpuszczalnika dla wybranych długości fali: kinetyki sygnałów pochodzących od czystego acetonitrylu (a), kinetyki zmierzone dla BSP w ACN (b) i skorygowane kinetyki wraz z dopasowanymi funkcjami teoretycznymi (c). Na wszystkich wykresach skala osi rzędnych jest taka sama, aby lepiej porównać amplitudy sygnałów.

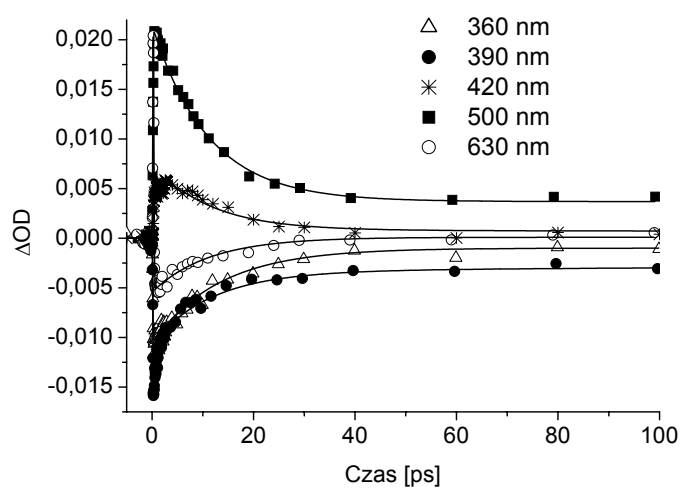
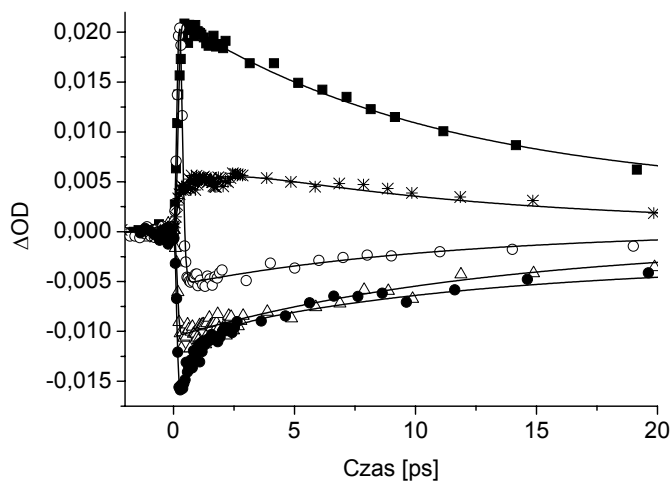
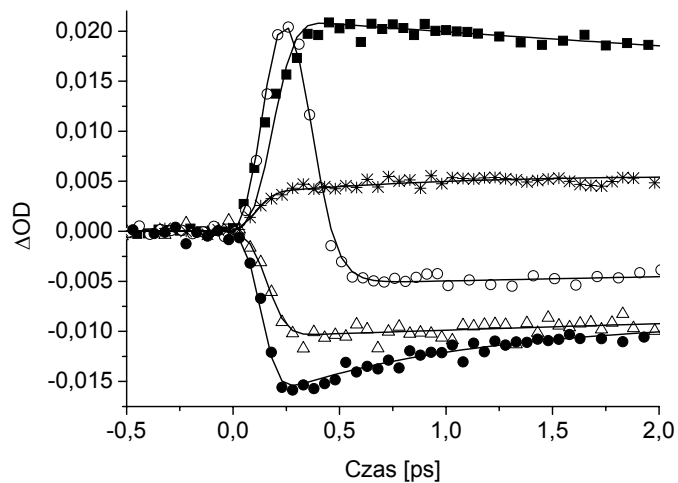
### 6.3 Analiza wyników

Na rys. 6.9 przedstawiono wybrane widma dla BSP w ACN o stężeniu  $1.6 \times 10^{-4}$  M, natomiast na rys. 6.10 – kinetyki sygnałów dla wybranych długości fali impulsu sondującego. Analiza kinetyczna polegała na dopasowaniu do danych eksperymentalnych splotów zaników jedno- lub dwuwykładniczych z funkcją aparaturową. Dopasowanie wykonywano z krokiem 5 nm lub 2 nm, w zakresie spektralnym 330 – 700 nm (z wyłączeniem zakresu 395-415 nm, zaburzonego rozpraszaną w kierunku układu detekcji wiązką pompującą 400 nm). Schemat poziomów energetycznych wszystkich indywiduów uczestniczących w dezaktywacji cząsteczki BSP pokazano na rys. 6.13 [na podstawie prac 6.2-6.4, 6.9]. Zaznaczona na tym rysunku proponowana droga dezaktywacji i stałe czasowe procesów wynikają z przedstawionej poniżej analizy.

Z czasem trwania funkcji aparaturowej narastają 3 główne pasma: depopulacji stanu podstawowego w zakresie spektralnym 330-395 nm, absorpcji przejściowej z maksimum przy 510 nm oraz absorpcji przejściowej z maksimum przy 630 nm. To ostatnie pasmo bardzo szybko zanika i przechodzi w emisję wymuszoną z maksimum przy około 640 nm (przykładowa kinetyka na rys. 6.10 dla długości 630 nm). Dopasowany numerycznie czas tego zaniku zawiera się w przedziale 30-40 fs, ale biorąc pod uwagę szerokość funkcji aparaturowej, wynoszącą ponad 150 fs, należy raczej stwierdzić, że jest on poza zdolnością rozdzielczą naszej aparatury, czyli krótszy niż 50 fs. Tę szybko zanikającą absorpcję przypisujemy pierwotnie wzbudzonej formie enolowej, a to oznacza, że dla BSP w ACN przenoszenie protonu zachodzi w czasie krótszym niż 50 fs. W oszacowaniu czasu trwania tego procesu należy uwzględnić fakt, że splot z funkcją aparaturową sygnału, trwającego znacznie krócej niż czas trwania tej funkcji, ma znacznie mniejszą amplitudę. Z symulacji numerycznych przeprowadzonych dla rozważanych warunków wynika (tabela 6.1), że przy czasie życia stanu  $S_2$ -enol równym 50 fs amplituda jego pasma absorpcji byłaby około 5 razy większa niż obserwowana w eksperymencie, a przy czasie życia 10 fs – 17 razy większa. Inaczej mówiąc, molowy współczynnik absorpcji przejścia  $S_2^E \rightarrow S_n^E$  byłby większy od molowego współczynnika absorpcji przejścia  $S_1^K \rightarrow S_n^K$  odpowiednio 5 i 17 razy. Ponieważ ta ostatnia wartość wydaje się zdecydowanie zbyt duża, należy przypuszczać, że oszacowana wartość czasu jest bliższa 50 fs.



Rys. 6.9. Widma absorpcji przejściowej BSP w ACN (stężenie  $1.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) w różnych czasach i zakresach spektralnych. Kółka na rys. c) oznaczają długofalowe pasmo absorpcji fotochromu, przedstawione w pracy [6.2]. Krzywa 1 na rys. b) przedstawia widmo absorpcji stacjonarnej, unormowane do szacowanego pasma depopulacji, a krzywa 2 – krótkofalową absorpcję fotochromu. Skala długości fali jest liniowa względem energii.



Rys. 6.10. Przykładowe kinetyki absorpcji przejściowej BSP w ACN (stężenie  $1.6 \times 10^{-4}$  M) wraz z dopasowaniami: 360 nm: 13 ps, 390 nm: 0.5 i 12 ps, 420 nm: 1.5 i 11 ps, 500 nm: 11 ps, 630 nm: <50 fs i 11ps.

Tabela 6.1.

Wpływ zmiany czasu zaniku  $\tau$  na rzeczywistą amplitudę sygnału absorpcji przejściowej  $A_{rzecz}$  w przypadku, gdy czas  $\tau$  jest znacznie krótszy od czasu trwania funkcji aparaturowej.

Wartości otrzymano z dopasowania do kinetyki sygnału absorpcji przejściowej BSP w ACN (na długości fali 630 nm) splotu funkcji aparaturowej (o czasie trwania ponad 150 fs) z funkcją dwuwykładniczą. Czas  $\tau$  jest czasem szybszej składowej tej funkcji,  $A_{rzecz}$  jest związaną z nim amplitudą, a czas dłuższej składowej wynosi 11 ps. Dopasowanie wykonano w zakresie 0-5 ps z krokiem splotu 10 fs. Obserwowana eksperymentalnie amplituda wynosi  $A_{eksper} = 0.021$  (patrz kinetyka 630 nm na rys. 6.10).

czas $\tau$ [fs]	stosunek $A_{rzecz} / A_{eksper}$
10	16.6
20	10.5
30	7.7
40	6.2
50	5.2
60	4.5
70	4.0
80	3.7
90	3.4
100	3.1

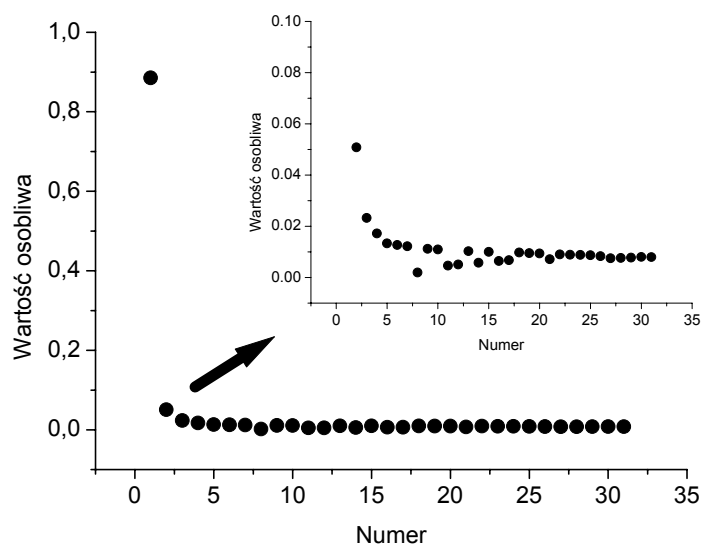
Pasmo absorpcji przejściowej z maksimum przy 510 nm oraz pasmo emisji wymuszonej należą do tego samego indywiduum i zanikają jednowykładniczo z czasem  $10.5 \pm 0.5$  ps w zakresie spektralnym 450-700 nm. Na jednoznaczne przypisanie temu zanikowi stanu  $S_1$  formy keto wskazują zarówno wartość tego czasu (który zgadza się z pomiarami emisyjnymi oraz danymi w pracy [6.2]), jak i samo istnienie silnej emisji, za którą w pomiarach stacjonarnych prawie wyłącznie odpowiada forma keto. Również położenie pasma emisji stacjonarnej odpowiada położeniu pasma emisji wymuszonej, biorąc pod uwagę zaburzenie tego ostatniego przez sąsiadujące pasmo absorpcji przejściowej. Wprawdzie stan  $S_1$ -keto powstaje ze wzbudzonego enolu, ale ze względu na bardzo krótki czas przenoszenia protonu (w stosunku do czasu trwania funkcji aparaturowej) nie można zaobserwować wpływu tego opóźnienia na czas narastania absorpcji stanu  $S_1$ -keto. Narastanie absorpcji przejściowej dla długości fali około 450 nm (w tym zakresie na pewno  $S_2$ -enol nie daje

żadnego wkładu) rozpoczyna się około 50 fs później, ale czas ten mieści się w granicach błędu wyznaczonej korekcji świergotu impulsu analizującego (od którego zależy czas rozpoczęcia sygnału w zależności od długości fali). Tak więc stosunkowo wyraźne zaobserwowanie procesu przenoszenia protonu było możliwe tylko dlatego, że dla zakresu spektralnego 600-700 nm sygnał absorpcji przejściowej  $S_2$ -enolu i  $S_1$ -keto różnią się bardzo nie tylko intensywnością, ale i znakiem (dodatnia absorpcja przejściowa  $S_2$ -enolu i ujemna emisja wymuszona  $S_1$ -keto).

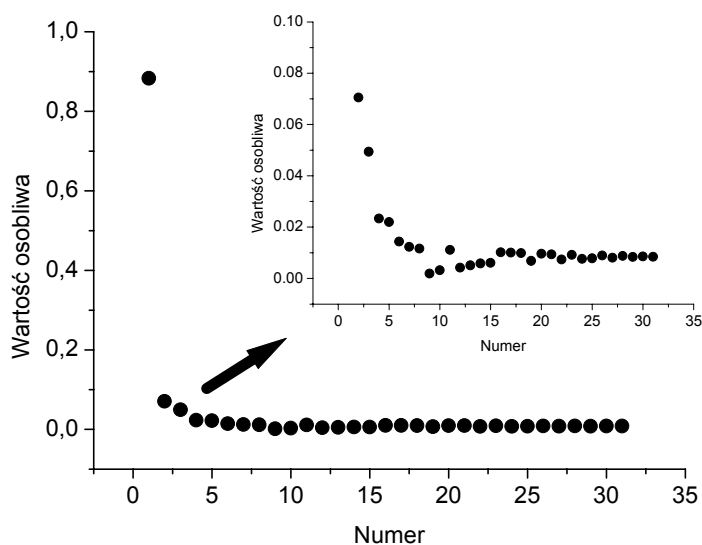
Pasmo depopulacji stanu podstawowego w zakresie spektralnym 330 – 370 nm zanika z czasem 11-13 ps, ale nie można jednoznacznie określić, czy jest to zanik jedno- czy dwuwykładniczy. „Resztkowa” absorpcja przejściowa (z maksimum przy 500 nm) i sygnał depopulacji nie ulegają zmianie w przedziale czasów 50 – 1000 ps i przypisujemy je długożyjącej formie fotochromowej (3.1 ms w ACN [6.2]). Widmo absorpcji przejściowej fotochromu nie ulega zmianie w zakresie czasów od 50-1000 ps i bardzo dobrze pokrywa się z widmem zmierzonym po czasie 15 ns od wzbudzenia (pomiar na spektrometrze nanosekundowym [6.4]) (rys. 6.9c). Stan  $S_0$  fotochromu jest zatem „pułapką”, w której cząsteczki żyją „nieskończenie długo” (okno czasowe naszego eksperymentu wynosi 1 ns).

Kinetyki w zakresie spektralnym 375-395 nm oraz 415-440 nm wykazują wyraźnie dwuwykładniczy charakter (rys.6.10a i b dla przykładowych długości fali 390 i 420 nm). Czas wolniejszej składowej zanika z czasami otrzymanymi dla sąsiadujących zakresów widma (11-13 ps dla 375-395 nm oraz 10-11ps dla 415-440 nm), natomiast czas szybkiej składowej waha się w granicach 0.5 do 1.5 ps, a jego amplituda ma znak dodatnich zmian absorbancji. Istnienie szybkiej składowej można wytłumaczyć istnieniem pasma absorpcji przejściowej dodatkowego indywiduum, które dyskutowane jest w dalszej części tego rozdziału. O istnieniu dodatkowego indywiduum w zakresie spektralnym 415-440 nm można również wywnioskować z globalnej analizy opartej o procedurę SVD, przedstawioną w dodatku 1. Jak widać na rys. 6.11a (dla mniejszego stężenia BSP, analogiczne wyniki uzyskano dla stężenia większego), w zakresie 450–700 nm dwie wyraźnie odstające od „tła” wartości osobliwe odpowiadają formie  $S_1$ -keto i  $S_0$ -fotochromu (analizę przeprowadzono w zakresie od 2 ps do 1000 ps po wzbudzeniu, aby uzyskać obraz niezaburzony funkcją aparaturową i stanem  $S_2$ -enolu). Dwie dalsze wartości osobliwe wprawdzie też mają nieco większe wartości od pozostałych, ale mogą one wskazywać na niewidoczny w pojedynczych kinetykach przejaw oscylacji paczek falowych (patrz rozdział 3.6). Poszerzenie zakresu analizy do 415 nm powoduje wyraźne pojawienie się trzeciej „odstającej” wartości osobliwej, związanej z dodatkowym stanem przejściowym, innym niż stany  $S_1$ -keto i  $S_0$ -fotochromu.





a)



b)

Rys. 6.11. Analiza SVD widm absorpcji przejściowej BSP w ACN w zakresie czasowym 2-1000 ps i spektralnym 450-700 nm (a) i 415-700 nm (b).

Wyznaczony przez nas czas przenoszenia protonu w stanie wzbudzonym, jako krótszy niż 50 fs, jest w dobrej zgodności z doniesieniami literaturowymi z ostatnich lat dla podobnych układów [6.1,6.10-6.20]. Czasy 60 fs i krótsze obserwowano w cząsteczce MS (salicylan metylowy) (60 fs) [6.10], HBT (2-(2'-hydroksyfenylo)benzotiazol) (60 fs w [6.12] oraz 30-50 fs w [6.19, 6.20]), HBO (2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazol) ( $60 \pm 30$  fs) [6.15] i pochodnych cząsteczki TIN (TINSi) ( $50 \pm 20$  fs) [6.18]. Nieco dłuższe czasy występowały w

pochodnej hydrochinonu (110 fs) [6.11], TIN (2-(2'-hydroksy-5'-metylofenylo)-benzotriazol) (100 fs) [6.13], 3-hydroksyflawonie (240 fs) [6.14] i SA (N-salicylidenoanilina) (210 i 380 fs, w zależności od rozpuszczalnika) [6.16]. We wszystkich tych układach występuje przeniesienie protonu od atomu tlenu do atomu azotu, z którym wcześniej powiązany był wiązaniem wodorowym, z wyjątkiem cząsteczki MS, gdzie przeniesienie protonu następuje pomiędzy dwoma atomami tlenu. Nie jest do końca jasne, za pośrednictwem jakiego mechanizmu następuje przeniesienie protonu. Intuicyjnie najprostszy byłoby drganie rozciągające OH, które powoduje „czyste” wychylenie protonu w kierunku grupy akceptorowej [6.1]. Częstość tego drgania ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ) wskazuje, że czas ten musiałby być krótszy niż 30 fs. Biorąc jednak pod uwagę zmniejszenie tej częstości w stanie wzbudzonym, prawdopodobne jest wydłużenie tego czasu [6.10]. Z kolei czasy powyżej 100 fs dobrze pasują do okresu drgań szkieletowych z częstościami pomiędzy  $100$  i  $200\text{ cm}^{-1}$  [6.1]. Jedną z bardziej „egzotycznych” interpretacji krótkiego czasu przenoszenia protonu jest kwantowo-mechaniczne tunelowanie [6.17]. Czasy podobne do uzyskanego przez nas dla BSP w ACN interpretowane były jako ruch balistyczny (*ballistic motion*) protonu wzdłuż współrzędnej przejścia [6.12] lub ruch, w który zaangażowane są zarówno drganie rozciągające OH, jak i niskoczęstotliwościowe drgania szkieletowe [6.10]. Wydaje się, że ta ostatnia propozycja jest najbardziej prawdopodobna w przypadku badanego przez nas układu.

Po czasie 0.5 ps po wzbudzeniu widmo absorpcji przejściowej  $S_1$ -keto maleje, ale nie zmienia swojego kształtu, z czego wynika, że nie obserwujemy żadnych przejawów redystrybucji energii wibracyjnej (IVR) „gorącej” formy keto. Przejawy wskazujące na istnienie takich zmian można się jedynie doszukać w czasach krótszych. Próba wydzielenia pasma  $S_2$ -enolu od  $S_1$ -keto (nakładających się na siebie w czasach narastania funkcji aparaturowej) dawały rozsądne rezultaty tylko przy założeniu, że w pierwszych 300 fs widmo  $S_1$ -keto wyraźnie różni się od widma zmierzonego po 500 fs (początkowo większy udział w kierunku długofalowym). Może to oznaczać, że IVR (powodująca zawężanie pasma i/lub przesuwanie w stronę krótkofalową) zachodzi w czasie do kilkuset fs, ale ze względu na czasową rozdzielczość aparatury i nakładanie się absorpcji przejściowej  $S_2$ -enolu trudno o jednoznaczne, ilościowe wyniki.

Dla pełnego opisu procesu dezaktywacji cząsteczki BSP istotne jest wyznaczenie wydajności przejścia ze stanu  $S_1$ -keto do stanu  $S_0$ -fotochromu. Porównanie widm depopulacji stanu podstawowego dla czasów, gdy obecny jest tylko stan  $S_1$ -keto (0.5 ps) oraz tylko stan  $S_0$ -fotochromu (100 ps) (rys. 6.9b), z widmem absorpcji stacjonarnej wskazuje, że widma depopulacji są mocno zaburzone przez niewidoczne bezpośrednio pasmo absorpcji

prześciowej z maksimum około 350 nm, obecne zarówno dla stanu S<sub>1</sub>-keto jak i S<sub>0</sub>-fotochromu (dla tego ostatniego zgadza się to zresztą z [6.4], rys. 6.19b). Z interpolacji widma depopulacji do długości fali 400 nm (gdzie są one w najmniejszym stopniu zaburzone) oszacowany stosunek amplitudy sygnału w czasie  $\Delta t = 100$  ps do amplitudy w czasie  $\Delta t = 0.5$  ps wynosi 0.3. Prowadzi to do konkluzji, że około 30 % cząsteczek przechodzi ze stanu S<sub>1</sub>-keto do stanu S<sub>0</sub>-fotochromu, a reszta (70 %) – do stanu S<sub>0</sub>-keto. Ponadto, na podstawie danych z pomiarów absorpcji stacjonarnej można oszacować molowy współczynnik ekstynkcji w maksimum pasm absorpcji przejściowej stanu S<sub>1</sub>-keto i S<sub>0</sub>-fotochromu, które wynoszą odpowiednio 36000 mol<sup>-1</sup>dm<sup>-3</sup>cm<sup>-1</sup> i 25000 mol<sup>-1</sup>dm<sup>-3</sup>cm<sup>-1</sup>.

Barbara i inni [6.9], a za nim Mitra i Tamai [6.16] przyjmują, że stan S<sub>0</sub>-fotochromu powstaje z wysoko pobudzonego wibracyjnie stanu S<sub>1</sub>-keto, a dopiero później zachodzi redystrybucja energii wibracyjnej i przejście do stanu S<sub>0</sub>-keto. Na podstawie naszych pomiarów nie możemy jednoznacznie zweryfikować tej koncepcji, gdyż widma S<sub>0</sub>-fotochromu i S<sub>1</sub>-keto są do siebie bardzo podobne. Wydaje się jednak bardziej prawdopodobne, że stan S<sub>0</sub>-fotochromu obsadzany jest w większości ze zrelaksowanego stanu S<sub>1</sub>-keto. W przeciwnym wypadku bowiem, skoro nie ma żadnych przesłanek świadczących o tym, że proces redystrybucji energii wibracyjnej w obrębie stanu S<sub>1</sub>-keto trwa dłużej niż 1 ps, to, wobec czasu życia S<sub>1</sub>-keto 10.5 ps, stała szybkości przejścia z pobudzonych poziomów wibracyjnych S<sub>1</sub>-keto do fotochromu ( $k_{K(v>0)-PC}$ ) musiałaby być znacznie większa niż stała szybkości przejścia ze zrelaksowanego stanu S<sub>1</sub>-keto do fotochromu ( $k_{K-PC}$ ). Tymczasem nie istnieją żadne przyczyny, aby taka relacja miała być spełniona. Oczywiście nie można wykluczyć, że S<sub>0</sub>-fotochrom powstaje zarówno ze zrelaksowanego, jak i z pobudzonego wibracyjnie stanu S<sub>1</sub>-keto. Rozsądne wydaje się przyjęcie, że  $k_{K(v>0)-PC} \approx k_{K-PC} = 2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ . Przyjmując ponadto, że stała szybkości procesu redystrybucji energii wibracyjnej ( $k_{IVR}$ ), zarówno w obrębie stanu S<sub>1</sub>-keto, jak i innych stanów elektronowych (także enolu i fotochromu) ma typową wartość i wynosi  $k_{IVR} \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$ , wydajność tworzenia S<sub>0</sub>-fotochromu z pobudzonych poziomów wibracyjnych S<sub>1</sub>-keto można obliczyć jako:  $k_{K(v>0)-PC} / (k_{K(v>0)-PC} + k_{IVR}) \approx 10^{-2}$ . Oznacza to, że wobec sumarycznej wydajności tworzenia fotochromu równej około 30% można pominąć tworzenie fotochromu z pobudzonych poziomów wibracyjnych S<sub>1</sub>-keto.

Biorąc pod uwagę czas życia S<sub>0</sub>-fotochromu należy stwierdzić, że jedynymi stanami, z których może zachodzić obserwowane odtwarzanie stanu podstawowego enolu, są S<sub>0</sub>-keto i S<sub>1</sub>-enol. Koncepcję znaczącego udziału tego ostatniego w procesie dezaktywacji należy

odrzuć z kilku powodów. Po pierwsze, jeśli przejście ze stanu  $S_2$ -enolu do  $S_1$ -enolu miałyby zachodzić ze znaczącą wydajnością, to proces ten musiałby konkurować z przenoszeniem protonu i utworzeniem stanu  $S_1$ -keto. Jego szybkość musiałaby być więc większa niż  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ , co byłoby anomalnie dużą wartością. Po drugie, stan  $S_1$ -keto powstawałby wówczas z wydajnością znacznie mniejszą od 1. Ponieważ jednak obserwowane pasmo absorpcji  $S_1$ -keto jest stosunkowo silne, należałoby przyjąć, że molowy współczynnik absorpcji jest dla  $S_1$ -keto znacznie większy niż dla wszystkich przejść w enolu i fotochromie, co również wydaje się mało prawdopodobne.

Zatem jedynym stanem, z którego zachodzi znacząco wydajny powrót do stanu podstawowego  $S_0$ -enolu jest stan  $S_0$ -keto. Musi on żyć około 1 ps, gdyż pasmo depopulacji zanika niewiele wolniej (11-13 ps) od zaniku stanu  $S_1$ -keto (10.5 ps), z którego wyłącznie powstaje rozważany  $S_0$ -keto. Mamy zatem indywiduum, które powstaje z czasem 10.5 ps, a zanika znacznie szybciej, bo w czasie 1 ps. Stężenie takiego indywiduum narasta z krótszym czasem i maleje z dłuższym, ale maksymalne stężenie jest bardzo niewielkie (około 6 % stężenia stanu  $S_1$ -keto). To pozornie paradoksalne zachowanie zostało szerzej opisane w Dodatku 3. Tłumaczy to, dlaczego tak trudno jest zaobserwować jego bezpośrednie przejawy. Wydaje się jednak, że mogą nim być dwuwykładnicze kinetyki obserwowane w zakresie spektralnym 375-395 nm i 415-440 nm. W pierwszym zakresie sygnał absorpcji stanu  $S_0$ -keto współlistnieje z ujemnym sygnałem depopulacji, a w drugim zakresie spektralnym – z sygnałem absorpcji stanu  $S_1$ -keto. Zarówno czasy obserwowanej tam szybszej składowej dopasowania dwuwykładniczego (0.5-1.5 ps), jak i położenie spektralne pasuje do powiązania ich ze stanem  $S_0$ -keto. Należy zaznaczyć, że w przyjętej przez nas interpretacji czas ten (0.5-1.5 ps) określa szybkość powrotnego przeniesienia protonu, tym razem pomiędzy stanami podstawowymi – wysoko pobudzonymi poziomami wibracyjnymi stanu  $S_0$ -keto (obsadzonymi w procesie konwersji wewnętrznej ze stanu  $S_1$ -keto) oraz pobudzonymi poziomami wibracyjnymi stanu  $S_0$ -enolu.

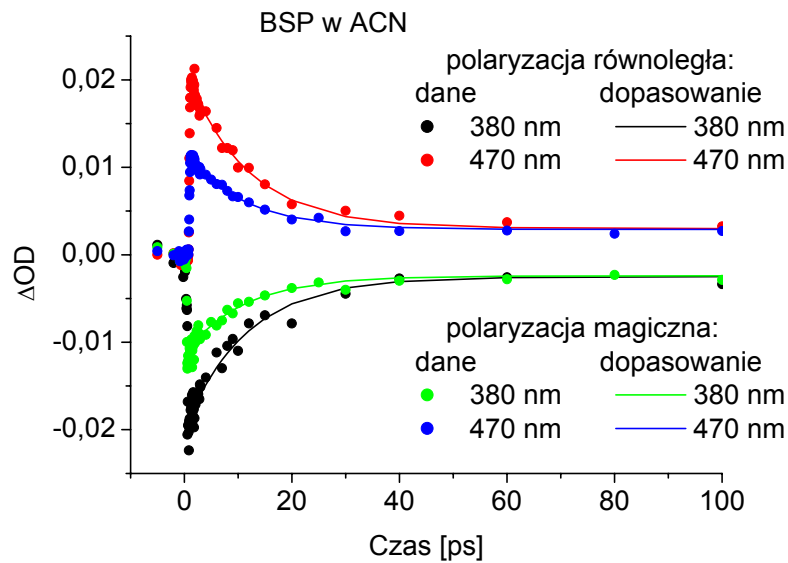
Do tej pory brak jest danych literaturowych odnośnie własności stanu  $S_0$ -keto zarówno dla BSP, jak i innych aromatycznych zasad Schiffa, w przeciwieństwie do stanu  $S_0$ -fotochromu, dla którego wyznaczono czas życia w różnych rozpuszczalnikach [6.2, 6.4]. W innych cząsteczkach o podobnej budowie zaobserwowano podobne do naszego czasu życia  $S_0$ -keto (600 fs dla TIN [6.13] i 500 fs dla TINSi [6.18]). Dla wspomnianych układów obserwacja tego stanu była jednak łatwiejsza, gdyż występowało znacznie większe stężenie  $S_0$ -keto, ze względu na wyjątkowo krótki czas życia stanu  $S_1$ -keto (poniżej 200 fs).

Zasadnicze pomiary absorpcji przejściowej BSP w ACN wykonano dla kąta „magicznego” pomiędzy kierunkiem polaryzacji wiązki pompującej i sondującej. Dodatkowo przeprowadzono jednak pomiar przy polaryzacji równoległej (i niezmiennych wszystkich pozostałych parametrach eksperymentalnych). Dopasowanie kinetyk przy polaryzacji równoległej dawało stałe czasowe bardzo zbliżone do otrzymanych dla kąta magicznego, jedynie amplituda sygnałów była większa. Do obliczenia anizotropii posłużono się zależnością otrzymaną z równań (2.17 i 2.18 z rozdziału 2.3) [6.21]:

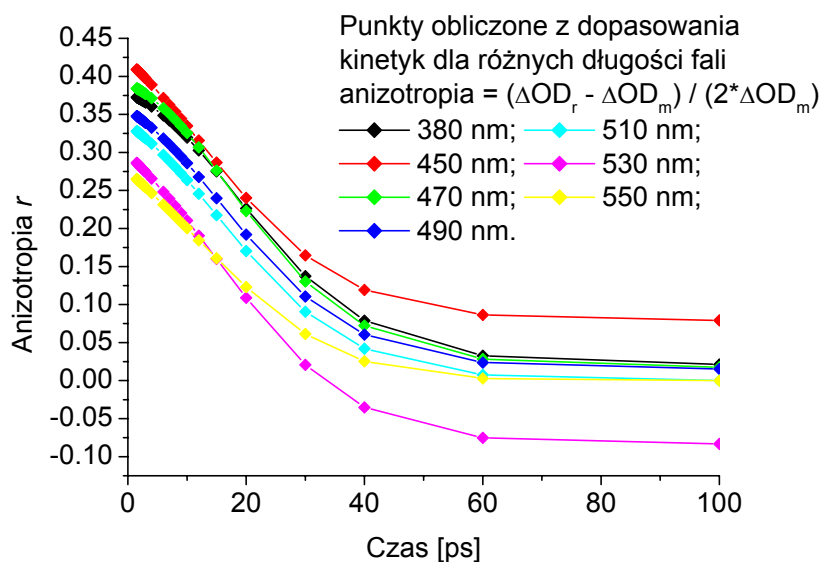
$$r(t) = \frac{S_{\parallel}(t) - S_M(t)}{2 S_M(t)}. \quad (6.1)$$

Anizotropia policzona w ten sposób bezpośrednio dla punktów eksperymentalnych obarczona była tak dużymi szumami, że niemożliwa była jakakolwiek jej interpretacja. Dlatego najpierw wykonano dopasowanie kinetyk na rozważanych długościach fali dla polaryzacji równoległej i kąta magicznego (rys. 6.12a), a następnie dopasowane punkty służyły do wykreślenia anizotropii (rys. 6.12b). Rozrzut tak otrzymanych wyników dla poszczególnych długości fali też jest dość znaczny, ale dla większości przypadków anizotropia zanika od wartości około 0.4 do zera z czasem równym czasowi przejścia ze stanu  $S_1$ -keto do  $S_0$ -fotochromu cząsteczki BSP (10-11 ps). Wynik taki wydaje się dość rozsądny, aczkolwiek nie wnosi on zbyt dużo dodatkowych informacji do interpretacji mechanizmu dezaktywacji BSP w ACN. Czas zaniku anizotropii zgodny z czasem zaniku sygnału absorpcji przejściowej otrzymywali różni autorzy dla innych związków [6.22-6.24]. W niektórych układach cała anizotropia zanikała z tym samym czasem [6.22] (tak jak dla BSP), w innych – czas jednej ze składowych zaniku anizotropii zgadzał się z czasem zaniku wzbudzonego stanu elektronowego [6.23, 6.24].

W przypadku pomiarów BSP w ACN otrzymane wyniki badań anizotropii (jej wartość zbliżona do 0.4 po 1 ps) świadczą o tym, że kierunek wypadkowego dipolowego momentu przejścia nie ulega znaczącej zmianie przy przejściu od  $S_2$ -enolu do  $S_1$ -keto. Zmienia się on natomiast z czasem przejścia do długożyjącej formy fotochromowej (dla niej anizotropia zanika zupełnie), co zgadza się z faktem zmiany geometrii cząsteczki podczas procesu izomeryzacji cis→trans. Nie można również wykluczyć, że obrót całej cząsteczki BSP zachodzi w ACN z czasem identycznym jak czas przejścia od  $S_1$ -keto do  $S_0$ -fotochromu, choć taka zbieżność wydaje się mało prawdopodobna.



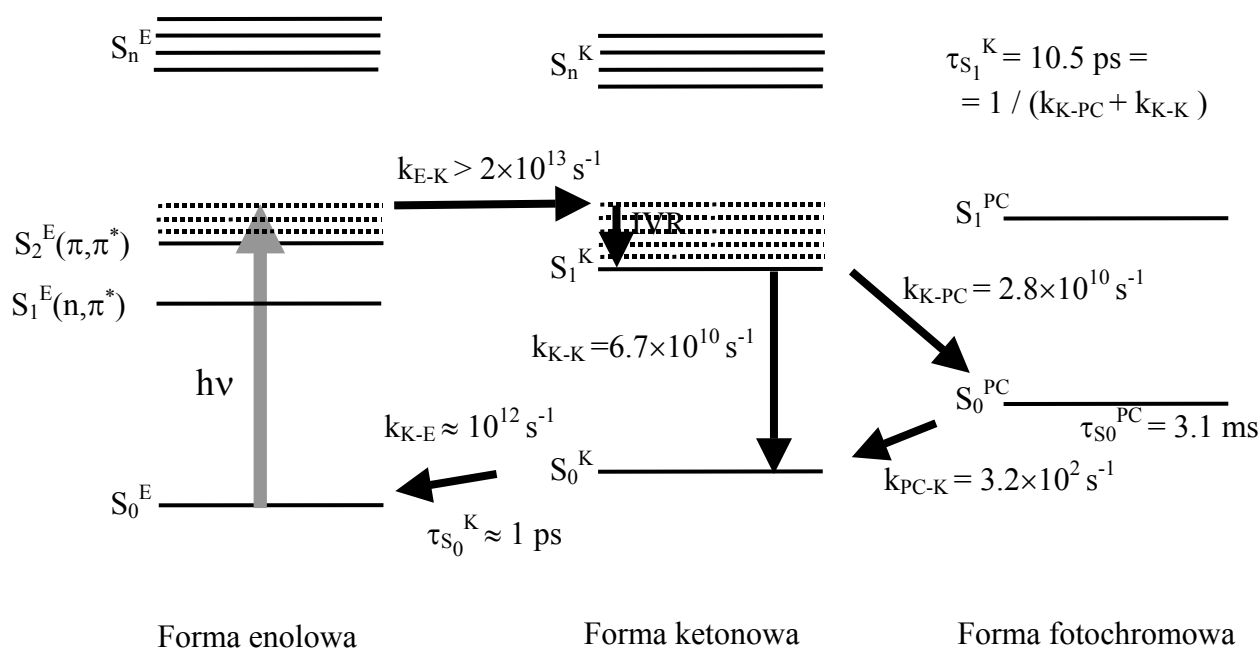
a)



b)

Rys. 6.12. Pomiary anizotropii BSP w ACN: a) porównanie przykładowych kinetyk otrzymanych przy różnych polaryzacjach, b) zmiana anizotropii w czasie, obliczona na podstawie dopasowania krzywych do danych eksperymentalnych.

Rozważywszy w ten sposób wszystkie indywidua i stany przejściowe, jakie mogą występować po wzbudzeniu cząsteczki BSP w ACN do stanu  $S_2$ -enolu wydaje się, że schemat i dynamika zachodzących procesów prawidłowo opisują drogi dezaktywacji tej cząsteczki, zaproponowane na rys. 6.13. Część z przedstawionych w tym rozdziale wyników została opublikowana w pracy [6.25].



Rys. 6.13. Schemat dezaktywacji cząsteczki BSP w acetonitrylu. Indeksy przy stałych szybkości przejść (k) oznaczają indywidua, pomiędzy którymi te przejścia zachodzą: E - enol, K - keto, PC – fotochrom.

### Literatura do części 6:

- [6.1] T. Elsaesser, w: "Femtosecond Chemistry"; J. Manz and L. Wöste, (ed.); VCH, Weinheim 1995; str.563
- [6.2] K. Kownacki, *Fotofizyka zasad Schiffa z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym*, praca doktorska, Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa 1994
- [6.3] M.Z. Zgierski and A. Grabowska, J. Chem. Phys., 112 (2000) 6329
- [6.4] K. Kownacki, A. Mordziński, R. Wilbrandt and A. Grabowska, Chem. Phys. Lett., 277 (1994) 270
- [6.5] A. Senier and F.G. Shephard, J. Chem. Soc., 95 (1909) 1943
- [6.6] T. Kamiya, F. Saito, O. Wada, H. Yajima (Eds.), *Femtosecond Technology. From Basic Research to Application Prospects*, Springer-Verlag, Berlin 1999
- [6.7] J. Karolczak, D. Komar, J. Kubicki, M. Szymanski, T. Wrozowa, A. Maciejewski, Bull. Pol. Acad. Sci.: Chem., 47 (1999) 361.
- [6.8] J. Karolczak, J. Kubicki, D. Komar, T. Wróżowa, K. Dobek, B. Ciesielska, M. Maciejewski, Chem.Phys.Lett., 344 (2001) 154.
- [6.9] P.F. Barbara, P.M. Rentzepis and L.E. Brus, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 2786

- [6.10] J. L. Herek, S. Pedersen, L. Banares, A.H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, 97 (1992) 9046.
- [6.11] N. P. Ernsting, S. A. Kovalenko, T. Senyushkina, J. Saam, V. Farztdinov, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 3443.
- [6.12] S. Lochbrunner, A. J. Wurzer, E. Riedle *J. Chem. Phys.*, 112 (2000) 10699.
- [6.13] C. Chudoba, S. E. Riedle, M. Pfeiffer, T. Elsaesser, *Chem. Phys. Lett.*, 263 (1996) 622.
- [6.14] B. J. Schwartz, L. A. Peteanu, C. B. Harris, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 3591.
- [6.15] T. Arthen-Engeland, T. Bultmann, N. P. Ernsting, M. A. Rodriguez, W. Thiel, *Chem. Phys.*, 193 (1992) 43.
- [6.16] S. Mitra, N. Tamai, *Chem. Phys. Lett.*, 282 (1998) 391.
- [6.17] T. P. Smith, K. A. Zaklika, K. Thakur, P. F. Barbara, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 4035
- [6.18] Pommeret, J. C. Mialocq, A. Deflandre, w: „Femtochemistry“; F. C. De Schryver, S. De Feyter, G. Schweitzer, eds.; Wiley-VCH, Weinheim 2001, str.323.
- [6.19] T. Elsaesser, H. J. Bakker (ed.), *Ultrafast Hydrogen Bonding Dynamics and Proton Transfer Processes in the Condensed Phase*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002
- [6.20] M. Rini, A.Kummrow, J. Dreyer, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, *Faraday Discuss.*, 122 (2002) 27
- [6.21] D. M. Jonas, M. J. Lang, Y. Nagasawa, T. Joo, G. R. Fleming, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 12660
- [6.22] L. A. Walker II, S. Pullen, B. Donovan, R. J. Sension, *Chem. Phys. Lett.*, 242 (1995) 177
- [6.23] M. Chachisvilis, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999) 7408
- [6.24] Y. Nagasawa, Y. Ando, D. Kataoka, H. Matsuda, H. Miyasaka, T. Okada, *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002) 2024
- [6.25] M. Ziółek, J. Kubicki, A. Maciejewski, R. Naskręcki, A. Grabowska, *Chem. Phys. Lett.*, 369 (2003) 80



## Część 7

### Granice ultraszybkiej spektroskopii

Coraz bardziej powszechne i coraz szybciej rozwijające się zastosowania impulsów femtosekundowych wynikają przede wszystkim z bardzo dużej mocy, jaka może być zmagazynowana w pojedynczym „błysku” światła, przy jednocześnie niewielkiej średniej energii wiązki laserowej (im krócej trwa impuls, tym ta sama energia daje większą moc szczytową w pojedynczym impulsie). Dzięki temu można konstruować bardzo precyzyjne przyrządy do mikroobróbki lub chirurgii, gdyż femtosekundowe impulsy światła mogą wypalać punktowe otwory nie uszkadzając przy tym sąsiadującego materiału lub tkanki. Wielofotonowa absorpcja (i spowodowana nią fluorescencja) pojawiająca się tylko w ognisku wiązki impulsów femtosekundowych umożliwia obrazowanie z rozdzielczością nie uzyskiwaną dotąd innymi metodami laserowymi. Jednocześnie, konkurencyjną metodą obrazowania stają się ultrakrótkie impulsy z terahercowego zakresu fal elektromagnetycznych (długości fal od 15  $\mu\text{m}$  do 1 mm), które mogą wnikać o wiele głębiej niż światło widzialne [7.1].

Rozwijająca się technologia konstruowania laserów powoduje, że układy generujące femtosekundowe impulsy światła są coraz bardziej powszechne w laboratoriach i coraz prostsze w obsłudze. Największy skok w tej dziedzinie nastąpił w momencie odkrycia szerokopasmowego wzmocnienia w kryształach szafiru domieszkowanego tytanem, który zastąpił niestabilne i uciążliwe w eksploatacji lasery barwnikowe. Wciąż jednak odkrywa się nowe ośrodki laserujące o coraz lepszych własnościach i parametrach. Niedawno skonstruowano, na przykład, laser generujący impulsy światła o czasie trwania 100 fs i średniej mocy 10 mW, który zasilany jest bateriami typu R6 i zajmuje powierzchnię mniejszą od kartki formatu A4 [7.1]. Ośrodkiem laserującym jest w nim kryształ colquirytu domieszkowany chromem, którego pompowanie odbywa się bezpośrednio z laserów diodowych.

Z punktu widzenia spektroskopii największe znaczenie ma jednak czas trwania impulsu laserowego. Najkrótsze otrzymane dotychczas impulsy świetlne mają czas trwania 4.5 fs i jest to blisko granicy, jaką wyznacza stosowana obecnie metoda otrzymywania ultrakrótkich impulsów światła. Opiera się ona bowiem na spójnym dodawaniu fal z coraz szerszego zakresu spektralnego: im jest on szerszy, tym czas trwania impulsów jest krótszy. Impulsy świetlne trwające pojedyncze femtosekundy obejmują prawie cały zakres spektralny

światła widzialnego, a w ich czasowej obwiedni mieści się niewiele ponad jeden cykl (okres) fali elektromagnetycznej (na przykład dla długości fali 800 nm trwa on 2.6 fs).

Nie oznacza to jednak zahamowania wyścigu w generacji jak najkrótszych impulsów światła. Od kilku lat prowadzi się coraz intensywniejsze badania w zakresie czasów attosekundowych [7.2-7.8] (1 attosekunda = 1 as =  $10^{-18}$  s jest tyle razy krótsza od sekundy, ile razy sekunda jest krótsza od wieku Wszechświata). Jedną z najbardziej obiecujących metod otrzymywania impulsów attosekundowych jest generacja harmonicznym wyższych rzędów za pomocą jonizacji obojętnych gazów (argon, neon) silnym impulsem femtosekundowym. Jeśli fazy poszczególnych harmonicznym są zsynchronizowane (stała różnica fazy pomiędzy kolejnymi harmonicznymi) to ich superpozycja prowadzi do utworzenia ciągu attosekundowych impulsów w zakresie dalekiego ultrafioletu i promieniowania X, oddalonych od siebie o pół cyklu impulsu femtosekundowego [7.2]. Mechanizm ich powstawania jest analogiczny do zjawiska synchronizacji modów laserowych: zamiast modów, których różnica częstotliwości jest równa odwrotności czasu przebycia światła przez rezonator, występują wyższe harmonicznym, oddalone o częstotliwość impulsu femtosekundowego.

Choć takie ciągi wyższych harmonicznym otrzymywano prawdopodobnie bardzo często w laboratoriach, dopiero w 1999 r. udało się po raz pierwszy pokazać, że rzeczywiście powstał impuls attosekundowy [7.3, 7.4]. W 2001 r. wykonano natomiast pierwszy eksperyment z wykorzystaniem impulsów o czasie trwania 650 as i o rozdzielczości czasowej 150 as [7.6, 7.7]. Tak jak impulsy femtosekundowe umożliwiły badania dynamiki molekularnej i obserwacje w czasie rzeczywistym szybkich reakcji chemicznych, tak impulsy attosekundowe otwierają drogę do badań ruchu elektronów w obrębie atomów. W skali attosekundowej procesy chemiczne (nawet najszybsze drgania cząsteczkowe) są „zamrożone w czasie”, a istotną rolę zaczyna odgrywać ruch elektronów, które są znacznie lżejsze i poruszają się znacznie szybciej niż jądra atomowe. Na przykład, kilka miesięcy temu zmierzono z rozdzielczością attosekundową zanik wzbudzenia wewnętrznych powłok elektronowych [7.8], które wcześniej badano wyłącznie pośrednio za pomocą pomiaru widma emisji elektronów. Artykuł ten został przez niektórych uznany za pionierski dla początku nowej dziedziny naukowej – attofizyki [7.9]. Autorzy artykułu używali attosekundowych impulsów z zakresu ultrafioletu, które jonizowały atomy kryptonu, wyrzucając elektron z wewnętrznych powłok i pozostawiając niestabilną „dziurę”. Zanik takiego wzbudzenia odbywa się poprzez przejście jednego z wyżej leżących elektronów do „dziury” oraz wyemitowanie z atomu drugiego elektronu, zwanego elektronem Augera.

Emisja tego elektronu była rejestrowana poprzez drugi, femtosekundowy impuls optyczny. Pomiar energii elektronu Augera (która jest związana z czasem jego wyemitowania) w funkcji opóźnienia pomiędzy obydwojma impulsami pozwala mierzyć zanik emisji z attosekundową zdolnością rozdzielczą.

Jeszcze nowsze artykuły [7.10, 7.11] donoszą o kolejnym sukcesie, pozwalającym precyzyjnie kontrolować attosekundowe impulsy światła. Stało się tak poprzez zastosowanie do procesu generacji ciągu impulsów femtosekundowych identycznych pod względem zależności fazy fali nośnej od obwiedni impulsu. W typowych, otrzymywanych ciągach impulsów femtosekundowych fala nośna w każdym impulsie jest różnie „położona” względem obwiedni, czyli jej faza dla danego punktu obwiedni zmienia się od impulsu do impulsu. Dzieje się tak, gdyż częstość fali nośnej nie jest całkowitą wielokrotnością częstości repetycji impulsów. Odpowiednia stabilizacja „położenia” fali nośnej w obrębie impulsu femtosekundowego prowadzi do efektywniejszej i powtarzalnej generacji impulsów attosekundowych.

Niedawno zaproponowana została również alternatywna metoda badań ultraszybkich procesów, wykorzystująca attosekundowe paczki elektronów zamiast fotonów [7.12]. Elektrony te powstają w tym samym procesie co wyższe harmoniczne składające się na attosekundowe impulsy świetlne, czyli podczas jonizacji wywołanej silnym polem laserowym. W ciągu połowy okresu pojedynczego cyklu optycznego elektrony są usuwane z atomów, a po odwróceniu pola elektrycznego w następnej połowie cyklu kierowane są z powrotem do atomów. Cyklicznie powtarzające się zderzenia atomów z elektronami powodują powstanie wyższych harmonicznych. Właśnie te paczki elektronów, o czasie trwania poniżej 1 fs, stanowią potencjalne narzędzie do próbkowania ultraszybkich procesów w fazie gazowej.

W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat określenie „ultraszybkie” kilka razy zmieniało swoje znaczenie (*ultra* - łac. „ponad”, „poza”, „dalej”). Wraz z przechodzeniem do pomiarów w skali mikro-, nano- i pikosekund już same nazwy przedrostków wskazują na chęć wyznaczenia granic poznawczych (o ile *mille* po łacinie znaczy „tysiąc”, to następne: *mikros* – gr. „mały”, *nanos* – gr. karzeł, *pic* – fr. „wierzchołek góry” [7.13]). W przypadku „femto” nazwa już była ostrożniejsza (*femten* – duń. „piętnaście”). Biorąc pod uwagę, że obecnie szacowane czasy najszybszych obserwowanych procesów – rozpad cząstek elementarnych przez oddziaływanie elektromagnetyczne i silne – wynoszą odpowiednio  $10^{-15}$  –  $10^{-19}$  s oraz poniżej  $10^{-20}$  s, a najszybszy proces, jaki możemy sobie na razie wyobrazić (przejście fotonu

przez cząstkę elementarną), zachodziłby w czasie  $10^{-23}$  s ( $t=r_e/c$ , klasyczny promień elektronu  $r_e=2.82\times 10^{-15}$  m, prędkość światła  $c=3\times 10^8$  m/s), powoli można zacząć przyzwyczajać się do nowych przedrostków (oprócz atto): zepto ( $10^{-21}$ ) i yocto ( $10^{-24}$ ) [7.14]. Bardzo jest więc możliwe, że za jakiś czas przypadkowy czytelnik przeglądając tę pracę ze zdumieniem będzie się zastanawiał, dlaczego femtosekundowe procesy nazywane są tutaj ultraszybkimi ...

### Literatura do części 7:

- [7.1] J. M. Hopkins, W. Sibbett, *Ultrakrótkie impulsy laserowe: wiele korzyści z jednego błysku*, Świat Nauki, maj 2001
- [7.2] P. Antoine, A. L'Huillier, M. Lewenstein, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 1234
- [7.3] N. A. Papadogiannis, B. Witzel, C. Kalpouzos, D. Charalambidis, *Phys. Rev. Lett.*, 83 (1999) 4289
- [7.4] P. Corkum, *Nature*, 403 (2000) 845
- [7.5] D. G. Lee, H. J. Shin, Y. H. Cha, K. H. Hong, J. H. Kim, Ch. H. Nam, *Phys. Rev. A*, 63 (2001) 021801
- [7.6] M. Hentschel, R. Kienberger, Ch. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, F. Krausz, *Nature*, 414 (2001) 509
- [7.7] Y. Silberberg, *Nature*, 414 (2001) 494
- [7.8] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, F. Krausz, *Nature*, 419 (2002) 803
- [7.9] L. F. DiMauro, *Nature*, 419 (2002) 789
- [7.10] A. Baltuska, Th. Udem, M. Uiberacker, M. Hentschel, E. Gouliemakis, Ch. Gohle, R. Holzwarth, V. S. Yakovlev, A. Scrinzi, T. W. Hänsch, F. Krausz, *Nature*, 421 (2003) 611
- [7.11] P. H. Bucksbaum, *Nature*, 421 (2003) 593
- [7.12] H. Niikura, F. Légaré, R. Hasbani, A. D. Bandrauk, M. Y. Ivanov, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, *Nature*, 417 (2002) 917
- [7.13] *Słownik wyrazów obcych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999
- [7.14] R. Menzel, *Photonics. Linear and Nonlinear Interactions of Laser Light and Matter*, Springer, Berlin, 2001

## Dodatki

### Dodatek 1. Analiza wyników pomiarów w oparciu o metodę rozkładu na wartości osobliwe (SVD)

Rozkład na wartości osobliwe (*Singular Value Decomposition*, SVD) jest jedną z bardzo czułych metod globalnej analizy danych eksperymentalnych, których wartości są mierzone w funkcji dwóch parametrów. Parametrami tymi mogą być na przykład długość fali i czas [D.1 – D.8], jak to ma miejsce w femtosekundowej spektroskopii dwuimpulsowej, ale również długość fali i temperatura [D.9] (dla pomiarów widm absorpcji lub emisji dla różnych temperatur), długość fali i stężenie [D.10] (dla pomiarów widm roztworu przy różnych stężeniach jednego ze składników) lub dwie długości fali [D.11] (pomiar widm dla różnych długości fali wzbudzenia). Metoda SVD umożliwia zidentyfikowanie liczby niezależnych indywiduów (składników), których stężenie zmienia się w funkcji jednego z parametrów (na przykład czasu). Poprzez niezależne indywidua rozumie się takie, których zmiana opisana jest funkcją matematyczną, jaka nie może powstać poprzez liniową kombinację funkcji opisujących zmianę obecności pozostałych indywiduów. Istotne jest, że postać tych funkcji może być dowolna i nie potrzeba jej z góry zakładać. Następnie, metoda SVD umożliwia „odfiltrowanie” danych eksperymentalnych, które likwiduje statystyczny szum i pozostawia tylko takie sygnały, które zostały zidentyfikowane jako związane z poszczególnymi indywiduami. Z tą ostatnią własnością wiąże się bardzo szerokie zastosowanie metody SVD jako wydajnego algorytmu „odszumiającego”, nie tylko w spektroskopii [D.12], ale także, na przykład, w analizie rozmaitych obrazów [D.13, D.14].

Poniżej zostaną krótko przedstawione matematyczne podstawy metody SVD [D.15, D.16]. Rozważmy układ równań liniowych:

$$\begin{aligned} a_{11} x_1 + a_{12} x_2 + \dots + a_{1N} x_N &= b_1 \\ a_{21} x_1 + a_{22} x_2 + \dots + a_{2N} x_N &= b_2 \\ \dots & \dots \\ a_{M1} x_1 + a_{M2} x_2 + \dots + a_{MN} x_N &= b_M \end{aligned} \tag{D.1}$$

W sposób macierzowy można go zapisać jako:

$$\mathbf{A} \mathbf{x} = \mathbf{b} \tag{D.2}$$

gdzie  $\mathbf{A}$  jest macierzą współczynników  $a_{ij}$  o  $M$  wierszach i  $N$  kolumnach, a  $\mathbf{x}$  i  $\mathbf{b}$  są wektorami  $M$ -kolumnowymi. W algebrze macierzowej udowodnione jest następujące twierdzenie: dowolną macierz  $\mathbf{A}$  ( $M \geq N$ ) można zapisać w postaci iloczynu macierzy:

$$\mathbf{A} = \mathbf{U} \mathbf{S} \mathbf{V}^T \quad (\text{D.3})$$

w którym  $\mathbf{U}$  i  $\mathbf{V}$  są macierzami ortogonalnymi ( $\mathbf{U}^{-1}=\mathbf{U}^T$ ), a  $\mathbf{S}$  jest macierzą diagonalną, której liczba niezerowych elementów diagonalnych jest równa rzędowi  $K$  macierzy  $\mathbf{A}$ . Te elementy diagonalne nazywane są wartościami osobliwymi macierzy  $\mathbf{A}$ .

Rząd  $K$  macierzy  $\mathbf{A}$  jest równy liczbie liniowo niezależnych równań w powyższym układzie (pozostałe równania - wiersze macierzy - możemy otrzymać poprzez liniową kombinację pozostałych wierszy). Tak więc liczba ta jest równa liczbie niezerowych elementów diagonalnych macierzy  $\mathbf{S}$ .

Zastosowanie tego twierdzenia do analizy widm mierzonych w funkcji czasu wygląda następująco: jeśli widma zebrane w poszczególnych czasach stanowią kolumny macierzy  $\mathbf{A}$ , to po jej rozkładzie na wartości osobliwe  $i$ -ta kolumna macierzy  $\mathbf{U}$  zawiera znormalizowane widmo podstawowe, którego zmiana w czasie dana jest przez  $i$ -tą kolumnę macierzy  $\mathbf{V}$ . Waga  $i$ -tego składnika dana jest przez  $i$ -tą wartość osobliwą ( $S_{ii}$ ). Wprawdzie w ogólności widma podstawowe mogą stanowić liniową kombinację prawdziwych widm przejściowych (podobnie kinetyki podstawowe), ale liczba niezależnych spektralnie indywidualów równa jest liczbie wartości osobliwych. W idealnym przypadku (bez szumów) wszystkie pozostałe elementy diagonalne macierzy  $\mathbf{S}$  są zerowe. Dla zaszumionych danych elementy te odbiegają od zera (zawsze są dodatnie), choć zwykle są statystycznie rozłożone. Im widma są bardziej zaszumione, tym wartości pozostałych elementów diagonalnych są bliższe wartościom osobliwym i bardzo często kluczowa pozostaje decyzja, które elementy diagonalne oznaczają rzeczywiste wartości osobliwe, a które szumy. Niekiedy dodatkowym kryterium jest sprawdzenie autokorelacji w macierzach  $\mathbf{V}$  i  $\mathbf{U}$  [D.8]. Przy dopasowaniach numerycznych najczęściej obcina się macierze  $\mathbf{U}$ ,  $\mathbf{V}$  i  $\mathbf{S}$  na określonej liczbie wartości osobliwych, otrzymując nową, „odszumioną” macierz danych  $\mathbf{A}'$ . Do tych danych dopasowuje się następnie określony model matematyczny, uwzględniający tyle składników, ile było niezerowych wartości osobliwych.

Poniżej przedstawiono proste symulacje, obrazujące działanie metody SVD. Do symulacji przyjęto model 3 indywidualów: pierwsze indywidualum A powstaje w momencie wzbudzenia, zanika jednowykładniczo z szybkością  $k_1$  i tworzy indywidualum B, które zanika z szybkością  $k_2$  i tworzy trwały produkt C. Zmiany stężeń poszczególnych indywidualów w czasie dane są następującymi wzorami [D.17]:

$$c_A(t) = c_A^0 \exp(-k_1 t), \quad (\text{D.4})$$

$$c_B(t) = \frac{c_A^0 k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)], \quad (D.5)$$

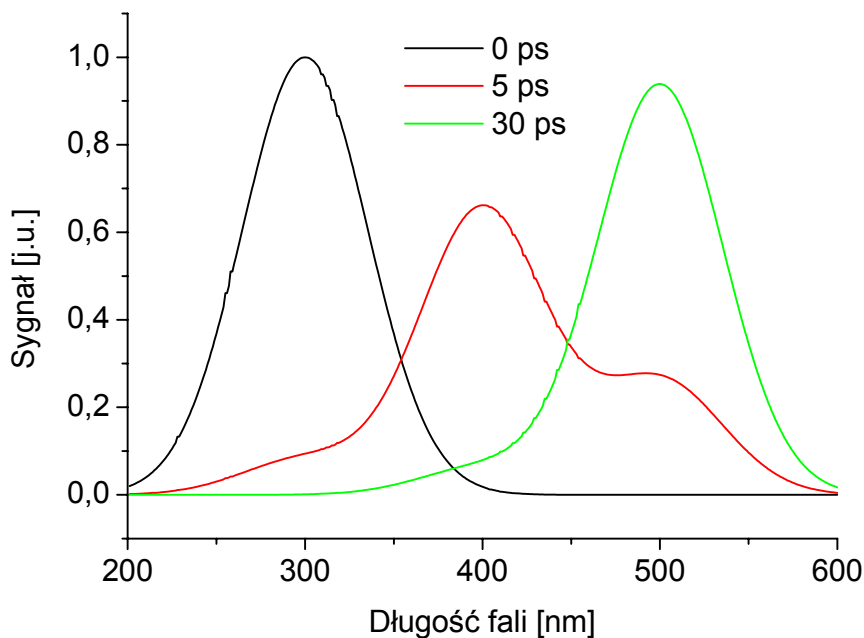
$$c_C(t) = c_A^0 + \frac{c_A^0}{k_1 - k_2} [k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)], \quad (D.6)$$

gdzie  $c_A^0$  oznacza początkowe stężenie indywiduum A. Kinetyka sygnału (na przykład absorpcji przejściowej) zmierzonego dla takiego modelu dla dowolnej długości fali jest sumą kinetyk stężeń poszczególnych indywiduów pomnożonych przez odpowiednią wagę sygnału każdego z indywiduów dla tej właśnie długości fali (dla sygnałów absorpcji przejściowej wagą tą będzie molowy współczynnik absorpcji indywiduum). W ogólności zatem kinetyka będzie liniową kombinacją 3 funkcji matematycznych:  $\exp(-k_1 t)$ ,  $\exp(-k_2 t)$  i wartości stałej.

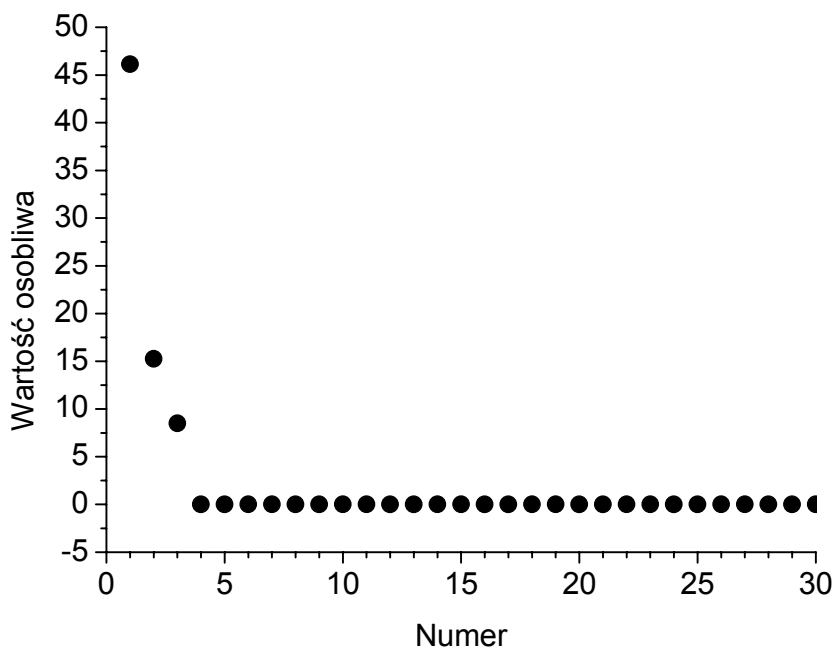
Do symulacji użyto następujących wartości parametrów:  $k_1 = 1/(2\text{ps})$  i  $k_2 = 1/(10\text{ps})$ , co odpowiada czasowi życia indywiduum A równemu 2 ps i indywiduum B równemu 10 ps. Założono, że widmowa zależność sygnałów od poszczególnych indywiduów o maksymalnej amplitudzie 1 [jednostki umowne] dana jest krzywą Gaussa, której maksima wynoszą odpowiednio: 300 nm (A), 400 nm (B) i 500 nm (C). Na rys. D.1a przedstawiono widma sygnału dla takiego modelu dla kilku wybranych opóźnień po wzbudzeniu. Na początku (0 ps) istnieje tylko indywiduum A, po czasie 5 ps największe stężenie osiąga indywiduum B, a po czasie 30 ps istnieje prawie wyłącznie indywiduum C. Efekt analizy SVD takich czasowo-spektralnych danych przedstawiony jest na rys. D.1b w postaci wartości osobliwych, które są uszeregowanymi wartościami elementów diagonalnych macierzy  $\mathbf{S}$  z rozkładu (D.3). Zgodnie z przewidywaniami, tylko 3 z nich, wskazujące na liczbę istniejących indywiduów, są niezerowe. Dodanie statystycznego szumu do sygnału (losowa liczba z przedziału od -0.3 [j.u.] do 0.3 [j.u.]), którego efekt pokazany jest na rys. D.2, powoduje, że pozostałe wartości osobliwe przestają być zerowe. Pomimo dość dużych szumów widma (rys. D.2a) można jednak łatwo z analizy SVD wydzielić 3 pierwsze, rzeczywiste wartości osobliwe od pozostałych, związanych ze szumami (rys D.2b). Ponadto, ograniczenie macierzy  $\mathbf{U}$ ,  $\mathbf{V}$  i  $\mathbf{S}$  do 3 wartości osobliwych i skonstruowanie z nich nowego zestawu danych (ze wzoru (D.3)) prowadzi do znacznego wygładzenia widm (z wyjątkiem początkowego czasu), przedstawionych na rys. D.3.

Jak widać już z przedstawionych prostych symulacji, analiza globalna oparta o rozkład na wartości osobliwe może być bardzo wydajnym narzędziem w obróbce wyników pomiarów w femtosekundowej spektroskopii dwuimpulsowej. Bogactwo różnych indywiduów, które pojawiają się w tak krótkich czasach oraz niewielkie ich sygnały (względem poziomu

szumów) sprawiają, że stosowanie analizy SVD staje się nie tylko pomocne, ale i konieczne. Przykład zastosowania SVD do analizy sygnałów absorpcji przejściowej znajduje się w części 6 tej pracy (rys. 6.11).



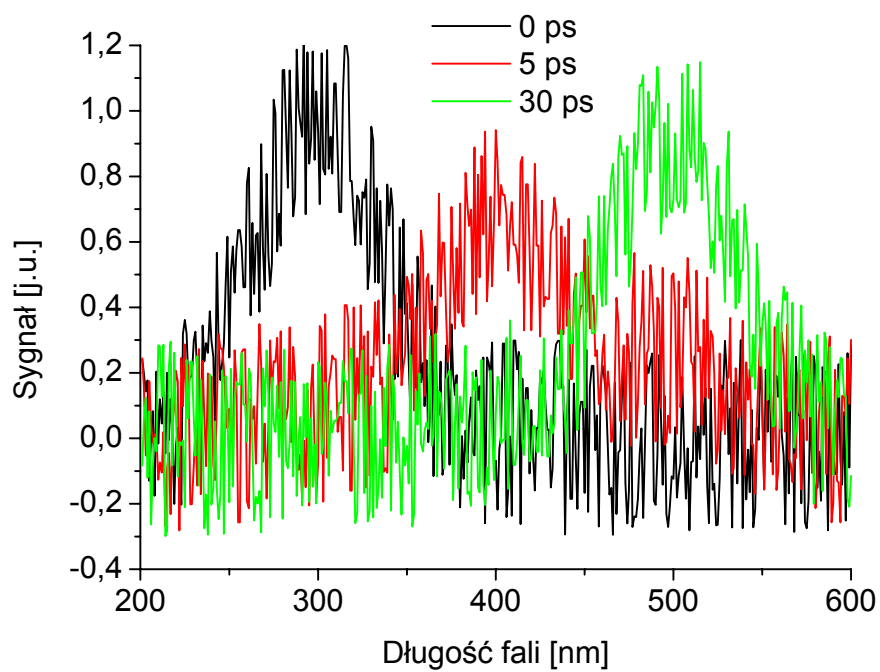
a)



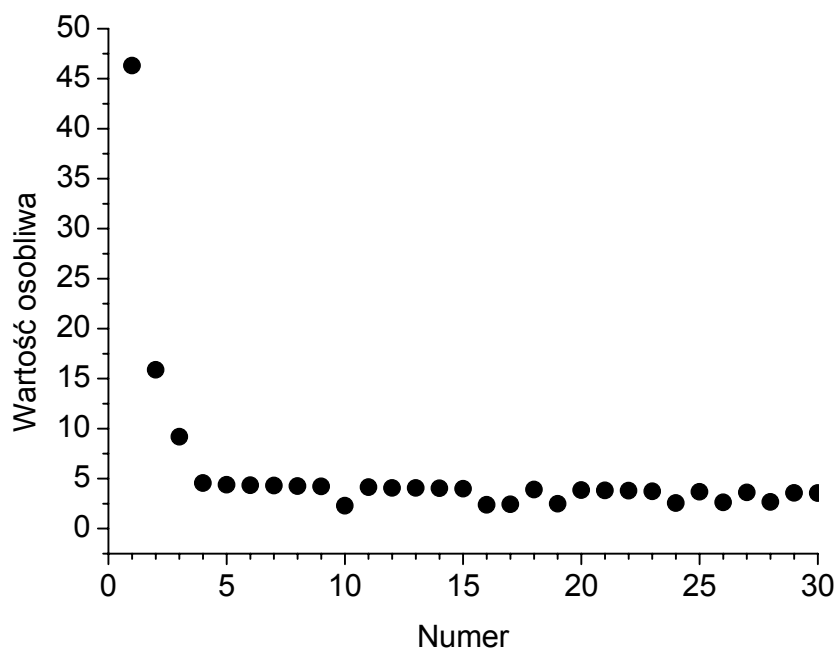
b)

Rys.D.1 Widma dla wybranych czasów (a) oraz rozkład na wartości osobliwe (b) dla modelu  $A \rightarrow B \rightarrow C$  bez szumów (parametry symulacji podane są w tekście rozdziału)



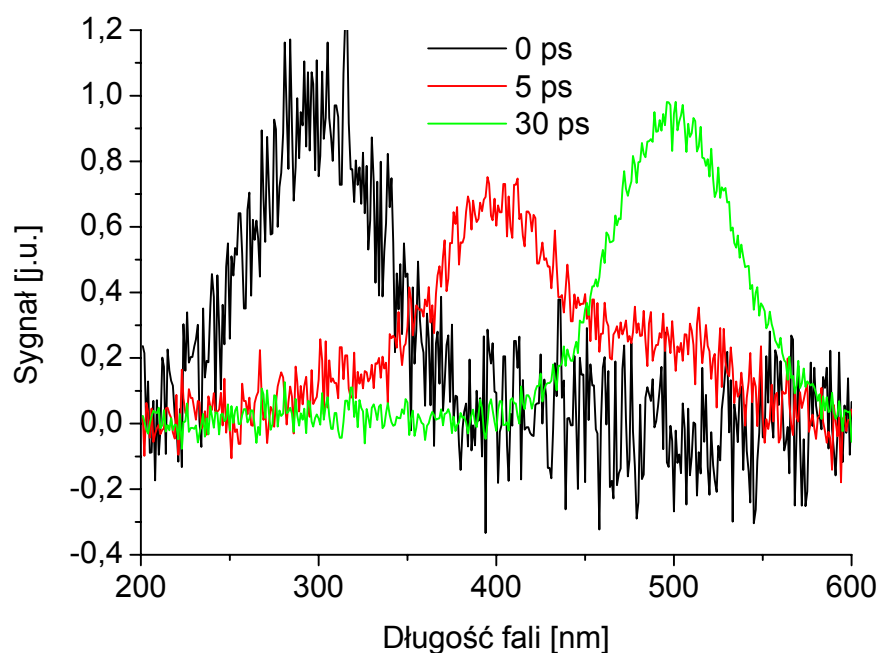


a)



b)

Rys.D.2 Widma dla wybranych czasów (a) oraz rozkład na wartości osobliwe (b) dla modelu  $A \rightarrow B \rightarrow C$  z szumami (parametry symulacji podane są w tekście rozdziału)



Rys. D.3. Efekt ograniczenia danych z rys. D.2 do 3 pierwszych wartości osobliwych.

Jednym z ograniczeń stosowania metody SVD jest sytuacja, gdy występuje spektralne przesunięcie maksimum pasma związanego z jednym lub z kilkoma indywiduami [D.5] (na przykład wskutek solwatacji). W takim przypadku generowany jest ciąg wielu niezerowych wartości osobliwych, które nie mają fizycznego znaczenia, i nie można rozstrzygnąć, w którym miejscu należy dokonać ich „obcięcia”.

Niedawno Ernsting i inni [D.6] zaproponowali rozszerzenie zakresu czasowego, stosowanego przy analizie SVD, poprzez potraktowanie funkcji aparaturowej i sygnału oscylacji paczek falowych jako dodatkowych indywiduów. Zagadnienia te, wraz z odpowiednimi symulacjami, zawarte są w rozdziałach 2.1, 2.2 i 3.6. Wydaje się, że w pewnych przypadkach dyspersja prędkości grupowej może uniemożliwić zastosowanie analizy SVD dla czasów porównywalnych z czasem trwania impulsów laserowych.

## Dodatek 2. Rozkład Wignera-Villa dla zjawiska samomodulacji fazowej

Najczęściej impuls laserowy przedstawiany jest za pomocą zależności amplitudy fali elektromagnetycznej od czasu,  $x(t)$ . Transformata Fouriera takiego sygnału daje widmo impulsu  $x(\omega) = \int x(t) \exp(-i \omega t) dt$ , czyli rozkład natężenia poszczególnych składowych spektralnych, jakie impuls w sobie zawiera. W optyce nieliniowej często jednak taki obraz jest niewystarczający. Widmo impulsu przedstawia bowiem sumaryczny udział danej długości fali w całym przedziale czasowym impulsu i nie mówi, jak długo trwa dany przedział spektralny (czyli jaka jest czasowa zależność intensywności danej długości fali).

Jednym ze sposobów uzyskania czasowo-spektralnej reprezentacji sygnału jest wykonanie tzw. krótkoczasowej transformaty Fouriera (*short time Fourier transform*), w której pod całką umieszcza się dodatkowo funkcję matematyczną, która ma niezerowe wartości tylko dla pewnego przedziału czasowego (na przykład funkcję Gaussa) i dzięki temu, po wykonaniu całkowania, otrzymujemy widmo dla tego właśnie zakresu czasu (a nie całego impulsu). Taka transformata charakteryzuje się jednak małą rozdzielczością: zwiększanie rozdzielczości czasowej powoduje zmniejszanie rozdzielczości spektralnej i na odwrót.

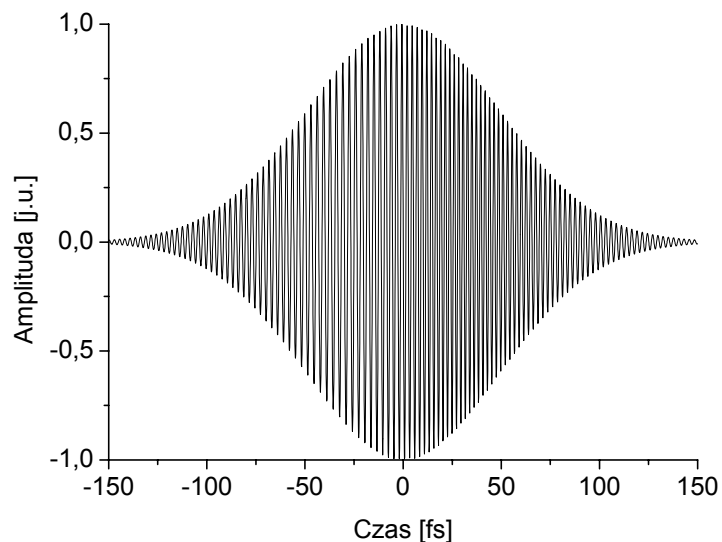
Znacznie lepszym rozwiązaniem jest zastosowanie tzw. rozkładu Wignera-Ville'a (*Wigner-Ville distribution*, WVD), zwanego też czasami rozkładem Wignera. Rozkład WVD sygnału  $x(t)$  zdefiniowany jest za pomocą następującej całki, której wartość jest funkcją zarówno czasu, jak i częstości (długości fali):

$$W(t, \omega) = \int_{\tau} x\left(t + \frac{\tau}{2}\right) x^*\left(t - \frac{\tau}{2}\right) \exp(-i \omega \tau) d\tau \quad (\text{D.6})$$

Wykorzystanie WVD w optyce nieliniowej [D.18-D.20] zostało zaadoptowane z analizy sygnałów akustycznych [D.21, D.22], a sam rozkład pojawił się po raz pierwszy w mechanice kwantowej dla wyrażenia jednoczesnego prawdopodobieństwa funkcji falowej we współrzędnych położenia i pędu [D.21]. Funkcja rozkładu WVD dana wzorem (D.6) przyjmuje wartości rzeczywiste i za jej pomocą można wyliczyć wszystkie czasowo-spektralne własności impulsu (na przykład zależność częstości od czasu, całkowite widmo, opóźnienie poszczególnych składowych spektralnych itp.). Wadą rozkładu Wignera-Ville'a jest zwiększenie szumów w funkcji rozkładu, spowodowane tym, że jest ona kwadratową funkcją sygnału  $x(t)$ . W praktyce jednak szумы te można znacznie zredukować poprzez zastosowanie wygładzania względem czasu i częstości [D.22].

Poniżej przedstawiono wyniki prostej symulacji opartej o rozkład Wignera-Ville'a, której celem jest określenie czasu trwania poszczególnych składowych spektralnych impulsu, który uległ samomodulacji fazowej. Określenie takie wydaje się ważne w kontekście własności kontinuum światła białego, wykorzystywanego w femtosekundowej spektroskopii dwuimpulsowej. Jak to zostało przedstawione w rozdziale 3.1, w literaturze pojawiają się dość sprzeczne doniesienia na temat, jak długo trwają poszczególne składowe spektralne takiego impulsu.

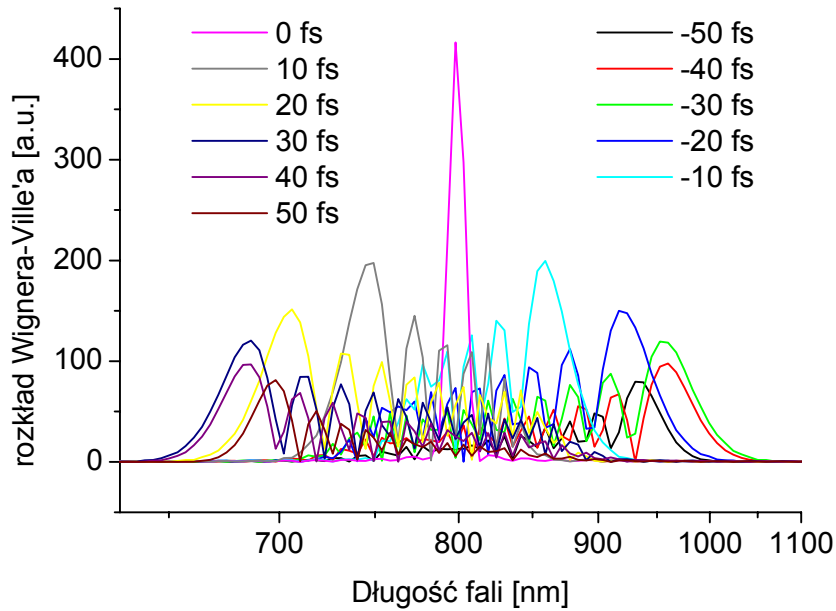
Na rys. D.4 pokazano symulację zależności amplitudy fali elektromagnetycznej dla impulsu femtosekundowego o czasie trwania 100 fs (FWHM), długości fali 800 nm, energii 5  $\mu\text{J}$  i średnicy wiązki 20  $\mu\text{m}$ , który ulega poszerzeniu spektralnemu wskutek samomodulacji fazowej w 1 mm warstwie wody. Odpowiada to gęstości mocy równej 16 000  $\text{GW}/\text{cm}^2$ . Falę nośną przedstawiono w postaci funkcji sinus, dla której dodatkowa zmiana fazy została obliczona ze wzoru (3.2) (tak jak dla rys. 3.1).



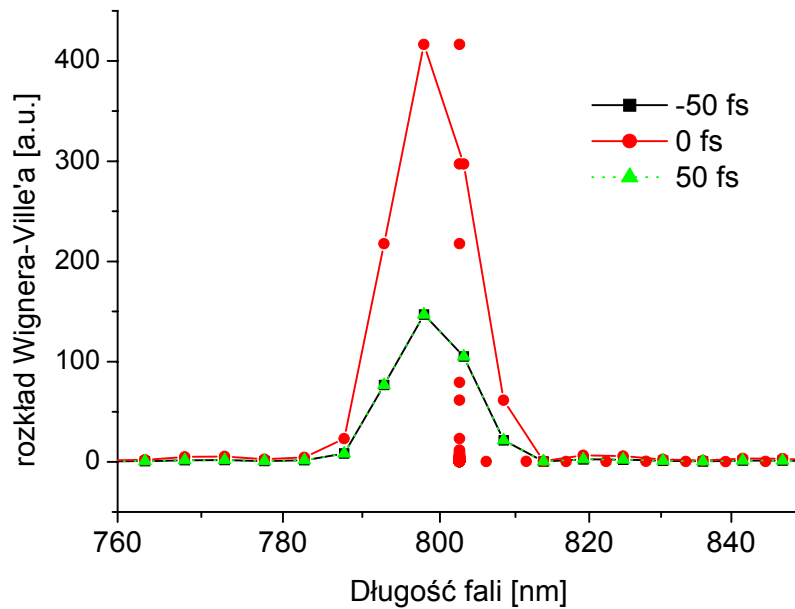
Rys. D.4. Zależności amplitudy fali elektromagnetycznej dla impulsu o czasie trwania 100 fs (FWHM), długości fali 800 nm, średnicy wiązki średnicy 20  $\mu\text{m}$  i energii 5  $\mu\text{J}$ , który uległ samomodulacji fazowej w 1 mm warstwie wody.

Otrzymany w ten sposób sygnał  $x(\tau)$  posłużył do obliczenia widm dla różnych czasów lokalnych w impulsie, przedstawionych na rys. D.5a. W tym celu dla wybranych czasów  $t$  obliczono iloczyn  $x(t+\tau/2)x(t-\tau/2)$ , po czym wykonano transformatę Fouriera takiego sygnału, otrzymując wartości funkcji rozkładu Wignera-Ville'a ze wzoru (D.6) (widma dla różnych czasów  $t$ ). Zgodnie z przewidywaniami, w narastającej części impulsu (ujemne czasy) dominuje część stokesowska (większe długości fali), natomiast w części opadającej

(dodatnie czasy) – część antystokesowska (fale krótsze). Dla porównania, na rys. D.5b pokazano widmo impulsu niezaburzonego, który nie uległ samomodulacji. W tym przypadku, niezależnie od czasu lokalnego w impulsie, widmo nie zmienia swojego kształtu, a jedynie amplitudę.



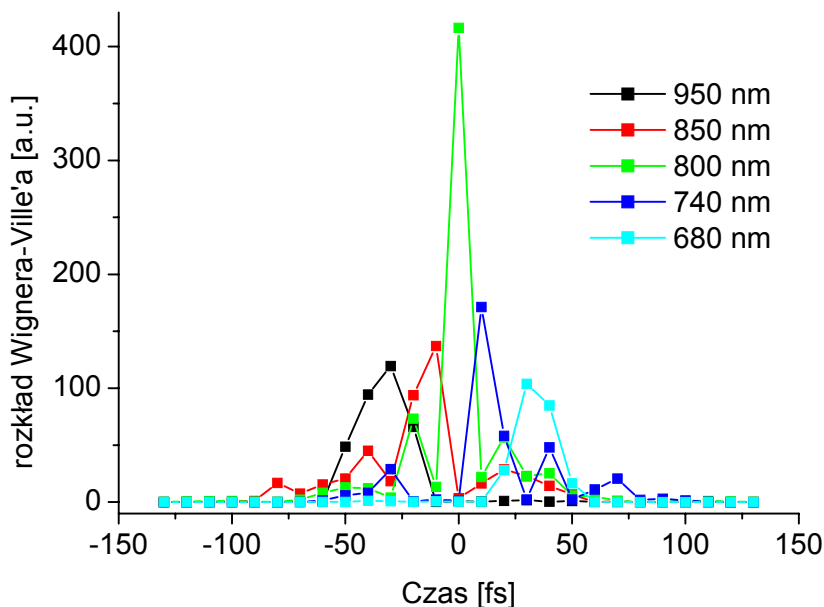
a)



b)

Rys. D.5. Funkcja rozkładu Wignera-Ville'a dla wybranych czasów lokalnych w impulsie: a) impuls po działaniu samomodulacji (parametry z rys. D.4); b) przed samomodulacją

Wreszcie, na rys. D.6 przedstawiono te same dane, co na rys. D.5a, ale w postaci zależności czasowej funkcji WVD dla różnych długości fali: centralnej (800 nm) oraz fal dłuższych i krótszych od niej. Najmniejszy krok w określaniu widm wynika z przyjętej rozdzielczości przedstawienia sygnału  $x(\tau)$  (0.1 fs) i jej transformacji Fouriera. Krok czasowy do wykreślenia rys. D.6 wynika z kolei z dobrania liczby czasów, optymalnej dla czasu trwania obliczeń, stąd kinetyki są mało „gładkie”.



Rys. D.6. Zależności czasowej funkcji WVD dla różnych długości fali (z rys. D.5a).

Jak widać z przedstawionych symulacji, czas trwania poszczególnych składowych spektralnych impulsu, który uległ samomodulacji fazowej, jest znacznie krótszy od czasu trwania pierwotnego impulsu. Jest to zgodne z samą nazwą nowych częstości, pojawiających się wskutek modulacji, które określa się jako *instantaneous frequency*. Z drugiej jednak strony, trudno na podstawie analizy wyłącznie jednego z efektów towarzyszących generacji kontinuum światła białego (jakim jest samomodulacja) kwestionować doniesienia eksperymentalne o porównywalnym czasie trwania pierwotnego impulsu i spektralnego wycinka superkontinuum (patrz rozdział 3.1). Być może niezgodność ta wynika z braku uwzględniania innych czynników, jakie składają się na generację kontinuum, takich jak chociażby dyspersja prędkości grupowej, która powoduje czasowe poszerzenie impulsów (rozdział 2.1). Z pewnością problem ten wymaga jeszcze bardziej systematycznych badań.

### Dodatek 3. Paradoks stanu przejściowego

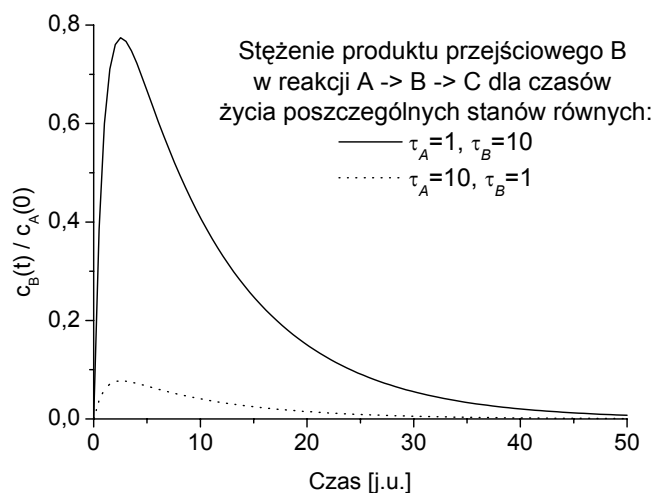
Jednym z zagadnień pojawiających się w rozdziale 6.3, przy okazji rozważania dróg dezaktywacji cząsteczki BSP w acetonitrylu, jest problem obserwowalności stanu przejściowego, który zanika szybciej niż się tworzy. Chodzi o stan  $S_0$  formy keto, powstający ze stanu  $S_1$  tej formy i przechodzący w stan podstawowy ( $S_0$ ) formy enolowej. Dość zaskakująco, w literaturze brak szczegółowych rozważań na ten temat i w powszechnej opinii stan taki jest niemożliwy do zaobserwowania. Tymczasem okazuje się, że „im szybciej coś zanika, tym szybciej rośnie jego stężenie” i przy odpowiednio czulej aparaturze można jego istnienie zaobserwować. Sformułowanie to brzmi dość paradoksalnie, aczkolwiek w wypadku stanu przejściowego jest prawdziwe. Lepiej jednak operować stałymi szybkości zamiast czasem zaniku, i wówczas powyższa teza brzmi: „stężenie produktu przejściowego, którego stała szybkości tworzenia jest  $N$  razy wolniejsza niż stała szybkości zaniku, narasta z  $N$  razy szybszym czasem niż maleje”.

Rozważając to zagadnienie w sposób formalny, stężenie przejściowego produktu B w reakcji:  $A \xrightarrow{\tau_1} B \xrightarrow{\tau_2} C$ , gdzie  $\tau_1$  i  $\tau_2$  oznaczają czasy życia indywidualów odpowiednio A i B, jest dane wzorem [D.17]:

$$c_B(t) = \frac{c_A^0 k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)], \quad (\text{D.7})$$

gdzie  $k_1 = 1/\tau_1$  i  $k_2 = 1/\tau_2$  są stałymi szybkości przejścia odpowiednio z A do B i z B do C. Zakładając początkowe stężenie substratu A jako  $c_A^0=1$ , wykres czasowej zmiany stężenia produktu B dla  $\tau_1=1$  i  $\tau_2=10$  przedstawia krzywa ciągła na rys. D.7, natomiast po odwróceniu czasów ( $\tau_1=10$  i  $\tau_2=1$ ) - krzywa przerywana na tym samym rysunku.

Z wykresu widać, że charakter kinetyki się nie zmienia, zmienia się natomiast 10 razy (od 0.8 do 0.08) stężenie maksymalne (eksponensy we wzorze na  $c_B$  zamieniają się miejscami, ale zmienia się też znak różnicy  $(k_1-k_2)$ , więc w sumie kinetyka pozostaje taka sama, zmniejsza się natomiast amplituda, bo maleje  $k_1$  w liczniku). Wynika z tego, że, przynajmniej teoretycznie, można zobaczyć produkt przejściowy, który zanika znacznie szybciej niż się tworzy, jedynie amplituda jego sygnału będzie tym mniejsza, im jego zanik jest szybszy.



Rys. D.7. Przebieg zmian stężenia produktu przejściowego B w czasie.

Poniżej przedstawiono w formie tabeli D.1 prostą numeryczną symulację, która w obrazowy sposób przedstawia rozważany problem możliwości obserwacji stanu przejściowego. Zakładamy model, w którym substrat A ze stałą szybkości  $k_1=1/\tau_1$ ,  $\tau_1=10$  ps przechodzi w produkt przejściowy B, który zanika z kolei ze stałą szybkości  $k_2=1/\tau_2$ ,  $\tau_2=1$  ps. Liczba cząsteczek  $N$ , jaka została po czasie  $\Delta t$  z początkowych  $N_0$  cząsteczek danego składnika, wynosi:  $N = N_0 \exp(-\Delta t / \tau)$ , gdzie  $\tau$  oznacza czas życia składnika. Przyjmując krok symulacji 0.5 ps mamy następującą sytuację:

- 1) dla  $\Delta t=0.5$  ps i  $\tau=1$  ps współczynnik eksponencjalny wynosi  $\exp(-0.5 / 1) = 0.61$
  - 2) dla  $\Delta t=0.5$  ps i  $\tau=10$  ps współczynnik eksponencjalny wynosi  $\exp(-0.5 / 10) = 0.95$ ,
- czyli dla  $\tau=1$  ps po 0.5 ps zostaje 61% cząsteczek, a dla  $\tau=10$  ps – 95% cząsteczek.

Pierwsza kolumna tabeli zawiera czas, druga – liczbę cząsteczek substratu A (zakładamy, że początkowo jest ich 1000), trzecia – liczbę cząsteczek, która w ciągu ostatnich 0.5 ps „przeszła” do produktu przejściowego B, czwarta kolumna – liczbę cząsteczek produktu przejściowego B (na początku nie było nic). Po pierwszej 0.5 ps z substratu A pozostaje  $1000 \cdot 0.95 = 950$  cząsteczek, a do B przechodzi 50 cząsteczek. Po następnej 0.5 ps w A pozostaje  $950 \cdot 0.95 = 903$  cząsteczki, do B przechodzi 47 cząsteczek, a w B pozostaje 31 z 50, które poprzednio do niego przeszły ( $50 \cdot 0.61 = 31$ ). Przy następnym kroku w stanie B mamy więc początkowo  $31 + 47$  cząsteczek, z których po 0.5 ps zostaje 61 %, czyli 48, itd.

Z tabeli wynika, że maksymalna liczba cząsteczek produktu przejściowego B pojawia się po czasie około 3 ps. Jest ich bardzo mało (62) w stosunku do tego, ile początkowo było cząsteczek substratu A (1000), tym niemniej to maksimum istnieje. Gdyby zmniejszyć krok



symulacji z 0.5 ps na mniejszą wartość, to wynik coraz bardziej byłby zbliżony do krzywej obliczonej bezpośrednio ze wzoru kinetycznego ((D2.1), rys. D2.1) i maksymalna liczba cząstek zbliżyłaby się do  $0.08 * 1000 = 80$ , ale charakter jakościowy pozostaje ten sam.

Tabela D.1.  
Symulacja stężenia produktu przejściowego.

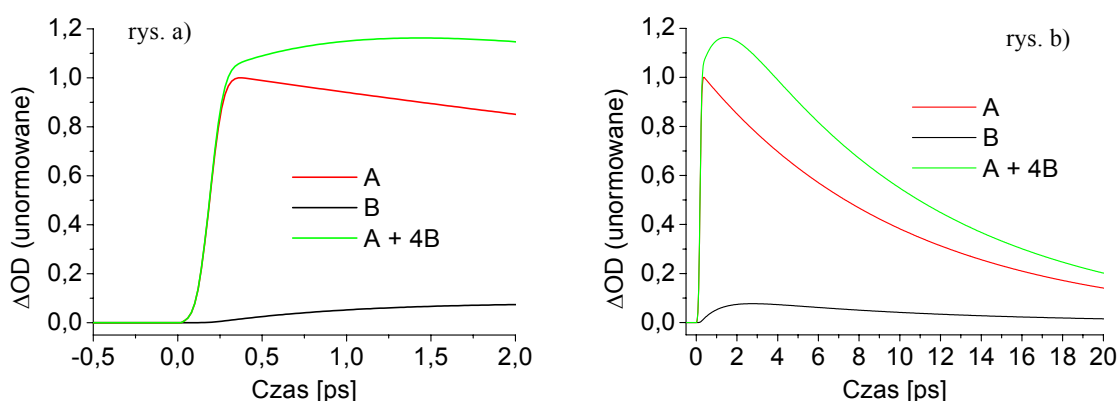
t [ps]	$N_A$	$\Delta N (A \rightarrow B)$	$N_B$
0	1000	0	0
0.5	$1000 * 0.95 = 950$	50	$0 * 0.61 = 0$
1	$950 * 0.95 = 903$	47	$(0+50) * 0.61 = 31$
1.5	$903 * 0.95 = 858$	45	$(31+47) * 0.61 = 48$
2	$858 * 0.95 = 815$	43	$(48+45) * 0.61 = 57$
2.5	$815 * 0.95 = 774$	41	$(57+43) * 0.61 = 61$
3	$774 * 0.95 = 735$	39	$(61+41) * 0.61 = 62$
3.5	$735 * 0.95 = 698$	37	$(62+39) * 0.61 = 62$
4	$698 * 0.95 = 663$	35	$(62+37) * 0.61 = 60$
4.5	$663 * 0.95 = 630$	33	$(60+35) * 0.61 = 58$
5	$630 * 0.95 = 599$	31	$(58+33) * 0.61 = 56$
5.5	$599 * 0.95 = 569$	30	$(56+31) * 0.61 = 53$
....	itd.	itd.	itd.

Symulacja powyższa pokazuje, jakie są przyczyny narastania produktu przejściowego B. Choć stała szybkości jego tworzenia jest 10 razy wolniejsza niż stała zaniku, to początkowo więcej cząsteczek przechodzi do tego produktu niż z niego ucieka. Dzieje się tak, gdyż w A jest ich zdecydowanie więcej niż w B i, mimo mniejszej stałej szybkości przejścia z A do B, czynnik  $N_0 (1 - \exp(-\Delta t / \tau))$ , czyli liczba zanikających cząsteczek, jest większa dla składnika A ( $\tau$  jest wprawdzie krótsze dla B, ale  $N_0$  zdecydowanie mniejsze).

Wracając do problemu kinetyk z rozdziału 6, które mają wskazywać na obecność przejściowego produktu, jakim jest stan  $S_0$  formy keto, wykonano na rys. D.8 symulacje sygnału absorpcji przejściowej, na który nakłada się zarówno sygnał od  $S_1$  keto (substrat A), jak i od  $S_0$  keto (produkt przejściowy B). Rysunek a) pokazuje kinetyki w krótkiej skali czasu, a rysunek b) te same kinetyki w dłuższej skali czasu. Czerwona linia pokazuje unormowany do 1 sygnał od  $S_1$  keto, który narasta z czasem trwania funkcji aparaturowej (funkcja Gaussa o szerokości połówkowej 150 fs) i zanika z czasem 10 ps (taki sygnał widzimy na przykład

dla absorpcji przejściowej BSP w ACN na długości fali 500 nm – rys. 6.10). Czarna linia pokazuje sygnał od  $S_0$  keto, przy założeniu, że jego współczynnik absorpcji jest taki sam na tej długości fali jak dla  $S_1$  keto. Ze względu na małe jego stężenie, amplituda czarnej linii jest znacznie mniejsza niż czerwonej (jest to zresztą ten sam kształt, jak na rys. D.7). Zakładając, że współczynnik absorpcji  $S_0$  keto jest 4 razy większy niż  $S_1$  keto, wypadkowy sygnał wygląda tak jak linia zielona. Podobna kinetyka obserwowana jest na długości fali 420 nm (rys. 6.10, dlatego też wybrano czynnik 4): szybkie narastanie z funkcją aparaturową, pochodzące od powstającego niemalże natychmiast stanu  $S_1$  keto, i wolniejsze narastanie, widoczne bardziej nawet jako lekkie wybrzuszenie sygnału, z czasem około 1 ps, pochodzące od  $S_0$  keto. Wybrzuszenie jest tym mniejsze, im mniejszy jest udział  $S_0$  keto; dla mniejszych udziałów zamiast wybrzuszenia może pojawić się nawet tylko lekkie spłaszczenie. (jakby opóźnienie zaniku). Dla dłuższych czasów sygnał maleje z czasem 10 ps, bo z takim czasem zanika zarówno stężenie stanu  $S_1$  keto, jak i  $S_0$  keto.

Podsumowując, można sformułować następujące twierdzenie: „Jeśli A przechodzi do B ze stałą szybkości  $k_1=1/\tau_1$ , a B przechodzi do C ze stałą szybkości  $k_2=1/\tau_2$ , to stężenie produktu przejściowego B narasta z krótszym z czasów  $\tau_1$  i  $\tau_2$ , a maleje z dłuższym z tych czasów”. Im bardziej czas  $\tau_1$  jest dłuższy od czasu  $\tau_2$ , tym maksymalne stężenie produktu B jest mniejsze od początkowego stężenia A, ale przy odpowiednio czułym układzie detekcji można go zaobserwować.



Rys. D.8. Symulacja kinetyk absorpcji przejściowej, obserwowanych poprzez splot z funkcją aparaturową (FWHM=150 fs) kinetyk absorpcji przejściowej substratu A (linia czerwona), produktu przejściowego B (linia czarna) i sumarycznej absorpcji A i 4 razy absorpcji B. Substrat A ze stałą szybkości (1/10 ps) przechodzi w produkt przejściowy B, który zanika ze stałą szybkości (1/1 ps).

## Literatura do dodatków:

- [D.1] W. G. Chen, M. S. Braiman, *Photochem. and Photobiol.*, 54 (1991) 905
- [D.2] S. Yamaguchi, H. Hamaguchi, *J. Mol Struct*, 379 (1996) 87
- [D.3] S. Yamaguchi, H. Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, 287 (1998) 694
- [D.4] S. Yamaguchi, H. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 1397
- [D.5] S. Yamaguchi, H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem. A*, 104 (2000) 4272
- [D.6] N. P. Ernstring, S. A. Kovalenko, T. Senyushkina, J. Saam, V. Farztdinov, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 3443
- [D.7] P. Ormos, A. Der, C. Gergely, S. Kruska, S. Szaraz, Z. Tokaji, *J. Photochem. and Photobiol. B*, 40 (1997) 111-119
- [D.8] A. K. Dioumaev, *Biophys. Chem.*, 67 (1997) 1
- [D.9] J. Saltiel, D. F. Sears Jr., A. M. Turek, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 7569
- [D.10] K. Mohanalingam, H. Hamaguchi, *Chem. Lett.*, (1997) 157
- [D.11] S. E. Wallace-Williams, S. Møller, R. A. Goldbeck, K. M. Hanson, J. W. Lewis, W. A. Yee, D. S. Klinger, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 9587
- [D.12] T. Iwata, J. Koshoubu, *Appl. Spectrosc.*, 48 (1994) 1453
- [D.13] W. H. A. M. van den Broek, D. Wienke, W. J. Melssen, C. W. A. de Crom, L. Buydens, *Anal. Chem.*, 67 (1995) 3753
- [D.14] X. Cheng, D. A. Boas, *Opt. Express*, 4 (1999) 299
- [D.15] S. Brandt, *Analiza danych. Metody statystyczne i obliczeniowe*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1998
- [D.16] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in Pascal*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989
- [D.17] K. A. Connors, *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution*, VCH, 1990
- [D.18] H. O. Bartelt, K. H. Brenner, A. W. Lohmann, *Opt. Commun.*, 32 (1980) 32
- [D.19] C. Hirlimann, J. F. Morhange, *Appl. Opt.*, 31 (1992) 3263
- [D.20] J. H. Kim, Ch. H. Nam, *Phys. Rev. A*, 65 (2002) 033801
- [D.21] N. Yen, *J. Acoust. Soc. Am*, 81 (1987) 1841
- [D.22] S. Holland, T. Kosel, R. Weaver, W. Sachse, *Ultrasonics*, 38 (2000) 620

## Podsumowanie

W pracy przeanalizowano występowanie rozmaitych zjawisk i czynników fizycznych w spektroskopowych pomiarach metodami dwuimpulsowymi, w femtosekundowej skali czasu. Do tych zjawisk (czynników) należą: dyspersja prędkości grupowej, geometria wzbudzenia próbki, polaryzacja impulsów, generacja kontinuum światła białego, wielofotonowa absorpcja, nieliniowe rozpraszanie Ramana, wzajemna modulacja fazowa, optyczny efekt Kerra oraz generacja paczek falowych materii. Opisano istotę tych zjawisk, ich wpływ na rozdzielcze w czasie spektroskopowe pomiary fotochemiczne oraz możliwości ich wykorzystania do celów diagnostycznych. Zmierzono także, w jaki sposób istnienie tych zjawisk w pomiarach dwuimpulsowych zależy od różnych parametrów układu pomiarowego (na przykład czasu trwania impulsów laserowych, ich energii, polaryzacji, długości fali, świergotu, grubości komórki pomiarowej).

Następnie, przedstawiono opis układu do pomiaru absorpcji przejściowej z femtosekundową zdolnością rozdzielczą (na którym wykonywane były opisywane w pracy pomiary) oraz zaproponowano metodykę prawidłowego przeprowadzania tego typu badań. Metodykę tę odniesiono również do innych dwuimpulsowych metod pomiaru ultraszybkich procesów, takich jak: rozdzielcze w czasie rezonansowe rozpraszanie Ramana, czasowo-rozdzielcza emisja, mierzona za pomocą generacji częstości sumacyjnych oraz pomiary echa fotonowego. Jako przykład zastosowania tej metodyki przedstawiono wyniki badań nad wybraną, fotochromową zasadą Schiffa (BSP).

Za najważniejsze osiągnięcia pracy należy uznać:

- wyprowadzenie i eksperymentalne potwierdzenie ogólnego wzoru na postać funkcji korelacji wzajemnej pompa-sonda (będącej funkcją aparaturową w femtosekundowych pomiarach dwuimpulsowych), która uwzględnia takie czynniki jak: czas trwania impulsów, kąt pomiędzy wiązką pompującą i sondującą, grubość próbki, różnicę długości fali obydwu impulsów, dyspersję prędkości grupowej w próbce, średnice wiązek oraz funkcję rozkładu poprzecznego natężenia wiązki;
- zmierzenie wpływu różnych parametrów występujących w procesie generacji kontinuum światła białego (na przykład energii i długości fali impulsu generującego, grubości i własności ośrodka do generacji, miejsca ogniskowania wiązki) na czasowo-spektralne własności tego kontinuum (stosowanego powszechnie jako impulsy

- sondujące) oraz odniesienie tych wyników do najnowszych danych literaturowych opisujących ten złożony proces;
- przedstawienie alternatywnego podejścia do opisu zjawiska wzajemnej modulacji fazowej, dzięki któremu, pomimo wielu upraszczających założeń, można otrzymać analityczną postać (zgodną z wynikami eksperymentalnymi) na sygnały absorpcji przejściowej dla tego zjawiska; podejście takie umożliwia łatwe i intuicyjne przewidzenie wpływu parametrów impulsów laserowych (świergotu impulsu sondującego, energii impulsu pompującego i różnicy między ich długościami fali), istotnych dla amplitudy sygnałów wzajemnej modulacji fazowej;
  - zaproponowanie procedury takiego przeprowadzenia pomiarów absorpcji przejściowej w femtosekundowej skali czasu, aby nie dopuścić do błędnej interpretacji wyników, wskutek licznych zaburzających właściwe pomiary czynników (natury fizycznej, fotochemicznej lub aparaturowej), oraz aby otrzymać z pomiarów jak najwięcej informacji;
  - uzyskanie pełnego opisu dezaktywacji wybranej, fotochromowej zasady Schiffa (BSP), w szczególności zaobserwowanie bardzo szybkiego procesu wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym, trwającego poniżej 50 fs.

**Alfabetyczny spis literatury (według nazwiska pierwszego autora);**

zapis artykułów: autorzy, czasopismo, tom (rocznik) strona;

zapis książek: autorzy, *tytuł*, wydawnictwo, rok wydania

1. G. P. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics*, Academic Press, 2001
2. S. A. Akhmanov, V. A. Vysloukh, A. S. Chirkin, *Optics of Femtosecond Laser Pulses*, A.I.P., 1992
3. N. Aközbeke, M. Scalora, C. M. Bowden, S. L. Chin, *Opt. Commun.*, 191 (2001) 353
4. T.F. Albrecht, K. Seibert, H. Kurz, *Optics Commun.*, 84 (1991) 223
5. R.R. Alfano (ed.), *The Supercontinuum Laser Source*, Springer-Verlag, 1989
6. R.R. Alfano, S. L. Shapiro, *Chem. Phys. Lett.*, 8 (1971) 631
7. R. R. Alfano, S. L. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.*, 24 (1970) 592
8. P. Antoine, A. L'Huillier, M. Lewenstein, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 1234
9. T. Arthen-Engeland, T. Bultmann, N. P. Ernsting, M. A. Rodriguez, W. Thiel, *Chem. Phys.*, 193 (1992) 43.
10. P.L. Baldeck, R.R. Alfano, *Phys. Rev. A*, 40 (1989) 5063
11. A. Baltuska, Th. Udem, M. Uiberacker, M. Hentschel, E. Gouliemakis, Ch. Gohle, R. Holzwarth, V. S. Yakovlev, A. Scrinzi, T. W. Hänsch, F. Krausz, *Nature*, 421 (2003) 611
12. P.F. Barbara, P.M. Rentzepis and L.E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2786
13. C. J. Bardeen, Q. Wang, C. V. Shank, *Phys. Rev. Lett.*, 75 (1995) 3410
14. H. O. Bartelt, K. H. Brenner, A. W. Lohmann, *Opt. Commun.*, 32 (1980) 32
15. P. Bartolini, M. Ricci, R. Torre, R. Righini, I. Santa, *J. Chem. Phys.*, 110 (1999) 8653
16. J. S. Baskin, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 3680
17. P. C. Becker, H. L. Fragnito, J. Y. Bigot, C. H. Brito Cruz, R. L. Fork, C. V. Shank, *Phys. Rev. Lett.*, 63 (1989) 505
18. J. D. Bhawalker, G. S. He, P. N. Prasad, *Opt. Commun.*, 119 (1995) 587
19. D. Bingemann, N.P. Ernsting, *J. Chem. Phys.*, 102 (1995) 2691
20. N. Bloembergen, *Opt. Commun.*, 8 (1973) 285
21. N. Bloembergen, P. Lallemand, *Phys. Rev. Lett.*, 16 (1966) 81
22. S. Brandt, *Analiza danych. Metody statystyczne i obliczeniowe*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1998
23. R. G. Brewer, *Phys. Rev. Lett.*, 19 (1967) 8
24. A. Brodeur, F. A. Ilkov, S. L. Chin, *Opt. Commun.*, 129 (1996) 193

25. A. Brodeur, S. L. Chin, *J. Opt. Soc. Am. B* 16 (1999) 637
26. A. Brodeur, S. L. Chin, *Phys. Rev. Lett.*, 80 (1998) 4406
27. W. H. A. M. van den Broek, D. Wienke, W. J. Melssen, C. W. A. de Crom, L. Buydens, *Anal. Chem.*, 67 (1995) 3753
28. P. H. Bucksbaum, *Nature*, 421 (2003) 593
29. J. P. Callan, A. M. –T. Kim, C. A. D. Roeser, E. Mazur, *Phys. Rev. B*, 64 (2001) 073201
30. G. Cerullo, S. De Silvestri, *Rev. Sci. Instrum.*, 74 (2003) 1
31. M. Chachisvilis, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999) 7408
32. P. Changenet, H. Zhang, M. J. van der Meer, M. Glasbeek, P. Plaza, M. M. Martin, *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 6716
33. W. G. Chen, M. S. Braiman, *Photochem. and Photobiol.*, 54 (1991) 905
34. Y. Ch. Chen, W. Z. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, 73 (1998) 429
35. X. Cheng, D. A. Boas, *Opt. Express*, 4 (1999) 299
36. M. Cho, G. R. Fleming, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 3478
37. M. Cho, J. Y. Yu, T. Joo, Y. Nagasawa, S. A. Passino, G. R. Fleming, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 11944
38. C. Chudoba, S. E. Riedle, M. Pfeiffer, T. Elsaesser, *Chem. Phys. Lett.*, 263 (1996) 622.
39. S. Coen, A. H. L. Chau, R. Leonhardt, J. D. Harvey, J. C. Knight, W. J. Wadsworth, P. St. J. Russel, *Opt. Lett.*, 26 (2001) 1366
40. S. Coen, A. H. L. Chau, R. Leonhardt, J. D. Harvey, J. C. Knight, W. J. Wadsworth, P. St. J. Russel, *J. Opt. Soc. Am. B*, 19 (2002) 753
41. K. A. Connors, *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution*, VCH, 1990
42. P. B. Corkum, C. Rolland, T. Srinivasan-Rao, *Phys. Rev. Lett.*, 57 (1986) 2268
43. P. Corkum, *Nature*, 403 (2000) 845
44. F. DeMatrini, C. H. Townes, T. K. Gustafson, P. L. Kelley, *Phys. Rev.*, 164 (1967) 312
45. W. Demtröder, *Spektroskopie laserowa*, PWN, Warszawa, 1993
46. C. Didierjean, V. De Waele, G. Buntinx, O. Poizat, *Chem. Phys.*, 237 (1998) 169
47. J.C. Diels, W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, Optics and Photonics, 1996
48. L. F. DiMauro, *Nature*, 419 (2002) 789
49. A. K. Dioumaev, *Biophys. Chem.*, 67 (1997) 1
50. A. Douhal, T. Fiebig, M. Chachisvilis, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 1657
51. M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, F. Krausz, *Nature*, 419 (2002) 803

52. J. M. Dudley, L. Provino, N. Grossard, H. Maillotte, R. S. Windeler, B. J. Eggleton, S. Coen, *J. Opt. Soc. Am. B*, 19 (2002) 765
53. K. Ekvall, C. Lundevall, P. van der Meulen, *Opt. Lett.*, 26 (2001) 896
54. K. Ekvall, P. van der Meulen, C. Dhollande, L.-E. Berg, S. Pommeret, R. Naskręcki, T. Gustavsson, J.-C. Mialocq, *J. Appl. Phys.*, 87 (2000) 2340
55. T. Elsaesser, w: "Femtosecond Chemistry"; J. Manz and L. Wöste, (ed.); VCH, Weinheim 1995; p.563
56. T. Elsaesser, H. J. Bakker (ed.), *Ultrafast Hydrogen Bonding Dynamics and Proton Transfer Processes in the Condensed Phase*, Kluwer Academic Publishers, 2002
57. N. P. Ernsting, S. A. Kovalenko, T. Senyushkina, J. Saam, V. Farztdinov, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 3443
58. G. Fibich, B. Ilan, *Phys. Rev. Lett.*, 89 (2002) 013901
59. J.P. Foing, J.P. Likforman, M. Joffre, A. Migus, *IEEE J. Quantum Electr.*, 28 (1992) 2285
60. J. P. Foing, M. Joffre, J. L. Oudar, D. Hulin, *J. Opt. Soc. Am. B*, 10 (1993) 1143
61. R. L. Fork, C. V. Shank, C. Hirlimann, R. Yen, *Opt. Lett.*, 8 (1983) 1
62. R.L. Fork, C.V. Shank, C. Hirlmann, R. Yen, W.J. Tomlinson, *Opt. Lett.*, 8 (1983) 1
63. A. L. Gaeta, *Phys. Rev. Lett.*, 84 (2000) 3582
64. B. M. Garraway, K. A. Suominen, *Rep. Prog. Phys.*, 58 (1995) 365
65. K. Gibasiewicz, R. Naskręcki, M. Ziółek, M. Lorenc, J. Karolczak, J. Kubicki, J. Goc, J. Miyake, A. Dobek, *J. Fluoresc.*, 11 (2001) 33
66. C. R. Giuliano, J. H. Marburger, *Phys. Rev. Lett.*, 27 (1971) 905
67. I. Golub, *Opt. Lett.*, 15 (1990) 305
68. D. Grischkowsky, E. Courtens, J. A. Armstrong, *Phys. Rev. Lett.*, 31 (1973) 422
69. V. Gulbinas, R. Karpicz, *Synthetic Metals*, 109 (2000) 157
70. T. L. Gustafson, D. M. Roberts, D. A. Chernoff, *J. Chem. Phys.*, 79 (1983) 1559
71. G. S. He, G. C. Xu, Y. Cui, P. N. Prasad, *Appl. Opt.*, 32 (1993) 4507
72. G. S. He, T. Ch. Lin, P. N. Prasad, R. Kannan, R. A. Vaia, L. S. Tan, *Opt. Express*, 10 (2002) 566
73. J. Hecht, *Laser Focus World*, luty 2000, str. 91
74. M. Hentschel, R. Kienberger, Ch. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, F. Krausz, *Nature*, 414 (2001) 509
75. S. Henz, J. Herrmann, *Phys. Rev. A*, 59 (1999) 2528
76. J. L. Herek, S. Pedersen, L. Banares, A.H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, 97 (1992) 9046.
77. C. Hirlimann, J. F. Morhange, *Appl. Opt.*, 31 (1992) 3263



78. P. P. Ho, R. R. Alfano, *Phys. Rev. A*, 20 (1979) 2170
79. S. Holland, T. Kosel, R. Weaver, W. Sachse, *Ultrasonics*, 38 (2000) 620
80. J. M. Hopkins, W. Sibbett, *Ultrakrótkie impulsy laserowe: wiele korzyści z jednego błysku*, Świat Nauki, maj 2001
81. D. L. Hovhannisyany, *Opt. Commun.*, 196 (2001) 103
82. L. Huang, J. P. Callan, E. N. Glezer, E. Mazur, *Phys. Rev. Lett.*, 80 (1998) 185
83. R. Huber, H. Satzger, W. Zinth, J. Wachtveitl, *Opt. Commun.*, 194 (2001) 443
84. T. Iwata, J. Koshoubu, *Appl. Spectrosc.*, 48 (1994) 1453
85. K. Iwata, S. Yamaguchi, H. Hamaguchi, *Rev. Sci. Instrum.*, 64 (1993) 2140
86. D. M. Jonas, M. J. Lang, Y. Nagasawa, T. Joo, G. R. Fleming, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 12660
87. M. R. Junnarkar, *Opt. Commun.*, 195 (2001) 273
88. F. Kaczmarek, *Wstęp do fizyki laserów*, PWN, Warszawa, 1986
89. W. Kaiser (ed.) *Ultrashort Laser Pulses. Generation and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, 1993
90. T. Kamiya, F. Saito, O. Wada, H. Yajima (Eds.), *Femtosecond Technology. From Basic Research to Application Prospects*, Springer-Verlag, Berlin 1999
91. I. Kang, S. Smolorz, T. Krauss, F. Wise, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) R12 641
92. J. Karolczak, D. Komar, J. Kubicki, M. Szymanski, T. Wrozowa, A. Maciejewski, *Bull. Pol. Acad. Sci.: Chem.*, 47 (1999) 361.
93. J. Karolczak, J. Kubicki, D. Komar, T. Wróżowa, K. Dobek, B. Ciesielska, M. Maciejewski, *Chem.Phys.Lett.*, 344 (2001) 154.
94. H. Kawano, T. Mori, Y. Hirakawa, T. Imasaka, *Opt. Commun.*, 160 (1999) 277
95. P. L. Kelley, *Phys. Rev. Lett.*, 15 (1965) 1005
96. J. H. Kim, Ch. H. Nam, *Phys. Rev. A*, 65 (2002) 033801
97. V.I. Klimov, W. McBranch, *Opt. Lett.*, 23 (1998) 277
98. M. Kolesik, J. V. Moloney, E. M Wright, *Phys. Rev. E*, 64 (2001) 046607
99. O. G. Kosareva, V. P. Kandidov, A. Brodeur, C. Y. Chien, S. L. Chin, *Opt. Lett.*, 22 (1997) 1332
100. S.A. Kovalenko, A. L. Dobryakov, J. Ruthmann, N. P. Ernsting, *Phys. Rev. A*, 59 (1999) 2369
101. S. A. Kovalenko, N. P. Ernsting, J. Ruthmann, *Chem. Phys. Lett.*, 258 (1996) 445
102. S. A. Kovalenko, R. Schanz, V. M. Farztdinov, H. Henning, N. P. Ernsting, *Chem. Phys. Lett.*, 323 (2000) 312

103. K. Kownacki, A. Mordziński, R. Wilbrandt and A. Grabowska, *Chem. Phys. Lett.*, 277 (1994) 270
104. K. Kownacki, *Fotofizyka zasad Schiffa z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym*, praca doktorska, Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa 1994
105. N. A. Kurnit, I. D. Abella, S. R. Hartmann, *Phys. Rev. Lett.*, 13 (1964) 567
106. J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1986
107. J. F. Lami, S. Petit, C. Hirrlimann, *Phys. Rev. Lett.*, 82 (1999) 1032
108. D. G. Lee, H. J. Shin, Y. H. Cha, K. H. Hong, J. H. Kim, Ch. H. Nam, *Phys. Rev. A*, 63 (2001) 021801
109. M. Lee, W. I. Goldberg, *Phys. Rev.*, 140 (1965) 1261
110. H. E. Lessing, A. Von Jena, *Chem. Phys. Lett.*, 42 (1976) 213
111. H. E. Lessing, A. Von Jena, M. Reichert, *Chem. Phys. Lett.*, 36 (1975) 517
112. M. Li, J. Owrutsky, M. Sarisky, J. P. Culver, A. Yodh, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5499
113. Q. Lin, E. Wintner, *Opt. Commun.*, 150 (1998) 185
114. W. Liu, S. Petit, A. Becker, N. Aközbeke, C. M. Bowden, S. L. Chin, *Opt. Commun.*, 202 (2002) 189
115. S. Lochbrunner, A. J. Wurzer, E. Riedle *J. Chem. Phys.*, 112 (2000) 10699.
116. M. Lorenc, *Dynamika dezaktywacji tioketonów aromatycznych z wyższych stanów wzbudzonych badana za pomocą ultraszybkiej spektroskopii laserowej*, praca doktorska, Wydział Fizyki UAM, Poznań 2001
117. M. Lorenc, A. Maciejewski, R. Naskręcki, M. Ziółek, J. Karolczak, J. Kubicki, *Chem. Phys. Lett.*, 346 (2001) 224
118. M. Lorenc, M. Ziółek, R. Naskręcki, J. Karolczak, J. Kubicki, A. Maciejewski, *Appl. Phys. B* 74 (2002) 19
119. A. Maciejewski, R. Naskręcki, M. Lorenc, M. Ziółek, J. Karolczak, J. Kubicki, M. Matysiak, M. Szymański, *J. Mol. Struct.*, 555 (2000) 1
120. H. Mahr, M. D. Hirsch, *Opt. Commun.*, 13 (1975) 96
121. D. Marcuse, *Appl. Opt.*, 19 (1980) 1653
122. M. May, J.F. Morhange, C. Hirrlimann, *Opt. Lett.*, 18 (1993) 364
123. D. McMorro, W. T. Lotshaw, G. A. Kenney-Wallace, *IEEE J. Quant. Electron.*, 24 (1988) 443

124. R. Menzel, *Photonics. Linear and Nonlinear Interactions of Laser Light and Matter*, Springer, Berlin, 2001
125. R. Merlin, *Solid State Commun.*, 102 (1997)
126. H. Mesnil, F. Hache, *Phys. Rev. Lett.*, 85 (2000) 4257
127. H. Mesnil, M. C. Schanne-Klein, F. Hache, M. Alexandre, G. Lemerrier, C. Andraud, *Chem. Phys. Lett.*, 338 (2001) 269
128. K. Midorikawa, H. Kawano, A. Suda, Ch. Nagura, M. Obara, *Appl. Phys. Lett.*, 80 (2002) 923
129. Ch. K. Min, T. Joo, M. Ch. Toon, Ch. M. Kim, Y.N. Hwang, D. Kim, N. Aratani, N. Yoshida, A. Osuka, *J. Chem. Phys.*, 114 (2001) 6750
130. S. Mitra, N. Tamai, *Chem. Phys. Lett.*, 282 (1998) 391.
131. K. Mohanalingam, H. Hamaguchi, *Chem. Lett.*, (1997) 157
132. Y. Nagasawa, Y. Ando, D. Kataoka, H. Matsuda, H. Miyasaka, T. Okada, *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002) 2024
133. T. Nakayama, Y. Amijima, K. Ibuki, K. Hamanoue, *Rev. Sci. Instrum.*, 68 (1997) 436
134. R. Naskręcki, *Femtosekundowa spektroskopia absorpcji przejściowej*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2000
135. R. Naskręcki, M. Lorenc, M. Ziółek, J. Karolczak, J. Kubicki, A. Maciejewski, M. Szymański, *Bull. Pol. Acad. Sc. Chemistry*, 47 (1999) 333
136. R. Naskręcki, M. Meynard, P. Van der Meulen, G. Vigneron, S. Pommeret: *Opt. Commun.*, 153 (1998) 32
137. R. A. Negres, J. M. Hales, A. Kobaykov, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.*, 27 (2002) 270
138. R. A. Negres, J. M. Hales, A. Kobaykov, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quant. Electron.*, 38 (2002) 1205
139. E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, *Appl. Phys. B*, 71 (2000) 439
140. H. Niikura, F. Légare, R. Hasbani, A. D. Bandrauk, M. Y. Ivanov, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, *Nature*, 417 (2002) 917
141. P. Ormos, A. Der, C. Gergely, S. Kruska, S. Szaraz, Z. Tokaji, *J. Photochem. and Photobiol. B*, 40 (1997) 111-119
142. J. L. Oudar, *IEEE J. Quant. Electron.*, 19 (1983) 713
143. P. Pagsberg, R. Wilbrandt, K. B. Hansen, K. V. Weisberg, *Chem. Phys. Lett.*, 39 (1976) 538
144. D. Pang, R. Zhang, Q. Wang, *Opt. Commun.*, 196 (2001) 293

145. N. A. Papadogiannis, B. Witzel, C. Kalpouzos, D. Charalambidis, *Phys. Rev. Lett.*, 83 (1999) 4289
146. E. Pawłowska, *Wytwarzanie widma ciągłego z monochromatycznych impulsów pikosekundowych*, praca doktorska, Wydział Fizyki UAM, Poznań 1981
147. S. Pommeret, J. C. Mialocq, A. Deflandre, w: *Femtochemistry*; F. C. De Schryver, S. De Feyter, G. Schweitzer, eds.; Wiley-VCH, Weinheim 2001, str.323.
148. S. Pommeret, R. Naskręcki, P. van der Meulen, M. Menard, G. Vigneron, T. Gustavsson, *Chem. Phys. Lett.*, 288 (1998) 833
149. W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in Pascal*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989
150. M. S. Pshenichnikov, K. Duppen, D. A. Wiersma, *Phys. Rev. Lett.*, 74 (1995) 674
151. Y. D. Qin, D. L. Wang, S. F. Wang, Q. H. Gong, *Chinese Phys. Lett.*, 18 (2001) 390
152. J. K. Ranka, R. W. Schirmer, A. L. Gaeta, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3783
153. M. Rasmusson, A. N. Tarnowsky, E. Åkesson, V. Sundström, *Chem. Phys. Lett.*, 335 (2001) 201
154. P. J. Reid, C. Silva, P.F. Barbara, L.Karki, J.T. Hupp, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 2609
155. A. Reuther, A. Laubereau, D.N. Nikogosyan, *Opt. Commun.*, 141 (1997) 180
156. S. A. Rice, *Nature*, 403 (2000) 496
157. M. Rini, A.Kummrow, J. Dreyer, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, *Faraday Discuss.*, 122 (2002) 27
158. J. E. Rothenberg, D. Grischkowsky, *Phys. Rev. Lett.*, 62 (1989) 531
159. J. E. Rothenberg, *Opt. Lett.*, 17 (1992) 583
160. S. Ruhman, A. G. Joly, K.A. Nelson, *IEEE J. Quant. Electron.*, 24 (1988) 460
161. C. Rulliere (ed.), *Femtosecond Laser Pulses. Principles and Experiments*, Springer-Verlag, Berlin, 1998
162. J. Ruthmann, S. A. Kovalenko, N. P. Ernsting, *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 5466
163. J. Saltiel, D. F. Sears Jr., A. M. Turek, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 7569
164. A. S. Sandhu, S. Banerjee, D. Goswami, *Opt. Commun.*, 181 (2000) 101
165. Ch. B. Schaffer, A. Brodeur, E. Mazur, *Meas. Sci. Technol.*, 12 (2001) 1784
166. E. Schreiber, *Femtosecond Real-Time Spectroscopy of Small Molecules and Clusters*, Springer-Verlag, Berlin, 1998
167. B. J. Schwartz, L. A. Peteanu, C. B. Harris, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 3591.
168. M. Seefeldt, A. Heuer, R. Menzel, *Opt. Commun.*, 216 (2003) 199
169. G. Seifert, T. Patzlaff, H. Greaner, *Vibrational Spectroscopy*, 23 (2000) 219

170. A. Senier and F.G. Shephard, *J. Chem. Soc.*, 95 (1909) 1943
171. J. Shah, *IEEE J. Quant. Electron.*, 24 (1988) 276
172. M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *Phys. Rev. Lett.*, 65 (1990) 96
173. Y. R. Shen, M. M. T. Loy, *Phys. Rev. A*, 3 (1971) 2099
174. F. Shimizu, *Phys. Rev. Lett.*, 19 (1967) 1097
175. Y. Silberberg, *Nature*, 414 (2001) 494
176. L. O. Silva, J. T. Mendonca, *Opt. Commun.*, 196 (2001) 285
177. S. Silvestri, P. Laporta, O. Svelto, *IEEE J. Quantum Electron.*, 20 (1984) 533
178. J. H. Simmons, K.S. Potter, *Optical Materials*, Academic Press, San Diego, 2000
179. *Słownik wyrazów obcych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999
180. T. P. Smith, K. A. Zaklika, K. Thakur, P. F. Barbara, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 4035
181. P.S. Spencer, K.A. Shore, *J. Opt. Soc. Am. B*, 12 (1995) 67
182. R. J. Stanley, S. G. Boxer, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 859
183. J. Stenger, D. Madsen, J. Dreyer, E. T. J. Nibbering, P. Hamm, T. Elsaesser, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 2929
184. Q. L. Sudrie, M. Franco, B. Prade, A. Mysyrowicz, *Opt. Commun.*, 191 (2001) 333
185. J. Tate, D. Schumacher, *Phys. Rev. Lett.*, 87 (2001) 053901
186. C. L. Thomsen, D. Madsen, J. Thøgersen, J. R. Byberg, S. R. Keiding, *J. Chem. Phys.*, 111 (1999) 703
187. C.L. Thomsen, D.Madsen, S.R. Kleiding, J. Thogersen, O. Christiansen, *J. Chem. Phys.*, 110 (1999) 3453
188. P. Tzankov, I. Buchvarov, T.Fiebig, *Opt. Commun.*, 203 (2002) 107
189. Z. Vardeny, J. Tauc, *Opt. Commun.*, 39 (1981) 396
190. M. H. Vos, J. L. Martin, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1411 (1999) 1
191. L. A. Walker II, S. Pullen, B. Donovan, R. J. Sension, *Chem. Phys. Lett.*, 242 (1995) 177
192. S. E. Wallace-Williams, S. Møller, R. A. Goldbeck, K. M. Hanson, J. W. Lewis, W. A. Yee, D. S. Klinger, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 9587
193. I. Walmsley, L. Waxer, Ch. Dorrer, *Rev. Sci. Instrum.*, 72 (2001) 1
194. J.-K. Wang, T.-L. Chiu, C.-H. Chiu, C.-K. Sun, *J. Opt. Soc. Am. B*, 16 (1999) 651
195. S. Wang, W. Huang, T. Zhang, H. Yang, Q. Gong, Y. Okuma, M. Horikiri, Y. F. Miura, *Appl. Phys. Lett*, 75 (1999) 1845
196. M. Wittmann, A. Penzkofer, *Opt. Commun.*, 126 (1996) 308
197. S. Woutersen, U. Emmerichs, J. Bakker, *J. Chem. Phys.*, 107 (1995) 1483

198. K. Wynne, G. Haran, G. D. Reid, Ch. C. Moser, P. L. Dutton, R. M. Hochstrasser, J. Phys. Chem., 100 (1996) 5140
199. Q. Xing, K. M. Yoo, R.R. Alfano, Appl. Opt., 32 (1993) 2087
200. S. Yamaguchi, H. Hamaguchi, Appl. Spectrosc., 49 (1995) 1513
201. S. Yamaguchi, H. Hamaguchi, Chem. Phys. Lett., 287 (1998) 694
202. S. Yamaguchi, H. Hamaguchi, J. Chem. Phys., 109 (1998) 1397
203. S. Yamaguchi, H. Hamaguchi, J. Mol Struct, 379 (1996) 87
204. S. Yamaguchi, H. Hamaguchi, J. Phys. Chem. A, 104 (2000) 4272
205. G. Yang, Y. R. Shen, Opt. Lett., 9 (1984) 510
206. T. W. Yau, Ch. H. Lee, J. Wang, J. Opt. Soc. Am. B, 17 (2000) 1626
207. N. Yen, J. Acoust. Soc. Am, 81 (1987) 1841
208. J. Zeller, J. Jasapara, W. Rudolph, M. Sheik-Bahae, Opt. Commun., 185 (2000) 133
209. A. H. Zewail, J. Phys. Chem. A, 104 (2000) 5660
210. A. H. Zewail, Nature, 412 (2001) 279
211. M.Z. Zgierski and A. Grabowska, J. Chem. Phys., 112 (2000) 6329
212. M. Ziółek, M. Lorenc, R. Naskręcki, Appl. Phys. B, 72 (2001) 843
213. M. Ziółek, J. Kubicki, A. Maciejewski, R. Naskręcki, A. Grabowska, Chem. Phys. Lett., 369 (2003) 80
214. M. Ziółek, R. Naskręcki, M. Lorenc, J. Karolczak, J. Kubicki, A. Maciejewski, Opt. Commun., 197 (2001) 467
215. M. Ziółek, *Układ do pomiaru absorpcji przejściowej z femtosekundową zdolnością rozdzielczą – badania wstępne i testujące*, praca magisterska, Wydział Fizyki UAM, Poznań 1999
216. A. A. Zozulya, S. A. Diddams, A. G. Van Engen, T. S. Clement, Phys. Rev. Lett., 82 (1999) 1430

## Spis rysunków:

1. Rys. 2.1. Część rzeczywista i urojona podatności elektrycznej w klasycznym modelu absorpcji i dyspersji.
2. Rys. 2.2. Dyspersja prędkości fazowej i grupowej w szkle optycznym BK7.
3. Rys. 2.3. Analiza SVD dla symulacji bez świergotu impulsu sondującego.
4. Rys. 2.4. Analiza SVD dla symulacji z liniowym świergotem impulsu sondującego.
5. Rys. 2.5. Schemat geometrii wzbudzenia w pomiarach typu pompa-sonda.
6. Rys. 2.6. Symulacja sygnału odzwierciedlającego czasowy profil funkcji korelacji pompa-sonda dla różnych kątów pomiędzy wiązką pompującą a sondującą przy czasie impulsu 75 fs.
7. Rys. 2.7. Symulacja sygnału odzwierciedlającego czasowy profil funkcji korelacji pompa-sonda dla różnych kątów pomiędzy wiązką pompującą a sondującą przy czasie impulsu 20 fs.
8. Rys. 2.8. Porównanie zmian absorpcji przejściowej sygnału SRA dla różnych kątów pomiędzy wiązką pompującą a sondującą z obliczoną krzywą teoretyczną.
9. Rys. 2.9. Symulacja sygnału odzwierciedlającego czasowy profil funkcji korelacji pompa-sonda dla różnych długości fali sondującej i kąta 0 stopni pomiędzy wiązką pompującą a sondującą.
10. Rys. 2.10. Symulacja sygnału odzwierciedlającego czasowy profil funkcji korelacji pompa-sonda dla różnych długości fali sondującej i kąta 20 stopni pomiędzy wiązką pompującą a sondującą.
11. Rys. 2.11. Analiza SVD dla symulacji sygnału pochodzącego od tego samego indywiduum (na przykład absorpcji przejściowej) o poszerzającej się funkcji aparaturowej wraz z długością fali.
12. Rys. 3.1. Symulacja zjawiska SPM.
13. Rys. 3.2. Dyfrakcja wiązki laserowej i całkowite wewnętrzne odbicie w ośrodku nieliniowym.
14. Rys. 3.3. Symulacja efektu spiętrzenia zbocza impulsu.
15. Rys. 3.4. Symulacja widma światła białego przy uwzględnieniu efektów samomodulacji fazowej (SPM), samoogniskowania (SF) i spiętrzenia zbocza (SS).
16. Rys. 3.5. Zmiana wartości współczynnika załamania światła i widmo superkontinuum przy założeniu mechanizmu jonizacji wielofotonowej.
17. Rys. 3.6. Schematyczny rysunek obrazujący warunki eksperymentalne przy generacji WLC.

18. Rys. 3.7. Widmo światła białego w wodzie dla różnych odległości soczewki od komórki pomiarowej.
19. Rys. 3.8. Widmo światła białego w wodzie dla różnych energii impulsu.
20. Rys. 3.9. Sygnał fotowysielania filtra barwnego dla różnych odległości soczewki od komórki z wodą.
21. Rys. 3.10. Porównanie zmiany czasu rozpoczęcia sygnału fotowysielania przy przesuwaniu soczewki z teoretycznymi krzywymi dyspersji prędkości grupowej.
22. Rys. 3.11. Widmo światła białego wygenerowane w 2 mm płytce fluorku wapnia za pomocą impulsów o długości fali 400 nm i czasie trwania około 100 fs (FWHM).
23. Rys. 3.12. Świergot kontinuum światła białego generowanego impulsami o różnej długości fali.
24. Rys. 3.13. Sygnał dwufotonowej absorpcji w płytce ze szkła optycznego BK7 o grubości 0.3 mm, dla różnych długości fali impulsu sondującego i przy długości fali pompującej 400 nm.
25. Rys. 3.14. Sygnał dwufotonowej absorpcji w 2 mm metanolu przy wzbudzeniu 266 nm i generacji światła białego za pomocą wiązki 400 nm.
26. Rys. 3.15. Dwufotonowa absorpcja w benzenie, przy wzbudzeniu impulsami o długości fali 390 nm.
27. Rys. 3.16. Widma absorpcji przejściowej z sygnałem wymuszonego rozpraszania Ramana zmierzone w 2 mm próbce z acetonitrylem.
28. Rys. 3.17. Wpływ energii impulsu pompującego na amplitudę sygnału SRA.
29. Rys. 3.18. Symulacja efektu XPM.
30. Rys. 3.19. Wybrane widma sygnału XPM, zmierzone w 2.5 mm próbce acetonitrylu i symulacje tych sygnałów.
31. Rys. 3.20. Wpływ świergotu impulsu sondującego na sygnał XPM.
32. Rys. 3.21. Wpływ energii impulsu pompującego na amplitudę sygnału XPM.
33. Rys. 3.22. Ruch paczki falowej.
34. Rys. 3.23. Analiza SVD przy braku lub istnieniu sygnału oscylacyjnego związanego z paczkami falowymi.
35. Rys. 4.1. Schemat układu do pomiaru absorpcji przejściowej z femtosekundową zdolnością rozdzielczą.
36. Rys. 5.1. Schematyczne przedstawienie stacjonarnego i rozdzielczego w czasie rozpraszania ramanowskiego.
37. Rys. 6.1. Struktura cząsteczki BSP i jej formy przejściowe.



38. Rys. 6.2. Widmo stacjonarne oraz widmo emisji i widmo wzbudzenia emisji dla BSP w ACN.
39. Rys. 6.3. Porównanie widm absorpcji przejściowej BSP przy różnej częstotliwości repetycji impulsów laserowych dla wybranych czasów po wzbudzeniu.
40. Rys. 6.4. Porównanie widm absorpcji przejściowej BSP w dwóch różnych seriach pomiarowych dla tych samych, wybranych czasów po wzbudzeniu.
41. Rys. 6.5. Porównanie unormowanych widm zmierzonych przy różnym stężeniu BSP.
42. Rys. 6.6. Wyznaczenie świergotu impulsu sondującego, używanego do numerycznej korekcji wyników pomiarów absorpcji przejściowej BSP.
43. Rys. 6.7. Profil czasowy funkcji aparaturowej dla wybranych długości fali sondującej dla warunków eksperymentalnych odpowiadających pomiarom BSP.
44. Rys. 6.8. Przykład działania procedury odejmowania wpływu nieliniowych sygnałów absorpcji przejściowej rozpuszczalnika dla wybranych długości fali.
45. Rys. 6.9. Widma absorpcji przejściowej BSP w ACN w różnych czasach i zakresach spektralnych.
46. Rys. 6.10. Przykładowe kinetyki absorpcji przejściowej BSP w ACN.
47. Rys. 6.11. Analiza SVD widm absorpcji przejściowej BSP w ACN.
48. Rys. 6.12. Pomiar anizotropii BSP w ACN.
49. Rys. 6.13. Schemat dezaktywacji cząsteczki BSP w acetonitrylu.
50. Rys.D.1 Widma absorpcji przejściowej oraz rozkład na wartości osobliwe dla modelu bez szumów.
51. Rys.D.2 Widma absorpcji przejściowej oraz rozkład na wartości osobliwe dla modelu z szumami.
52. Rys. D.3. Efekt ograniczenia danych do pierwszych 3 wartości osobliwych.
53. Rys. D.4. Zależności amplitudy fali elektromagnetycznej dla impulsu, który uległ samomodulacji fazowej w 1 mm warstwie wody.
54. Rys. D.5. Funkcja rozkładu Wignera-Ville'a dla wybranych czasów lokalnych w impulsie.
55. Rys. D.6. Zależności czasowej funkcji WVD dla różnych długości fali.
56. Rys. D.7. Przebieg zmian stężenia produktu przejściowego w czasie.
57. Rys. D.8. Symulacja kinetyk absorpcji przejściowej, obserwowanych poprzez spłot z funkcją aparaturową kinetyk absorpcji przejściowej substratu, produktu przejściowego i ich sumarycznej absorpcji.

## Spis tabel

1. Tabela 6.1. Wpływ zmiany czasu zaniku na rzeczywistą amplitudę sygnału absorpcji przejściowej w przypadku, gdy czas zaniku jest znacznie krótszy od czasu trwania funkcji aparaturowej.
2. Tabela D.1. Symulacja stężenia produktu przejściowego.

# **“The analysis of linear and nonlinear physical processes in the femtosecond two-pulse spectroscopy”**

## **Summary**

Femtosecond spectroscopy is nowadays one of the most progressive fields of science, in which many researchers from different disciplines (like physics, chemistry, biology, and medicine) are involved. Although the spectroscopy on this time scale is not older than 20 years, at present the laser systems which produce such ultrashort pulses are easily available and more and more laboratories are equipped with this experimental tool. The principles of the most popular spectroscopic techniques, in particular two-pulse (pump-probe) methods, are independent of the time scale on which they are used. However, when using femtosecond laser pulses, many physical side-effects have occurred which were not observed on longer time scales. Since a lot of researchers are not aware of their existence this may often cause the wrong interpretation of the experimental results. Thus, the basic aim of this PhD thesis is a detailed analysis of numerous linear and nonlinear physical phenomena which may be present in the femtosecond pump-probe spectroscopy.

In chapter 1 the mathematical treatment of ultrashort pulse propagation is shortly discussed. Chapter 2 is dedicated to linear effects related to the group velocity dispersion effect and polarization of the laser beams. When the femtosecond pulse passes through optical elements or sample cells, the transit times of different spectral components of the pulse (or transit times of different pulses at different wavelength) are comparable to the duration of the laser pulse. Therefore the group velocity dispersion becomes very important on the femtosecond time scale. Chapter 3 is dedicated to nonlinear physical processes. They are commonly observed when dealt with the femtosecond pulses since their short time duration results in high power densities in the media even for relatively weak pulse energy. The following effects belong to this category: white light continuum generation, multiphoton absorption, nonlinear Raman scattering, cross phase modulation, and optical Kerr effect. Both chapter 2 and 3 include many experimental results, as well as thorough literature review, a lot of numerical simulations, and some novel theoretical approaches.

The description of the experimental setup for transient absorption measurements is presented in chapter 4. A procedure of the elimination of all the possible aforementioned physical and photochemical distortions is also proposed. In chapter 5 the extension of this

procedure to other widely used femtosecond pump-probe techniques (time-resolved Raman scattering, up-conversion and photon echo) is discussed. The example usage of the side-effects elimination scheme is presented in chapter 6. The analysis of femtosecond transient absorption measurements of one of the model photochromic Schiff bases compound (BSP) allows the determination of the time constant of excited state proton transfer process, which is one of the fastest reaction known in nature. The full deactivation path of the BSP molecule was also obtained, which is important for the applications of such photochromic systems.