

**Wydział Fizyki  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza  
w Poznaniu**

***Praca magisterska***

**„Układ do pomiaru absorpcji przejściowej  
z femtosekundową zdolnością rozdzielczą  
– badania wstępne i testujące”**

**Marcin Ziółek**

***Kierownik pracy:*  
prof. dr hab. Franciszek Kaczmarek**

**Wydział Fizyki UAM  
Zakład Elektroniki Kwantowej**

***Opiekun pracy:*  
dr Ryszard Naskręcki**

**Poznań 1999**

*Zapewne robiłbym teraz coś zupełnie innego, gdyby nie profesor Marian Szymański, który namówił mnie do uczestniczenia w badaniach prowadzonych w jego grupie i wprowadzał w związane z nimi zagadnienia. Niech ta praca będzie drobną cząstką świadcząca o tym, że dobro, które otrzymujemy od innych ludzi, nie kończy się w momencie ich odejścia z doczesnego życia, lecz owocuje znacznie dłużej.*

*Panu profesorowi Andrzejowi Maciejewskiemu z Wydziału Chemii UAM, profesorowi Franciszkowi Kaczmarkowi, doktorowi Ryszardowi Naskręckiemu oraz wszystkim pozostałym pracownikom Zakładu Elektroniki Kwantowej Instytutu Fizyki UAM dziękuję za wiele cennych uwag, życzliwą pomoc i bardzo miłą atmosferę.*

## Spis treści

	str.
1. Wstęp	2
2. Generacja ultrakrótkich impulsów światła	3
2.1. Zjawisko synchronizacji modów lasera	3
2.2. Laser femtosekundowy na szafirze domieszkowanym tytanem	7
2.3. Generacja kontinuum światła białego	21
3. Układ do pomiaru absorpcji przejściowej z femtosekundową zdolnością rozdzielczą	27
3.1. Absorpcja przejściowa i metody jej pomiaru	27
3.2. Zjawisko dyspersji prędkości grupowej światła	32
3.3. Układ optyczny do pomiaru absorpcji przejściowej	37
4. Pomiary wstępne i testujące	42
4.1. Pomiar absorpcji przejściowej dla cząsteczki DCM w metanolu	42
4.2. Wyznaczenie czasowej zdolności rozdzielczej układu oraz dyspersji „czasu zero” na podstawie dwufotonowej absorpcji	52
4.3. Pomiar kinetyki fotowysielania filtrów optycznych	55
5. Podsumowanie i wnioski	56
6. Dodatek: Ugięcie światła na fali ultradźwiękowej	58
Bibliografia	66

# 1. Wstęp

Celem niniejszej pracy magisterskiej jest przedstawienie układu do badań absorpcji przejściowej z femtosekundową zdolnością rozdzielczą oraz zaprezentowanie wyników wstępnych pomiarów, niezbędnych do poprawnego przygotowania dalszych badań. Aparatura pomiarowa, znajdująca się w Zakładzie Elektroniki Kwantowej Instytutu Fizyki UAM w Poznaniu, zakupiona i ustawiona dzięki współpracy pomiędzy Wydziałem Chemii i Wydziałem Fizyki UAM, należy do jednego z najnowocześniejszych układów laserowej spektroskopii impulsowej w naszym kraju.

Znaczną część pracy poświęcono szczegółowemu opisowi aparatury, zwłaszcza układu lasera generującego ultrakrótkie impulsy światła. Elementy te zawierają w sobie wiele najnowszych rozwiązań z dziedziny fizyki laserów, optyki, a także z innych działów fizyki, które same w sobie są bardzo interesujące. Jednocześnie literatura na ten temat jest jeszcze dość uboga, dlatego celowym wydawało się przeznaczenie dużej ilości miejsca na ich przedstawienie.

W pierwszej części pracy omówiono metody generacji ultrakrótkich impulsów laserowych. W rozdziale 2.1 opisano teoretycznie efekt synchronizacji modów w rezonatorze laserowym, prowadzący do powstawania tych impulsów. Dalej zaprezentowano układ laserowy wraz z dodatkowymi, niezbędnymi elementami, służącymi do wytwarzania ciągu femtosekundowych impulsów (rozdział 2.2). Rozdział 2.3 zawiera opis niektórych zjawisk nieliniowych, jakie mogą powstać podczas rozchodzenia się impulsów światła o dużej mocy w ośrodku i które prowadzą do powstania impulsów o widmie kontinuum światła białego, niezbędnych w pomiarach absorpcji przejściowej.

Następna część pracy poświęcona jest pomiarom absorpcji przejściowej. W rozdziale 3.1 zaprezentowane są podstawowe wzory i metody pomiaru. Rozdział 3.2 zawiera omówienie zjawiska dyspersji prędkości grupowej, które powoduje rozmywanie się w czasie ultrakrótkich impulsów. Jest tam również dyskutowany wpływ tego zjawiska na rozdzielczość czasową pomiarów i sposoby jego eliminacji. Wreszcie, w rozdziale 3.3 znajduje się właściwy opis układu optycznego do pomiaru absorpcji przejściowej.

W trzeciej części przedstawione są wyniki pierwszych pomiarów, jakie zostały wykonane z użyciem opisanej aparatury: przejściowa absorpcja barwnika DCM (rozdział 4.1), dwufotonowa absorpcja w szkłe kwarcowym (*fused silica*) (rozdział 4.2) oraz efekt wybielania optycznego filtrów barwnych (rozdział 4.3), które posłużyły do przetestowania układu i weryfikacji jego parametrów (przede wszystkim określania rozdzielczości czasowej).

Ponadto, w dodatku (rozdział 6) znajduje się dość dokładne, teoretyczne omówienie oddziaływania światła z falami akustycznymi, gdyż efekty takie są podstawą działania modulatorów akustooptycznych, wykorzystywanych do synchronizacji modów w laserze femtosekundowym, opisanym w rozdziale 2.2.

Laser femtosekundowy jest ustawiany i obsługiwany przez doktorów: Jerzego Karolczaka i Jacka Kubickiego, natomiast samymi pomiarami absorpcji przejściowej, w których uczestniczyłem, zajmują się dr Ryszard Naskręcki i mgr Maciej Lorenc z Zakładu Elektroniki Kwantowej.

## 2. Generacja ultrakrótkich impulsów światła

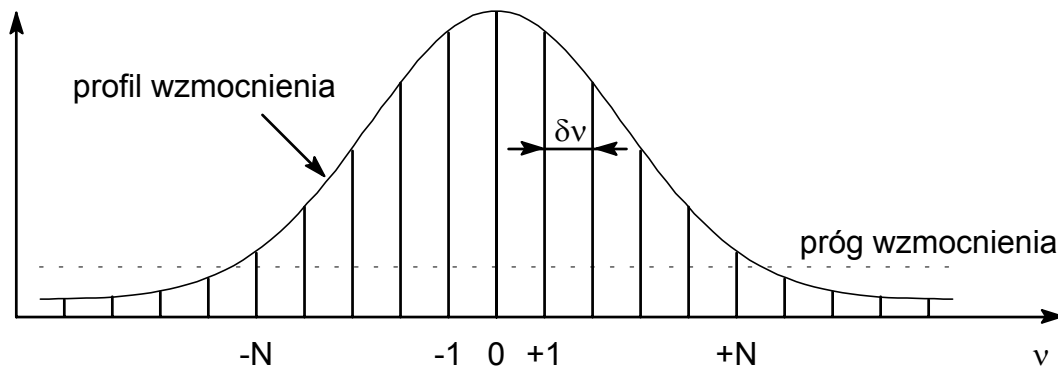
### 2.1. Zjawisko synchronizacji modów lasera

Wewnątrz rezonatora o długości optycznej  $L$  mogą istnieć mody, których częstotliwość  $\nu$  spełnia warunek fali stojącej. W związku z tym odległość między częstotliwościami sąsiednich modów wynosi:

$$\delta\nu = \frac{c}{2L}, \quad (2.1)$$

gdzie  $c$  - prędkość światła w próżni.

Założmy, że próg wzmocnienia akcji laserowej jest przekroczony dla  $2N+1$  modów (rys. 2.1). Szerokość spektralna wynosi więc  $\Delta\nu = (2N+1) \delta\nu$ . W normalnych warunkach poszczególne mody mają przypadkowe fazy. Jeśli doprowadzimy jednak do sytuacji, że fazy sąsiednich modów będą się różniły o stałą wartość, to wówczas interferencja tak sprzężonych modów doprowadzi do powstania szeregu wąskich impulsów (igieł). Zjawisko to nazywamy synchronizacją modów (*mode locking*) [1], [2].



Rys. 2.1. Mody we wnętrzu laserowej.

Rozważmy sytuację, gdy wewnątrz rezonatora znajduje się modulator, którego transmisja  $P(t)$  zmienia się z częstotliwością  $\delta\nu$  równą odległości międzymodowej. Okresową funkcję  $P(t)$  można rozłożyć na szereg Fouriera:

$$P(t) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} a_k \exp(i 2\pi k \delta\nu t). \quad (2.2)$$

Drganie podstawowe lasera  $E_0 \exp(i 2\pi \nu_0 t)$  zostanie wówczas zmodulowane:

$$E(t) = P(t) E_0 \exp(i 2\pi \nu_0 t) = E_0 \sum_{k=-\infty}^{+\infty} a_k \exp[i 2\pi (\nu_0 + k \delta\nu) t], \quad (2.3)$$

czyli dostaniemy sąsiednie mody o fazie takiej samej jak faza modu podstawowego. Sąsiednie mody także będą analogicznie modulowane. W efekcie w ośrodku laserowym będą wzmacniane mody oscylujące ze wzajemnie sprzężonymi fazami. Wypadkowe pole elektryczne:

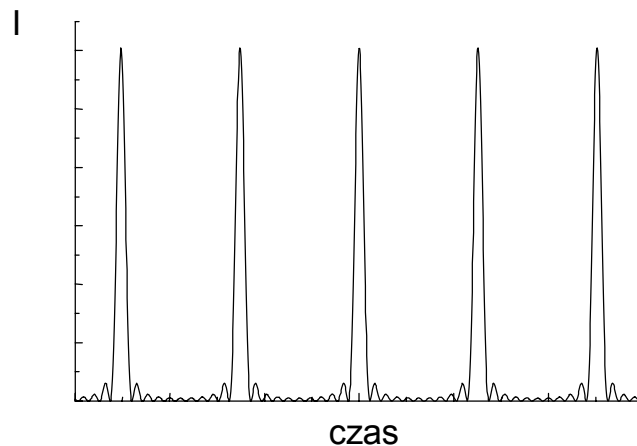
$$E(t) = \sum_{k=-N}^{+N} E_k \exp[i 2\pi (v_0 + k \delta v) t] \quad (2.4)$$

zostanie uformowane w szereg wąskich impulsów.

W najprostszym, idealnym przypadku można założyć stałą amplitudę poszczególnych modów:  $E_k = \text{const}(k) = E_0$ . Wówczas wzór (2.4) staje się zwykłą sumą ciągu geometrycznego i można ([1]) przekształcić go do postaci:

$$E(t) = E_0 \frac{\sin[(2N+1)\pi \delta v t]}{\sin[\pi \delta v t]} \exp(i 2\pi v_0 t) \quad (2.5)$$

Obwiednia impulsów danych wzorem (2.5) przedstawia szereg pików o maksymalnym natężeniu  $E_0^2 (2N+1)^2$ . Na rys. 2.2 przedstawiony został jej przykładowy przebieg dla  $N=5$ .



Rys. 2.2. Wykres obwiedni ciągu impulsów powstałego wskutek synchronizacji 11 modów lasera.

Poszczególne piki znajdują się w czasach  $t$  będących miejscami zerowymi mianownika w wyrażeniu (2.5):

$$\pi \delta v t = k\pi, \quad k = 0, \pm 1, \dots \quad (2.6)$$

Okres impulsów  $T$  jest równy różnicy pomiędzy dwoma najbliższymi miejscami zerowymi, czyli na podstawie (2.1) i (2.6) wynosi:

$$T = \frac{1}{\delta v} = \frac{2L}{c}. \quad (2.7)$$

Z kolei z różnicy między miejscami zerowymi licznika wyrażenia (2.5):

$$(2N + 1)\pi \delta v t = k \pi, \quad k = 0, \pm 1, \dots \quad (2.8)$$

można wyznaczyć całkowitą szerokość impulsu:

$$\Delta t = \frac{2}{(2N + 1)\delta v} = \frac{2}{\Delta v}. \quad (2.9)$$

Ze wzoru (2.9) wynika, że im szerszy zakres spektralny fal składających się na impuls, tym impuls jest węższy w czasie.

Na powstawanie impulsów w laserze z synchronizacją modów można spojrzeć także w prostszy, jakościowy sposób [2]. Odstęp czasowy poszczególnych impulsów  $T = 2L/c$  równy jest czasowi przebiegu światła przez rezonator. Światło przechodzące przez modulator w chwili, gdy jego transmisja osiąga wartość maksymalną, dozna najmniejszych strat i będzie najsilniej wzmacniane w czasie przebiegu przez ośrodek laserujący. Światło przechodzące przez modulator we właściwej chwili uformuje więc silne impulsy; światło w każdej innej chwili będzie natomiast osłabione i nie osiągnie progu.

W rzeczywistych przypadkach szerokości połówkowe czasowe  $\Delta t$  i spektralne  $\Delta v$  impulsów spełniają zależność:

$$\Delta t \Delta v \geq G, \quad (2.10)$$

gdzie  $G$  jest graniczną wartością wynikającą z obliczenia transformacji Fouriera. Zależy ona od amplitud poszczególnych modów  $E_k$ , a więc od profilu wzmocnienia oraz transmisji modulatora  $P(t)$ . Przykładowe jej wartości dla różnych czasowych kształtów impulsów przedstawione są w tabeli 2.1.

Często wygodniej jest operować długością fali  $\lambda$  zamiast jej częstotliwością  $v$ . Związek między przyrostami tych dwóch wielkości jest następujący:

$$|\Delta v| = \frac{c}{\lambda^2} \Delta \lambda. \quad (2.11)$$

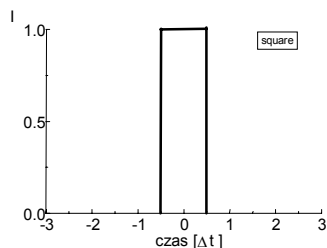
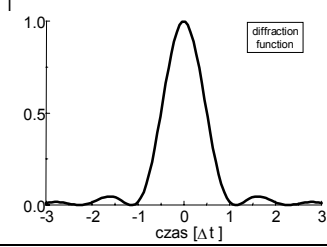
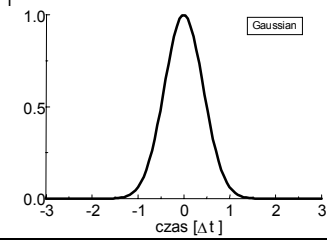
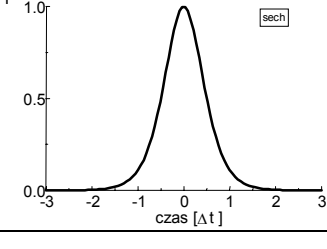
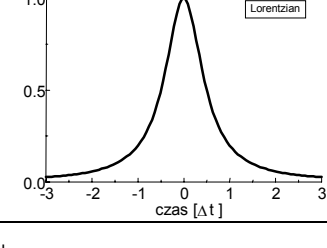
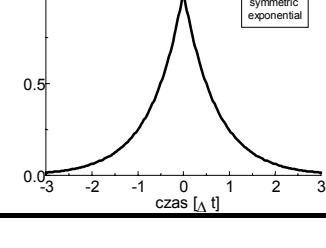
Z zależności (2.10) i (2.11) oraz podstawiając za prędkość światła  $c=3 \times 10^8$  m/s otrzymujemy:

$$\Delta t \Delta \lambda \geq \frac{G \lambda^2}{300}, \quad (2.12)$$

gdzie czas wyrażony jest w [fs] a długości fali w [nm]. Wzór (2.12) wraz z tabelą 1 pozwalają oszacować szerokość czasową impulsu laserowego przy znanym rozkładzie spektralnym i założonym kształcie impulsu.

Tabela 2.1.

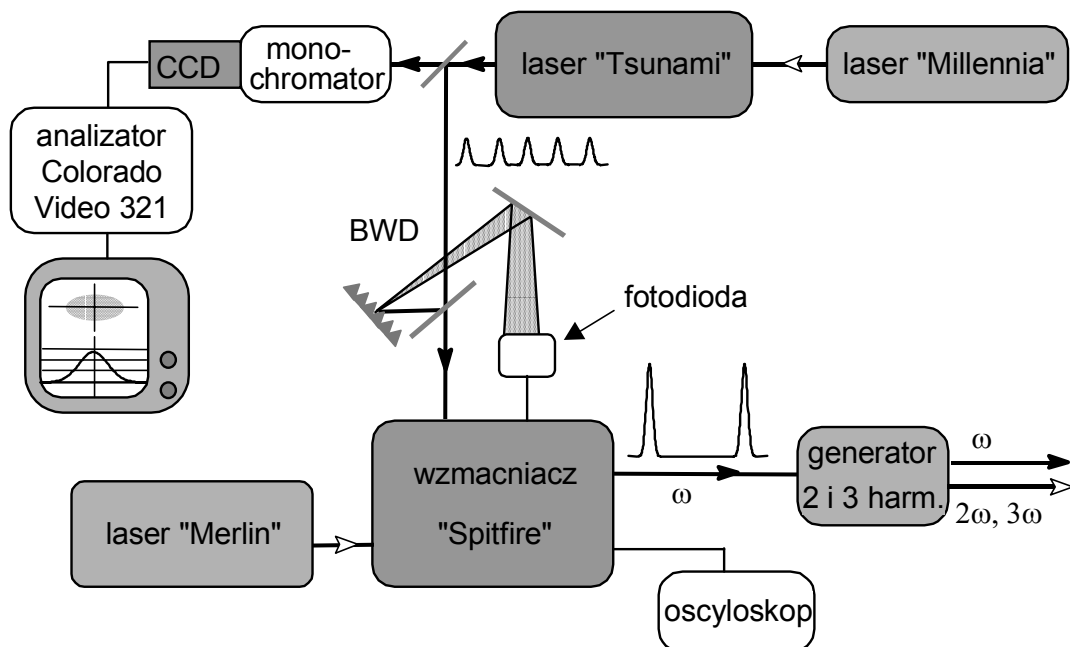
Graniczne wartości  $G$  iloczynu szerokości połowkowych czasowych  $\Delta t$  i spektralnych  $\Delta \nu$  impulsu dla różnych jego kształtów (na podstawie [3]).

Kształt			G ( $\Delta t \Delta \nu \geq G$ )
Opis	Wzór	Wykres	
impuls prostokątny	$I(t) = \begin{cases} 1; &  t  \leq \Delta t/2 \\ 0; &  t  > \Delta t/2 \end{cases}$		1
funkcja dyfrakcyjna	$I(t) = \frac{\sin^2(2.77 t / \Delta t)}{(2.77 t / \Delta t)^2}$		0.886
funkcja Gaussa	$I(t) = \exp\left(\frac{-4 \ln 2 t^2}{\Delta t^2}\right)$		0.441
secans hiperboliczny	$I(t) = \operatorname{sech}^2\left(\frac{1.76 t}{\Delta t}\right)$		0.315
funkcja Lorentza	$I(t) = \frac{1}{1 + 4t^2 / \Delta t^2}$		0.221
dwustronny eksponens	$I(t) = \exp\left(\frac{-2 \ln 2  t }{\Delta t}\right)$		0.142



## 2.2. Laser femtosekundowy na szafirze domieszkowanym tytanem

Schemat układu laserowego do generacji impulsów femtosekundowych (Spectra Physics) przedstawiono na rys. 2.3. Zasadniczą częścią jest oscylator na szafirze domieszkowanym tytanem „Tsunami” (wytwarzający impulsy o czasie trwania poniżej 80 fs i energii w pojedynczym impulsie ok. 10 nJ), oraz wzmacniacz regeneratywny „Spitfire”, który wzmacnia impulsy (na wybranej przez „Tsunami” długości fali) do energii w pojedynczym impulsie ok. 1 mJ. Wzmocnienie to odbywa się wykorzystując metodę wzmacniania impulsów świergocących (*Chirped Pulse Amplification*). Impulsy femtosekundowe generowane w laserze „Tsunami” są czasowo poszerzane około  $10^4$  razy, następnie wzmacniane i z powrotem czasowo skompresowane do wartości bliskiej czasowi trwania impulsów z oscylatora.



Rys. 2.3. Schemat układu do generacji impulsów femtosekundowych

Ośrodkiem laserującym, zarówno w oscylatorze jak i we wzmacniaczu laserowym, jest kryształ szafiru, w którym jony  $Ti^{3+}$  zastępują część jonów glinu w strukturze  $Al_2O_3$ . To właśnie jony tytanu odpowiedzialne są za akcję laserową. Charakteryzują się one bardzo szerokim przedziałem emisji promieniowania. Zakres długości fal, dla których przekroczony jest próg wzmocnienia, umożliwiający zaistnienie akcji laserowej, wynosi od 690 nm do 1080 nm. Dzięki temu laser tytanowo-szafirowy  $Ti:Al_2O_3$  jest przestrajalny (można wybrać długość emitowanej fali z szerokiego zakresu) i umożliwia generację ultrakrótkich impulsów, gdyż im krótszy jest impuls tym musi obejmować szerszy zakres spektralny.

Dotychczas generacja ultrakrótkich przestrajalnych impulsów była możliwa jedynie w przypadku laserów barwnikowych, a nie laserów na ciele stałym. W porównaniu do barwników organicznych lasery tytanowo-szafirowe mają

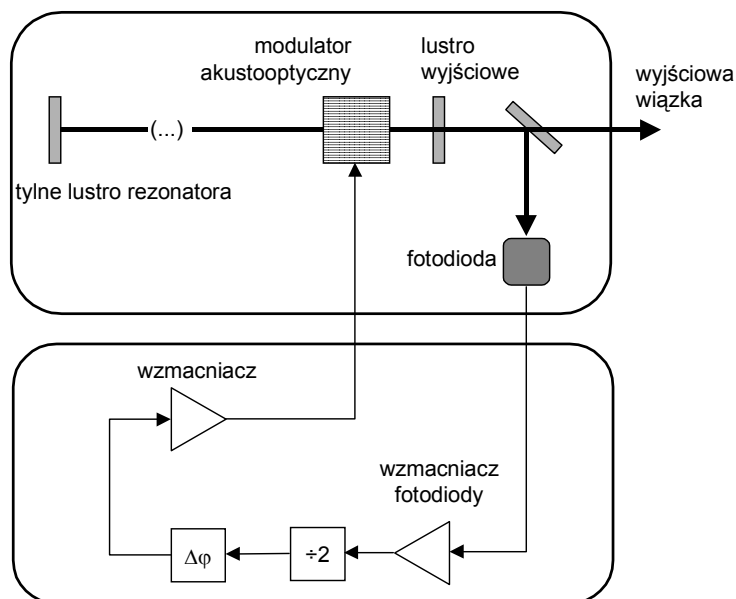
czterokrotnie większy zakres przestrajalności oraz, ze względu na lepsze przewodnictwo cieplne, mogą być pompowane wyższymi mocami. Z drugiej strony, mniejszy przekrój czynny na absorpcję kryształów tytanowo-szafirowych powoduje konieczność wydłużenia ośrodka laserującego, co zwiększa efekt dyspersji prędkości grupowej oraz różne zjawiska nieliniowe powstające podczas przechodzenia silnych impulsów świetlnych przez ośrodek [13].

### Oscylator „Tsunami”

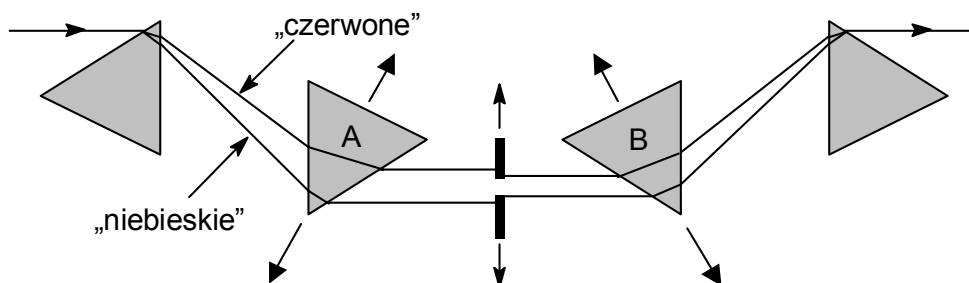
Ośrodek czynny w oscylatorze pompowany jest wzdłużnie za pomocą ciągłej wiązki lasera „Millennia”. Laser „Tsunami” pracuje w układzie z aktywną synchronizacją modów, uzyskiwaną za pomocą modulatora akustooptycznego [3]. W modulatorze tym wykorzystywany jest efekt dyfrakcji światła na stojącej fali ultradźwiękowej [7], generowanej w kryształach kwarcu za pomocą piezoelementu. Modulator znajduje się tuż przed wyjściowym lustrem rezonatora laserowego. Straty natężenia ( skutek dyfrakcji ) przechodzącej wiązki światła zależą od fazy, w jakiej znajduje się fala stojąca, w związku z czym natężenie światła ulega periodycznym zmianom - jest modulowane. Częstotliwość modulacji jest równa podwojonej częstotliwości fali ultradźwiękowej. Dokładny opis tego zjawiska znajduje się w dodatku (rozdział 6). Jeśli częstotliwość modulacji jest dopasowana do różnicy częstotliwości między sąsiednimi modami w rezonatorze ( wynoszącą  $c/2L$ , gdzie  $L$  - długość rezonatora,  $c$  - prędkość światła ), to wówczas mody ulegają synchronizacji ( wszystkie mają takie samo przesunięcie fazowe ). Interferencja tak zsynchronizowanych modów prowadzi do powstania paczek falowych (bardziej szczegółowe omówienie zjawiska synchronizacji modów jest zawarte w rozdziale 2.1). W wyniku tego energia zostaje zgrupowana w pojedynczych impulsach, które opuszczają laser w odstępach czasu równych czasowi przebiegu impulsu przez rezonator ( czyli  $2L/c$  ).

„Tsunami” generuje femtosekundowe impulsy światła z częstotliwością około 82 MHz ( oddalone są więc one od siebie o ok. 12 ns ). W odróżnieniu od często stosowanych metod aktywnej synchronizacji modów, użyty modulator akustooptyczny dopasowuje się z częstotliwością ultradźwięku do długości optycznej rezonatora, która może ulegać niewielkim zmianom, głównie na skutek zmiany długości emitowanej przez laser fali. Sterowanie częstotliwością modulatora dokonuje się za pomocą fotodiody pracującej w specjalnym układzie elektronicznym, która reaguje na czas nadejścia impulsów. Schemat układu elektronicznego przedstawiony jest na rys. 2.4. Należy zwrócić uwagę na to, że takie zastosowanie modulatora akustooptycznego powoduje, że pracuje on poza rezonansem z efektywnością dyfrakcji około 1%. Jest to jednak wystarczające, gdyż konkurencja między modami zachodząca w kryształach tytanowo-szafirowym sprzyja samopodtrzymywaniu się synchronizacji modów [13].

Impulsy przechodząc przez pręt tytanowo-szafirowy ulegają czasowemu rozmyciu na skutek efektów dodatniej dyspersji prędkości grupowej oraz automodulacji fazowej (patrz: rozdział 3.2 i 2.3). Powodują one, że w przedniej części impulsu znajdują się fale dłuższe, natomiast w części końcowej - fale krótsze. Do skompensowania tego zjawiska służy układ pryzmatów, ustawionych w sposób pokazany na rys. 2.5.

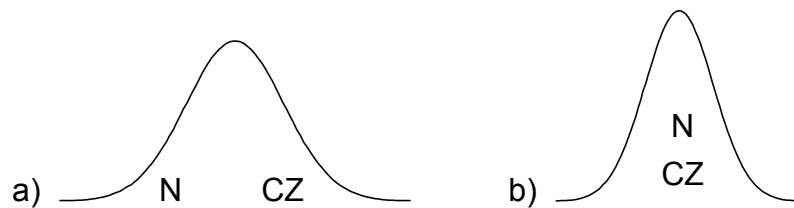


Rys. 2.4. Układ elektroniczny sterujący modulatorem akustooptycznym. Sygnał impulsów z fotodiody jest wzmacniany i częstotliwość jego pojawiania się jest dzielona przez 2, gdyż częstotliwość modulacji jest dwukrotnie większa od częstotliwości ultradźwięku. Następnie dopasowana jest faza tak, aby maksymalna przepuszczalność modulatora była największa w momencie nadejścia impulsu. W końcu, po ponownym wzmacnieniu, sygnał podawany jest do modulatora.



Rys. 2.5. Układ do kompensacji czasowego rozmycia impulsów.

Krótsze długości fal załamywane są pod większym kątem. Całkowita droga optyczna impulsu jest dłuższa dla fal „czerwonych”, gdyż trzeba uwzględnić odcinki pokonywane w pryzmatach o większym współczynniku załamania niż w powietrzu. W związku z tym fale „czerwone” są opóźniane w stosunku do fal „niebieskich” (układ daje ujemną dyspersję prędkości grupowej). Po przejściu impulsu przez taki układ położenie składowych fourierowskich fal w impulsie wyrównuje się, a impuls staje się czasowo węższy (rys. 2.6). Optymalną kompensację (minimalny czas trwania impulsu) dobiera się przez przesuwanie pryzmatów A i B. Pryzmaty te przesuwają się w taki sposób, że nie zmieniają biegu promieni, tylko dodawane jest więcej lub mniej szkła na drodze optycznej promieni, co powoduje większą lub mniejszą ujemną dyspersję prędkości grupowej.



Rys. 2.6. Schematyczne przedstawienie działania układu pryzmatów:  
 a) impuls przed, b) impuls po przejściu przez pryzmaty  
 ( CZ - fale „czerwone”, N - fale „niebieskie” )

Pomiędzy pryzmatami znajduje się szczelina, która wybiera pewien przedział długości fal spośród całego spektrum emitowanego przez ośrodek laserujący. Przesuwając szczelinę wybiera się przedział odpowiednich długości fal dokonując tym samym strojenia lasera.

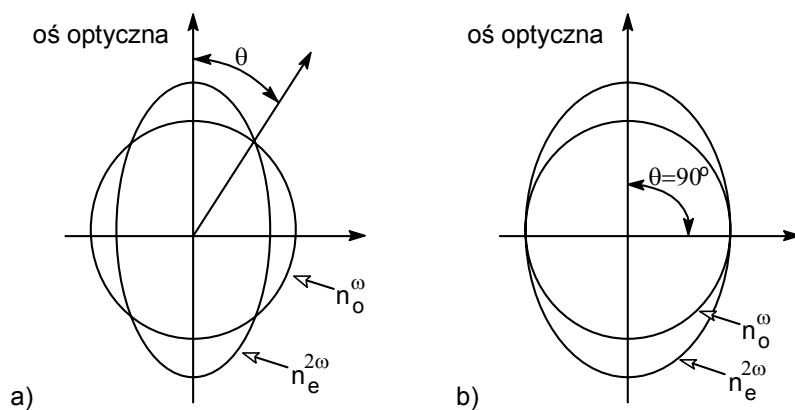
Szerokość połówkowa wychodzących z „Tsunami” impulsów ( FWHM ) wynosiła poniżej 80 fs. Odpowiada temu szerokość spektralna 10-15 nm (przy długości fali 800 nm). Średnia moc na wyjściu lasera równa jest około 800 mW.

### Laser pompujący „Millennia”

Laser „Millennia” [14], służący do pompowania lasera „Tsunami”, jest laserem ciągłym, emitującym zieloną wiązkę światła o długości 532 nm i mocy 5.5 W. Ośrodkiem czynnym jest kryształ Nd:YVO<sub>4</sub>, w którym jony neodymu Nd<sup>3+</sup> emitują falę o długości 1064 nm. Pompowanie odbywa się za pomocą światła z układu diod półprzewodnikowych (emisja około 800 nm), doprowadzanego do lasera „Millennia” poprzez dwa światłowody. Światłowody te pompują wzdłużnie kryształ laserujący z dwóch przeciwnych stron mocą 13 W każdy. Wyjściową długość fali otrzymuje się przez generację drugiej harmonicznej w kryształ LBO (LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>), umieszczonym wewnątrz rezonatora.

W kryształ LBO otrzymuje się kąt dopasowania fazowego równy 90° (rys. 2.7b). W takim przypadku kierunek strumienia energii promienia nadzwyczajnego jest równy kierunkowi propagacji ([1], [2]). Dzięki temu wiązka o częstotliwości podstawowej oraz wiązka drugiej harmonicznej poruszają się współliniowo i generacja podwojonej częstotliwości jest najbardziej efektywna. Zgrubne dopasowanie uzyskuje się poprzez odpowiednie ustawianie kryształu względem wiązki wewnątrz rezonatora. Dokładne dopasowanie, a więc największą wydajność generacji można otrzymać przez zmianę temperatury kryształu LBO.

Ponadto, w laserze „Millennia” zastosowano opatentowaną przez firmę Spectra Physics metodę QMAD (*quiet multiaxial mode doubling*), dzięki której w znacznym stopniu wyeliminowane są fluktuacje natężenia wiązki drugiej harmonicznej. Poprzez wydłużenie rezonatora laserowego do ok. 1 m uzyskuje się blisko 100 modów podłużnych. Każdy z nich ma wskutek tego stosunkowo niewielką moc i nie wywołuje w kryształ LBO efektów nieliniowych wyższego rzędu, które zakłócają generację drugiej harmonicznej.



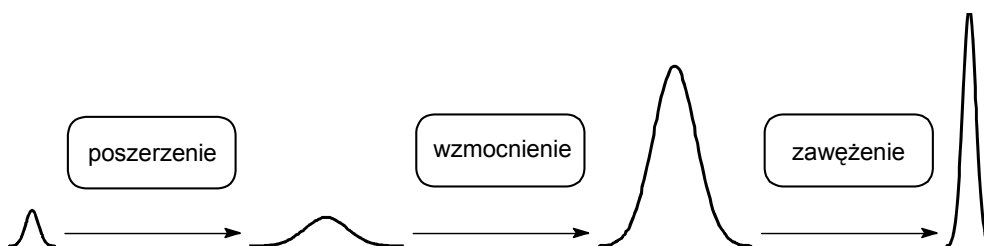
Rys. 2.7. Elipsoidy współczynników załamania i kąt dopasowania fazowego  $\theta$  przy generacji drugiej harmonicznej światła:

a) typowy przypadek, b) dopasowanie fazowe przy  $90^\circ$

Oznaczenia:  $n_o^\omega$  - współczynnik załamania promienia zwyczajnego wiązki podstawowej,  $n_e^{2\omega}$  - współczynnik załamania promienia nadzwyczajnego wiązki drugiej harmonicznej.

### Wzmacniacz „Spitfire”

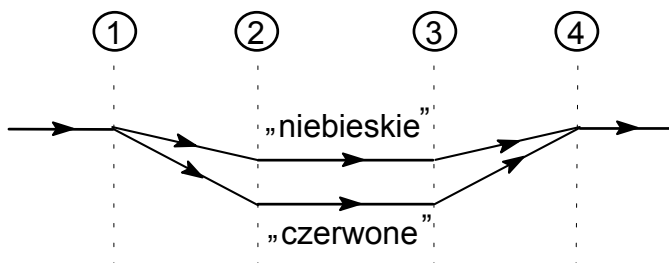
Po wyjściu z oscylatora "Tsunami" impulsy femtosekundowe kierowane są do wzmacniacza regeneratywnego „Spitfire” [15], w którym ulegają selektywnemu wzmocnieniu około  $10^5$  razy. W efekcie otrzymuje się impulsy o szerokości połówkowej poniżej 130 fs, częstotliwości repetycji do 1 kHz i średniej mocy do 1.1 W. Odpowiada to mocy zmagazynowanej w pojedynczym impulsie równej około  $10^{10}$  W. Tak silne impulsy doprowadziłyby do zniszczenia ośrodka wzmacniającego. W związku z tym przed procesem wzmacniania impulsy zostają poszerzone w czasie (ok.  $10^4$  razy), aby ich energia została rozłożona na większy przedział czasowy. Po wzmocnieniu impulsy ulegają z powrotem zawężeniu (kompresji) do szerokości bliskiej szerokości wejściowej. Schematycznie taki proces wzmacniania ultrakrótkich impulsów światła został przedstawiony na rys. 2.8.



Rys. 2.8. Zasada wzmacniania ultrakrótkich impulsów.

Poszerzanie i zawężanie impulsu odbywa się za pomocą układów z czterokrotnym odbiciem światła od siatki dyfrakcyjnej [9]. W przypadku poszerzenia stwarza się sytuację, że im krótsze są długości fal składające się na impuls, tym mają do pokonania dłuższą drogę. W efekcie impuls rozmywa się i, tak jak w przypadku dodatniej dyspersji prędkości grupowej, z przodu znajduje się światło „czerwone”, z

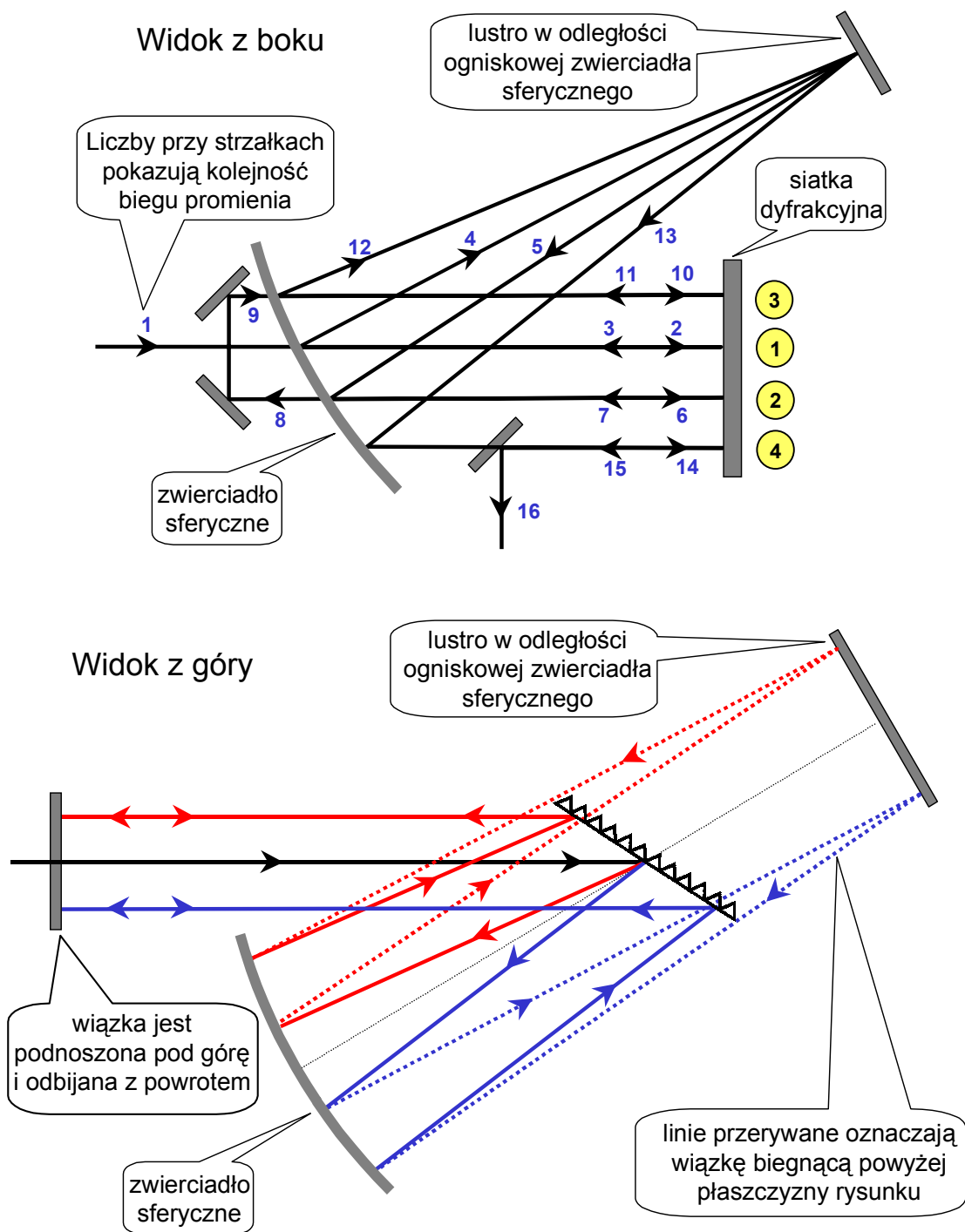
tyłu – „niebieskie”. Zawężanie jest procesem odwrotnym - światło przepuszcza się tak, aby fale czerwone pokonywały dłuższą drogę i tym samym różnice w czasowym położeniu poszczególnych składowych impulsu zostały wyrównane. Przykład takiego układu kompresującego impulsy pokazano na rys. 2.9.



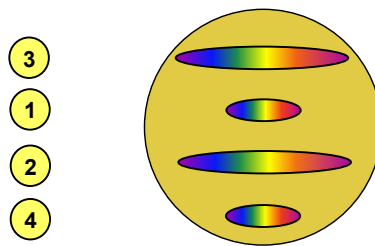
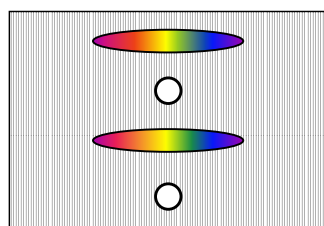
*Rys. 2.9. Ugięcia impulsu świetlnego na czterech kolejnych siatkach dyfrakcyjnych, powodujące ujemną dyspersję prędkości grupowej (fale „czerwone” mają do pokonania dłuższą drogę niż fale „niebieskie” i są względem nich opóźniane). Po przejściu przez pierwsze dwie siatki fale o różnych długościach biegną równoległe, lecz są przestrzennie rozdzielone. Po przejściu przez kolejne dwie siatki szerokość przestrzenna wiązki jest taka jak wejściowa.*

We wzmacniaczu „Spitfire” stosuje się układy z jedną siatką dyfrakcyjną, od której światło jest czterokrotnie odbijane. W przypadku poszerzania z jednej strony znajduje się specjalne zakrzywione złote zwierciadło zmieniające położenie wiązki w pionie i dające efekt dodatniej dyspersji. Dokładny bieg wiązki w układzie poszerzającym i zawężającym impulsy oraz obraz wiązki na siatce dyfrakcyjnej pokazany jest na rysunkach 2.10 i 2.11. Poza tym siatka dyfrakcyjna układu poszerzającego oraz siatka układu zawężającego umocowane są równoległe na tym samym elemencie obrotowym. Dzięki temu dopasowanie ustawienia siatki na odpowiednią długość fali nośnej dla układu poszerzacza impulsów powoduje automatycznie prawidłowe ustawienie siatki dla kompresora.

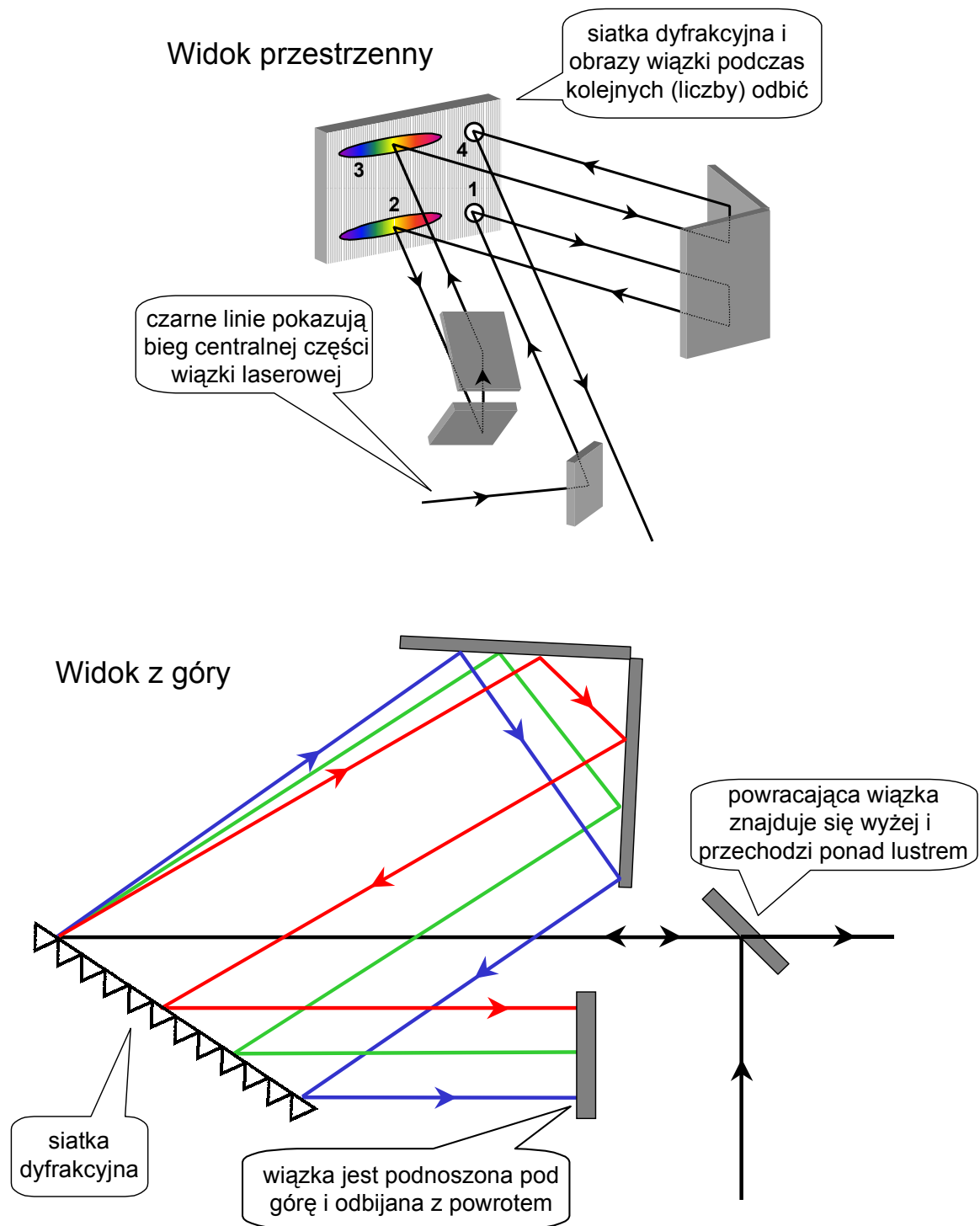
Bardzo istotne jest aby w układzie poszerzacza nie przeciąć biegu wiązki, gdyż może to doprowadzić do zniszczenia ośrodka czynnego wzmacniacza. Jeśli w czasie, gdy składowe fale o różnych długościach są rozdzielone przestrzennie (pomiędzy pierwszym i ostatnim odbiciem od siatki dyfrakcyjnej), na ich drodze pojawi się jakaś przeszkoda, która zablokuje część długości fal, to wówczas do wzmacniacza dojdzie tylko pewien przedział spektralny (nie nastąpi więc odpowiednie poszerzenie w czasie). Przejmie on „na siebie” całą inwersję obsadzeń w ośrodku czynnym ( $Ti:Al_2O_3$ ) wzmacniacza, co doprowadzi do zbyt dużego wzrostu mocy i uszkodzenia kryształu oraz komórek Pockelsa.



Obrazy wiązki podczas kolejnych odbić  
 od siatki dyfrakcyjnej:      od złotego zwierciadła sferycznego:



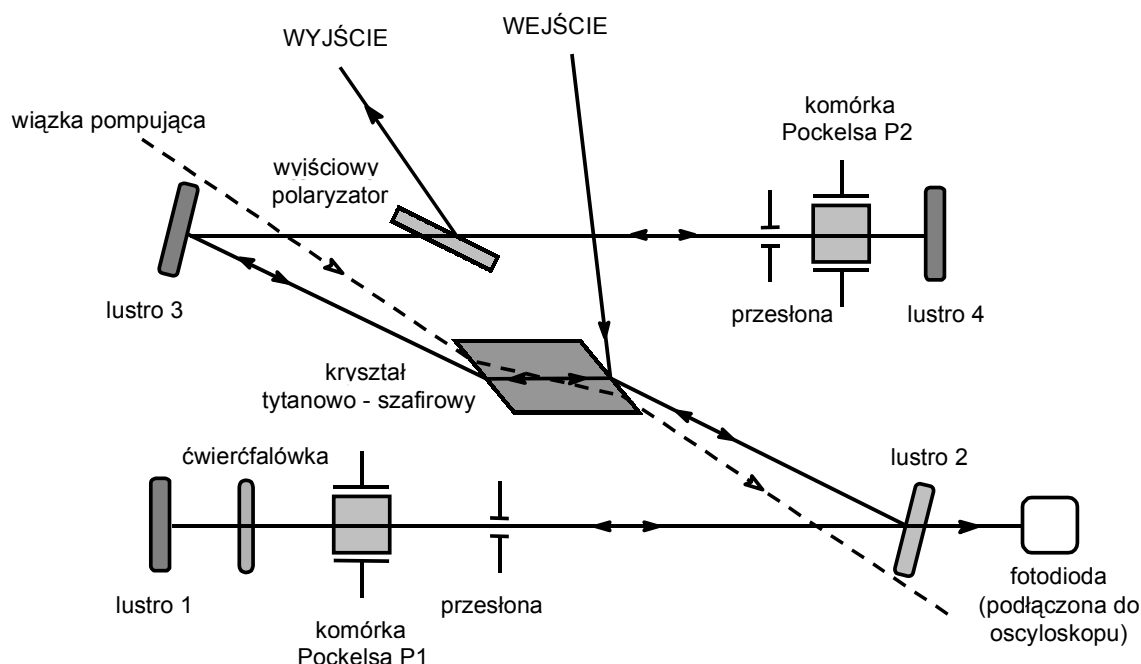
Rys. 2.10. Bieg promieni światlnych w układzie poszerzającym impulsy (stretcher).



Rys. 2.11. Bieg promieni świetlnych w układzie zawężającym impulsy (compressor). Kolory nie odzwierciedlają faktycznie występujących barw wiązek, lecz oznaczają różne długości fal: zielone – długość centralna w impulsie, czerwone – fale o większej długości, niebieskie – fale krótsze.



Proces wzmacnienia przebiega w układzie pokazanym na rys. 2.12, w którym ośrodkiem wzmacniającym jest kryształ tytanowo-szafirowy.



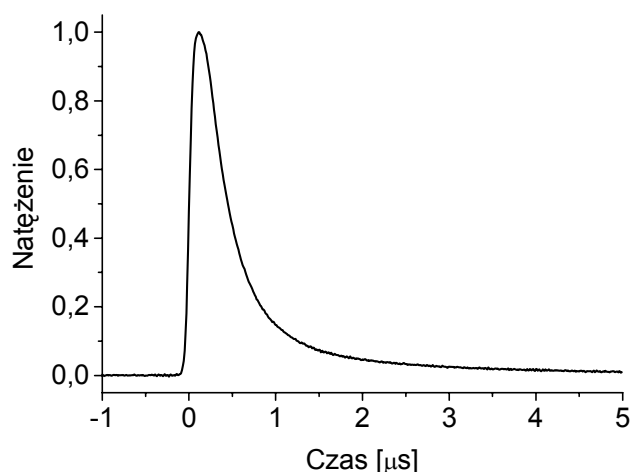
Rys. 2.12. Schemat wzmacniacza regeneratywnego.

Kluczowe znaczenie dla działania wzmacniacza mają dwie komórki Pockelsa, do których przykładane są w odpowiednich momentach napięcia wywołujące wymuszoną dwójłomność optyczną [10] i różnicę w drogach przebiegu dwóch składowych promieni równą  $\lambda/4$  ( $\lambda$ -długość fali wzmacnianego impulsu). Komórki działają więc jak ćwierćfalówki. Muszą być one przełączane z dokładnością do pojedynczych nanosekund, co wymaga zastosowania bardzo szybkiej elektroniki sterującej.

Wyjściowy polaryzator jest tak ustawiony, że odbija w kierunku wyjścia światło spolaryzowane tak, jak impulsy wejściowe (wertykalnie względem płaszczyzny rysunku). W związku z tym impulsy, których kierunek polaryzacji ulegnie skręceniu o  $90^\circ$ , zostają uwięzione w rezonatorze tak długo, dopóki kierunek ten nie zostanie powtórnie zmieniony na pionowy.

W czasie, kiedy ośrodek laserujący nie jest pompowany, obydwie komórki Pockelsa są wyłączone. Przychodzące impulsy z „Tsunami” odbijają się od powierzchni kryształu pod kątem Brewstera i kierowane są do lustra 2. Po odbiciu od lustra 1 i podwójnym przejściu przez ćwierćfalówkę (pierwszy raz przed odbiciem i drugi raz po odbiciu) kierunek polaryzacji zostaje obrócony na horyzontalny. W związku z tym impulsy zostają uwięzione w rezonatorze, ale tylko na pojedynczy przebieg, gdyż po następnym dwukrotnym przejściu przez ćwierćfalówkę ich polaryzacja wraca do pionowej i są wyrzucane przez wyjściowy polaryzator. W efekcie impulsy wprawdzie przechodzą trzykrotnie przez kryształ, lecz ze względu na znikomą inwersję obsadzeń (brak impulsu pompującego) nie doznają w ogóle wzmacnienia.

W momencie nadejścia impulsu pompującego (rys. 2.13) układ przygotowany jest do procesu wzmacniania. Impuls, który ma zostać wzmocniony, odbija się od kryształu  $Ti:Al_2O_3$  i, podobnie jak poprzednio, dwukrotnie przechodzi przez ćwierćfalówkę, doznając skręcenia kierunku polaryzacji o  $90^\circ$ . Następnie, kiedy impuls opuści komórkę P1, kierując się w stronę kryształu, do komórki P1 zostaje przyłożone napięcie, tak że niweluje ona zmiany polaryzacji wprowadzane przez ćwierćfalówkę. Wskutek tego impuls wędruje w rezonatorze i każdorazowo przechodząc przez kryształ zostaje wzmocniany ok. 3-4 krotnie. Przychodzące w tym czasie inne impulsy z oscylatora nie doznają w ogóle skręcenia polaryzacji i po pojedynczym przejściu opuszczają układ. Wzmocniany impuls wykonuje około 20 przejść wewnątrz rezonatora. Następnie, do komórki Pockelsa P2 zostaje przyłożone odpowiednie napięcie, kierunek polaryzacji impulsu obraca się powtórnie o  $90^\circ$  a polaryzator odbija impuls na zewnątrz rezonatora. Cały proces wzmacniania pojedynczego impulsu trwa około 200 ns.

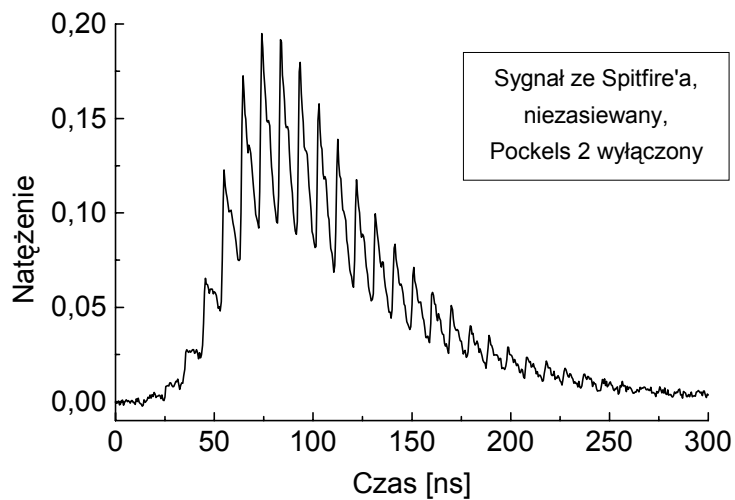


*Rys. 2.13. Kształt impulsu pompującego z lasera „Merlin”, zebrany za pomocą fotodiody podłączonej do cyfrowego oscyloskopu. Zmierzona szerokość półwkowa impulsu wynosi 450 ns.*

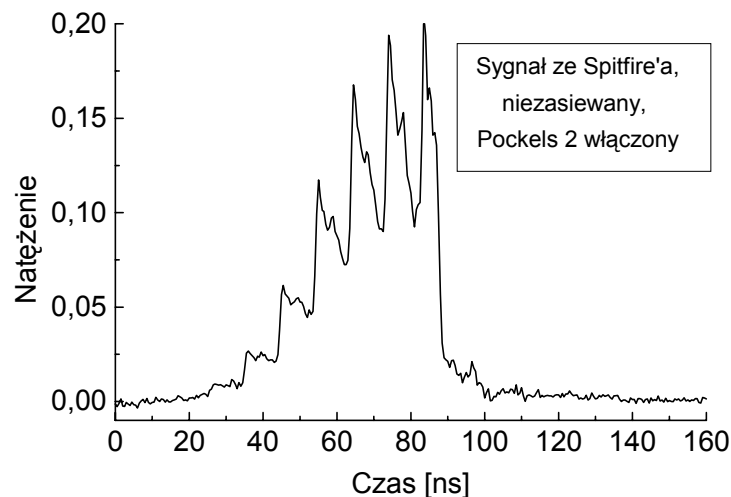
Moment włączenia obydwu komórek Pockelsa dobiera się obserwując obraz przebiegu impulsów w rezonatorze na ekranie oscyloskopu. Oscyloskop pokazuje sygnał z fotodiody, umieszczonej za lustrem 2, które jest częściowo przepuszczalne.

Na rys. 2.14 i 2.15 przedstawione zostały przykładowe sygnały z tej fotodiody dla różnych etapów ustawiania optymalnego działania wzmacniacza. Zostały one zebrane za pomocą cyfrowego oscyloskopu Tektronix.

Rys. 2.14 pokazuje zmiany natężenia światła w rezonatorze wzmacniacza w przypadku braku „zasiewania” (*seeding*), czyli przy zablokowaniu dojścia impulsów femtosekundowych z lasera „Tsunami”. W takiej sytuacji wzmacniacz działa jak zwyczajny laser bez synchronizacji modów – wprawdzie konkurencja między chaotycznie wygenerowanymi modami faworyzuje początkowe silniejsze fluktuacje, ale pomiędzy maksimami znajduje się również dużo światła laserowego.



a)



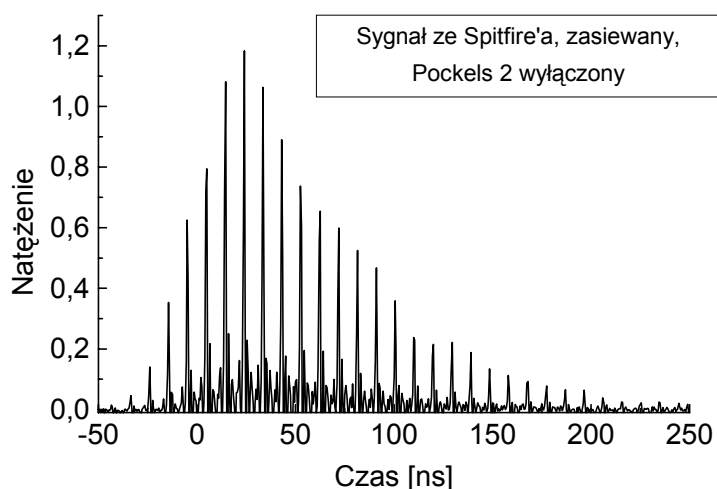
b)

Rys. 2.14. Sygnał z fotodiody z rezonatora wzmacniacza „Spitfire” bez „zasiewania” femtosekundowymi impulsami z „Tsunami”:  
 a) bez włączenia komórki Pockelsa P2; b) z włączeniem P2.

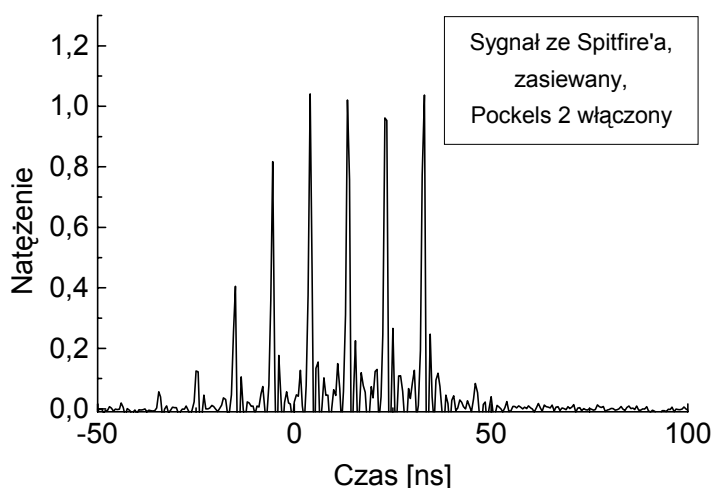
Zupełnie inna sytuacja występuje, gdy wzmacniany jest impuls z oscylatora (rys. 2.15). Wówczas tylko on przejmie na siebie całą inwersję obsadzeń w ośrodku czynnym wzmacniacza, gdyż spontanicznie pojawiające się inne mody są zbyt słabe, aby konkurować z zsynchronizowanymi modami znacznie silniejszego impulsu. Impuls za każdym kolejnym przebiegiem jest wzmacniany do coraz większych wartości natężenia i każdorazowo w momencie dojścia do lustra 2 (od strony lustra 1, a nie kryształu) wywołuje sygnał w fotodiodzie, objawiający się jako wąski pik na ekranie oscyloskopu. Odległość między sąsiednimi pikami, wynosząca 9.5 ns, jest więc czasem przejścia impulsu przez rezonator (w jedną stronę i z powrotem).

Po pewnym czasie impuls osiąga na tyle duże natężenie i pompowanie z „Merlina” zmniejsza się na tyle, że straty w rezonatorze zaczynają przewyższać wzmocnienie i natężenie impulsu maleje (rys. 2.15a). Należy zatem włączyć komórkę Pockelsa P2 w momencie, gdy wyrzuci ona z rezonatora najbardziej wzmocniony

impuls, czyli tak ustawić opóźnienie, aby sygnał został obcięty tuż za maksimum (rys. 2.15b).



a)



b)

Rys.2.15. Sygnał z fotodiody z rezonatora wzmacniacza „Spitfire” przy „zasiewaniu” femtosekundowymi impulsami z „Tsunami”:

a) bez włączenia komórki Pockelsa P2; b) z włączeniem P2.

### Laser pompujący „Merlin”

Wiązka pompująca do wzmacniacza regeneratywnego dostarczana jest przez laser „Merlin” [16], w którym ośrodkiem czynnym jest kryształ Nd: LiYF<sub>4</sub>. Pracuje on w układzie z akustooptyczną modulacją dobroci rezonatora, generując impulsy gigantyczne o szerokości połówkowej ok. 450 ns (rys. 2.13) i częstotliwości 1 kHz. Średnia moc wychodzącej wiązki wynosi 10 W. Przejście laserujące zachodzi na długości 1053 nm. Wewnątrz rezonatora znajduje się kryształ LBO, w którym wytwarzana jest druga harmoniczna o długości 527 nm. Kryształ LBO utrzymywany jest w stałej temperaturze 318.8 °F (ok. 145 °C); nawet wówczas, gdy laser nie pracuje. Utrzymywanie tak wysokiej temperaturze zapobiega gromadzeniu się pary wodnej, gdyż kryształ LBO jest silnie higroskopijny.

## Generacja 2 i 3 harmonicznej

Wzmocnione impulsy femtosekundowe kierowane są do generatora drugiej i trzeciej harmonicznej. Druga harmoniczna generowana jest w kryształach KDP o grubości 1.5 mm na zasadzie podwajania częstości ( $\omega \rightarrow 2\omega$ ). W drugim kryształach KDP o grubości 0.4 mm odbywa się sumowanie częstości wiązki podstawowej i jej drugiej harmonicznej [2] ( $\omega+2\omega \rightarrow 3\omega$ ), dające w efekcie trzecią harmoniczną. Średnia moc drugiej harmonicznej wynosi do 200 mW, a trzeciej harmonicznej – do 60 mW. Po wyjściu z układu w eksperymentach mierzących absorpcję przejściową druga lub trzecia harmoniczna służą do wzbudzenia próbki, natomiast wiązka podstawowa przekształcana jest w kontinuum światła białego.

## Chłodzenie laserów

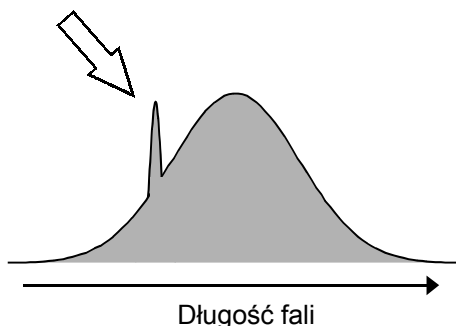
Chłodzenie kryształów laserujących w laserach „Millennia”, „Tsunami” i „Spitfire” odbywa się wodą destylowaną z zamkniętego obiegu ultratermostatu, ustawionego na temperaturę 18 °C. Laser „Merlin” ma osobne chłodzenie z dwuobiegowym przepływem wody, wbudowanym w zasilacz. Destylowana woda w obiegu wewnętrznym chłodzi bezpośrednio kryształ Nd: LiYF<sub>4</sub>, i wymienia ciepło z wodą bieżącą z obiegu zewnętrznego. Specjalny zawór otwiera obieg zewnętrzny tylko wówczas, kiedy jest to konieczne, czyli kiedy temperatura wody w obiegu wewnętrznym się podnosi.

## Diagnostyka impulsów femtosekundowych

W działaniu wzmacniacza regeneratywnego bardzo krytyczny jest warunek, aby długość czasowa przychodzących z oscylatora impulsów była mniejsza niż 100 fs. W przeciwnym wypadku impulsy nie będą miały dostatecznej szerokości spektralnej, tym samym nie zostaną odpowiednio poszerzone czasowo i kryształ tytanowo-szafirowy we wzmacniaczu może ulec zniszczeniu. Aby zabezpieczyć się przed taką sytuacją stosuje się specjalny układ BWD (*Beam Waist Diagnostic*). Składa się on (rys. 2.3) z siatki dyfrakcyjnej, układu naprowadzających lusterek i soczewek oraz fotodiody, podłączonej do wzmacniacza. Część światła z impulsów wychodzących z „Tsunami” jest uginana na siatce dyfrakcyjnej i tworzy szeroką wiązkę, która pada na otwór fotodiody. Otwór ten jest ustawiony niecentralnie względem środka wiązki, przez co fotodioda wysyła sygnał tylko wówczas, gdy impulsy mają odpowiednią szerokość spektralną (impulsy dłuższe niż 100 fs nie utworzą odpowiednio szerokiej wiązki, gdyż mają węższy zakres spektralny, i światło nie dotrze do otworu fotodiody). Komórki Pockelsa pod nieobecność sygnału z fotodiody układu BWD są rozłączane, przez co wzmacnianie w ogóle nie następuje.

Niewielka część z wiązki światła wychodzącej z „Tsunami” dochodzi do kontrolnego monochromatora Oriel 77250 (rys. 3.1). Obraz ugięcia na siatce dyfrakcyjnej zbierany jest przez kamerę CCD TM-7CN firmy Pulnix America i kierowany do analizatora obrazu Colorado Video Model 321. Analizator ten może mierzyć natężenie obrazu wzdłuż wybranej linii cięcia. Następnie do monitora wysyłany jest obraz wiązki po przejściu przez monochromator oraz rozkład jej natężenia wraz z skalującymi liniami. W ten sposób można stale obserwować i kontrolować spektralny rozkład impulsów. Zmieniając centralną długość fali na monochromatorze uzyskujemy przesuwanie profilu spektrum na ekranie, co umożliwia pomiar szerokości połówkowej. Na podstawie tabeli 2.1 (przy założonym kształcie impulsów) można wówczas oszacować czas trwania impulsu. Poza tym obserwacja rozkładu spektralnego konieczna jest do zabezpieczenia się przed

sytuacją, gdy obok zsynchronizowanych impulsów femtosekundowych pojawi się wąska spektralnie składowa pikosekundowa lub ciągła (rys. 2.16). Wzmacnianie jej doprowadziłoby do zniszczenia ośrodka czynnego w laserze „Spitfire” a układ BWD nie może jej wykryć, gdyż część światła jest wciąż ze szerokiego przedziału długości fal.



Rys. 2.16. Impuls pikosekundowy lub ciągły, istniejący razem z szerokim spektralnie impulsem femtosekundowymi.

W tabeli 2.2 zostały zebrane podstawowe parametry elementów układu do generacji impulsów femtosekundowych (laserów i generatora harmonicznych).

Tabela 2.2  
Podstawowe parametry elementów układu do generacji impulsów femtosekundowych.

Układ	Emitowana długość fali [nm]	Czas trwania i częstotliwość impulsu	Średnia moc	Ośrodek czynny	Pompowanie
„Millennia”	532	laser ciągły	5.5 W	Nd:YVO <sub>4</sub>	diody półprz.
„Tsunami”	690 - 1080	< 80 fs, 82 MHz	800 mW	Ti:szafir	„Millennia”
„Merlin”	527	≈ 450 ns 1 kHz	10 W	Nd: LiYF <sub>4</sub>	lampy błyskowe
„Spitfire”	750 - 830	< 130 fs, 1 kHz	1.1 W	Ti:szafir	„Merlin”
Generator 2 harm.	375 - 415	< 145 fs (*), 1 kHz	do 200 mW	KDP	-
Generator 3 harm.	250 - 277	< 155 fs (*), 1 kHz	do 60 mW	KDP	-

(\*) – poszerzenie szerokości czasowej zostało oszacowane na podstawie uwzględnienia efektu GVD podczas przechodzenia przez kryształ KDP

## 2.3. Generacja kontinuum światła białego

Ultrakrótkie impulsy laserowe przechodząc przez ośrodek dielektryczny mogą generować kontinuum światła białego. Poszerzenie spektralne impulsów zachodzi głównie wskutek zjawiska automodulacji fazowej [9] (*SPM, self-phase modulation*), wywołanego przez zmieniający się w czasie współczynnik załamania ośrodka. Te zmiany współczynnika załamania powodują modulację fazy pola elektrycznego, stąd nazwa zjawiska.

Pod wpływem silnego pola elektrycznego  $E$  (pochodzącego od biegnącej fali elektromagnetycznej) ośrodek może wykazywać własności nieliniowe i wówczas współczynnik załamania światła  $n$  dany jest wzorem:

$$n = n_0 + n_2 |E|^2, \quad (2.13)$$

gdzie:  $n_0$  - część liniowa,  $n_2$  - współczynnik odpowiedzialny za efekty nieliniowe.

Punktem wyjścia do rozważań nad modulacją fazową jest równanie falowe dla pola elektrycznego, które przy założeniu liniowej polaryzacji i propagacji w kierunku osi "z" ma postać:

$$\frac{\partial^2 E(z,t)}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} (n^2 E(z,t)) = 0 \quad (2.14)$$

Podstawiając do powyższego równania  $E(z,t) = A(z,t) \exp[i(k_0 z - \omega_0 t)]$  (gdzie  $A(z,t)$  jest zespoloną obwiednią impulsu, a  $k_0$  i  $\omega_0$  są odpowiednio wartością wektora falowego oraz częstotliwością fali nośnej) oraz korzystając z równania (2.13) dostajemy równanie:

$$\frac{\partial A}{\partial z} + \frac{n_0}{c} \frac{\partial A}{\partial t} = i \frac{n_2 \omega_0}{c} |A|^2 A. \quad (2.15)$$

Przy wyprowadzeniu tego wzoru założono powoli zmieniającą się funkcję  $A(z,t)$ , przez co pominięto jej drugie pochodne po czasie i położeniu, a po prawej stronie pozostawiono tylko wyraz bez pochodnych z  $A$ . Przedstawiając funkcję  $A(z,t)$  w postaci  $A = |A| \exp(i\varphi)$  i wprowadzając nową zmienną  $\tau = t - z n_0 / c$  (czas lokalny w impulsie) otrzymujemy rozwiązanie na zmianę fazy w poszczególnych częściach impulsu w postaci:

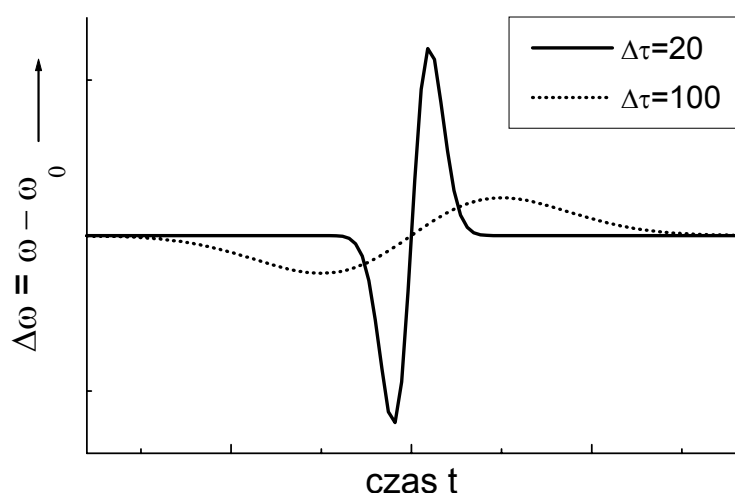
$$\Delta\varphi = \frac{n_2 \omega_0 z}{c} |A(\tau)|^2. \quad (2.16)$$

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

$$\Delta\omega = -\frac{\partial(\Delta\varphi)}{\partial\tau} = -\frac{n_2 \omega_0 z}{c} \frac{\partial}{\partial\tau} |A(\tau)|^2. \quad (2.17)$$

Z równania tego wynika, że w części narastającej impulsu ( $\partial|A|^2/\partial\tau > 0$ ) występują zmniejszone częstości ( $\Delta\omega < 0$ ), natomiast w części opadającej - częstości większe od  $\omega_0$ . Tak więc początek impulsu po przejściu przez ośrodek nieliniowy jest przesunięty ku czerwieni, maksimum impulsu - nieprzesunięte, a koniec przesunięty

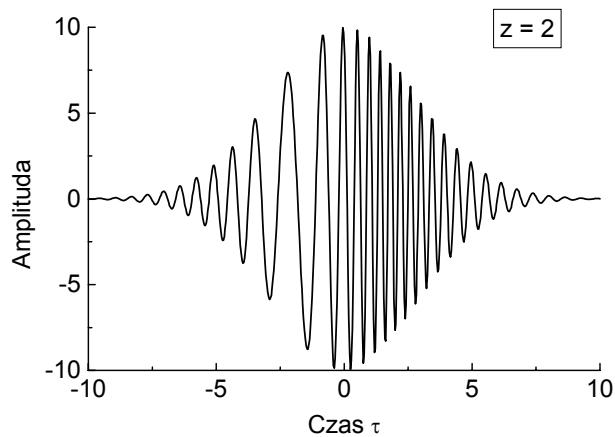
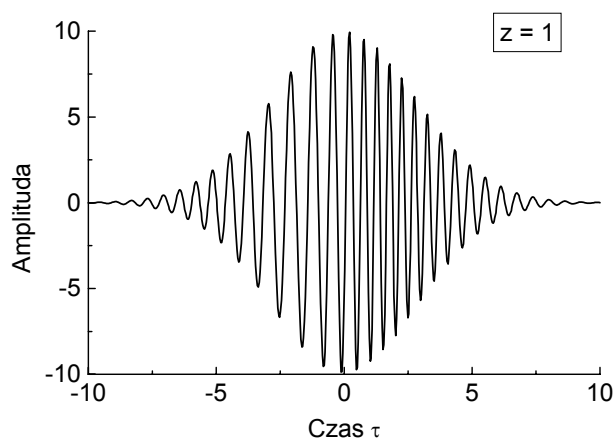
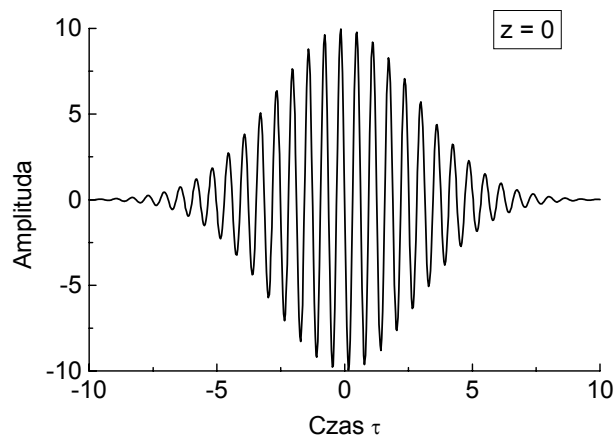
ku fioletowi. Na rys. 2.17 wykreślono zmiany częstości w poszczególnych czasach lokalnych. Wykres ten otrzymano na podstawie wzoru (2.17) przyjmując, że kształt impulsu  $|A(\tau)|$  dany jest krzywą Gaussa. Zmiany częstości wykreślone są dla dwóch przykładowych impulsów o takiej samej maksymalnej amplitudzie, lecz różnych szerokościach czasowych, pokonujących tę samą drogę w ośrodku nieliniowym. Z rysunku wynika, że zakres wygenerowanych częstości silnie zależy od czasu trwania impulsu – im impuls krótszy, tym powstaje szersze kontinuum. Tłumaczy to fakt, dlaczego generacja białego światła zachodzi dla ultrakrótkich impulsów: piko- i subpikosekundowych. Natomiast na rys. 2.18 pokazano przykładową symulację efektu automodulacji fazowej w oparciu o wzór (2.16). Widać z niego, że zmiana częstości jest największa tam, gdzie występują największe zmiany nachylenia profilu impulsu, tak jak pokazuje to rys. 2.17.



*Rys. 2.17. Zależność poszerzenia spektralnego od czasu lokalnego w impulsie przy założeniu gaussowskiego kształtu impulsów. Obydwa impulsy mają taką samą maksymalną amplitudę i przebyły taką samą drogę w ośrodku, a różnią się jedynie czasem trwania.*

Powyższe rozważania dotyczą idealnego przypadku, gdy kształt wejściowego impulsu nie zmienia się oraz odpowiedź ośrodka jest natychmiastowa. Jeśli np. ośrodek wykazuje pewną bezwładność wobec impulsu laserowego, to wzór (2.17) przestaje być słuszny i widmo jest asymetryczne (większa część po stronie częstotliwości niższych od fali laserowej). W większości przypadków generacji światła białego mogą towarzyszyć następujące procesy:





Rys.2.18. Symulacja efektu automodulacji fazowej po przebyciu różnych dróg “z” w ośrodku nieliniowym. Wykresy wykonano w oparciu o wzór:

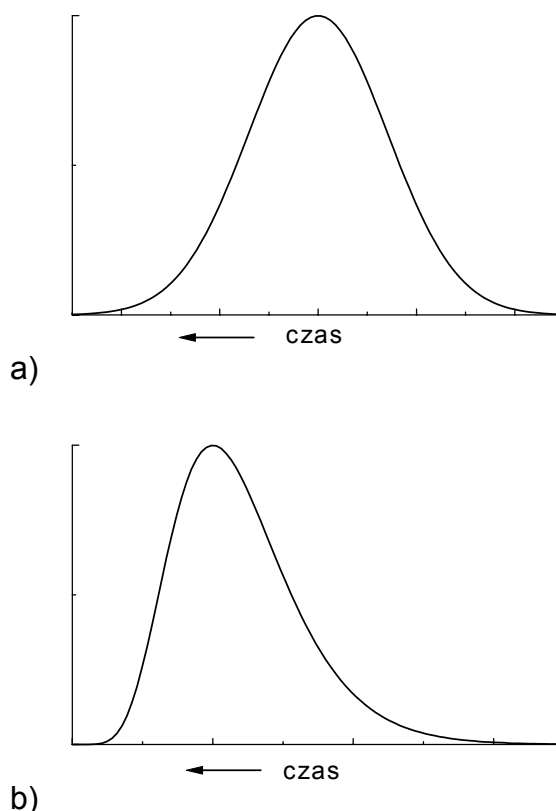
$$E(\tau) = |A(\tau)| \sin\left(\omega_0 \tau + \frac{n_2}{c} \omega_0 |A(\tau)|^2 z\right), \quad A(\tau) = A_0 \exp\left(-\frac{\tau^2}{\Delta^2}\right),$$

przyjmując następujące wartości:  $\omega_0=10$ ,  $n_2/c=0.01$ ,  $A_0=10$ ,  $\Delta=4$ .

Ze względu na oś czasu początek impulsu znajduje się z lewej strony, koniec natomiast – z prawej.

- Efekt spiętrzania się zbocza [9] (*self-steepening*).

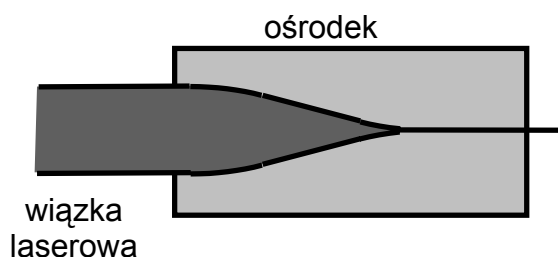
Ze wzoru (2.13) wynika, że dla  $n_2 > 0$  w ośrodku nieliniowym maksimum impulsu porusza się wolniej niż jego początek i koniec, gdyż dla większych natężeń światła występuje większy współczynnik załamania. W związku z tym w trakcie przechodzenia przez ośrodek część narastająca impulsu staje się coraz bardziej łagodna, natomiast część opadająca - coraz bardziej stroma. Przykład takiej asymetryczności kształtu impulsu jest pokazany na rys. 2.19. W krańcowych przypadkach impuls może kończyć się niemal pionowym spadkiem, stąd nazwa zjawiska.



Rys.2.19. Symetryczny (a) i asymetryczny (b) impuls.

- Samoogniskowanie się wiązki laserowej [10], [11] (*self-focusing*)

Wzór (2.13) wskazuje, że jeśli natężenie światła w impulsie ma pewien rozkład radialny, to również współczynnik załamania może zależeć od odległości od osi wiązki. Jeśli natężenie wiązki jest największe w centrum, to tam występuje też największy współczynnik załamania. Powoduje to modyfikację czoła fali i przekrój poprzeczny wiązki zawęża się (jeśli efekt ten przewyższa rozbieżność wiązki wynikającą z dyfrakcji). Na odpowiednio długiej drodze w ośrodku nieliniowym wiązka może zogniskować się do pojedynczej (rys.2.20) lub kilku nici, w których natężenie pola elektrycznego jest bardzo duże. Skoncentrowanie energii impulsu w wąskiej nici prowadzi do wzmocnienia efektu automodulacji fazowej i jeszcze większego poszerzenia spektralnego.



Rys. 2.20. Obrazowe przedstawienie efektu samoogniskowania.

- Dyspersja prędkości grupowej (*GVD, group velocity dispersion*)

Współczynnik załamania światła wykazuje dyspersję, czyli zależność od częstotliwości fali elektromagnetycznej. W przypadku dyspersji normalnej rośnie on wraz ze wzrostem częstości. Wskutek tego w ośrodku materialnym fale czerwone poruszają się szybciej niż niebieskie i w początkowej części impulsu występują dłuższe fale niż w końcowej. Im droga w ośrodku jest dłuższa, tym większe stają się różnice w położeniu poszczególnych częstości w impulsie i impuls coraz mocniej się poszerza. Dokładniejsze omówienie tego efektu znajduje się w rozdziale 3.2.

- Wymuszone rozpraszanie ramanowskie [10] (*SRS, stimulated Raman scattering*)

Występuje wskutek oddziaływania fotonu z fononem drgań oscylacyjnych cząsteczek ośrodka. Molekuła wzbudzona impulsem laserowym do wyższego stanu energetycznego powraca do stanu podstawowego, ale na wyższy poziom oscylacyjny, wskutek czego wyemitowany zostaje kwant o niższej energii od pochłoniętego (foton stokesowski).

- Czterofotonowa generacja parametryczna [11] (*FPPG, four-photon parametric generation*)

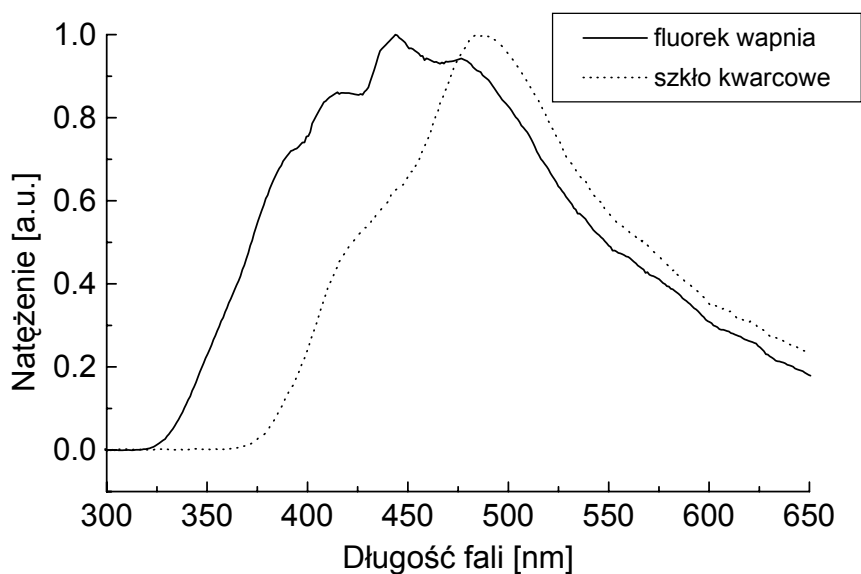
Poszerzenie spektralne impulsu może także wynikać z procesów czterofotonowych. Generacja parametryczna polega na powstawaniu z dwóch kwantów promieniowania laserowego jednego fotonu o większej częstości (antystokesowski) oraz jednego fotonu o mniejszej częstości (stokesowski):

$$\omega_L + \omega_L = \omega_S + \omega_A. \quad (2.18)$$

Procesy te prowadzą do rozkładu kąтового w widmie kontinuum i przestrzennego rozdzielania różnych częstości, gdyż do zaistnienia generacji określonej długości fali konieczne jest spełnienie warunku dopasowania fazowego:

$$2 \mathbf{k}_L = \mathbf{k}_S + \mathbf{k}_A. \quad (2.19)$$

Przykładowy rozkład spektralny kontinuum impulsu światła białego pokazano na rys. 2.21. Jest to widmo światła białego powstałego po zogniskowaniu impulsu laserowego na płaskorównoległej, wirującej płytce o grubości 2 mm. Generujący impuls laserowy trwał ok. 85 fs, a długości fali wynosiła 800 nm (wiązka podstawowa z układu opisanego w poprzednim rozdziale). Pomiary wykonano dla płytek ze szkła kwarcowego i fluorku wapnia. Z rys. 2.21 widać, że fluorek wapnia daje więcej światła w nadfiolecie. Prawe części zbrocza są zmodyfikowane przez filtr barwny, który „wycina” bardzo intensywną (w stosunku do światła białego) resztę impulsu generującego o długości 800 nm.



Rys. 2.21. Widmo kontinuum światła białego generowane w dwóch różnych materiałach

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

#### 3.1. Absorpcja przejściowa i metody jej pomiaru

Zgodnie z prawem Lamberta-Beera natężenie światła  $I$  po przejściu przez warstwę absorbującą dane jest wzorem:

$$I = I_0 10^{-OD(\lambda)}, \quad (3.1)$$

gdzie  $I_0$  jest natężeniem światła przed ośrodkiem absorbującym, a  $OD(\lambda)$  jest absorpcją lub gęstością optyczną (*Optical Density*), która zależy od grubości warstwy absorbującej  $L$ , stężenia molowego absorbujących cząsteczek  $C$  oraz od molowego współczynnika ekstynkcji  $\varepsilon(\lambda)$ , charakteryzującego spektralne własności ośrodka dla określonej długości fali  $\lambda$ :

$$OD(\lambda) = \varepsilon(\lambda) C L. \quad (3.2)$$

Absorpcja przejściowa pozwala mierzyć zmiany widma absorpcji promieniowania elektromagnetycznego po zaburzeniu układu silnym impulsem światła [17]. Zmianie może ulegać charakterystyka spektralna (wskutek pojawienia się nowych przejść elektronowych ze stanu wzbudzonego lub pochodzących od indywidualów przejściowych, powstałych w następstwie wzbudzenia) lub absorpcja dla istniejących przed wzbudzeniem pasm absorpcji (jej zwiększenie lub zmniejszenie). Nazwa „przejściowa” wskazuje, że absorpcja ta jest widoczna tylko krótko po wzbudzeniu, dopóki cząsteczki nie powrócą do stanu podstawowego. Pomiar absorpcji przejściowej pozwala określić dynamikę dezaktywacji stanów wzbudzonych, tzn. wyznaczyć drogi, jakimi cząsteczka może powracać do stanu podstawowego, zidentyfikować powstałe przejściowe indywiduala, poprzez które następuje zanik, oraz określić ich czasy życia.

Pomiar absorpcji przejściowej realizuje się najczęściej w układzie eksperymentalnym typu pompa – sonda. Silny, kwazimonochromatyczny impuls pompujący wzbudza znaczącą liczbę cząsteczek, a po określonym czasie opóźnienia „ $t$ ” nadchodzi impuls sondujący o widmie światła białego, który analizuje stan, w jakim znajdują się te cząsteczki w danej chwili. Zmieniając czas opóźnienia między impulsami otrzymujemy informacje o stanie cząsteczek w funkcji czasu. Ilościowo absorpcję przejściową po czasie „ $t$ ” od chwili wzbudzenia opisuje zmiana gęstości optycznej układu  $\Delta OD(\lambda, t)$ , zdefiniowana jako różnica gęstości optycznej  $OD(\lambda, t)$  w chwili „ $t$ ” i gęstości optycznej dla układu całkowicie zrelaksowanego (po czasie nieskończenie długim od chwili wzbudzenia)  $OD(\lambda, \infty)$ :

$$\Delta OD(\lambda, t) = OD(\lambda, t) - OD(\lambda, \infty). \quad (3.3)$$

Jeśli przez  $I(\lambda, t)$  oznaczymy natężenie wiązki sondującej po przejściu przez próbkę po czasie  $t$  od wzbudzenia, to na podstawie wzorów (3.1) i (3.3) zmiana absorpcji wynosi:

$$\Delta OD(\lambda, t) = \log \left( \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda, t)} \right) - \log \left( \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda, \infty)} \right) = \log \left( \frac{I(\lambda, \infty)}{I(\lambda, t)} \right), \quad (3.4)$$

W równaniu tym założono, że początkowe natężenia  $I_0$  są takie same dla pomiaru po wzbudzeniu jak i bez wzbudzenia (dla  $t = \infty$ ).

Na rysunku 3.1 przedstawiono zasadę pomiaru absorpcji przejściowej dla całkowicie wyidealizowanego przypadku. Kółka oznaczają liczbę cząsteczek na danym poziomie. Impuls wzbudzający przenosi znaczącą liczbę molekuł do stanu wzbudzonego. Z tego stanu cząsteczka może powrócić bezpośrednio na poziom podstawowy, lub przez stan przejściowy, dla którego pojawiają się nowe pasma absorpcyjne, gdyż ma on odmienny układ poziomów energetycznych. Cząsteczka w stanie bezpośrednio wzbudzonym pochłania z białego impulsu fale „zielone”, natomiast fale „czerwone” i „niebieskie” są charakterystyczne dla absorpcji z indywidualum przejściowego. Mierząc zmianę absorbancji dla różnych czasów nadejścia sondy w stosunku do pompy otrzymujemy trójwymiarowy wykres jej zależności od czasu i długości fali. Widać z niego, że na początku pojawia się silna absorpcja ze stanu bezpośrednio wzbudzonego, która zanika z pewnym czasem (zielona wstęga). W miarę jej zanikania rośnie absorpcja indywidualum przejściowego (wstęgi czerwona i niebieska), którego obsadzenie jest „zasilane” cząsteczkami dezaktywującymi się ze stanu bezpośrednio wzbudzonego.

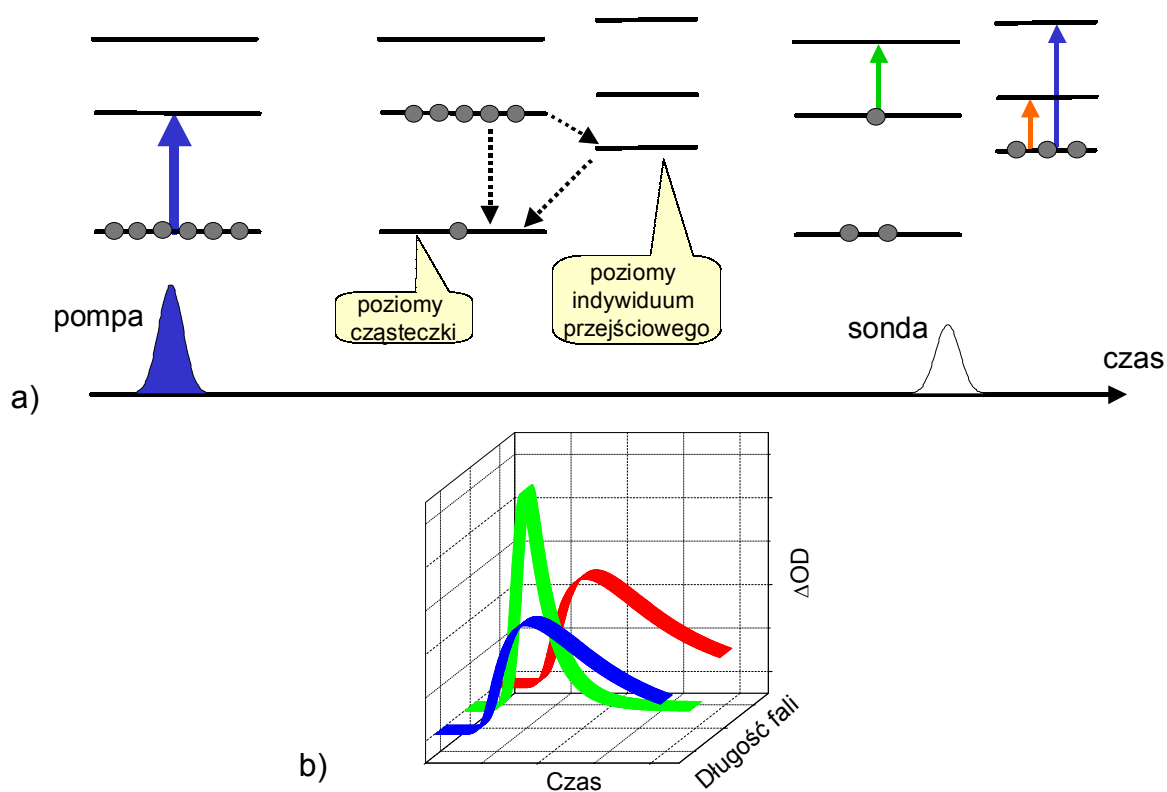
Absorpcję przejściową można mierzyć dwoma metodami: jednowiązkową lub dwuwiązkową (w zależności od liczby wiązek światła białego). W pierwszej metodzie dokonuje się dla zadanych czasów opóźnienia „t” naprzemiennego pomiaru rozkładu spektralnego natężenia wiązki sondującej przechodzącej przez próbkę bez wzbudzenia -  $I(\lambda, \infty)$ , a następnie przez próbkę wzbudzoną -  $I(\lambda, t)$ . W metodzie dwuwiązkowej wiązka światła białego jest podzielona [17] na dwie części: sondującą (przechodzącą przez obszar wzbudzony próbki, dla niej mierzy się  $I(\lambda, t)$ ) i referencyjną (przechodzącą przez obszar niezaburzony, odpowiadającą  $I(\lambda, \infty)$ ). Każda z tych metod ma swoje wady i zalety. W metodzie jednowiązkowej pomiar natężenia w funkcji długości fali dla wzbudzenia i bez impulsu pompującego odbywa się przy identycznym geometrycznym ustawieniu wiązki światła białego względem próbki i detektora, ale zachodzi w różnym czasie, w związku z czym istnieje duży wpływ fluktuacji mocy lasera na mierzone wartości absorbancji. Z kolei w metodzie dwuwiązkowej pomiar  $I(\lambda, t)$  i  $I(\lambda, \infty)$  odbywa się w tym samym czasie, ale bieg obydwu wiązek jest nieco inny.

Pomiar absorpcji przejściowej w układzie dwuwiązkowym przedstawia rys. 3.2. Obydwie wiązki (sondująca i referencyjna) są spektralnie rozdzielane za pomocą siatki dyfrakcyjnej, po czym padają na kamerę CCD, za pomocą której mierzy się ich natężenia dla określonej długości fali.

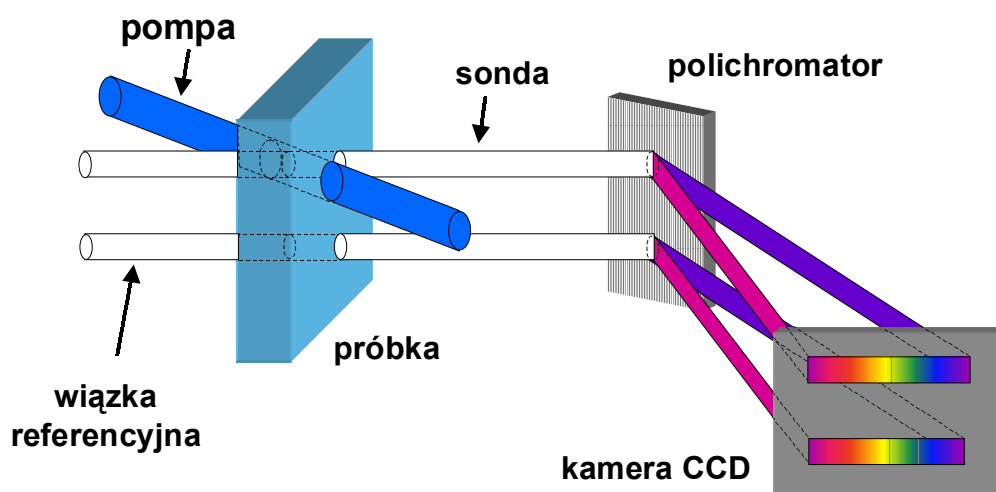
Na podstawie (3.4) zmiana absorbancji wynosi:

$$\Delta OD = \log \left( \frac{I^{(r)}}{I^{(s)}} \right). \quad (3.5)$$

gdzie  $I^{(s)}$  jest natężeniem wiązki sondującej,  $I^{(r)}$  jest natężeniem wiązki referencyjnej.



Rys. 3.1. Zasada pomiaru absorpcji przejściowej:  
 a) absorpcja światła z różnych poziomów energetycznych i zmiana ich obsadzenia w czasie; b) teoretyczny, przykładowy sygnał absorpcji przejściowej dla poziomów z rys. a).



Rys. 3.2. Pomiar absorpcji przejściowej metodą dwuwieżkową.

Takie przybliżenie nie jest jednak często zadawalające, gdyż trudno doprowadzić do idealnie równomiernego rozłożenia natężeń obydwu wiązek (mogą mieć różne natężenia początkowe  $I_0^{(s)}$  i  $I_0^{(r)}$ ). Ponadto, wiązki podążają różnymi drogami optycznymi od próbki do detektora, co może spowodować inne ich zniekształcenia. W związku z tym należy korzystać ze zmodyfikowanego wzoru:

$$\Delta OD = \log \left( \frac{I_0^{(s)}}{I^{(s)}} \right) - \log \left( \frac{I_0^{(r)}}{I^{(r)}} \right) = \log \left( \frac{I^{(r)} I_0^{(s)}}{I^{(s)} I_0^{(r)}} \right), \quad (3.6)$$

Wielkość  $I_0^{(s)} / I_0^{(r)}$  otrzymuje się ze stosunku natężeń wiązki sondującej do referencyjnej przy nieobecności wiązki pompującej. W ten sposób pomiar łączy w sobie zalety zarówno metody jednowiązkowej, jak i dwuwiązkowej.

Oprócz tego od każdego zmierzonego za pomocą kamery CCD natężenia należy odjąć szumy własne detektora, zmierzone bez pompy i sondy. Od natężeń  $I^{(s)}$  i  $I^{(r)}$  trzeba również odjąć rozproszone światło od wiązki pompującej oraz wywołaną przez nią fluorescencję próbki. Dokonuje się tego mierząc natężenie przy oświetleniu próbki wyłącznie pompą, bez obecności wiązki sondującej i referencyjnej.

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  $\Delta OD^{(teor)}(t)$  (np. wykładniczy zanik lub wzrost) z funkcją korelacji wzajemnej między impulsem wzbudzającym i sondującym  $K(t)$ :

$$\Delta OD(t) = K(t) \otimes \Delta OD^{(teor)}(t) = \int_0^t K(\tau) \Delta OD^{(teor)}(t - \tau) d\tau. \quad (3.7)$$

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

Funkcja korelacji  $K(t)$  określa stopień nakładania się dwóch impulsów o obwiedniach danych funkcjami  $f_1(t)$  i  $f_2(t)$  przy różnych opóźnieniach  $t$  między nimi i dana jest wzorem:

$$K(t) = \int_0^t f_1(\tau) f_2(t + \tau) d\tau \quad (3.8)$$

Jeśli przyjmiemy, że obydwa impulsy mają taką samą szerokość połówkową i opisane są taką samą funkcją, to wówczas funkcja korelacji staje się funkcją autokorelacji. Na podstawie tabeli 3.1 można oszacować, jaka jest szerokość połówkowa impulsu przy znanej szerokości połówkowej funkcji autokorelacji.



Tabela 3.1.

Stosunek szerokości połówkowej impulsu  $\Delta t$  do szerokości połówkowej funkcji autokorelacji  $\Delta t_{AC}$  dla różnych kształtów impulsu (na podstawie [3]).  
Funkcje opisujące kształt impulsu i ich wykresy przedstawione są w tabeli 2.1.

Kształt	$\Delta t / \Delta t_{AC}$
impuls prostokątny	1
funkcja dyfrakcyjna	0.751
Funkcja Gaussa	0.707
secans hiperboliczny	0.648
Funkcja Lorentza	0.500
Dwustronny eksponens	0.413

## 3.2. Zjawisko dyspersji prędkości grupowej światła

Zjawisko dyspersji prędkości grupowej światła (GVD, *Group Velocity Dispersion*) polega na zależności prędkości propagacji składowych fal w impulsie świetlnym od ich częstotliwości i prowadzi do czasowego poszerzenia impulsu oraz nierównomiernego rozkładu poszczególnych długości fal w obrębie impulsu.

Do ilościowych obliczeń opóźnień czasowych pomiędzy częściami impulsu o różnych długościach fal używa się grupowego współczynnika załamania  $n_g$ , zdefiniowanego przez analogię do fazowego współczynnika załamania  $n_f$ :

$$v_f = \frac{c}{n_f}, \quad v_g = \frac{c}{n_g}, \quad (3.8)$$

gdzie:  $c$  - prędkość światła w próżni,  $v_f$  - prędkość fazowa,  $v_g$  - prędkość grupowa fali elektromagnetycznej. Prędkości grupowe i fazowe są powiązane z wartościami wektora falowego  $k$  oraz częstotliwością  $\omega$  znanymi relacjami:

$$v_f = \frac{\omega}{k}, \quad v_g = \left( \frac{dk}{d\omega} \right)^{-1}. \quad (3.9)$$

Na podstawie wzorów (3.8) i (3.9) można wyprowadzić [12] następujący związek pomiędzy grupowym i fazowym współczynnikiem załamania:

$$n_g(\lambda) = n_f(\lambda) - \lambda \frac{dn_f(\lambda)}{d\lambda}, \quad (3.10)$$

gdzie  $\lambda$  oznacza długość fali w próżni.

Czas  $\tau(\lambda)$  potrzebny na przejście dystansu  $L$  przez składowe impulsu o długości fali  $\lambda$  w danym ośrodku wynosi zatem (na podstawie (3.8) i (3.10)):

$$\tau(\lambda) = \frac{L}{v_g(\lambda)} = \frac{L}{c} \left( n_f(\lambda) - \lambda \frac{dn_f(\lambda)}{d\lambda} \right). \quad (3.11)$$

Aby wyliczyć różnice czasowe ze wzoru (3.11) trzeba znać zależność  $n_f$  od długości fali dla danego ośrodka. Istnieje kilka równań analitycznie opisujących tę zależność [12]. Najczęściej używa się wzoru Sellmeiera:

$$n_f^2(\lambda) = A + \frac{B}{(\lambda^2 - C)} - D\lambda^2, \quad (3.12)$$

gdzie  $A$ ,  $B$ ,  $C$  i  $D$  są współczynnikami charakterystycznymi dla danego ośrodka, a długości fali wyrażone są w  $\mu\text{m}$ . Np. dla wody współczynniki te wynoszą:  $A=1.7608$ ,  $B=0.0095$ ,  $C=0.0123$ ,  $D=0.0264$ .

Często jako miarę dyspersji prędkości grupowej przyjmuje się tzw. współczynnik GVD, zdefiniowany następująco:

$$D = \frac{d^2 k}{d\omega^2}, \quad (3.13)$$

który na podstawie wzorów (3.8), (3.9) i (3.10) można zapisać jako:

$$D = \frac{\lambda^3}{2\pi c^2} \frac{d^2 n_f}{d\lambda^2}. \quad (3.14)$$

Jeśli w układzie fale o różnych długościach mają do przebycia różne drogi geometryczne  $L$  (np. w różnych układach kompensujących efekt GVD), to zamiast drugiej pochodnej po fazowym współczynniku załamania należy obliczać drugą pochodną z drogi optycznej  $P=L n_f$  [3]:

$$\frac{d^2 n_f}{d\lambda^2} \rightarrow \frac{1}{L} \frac{d^2 P}{d\lambda^2}. \quad (3.15)$$

Gdy  $D>0$  mówimy o dodatniej dyspersji (propagacja w ośrodku) i wówczas dłuższe fale poruszają się szybciej niż krótsze, dlatego czoło impulsu jest przesunięte ku czerwieni, a tył - ku fioletowi. W przypadku ujemnej dyspersji prędkości grupowej ( $D<0$ ) sytuacja jest odwrotna - fale „niebieskie” poruszają się szybciej niż fale „czerwone”.

Na efekt dyspersji prędkości grupowej można spojrzeć jeszcze inaczej. Załóżmy, że paczka falowa składająca się z  $(2N+1)$  modów dana jest wzorem:

$$f(x,t) = \sum_{q=-N}^N A_q \exp[i(\omega_q t - k(\omega_q)x)], \quad (3.16)$$

gdzie:  $A_q$  jest amplitudą  $q$ -tego modu,  $\omega_q = \omega_0 + q \delta\omega$  - częstotliwością danego modu ( $\omega_0$  jest częstotliwością podstawową, a  $\delta\omega$  różnicą częstotliwości między sąsiednimi modami), a wektor falowy  $k(\omega_q)$  można rozwinąć w szereg:

$$k(\omega_q) = k(\omega_0) + \left. \frac{dk}{d\omega} \right|_{\omega_0} (q \delta\omega) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 k}{d\omega^2} \right|_{\omega_0} (q \delta\omega)^2. \quad (3.17)$$

Korzystając z zależności (3.9) i (3.13) można zapisać to rozwinięcie następująco:

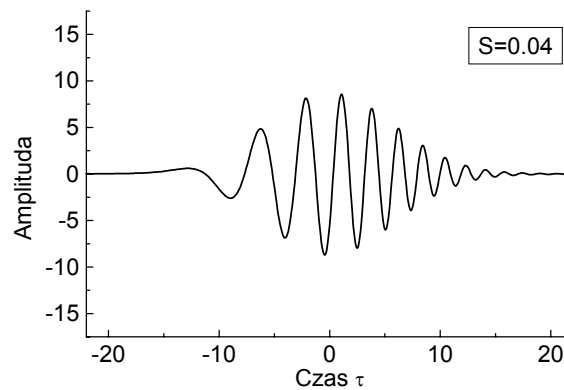
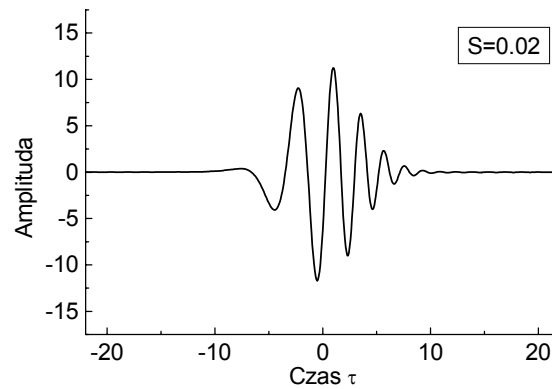
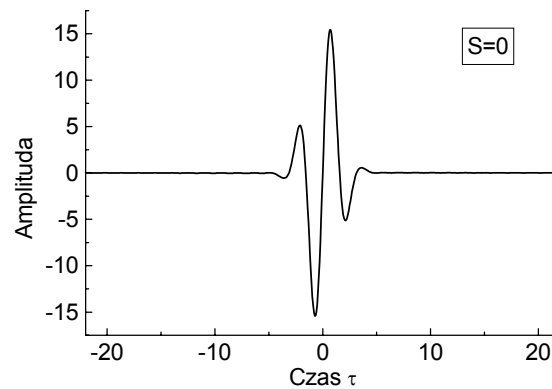
$$k(\omega_q) = k(\omega_0) + \frac{(q \delta\omega)}{v_g} + \frac{1}{2} D (q \delta\omega)^2. \quad (3.18)$$

Podstawiając to wyrażenie do wzoru (3.16) oraz wprowadzając czas lokalny  $\tau = t - x / v_g$  (poruszamy się w nim ze stałą amplitudą obwiedni paczki falowej,  $x$  - droga impulsu w ośrodku) dostajemy:

$$f(x,\tau) = \exp\left[ i x \left( \frac{\omega_0}{v_g} - k(\omega_0) \right) \right] \sum_{q=-N}^N A_q \exp\left[ i \left( (\omega_0 + q \delta\omega)\tau - \frac{1}{2} D x (q \delta\omega)^2 \right) \right] \quad (3.19)$$

Na rysunku 3.3 przedstawiono symulację efektu GVD w oparciu o wzór (3.19). Z wykresów widać, że w miarę zwiększania parametru  $S$  ( $S = D x / 2$ ) paczka falowa coraz bardziej się poszerza i na początku znajdują się fale dłuższe, a na końcu - fale krótsze (należy pamiętać, że oś czasu przebiega od mniejszych do większych

wartości, a więc lewa strona wykresu pokazuje zbocze narastające impulsu, a prawa strona – zbocze opadające).



Rys. 3.3. Symulacja efektu GVD. Na rysunkach wykreślone są funkcje

$$f(\tau) = \sum_{q=-20}^{20} A_q \sin \left[ (2 + 0.1q)\tau - S q^2 \right] \text{ (amplitudy modów są dane krzywą gaussowską}$$

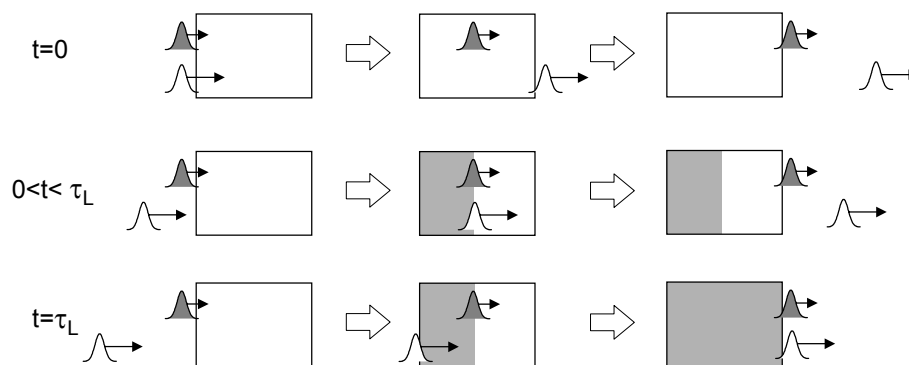
$A_q = \exp(-q^2/100)$ ) dla różnych wartości parametru  $S$ .

Efekt dyspersji prędkości grupowej powoduje rozmycie czasowe sygnału absorpcji przejściowej, zależne od grubości próbki, w której jest ona mierzona. Zwykle długość fali impulsu pompującego jest krótsza niż długość fali impulsu sondującego i pompa porusza się wolniej niż sonda.

Na podstawie wzoru (3.11) różnica w czasie przebiegu przez próbkę o grubości  $L$  impulsu pompującego o długości  $\lambda_p$  i sondującego o długości  $\lambda$  wynosi:

$$\tau_L(\lambda) = \frac{L}{c} (n_g(\lambda_p) - n_g(\lambda)), \quad (3.20)$$

gdzie  $n_g(\lambda)$  jest grupowym współczynnikiem załamania, obliczanym odpowiednio dla długości fali pompy i sondy ze wzoru (3.10). Oznaczmy jako czas „zero” opóźnienie, dla którego impuls pompujący i sondujący przekrywają się tuż przed próbką. Zmieniając opóźnienie  $t$  w zakresie  $0 < t < \tau_L(\lambda)$  będziemy mieli sytuację, że sonda wyprzedzi pompę w obrębie próbki. Ponieważ sygnał absorpcji przejściowej pochodzi tylko od tej części próbki, w której impuls pompujący znalazł się przed sondującym, więc dla powyższego zakresu czasu dostaniemy tylko część całkowitego sygnału. Schematycznie taką sytuację przedstawia rys. 3.4.



Rys. 3.4. Różne położenia impulsu sondującego (biały) względem impulsu pompującego (szary) dla różnych czasów  $t$ . Zaciemniona część próbki oznacza obszar, z którego wzbudzone molekuly dają sygnał absorpcji przejściowej.

Wspomniane rozmycie sygnału można opisać w sposób ilościowy [18]. Jeśli przez  $OD_p$  oznaczymy absorbancję na długości pompy dla całej grubości próbki, to liczba wzbudzonych molekuł będzie, na podstawie (3.1), proporcjonalna do  $(1 - 10^{-OD_p})$ . W sygnale absorpcji przejściowej  $\Delta OD$  uczestniczą jednak tylko te molekuly, które zostały wzbudzone przed nadejściem sondy. Ich liczba jest proporcjonalna do  $(1 - 10^{-OD_p(t/\tau_L)})$ . Sygnał zmienia się zatem w czasie  $t$  według następującego wzoru:

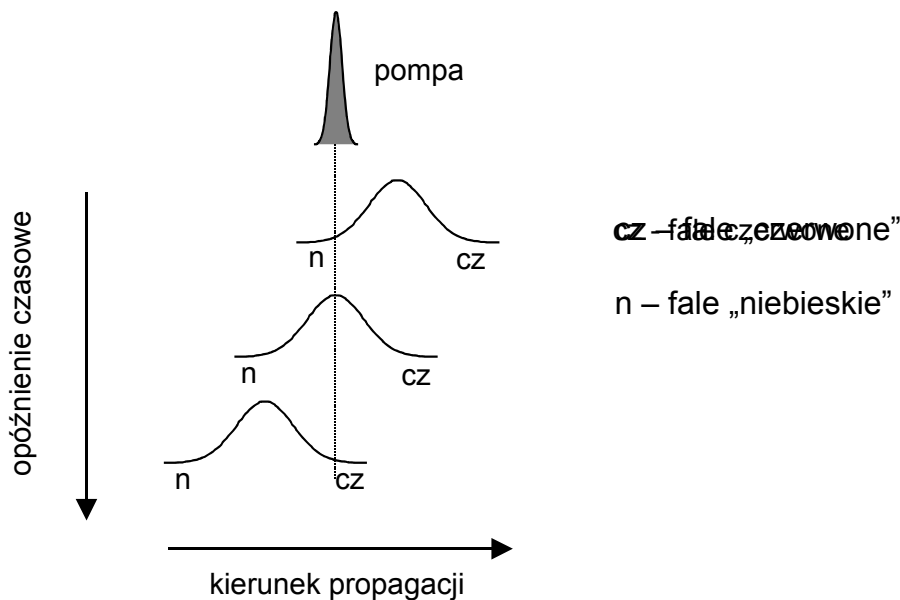
$$\Delta OD(\lambda, t) = \begin{cases} 0 & , t \leq 0 \\ \Delta OD^{(calk)}(\lambda, t) \frac{(1 - 10^{-OD_p t/\tau_L(\lambda)})}{(1 - 10^{-OD_p})} & , 0 < t < \tau_L(\lambda), \\ \Delta OD^{(calk)}(\lambda, t) & , t \geq \tau_L(\lambda) \end{cases} \quad (3.21)$$

gdzie  $\Delta OD^{(calc)}$  jest całkowitym sygnałem (tj. gdy sonda nie zdąży już wyprzedzić pompy w próbce).

Powyższe rozważania prowadzą do wniosku, że wskutek określonej grubości warstwy próbki sygnał absorpcji przejściowej narasta z charakterystycznym czasem  $\tau_L(\lambda)$ . Aby doprowadzić do najlepszej zdolności rozdzielczej układu należy dążyć do tego, aby czas ten dla maksymalnej mierzonej długości fali był znacznie mniejszy od szerokości połówkowej funkcji korelacji między impulsem pompującym i sondującym.

Dotychczas brany był pod uwagę efekt dyspersji prędkości grupowej zachodzący w obrębie próbki. Nie mniej ważne jest również rozdzielenie czasowe składowych fourierowskich impulsu sondującego, jakiego doznał on wskutek tego efektu przed dojściem do próbki (a więc przy przechodzeniu przez ośrodek do generacji światła białego, ewentualne soczewki oraz przednią ściankę komórki pomiarowej). Fale „niebieskie” docierają do próbki później niż fale „czerwone”. W związku z tym czas zerowy, w którym dana długość fali sondy przekrywa się w próbce z impulsem pompującym, będzie różny dla różnych długości fal [17]. Najpierw „zero” pojawi się dla fal „niebieskich”, gdyż fale „czerwone” znajdują się bardziej z przodu i nie będą przekrywać się z pompą. Zwiększanie opóźnienia między pompą a sondą prowadzi do nakładania się na pompę fal coraz bardziej „czerwonych” i pojawienia się dla nich czasu zerowego (rys. 3.5).

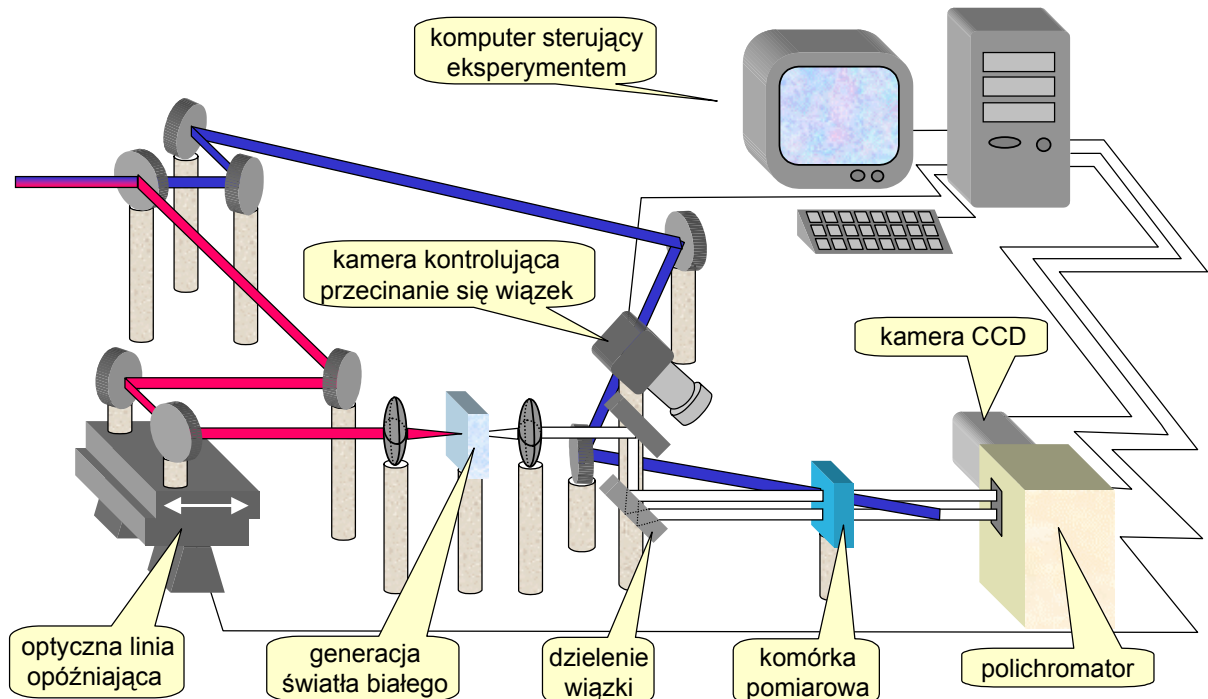
Przesunięcie „zera” należy skorygować metodą przesunięcia czasowego, obliczając odpowiednie opóźnienia czasowe ze wzoru (3.11) i (3.12) (mając dane współczynniki dla materiałów, przez które przechodzi sonda i ich grubości) lub mierząc je eksperymentalnie. Najczęściej wykorzystuje się do tego pomiar dwufotonowej absorpcji w ośrodku dielektrycznym.



Rys. 3.5. Ilustracja przesuwania się czasu zerowego dla różnych długości fal impulsu sondującego w miarę zwiększania opóźnienia między pompą a sondą.

### 3.3. Układ optyczny do pomiaru absorpcji przejściowej

Schemat układu do pomiaru absorpcji przejściowej z femtosekundową zdolnością rozdzielczą przedstawiono na rys. 3.6.



Rys. 3.6. Schemat układu do pomiaru absorpcji przejściowej. W celu przejrzystości rysunku nie zostały na nim zaznaczone filtry i przesłony.

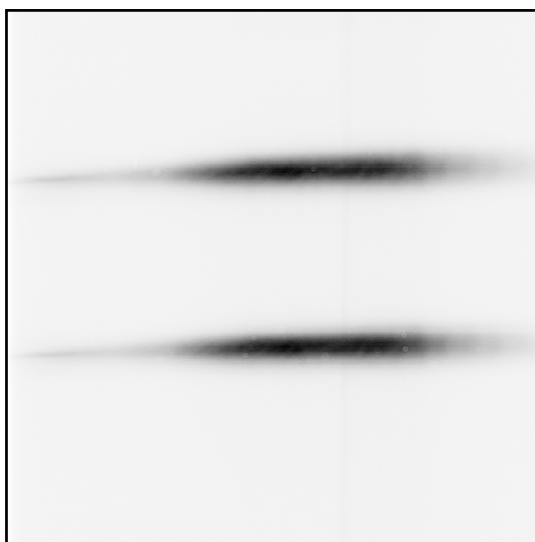
Wiązka impulsów femtosekundowych, wychodząca z układu laserowego (opisanego w rozdziale 2.2), zostaje rozdzielona na lustrze dielektrycznym na wiązkę podstawową (czerwona) i wiązkę jej drugiej harmonicznej (niebieska). Wiązka drugiej harmonicznej jest wiązką pompującą, padającą na komórkę pomiarową pod kątem ok. 2.5 stopnia względem sondującej wiązki kontinuum światła białego (wiązka światła białego pada pod kątem prostym do powierzchni ścianki komórki).

Wiązka podstawowa przechodzi przez optyczną linię opóźniającą, składającą się z dwóch prostopadłych lusterek zamocowanych na przesuwanym stoliku firmy Newport. Najmniejszy krok przesuwu wynosi  $0.05 \mu\text{m}$ , co daje najmniejszy krok opóźnienia czasowego  $0.33 \text{ fs}$  (liczony jako czas przebiegu przez światło „tam” i „z powrotem”). Okno czasowe linii opóźniającej wynosi około  $250 \text{ ps}$ . Następnie impulsy wiązki podstawowej generują kontinuum światła białego po zogniskowaniu na wirującej płytce. Teoretyczne podstawy tego zjawiska oraz przykładowe zmierzone widma zostały opisane w rozdziale 3.3. W przeprowadzanych eksperymentach używane były płytki o grubości  $2 \text{ mm}$ : ze szkła kwarcowego lub z fluorku wapnia. Odpowiedni rozkład spektralny światła białego otrzymuje się zmieniając stopień zogniskowania na płytce oraz regulując natężenie wiązki podstawowej za pomocą przesłony, nie zaznaczonej na rysunku (zbyt mała gęstość natężenia wiązki podstawowej powoduje brak generacji światła białego, gdyż jest to zjawisko

progowe; z kolei zbyt duże natężenie wywołuje znaczące fluktuacje natężenia, które przeszkadzają w pomiarze absorpcji przejściowej).

Wiązka światła białego jest dzielona na dwie wiązki za pomocą odbicia od płytki kwarcowej (jedna wiązka powstaje przez odbicie od przedniej ścianki, druga przez odbicie od tylnej ścianki). Wiązka odbita od przedniej ścianki (górną) jest wiązką sondującą, natomiast dolna – referencyjną. Obydwie wiązki po przejściu przez komórkę pomiarową zostają spektralnie rozdzielone za pomocą ugięcia pierwszego rzędu od siatki dyfrakcyjnej w polichromatorze Acton Research Corporation Spectra Pro – 150. Rozkład spektralny natężenia kierowany jest do detektora (dokładny rysunek tego fragmentu wraz z omówieniem zasady pomiaru znajduje się w rozdziale 3.2). W polichromatorze do wyboru znajdują się dwie siatki, mające 300 i 150 rys/mm, dające odpowiednio okno spektralne o szerokości ok. 240 i 480 nm. Zmiana kąta ustawienia siatki dyfrakcyjnej powoduje kierowanie do detektora innej części widma.

Detektorem jest kamera CCD TEK 512×512 (Front Illuminated) firmy Princeton Instruments, sterowana za pomocą kontrolera ST 138S. Rozdzielczość kamery wynosi 512 na 512 pikseli. Wytworzony w danym pikselu ładunek jest proporcjonalny do liczby fotonów, które na niego padły (na zasadzie zjawiska fotoelektrycznego wewnętrznego w półprzewodnikach). Ładunek jest następnie zbierany poprzez odpowiednio zsynchronizowane zmieniające się napięcie. Za pomocą sterującego oprogramowania można definiować prostokątne fragmenty obszaru detektora, z których będzie zbierany sygnał i sumowany z każdego rzędu wzdłuż tych samych kolumn pikseli. Kontroler przekazuje sygnał w postaci cyfrowej liczby zliczeń w poszczególnych kolumnach pikseli w danym fragmencie w zakresie od 0 do  $2^{16}-1=65535$ . Przykładowy obraz widma wiązki sondującej i referencyjnej został przedstawiony na rys. 3.7.



*Rys. 3.7. Przykładowy rozkład widmowy wiązki sondującej i referencyjnej w postaci obrazu z kamery CCD (miejsca ciemniejsze odpowiadają większemu natężeniu światła).*

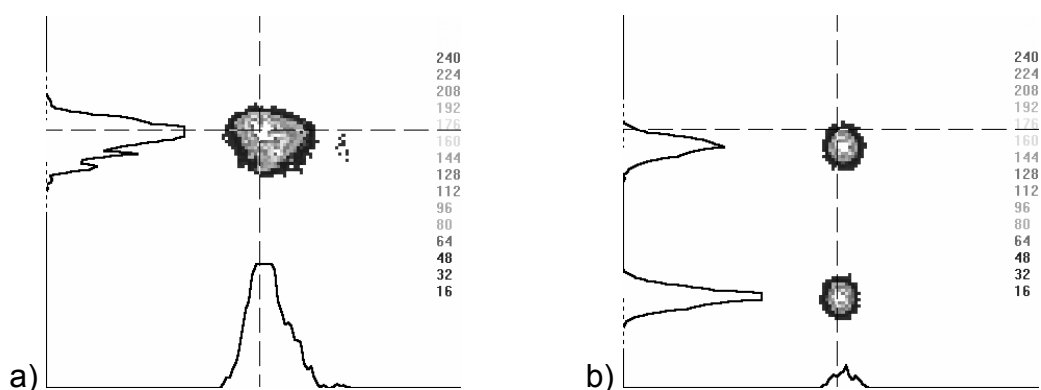
Kamera CCD chłodzona jest za pomocą efektu termoelektrycznego Peltiera do minimalnej temperatury ok.  $-50^{\circ}\text{C}$  w celu zmniejszenia szumów własnych. Efekt ten polega na pochłanianiu ciepła z jednego złącza dwóch różnych przewodników



zamkniętych w obwód i wydzielaniu go na drugim złączu pod wpływem płynącego w tym obwodzie prądu. Ciepło z drugiego złącza odbierane jest przez wodę płynącą w obiegu tego samego ultratermostatu, który wykorzystywany jest do chłodzenia elementów w laserach opisanych w rozdziale 2.2. Chłodzenie pozwala obniżyć szumy własne od 20 000 zliczeń w temperaturze 20°C do 600 zliczeń w temperaturze -50°C (przy czasie akumulacji 0.5 s).

Do kalibracji spektralnej układu polichromatora i detektora CCD używane były lampa rtęciowa i laser He-Ne. Po kalibracji otrzymano rozdzielczość widmową układu ok. 1 nm w całym zakresie spektralnym. Za pomocą lasera He-Ne, który posiada bardzo wąską widmowo linię, zbadano wpływ szerokości wejściowej szczeliny polichromatora na rozdzielczość spektralną układu. Optymalną szerokość szczeliny określono na 50-100  $\mu\text{m}$ , gdyż przy bardziej otwartym wejściu obraz widmowy ulega istotnemu poszerzeniu. Z kolei, przy bardzo wąskiej szczelinie zaobserwowano efekt dyfrakcji w postaci bocznych maksimum dyfrakcyjnych.

Aby dobrze ustawić przekrywanie się wiązki pompującej z wiązką sondującą (wiązka sondująca powinna znajdować się centralnej części stosunkowo szerokiej wiązki pompującej) używano małej kamery CCD firmy Mintron, umożliwiająca oglądanie odbicia wiązek od przedniej ścianki komórki pomiarowej. Przykładowe obrazy pompy oraz sondy i referencji zostały pokazane na rys. 3.8. Kamera umożliwia również dokładne określenie średnicy obydwu wiązek.



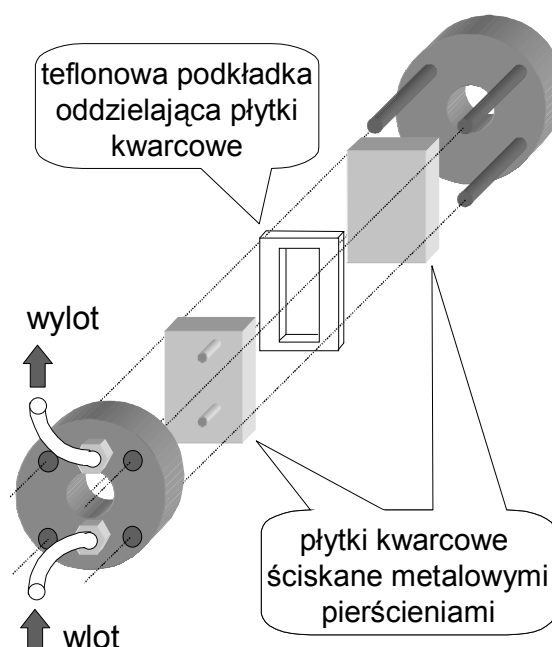
*Rys. 3.8. Obraz odbicia wiązki pompującej (a) i sondującej (b) od przedniej ścianki komórki pomiarowej, zebrany za pomocą programu „Spiricon”, służącego do diagnostyki przekrojów wiązek laserowych. Obydwa obrazy zostały zebrane przy innym otwarciu przesłony kamery, ponadto obraz (b) otrzymano po odbiciu od kartki papieru przyłożonej do ścianki, tak więc nie można porównywać natężenia obydwu wiązek.*

Przed szczeliną wejściową polichromatora znajdują się filtry optyczne (nie zaznaczone na rys. 3.6), wycinające z kontinuum światła białego długości fali ok. 800 nm i 400 nm. Jest to konieczne, gdyż pozostałość wiązki podstawowej oraz dyfuzyjnie rozproszone światło z wiązki pompującej są na tyle silne, że istotnie modyfikują wkłady wiązki sondującej i referencyjnej.

Komputer steruje całym eksperymentem, tzn. zbiera sygnał z detektora CCD, ustawia siatkę dyfrakcyjną w polichromatorze, ustala opóźnienie czasowe optycznej linii opóźniającej oraz rejestruje obraz z kamery kontrolującej przekrywanie się wiązki pompującej i sondującej.

Bardzo duże moce wiązki pompującej powodują, że trzeba stale wymieniać naświetlany obszar próbki (mogą powstawać długożyjące produkty fotochemiczne, substancja może się wybielać, wskutek nagrzania mogą się tworzyć soczewki termiczne itp. – wszystko to może spowodować istotne zniekształcenie mierzonego sygnału). W przypadku ciał stałych sprowadza się to do zamocowania materiału na ruchomym uchwycie, który w najprostszym przypadku wykonuje jednowymiarowy ruch w tę i z powrotem w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku padającej wiązki sondującej.

W przypadku cieczy należy przepompowywać ją przez przepływową komórkę pomiarową. Rysunek 3.9 pokazuje schemat budowy zastosowanej komórki pomiarowej. Właściwą część komórki, przez którą przepływa płyn, stanowi przestrzeń wewnątrz teflonowej podkładki, zamknięta z obydwu stron płytkami ze szkła kwarcowego, ściskanymi metalowymi pierścieniami ze stali kwasoodpornej. Jedna ze ścianek komórki posiada dwa otwory (wlotowy i wylotowy) o średnicy ok. 0.7 mm, z którymi stykają się wężyki doprowadzające płyn. Grubość ścianek komórki wynosi 2.4 mm, grubość podkładki teflonowej (a więc grubość próbki) jest równa 1 mm. Objętość komórki wynosi ok. 140  $\mu\text{l}$ .



Rys. 3.9. Schemat przepływowej komórki pomiarowej.

Do pompowania używana była pompka tłokowa Kipp Analytica model 9208, która daje szybkość przepływu od 0 do 10 ml/min (przy maksymalnym przepływie objętość komórki wymieniała się więc ok. 70 razy w ciągu minuty). Na pojedynczy przesuw tłoka przypada 140  $\mu\text{l}$ . Popychanie tłoka odbywa się ze stałą prędkością, zależną od ustawionej prędkości przepływu, i z siłą zależną od panującego ciśnienia (max. 400 barów). Cofanie tłoka i napełnianie cylindra płynem zachodzi w czasie ok. 200 ms, niezależnie od ustawionej szybkości przepływu; jest to więc martwy czas, w którym płyn nie jest przemieszczany.

Płyn jest doprowadzany za pomocą cienkich wężyków teflonowych. Przy maksymalnie oszczędnej konfiguracji objętość płynu w pompce, wężykach i komórce pomiarowej wynosi łącznie ok. 2 ml, przy konfiguracji z dłuższym wężykiem ssącym

zakończonym metalowym filtrem porowatym firmy Waters objętość ta wynosi ok. 6 ml.

Pomiar absorpcji przejściowej realizowano metodą dwuwiazkową. Wiązka sondująca przechodzi przez obszar wzbudzony (przestrzennie przekrywa się z wiązką pompującą), natomiast wiązka referencyjna przechodzi przez obszar niewzbudzony. Mierzona gęstość optyczna absorpcji obliczana jest ze wzoru (3.6):

$$\Delta OD(\lambda, t) = \log \left( \frac{I^{(r)}(\lambda)}{I^{(s)}(\lambda)} \frac{I_0^{(s)}(\lambda)}{I_0^{(r)}(\lambda)} \right).$$

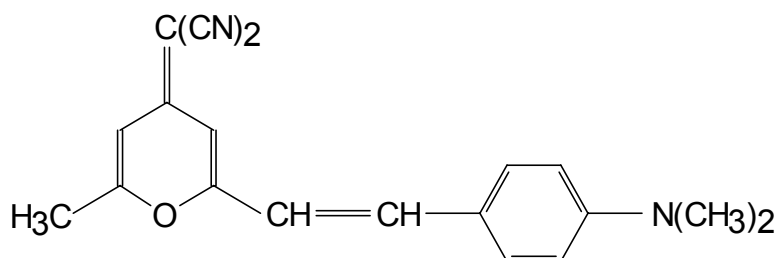
Na początku pomiaru mierzone są szumy własne detektora (bez dostępu światła z zewnątrz), które są odejmowane od wszystkich dalszych pomiarów. Następnie mierzona jest wielkość  $I_0^{(s)}/I_0^{(r)}$  jako stosunek natężenia wiązki sondującej do referencyjnej pod nieobecność pompy oraz natężenie docierającego do detektora światła wywołane samą pompą (fluorescencja próbki i światło rozproszone) – tzw. światło pasożytnicze. W końcu rozpoczyna się właściwy pomiar natężenia wiązki sondującej  $I^{(s)}$  i referencyjnej  $I^{(r)}$  dla kolejnych położań optycznej linii opóźniającej, od których, przed zastosowaniem powyższego wzoru, odejmowane jest światło pasożytnicze. Program umożliwia określenie kroku, z jakim przesuwana jest optyczna linia opóźniająca, liczby kroków, liczby uśrednianych pomiarów dla jednego położenia linii opóźniającej, czasu otwarcia kamery CCD na pojedynczy pomiar oraz liczby powtórzeń przechodzenia całego ustawionego zakresu (cyklu). Na ekranie komputera na bieżąco wyświetlana jest mierzona wartość  $\Delta OD$  w zależności od długości fali dla aktualnego położenia stolika (czyli czasu opóźnienia między pompą a sondą), a na końcu każdego cyklu dane zapisywane są na dysku.

Sam pomiar absorpcji przejściowej i zapis danych wykonywany jest przez program napisany przez mgr Macieja Lorenca i dr Ryszarda Naskręckiego w języku makroinstrukcji Macro Basic, pracujący pod programem „Winspec” v.6.1.2 firmy Princeton Instruments. Do zapisywania danych w oszczędniejszej, binarnej formie, ich wizualizacji oraz wstępnej analizy służy program w środowisku PV-Wave firmy Visual Numerics, który napisałem wykorzystując procedury dr Naskręckiego dostosowane do systemu Unix.

## 4. Pomiarы wstępne i testujące

### 4.1. Pomiar absorpcji przejściowej dla cząsteczki DCM w metanolu

Pierwsze pomiary absorpcji przejściowej na opisywanym układzie pomiarowym zostały wykonane dla cząsteczki DCM (4-dicyjanometyleno - 2-metylo - 6-p-dimetyloaminostyren - 4H-pyran). Wzór strukturalny tej molekuly jest przedstawiony na rys. 4.1.



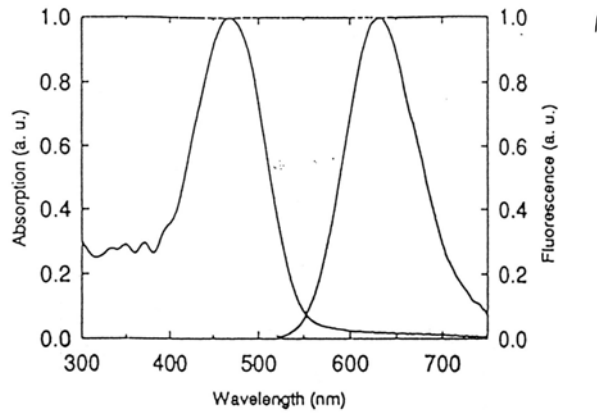
Rys. 4.1. Wzór strukturalny cząsteczki DCM.

DCM jest często stosowanym barwnikiem laserowym, charakteryzującym się szerokim zakresem przestrajalności, dużą wydajnością fluorescencji i dobrą fotochemiczną stabilnością [18]. Dla cząsteczki tej obserwuje się słabe nakrywanie pasm absorpcji i emisji związanych z przejściem pomiędzy stanem podstawowym  $S_0$  i wzbudzonym  $S_1$ . Poza tym cząsteczka DCM wyróżnia się bardzo znaczącym wzrostem momentu dipolowego cząsteczki przy przejściu ze stanu podstawowego do wzbudzonego. Moment dipolowy w stanie  $S_1$  wynosi 26.3 D, podczas gdy w stanie  $S_0$  równa się 6.1 D [18]. Otaczające dipole, pochodzące od polarnego rozpuszczalnika, porządkują się bardziej pod wpływem zwiększonego momentu dipolowego molekuly DCM w stanie  $S_1$  i powodują obniżenie energii poziomu wzbudzonego. Dlatego też wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika obserwuje się przesunięcie pasm absorpcji i emisji w stronę czerwieni.

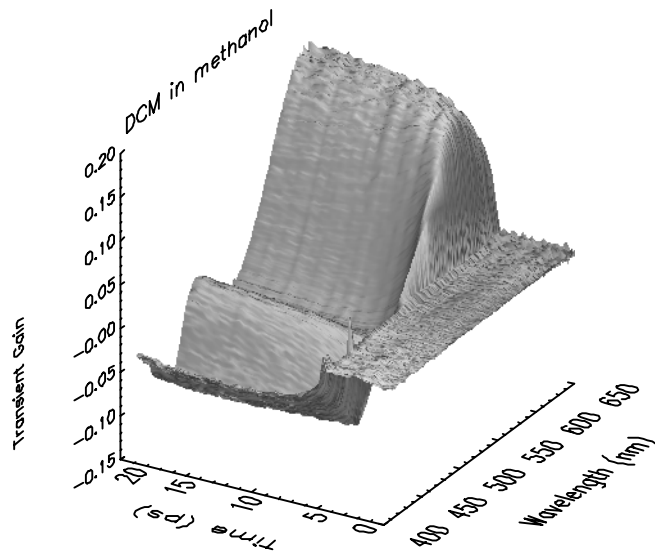
W przeprowadzonych eksperymentach absorpcji przejściowej badano cząsteczki DCM w metanolu, który jest silnie polarnym rozpuszczalnikiem. Stężenie barwnika wynosiło  $5 \times 10^{-4}$  mol/l. Wiązka wzbudzająca miała długość fali 395 nm.

Widmo stacjonarne absorpcji i emisji DCM w metanolu jest przedstawione na rys. 4.2. Przesunięcie Stokes'a pomiędzy maksimum absorpcji a maksimum fluorescencji wynosi około 160 nm.

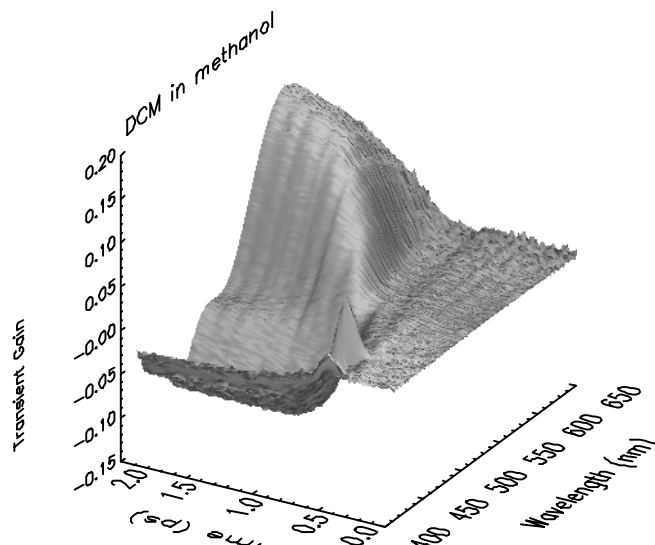
Podstawowe wyniki pomiaru absorpcji przejściowej przedstawione są na rysunkach 4.3 - 4.6.



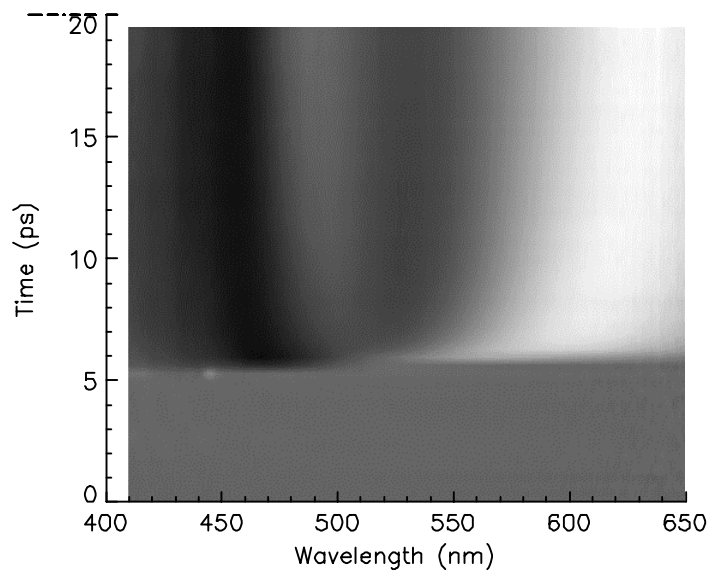
Rys. 4.2. Stacjonarne widmo absorpcji i fluorescencji dla DCM w metanolu (na podstawie [19]).



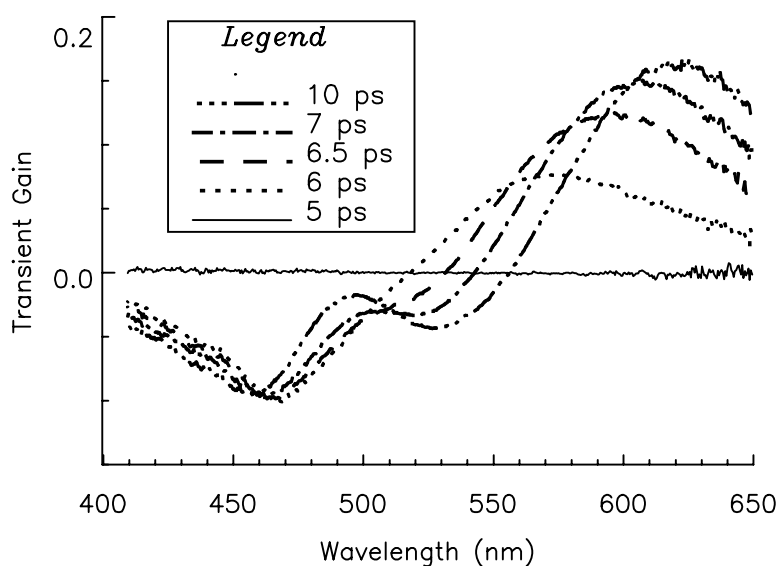
Rys. 4.3. Zależność przejściowego wzmocnienia (absorbancja  $\Delta OD$  pomnożona przez (-1)) od czasu i długości fali dla DCM w metanolu w zakresie 20 ps.



Rys. 4.4. Ujemna absorbcja dla DCM w metanolu w zakresie 2 ps.



Rys. 4.5. Inna forma przedstawienia danych z rys. 3.21. Biały kolor oznacza wzmacnienie, czarny – absorpcję.



Rys. 4.6. Widma absorpcji przejściowej DCM w metanolu dla wybranych czasów.

Rys. 4.3 i 4.4 przedstawiają trójwymiarowy wykres zależności ujemnej absorpcji przejściowej ( $-\Delta OD$ ) od długości fali i czasu między nadejściem impulsu pompującego i sondującego dla dwóch różnych zakresów czasu: 20 ps i 2 ps. Na rys. 4.5 i 4.6 zawarte są te same dane dla dłuższego zakresu, ale w innych formach. Dodatnie wartości odpowiadają wzmacnieniu impulsu sondującego (względem impulsu referencyjnego), natomiast wartości ujemne – absorpcji fotonów. Zero na skali czasu nie odzwierciedla momentu przekrywania się pompy i sondy w próbce, a jedynie wskazuje czas rozpoczęcia pomiaru. Pomiar rozpoczyna się przed rzeczywistym zerem, aby lepiej pokazać narastanie sygnału oraz dostarczyć kilku

widm do ustalenia uśrednionego poziomu sygnału zerowego. Faktyczne zero czasowe znajduje się w początku narastania sygnału i wynosi ok. 5 ps dla pomiaru w dłuższej skali czasu (co jest dobrze widoczne na rys. 4.5 i 4.6) i ok. 600 fs dla pomiaru w krótkiej skali czasu.

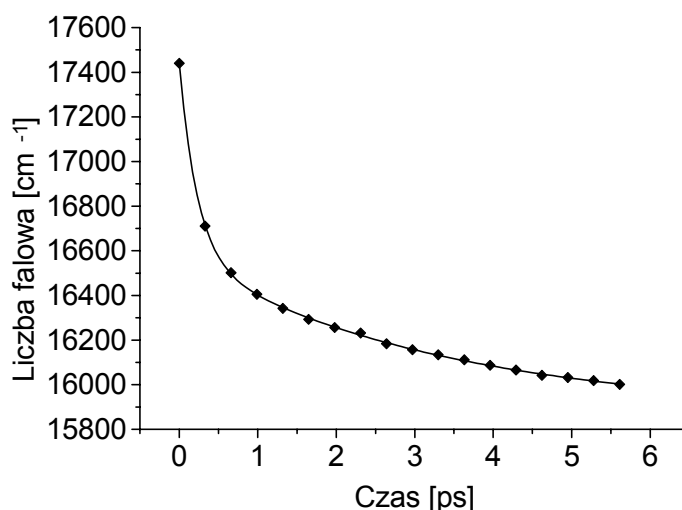
Przedstawione wyniki bardzo dobrze zgadzają się z podobnymi pomiarami opisanymi w pracach [18] i [19]. Wyraźne są przede wszystkim dwa szerokie pasma: absorpcji przejściowej w zakresie od ok. 420 nm do 480 nm i wzmocnienia (ujemnej absorpcji przejściowej) od 550 nm do 650 nm i dalej. Pasma te bardzo szybko narastają i długo utrzymują stałą wartość (w mierzonej skali czasu nie zaobserwowano zaniku ani absorpcji ani wzmocnienia). Pasma w części niebieskiej odpowiada absorpcji przejściowej ze stanu wzbudzonego  $S_1$  do wyższych singletowych stanów wzbudzonych  $S_n$ . Wzmocnienie jest efektem emisji wymuszonej ze stanu  $S_1$ , które dodaje się do białego światła sondy w zakresie widma odpowiadającym fluorescencji stacjonarnej (por. rys. 4.2).

Nieco bardziej wnikliwa analiza pozwala dostrzec stosunkowo niewielkie przesuwanie się maksimum absorpcji w stronę fal krótszych oraz znacznie większe przesuwanie maksimum wzmocnienia w stronę fal dłuższych. Obserwowane zmiany spektralne ilustrują dynamikę procesu solwatacji związaną ze zmianą orientacji polarnych molekuł rozpuszczalnika wokół wzbudzonej cząsteczki DCM w wyniku znacznego zwiększenia jej momentu dipolowego w stanie  $S_1$ . W miarę przebiegu procesu solwatacji obserwuje się obniżenie energii poziomu  $S_1$ . Tak więc wraz ze wzrostem czasu po wzbudzeniu zmniejsza się energia fotonów emitowanych w przejściu  $S_1 \rightarrow S_0$  oraz rośnie energia absorbowanych fotonów dla przejścia  $S_1 \rightarrow S_n$ .

W zakresie pomiędzy 500 – 540 nm obydwa te procesy nakładają się spektralnie na siebie i konkurują ze sobą. Ponadto, na obserwowane widmo absorpcji przejściowej nakłada się widmo absorpcji stacjonarnej (depopulacja stanu podstawowego objawia się efektem wybielania, czyli zmniejszenia absorpcji stacjonarnej z sondy względem referencji). Powoduje to, że jednoznaczna interpretacja wyników spektralnych i kinetycznych w tym zakresie jest bardzo utrudniona. Można natomiast dość prosto zbadać ewolucję maksimum wzmocnienia.

W celu znalezienia położenia maksimum dla danego czasu wierzchołek widma wzmocnienia opisano krzywą Gaussa. Zebrane wartości (zamienione na jednostki energetyczne  $\text{cm}^{-1}$ ) w zależności od czasu dopasowano funkcją wykładniczą. Dane w zakresie 20 ps (rys. 4.7) bardzo dobrze pasują do zaniku dwuwkładniczego o charakterystycznych czasach  $0,230 \pm 0,007$  ps i  $3,27 \pm 0,20$  ps. Szybka składowa zaniku zgadza się z czasem jednowkładniczego przesuwania się maksimum, dopasowanego dla danych w zakresie 2 ps (rys. 4.8), równego  $223 \pm 15$  fs. Czasy te odpowiadają dynamice reorganizacji polarnych molekuł rozpuszczalnika wokół zwiększonego momentu dipolowego cząsteczki DCM po wzbudzeniu.

Otrzymane czasy są bardzo zbliżone do wyników pomiarów fluorescencji DCM w metanolu metodą „up-konwersji”, zamieszczonych w pracy [19], gdzie podane jest dopasowanie dwuwkładnicze o czasach 0.17 ps i 3.2 ps. Także otrzymane przesunięcie maksimum pasma fluorescencji od  $17440 \pm 38 \text{ cm}^{-1}$  ( $y_0 + A_1 + A_2$ ) do  $15880 \pm 16 \text{ cm}^{-1}$  ( $y_0$ ) jest w bardzo dobrej zgodności z wartościami  $17500 \rightarrow 15800 \text{ cm}^{-1}$ , uzyskanymi w pracy [19] oraz  $(17600 \pm 300) \rightarrow (15800 \pm 300) \text{ cm}^{-1}$ , otrzymanymi w pracy [18].

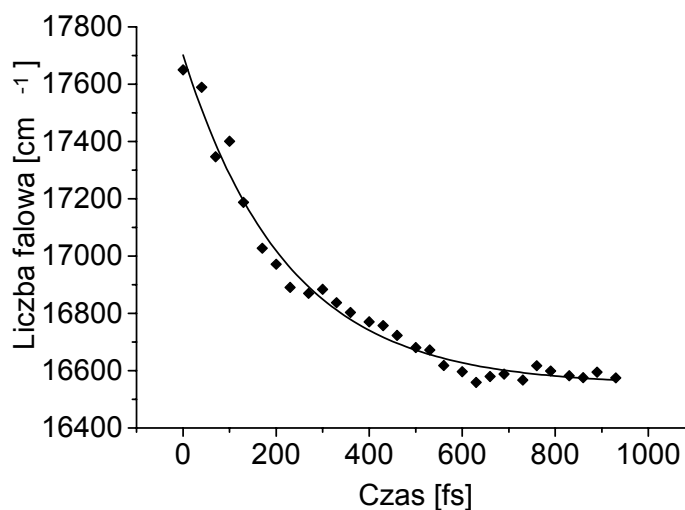


Rys. 4.7. Przesunięcie maksimum wzmocnienia dla DCM w metanolu dla pomiarów w zakresie 20 ps. Punkty odpowiadają danym doświadczalnym, linia – dopasowanej funkcji dwuwykładniczej w postaci:  $f(t) = y_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$ .

Otrzymano następujący wynik:  $y_0 = 15878 \pm 16 \text{ cm}^{-1}$ ,

$A_1 = 865 \pm 13 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tau_1 = 0,230 \pm 0,007 \text{ ps}$ ,

$A_2 = 696 \pm 9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tau_2 = 3,27 \pm 0,20 \text{ ps}$



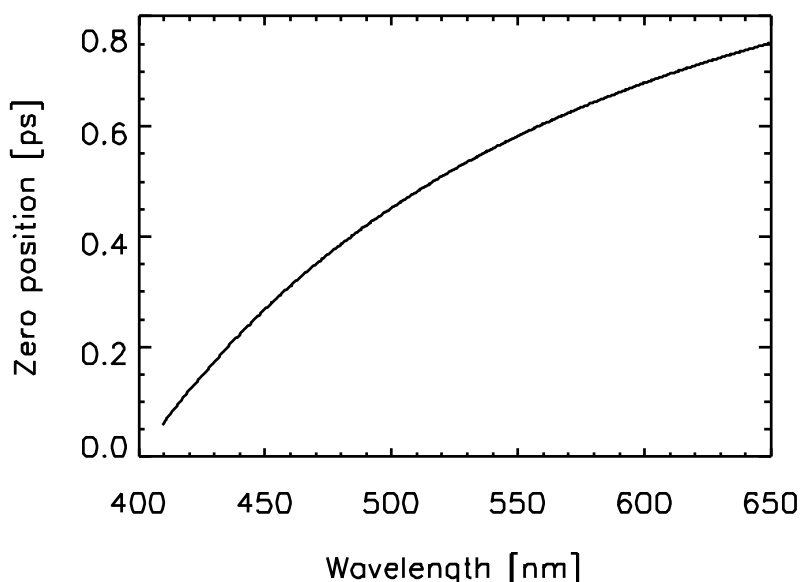
Rys. 4.8. Przesunięcie maksimum wzmocnienia dla DCM w metanolu dla pomiarów w zakresie 2 ps. Punkty odpowiadają danym doświadczalnym, linia – dopasowanej funkcji jednowykładniczej w postaci:  $f(t) = y_0 + A \exp(-t/\tau)$ .

Otrzymano następujący wynik:  $y_0 = 16550 \pm 19 \text{ cm}^{-1}$ ,

$A = 1152 \pm 31 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tau = 223 \pm 15 \text{ fs}$

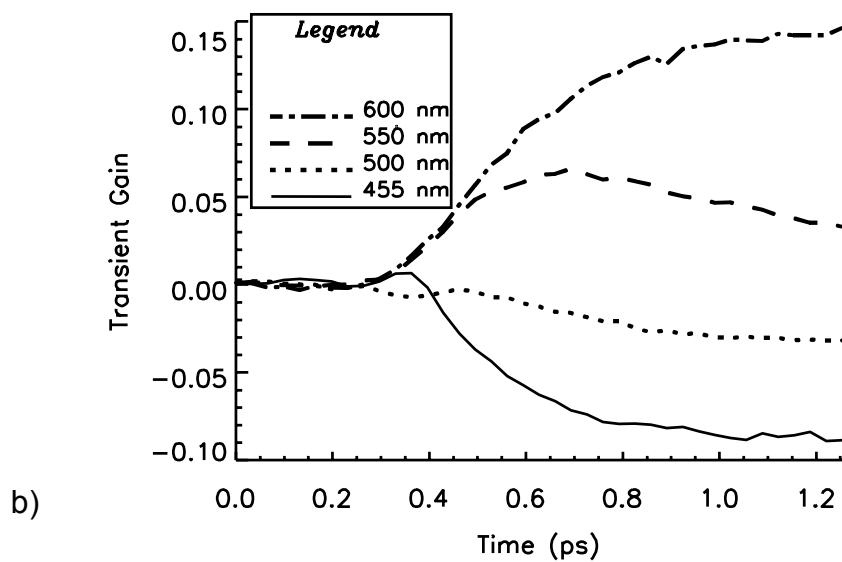
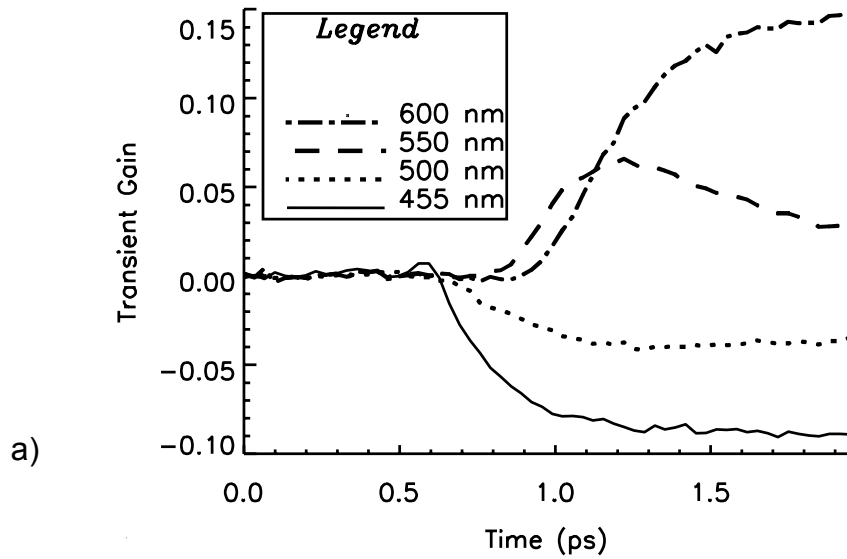


Wyniki absorpcji przejściowej dla DCM w krótkiej skali czasu (rys. 4.4), w której pomiary wykonywane były z krokiem 33 fs, bardzo wyraźnie pokazują przesuwanie się rzeczywistego zera w miarę zwiększania długości fali, wynikające z efektu dyspersji prędkości grupowej (problem ten został zasygnalizowany w rozdziale 2.6). Dla fal niebieskich zero pojawia się szybciej niż dla fal czerwonych. W celu skorygowania tego zjawiska napisany program oblicza spodziewane opóźnienie pojawienia się początku sygnału dla poszczególnych długości fal względem długości wiązki pompującej. W tym celu należy podać, jakie materiały i o jakiej grubości znajdują się na drodze impulsu sondującego przed dotarciem do próbki. Na podstawie wzorów (3.11) i (3.12) przy znanych współczynnikach Sellmeiera A, B, C i D dla poszczególnych materiałów obliczane jest sumaryczne przesunięcie czasowe. Rys. 4.9 pokazuje taki teoretyczny wynik dla występującej w warunkach eksperymentu 5.7 mm warstwy szkła kwarcowego (2 mm grubości płytki do generacji światła białego, 1.3 mm średniej grubości soczewki i 2.4 mm grubości przedniej ścianki komórki pomiarowej).



Rys. 4.9. Obliczone teoretycznie przesunięcie czasu zerowego wskutek efektu GVD dla 5.7 mm szkła kwarcowego.

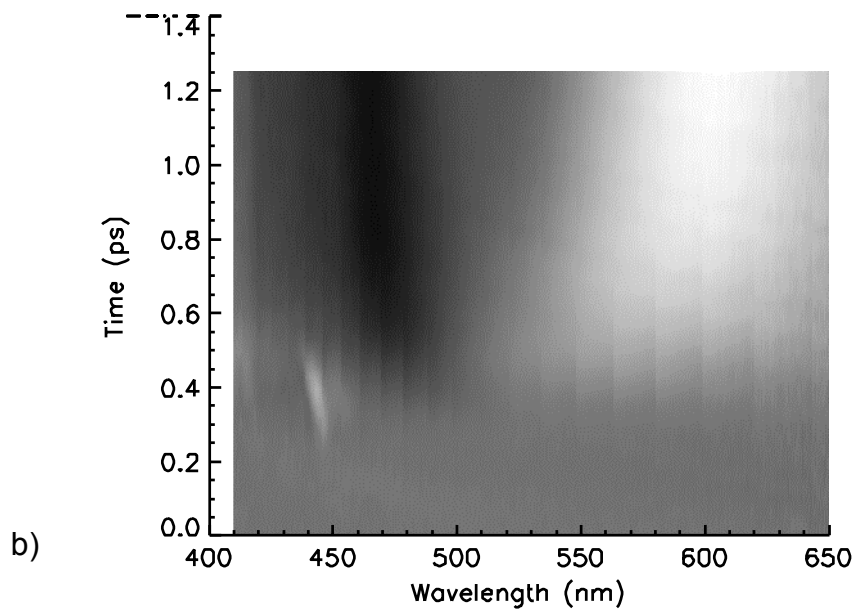
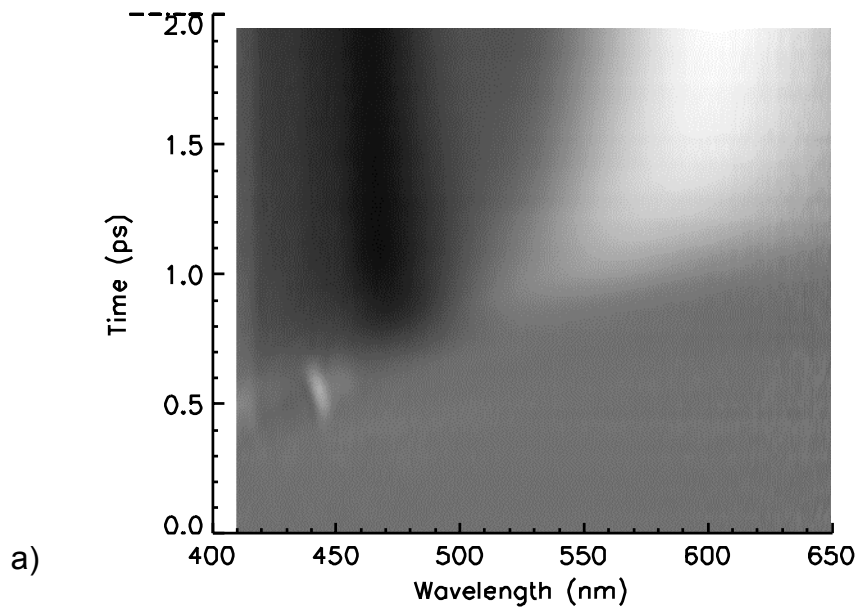
Skorygowanie danych eksperymentalnych odbywa się przez przesunięcie kinetyk w czasie dla poszczególnych długości fal o odpowiednie, obliczone wcześniej wartości. Na rys. 4.10 pokazany został efekt takiego przesunięcia dla wybranych długości fal, natomiast rys. 4.11 przedstawia ewolucję całego widma przed i po korekcji. Widać z nich, że moment rozpoczęcia sygnału, zarówno dla absorpcji jak i dla wzmocnienia, wyrównuje się po skompensowaniu zjawiska dyspersji, co świadczy o poprawności użytej metody. Przesuwanie blokami długości fal, występujące na rys. 4.11, wynika z czasowego kroku pomiaru, do którego musi być zaokrąglana wartość przesunięcia. Im mniejszy krok, tym szerokości bloków byłyby mniejsze.



Rys. 4.10. Kinetyki sygnału absorpcji przejściowej DCM w metanolu dla wybranych długości fal:

a) bez korekcji zera

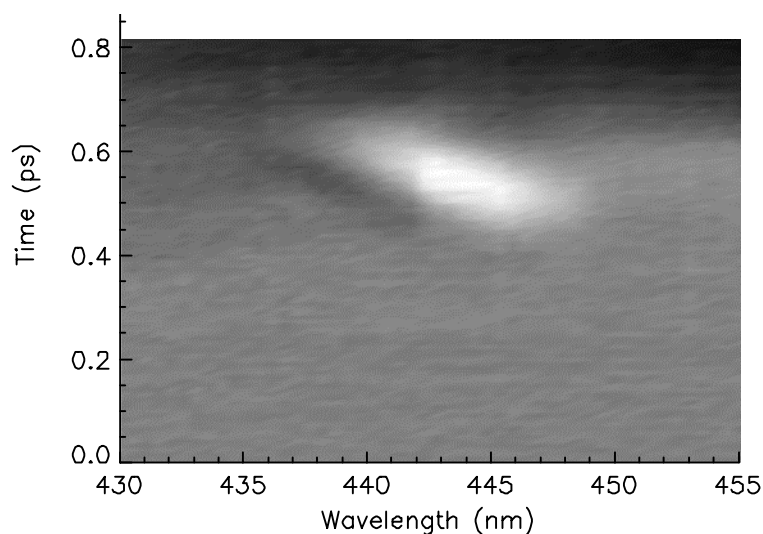
b) po skorygowaniu przesunięcia zera wynikającego z efektu GVD.



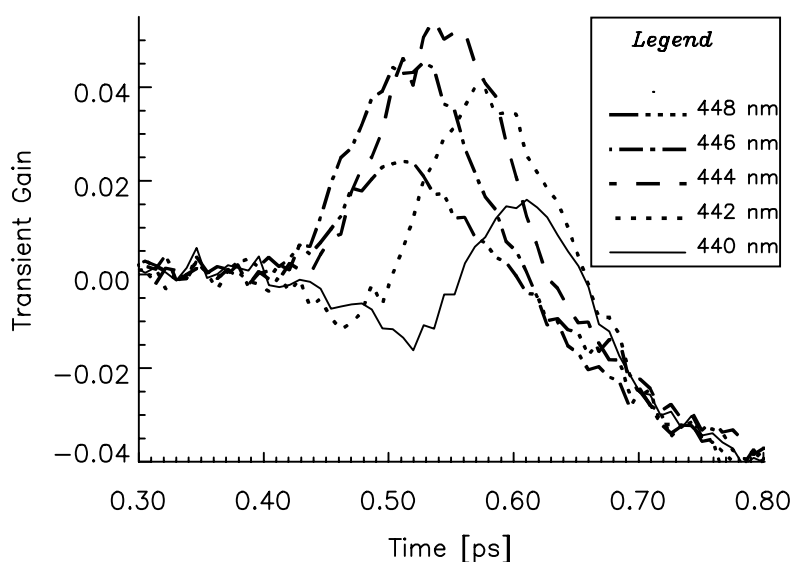
*Rys. 4.11. Obraz absorpcji przejściowej DCM w metanolu:  
 a) bez korekcji zera  
 b) po skorygowaniu przesunięcia zera wynikającego z efektu GVD.*

Przy okazji rozważania wpływu efektów dyspersji prędkości grupowej można jeszcze policzyć rozmycie czasowe sygnału, wynikające z grubości próbki, omawiane w rozdziale 3.2. Na podstawie wzoru (3.20) dla 1 mm warstwy metanolu i maksymalnej z mierzonych długości fali 650 nm wynosi ono  $\tau_L(650 \text{ nm}) = 100 \text{ fs}$ .

Na samym początku narastania sygnału dla DCM w metanolu, na długościach fal ok. 440-450 nm pojawia się bardzo wąskie czasowo i spektralnie pasmo ujemnej absorpcji (por. rys. 4.4 i 4.11). Na rys. 4.12 przedstawiony został dokładny pomiar tego pasma w bardzo krótkiej skali czasu, a na rys. 4.13 – kinetyki dla wybranych długości fal. Żadna fluorescencja nie wykazuje takich własności. Jedynym procesem, który mógłby być odpowiedzialny za ten efekt, jest wymuszone rozpraszanie ramanowskie typu stokesowskiego [10] (wspomniano o nim w rozdziale 2.3 jako zjawisku pobocznym przy generacji światła białego) na cząsteczkach rozpuszczalnika.



Rys. 4.12. Pasma wymuszonego rozpraszania ramanowskiego w metanolu (czarny kolor dla czasów po pojawieniu się pasma oznaczają rozpoczynającą się absorpcję DCM).



Rys. 4.13. Kinetyki dla wybranych długości fal pokazujące pasmo wymuszonego rozpraszania ramanowskiego w metanolu.

Wyjaśnienie natury tego pasma mogłoby więc być następujące: foton z wiązki pompującej przenosi cząsteczkę metanolu do wirtualnego poziomu wzbudzonego, którego czas życia jest nieskończenie krótki. Z poziomu wirtualnego cząsteczka może przejść na wyższy oscylacyjny poziom stanu podstawowego, związany z drganiem jakiegoś wiązania, emitując foton o mniejszej energii niż foton wzbudzający. Takie przejście jest tym bardziej prawdopodobne, im w układzie znajduje się więcej kwantów promieniowania pasujących do różnicy energii między stanem wirtualnym a poziomem oscylacyjnym (jest to analogiczne do emisji wymuszonej odpowiedzialnej za wszelką akcję laserową, stąd nazwa zjawiska). Tych kwantów o dopasowanej energii dostarcza impuls światła białego, w którym znajdują się fotony z całego zakresu widma. Tak więc fotony o odpowiedniej długości fali „zdejmują” obsadzenie z poziomu wirtualnego i jednocześnie ich liczba wzrasta (na tych długościach fal obserwujemy wzmocnienie).

Tak więc do zajścia wymuszonego rozproszenia ramanowskiego potrzeba fotonów zarówno z pompy jak i z sondy. Interpretacja w oparciu o poziom wirtualny tłumaczy, dlaczego obserwowane zjawisko występuje tak krótko, jedynie w momencie przekrywania się impulsu pompującego i sondującego w próbce, czyli na samym początku narastania sygnału absorpcji przejściowej. Występowanie pojedynczego pasma zgadza się ogólną własnością widm wymuszonego rozpraszania Ramana, w których obserwuje się zwykle jedną lub dwie linie charakterystyczne dla danej substancji [2] (ewentualnie widać jeszcze nadtony, czyli wielokrotności energii obserwowanych linii).

Dopasowana funkcją Gaussa szerokość połówkowa pasma dla różnych długości fal i dwóch różnych pomiarów (łącznie 14 dopasowań) wynosi  $104 \pm 3$  fs. Jest to bardzo zbliżone do szerokości połówkowej funkcji korelacji między impulsem pompującym i sondującym równej ok. 120 fs (pomiar tej funkcji korelacji w oparciu o dwufotonową absorpcję jest przedstawiony w następnym rozdziale). Mniejsza szerokość obserwowanego pasma może wynikać z faktu, że na jego obraz nakłada się rozpoczynająca się absorpcja przejściowa (por. rys. 4.13) molekuł DCM, która obniża poziom sygnału, uniemożliwiając poprawne dopasowanie.

Maksimum wąskiego pasma pochodzącego od wymuszonego rozpraszania ramanowskiego przypada na ok. 443 nm. Długość fali wzbudzającej wynosiła 395 nm. Poziom oscylacyjny, uczestniczący w rozpraszaniu, ma więc energię (w skali centymetrów odwrotnych) równą:

$$25\,316\text{ cm}^{-1} (395\text{ nm}) - 22\,573\text{ cm}^{-1} (443\text{ nm}) = 2\,743\text{ cm}^{-1}$$

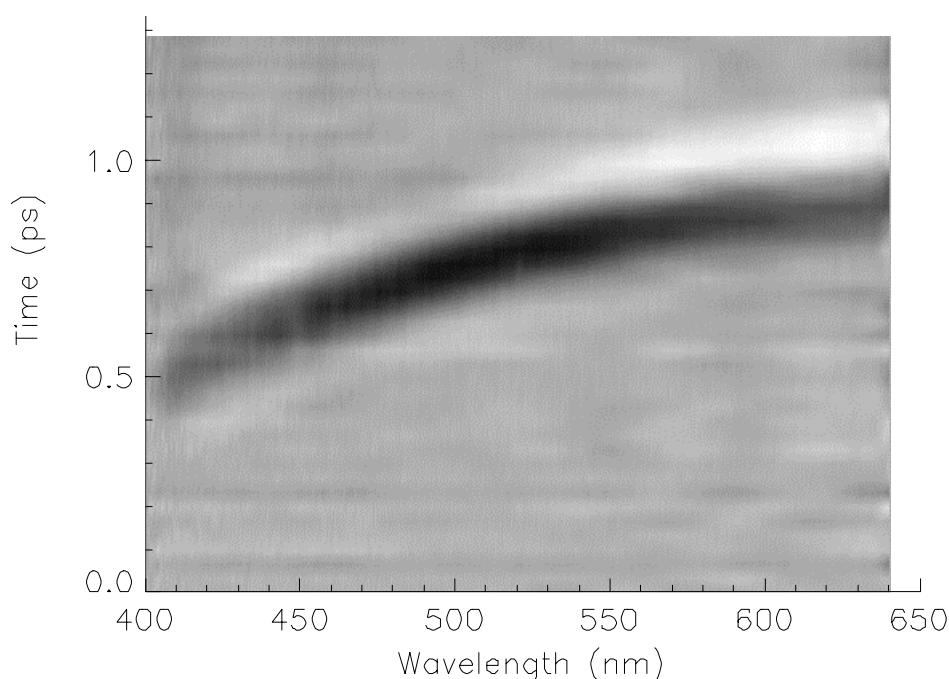
Wydaje się to w dobrej zgodności z danymi literaturowymi, podającymi wartość  $2\,835\text{ cm}^{-1}$  dla widma wymuszonego rozpraszania ramanowskiego w metanolu, zwłaszcza biorąc pod uwagę rozdzielczość spektralną naszej aparatury, wynoszącą ok.  $\pm 1$  nm, czyli w rozważanym zakresie  $\pm 50\text{ cm}^{-1}$  oraz niedokładność określenia długości fali wzbudzającej.

Rysunki 4.12 i 4.13 pokazują również, że maksimum piku przesuwają się w czasie w stronę coraz krótszych fal. Dla tego dość zaskakującego efektu nie udało się nam jak dotąd znaleźć zadowalającego wytłumaczenia.

## 4.2. Wyznaczenie czasowej zdolności rozdzielczej układu oraz dyspersji „czasu zero” na podstawie dwufotonowej absorpcji

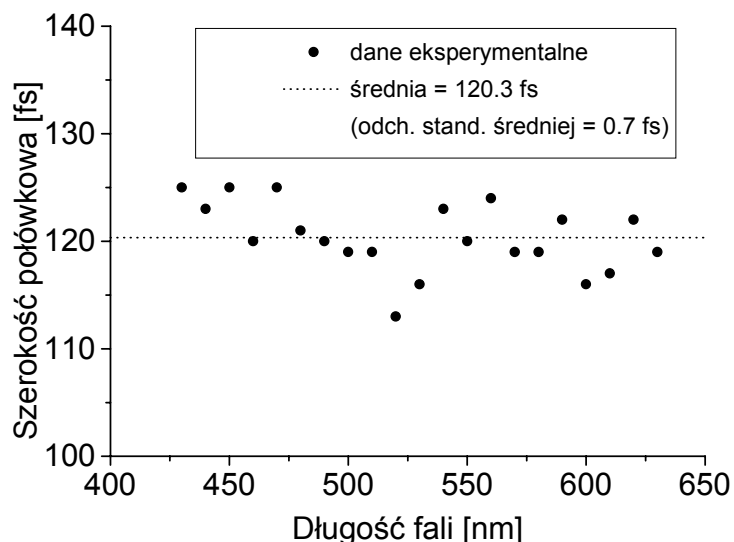
Często stosowaną metodą określania czasowej rozdzielczości układu do badania absorpcji przejściowej jest pomiar absorpcji dwufotonowej [20]. Występuje ona przy dostatecznie dużych gęstościach energii w różnych ośrodkach, zarówno stałych, jak i ciekłych, i polega na jednoczesnym pochłonięciu jednego fotonu z impulsu pompującego i jednego fotonu z impulsu sondującego. Proces taki zachodzi więc tylko w momencie przekrywania się obydwu impulsów w próbce i bezpośrednio odzwierciedla funkcję wzajemnej korelacji, daną wzorem (3.8).

Rys. 4.14 pokazuje efekt pomiaru dwufotonowej absorpcji w 1 mm płytce ze szkła kwarcowego. Światło białe generowane było w 2 mm płytce z fluorku wapnia. Długość fali wiązki wzbudzającej wynosiła 399 nm.



Rys. 4.14. Dwufotonowa absorpcja w 1 mm szkła kwarcowego.

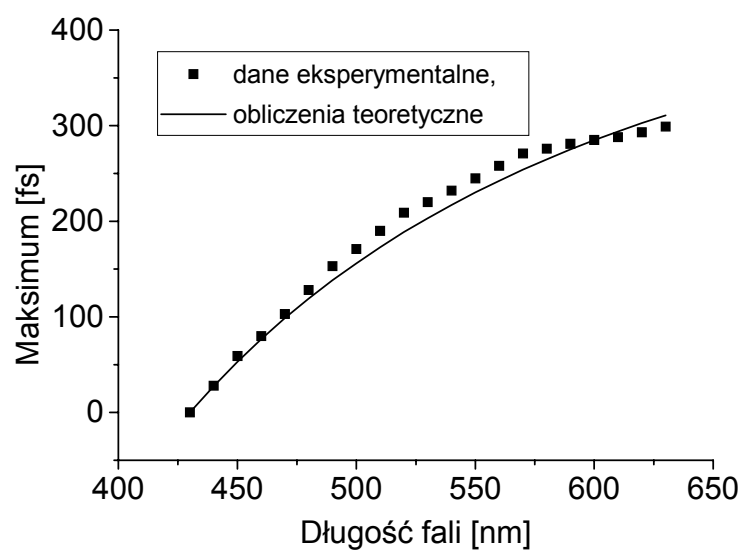
Dla 21 kinetyk dla różnych długości fal w zakresie od 430 do 630 nm wykonano dopasowanie krzywej Gaussa do sygnału dwufotonowej absorpcji. Szerokości połówkowe krzywych pozwoliły wykreślić rys. 4.15. Jak widać, czas trwania dwufotonowej absorpcji jest dla wszystkich pomiarów bardzo zbliżony i nie zależy od długości fali; wykazuje jedynie niewielki, przypadkowy rozrzut. Średnia otrzymanych wyników wynosi  $120.3 \pm 0.7$  fs. Jest ona szerokością połówkową funkcji korelacji wzajemnej natężenia impulsu wzbudzającego i sondującego. Przy założeniu, że szerokość połówkowa impulsów światła białego jest taka sama jak szerokość impulsów wiązki podstawowej, które je generują, oraz że impulsy wiązki podstawowej i drugiej harmonicznej mają w przybliżeniu taki sam czas trwania, można otrzymany wynik zinterpretować jako szerokość funkcji autokorelacji impulsu laserowego. Pozwala to na podstawie tabeli 3.1 oszacować czas trwania tego impulsu. Po przyjęciu kształtu impulsu laserowego jako secans hiperboliczny jego szerokość połówkowa wynosi 78 fs, natomiast dla funkcji Gaussa – 85 fs.



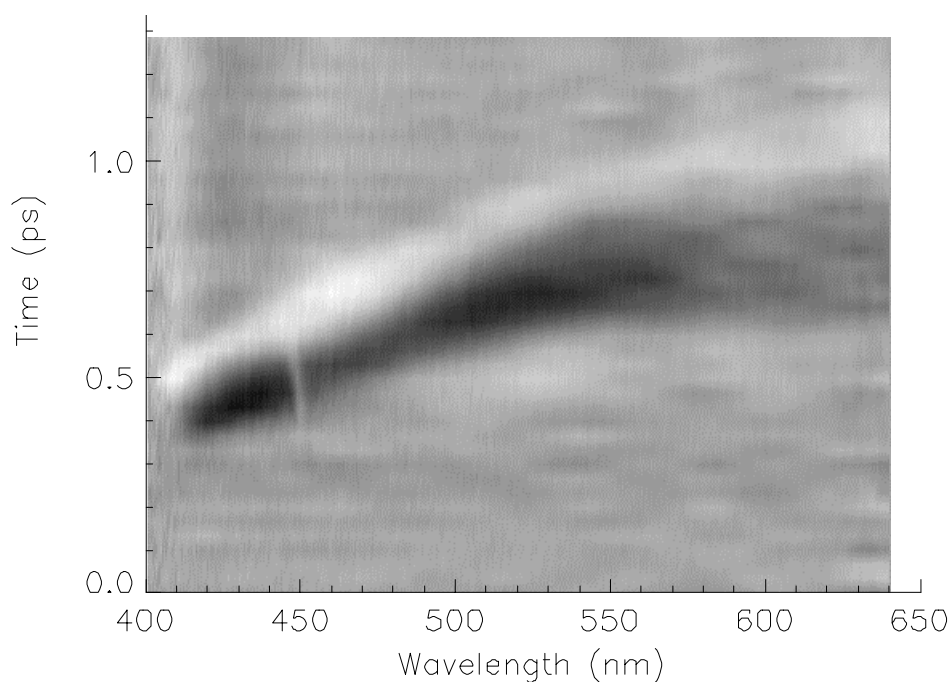
Rys. 4.15. Szerokość połówkowa sygnału dwufotonowej absorpcji w zależności od długości fali. Szerokości określono na podstawie dopasowania krzywej Gaussa. Linia przerywana pokazuje średnią dla 21 punktów pomiarowych.

Z tego samego dopasowania krzywej Gaussa do sygnału dwufotonowej absorpcji otrzymuje się również położenie maksimum dla każdej długości fali. Dzięki temu można eksperymentalnie wyznaczyć wpływ długości fali na położenie „czasu zero”, wynikający z efektu dyspersji prędkości grupowej. Zależność ta przedstawiona jest na rys. 4.16. Korzystając z metod opisanych w poprzednim rozdziale oraz w rozdziale 3.3 można wykreślić teoretyczny przebieg takiej krzywej dla materiałów o różnych grubościach, przez które przechodzi światło białe ulegając poszerzeniu. Obliczenia wykonano dla 2 mm płytki płaskorównoległej z fluorku wapnia (płytką do generacji kontinuum światła białego) i 1.8 mm szkła kwarcowego (1.3 mm grubości soczewki oraz połowa grubości płytki pomiarowej, gdyż nie można dokładnie stwierdzić, jak część wpływa na przesunięcie zera, a jaka na poszerzenie sygnału). Z rysunku wynika, że zgodność punktów doświadczalnych z obliczeniami teoretycznymi jest dość dobra, co jeszcze raz potwierdza poprawność przyjętej metody korekcji zera.

Pomiary dwufotonowej absorpcji wykonywane były również dla grubszych płytek. Rys. 4.17 prezentuje wynik pomiaru w 2.4 mm płytce szkła kwarcowego. Widać wyraźnie, że sygnał ulega znacznemu poszerzeniu dla coraz większych długości fal. Jest to spowodowane znaczną grubością materiału, która wpływa na rozmycie czasowe sygnału, które z kolei zależy od różnicy między daną długością fali sondy a długością fali pompy (por. wzór (3.8)). W takim przypadku w celu wyznaczenia poprawnej szerokości funkcji korelacji wzajemnej należałoby wziąć sygnał dwufotonowej absorpcji z zakresu fal bliskich 400 nm, dla których rozmycie czasowe jest jeszcze niewielkie.



Rys. 4.16. Przesunięcie momentu przekrywania pompy i sondy w próbce (czasu zerowego) dla różnych długości fal wskutek efektu GVD. Punktami zaznaczono wyniki pomiaru dwufotonowej absorpcji, natomiast linia ciągła przedstawia wynik obliczeń teoretycznych.



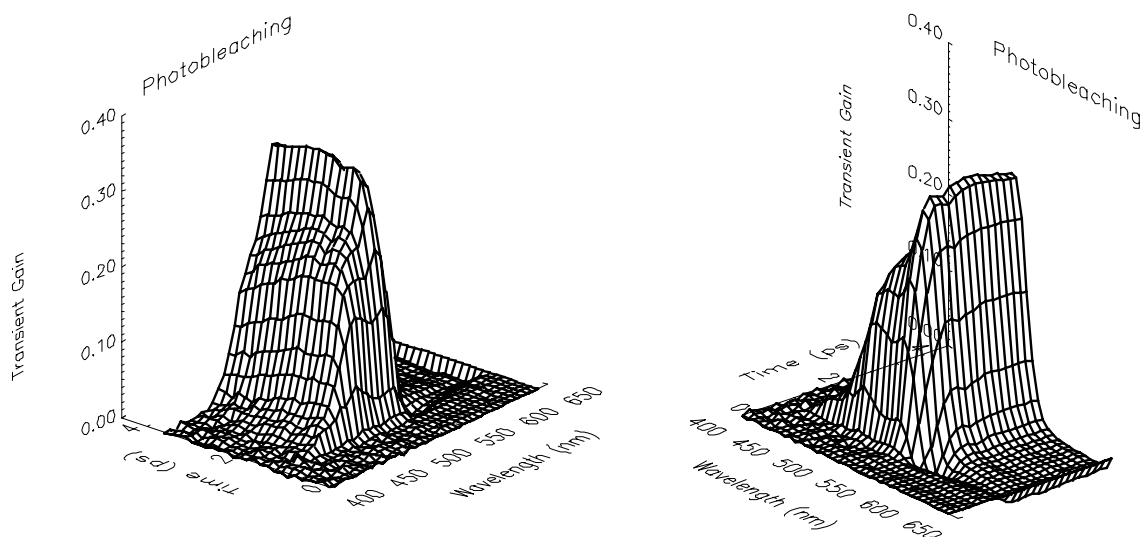
Rys. 4.17. Dwufotonowa absorpcja w 2.4 mm szkła kwarcowego.



### 4.3. Pomiar kinetyki fotowbielania filtrów optycznych

Ostatnim z prezentowanych w tej pracy wyników jest pomiar wybielania absorpcyjnych filtrów optycznych. Filtry te wycinają długości fal pasujące do pasm absorpcji cząsteczek, którymi domieszkowana jest szklana matryca. Naświetlenie filtra intensywnym impulsem pompującym może spowodować przeniesienie większości absorbujących cząsteczek do wyższego stanu wzbudzonego i wówczas przez pewien czas, zależny od czasu życia w stanie wzbudzonego, filtr przepuszcza światło, które dotychczas pochłaniał. Ten efekt nazywa się właśnie wybielaniem.

Eksperyment typu pompa – sonda światła białego idealnie nadaje się obserwacji tego zjawiska, pod warunkiem, że czas życia w stanie wzbudzonego nie jest dłuższy od okresu pomiędzy kolejnymi impulsami pompującymi. Efekt wybielania dla przykładowego kolorowego filtra z rosyjskiego zestawu ГOCT 9411-81 prezentuje rys. 4.18. Widać na nim, że po przejściu pompy filtr staje się przezroczysty dla pewnych długości fali sondy w stosunku do impulsu referencyjnego, co obserwuje się jako wzmocnienie.



Rys. 4.18. Efekt wybielania filtru optycznego – trójwymiarowy wykres oglądany pod dwoma różnymi kątami.

Omawiany efekt daje bardzo wyraźny i silny sygnał, który w skali pikosekundowej trwa bardzo długo. Dzięki temu może być to bardzo dobra metoda znajdowania „zera”, czyli takiego położenia linii opóźniającej impuls sondujący względem pompującego, przy którym impulsy te przekrywają się w próbce (jest to czas rozpoczęcia sygnału wybielania). O ile barwnik DCM nadaje się do określania tego czasu zerowego w przypadku pomiarów w cieczach, z komórką przepływową, o tyle wybielanie filtru może być bardziej pomocne przy pomiarach absorpcji przejściowej w ciałach stałych.

## 5. Podsumowanie i wnioski

W przedłożonej pracy magisterskiej przedstawiono obszerny opis układu do badania absorpcji przejściowej z femtosekundową zdolnością rozdzielczą ze szczególnym uwzględnieniem układu laserowego wytwarzającego femtosekundowe impulsy świetlne. Pewne zagadnienia, ważne z punktu widzenia zrozumienia działania układu i metody pomiaru, które nie występują w ogólnym kursie fizyki na studiach, zostały zaprezentowane w części teoretycznej. Część eksperymentalna, poza wspomnianym opisem, zawiera wyniki szeregu wstępnych pomiarów, niezbędnych do przetestowania aparatury i wyznaczenia jej istotnych parametrów. Do najważniejszych rezultatów należą:

- Zmierzenie dwufotonowej absorpcji pozwoliło określić szerokość połówkową funkcji korelacji wzajemnej między impulsem pompującym i sondującym na 120 fs; parametr ten decyduje o czasowej rozdzielczości układu.
- Zgodność wyników pomiarów absorpcji przejściowej cząsteczki DCM w metanolu z danymi literaturowymi (tak pod względem własności widmowych jak i kinetycznych) świadczy o prawidłowej kalibracji układu w skali spektralnej oraz czasowej.
- Zgodność danych eksperymentalnych z obliczeniami opóźnienia położenia punktu zerowego wskutek istnienia dyspersji prędkości grupowej, zweryfikowana zarówno dla pomiarów DCM jak i absorpcji dwufotonowej, wskazuje na poprawność stosowanej metody teoretycznej korekcji czasu zerowego w zależności od długości fali.
- Dobre poznanie sygnału absorpcji przejściowej dla roztworu DCM w metanolu oraz wybielania filtrów optycznych pozwala zastosować je jako wzorce do znajdowania położenia zerowego – pierwszy w przypadku pomiarów w substancjach w stanie ciekłym, drugi – w stanie stałym. Może się to okazać szczególnie przydatne po wymianach elementów optycznych, kiedy drogi promieni mogą ulec znacznej zmianie.
- W obecnej konfiguracji poziom szumów mierzonych zmian gęstości optycznej absorpcji  $\Delta OD$  przy pomiarze trwającym 200 ms (czas otwarcia kamery CCD) i uśrednianiu nie więcej niż 10 razy wynosi  $\pm 0.005$ , sygnał na poziomie 0.01 jest więc już bardzo wyraźny.

W celu poprawienia działania układu (i uczynienia z niego aparatury do atrakcyjnych badań w skali międzynarodowej) niezbędnych wydaje się kilka usprawnień i modyfikacji. Część z nich jest już w trakcie realizacji, inne znajdują się w najbliższych planach:

- Zastosowanie dwóch migawek w torze wiązki wzbudzającej i sondującej, odpowiednio zsynchronizowanych ze sobą i z otwarciem kamery CCD zbierającej widmo pozwoli znacznie polepszyć stosunek sygnału do szumu i uprościć czynności wykonywane przez obsługującego pomiar. Główna zmiana polegać będzie na naprzemiennym pomiarze wielkości  $I^{(s)} / I^{(r)}$  i  $I_0^{(s)} / I_0^{(r)}$ , występujących we wzorze (3.6) (dotychczas sygnał bez pompy zbierany był tylko na samym

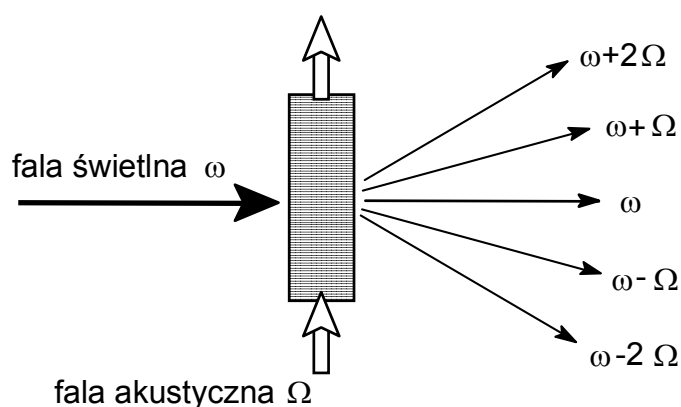
początku pomiaru). Pozwoli to zmniejszyć wpływ fluktuacji natężenia wiązki światła białego oraz ewentualnych niewielkich zmian biegu wiązki w różnych położeniach linii opóźniającej. Poza tym będzie można zmniejszyć czas akumulacji zwiększając jednocześnie ich liczbę, co poprawi statystykę danych.

- Przepływowa komórka pomiarowa powinna mieć mniejszą grubość (optymalnie 0.5 mm lub mniej), aby zminimalizować rozmycie sygnału, oraz posiadać cieńsze okienka w celu zmniejszenia przesuwania się zera wskutek poszerzenia GVD.
- Pompka tłocząca płyn musiałaby mieć większą wydajność i pracować w trybie ciągłym, a nie impulsowym. Najlepszym rozwiązaniem, z punktu widzenia zmian fotochemicznych, jakie mogą zachodzić w badanej substancji, jest sytuacja, gdy każdy impuls wzbudzający trafia na świeży roztwór.
- W niektórych przypadkach celowe może okazać się wykonanie pomiarów w większym oknie czasowym (np. do 1 ns), niż pozwala na to obecna linia opóźniająca. Dlatego dobrze byłoby zaadoptować stolik przesuwający się w szerszym zakresie, nawet kosztem zwiększenia minimalnego kroku przesuwu.
- Aby zwiększyć rozdzielczość spektralną pomiarów należałoby zastosować kamerę CCD o większej rozdzielczości niż obecna (np. 1024 na 400 pikseli).
- Przy pewnych pomiarach przydałaby się w polichromatorze siatka dyfrakcyjna o większej rozdzielczości (np. 600 rys/mm), która pozwoliłaby zawęzić badany obszar spektralny do wybranego, mniejszego przedziału.

## 6. Dodatek: Ugięcie światła na fali ultradźwiękowej

### 6.1. Normalne zjawisko ugięcia światła

Normalne zjawisko ugięcia światła na fali ultradźwiękowej nazywane jest często efektem Debye'a i Searsa, od nazwisk naukowców, którzy zaobserwowali je po raz pierwszy w 1932 r. Jego zasada została schematycznie przedstawiona na rys. 6.1 [7].



Rys. 6.1. Dyfrakcja światła na fali ultradźwiękowej.

Jeśli monochromatyczną wiązkę światła (np. laserowego) skierujemy na substancję, w której rozchodzi się fala akustyczna o wysokiej częstotliwości, w kierunku prostopadłym lub prawie prostopadłym do kierunku padającej wiązki, to światło ulegnie ugięciu, podobnie jak na siatce dyfrakcyjnej, dając na ekranie szereg prążków. Ponadto, ugięte wiązki będą miały częstotliwości zwiększone lub zmniejszone o częstotliwość fali akustycznej pomnożonej przez rząd ugięcia. Jeśli odchylenie następuje w tę samą stronę, co biegnąca fala ultradźwiękowa, to obserwujemy podwyższenie częstości, jeśli w kierunku przeciwnym - obniżenie.

Zmieniając częstotliwość fali ultradźwiękowej powoduje się zmianę kątów odchylenia wiązek bocznych. Natomiast zmiana natężenia oraz szerokości fali akustycznej wywołuje zmianę względnych natężeń prążków ugięciowych.

Przyjmijmy następujące oznaczenia, które będą wykorzystywane w dalszej części:

- $\omega, \lambda, k = 2\pi/\lambda$  - częstość, długość i wektor falowy fali świetlnej,
- $\Omega, \Lambda, K = 2\pi/\Lambda$  - częstość, długość i wektor falowy fali akustycznej,
- $c$  - prędkość światła,
- $v$  - prędkość rozchodzenia się fali akustycznej,
- $L$  - szerokość wiązki fali akustycznej,
- $\alpha_m$  - kąt ugięcia  $m$  - tego rzędu.

Ponadto spełnione są zależności:

$$c = \omega / k, \quad v = \Omega / K \quad (6.1)$$

### 6.1.A. Opis za pomocą siatki dyfrakcyjnej i efektu Dopplera

Fala ultradźwiękowa wywołuje zagęszczenia i rozrzedzenia ośrodka, w którym się rozchodzi. Prędkość dźwięku jest znacznie mniejsza od prędkości światła, możemy więc przyjąć, że w czasie padania fali elektromagnetycznej periodyczny rozkład zagęszczeń i rozrzedzeń nie zmienia się. Rozpraszają one światło, podobnie jak otwory w siatce dyfrakcyjnej. Rolę odległości między otworami spełnia długość fali akustycznej  $\Lambda$ . Zatem warunek pozytywnej interferencji, określający kąty ugięcia poszczególnych rzędów, ma postać [4]:

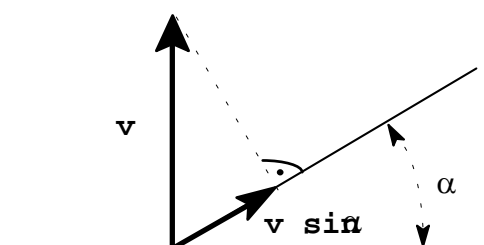
$$\sin \alpha_m = m \frac{\lambda}{\Lambda}. \quad (6.2)$$

Jednocześnie jednak biegnąca fala akustyczna, która ugina światło, powoduje zmianę jego częstotliwości, wynikającą z efektu Dopplera. Jeśli fala akustyczna zbliża się do obserwatora ugiętej wiązki rzędu  $m$ , to wzór na zmierzoną przez niego częstość światła wygląda następująco:

$$\omega_m = \omega \sqrt{\frac{1+\beta}{1-\beta}}.$$

$\beta$  oznacza stosunek składowej prędkości źródła ( w tym wypadku fali akustycznej ) w kierunku obserwatora do prędkości światła. Dla małych  $\beta$  możemy powyższy wzór przybliżyć oraz, korzystając z rys.6.2, napisać:

$$\omega_m = \omega (1 + \beta) = \omega + \omega \frac{v \sin \alpha_m}{c}.$$



Rys. 6.2. Składowa prędkości dźwięku w kierunku obserwatora dla odchylenia o kąt  $\alpha$ .

Podstawiając zależność (6.2) i wykorzystując własności (6.1) dostajemy:

$$\omega_m = \omega + \frac{\omega}{c} \frac{m v \lambda}{\Lambda} = \omega + m \Omega.$$

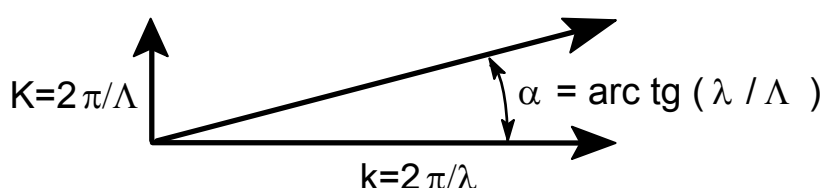
Jeśli fala akustyczna oddala się, to w powyższym wyprowadzeniu wszystkie znaki zmieniają się na przeciwne, a częstość zmniejszy się o  $m\Omega$ . Ostatecznie więc:

$$\omega_m = \omega \pm m \Omega. \quad (6.3)$$

### 6.1.B. Opis za pomocą fotonów i fononów

Zjawisko ugięcia światła na ultradźwiękach można również wyjaśnić posługując się opisem korpuskularnym [5]. Falę świetlną możemy rozważać jako strumień fotonów o energii  $\hbar\omega$  i pędzie  $\hbar\mathbf{k}$ , natomiast falę akustyczną w ośrodku jako zbiór kwazicząstek - fononów, o energii  $\hbar\Omega$  i pędzie  $\hbar\mathbf{K}$ . Oddziaływanie światła z ultradźwiękami polega na pochłonięciu lub wyemitowaniu fononu przez foton, oczywiście przy obowiązującej zasadzie zachowania energii i pędu.

Jeśli foton pochłonie jeden fonon, to, zgodnie z zasadą zachowania energii, jego częstość musi wzrosnąć o wartość  $\Omega$ . Jednocześnie zaabsorbowany pęd fononu objawi się zmianą kierunku poruszającego się fotonu o kąt  $\alpha$ , jak to jest pokazane na rys. 6.3. Foton taki da wkład do pierwszego rzędu ugięcia wiązki światła.



Rys. 6.3. Składanie pędu fotonu  $\hbar\mathbf{k}$  i fononu  $\hbar\mathbf{K}$ . Wektory falowe  $\mathbf{k}$  i  $\mathbf{K}$  mają zwrot i kierunek zgodny z kierunkiem rozchodzenia się odpowiednio fali świetlnej i akustycznej.

Analogicznie pochłonięcie  $m$  fononów objawia się zwiększeniem częstości o  $m\Omega$  i ugięciem pod kątem:

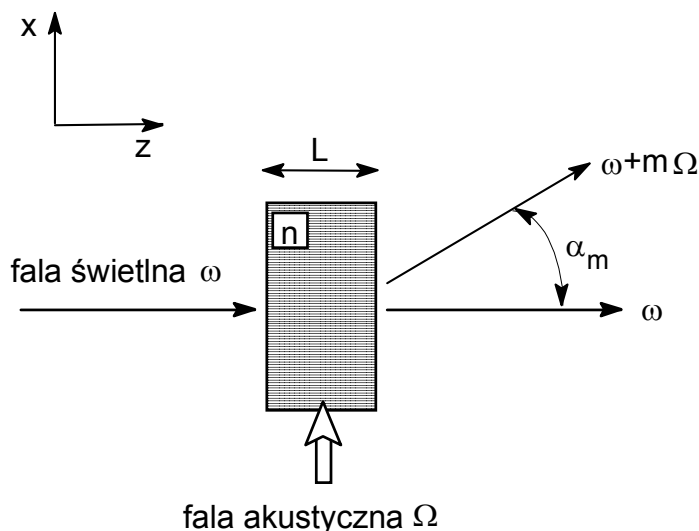
$$\alpha_m = \text{arc tg}\left(m \frac{\lambda}{\Lambda}\right). \quad (6.4)$$

Ponieważ  $\lambda \ll \Lambda$ , więc dla małych argumentów funkcja tangens jest zbliżona do sinusa i otrzymujemy to samo, co ze wzoru (6.2).

W wyniku oddziaływania foton może również wykreować fonon akustyczny kosztem swojej energii i pędu. W ten sposób powstają ugięcia w stronę przeciwną do kierunku rozchodzenia się ultradźwięków. Powstaniu  $m$  fononów z jednego fotonu towarzyszy zmniejszenie jego częstości o  $m\Omega$  i zmiana kierunku o kąt  $-\alpha_m$ , gdzie  $\alpha_m$  jest dane tym samym wzorem (6.4) (foton oddaje część swojego pędu, czyli przy składaniu pędu na rys. 6.3 zamiast wektora  $\mathbf{K}$  mamy wektor  $-\mathbf{K}$ ).

### 6.1.C. Opis "matematyczny"

Aby otrzymać wartości natężeń dla poszczególnych wiązek ugiętych należy przeprowadzić bardziej formalne rozważania [4], [6]. Przyjmijmy oznaczenia osi jak na rys. 6.4.



Rys. 6.4. Oznaczenia przy opisie ugięcia światła na fali ultradźwiękowej (dla przejrzystości zaznaczono tylko jedną wiązkę ugiętą rzędu  $m$ ).

Padającą falę elektromagnetyczną można wyrazić wzorem:

$$E = E_0 e^{i(kz - \omega t)}.$$

Zakładając, że długość  $L$  oddziaływania z falą akustyczną w ośrodku o współczynniku załamania  $n$  nie jest zbyt duża, można zaniedbać odchylenie podstawowej wiązki i uwzględnić jedynie zmianę fazy fali elektromagnetycznej po przejściu przez ośrodek. Droga optyczna w ośrodku wynosi  $nL$ , gdyby nie było ośrodka wynosiłaby  $L$ , zatem zmiana fazy spowodowana obecnością ośrodka jest równa:  $kL(n-1)$ . Wobec tego wzór opisujący falę elektromagnetyczną po przejściu przez ośrodek należy zmodyfikować do postaci:

$$E = E_0 e^{i(kz - \omega t + kL(n-1))}. \quad (6.5)$$

Fala akustyczna wywołuje periodyczne zmiany gęstości ośrodka, powodując tym samym zmiany współczynnika załamania  $n$ , który możemy zapisać w postaci:

$$n = n_0 + \delta n \sin(Kx - \Omega t).$$

$n_0$  jest współczynnikiem załamania ośrodka niezaburzonego,  $\delta n$  jest amplitudą zmian współczynnika załamania wywołanych falą ultradźwiękową; jest ona proporcjonalna do amplitudy zmian ciśnienia akustycznego, zależącej od natężenia ultradźwięku.

Wstawiając powyższe wyrażenie do wzoru (6.5) dostajemy:

$$E = E_0 e^{i(kz - \omega t)} e^{i(kL(n_0 - 1))} e^{i k L \delta n \sin(Kx - \Omega t)}. \quad (6.6)$$

Ostatni czynnik eksponencjalny można rozłożyć w szereg z użyciem funkcji Bessela na podstawie wzoru:

$$e^{i a \sin b} = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} J_m(a) e^{i m b},$$

gdzie  $J_m(a)$  oznacza funkcję Bessela pierwszego rodzaju rzędu  $k$  dla argumentu  $a$ .

Wprowadzając oznaczenie  $a = k L \delta n$  i odpowiednio grupując wyrazy można wobec tego wzór (6.6) przekształcić do postaci:

$$E = E_0 e^{i(kL(n_0 - 1))} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} J_m(a) e^{i((kz + mKx) - (\omega + m\Omega)t)}. \quad (6.7)$$

Wynika z niego, że światło po przejściu przez warstwę, w której rozchodzi się fala ultradźwiękowa, przedstawia układ fal płaskich o amplitudach określonych przez funkcje  $J_m(a)$ . Częstość  $m$ -tej składowej światła jest powiększona (dla  $m > 0$ ) lub pomniejszona (dla  $m < 0$ ) o czynnik  $m\Omega$ , co potwierdza wzór (6.3). Kierunek rozchodzenia się tych fal składowych leży w płaszczyźnie  $xz$  i tworzy z kierunkiem padania światła kąt

$$\alpha_m = \arctg\left(m \frac{K}{k}\right) = \arctg\left(m \frac{\lambda}{\Lambda}\right).$$

czyli taki sam, jaki wynika ze wzoru (6.4). (Kąt związany jest z kierunkiem wypadkowego wektora falowego składowej światła, który, jak wynika ze wzoru (6.7), ma składową w kierunku "x" równą  $mK$ , natomiast składową w kierunku "z" równą  $k$ .)

Ze wzoru (6.7) można również otrzymać rozkład intensywności światła w widmie ugięciowym jako sumę kwadratów amplitud fal świetlnych w poszczególnych rzędach ugięcia:

$$I = E_0^2 \sum_{m=-\infty}^{+\infty} J_m^2(a). \quad (6.8)$$

Z własności funkcji Bessela wynika, że  $J_m^2(a) = J_{-m}^2(a)$ , czyli dla fali świetlnej padającej idealnie prostopadle względem kierunku rozchodzenia się fali ultradźwiękowej mamy symetryczny rozkład natężeń.



## 6.2. Przypadek fali stojącej

Światło może ulegać dyfrakcji nie tylko na biegnącej fali ultradźwiękowej, ale również na fali stojącej. Jeśli z jednej strony naczynia z ośrodkiem, w którym następuje ugięcie, umieścimy generator fali akustycznej (zwykle płytkę piezoelektryczną), a z drugiej strony element odbijający, oraz doprowadzimy do rezonansowego warunku istnienia fali stojącej, to otrzymamy podobny układ fal ugiętych.

Kąt ugięcia będzie spełniał tę samą zależność (6.2), co dla fali biegnącej, natomiast w poszczególnych rzędach ugięcia znajdują się zmieszane w różnych proporcjach różne częstotliwości. Dla parzystych rzędów ugięcia będą występowały częstotliwości  $\omega$ ,  $\omega \pm 2\Omega$ ,  $\omega \pm 4\Omega$ , itd., natomiast dla nieparzystych - częstotliwości  $\omega \pm \Omega$ ,  $\omega \pm 3\Omega$ , itd. [8]. Zjawisko takie można wyjaśnić posługując się modelem podwójnej siatki dyfrakcyjnej: jednej utworzonej przez falę ultradźwiękową biegnącą w dodatnią stronę osi "x", drugą - przez falę biegnącą w stronę ujemnych "x". W języku fononowym oznacza to, że foton może pochłonąć lub wytworzyć fonony tworzące obydwie z fal składowych. Np. w zerowym ugięciu może znaleźć się foton o częstotliwości  $\omega+2\Omega$ , który pochłonął jeden fonon z fali biegnącej "w górę" i jeden fonon z fali biegnącej "w dół", przez co jego wypadkowy kierunek pędu pozostał bez zmian.

Rozkład natężenia poszczególnych rzędów ugięcia jest również nieco inny, gdyż opisujący je wzór nie ma już tak prostej postaci jak (6.8).

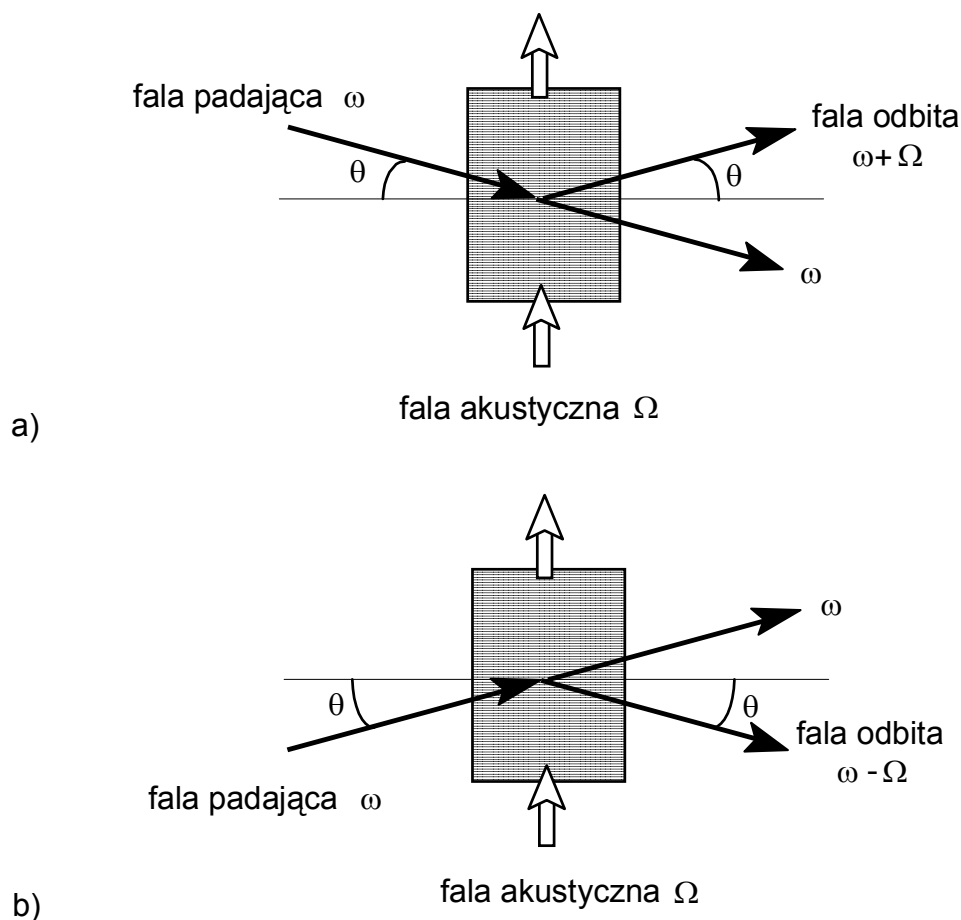
## 6.3. Anomalne zjawisko ugięcia światła

Dotychczasowe rozważania były słuszne w przypadku, gdy  $L \leq \Lambda^2 / 2\pi\lambda$ , czyli dla niezbyt grubych warstw i niezbyt wysokich częstotliwości fali ultradźwiękowej (dla światła widzialnego przy  $L=1\text{cm}$  częstotliwość ta powinna być rzędu kilkudziesięciu MHz). W miarę zwiększania tych parametrów zaczyna dominować inne zjawisko - braggowskie odbicie części padającej wiązki (rys. 6.5) [7]. Jest to tzw. anomalne ugięcie światła. Występuje ono samodzielnie dla  $L \gg \Lambda^2 / 2\pi\lambda$  (częstotliwość bliska 1 GHz).

Wiązka odbita powstaje na podobnej zasadzie, jak w przypadku odbicia promieni rentgenowskich na płaszczyznach sieciowych kryształów [5]. Rolę płaszczyzn sieciowych spełniają powierzchnie frontów falowych ultradźwięków. W równaniu Braggów na kąt padania i odbłyску  $\theta$  występuje więc zamiast odległości międzypłaszczyznowych długość fali akustycznej:

$$\theta = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2\Lambda}\right). \quad (6.9)$$

W zjawisku tym mamy do czynienia wyłącznie z pojedynczym aktem kreacji lub anihilacji fononu przez foton. Jeśli ugięcie następuje w stronę biegnącej fali ultradźwiękowej, to częstotliwość wiązki odbitej ulega zwiększeniu o wartość  $\Omega$  (rys. 6.5a), jeśli fala odbija się w stronę przeciwną - częstotliwość zmniejsza się o  $\Omega$  (rys. 6.5b).



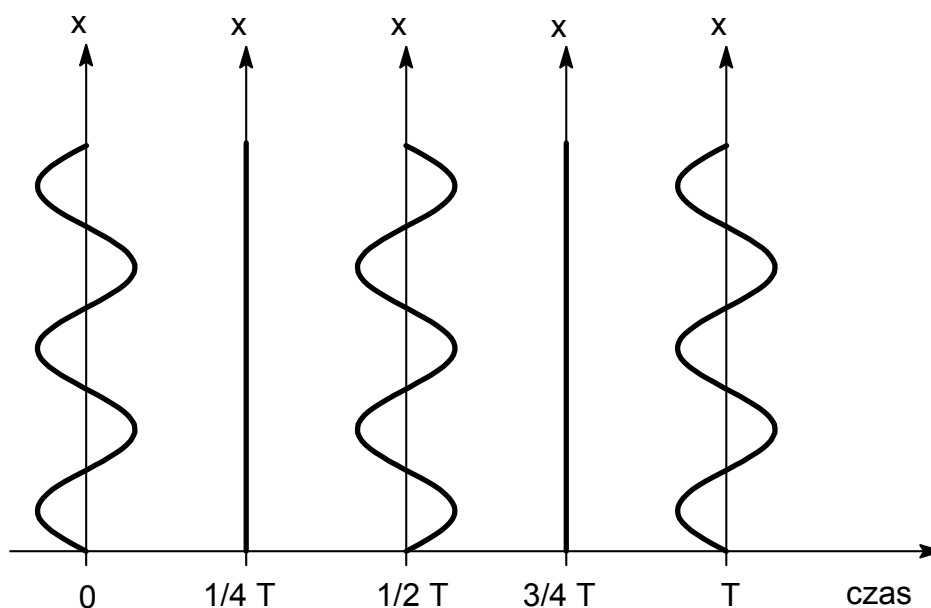
Rys. 6.5. Braggowskie odbicie fali świetlnej na ultradźwiękach.

## 6.4. Przykłady zastosowania

Zjawisko ugięcia fali świetlnej na ultradźwiękach znalazło zastosowanie m.in. w układach służących do generacji i formowania impulsów laserowych. Normalne zjawisko ugięcia na fali stojącej wykorzystywane jest w modulatorze akustooptycznym, pełniącym funkcję aktywnego układu synchronizacji modów lasera. Z kolei braggowskie odbicie ze zmianą częstości występuje w systemach wybierania pojedynczych impulsów z ciągu impulsów szybko po sobie następujących.

### 6.4.A. Modulator akustooptyczny

Światło ulega dyfrakcji na stojącej fali ultradźwiękowej, gdy współczynnik załamania światła w ośrodku jest różny w różnych punktach [7]. Analizując rozkład jego zmian dla fali stojącej, przedstawiony na rys. 6.6, widać, że w ciągu jednego okresu drgań tej fali dwukrotnie zdarza się taka sytuacja, że zmiany na całej długości są zerowe. Wówczas wiązka światła nie ulega dyfrakcji i przechodzi bez strat. W pozostałych przypadkach światło dozna znacznego osłabienia wskutek rozproszenia na poszczególne rzędy ugięcia.



Rys. 6.6. Rozkład zmian współczynnika załamania w przypadku fali stojącej w poszczególnych chwilach.  $T$  jest okresem drgań fali akustycznej.

Układ taki, umieszczony w rezonatorze laserowym, będzie przepuszczał wiązkę światła z częstotliwością  $2\Omega$ . Jeśli zostanie ona dopasowana do częstotliwości, z jaką fala świetlna wykonuje pełen obieg w rezonatorze, to przepuszczany będzie wciąż ten sam impuls, który będzie ulegać wzmocnieniu, natomiast fale docierające w innych chwilach będą tłumione. Doprowadzi to do zjawiska synchronizacji modów (patrz rozdział 2.1) i laser będzie generował ciąg bardzo krótkich impulsów (nano-, piko-, a nawet femtosekundowych).

#### 6.4.B. Selektywne wybieranie impulsów

Niekiedy impulsy generowane z lasera następują zbyt szybko po sobie, aby mogły być wykorzystane do różnych badań. Konieczne jest obniżenie ich częstotliwości, które dokonuje się przez pozostawienie tylko niektórych impulsów w ciągu, a wytłumienie pozostałych.

Jeśli doprowadzimy do interferencji dwóch wiązek odbitych braggowsko o częstotliwości  $\omega+\Omega$  (odbicie takie, jak na rys. 6.5a) i  $\omega-\Omega$  (rys. 6.5b), to otrzymamy natężenie zmodulowane funkcją  $(1+\cos(2\Omega t))$ . Dobierając odpowiednio częstotliwość fali ultradźwiękowej ( $\Omega/\text{częstość impulsów} = \text{liczba cała} + 1/2$ ) można doprowadzić do wygaszenia najbliższych sąsiadów wybranego impulsu [7]. Stłumienie dalszych sąsiednich impulsów można dokonać przez amplitudową modulację fali akustycznej z częstotliwością, z jaką chcemy uzyskać wyjściowe impulsy.

## Bibliografia:

- [1] F. Kaczmarek, *Laser Physics, part II: Quantum Electronics*, Wydawnictwo Naukowe UAM, 1994
- [2] W. Demtröder, *Spektroskopia laserowa*, PWN, 1993
- [3] *Tsunami User's Guide*, Spectra Physics Lasers, 1995
- [4] A. Śliwiński, *Oddziaływanie pomiędzy światłem i falą ultradźwiękową w ośrodku z fluktuacjami gęstości*, Wyd. Naukowe UAM, 1964
- [5] J. Sapriel, *Acousto-Optics*, John Wiley & Sons, 1979
- [6] P. Kwiek, *Pole bliskie i dalekie w zjawisku ugięcia światła na dwóch falach ultradźwiękowych*, Uniwersytet Gdański, 1985
- [7] E.W. Small, *Laser Sources and Microchannel Plate Detectors for Pulse Fluorometry*, [w:] *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, (pod red. J.R. Lakowicz), Plenum Press, 1991
- [8] *Encyklopedia Fizyki*, PWN, 1974
- [9] R. Alfano (ed.), *The Supercontinuum Laser Source*, Springer-Verlag, 1989
- [10] F. Kaczmarek, *Wstęp do fizyki laserów*, PWN, 1979
- [11] E. Pawłowska, *Wytwarzanie widma ciągłego z monochromatycznych impulsów pikosekundowych*, praca doktorska, 1981
- [12] R. Naskręcki, *Ultrashort laser pulses propagation in dispersive media*, Acta Physica Polonica, maj 1999
- [13] J.D. Kafka, M.L. Watts, J.W. Pieterse, *Picosecond and Femtosecond Pulse Generation in a Regeneratively Mode-Locked Ti:Sapphire Laser*, IEEE Journal of Quantum Electronics, 28 (1992) 2151
- [14] *Millenia User's Guide*, Spectra Physics Lasers, 1997
- [15] *Spitfire User's Guide*, Spectra Physics Lasers, 1995
- [16] *Merlin User's Guide*, Spectra Physics Lasers, 1995
- [17] C. Rulliere (ed.), *Femtosecond Laser Pulses*, Springer-Verlag, 1998
- [18] J.C. Mialocq, S. Pommeret, R. Naskręcki, G. Baldacchino, T. Gustavsson, *Femtosecond laser studies of the DCM push-pull molecule*, LALS'94, SPIE Proceedings, 2370 (1994) 253
- [19] S. Pommeret, T. Gustavsson, R. Naskręcki, G. Baldacchino, J.C. Mialocq, *Femtosecond absorption and emission spectroscopy of the DCM laser dye*, Journal of Molecular Liquids, 64 (1995) 101
- [20] S. Pommeret, R. Naskręcki, P. van der Meulen, M. Ménard, G. Vigneron, T. Gustavsson, *Ultrafast events in the electron photodetachment from the hexacyanoferrate(II) complex in solution*, Chem. Phys. Lett. 288 (1998) 833