Femtosekundowa dynamika stanów wzbudzonych cząsteczek organicznych

Piotr Fita



praca magisterska wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Czesława Radzewicza



Warszawa 2003

Rodzicom dedykuję tę pracę

"Zobaczyć i nie zrozumieć to dokładnie to samo, co wymyślić"

A. i B. Strugaccy, Ślimak na zboczu

Spis treści

1	Wstęp 7				
2	Rozwój optycznych metod badania dynamiki cząsteczek chemicznych				
3	Układ pomiarowy I 1 Źródło ultrakrótkich impulsów laserowych	13 13 14 15 16			
4	Opracowanie wyników pomiarów absorpcji przejściowej 2 1 Wielkości opisujące absorpcję przejściową 2 2 Korekcja czasowa 2 3 Redukcja szumów 2				
5	Diagnostyka i charakteryzacja układu pomiarowego 2 1 Własności superkontinuum 2 2 Natężenie światła w wiązce pompującej 2 3 Wzajemna modulacja fazy 2				
6	Analiza teoretyczna układu pomiarowego 2 1 Wzajemna modulacja fazy	27 27 28 29 30 32 33 34 35 36 40			
7	Pomiary absorpcji przejściowej 4 1 Pomiary absorpcji przejściowej DCM 4 1.1 Wyniki 4 1.2 Interpretacja 4	43 43 44 46			

8	Po	dsumov	vanie 54
		2.2	Interpretacja
		2.1	Wyniki
2 Pomiary absorpcji przejściowej BBHQ			ry absorpcji przejściowej BBHQ 49

Wstęp

Rozwój technik doświadczalnych i wiedzy teoretycznej z dziedziny fizyki atomowej i molekularnej pozwala na coraz głębsze poznanie budowy atomów i cząsteczek i zrozumienie praw rządzacych ich zachowaniem. Jedna z dróg rozwoju pozwala fizykom i chemikom zajmującym się opisem stacjonarnych właściwości tych obiektów wybierać jako przedmiot badań cząsteczki coraz większe i coraz bardziej skomplikowane, zmierzając w kierunku molekuł organicznych składających się z kilkudziesięciu, kilkuset lub więcej atomów. W tym samym czasie techniki badań dynamicznych umożliwiają obserwacje procesów coraz szybszych, a zatem takich, w których uczestnicza coraz mniejsze i prostsze obiekty. Obecne układy pomiarowe wykorzystujące ultrakrótkie impulsy laserowe pozwalają na obserwacje przeniesienia pojedynczego protonu w cząsteczce składającej się z kilkudziesięciu atomów.¹ Oznacza to, że możliwe jest już zastosowanie obu technik do tych samych obiektów, czyli wspomnianych wyżej cząsteczek organicznych. Daje to nadzieje na pełne zrozumienie ich struktury oraz procesów zachodzących podczas ich oddziaływania z otoczeniem.

Jedną z technik badań dynamicznych jest absorpcja przejściowa cząsteczek w roztworach, która służy do badań dynamiki stanów wzbudzonych. Pomiary absorpcji przejściowej wykonuje się w oparciu o technikę "pompa–sonda": dwa impulsy laserowe przechodzą przez kuwetę z roztworem badanego związku chemicznego. Pierwszy z nich (pompujący), o dużym natężeniu, wzbudza cząsteczki, natomiast drugi (zwany sondującym lub próbkującym), o znacznie mniejszym natężeniu, jest opóźniony w stosunku do pierwszego i monitoruje zmiany absorpcji w próbce. Wzbudzone cząsteczki absorbują lub emitują (w wyniku emisji wymuszonej) światło, powodując zmiany natężenia impulsu sondującego zależne od jego długości fali. We wzbudzonych cząsteczkach zachodzi wiele procesów związanych np. z redystrybucją energii pomiędzy różnymi stanami oscylacyjnymi i rotacyjnymi, zmianami kształtu cząsteczek, przeniesieniem elektronów lub protonów. Prowadzą one do zmian widm absorpcji przejściowej zależnych od opóźnienia pomiędzy impulsami pompującym i sondującym.

Duże natężenia światła niezbędne, by wystąpiły mierzalne efekty absorpcji przejściowej wymuszają stosowanie laserów impulsowych ze wzmacniaczami jako źródeł światła w układach pomiarowych.

Pasma absorpcyjne w najczęściej badanych cząsteczkach występują w zakresie nadfioletu, ewentualnie w niebieskiej części zakresu widzialnego, dlatego wiązki pompujące wytwarzane są w procesie generacji drugiej lub trzeciej harmonicznej impulsów (zazwyczaj podczerwonych) dostarczanych przez ultraszybkie układy laserowe (zarówno przestrajalne jak i o ustalonej długości fali).

By uzyskać dostateczną ilość danych, konieczne są pomiary absorpcji przejściowej na różnych długościach fali. Można to osiągnąć na dwa sposoby: wykorzystując przestrajalne źródła impulsów takie jak optyczne generatory parametryczne (ang. Optical Parametric Oscillator, OPO)² i niewspółliniowe optyczne wzmacniacze parametryczne (ang. Noncolinear Optical Parametric Amplifier, NOPA),³ lub wytwarzając wiązkę sondującą w procesie generacji tzw. superkontinuum (światła białego),⁴ w którym ultrakrótkie impulsy laserowe zogniskowane w przezroczystym ośrodku wytwarzają impulsy obejmujące swym widmem obszar widzialny i bliski nadfiolet.

Celem niniejszej pracy było zaprojektowanie, zbudowanie i zbadanie własności układu do pomiarów absorpcji przejściowej w cieczach i roztworach, który stanie się narzędziem do badania dynamiki procesów zachodzących w cząsteczkach chemicznych pod wpływem wzbudzenia optycznego.

Wykorzystano istniejący układ generacji i wzmacniania ultrakrótkich impulsów światła do wytwarzania impulsów pompujących poprzez podwajanie częstości światła w krysztale nieliniowym i impulsów sondujących poprzez generację superkontinuum.

W uruchomionym układzie przeprowadzono

pomiary diagnostyczne pozwalające zoptymalizować parametry układu pod kątem osiąganej czasowej zdolności rozdzielczej, czułości, stabilności.

Duży nacisk położono na teoretyczną analizę zjawisk zachodzących w układzie pomiarowym, by lepiej zrozumieć wpływ cech układu na otrzymywane wyniki pomiarów. Ma to duże znaczenie podczas podejmowania decyzji o wyborze konkretnych rozwiązań, gdyż pozwala przewidzieć skutki zastosowania każdego z nich.

Wreszcie wykonano pomiary absorpcji przejściowej w cząsteczkach dwóch związków organicznych, a porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi ostatecznie potwierdziło poprawność działania układu.

Rozwój optycznych metod badania dynamiki cząsteczek chemicznych

Badania dynamiki zjawisk zachodzących w cząsteczkach chemicznych mają niedługą historię w porównaniu z liczącymi wiele wieków dziejami chemii. Zjawiska te zachodzą zazwyczaj w czasach znacznie krótszych niż nanosekunda, a pomiar tak krótkiego czasu jest niemożliwy bez zastosowania zaawansowanej technologii. Do początku lat czterdziestych dwudziestego wieku osiągnięto zaledwie skalę milisekund w pomiarach kinetyki reakcji chemicznych, stosując metody przepływowe (B. Chance, 1940). Szanse na poprawienie tego rezultatu dawały już tylko metody optyczne, z których absorpcja przejściowa rozwinęła się najszybciej.

Za pierwszą pracę z dziedziny absorpcji przejściowej tradycyjnie uznaje się doświadczenia Portera i Norrisha, w których badano powstawanie wolnych rodników techniką zwaną fotolizą błyskową,⁵ przeprowadzone w roku 1949. Ich pomiar, podobnie jak współczesne, opierał się na technice pompa - sonda. Źródłem impulsów pompujących i sondujących były dwie wysokociśnieniowe lampy błyskowe. Światło jednej z nich oświetlało badany roztwór, w którym pod jego wpływem powstawały wolne rodniki, natomiast impuls światła drugiej lampy monitorował zmiany widma absorpcyjnego roztworu. Kontrolę opóźnienia pomiędzy impulsami zapewniał odpowiedni układ, najpierw mechaniczny, później elektroniczny. Technika ta pozwoliła na zarejestrowanie kinetyki wolnych rodników w milisekundowej skali czasu (wkrótce udoskonalono ją tak, by rozdzielczość czasowa była rzędu mikrosekund), a osiągniecie Portera i Norrisha zostało uhonorowane w 1967 roku nagrodą Nobla.

Przez kilka następnych lat wydawało się, że po-

miary krótszych czasów są niemożliwe, jednak rewolucję w badaniach szybkich procesów, podobnie jak w innych dziedzinach optyki, przyniosło wynalezienie lasera przez Maimana⁶ w roku 1960. Wkrótce po zbudowaniu pierwszego lasera pracy ciągłej opracowano techniki wytwarzania krótkich impulsów, metodami przełączania dobroci wnęki i synchronizacji modów.

Przełączanie dobroci wnęki w laserze rubinowym po raz pierwszy zastosowali McClung i Hellwarth⁷ w roku 1962. Ich pomysł polegał na obniżeniu dobroci wnęki rezonansowej lasera w czasie pompowania optycznego kryształu i gwałtownym zwiększeniu jej, gdy inwersja obsadzeń osiągała maksimum. Wówczas zgromadzona w postaci inwersji obsadzeń energia, znacznie większa niż energia progowa potrzebna do uzyskania akcji laserowej, zostawała wypromieniowana w postaci impulsu o czasie trwania rzędu kilkudziesięciu nanosekund (podczas gdy czas trwania impulsu typowego lasera rubinowego wynosił kilkaset mikrosekund).

Otrzymanie krótszych impulsów stało się możliwe dzięki zjawisku synchronizacji modów lasera wykorzystanym po raz pierwszy przez Hargrova, Forka i Pollacka⁸ w 1964 roku. Stosując aktywną metodę synchronizacji otrzymali oni z lasera He-Ne impulsy o czasie trwania 600 ps. Wkrótce potem, w 1966 roku, DiDomenico ze współpracownikami skrócili czas trwania impulsów do poniżej 100 ps (z lasera YAG:Nd³⁺ z aktywną synchronizacją modów),⁹ a DeMaria ze współpracownikami opracowali metodę pasywnej synchronizacji modów,¹⁰ która do dziś stanowi podstawę wytwarzania najkrótszych impulsów światła.

Od tego momentu impulsy o czasie trwania po-

niżej 10 ps stały się dostępne do zastosowań aplikacyjnych, co przyspieszyło rozwój technik ultraszybkiej spektroskopii, w tym absorpcji przejściowej i umożliwiło bezpośrednie pomiary procesów zachodzących w skali pojedynczych pikosekund.

Po raz pierwszy technikę absorpcji przejściowej z pikosekundową rozdzielczością czasową do pomiaru ultraszybkich procesów w cząsteczkach zastosowali Shelton i Armstrong¹¹ w 1967 roku. Uzyskana przez nich rozdzielczość czasowa pozwoliła jedynie na oszacowanie od góry czasu życia stanu wzbudzonego w cząsteczce barwnika Eastman 9740 (25 ps).

Duży wkład przyniosły prace Rentzepisa i współpracowników. Ich pierwsze doświadczenia dotyczyły pomiarów pikosekundowych czasów relaksacji poziomów oscylacyjnych we wzbudzonym stanie elektronowym, o czym donosił Rentzepis na konferencji w marcu 1968 roku.¹²

W tym samym czasie Scarlet i inni zmierzyli czas życia stanu wzbudzonego w barwniku Eastman 9860 z rozdzielczością czasową pozwalająca na wyznaczenie tego czasu (6 ps), obserwując dynamikę spadku absorpcji wywołanego impulsem pompującym (wybielanie).¹³

Pomiar opóźnienia pomiędzy impulsami wynoszącego pojedyncze pikosekundy nie jest możliwy metodami elektronicznymi, konieczne więc było opracowanie optycznych metod pomiaru. Opierają się one na fakcie, że różnicy dróg optycznych przebywanych przez impuls próbkujący i pompujący odpowiada opóźnienie wynikające ze skończonej wartości prędkości światła. Znając tę różnicę można łatwo wyznaczyć opóźnienie. Praktyczna realizacja tego pomysłu w początkach techniki pompa - sonda była jednak różna u różnych autorów:

Rentzepis stosował tzw. *echelon*, czyli lustro schodkowe składające się z umieszczonych obok siebie warstw odbijających o różnej grubości . Po odbiciu od takiego lustra różne fragmenty przestrzenne wiązki mają różne opóźnienia i zarejestrowanie natężenia takiej wiązki na liniowym detektorze dawało od razu wartości natężenia wiązki sondującej dla różnych opóźnień.¹⁴

W doświadczeniach grupy Scarleta ciąg impulsów po przejściu przez próbkę odbijał się od zwierciadła umieszczonego w takiej odległości od próbki, że impuls pompujący pokrywał się w próbce z poprzednim impulsem z ciągu, odbitym od lustra, który monitorował zmiany absorpcji wywołane impulsem pompującym (oczywiście impuls sondujący był impulsem pompującym dla jeszcze wcześniejszego impulsu). Przesuwając nieznacznie lustro można było zmieniać opóźnienie pomiędzy impulsami.

Krótkie impulsy w tych eksperymentach były wytwarzane w procesie generacji drugiej harmonicznej światła z laserów neodymowych pracujących w trybie synchronizacji modów. Ograniczało to możliwości badania do barwników, które absorbowały światło o długości fali około 530 nm, co więcej jednak tylko na tej długości fali możliwe były pomiary absorpcji przejściowej.

Przełamanie tego ograniczenia przyniosły prace Alfano i Shapiro,¹⁵ którzy w 1970 roku zaproponowali metodę wytwarzania ultrakrótkich impulsów o bardzo szerokim widmie (obejmującym np. cały zakres widzialny) w procesie generacji tzw. superkontinuum⁴ po zogniskowaniu ciągu impulsów w ośrodku przezroczystym (szerszy opis tego zjawiska znajduje się w rozdziale 3.3). Technikę tę w zastosowaniu do pomiarów absorpcji przejściowej rozwinął Rentzepis i współpracownicy.^{16,17} Wówczas superkontinuum otrzymywano zwykle ogniskując wiązkę laserową w długiej kuwecie z cieczą (często wodą lub ciężką wodą) — ciecz nie ulegała uszkodzeniu wiązkami o zbyt dużej mocy, a przy czasie trwania dostępnych wówczas impulsów dyspersja w długiej kuwecie nie stanowiła problemu.

Od połowy lat 70 postęp w technikach pomiarów absorpcji przejściowej polegał głównie na udoskonalaniu laserów będących źródłami impulsów. W 1972 roku przełom przyniosło zbudowanie przez Ippena i współpracowników lasera barwnikowego pracującego w reżimie pracy ciągłej z pasywną synchronizacją modów (uzyskaną dzięki zastosowaniu nasycalnego absorbera),¹⁸ który generował impulsy o czasie trwania 1,6 ps. Wkrótce został on udoskonalony tak, że otrzymano pierwsze impulsy subpikosekundowe (o czasie trwania 500 fs).¹⁹ Od tej pory czas trwania impulsów z laserów barwnikowych był systematycznie skracany (m. in. dzięki uzyskaniu synchronizacji modów metodą zderzających się impulsów²⁰), by pokonać barierę 100 fs (wprost z oscylatora) w 1981 ro ku^{21} i osiągnąć 6 fs (po zewnętrznej kompresji) w

1987 roku. 22 Lasery barwnikowe zawładnęły dziedziną ultraszybkich pomiarów na 15 lat.

Energia impulsów z laserów barwnikowych była zbyt mała do generacji szerokopasmowego superkontinuum, stosowano więc wzmacniacze laserowe, które osiągały moce szczytowe rzędu gigawatów, wystarczające do otrzymania światła białego. Było to jednak okupione zmniejszeniem czestości repetycji impulsów, więc w 1979 roku Wiesenfeld i Ippen zaproponowali interesującą metodę pomiaru absorpcji przejściowej na dowolnych długościach fal bez wykorzystania superkontinuum.²³ W ich układzie absorpcja przejściowa próbkowana była nie ultrakrótkim, lecz długim impulsem (20 ns) pochodzącym ze strojonego lasera barwnikowego. Rozdzielczość czasowa uzyskiwana była dzięki bramkowaniu wiązki tego lasera przy pomocy krótkiego impulsu w procesie dodawania częstości (ang. up-conversion). Impulsy z ultraszybkiego lasera (o czasie trwania kilkuset femtosekund) dzielone były na płytce światłodzielącej. Jeden z nich (pompujący) indukował zmiany absorpcji w próbce, drugi natomiast (bramkujący) razem z długim impulsem próbkujacym padał na kryształ nieliniowy, w którym zachodziło dodawanie częstości. Zmiany natężenia wytworzonej w krysztale wiązki o częstości sumacyjnej odzwierciadlały zmiany absorpcji w próbce dla długości fali wiązki próbkującej. Technika ta uzyskano rozdzielczość czasowa poniżej 1 ps, przy łatwym przestrajaniu długości fali, na której mierzono absorpcję przejściową.

Poszerzenie widma impulsów propagujących się w ośrodkach przezroczystych pozwala skrócić czas ich trwania poniżej czasu trwania impulsu z lasera. Wykorzystali to Brito Cruz ze współpracownikami między innymi w eksperymencie pozwalajacvm obserwować w femtosekundowej skali czasu wypalanie dziur w niejednorodnie poszerzonym widmie absorpcyjnym barwników.²⁴ W ich układzie impulsy o czasie trwania 60 fs przechodziły przez światłowód o długości 12 mm, w którym zachodziło poszerzenie spektralne wskutek zjawiska samomodulacji fazy. Czas trwania poszerzonych impulsów skracany był do 10 fs w kompresorze siatkowym. Możliwość zwiększenia rozdzielczości czasowej nie została jednak w pełni wykorzystana w tym doświadczeniu, gdyż jedynie impulsy próbkujące były skracane. Nie miało to zresztą dużego

znaczenia, gdyż nie analizowano dynamiki wypalanej dziury, a jedynie jej szerokość spektralną dla zerowego opóźnienia pomiędzy impulsami.

Lasery barwnikowe utraciły swoją pozycję w laboratoriach, gdy odkryto zjawisko samoistnej synchronizacji modów w oscylatorze szafirowym (opartym na krysztale Ti : Al_2O_3) w 1990 roku.²⁵ Chociaż był to efekt zupełnie nieoczekiwany i początkowo niewyjaśniony, niebawem stał się podstawową metodą generacji ultrakrótkich impulsów.²⁶ Tak jak wcześniej barwniki, tak teraz szafir okazał się uniwersalnym ośrodkiem wzmacniającym dla układów femtosekundowych, gdyż wykorzystuje się go nie tylko w oscylatorach ale i we wzmacniaczach laserowych.

Tym samym od lat dziewięćdziesiątych z typowych układów do pomiaru absorpcji przejściowej lasery barwnikowe są wypierane przez oscylatory szafirowe i wzmacniacze impulsów, które pozwalaja uzyskać moce rzędu gigawatów, potrzebne do otrzymania światła białego. Do generacji superkontinuum zaczęto wykorzystywać cienkie płytki z kwarcu i szafiru, a także z fluorku wapnia, w którym można wytworzyć najbardziej krótkofalowe widmo światła białego.²⁷

W układach doświadczalnych o najwyższej rozdzielczości czasowej stosuje się jednak inne podejście powraca się do quasimonochromatycznego próbkowania zmian absorpcji ultrakrótkim impulsem o szerokości spektralnej wynikającej z ograniczenia fourierowskiego. Impulsów takich, o długościach fal przestrajanych w szerokim zakresie, dostarczają urządzenia oparte na procesach parametrycznych: generatory parametryczne (OPO) i niewspółliniowe optyczne wzmacniacze parametryczne (NOPA).

W optycznym generatorze parametrycznym wykorzystuje się proces nieliniowy, w którym fala elektromagnetyczna o częstości ω wytwarza w ośrodku (krysztale nieliniowym) dwie fale o częstościach ω_1 i ω_2 , takich że $\omega_1 + \omega_2 = \omega$. Umieszczając kryształ w rezonatorze optycznym dopasowanym do obu generowanych wiązek uzyskać można dużą wydajność generacji wiązki o wybranej częstości, a dobierając odpowiednio kąt dopasowania fazowego w krysztale można zmieniać podział częstości pomiędzy wiązki, płynnie przestrajając długość fali impulsów wyjściowych. Układy takie są szczególnie przydatne do generacji impulsów w bliskiej i średniej podczerwieni, gdzie nie sięga widmo superkontinuum.

Długość impulsów generowanych przez generatory parametryczne jest ograniczona od dołu przez dyspersję prędkości grupowej w krysztale, która powoduje, że trzy impulsy o bardzo różnych częstościach poruszają się z różnymi prędkościami i "rozjeżdzają" względem siebie. Wady tej nie mają niewspółliniowe optyczne wzmacniacze parametryczne, w których wykorzystuje się fakt, że w krysztale takim jak BBO można dobrać kąty propagacji impulsów pompującego i wzmacnianego względem osi kryształu w taki sposób, że poruszają się one z jednakowymi prędkościami grupowymi. Zasiewając wzmacniacz impulsami światła białego można uzyskać na jego wyjściu impulsy o szerokim, przestrajanym widmie i czasie trwania kilkunastu femtosekund.

Niewspółliniowe wzmacniacze parametryczne dostarczają impulsów pompujących i próbkujących w układach o najwyższej osiąganej obecnie czasowej zdolności rozdzielczej równej 30 fs.^{28,29}

Pozwoliło to między innymi zbadać zachodzący w czasie 60 fs proces przeniesienia protonu w cząsteczce HBT w wyniku wzbudzenia optycznego. Porównanie otrzymanego sygnału absorpcji przejściowej z sygnałem dla cząsteczek, w których proton zastąpiono deuteronem dało silne podstawy, by sądzić, że rola przenoszonego jądra jest w tym procesie pasywna, a w czasie ruchu spoczywa ono w lokalnej studni potencjału przemieszczającej się zgodnie z drganiami oscylacyjnymi szkieletu cząsteczki.³⁰

Układ pomiarowy

1 Źródło ultrakrótkich impulsów laserowych

Impulsy wykorzystywane w pomiarach absorpcji przejściowej mogą być wytwarzane w różnych procesach, takich jak generacja wyższych harmonicznych,³² generacja parametryczna^{2, 3} lub generacja superkontinuum.⁴ Procesy te wymagają dostarczenia "na wejściu" ultrakrótkich impulsów laserowych o dostatecznie dużym natężeniu, dlatego niezbędne jest wykorzystanie lasera impulsowego i wzmacniacza laserowego.

Technika wytwarzania i wzmacniania impulsów jest dziś szeroko rozwinięta i dobrze opisana, dlatego źródło impulsów w zbudowanym układzie pomiarowym zostanie omówione bardzo skrótowo. Składa się ono ze zbudowanego w laboratorium oscylatora szafirowego,³³ generującego ciąg impulsów o częstości repetycji ok. 100 MHz, czasie trwania ok. 30 fs i energii rzędu pojedynczych nanodżuli.

Wzmacnianie impulsów odbywa się we wzmacniaczu typu CPA (*Chirped Pulse Amplifier*), w którym ośrodkiem czynnym jest również kryształ szafiru domieszkowanego tytanem.

Impulsy z oscylatora są rozciągane w czasie przy użyciu *stretchera*, zbudowanego z dwóch siatek dyfrakcyjnych oraz dwóch zwierciadeł sferycznych (wklęsłego i wypukłego). Droga optyczna w *stretcherze* zależy od częstości światła w taki sposób, że po przejściu przez niego składowe spektralne impulsu o niskich częstościach wyprzedzają składowe o częstościach wyższych - jest to tzw. świergot lub *chirp*. Dzięki wydłużeniu czasowemu szczytowe natężenie światła w impulsie jest na tyle małe, że w ośrodku wzmacniającym nie występują silne efekty nieliniowe, które prowadziłyby do niemożliwego do skompensowania wydłużenia impulsu. Ponadto nie zachodzi niebezpieczeństwo zniszczenia kryształu szafiru zbyt dużym natężeniem światła.

We wzmacniaczu każdy impuls kilkanaście razy przechodzi przez kryształ, pompowany impulsowym laserem Nd:YLF, za każdym razem odbierając część energii zgromadzonej w postaci inwersji obsadzeń. Po osiągnięciu maksymalnego natężenia impuls wyrzucany jest ze wzmacniacza i trafia do kompresora, gdzie jest skracany do czasowej szerokości połówkowej wynoszącej ok. 80 fs (temat kompresji impulsów zostanie jeszcze poruszony przy omawianiu możliwości kompresji impulsów światła białego w rozdziale 6.4).

Centralna długość fali impulsów jest równa 800 nm. Impulsy wytwarzane przez układ charakteryzowane są przez zbudowany w laboratorium układ FROG,³⁴ który daje możliwość odtworzenia czasowego profilu natężenia światła oraz fazy pola elektrycznego w impulsie.

2 Wiązka pompująca — generacja drugiej harmonicznej

W zbudowanym układzie cząsteczki wzbudzane są impulsami drugiej harmonicznej³² wiązki ze wzmacniacza. Druga harmoniczna uzyskiwana jest przy wykorzystaniu nieliniowych właściwości ośrodków przezroczystych: dla dostatecznie dużych natężeń światła przechodzącego przez ośrodek istotna staje się składowa polaryzacji elektronowej proporcjonalna do drugiej potęgi natężenia pola elektrycznego. Zawiera ona wyraz stały i oscylujący z częstością dwukrotnie większą niż częstość fali padającej. Ten ostatni jest źródłem fali o podwojonej częstości, bowiem zmienna w czasie polaryzacja wytwarza falę o częstości równej częstości oscylacji.

Ze względu na dyspersję ośrodka zazwyczaj obie fale mają różne prędkości fazowe i proces przetwarzania ma znikomą wydajność. Jednak wykorzystując własności kryształów dwójłomnych, można tak wybrać geometrię procesu, że jedna z fal propaguje się w krysztale jako fala zwyczajna, druga natomiast jako nadzwyczajna. Przy odpowiednim kącie pomiędzy osią kryształu, a kierunkiem propagacji wiązek (zwanym kątem dopasowania fazowego) prędkości fazowe obu fal są równe. Wydajność przetwarzania fali podstawowej w jej drugą harmoniczną może wówczas osiągać kilkadziesiąt procent.

Jest oczywiste, że wydajność przetwarzania jest tym większa, im dłuższy jest kryształ, jednak tam, gdzie wykorzystuje się ultrakrótkie impulsy należy zachować dużą ostrożność. Ze względu na różnicę prędkości grupowych fal o różnych częstościach, w długim krysztale impuls drugiej harmonicznej ulega wydłużeniu. Dopiero zastosowanie dostatecznie cienkiego kryształu pozwala zbliżyć się do teoretycznej minimalnej długości impulsu drugiej harmonicznej (która dla impulsu o obwiedni gaussowskiej jest $\sqrt{2}$ razy mniejsza niż długość impulsu o częstości podstawowej). Wynik ten ulega pogorszeniu, gdy nawet w cienkim krysztale osiaga się wysoką sprawność przetwarzania i następuje nasycenie procesu - wówczas profil czasowy impulsu drugiej harmonicznej odwzorowuje profil impulsu fundamentalnego, czyli jego czas trwania wydłuża się w stosunku do wartości minimalnej.

3 Wiązka sondująca — generacja superkontinuum

Z dwóch wspomnianych na wstępie metod uzyskiwania wiązki sondującej w zbudowanym układzie wybrano generację superkontinuum.⁴ Chociaż proces ten został zaobserwowany po raz pierwszy pod koniec lat 60,¹⁵ to do dziś nie podano dokładnego opisu mechanizmów, które prowadzą do poszerzenia widma silnego impulsu propagującego się w ośrodku. Zgodnie z przedstawionym poniżej uproszczonym opisem, główną rolę odgrywają procesy samoogniskowania i samomodulacji fazy (ang. *Self–Phase Modulation*, SPM).

Oba te procesy są możliwe dzięki zależności

współczynnika załamania światła w ośrodku n od natężenia światła I. Jest to tzw. optyczny efekt Kerra, który można opisać równaniem

$$n(I) = n_0 + n_2 I, (3.1)$$

gdzie n_0 jest współczynnikiem załamania w granicy małych natężeń światła, a n_2 jest związane z nieliniowościa ośrodka. Ze względu na małe wartości n_2 , które dla typowych materiałów są rzędu $10^{-16} \frac{cm^2}{W}$ zjawisko to staje się istotne dopiero przy dużych natężeniach światła. Samoogniskowanie zachodzi dlatego, że natężenie światła w wiązce laserowej maleje wraz z odległością od jej osi. Jeśli $n_2 > 0$, to środek wiązki "widzi" większy współczynnik załamania niż skrajne części i faza fali narasta szybciej w osi wiązki niż w jej peryferiach. Prowadzi to do zakrzywienia frontu falowego, odpowiadającego ogniskowaniu wiązki (rys. 3.1). Z efektem Kerra odpowiadającym za samoogniskowanie konkuruja jednak procesy dażace do zwiększenia rozmiarów wiązki, co w rezultacie prowadzi do ustalenia się pewnej jej średnicy. Byłaby ona równa mniej więcej jednej długości fali, gdyby jedynym efektem konkurencyjnym była dyfrakcja. Okazuje się jednak, że już przy znacznie większych średnicach natężenie światła staje się tak duże, że prowadzi do wydajnej generacji swobodnych elektronów w procesie jonizacji wielofotonowej lub lawinowej.⁴ Ich pojawienie się zmniejsza współczynnik załamania ośrodka, kompensując zmiany wywołane efektem Kerra, jeśli koncentracja elektronów jest dostatecznie duża, tym samym powstrzymując samoogniskowanie.³⁵

W wyniku samoogniskowania w ośrodku propaguje się wiązka o bardzo małej średnicy, w której natężenie światła jest bardzo duże. Aby proces ten zachodził na krótkiej drodze, wiązka padająca na ośrodek może być wstępnie zogniskowana soczewką.

W przypadku impulsów światła o szerokim widmie do opisanych zjawisk dołączają efekty związane z dyspersją prędkości grupowej w ośrodku. Powodują one tzw. pękanie impulsów³⁶ i takie ich wydłużenie, że po odpowiednio długiej propagacji natężenie światła spada poniżej wartości progowej dla samoogniskowania.

Zjawisko samomodulacji fazy jest spowodowane czasowym rozkładem natężenia światła w impulsie. Nieliniowa faza zgromadzona w czasie



Rysunek 3.1: Schemat zjawiska samoogniskowania. Poprzeczny rozkład natężenia światła w wiązce laserowej prowadzi do zakrzywienia frontów falowych odpowiadającego ogniskowaniu wiązki

przejścia impulsu przez ośrodek o długościLjest równa^4

$$\phi_{NL}(t) = \int_0^L n_2 I(z,t) \frac{\omega_0}{c} \mathrm{d}z, \qquad (3.2)$$

gdzie ω_0 - częstość centralna impulsu, c- prędkość światła. Częstość chwilowa fali wynosi

$$\omega = -\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}t},\tag{3.3}$$

gdzie ϕ jest całkowitą fazą. Częstość ta zmienia się w zależności od szybkości przyrostu fazy. Dla dużych natężeń światła, osiąganych w wyniku samoogniskowania, faza nieliniowa może zmieniać się bardzo szybko, prowadząc do powstawania składowych spektralnych odległych od ω_0 .

Poszerzenie widma zależy od parametrów takich jak rodzaj ośrodka i natężenie padającego impulsu - widma najszerszych spektralnie impulsów osiąganych tą drogą rozciągają się od bliskiego nadfioletu do bliskiej podczerwieni.⁴ Ośrodkami najczęściej wykorzystywanymi do generacji światła białego są kwarc, fluorek wapnia, a także ciecze takie jak woda, metanol, glikol etylenowy.

Impuls światła białego w czasie propagacji przez ośrodek ulega wydłużeniu wskutek dyspersji prędkości grupowej. Szerokie widmo powoduje, że prędkości grupowe skrajnych składowych spektralnych znacznie się różnią. Przejście takiego impulsu przez dowolny element optyczny (czyli również przez ośrodek, w którym jest on generowany) powoduje opóźnianie składowych krótkofalowych w stosunku do długofalowych. Pojawia się zatem tzw. świergot (w pracy będzie również używany angielski termin *chirp*), który należy uwzględnić opracowując wyniki pomiarów absorpcji przejściowej. *Chirp* superkontinuum jest też źródłem omówionego dalej zjawiska wzajemnej modulacji fazy (ang. *Cross Phase Modulation*, XPM), które może pomóc w charakteryzacji układu pomiarowego.

Wiązka superkontinuum ma zazwyczaj dużą rozbieżność kątową, gdyż wiązka o bardzo małej średnicy powstała w wyniku samoogniskowania ulega silnej dyfrakcji, gdy ustaną procesy nieliniowe prowadzące do jej ogniskowania. Ma to miejsce po wyjściu wiązki z ośrodka, lecz także w ośrodku, gdy impuls w wyniku generacji superkontinuum i dyspersji prędkości grupowej ulegnie takiemu wydłużeniu, że jego natężenie jest niewystarczające do samoogniskowania. Konieczne jest więc kolimowanie wiązki światła białego przy pomocy soczewki o krótkiej ogniskowej.

W warunkach, w których powstaje superkontinuum występuje też zjawisko tzw. emisji stożkowej. Polega ono na powstawaniu barwnych pierścieni otaczających centralną część wiązki o najszerszym widmie. Pierścienie te muszą zostać wycięte przy pomocy kołowej apertury, która powinna być jak najmniejsza, by wybrać możliwie jednorodną spektralnie wiązkę światła białego.

4 Dwuwiązkowa metoda pomiaru

Wadą wykorzystywania impulsów superkontinuum do próbkowania absorpcji przejściowej jest ich duża niestabilność. Fluktuacjom podlega natężenie światła, rozkład widmowy oraz przestrzenny rozkład widma (widmo impulsu zmienia się w zależności od odległości od osi wiązki). Aby ograniczyć wpływ tych fluktuacji stosuje się metodę dwuwiązkową, w której wiązka światła białego dzielona jest na dwie równoległe, przesunięte o kilka milimetrów wiązki. Obie przechodzą przez kuwetę z badanym roztworem, lecz tylko jedna z nich przestrzennie pokrywa się z wiązką pompujaca. Druga jest traktowana jako wiązka referencyjna, monitorująca zmiany impulsów superkontinuum. Sygnał absorpcji przejściowej jest wówczas odtwarzany z różnic w widmie obu wiązek, zarejestrowanych w tym samym momencie, np. przy pomocy spektrometru obrazującego i dwuwymiarowego detektora.

5 Budowa układu pomiarowego

Układ pomiarowy zmontowany jest na stole optycznym o wymiarach 90 cm \times 120 cm. Jego schemat przedstawiony jest na rys. 3.2.

Wiązka impulsów ze wzmacniacza pada na lustro M1, które wraz z lustrem M2 pozwala ją wypoziomować. Przesłony irysowe A1 i A4 pomagają poprawnie wprowadzić wiązkę do układu po zmianie jej ierunku (co może się zdarzyć np. po przejustowaniu kompresora). Część wiązki odbita od płytki światłodzielacej BS1 służy do wytwarzania impulsów sondujących. Przesłona A2 pozwala zgrubnie wyregulować moc tej wiązki, natomiast do dokładnej regulacji służą płytka półfalowa HW1 (zamocowana w precyzyjnym uchwycie obrotowym) i polaryzator P. Polaryzator transmituje światło o polaryzacji takiej jak polaryzacja impulsów wytwarzanych przez wzmacniacz. Obracając polaryzację impulsów przy pomocy półfalówki można zmniejszyć natężenie światła za polaryzatorem niemal do zera (minimalne nateżenie światła, jakie można uzyskać zależy od jakości wykonanej we własnym zakresie mikowej półfalówki).

Elementy M3, R i M4 tworzą optyczną linię opóźniającą. Zwierciadło M3 kieruje wiązkę na retroreflektor R wykonany w formie narożnika sześcianu (ang. *cube corner*), który umieszczony jest na stoliku przesuwnym. Śruba mikrometryczna stolika sprzęgnięta jest przy pomocy precyzyjnej przekładni ślimakowej z silnikiem krokowym. Układ ten umożliwia zmianę opóźnienia impulsów z wyznaczonym doświadczalnie krokiem 0,289 fs.

Soczewka L1 o ogniskowej 125 mm ogniskuje wiązkę w płytce kwarcowej Q o grubości 3 mm, w której wytwarzane jest superkontinuum. Wiązka światła białego kolimowana jest przy pomocy soczewki L2, która, w zależności od potrzeb, może być soczewką achromatyczną o ogniskowej ok. 25 mm lub cienką soczewką kwarcową o ogniskowej ok. 50 mm. Zastosowanie soczewki kwarcowej pozwala zmniejszyć *chirp* impulsu, ze względu na znacznie mniejszą dyspersję kwarcu niż ciężkiego szkła stanowiącego część soczewki achromatycznej. Zarówno płytka Q jak i soczewka L2 znajdują się na precyzyjnych stolikach przesuwnych, co pozwala umieścić płytkę w takim miejscu względem ogniska, w którym generowane kontinuum osiąga najlepsze parametry, oraz skolimować jego wiązkę (lub zogniskować ją w kuwecie). Ponadto płytka Q wykonuje drgania o amplitudzie kilku milimetrów z częstością kilku herców, co zapobiega wypalaniu w niej dziur (w nieruchomej płytce dziura wypala się po kilkunastu minutach, co przejawia się spadkiem natężenia generowanego superkontinuum i przesunięciem jego widma ku czerwieni).

Przesłona A3 będąca blaszką z wywierconym otworem o średnicy ok. 0,5 mm przepuszcza tylko centralną część wiązki superkontinuum. Przestawienie tej przesłony przed soczewkę L2 pozwala zmniejszyć średnicę wiązki próbkującej w miejscu kuwety, jeśli jest to wymagane (np. gdy średnica wiązki pompującej jest niewielka). Wówczas należy jeszcze tak przesunąć soczewkę L2, aby wiązka nie była kolimowana, lecz nieznacznie ogniskowana.

Migawka S1 umożliwia zablokowanie wiązki na początku pomiaru, w celu zmierzenia tła spektrometru.

Filtr F, który może znajdować się w miejscach oznaczonych na rys. 3.2 Fa i Fb pochłania z widma wiązki sondującej składowe bliskie częstości podstawowej, których natężenie jest wielokrotnie większe niż wygenerowanego światła białego. Można kwestionować konieczność stosowania tego filtru w układzie, gdyż wydaje się, że wiązka podstawowa powodowałaby jedynie nasycenie kamery CCD spektrometru w obszarze wokół 800 nm, lecz właściwości kamery są takie, że elektrony z silnie nasyconych pikseli "przelewają się" do pikseli sąsiednich i zafałszowują wynik pomiaru na innych długościach fal. Wygodniej jest umieścić ten filtr w położeniu Fa, gdyż wtedy wiązka podstawowa nie przechodzi do dalszej części układu, gdzie mogłaby ulegać rozproszeniom i przenikać do spektrometru. Wada tego rozwiazania jest fakt, że filtr stanowi wówczas dodatkowy element optyczny, przez który musi przejść impuls światła białego, a zatem zwiększa się jego chirp. W pomiarach w których istotne jest, aby chirp był mały, filtr musi znajdować się w położeniu Fb.

Metaliczna płytka światłodzieląca BS2 i zwierciadło M5 dzielą wiązkę światła białego na wiązkę sondującą i referencyjną, które biegną nad sobą równolegle w odległości ok. 5 mm. Oba elementy zamontowane są na ustawionym pionowo stoliku przesuwnym, który umożliwia precyzyjne dobranie wysokości zamocowania płytki światłodzielącej do wysokości wiązki, gdyż dolna wiązka musi przechodzić przez płytkę możliwie blisko jej krawędzi.

Lustro M6 kieruje obie wiązki do kuwety K z badanym roztworem, a lustro M7 — do szczeliny spektrometru.

Soczewka cylindryczna CL ogniskuje obie wiązki na szczelinie spektrometru. Jest bardzo ważne, aby do szczeliny wpadało światło z całego przekroju wiązek, gdyż w przeciwnym wypadku fluktuacje przestrzennego rozkładu widma impulsu powodują fluktuacje mierzonego sygnału.

Konstrukcja zbudowanego w laboratorium spektrometru warta jest bliższego omówienia. Wykorzystuje on obrazująca siatkę dyfrakcyjną (Richardson Grating Laboratory 35-82-41-040), której pole obrazowe jest płaskie i ma długość dokładnie 1 cala, co predystynuje ją do pracy z typowymi detektorami o takiej właśnie długości. Aby pokryć szeroki zakres spektralny (wynoszący 190–900 nm), siatka musi współpracować z dwoma szczelinami znajdującymi się w różnych położeniach. Jedna ze szczelin jest wykorzystywana przy pracy w zakresie 190-540 nm, a druga w zakresie 540–900 nm. Detektorem jest dwuwymiarowa 16 bitowa kamera CCD (Andor Technology DU420-BU2) o wymiarach $6,7 \text{ mm} \times 25,6 \text{ mm}$ i rozdzielczości 256×1024 punktów. Dysponuje ona wbudowanym układem chłodzącym pozwalającym ochłodzić detektor CCD do temperatury -70°C (lub -90°C w przypadku dodatkowego chłodzenia jej woda), co znacznie redukukuje szumy własne kamery. Według specyfikacji prąd ciemny detektora CCD w temperaturze -70° C jest mniejszy niż 0,01 elektronu na piksel w ciągu sekundy. Szum układu odczytującego jest na poziomie 5 elektronów na piksel w czasie pojedynczego odczytu, przy czułości wynoszącej 7 fotoelektronów na jedno zliczenie przetwornika analogowo-cyfrowego. Detektor CCD i okienko wejściowe pokryte są warstwami antyrefleksyjnymi zapewniającymi minimalne odbicie światła o długościach fal leżących w zakresie nadfioletu i światła widzialnego, dzięki czemu kamera ma wysoką czułość w tym właśnie zakresie. Okupione jest to niestety powstającymi w tych elementach prążkami interferencyjnymi po oświetleniu kamery światłem o długościach fal większych niż $650~\mathrm{nm}.$

Podczas odczytu wartości z matrycy CCD na kamerę nie może padać światło, dlatego za szczelinami spektrometru zamontowano sterowane elektromagnetycznie migawki, otwierające się na czas rejestracji widma i zamykające na czas odczytu.

Spektralna rozdzielczość przyrządu wynosi ok. 1,5nm.

Przechodząca przez płytkę BS1 wiązka odbijana jest pod kątem prostym przez dielektryczne zwierciadło M8 w kierunku układu generującego druga harmoniczna, składającego się z półfalówki HW2, soczewek kwarcowych L3 i L4 oraz kryształu C. Półfalówka obracając polaryzację wiązki padającej na kryształ pozwala kontrolować natężenie drugiej harmonicznej — w krysztale przetwarzana jest tylko składowa o polaryzacji odpowiadającej promieniowi zwyczajnemu. Soczewki L3 (skupiająca o ogniskowej 200 mm lub 300 mm, w zależności od żądanej średnicy wiązki) i L4 (rozpraszająca o ogniskowej -50 mm) tworzą teleskop zmniejszający cztero- lub sześciokrotnie rozmiary wiązki padającej na kryształ, co zwiększa wydajność przetwarzania częstości. Druga harmoniczna wytwarzana jest w krysztale BBO typu I o grubości 100 μ m. Maksymalna uzyskana sprawność przetwarzania wynosi ok. 10%. W układzie nie jest możliwa bezpośrednia charakteryzacja czasowych własności impulsu drugiej harmonicznej, lecz omówione dalej pośrednie metody pomiaru oraz symulacje numeryczne pozwalają oszacować połówkowy czas trwania impulsu na ok. 60 fs.

Migawka S2 umożliwia okresowe zasłanianie wiązki pompującej, by zwiększyć dokładność pomiaru absorpcji przejściowej. Zastosowana technika pomiaru z modulacją wiązki pompującej zostanie omówiona dalej.

Lustro dichroiczne M9 transmituje wiązkę fundamentalną i odbija wiązkę drugiej harmonicznej. Niestety jakość tego lustra jest na tyle niska, że odbija się od niego również kilka procent wiązki fundamentalnej. Przy sprawności podwajania częstości mniejszej niż 10% oznacza to, że po jednokrotnym odbiciu od lustra natężenia obu składowych w wiązce odbitej byłyby porównywalne, co mogłoby zakłócać pomiary. Dlatego tuż przed tym lustrem umieszczono zwierciadło aluminiowe M10, które sprawia, że wiązka odbija się od lustra M9 czterokrotnie. Wystarcza to, by niemal całkowicie usunąć z wiązki pompującej składowe o częstości podstawowej.

Płytka półfalowa HW3 kontroluje polaryzację wiązki pompującej. Ze względu na pomiary w cieczach, w których reorientacja cząsteczek zachodzi w porównywalnej skali czasowej, co badane zmiany absorpcji przejściowej, duże znaczenie ma kąt pomiędzy polaryzacjami wiązek pompującej i sondującej.

Wiązka pompująca przecina się z wiązką sondującą w kuwecie K. Duże natężenia wiązki pompującej potrzebne do uzyskania znaczących sygnałów absorpcji przejściowej w kuwecie łatwo mogą spowodować nagrzewanie się cieczy. Skutkuje to efektami termicznymi, które przejawiają się np. jako pojawienie się ciemnego obszaru w centrum wiązki sondującej. Aby ich uniknąć wykorzystano kuwety przepływowe podłączone do układu wymuszającego przepływ cieczy. Układ ten składa się z pompy zębatej, filtru i naczynia przelewowego. W doświadczeniu zastosowano kuwety Hellma o grubości 0,5 mm (ze ściankami wykonanymi z kwarcu o grubości 2,5 mm) i 1 mm (ze ściankami o grubości 5 mm).

Zwierciadła M1, M2, M3 i M4 pokryte są złotem, które ma wysoki współczynnik odbicia dla bliskiej podczerwieni. Do prowadzenia wiązek drugiej harmonicznej (M10) i światła białego (M5, M6 i M7) wykorzystano zwierciadła aluminiowe, które mają stały (choć mniejszy niż złote czy srebrne) współczynnik odbicia w szerszym zakresie spektralnym. M8 i M9 to zwierciadła dielektryczne o bardzo wysokim współczynniku odbicia dla kąta padania 45°.



Rysunek 3.2: Schemat układu pomiarowego

Opracowanie wyników pomiarów absorpcji przejściowej

1 Wielkości opisujące absorpcję przejściową

Wzbudzone cząsteczki oddziałując z wiązką sondującą zmieniają natężenie poszczególnych składowych widmowych tej wiązki w wyniku procesów absorpcji i emisji wymuszonej. Przy zastosowaniu metody dwuwiązkowej najprostszym sposobem wyznaczenia współczynnika absorpcji przejściowej byłoby zarejestrowanie widm wiązek sondującej i referencyjnej, po czym podzielenie ich przez siebie. Wadą takiego postępowania jest jednak fakt, iż nawet przy braku oddziaływania wiazki próbkującej z próbka iloraz ten jest różny od 1, co spowodowane jest wieloma czynnikami, np. różnym stopniem podziału wiązek w płytce światłodzielącej BS2, zależnością współczynnika odbicia światła od tej płytki od długości fali, wadami układu obrazującego spektrometru itp.

Nasuwającym się rozwiązaniem jest zarejestrowanie przed pomiarami "funkcji aparaturowej" będącej ilorazem widm obu wiązek przy zablokowanej wiązce pompującej. Służyłaby ona do korekcji otrzymywanych sygnałów absorpcji przejściowej. Praktyka wykazuje jednak, że z powodu niestabilności układu laserowego i dużej wrażliwości procesu generacji superkontinuum na warunki zewnętrzne, owa "funkcja aparaturowa" zmienia się w czasie. Konieczne jest więc rejestrowanie jej tak często, jak to możliwe.

W pomiarach słabych sygnałów absorpcji przejściowej zaczynają odgrywać rolę ciemne zliczenia kamery (tło). Należy je zarejestrować i odejmować od każdego zmierzonego widma.

Do realizacji obu powyższych korekt służą w zbudowanym układzie migawki S1 i S2. Pierwsza z nich umożliwia zablokowanie wiązek sondującej i referencyjnej, druga zaś — pompującej. Układ umożliwia zatem zmierzenie następujących wielkości:

- 1. Przy zamkniętych obu migawkach:
 - $I_{pr}^{tho}(\lambda)$ tło kamery w obszarze, na którym mierzone jest widmo wiązki próbkującej
 - $I_{ref}^{tlo}(\lambda)$ tło kamery w obszarze, na którym mierzone jest widmo wiązki odniesienia
- 2. Przy zamkniętej migawce S2:
 - $I_{pr}^0(\lambda)$ widmo wiązki próbkującej przy braku pompowania optycznego próbki
 - $I_{ref}^0(\lambda)$ widmo wiązki odniesienia przy braku pompowania optycznego próbki
- 3. Przy otwartych obu migawkach:
 - $I_{pr}^{p}(\lambda)$ widmo wiązki próbkującej oddziałującej z pompowaną optycznie próbką
 - $I_{ref}^{p}(\lambda)$ widmo wiązki odniesienia w czasie, gdy próbka jest pompowana optycznie

Zależny od długości fali współczynnik absorpcji przejściowej $A(\lambda)$ można z tych wielkości wyznaczyć następująco:

$$A(\lambda) = \frac{I_{pr}^{0}(\lambda) - I_{pr}^{\text{tho}}(\lambda)}{I_{ref}^{0}(\lambda) - I_{ref}^{\text{tho}}(\lambda)} \cdot \frac{I_{ref}^{p}(\lambda) - I_{ref}^{\text{tho}}(\lambda)}{I_{pr}^{p}(\lambda) - I_{pr}^{\text{tho}}(\lambda)}$$
(4.1)

Wygodniej jest jednak używać innej wielkości — zmiany gęstości optycznej próbki $\Delta OD(\lambda)$ zdefiniowanej jako

$$\Delta OD(\lambda) = \log_{10} A(\lambda) \tag{4.2}$$

Pomiar przy zadanym opóźnieniu pomiędzy impulsami mógłby polegać na wykonaniu kroków 1-3 i podstawieniu otrzymanych wartości do powyższego wzoru. Zazwyczaj interesująca jest jednak kinetyka zmian absorpcji przejściowej i konieczne jest wykonanie pomiarów dla wielu opóźnień. W takim wypadku wystarczy zmierzyć $I_{pr}^{tho}(\lambda)$ i $I_{ref}^{tho}(\lambda)$ przed całą serią pomiarów (tło przy ustalonej temperaturze kamery praktycznie nie zmienia się), a następnie cyklicznie wykonywać pomiary przy odsłoniętej i zasłoniętej wiązce pompującej, zmieniając odpowiednio opóźnienie. Taką właśnie funkcję pełni program (napisany w języku LabVIEW) obsługujący układ pomiarowy, który steruje migawkami i położeniem stolika optycznej linii opóźniającej oraz odczytuje dane z kamery i zapisuje je na dysk komputera. Aby zwiększyć stosunek sygnału do szumu można wykonać wiele pomiarów dla jednego opóźnienia i uśrednić je.

2 Korekcja czasowa

Jak wspomniano wcześniej, impuls superkontinuum ma duży *chirp*, co oznacza, że różne składowe widmowe docierają do próbki w różnym czasie. Zatem przy jednym ustawieniu linii opóźniającej rzeczywiste opóźnienia pomiędzy impulsami sondującym i pompującym zależą od długości fali. Efekt ten należy uwzględnić przy interpretacji uzyskanych widm absorpcji przejściowej.

Głównym powodem występowania *chirpu* jest dyspersja prędkości grupowej w elementach, przez które przechodzi impuls. Jeśli współczynnik załamania światła w tych elementach opisywany jest funkcją $n(\lambda)$, to prędkość grupowa impulsu wynosi

$$v_g = c \left(n(\lambda) - \lambda \frac{\mathrm{d}n(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda} \right)^{-1},$$
 (4.3)

gdzie c - prędkość światła w próżni.

Czas przejści
a $t(\lambda)$ impulsu przez ośrodek o grubości djest równy

$$t(\lambda) = \frac{d}{v_g} \tag{4.4}$$

Jeśli impuls przechodzi przez kilka różnych ośrodków o grubości d_i i współczynniku załamania $n_i(\lambda)$, to czas przejścia przez te ośrodki wynosi

$$t(\lambda) = \sum_{i} \frac{d_i}{c} \left(n_i(\lambda) - \lambda \frac{\mathrm{d}n_i(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda} \right)$$
(4.5)

Jeśli linia opóźniająca jest tak ustawiona, że składowa o częstości λ_0 dociera do próbki jednocześnie z wiązką pompującą, to opóźnienie innych składowych superkontinuum względem impulsu pompującego wynosi

$$\Delta t(\lambda) = t(\lambda) - t(\lambda_0) \tag{4.6}$$

Po zwiększeniu opóźnienia linii o $\Delta \tau$ opóźnienie pomiędzy wybraną składową spektralną superkontinuum a impulsem pompującym wyniesie

$$\Delta t(\lambda, \Delta \tau) = \Delta \tau + \Delta t(\lambda) \tag{4.7}$$

Oznacza to, że przy ustawieniu opóźnienia linii równego $\Delta \tau$ mierzony jest sygnał absorpcji przejściowej dla rzeczywistych opóźnień zależnych od długości fali: $\Delta OD(\lambda, \Delta t(\lambda, \Delta \tau))$.

Funkcję $\Delta t(\lambda)$ (tzw. "funkcję zerowego opóźnienia", czy "dyspersję czasu zero"²⁷), można wyznaczyć doświadczalnie badając taki proces, by sygnał od niego pochodzący był widoczny tylko wówczas, gdy impulsy pokrywają się w próbce (np. absorpcja dwufotonowa³⁷ lub wzajemna modulacja fazy³⁸). Wówczas na długości fali λ sygnał widoczny będzie, gdy $\Delta t(\lambda, \Delta \tau) = 0$ czyli $\Delta \tau = -\Delta t(\lambda)$. Można ją także obliczyć, jak omówiono to wcześniej.

Korekcja kinetyk absorpcji przejściowej (zależności amplitudy sygnału od opóźnienia przy zadanej długości fali) jest prosta, gdyż wystarczy przesunąć całą kinetykę o ustaloną wartość $\Delta t(\lambda)$.

Nieco trudniej jest otrzymać widma absorpcji przejściowej dla zadanego opóźnienia, ponieważ konieczne jest wykonanie interpolacji pomiędzy widmami zarejestrowanymi przy różnych opóźnieniach linii opóźniającej.

Korekcje czasowe wykonywane są po zakończeniu pomiarów przez oddzielny program (napisany, tak jak całe oprogramowanie eksperymentu, w języku LabVIEW). W algorytmie korekcji widm zastosowano interpolację liniową.

3 Redukcja szumów

W celu poprawienia stosunku sygnału do szumu w pomiarach absorpcji przejściowej warto wykorzystać fakt, że struktury występujące w widmach zwykle nie mają szerokości mniejszej niż kilka nanometrów, a występujące w kinetykach niż kilkadziesiąt femtosekund. Wszystkie struktury o szerokości mniejszej niż te wartości to szum. Aby go wyeliminować nie tracąc informacji o zarejestrowanym sygnale, można usunąć z niego wszystkie składowe spektralne (w sensie transformaty Fouriera funkcji opisującej widmo lub kinetykę) o częstościach wyższych niż zadana:

$$S'(x) = \mathcal{F}^{-1}\mathbb{F}(f)\mathcal{F}S(x), \qquad (4.8)$$

gdzie symbolem \mathcal{F} oznaczono transformatę Fouriera, S(x) oznacza pierwotny sygnał, może to być widmo absorpcji przejściowej otrzymane bezpośrednio z pomiaru, widmo po dokonaniu korekcji czasowej, czy też kinetyka zmian absorpcji. S'(x) to sygnał po odfiltrowaniu szumów.

 $\mathbb{F}(f)$ to funkcja opisująca filtr dolnoprzepustowy; jest bliska 1 dla małych częstości f, równa 0 dla wysokich częstości f, a przejście pomiędzy tymi wartościami ma miejsce w pobliżu pewnej częstości obcięcia f_{cut} . W programie wykorzystano zaimplementowany w LabVIEW filtr Bessel'a, który opisany jest gładką, monotoniczną funkcją $\mathbb{F}(f)$ i nie wprowadza dużych zniekształceń fazowych. Szerokość obszaru przejściowego pomiędzy pasmem transmitowanym a tłumionym można zmieniać wybierając rząd filtru. Nie jest to parametr krytyczny w tym zastosowaniu, bo częstości sygnału absorpcji przejściowej są dobrze odseparowane od częstości szumów.

Wybierając częstość obcięcia należy uważać, aby nie była ona zbyt mała, gdyż wówczas obniżeniu ulegnie czasowa lub widmowa (w zależność od typu filtrowanych danych) zdolność rozdzielcza.

Diagnostyka i charakteryzacja układu pomiarowego

Podstawowym celem tego etapu eksperymentu było poznanie cech i możliwości zbudowanego układu pomiarowego, takich jak np. rozdzielczość czasowa i czułość oraz zbadanie wpływu parametrów pracy na te możliwości. Dobra znajomość układu i pełne zrozumienie zjawisk w nim występujących są niezbędne by osiągnać jak najlepsze wyniki pomiarów. Aby sprawnie wykorzystywać układ do badania dynamiki cząsteczek konieczne było np. poznanie własności generowanego kontinuum, optymalnych warunków jego generacji itp. Ważnym elementem było także znalezienie "funkcji czasu zero".

1 Własności superkontinuum

Podczas badania własności generowanego światła białego zaobserwowano złożoną zależność jego widma i natężenia od energii wytwarzających je impulsów. W zależności tej można wyróżnić obszary, w których parametry kontinuum silnie zależą od energii impulsów oraz takie, w których natężenie i widmo słabo zmieniają się z energią impulsów podstawowych. Sugeruje to, że aby poprawić stabilność superkontinuum należy wybierać drugie z wymienionych obszarów, redukując tym samym wpływ fluktuacji energii impulsów wytwarzanych przez układ laserowy.

W zbudowanym układzie można to zrobić, wykorzystując fakt, że energia impulsów dostarczanych przez wzmacniacz jest modulowana z częstością sieci energetycznej. Modulacja, normalnie szkodliwa, ma amplitudę kilku procent. Obserwując na ekranie oscyloskopu energię impulsów kontinuum można wybrać takie położenie półfalówki HW1, przy którym amplituda modulacji jest najmniejsza. Zmieniając energię impulsów można też wpływać na kształt widma światła białego, dobierając je do zakresu spektralnego, w którym dokonywany jest pomiar.

2 Natężenie światła w wiązce pompującej

Liczba wzbudzonych cząsteczek w badanej próbce zależy od natężenia światła w wiązce pompującej. Jednak natężenia tego nie tylko nie da się wyznaczyć bezpośrednim pomiarem, ale nawet nie jest łatwo je zdefinować, zmienia się ono bowiem w czasie, zgodnie z czasowym profilem impulsu, i w przestrzeni, zgodnie z profilem przestrzennym wiązki. Z tego względu w pracy podawane będzie szczytowe natężenie światła w impulsie pompującym na osi wiązki (w przybliżeniu wiązki gaussowskiej). Jego wyznaczenie wymaga pomiaru średniej mocy i średnicy wiązki pompującej. Do pomiaru pierwszej wielkości używano termicznego miernika mocy laserowej, natomiast drugą z nich wyznaczano metodą wsuwania ostrza w wiązke laserową.

Metoda ta polega na pomiarze mocy wiązki zasłanianej stopniowo ostrzem umieszczonym na stoliku przesuwnym z odczytem położenia (rys. 5.1). W miarę wsuwania ostrza w wiązkę jej moc oczywiście maleje, a zależność tej mocy P od położenia ostrza z opisuje zależność

$$P(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}y \int_{z}^{\infty} I(x, y) \mathrm{d}x, \qquad (5.1)$$

gdzie x jest kierunkiem wsuwania ostrza, y — kierunkiem prostopadłym, a I(x, y) opisuje rozkład natężenia światła w wiązce. Dla wiązki gaussow-



 ${\bf Rysunek}$ 5.1: Schemat pomiaru średnicy wiązki lasera

skiej jest on następujący:

$$I(x,y) = I_0 e^{-\frac{x^2 + y^2}{r_0^2}},$$
(5.2)

gdzie I_0 jest natężeniem światła na osi wiązki, a r_0 wiąże się z połówkową średnicą wiązki w_0 poniższym równaniem:

$$w_0 = 2\sqrt{\ln 2}r_0 \tag{5.3}$$

Całkowita moc wiązki gaussowskiej o takim rozkładzie natężenia wynosi

$$P_c = \pi r_0^2 I_0 \tag{5.4}$$

Uwzględniając to i wykonując całkowania otrzymujemy wzór

$$P(z) = \frac{P_c}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \frac{z}{r_0} \right].$$
 (5.5)

Wykorzystana funkcja specjalna "erf" (ang. *error function*) zdefiniowana jest następująco:

$$\operatorname{erf} t = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^t e^{-x^2} \mathrm{d}x \tag{5.6}$$

W rzeczywistym pomiarze z = 0 zwykle nie odpowiada środkowi wiązki, a na detektor pada światło pochodzące np. od zewnętrznego oświetlenia. Zostało to uwzględnione przez wprowadzenie dwóch dodatkowych stałych z_0 i P_0 :

$$P(z) = \frac{P_c}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{z - z0}{r_0} \right) + P_0$$
 (5.7)



Rysunek 5.2: Zależność mocy wiązki pompującej przesłanianej stopniowo ostrzem od położenia ostrza

Powyższą funkcję można dopasować do doświadczalnej zależności P(z), otrzymując, jako jeden z parametrów dopasowania, interesującą wartość r_0 (czyli także w_0).

Do pomiaru mocy wiązki podczas wyznaczania jej średnicy wykorzystano fotodiodę podłączoną do oscyloskopu. Przykładowe zależności P(z)(dla różnych soczewek L3) wraz z dopasowanymi krzywymi przedstawiono na rys. 5.2. Dla soczewki L3 o ogniskowej równej 200 mm otrzymano $r_0 = (320 \pm 15)\mu$ m, co odpowiada $w_0 = (532 \pm 25)\mu$ m, natomiast dla ogniskowej tej soczewki wynoszącej 300 mm $r_0 = (175 \pm 10)\mu$ m, czyli $w_0 = (290 \pm 17)\mu$ m.

Termiczny miernik mocy mierzy średnią moc wiązki laserowej, która dla ciągu impulsów o energii E_{imp} oddzielonych od siebie o czas T wynosi

$$P_{\pm r} = \frac{E_{imp}}{T} \tag{5.8}$$

Energia impulsu gaussowskiego wynosi

$$E_{imp} = \int_{-\infty}^{\infty} P(t) \mathrm{d}t, \qquad (5.9)$$

gdzie moc chwilowa w impulsie o omówionym powyżej gaussowskim rozkładzie przestrzennym opisana jest funkcją:

$$P(t) = \pi r_0^2 I_0 e^{-\frac{t^2}{t_1^2}}.$$
 (5.10)

 t_1 związane jest z połówkowym czasem trwania impulsu τ_1 następująco:

$$t_1 = \frac{\tau_1}{2\sqrt{\ln 2}}$$
(5.11)

Łącząc powyższe równania otrzymano wyrażenie na szukane natężenie szczytowe:

$$I_0 = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\pi^{3/2}} \frac{TP_{\pm r}}{\tau_1 r_0^2}$$
(5.12)

Dla wygody przy częstym wyznaczaniu wartości I_0 można stosować wzór, w którym uwzględniono, że w istniejącym układzie T = 1 ms, a $\tau_1 \approx 75$ fs:

$$I_0 = 4 \cdot 10^5 \frac{P_{\$r}}{r_0^2} \qquad \left[\frac{\text{GW}}{\text{cm}^2}\right],$$
 (5.13)

gdzie $P_{\pm r}$ jest wyrażone w mW, a $r_0 \le \mu m$.

Korzystając z powyższych obliczeń i wykonanych pomiarów wyznaczono maksymalne dostępne w układzie natężenie szczytowe impulsu pompującego wynoszące (160 ± 20) GW/cm² (przy $P_{\text{sr}} = (12 \pm 1) \text{ mW i } r_0 = (175 \pm 10) \mu \text{m}$

3 Wzajemna modulacja fazy

Jednym z obserwowanych w pomiarach absorpcji przejściowej sygnałów (zazwyczaj niepożądanym) jest sygnał wzajemnej modulacji fazy (ang. *Cross-Phase Modulation*, XPM).³⁸ Nakłada się on na mierzoną absorpcję dla małych opóźnień pomiędzy impulsami sondującym i pompującym, utrudniając interpretację wyników. Można go jednak wykorzystać do zbadania takich parametrów układu jak czułość i rozdzielczość czasowa, a także do wyznaczenia *chirpu* superkontinuum.

W uproszczeniu mechanizm powstawania XPM można wyjaśnić następująco: Silny impuls pompujący powoduje zmiany współczynnika załamania ośrodka, przez który propagują się oba impulsy. Impuls próbkujący porusza się więc w ośrodku, w którym współczynnik załamania zależy od czasu, co powoduje przyrastanie zwiazanej z tym nieliniowej fazy. Podobnie jak w przypadku opisanej wcześniej samomodulacji fazy skutkuje to przesunięciami w widmie impulsu. Natężenie składowej pokrywającej się z impulsem pompującym maleje, natomiast natężenia składowych z nią sąsiadujących rosną. W procesie tym nie następuje przepływ energii z impulsu pompującego do sondującego, a jedvnie jej redystrybucja pomiędzy składowymi spektralnymi impulsu sondującego. Przykładowy sygnał XPM przedstawiony jest na rys. 5.3.



Rysunek 5.3: Przykładowy sygnał wzajemnej modulacji fazy: a) kinetyka b) widmo

Charakterystyczną cechą sygnału jest występowanie centralnego dodatniego maksimum i dwóch ujemnych minimów po obu jego stronach. Taki kształt sygnału obserwuje się dla każdej długości fali, choć jego amplituda, szerokość, głębokości minimów mogą się różnić.

Przy zadanym opóźnieniu maksimum sygnału przypada na długość fali, dla której opóźnienie pomiędzy impulsami jest zerowe. Przy zadanej długości fali maksimum sygnału odpowiada opóźnieniu, dla którego składowa superkontinuum o tej właśnie długości fali pokrywa się w próbce z impulsem pompującym. Pozwala to łatwo i dokładnie wyznaczyć funkcję zerowego opóźnienia,³⁹ o ile ośrodek nie jest zbyt gruby, bo wtedy dyspersja prędkości grupowej powoduje rozmycie i przesunięcie maksimum sygnału.³⁸

Pomiary XPM wykonano w mikroskopowym szkiełku nakrywkowym o grubości 0,14 mm. Sam pomiar nie wymaga jakichkolwiek modyfikacji układu czy oprogramowania sterującego — szkiełko jest wstawiane w miejsce kuwety przepływowej, a pomiar dokonywany tak jak pomiary absorpcji przejściowej. By wyznaczyć funkcję zerowego opóźnienia wykonuje się serię pomiarów dla różnych opóźnień (na przykład co 20 fs). Od-



Rysunek 5.4: *Chirp* impulsu superkontinuum wyznaczony doświadczalnie (punkty), obliczony przy użyciu formuł Sellmeiera opisujących współczynniki załamania (linia ciągła) i oczekiwany *chirp* w kuwecie uwzględniający przejście impulsu przez kwarcowe okienko wejściowe kuwety o grubości 5 mm (linia przerywana)

tworzenie funkcji polega na odczytaniu długości fal odpowiadających maksimum sygnału przy danych opóźnieniach. Na rys. 5.4 pokazano rezultaty takiej procedury w układzie, w którym *chirp* był duży (soczewka L2 achromatyczna i filtr w położeniu Fa).

Do uzyskanych danych dopasowano funkcję opisaną wzorem 4.6 omówioną w rozdziale 4.2. Przyjęto, że impuls propaguje się przez trzy ośrodki: kwarc (płytka w której jest generowany), szkło lekkie BK7 (filtr i jedna z części soczewki achromatycznej) i szkło ciężkie SF11 (druga część soczewki achromatycznej). Ze względu na brak informacji o grubości każdej z dwóch części soczewki, grubości dwóch ostatnich ośrodków są parametrami dopasowania. Zależności współczynników załamania od długości fali we wszystkich ośrodkach opisano formułami Sellmeiera.⁴⁵ Arbitralnie przyjęto opóźnienie 0 dla składowej o długości fali 410 nm — jest to najkrótsza długość fali, dla której zarejestrowano sygnał XPM. Zrozumiałe jest, że opóźnienia dla wszystkich innych składowych są ujemne: składowe te docierają do próbki wcześniej, bo prędkość grupowa światła w elementach optycznych jest rosnącą funkcją długości fali.

Rzeczywisty *chirp* impulsu docierającego do roztworu jest większy, gdyż musi on dodatkowo pokonać okienko wejściowe kuwety. Znając formułę opisującą *chirp* łatwo jest uwzględnić ten fakt. Znana jest grubość okienek stosowanych kuwet i materiał, z którego są wykonane (kwarc topiony⁴⁴). Oczekiwany *chirp* impulsów docierających do roztworu w kuwecie o grubości ścianek 5 mm zaznaczono linią przerywaną na rys. 5.4.

Ścisłe wyrażenia opisujące *chirp* superkontinuum są bardzo złożone, co czyni je niepraktycznymi dla korekcji czasowej sygnałów absorpcji przejściowej. Z wystarczającą dokładnością można jednak opisać *chirp* trójparametrową funkcją empiryczną postaci⁴⁶

$$\Delta t(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}, \qquad (5.14)$$

gdzie parametry a, b, c otrzymuje się przez dopasowanie funkcji do danych doświadczalnych metodą najmniejszych kwadratów. W przypadku chirpu przedstawionego na rys. 5.4 różnica pomiędzy krzywymi opisanymi równaniami 4.6 i 5.14 jest w prawie całym rozpatrywanym przedziale widma mniejsza niż 5 fs, a jedynie blisko 400 nm osiąga 8 fs. Przy rozdzielczości czasowej układu rzędu kilkudziesięciu femtosekund jest to satysfakcjonujący rezultat. Ponadto po dwukrotnym zmniejszeniu chirpu, ja ma to miejsce we właściwych pomiarach absorpcji przejściowej, również ta różnica zmniejszy się proporcjonalnie. Opisane pomiary pozwalają też oszacować czułość układu. Sygnały o amplitudzie rzędu $5 \cdot 10^{-3}$ są dobrze mierzalne, a szumy są mniejsze niż 10^{-3} , co można zobaczyć na rys. 5.3.

Analiza teoretyczna układu pomiarowego

Uzupełnieniem doświadczalnych metod badania własności zbudowanego układu pomiarowego są wykonane symulacje i obliczenia. Pozwalają one m. in. wyznaczyć czas trwania impulsu pompującego i oczekiwaną rozdzielczość czasową układu. Ułatwiają też zrozumienie procesów i zjawisk zachodzących w układzie, pomagając w optymalizacji jego parametrów.

1 Wzajemna modulacja fazy

1.1 Równania propagacji

Jak wspomniano wcześniej, wzajemna modulacja fazy jest rezultatem oddziaływania dwóch propagujących się w przezroczystym ośrodku impulsów. Istnieją przybliżone opisy tego procesu dające rozwiązania analityczne,^{39,46} jednak dokładniejsze rezultaty daje podejście numeryczne.³⁸

Opisywany problem można traktować jako jednowymiarowy. Warunki występujące w doświadczeniu pozwalają pominąć efekty przestrzenne takie jak samoogniskowanie (ze względu na małe natężenia światła w impulsach pompującym i próbkującym) i dyfrakcja (ze względu na cienkie próbki i duże średnice wiązek). Standardowym sposobem zmierzenia się z zagadnieniem propagacji jest założenie następujących postaci impulsów⁴⁷:

$$E(z,t) = A(z,t)e^{-i(\omega_o t - \beta(\omega_0)z)}, \qquad (6.1)$$

gdzie E(z,t) jest natężeniem pola elektrycznego, zaś A(z,t) opisuje wolnozmienną obwiednię impulsu. Czynnik wykładniczy odpowiada za oscylacje z częstością optyczną, ω_0 jest centralną częstością impulsu, a

$$\beta(\omega) = \frac{\omega n(\omega)}{c} \tag{6.2}$$

to tzw. stała propagacji (c - prędkość światła w próżni, $n(\omega)$ - współczynnik załamania światła w ośrodku). Taki opis umożliwia wydzielenie z szybkozmiennej funkcji opisującej natężenie pola elektrycznego wolnozmiennej obwiedni impulsu.

Stałą propagacji można rozłożyć na szereg Taylora:

$$\beta(\omega) = \beta(\omega_0) + \beta^{(1)}(\omega - \omega_0) + + \frac{1}{2}\beta^{(2)}(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6}\beta^{(3)}(\omega - \omega_0)^3,$$
(6.3)

gdzie

$$\beta^{(n)} = \frac{\mathrm{d}^n \beta(\omega)}{\mathrm{d}\omega^n} \tag{6.4}$$

to współczynniki dyspersji odpowiedniego rzędu (pochodne są oczywiście obliczone w ω_0).

Pozwala to, po wstawieniu do równań Maxwella założonej postaci impulsu, uzyskać równania opisujące ewolucję amplitudy A(z,t) w czasie propagacji wzdłuż wybranego kierunku (z). W zagadnieniu wzajemnej modulacji fazy równania te są następujące:³⁸

$$\frac{\partial A_1}{\partial z} = -\frac{1}{v_{g1}} \cdot \frac{\partial A_1}{\partial t} - \frac{i}{2} \beta_1^{(2)} \frac{\partial^2 A_1}{\partial t^2} + i \frac{\omega_1}{c} \frac{n_2}{2} |A_1|^2 A_1,$$
(6.5)

$$\frac{\partial A_2}{\partial z} = -\frac{1}{v_{g2}} \cdot \frac{\partial A_2}{\partial t} - \frac{i}{2}\beta_2^{(2)}\frac{\partial^2 A_2}{\partial t^2} + \frac{1}{6}\beta_2^{(3)}\frac{\partial^3 A_2}{\partial t^3} + i\frac{\omega_2}{c}n_2|A_1|^2A_2.$$
(6.6)

Indeksy "1" i "2" odnoszą się odpowiednio do impulsu pompującego i sondującego; v_{gi} to prędkości grupowe impulsów, ω_i - częstości centralne, *c* oznacza prędkość światła w próżni. Wyrazy proporcjonalne do pochodnych czasowych amplitudy (liniowe) są odpowiedzialne za ruch impulsu w kierunku propagacji (pierwsza pochodna) i dyspersję (wyższe pochodne). W równaniach opisujących impuls pompujący uwzględniono o jeden wyraz związany z dyspersją mniej, co jest uzasadnione znacznie węższym widmem tego impulsu (w typowych ośrodkach można też pominąć kolejny wyraz). Ostatnie wyrazy po prawej stronie każdego równania opisują nieliniowe oddziaływanie światła z ośrodkiem:

- 1. Samomodulację fazy impulsu pompującego.
- Modulację fazy impulsu sondującego przez pompujący.

Wszystkie inne wyrazy, jakie mogłyby się pojawić w jednowymiarowym równaniu propagacji (uwzględniające samomodulację fazy impulsu sondującego, modulację fazy impulsu pompującego przez sondujący, a także nie omawiane tu zjawiska *self-steepeningu*^{48,49} i wymuszonego rozpraszania Ramana^{50,51}) mają znikomy wpływ³⁸ i zostały pominięte.

Po znalezieniu obwiedni impulsu próbkującego opuszczającego próbkę o grubości l pozostaje wyznaczenie sygnału "absorpcji przejściowej", który, zgodnie z definicją w rozdziale 4 ma postać

$$\Delta OD(\omega) = \log_{10} \frac{|\mathcal{F}A_1(0,t)|^2}{|\mathcal{F}A_1(l,t)|^2}, \qquad (6.7)$$

gdzie \mathcal{F} oznacza transformatę Fouriera.

1.2 Numeryczne rozwiązywanie równań propagacji

Przytoczone równania nie mają rozwiązań analitycznych, natomiast numerycznie najłatwiej jest je rozwiązać wykorzystując własności transformaty Fouriera.⁴⁷ Ponieważ tą samą metodą przeprowadzono w niniejszej pracy symulacje procesu generacji drugiej harmonicznej, zostanie ona omówiona nieco bardziej szczegółowo.

Idea zastosowania transformaty Fouriera do rozwiązywania równań propagacji opiera się na fakcie, że po przejściu z dziedziny czasu do dziedziny częstości pochodna czasowa rzędu n przechodzi na mnożenie przez $(i\omega)^n$. Pozwala to zastąpić trudną operację numerycznego różniczkowania prostym mnożeniem, a dzięki zastosowaniu algorytmu szybkiej transformaty Fouriera (FFT) całą operację można wykonać bardzo szybko.

W równaniu propagacji należy wydzielić części liniową L i nieliniową N, zapisując je w postaci

$$\frac{\partial A}{\partial z} = (L+N)A \tag{6.8}$$

Przybliżone rozwiązanie takiego równania ma postać

$$A(z + \mathrm{d}z, t) = e^{\frac{\mathrm{d}z}{2}L} e^{\mathrm{d}zN_{ef}} e^{\frac{\mathrm{d}z}{2}L} \qquad (6.9)$$

Interpretacja powyższego rozwiązania jest taka, że nieliniowe oddziaływanie wzdłuż całego kroku propagacji dz zastąpione jest oddziaływaniem w połowie kroku efektywnego operatora N_{ef} , równego

$$N_{ef} = \frac{1}{dz} \int_{z}^{z+dz} N(z') dz'.$$
 (6.10)

Na odcinkach $[0, \frac{l}{2})$ i $(\frac{l}{2}, l]$ zakłada się tylko liniowe oddziaływanie opisane operatorem L.

Pewnego problemu może nastręczyć obliczenie powyższej całki. Najprostszym (i najszybszym obliczeniowo) sposobem jest przyjęcie

$$N_{ef} = N(z) \tag{6.11}$$

Sprawdzono, że w rozpatrywanym tu zagadnieniu takie przybliżenie sprawdza się bardzo dobrze. Dokładniejszym sposobem jest jednak procedura iteracyjna: w pierwszym jej kroku stosuje się powyższą postać N_{ef} do obliczenia A(z + dz), w następnym oblicza się całkę metodą trapezów:

$$N_{ef} = \frac{N(z) + N(z + dz)}{2}$$
(6.12)

Liczbę powtórzeń iteracji można dobrać tak, aby kolejne jej wykonanie prawie nie zmieniało wartości N_{ef} .

1.3 Opis impulsu superkontinuum

Wykonanie symulacji wymaga zadania czasowego profilu impulsów przed wejściem do próbki (w z = 0). O ile nie jest to trudne w przypadku impulsu pompującego, który z dobrym przybliżenieniem można opisać jako impuls gaussowski ograniczony fourierowsko, o tyle złożoność procesu generacji superkontinuum poważnie komplikuje zagadnienie znalezienia matematycznego opisu impulsu próbkującego. Opis ten musi uwzględniać chirp impulsu, jego profil czasowy i kształt widma. Dotychczasowe prace, w których zajmowano się analizą sygnału XPM w pomiarach absorpcji przejściowej zakładały, że superkontinuum można opisać impulsem gaussowskim z liniowym chirpem w dziedzinie czasu³⁹ (wówczas widmo impulsu odtwarzano poprzez transformatę Fouriera) lub w dziedzinie częstości⁴⁶ (profil czasowy uzyskiwano poprzez odwrotną transformatę Fouriera). Takie założenia dawały dobrą zgodność jakościową kształtów sygnałów XPM, jednak zgodność ilościowa nie była najlepsza.³⁸ Rezultaty te sugerowały, że uwzględnienie chirpu wyższego rzędu pozwoli otrzymać lepszą zgodność.

W przeprowadzonej symulacji postawiono sobie za cel stworzenie opisu impulsu superkontinuum dokładnie uwględniającego zmierzony doświadczalnie *chirp*. Inne parametry, takie jak szerokość czasowa impulsu i jego centralna długość fali, których nie da się dokładnie zmierzyć, miały być dobrane tak, by zgodność symulacji z doświadczeniem była jak najlepsza.

Impuls gaussowski w dziedzinie czasu można opisać wyrażeniem

$$E_2(t) = A_{2,0} e^{-\frac{t^2}{t_2^2}} e^{-i\phi(t)}, \qquad (6.13)$$

gdzie t_2 związane jest z połówkową szerokością impulsu τ_2 równaniem

$$t_2 = \frac{\tau_2}{\sqrt{2\ln 2}},$$
 (6.14)

natomiast $\phi(t)$ jest zależną od czasu fazą impulsu, którą można zapisać w postaci szeregu potęgowego. Wyraz liniowy odpowiada za stałą składową ω_2 częstości chwilowej ω , *chirp* impulsu opisuje się zaś jako fazę proporcjonalną do wyższych potęg czasu:

$$\phi(t) = \omega_2 t + \alpha_1 t^2 + \alpha_2 t^3 + \dots \tag{6.15}$$

Wówczas częstość chwilowa wyraża się równaniem

$$\omega(t) = \frac{d\phi(t)}{dt} = \omega_2 + 2\alpha_1 t + 3\alpha_2 t^2 + \dots \quad (6.16)$$

Zgodnie z przyjętym w podrozdziale 1.1 podziałem na wolnozmienną obwiednię i oscylacje z częstością optyczną, wyższe wyrazy zostają włączone



Rysunek 6.1: Zależność częstości chwilowej od czasu w przykładowym impulsie użytym do symulacji. Dopasowana krzywa uwzględnia liniową i kwadratową zależność od czasu

do obwiedni $A_2(0,t)$, która ma teraz postać

$$A_2(0,t) = A_{2,0}e^{-\frac{t^2}{t_2^2}}e^{-i(\alpha_1 t^2 + \alpha_2 t^3 + \dots)}$$
(6.17)

Współczynniki α_i otrzymuje się z dopasowania wielomianowej zależności $\omega(t)$ do punktów pomiarowych. Stwierdzono, że dla dokładnego odwzorowania zależności doświadczalnej wystarczy uwzględnić wyraz liniowy i kwadratowy. Ponieważ zależność ta zakłada, że częstość centralna ma zerowe opóźnienie, konieczne jest przed dopasowaniem takie przesunięcie danych doświadczalnych, aby było to prawdą (można to zrobić, bo zerowe opóźnienie linii opóźniającej jest wybierane arbitralnie). Wykorzystaną w symulacjach zależność $\omega(t)$ dla przykładowej częstości centralnej impulsu superkontinuum $\omega_2 = 2,78$ PHz, co odpowiada $\lambda_2 = 678$ nm, przedstawiono na rys. 6.1.

Parametry ω_2 i t_2 trudno jest wyznaczyć bezpośrednimi pomiarami. ω_2 można oszacować na podstawie oberwacji widma impulsu, natomiast pojęcie o wartości t_2 daje wzrost szumów w sygnale XPM mierzonym przy długościach fal odległych od centralnej długości fali (wzrost szumów oznacza, że natężenia światła w impulsie kontinuum przy tych długościach fal jest już niewielkie).

1.4 Wyniki symulacji

W symulacji ustalono parametry pomiaru, które można dobrze wyznaczyć doświadczalnie, takie jak grubość ośrodka, jego dyspersję, centralną długość fali impulsu pompującego, zależność częstości chwilowej w impulsie sondującym od czasu. Pozostałe parametry, które nie dawały się dokładnie zmierzyć, zostały dobrane tak, aby uzyskać najlepszą zgodność symulacji z doświadczeniem, a zarazem aby mieściły się w prawdopodobnym przedziale wartości. Poniżej omówione zostaną te parametry oraz ich wpływ na sygnał wzajemnej modulacji fazy:

1. Roczyn szczytowego natężenia światła w impulsie pompującym $I_{1,0}$ i nieliniowego współczynnika załamania n_2

Obie te wielkości występują w równaniach tylko w postaci iloczynu. Szczytowe natężenie światła wyznaczone na podstawie znajomości średniego natężenia światła w wiązce pompującej i czasu trwania impulsu jest obarczone dużym błędem, nie jest też znana dokładna wartość n_2 , więc nie wyznaczono ich oddzielnie.

Od wartości tego iloczynu zależy amplituda sygnału XPM, łatwo jest więc go dopasować niezależnie od innych parametrów.

2. Szerokość połówkowa impulsu pompującego τ_1

Można ją obliczyć znając grubość kryształu do generacji drugiej harmonicznej oraz czas trwania impulsu o częstości fundamentalnej. Symulacja XPM pozwala jednak ten wynik zweryfikować.

Czas trwania impulsu pompującego wpływa na szerokość czasową i widmową sygnału XPM. Ponadto wraz ze skracaniem impulsu pompującego po obu stronach sygnału zaczynają się pojawiać zanikające oscylacje. Przy długości impulsu stosowanej w doświadczeniu oscylacje te mają postać małych dodatnich odchyleń na zewnątrz minimów sygnału. Zmiana τ_1 o 5 fs powoduje już widoczną rozbieżność pomiędzy rezultatem symulacji a wynikiem doświadczalnym.

3. Szerokość połówkowa impulsu próbkującego τ_2

Od jej wartości zależy stosunek głębokości minimów sygnału.

4. Centralna długość fali impulsu próbkującego λ_2

Jest ona związana ze stosunkiem głębokości minimów bocznych sygnału. Stosunek ten zależy od różnicy długości fali, na której jest obserwowany i centralnej długości fali. W kinetykach sygnału ze wzrostem długości fali rośnie głębokość wcześniejszego minimum, a maleje głębokość późniejszego. Dla centralnej długości fali oba minima mają tę samą głębokość. W widmach sygnału ze wzrostem długości fali, na której obserwowane jest maksimum, maleje głębokość minimum odpowiadającego nieco mniejszej długości fali a rośnie głębokość drugiego z nich. Jeśli maksimum sygnału pokrywa się z centralną długościa fali impulsu, to minima sa oczywiście równe.

Parametr ten jest związany z poprzednim i wyznaczenie ich kombinacji wymaga obserwacji zależności stosunku głebokości obu minimów od długości fali, na której dokonywany jest pomiar.

Po przeprowadzeniu wielu symulacji z różnymi wartościami wymienionych powyżej parametrów zdecydowano, że najlepszą zgodność symulacji z doświadczeniem zapewniają wartości:

- $\tau_1 = 60 \, \text{fs}$
- $\tau_2 = 900 \text{ fs}$
- $\lambda_0 \approx 680 \text{ nm}$

$$I_{1,0} \cdot n_2 = 1, 4 \cdot 10^{-5}$$

Porównanie widm i kinetyk XPM uzyskanych drogą symulacji i pomiarów przedstawiają rys. 6.2 i 6.3.

Jak widać otrzymano zadowalającą zgodność, rozbieżności pojawiają się głównie w minimach sygnału. Również wyznaczone wartości parametrów mieszczą się w oczekiwanych granicach. Jest to argumentem przemawiającym za słusznością stosowania w tym zagadnieniu opisu superkontinuum poprzez gaussowski impuls z nieliniowym *chirpem* zmierzonym doświadczalnie.

1.5 Wpływ *chirpu* impulsu na sygnał XPM

W poprzednich rozdziałach omówiono korzyści z występowania w układzie pomiarowym sygnału



Rysunek 6.2: Porównanie zmierzonych i otrzymanych w wyniku symulacji widm sygnału wzajemnej modulacji fazy dla wybranych opóźnień



Rysunek 6.3: Porównanie zmierzonych i otrzymanych w wyniku symulacji kinetyk sygnału wzajemnej modulacji fazy dla wybranych długości fal

wzajemnej modulacji fazy. Należy jednak oczekiwać, że w czasie rzeczywistych pomiarów będzie on efektem szkodliwym, gdyż będzie powstawał w okienkach kuwety oraz w samym rozpuszczalniku i nakładał się na rzeczywisty sygnał absorpcji przejściowej dla małych opóźnień pomiędzy impulsami. Pojawia się zatem pytanie, czy da się zmniejszyć amplitudę tego sygnału. Najbardziej oczywistym sposobem jego zredukowania jest zmniejszenie grubości okienek kuwety i rozpuszczalnika. To pierwsze jednak nie zawsze da się zrobić, drugi natomiast sposób prowadzi jednocześnie do zmniejszenia amplitudy sygnału absorpcji przejściowej pochodzącego od badanych cząsteczek.

Innym możliwym sposobem wpływania na am-

plitudę XPM jest zmiana *chirpu* impulsu sondującego. *Chirp* można zmniejszyć ograniczając liczbę elementów optycznych, przez które przechodzi impuls lub kompresując go⁵² (rozdział 6.4). Aby poznać oczekiwany rezultat zmiany chirpu przeprowadzono symulację wzajemnej modulacji fazy z impulsami próbkującymi o różnym *chirpie*. Ograniczono się w tych rozważaniach do liniowego *chirpu*, gdyż wyraz kwadratowy ma mniejszy wpływ, a istotna jest ogólna zależność, nie zaś dokładny kształt sygnału. *Chirp* impulsu będzie więc kontrolowany parametrem α_1 :

$$\omega(t) = \omega_2 + 2\alpha_1 t. \tag{6.18}$$

Wraz ze zmianami α_1 musi być też odpowiednio zmieniany czas trwania impulsu. Ponieważ liniowa propagacja impulsu przez elementy optyczne nie modyfikuje jego widma, połówkowy czas trwania impulsu τ_2 jest dobierany tak, aby zachować stałą szerokość połówkową widma wynoszącą

$$\Delta\omega_2 = 2\sqrt{\frac{2\log 2}{\tau_2^2} + \alpha_1^2 \tau_2^2}$$
 (6.19)

Gdy *chirp* jest duży, to znaczy przy obserwowanej szerokości widma impuls superkontinuum jest dłuższy niż kilkadziesiąt femtosekund, powyższe wyrażenie redukuje się do

$$\Delta \omega_2 = 2\alpha_1 \tau_2. \tag{6.20}$$

Wielkości opisujące widmo impulsu, czyli ω_2 i $\Delta\omega_2$ wybrano takie, jak wyznaczone w podrozdziale 1.4, aby przewidzieć wpływ zmian *chirpu* w rzeczywistym układzie. Opóźnienie $\Delta\tau$ linii opóźniającej wybierano tak, by maksimum sygnału było zawsze obserwowane na tej samej długości fali λ_{XPM} , czyli

$$\Delta \tau = -\frac{\omega_{XPM} - \omega_2}{2\alpha_1},\tag{6.21}$$

gdzie $\omega_{XPM} = \frac{2\pi c}{\lambda_{XPM}}$. Znak "–" przed ułamkiem pochodzi stąd, że jeśli sygnał ma być obserwowany na składowej opóźnionej względem centralnej długości fali, to cały impuls musi być odpowiednio przyspieszony, zatem opóźnienie linii opóźniającej ma przeciwny znak niż opóźnienie składowej pokrywającej się z impulsem pompującym.



Rysunek 6.4: Sygnał XPM w szkiełku o grubości 0,14 mm obliczony dla różnych wartości *chirpu* impulsu sondującego (scharakteryzowanego przez połówkowy czas trwania impulsu)

Kształt sygnału XPM obliczonego dla $\lambda_{XPM} = 600 \ nm$ dla różnych wartości *chirpu* przedstawiono na rys. 6.4. Połówkowy czas trwania impulsu τ_2 lepiej obrazuje *chirp* niż α_1 , dlatego właśnie tym parametrem opisano krzywe na wykresach.

obserwowaną tendencją Podstawowa jest zmniejszanie się amplitudy i zwiększanie szerokości widmowej sygnału XPM wraz ze skracaniem impulsu próbkującego. Ponadto dla krótkich impulsów zmienia się kształt sygnału, w którym pojawiają się dwa maksima oddzielone płytkim minimum. W badanym zakresie amplituda sygnału XPM (mierzona od najgłębszego minimum do maksimum) zależy liniowo od czasu trwania impulsu sondującego, co można zobaczyć na rys. 6.5. Oznacza to, że można zmniejszyć wpływ szkodliwego sygnału w pomiarach absorpcji przejściowej redukując chirp. Z drugiej jednak strony poszerzenie sygnału, które równocześnie zachodzi, zmniejsza dokładność stosowanej metody wyznaczania chirpu, bo trudniej jest wówczas ocenić położenie maksimum sygnału.

2 Generacja drugiej harmonicznej

Symulacja generacji drugiej harmonicznej jest podobna do opisanej już symulacji wzajemnej modulacji fazy. Również tu propagują się w ośrodku dwa impulsy — fali o częstości podstawowej i jej drugiej harmonicznej. Równania opisujące zmiany obwiedni impulsów w czasie propagacji



Rysunek 6.5: Zależność amplitudy sygnału XPM (mierzona od minimum do maksimum) od *chirpu* impulsu próbkującego wyrażonego przez jego połówkowy czas trwania

mają postać:³²

$$\frac{\partial A_1}{\partial z} = -\frac{1}{v_{g1}} \frac{\partial A_1}{\partial t} - \frac{i}{2} \beta_{12} \frac{\partial^2 A_1}{\partial t^2} + i\chi A 1^* A 2,$$
(6.22)
$$\frac{\partial A_2}{\partial z} = -\frac{1}{v_{g2}} \frac{\partial A_2}{\partial t} - \frac{i}{2} \beta_{22} \frac{\partial^2 A_2}{\partial t^2} + i\chi A 1^2,$$
(6.23)

gdzie A_1 i A_2 to obwiednie impulsów odpowiednio fali podstawowej i drugiej harmonicznej. Znaczenie wyrazów proporcjonalnych do pochodnych czasowych obwiedni omówiono już w podrozdziale 1.1. Wyrazy nieliniowe są odpowiedzialne za proces przetwarzania częstości, którego wydajność jest opisywana współczynnikiem χ zależnym od częstości i własności ośrodka. W równaniach pominięto oddziaływanie fal poprzez wzajemną modulację fazy, która jest procesem trzeciego rzędu, a więc ma małe znaczenie w porównaniu z procesem przetwarzania częstości (drugiego rzędu). Warto zauważyć, że w równaniach tej postaci nie są istotne bezwzględne wartości obwiedni ${\cal A}_1$ i A_2 oraz współczynnika χ , o ile zachowana jest sprawność przetwarzania zdefiniowana np. jako stosunek maksymalnych natężeń impulsów, gdyż pomnożenie obu obwiedni przez dowolny (różny od zera) czynnik i podzielenie χ przez ten sam czynnik, tak aby zachować sprawność przetwarzania, jest tożsamościowym przekształceniem powyższych równań.

Założono, że impuls wejściowy jest ograniczony fourierowsko i ma szerokość połówkową równą 80 fs. Rys. 6.6 przedstawia czasowy profil impulsu drugiej harmonicznej wygenerowanego w krysztale BBO o grubości 100 μ m przy sprawności prze-



Rysunek 6.6: Czasowy profil impulsu drugiej harmonicznej. Natężenie zostało unormowane tak, aby jego wartość szczytowa była równa 1

twarzania ok. 10% (jest to maksymalna sprawność osiągana w zbudowanym układzie).

Szerokość połówkowa impulsu wynosi 56 fs, czyli tyle ile należy oczekiwać w procesie proporcjonalnym do kwadratu natężenia impulsu wejściowego, gdy nie ma żadnych mechanizmów poszerzających ($\frac{80}{\sqrt{2}} = 56$). Jest to zatem najkrótszy impuls, jaki można osiągnąć przy dostępnej długości impulsów dostarczanych przez wzmacniacz. Efekty związane z dyspersją prędkości grupowych w krysztale i ewentualne efekty nasyceniowe nie odgrywają w warunkach doświadczenia żadnej roli. Uzyskany rezultat zgadza się również dobrze z uzyskanym w podrozdziale 1.4 wynikiem 60 fs.

3 Modelowanie pomiarów absorpcji przejściowej

Jednym z najważniejszych parametrów eksperymentów, w których bada się dynamikę procesów fizycznych jest ich rozdzielczość czasowa. Zanim jednak zacznie sie ją analizować, trzeba dobrze zdefiniować, co oznacza, że układ ma "dobrą" lub "złą" rozdzielczość czasową. Przyjęta tu definicja wynika z celu pomiarów absorpcji przejściowej: z ich wyników odtwarzamy szybkie zmiany zachodzące w badanych cząsteczkach, więc "dobra" rozdzielczość czasowa oznacza, że kinetyka absorpcji przejściowej dokładnie odzwierciedla przebieg najszybszych zmian, które w tych cząsteczkach zachodzą.

Na rozdzielczość czasową może mieć wpływ wiele czynników, takich jak różnica prędkości grupowych impulsów pompującego i próbkującego powodująca "rozjeżdżanie" się impulsów, dyspersja w okienkach kuwety zawierającej badaną ciecz i w samej cieczy powodująca wydłużanie impulsów i niewspółliniowa geometria pomiaru, która sprawia, że różne fragmenty przestrzenne impulsów są różnie opóźnione względem siebie. $^{40,\,41}$ Nawet po wyeliminowaniu tych czynników np. poprzez zastąpienie kuwety pomiarowej bardzo cienką strugą cieczy i zminimalizowanie kąta pomiędzy wiązkami pozostaje zawsze ograniczenie rozdzielczości czasami trwania impulsów pompującego i sondujacego. Skończony czas trwania tego pierwszego może powodować, że indukowane optycznie zmiany w próbce zachodzą wolniej niż wynika to z własności próbki, natomiast skończony czas trwania drugiego z nich sprawia, że rejestrowany sygnał może zmieniać się wolniej niż przebiegają procesy w próbce.

Sytuacja jest dosyć prosta, gdy zarówno impuls pompujący jak i próbkujący są ograniczone fourierowsko - przyjmuje się wówczas, że szybkość odpowiedzi układu pomiarowego na zmiany w próbce ogranicza szerokość czasowa splotu funkcji opisujących natężenia obu impulsów.³⁹ Wciąż jednak nie udzielono jednoznacznej i precyzyjnej odpowiedzi na pytanie, w jaki sposób rozdzielczość czasowa układu zależy od czasu trwania impulsu próbkującego, gdy ten nie jest ograniczony fourierowsko, mimo że jest to bardzo ważne z punktu widzenia konstrukcji typowego układu pomiarowego: ten właśnie przypadek zachodzi, gdy impulsem próbkującym jest impuls superkontinuum.

W pracy Tokunagi i współpracowników⁴⁶ podjęto wprawdzie próbę rozwiązania tego zagadnienia, lecz analizowane jest tam oddziaływanie impulsu próbkującego z impulsem pompującym w ośrodku nieliniowym poprzez wzajemną modulację fazy, a nie oddziaływanie impulsów z cząsteczkami, jak to ma miejsce w pomiarach absorpcji przejściowej. Wprowadzono tam pojęcie efektywnego czasu trwania impulsu świergoczącego, jednak nie sprawdzono, czy tak określony efektywny czas trwania impulsu będzie miał sens w pomiarach absorpcji przejściowej.

Bardziej precyzyjne podejście zaprezentowali Kovalenko i współpracownicy.³⁹ Opisują oni oddziaływanie impulsów z ośrodkiem, w którym uwzględniają wiele procesów (między innymi oddziaływanie spójne, dwufotonowe, ramanowskie), lecz pomimo zastosowania złożonego modelu uzasadniają jedynie, że *chirp* impulsu w ich eksperymencie nie pogarsza uzyskiwanej rozdzielczości czasowej.

W niniejszym podrozdziale przedstawiony jest prosty model pomiaru absorpcji przejściowej, który pozwala przeanalizować wpływ chirpu na otrzymywane wyniki, w szczególności na osiąganą rozdzielczość czasową. Zgodnie z przedstawioną na początku podrozdziału definicją, model opisuje najszybszy proces, jaki może wystapić. Jest nim nasycenie absorpcji (wybielanie) w wyniku zmniejszenia liczby cząsteczek w stanie podstawowym zdolnych do absorpcji światła i zwiększenia liczby cząsteczek w stanie wzbudzonym zdolnych do emisji wymuszonej po wzbudzeniu optycznym próbki. W idealnym przypadku czas narastania tego sygnału jest dany czasem trwania impulsu pompującego. Ponieważ interesuje nas tutaj tylko wpływ chirpu próbkującego impulsu superkontinuum na rozdzielczość czasową układu pomiarowego, rozsądnie jest przyjąć, że zmiany w próbce są natychmiastowe, czyli obsadzenia poziomów podstawowego i wzbudzonego zmieniaja się skokowo (tak jakby impuls pompujący był nieskończenie krótki). W ten sposób wszelkie odstępstwa od natychmiastego narastania sygnału absorpcji przejściowej będzie można przypisać cechom impulsu próbkującego. Oczywiście można też modelować kształt sygnału przy zadanej szerokości impulsu pompującego, co bardziej odpowiada rzeczywistym warunkom doświadczenia.

W modelu rozdzielono oddziaływanie z próbką impulsu pompującego i sondującego. Oddziaływanie impulsu pompującego z cząsteczką uwzględnione jest przy pomocy równań kinetycznych opisujących zmiany obsadzeń poziomów energetycznych, natomiast impulsu próbkującego przy pomocy modelu Lorentza zastosowanego do układu kwantowego. Separacja taka jest możliwa, gdy impuls próbkujący jest znacznie słabszy niż impuls pompujący, gdyż można wtedy założyć, że impuls próbkujący nie zmienia obsadzeń ustalonych przez impuls pompujący.

Opis zapropononowanego modelu w dalszej części rozdziału podzielono zgodnie z wyżej wspomnianym podziałem na pompowanie optyczne i oddziaływanie impulsu próbkującego ze wzbudzonymi cząsteczkami. Wykorzystując wyniki otrzymane w ramach tego modelu zbadano następnie wpływ *chirpu* na kształt sygnału absorpcji przejściowej i osiąganą rozdzielczość czasową.

Warto jeszcze zauważyć, że wszystkie równania modelu są liniowe ze względu na występujące w doświadczeniu wielkości, co pozwala rozwiązywać je z dokładnością do stałej multiplikatywnej, a otrzymane rozwiązania, jeśli jest to potrzebne, można przez taką stałą mnożyć. Dlatego też nie są istotne na przykład rzeczywiste wartości natężeń impulsów czy gęstości koncentracji cząsteczek w badanej próbce.

3.1 Wzbudzenie optyczne cząsteczek

Przyjęto, że próbka jest pobudzana impulsem gaussowskim ograniczonym fourierowsko o szerokości połówkowej τ_1 , którego profil natężeniowy $I_1(t)$ opisany jest wzorem

$$I_1(t) = I_{1,0} e^{-\frac{2t^2}{t_1^2}}, \qquad (6.24)$$

gdzie:

$$t_1 = \frac{\tau_1}{\sqrt{2\ln 2}}.$$
 (6.25)

Impuls ten oddziałuje z cząsteczką opisaną modelem dwupoziomowym, co w analizie nasycenia absorpcji jest przybliżeniem dobrym, gdy interesujący zakres opóźnień pomiędzy impulsami pompującym i sondującym jest dużo krótszy niż czas depopulacji poziomu wzbudzonego w procesach bezpromienistych. Dla potrzeb wyznaczenia rozdzielczości czasowej można przyjąć, że ów czas jest dostatecznie długi, by założenie to było spełnione. Wówczas równania kinetyczne obsadzeń poziomów podstawowego N_1 i wzbudzonego N_2 są następujące:⁴²

$$\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t} = -\gamma N_2 + (N_1 - N_2)\sigma I_1(t), \qquad (6.26)$$

$$\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t} = \gamma N_2 - (N_1 - N_2)\sigma I_1(t), \qquad (6.27)$$

gdzie γ — stała zaniku stanu wzbudzonego, σ — przekrój czynny na absorpcję promieniowania wzbudzającego. Ze względu na wspomnianą wcześniej liniowość nie jest istotne w jakich jednostkach wyrażone są obsadzenia, mogą to być np. ułamki całkowitej gęstości koncentracji cząsteczek. W takim wypadku N_1 może przyjmować wartości od 1/2 do 1, a N_2 od 0 do 1/2 (równania 6.26 i 6.27 nie obejmują przypadku spójnego wzbudzenia), a warunek początkowy ma postać

$$N_1(t \to -\infty) = 1 \tag{6.28}$$

$$N_2(t \to -\infty) = 0 \tag{6.29}$$

W ogólnym przypadku równania te można rozwiązać numerycznie, co pozwala wyznaczyć zależną od czasu różnicę obsadzeń $\Delta N(t)$ ważną w analizie oddziaływania impulsu sondującego z próbką:

$$\Delta N(t) = N_1(t) - N_2(t). \tag{6.30}$$

3.2 Oddziaływanie cząsteczek z impulsem próbkującym

Do opisu oddziaływania wzbudzonych cząsteczek z wiązką sondującą wykorzystano model Lorentza rozszerzony o dwupoziomowy model ośrodka. W takim modelu równanie ruchu polaryzacji P(t) wywołanej polem elektrycznym E(t) ma postać⁴³

$$\frac{\mathrm{d}^2 P(t)}{\mathrm{d}t^2} + \Delta \omega_a \frac{\mathrm{d}P(t)}{\mathrm{d}t} + \omega_a^2 P(t) =$$

$$= u\Delta N(t)E(t), \qquad (6.31)$$

gdzie ω_a — częstość przejścia w atomie lub cząsteczce, $\Delta \omega_a$ — szerokość linii absorpcyjnej uwzględniająca także poszerzenie niejednorodne, u — stała zależna od częstości przejścia i szyb-kości zaniku stanu wzbudzonego w cząsteczce (ze względu na liniowość równania wartość tej stałej nie jest istotna).

Równanie w powyższej postaci jest niewygodnie rozwiązywać, gdyż wielkości P(t) i E(t) oscylują z częstością optyczną, dlatego też, podobnie jak w podrozdziale 1.1, zakłada się, że zależność pola elektrycznego impulsu od czasu opisana jest wzorem

$$E(t) = A(t)e^{-i\omega_0 t}, \qquad (6.32)$$

a rozwiązanie równania 6.31 ma postać

$$P(t) = R(t)e^{-i\omega_0 t}.$$
 (6.33)

Po wstawieniu tej postaci rozwiązania do równania 6.31 otrzymuje się równanie wolnozmiennej amplitudy polaryzacji R(t):

$$\frac{\mathrm{d}^2 R(t)}{\mathrm{d}t^2} + (\Delta\omega_a - 2i\omega_0)\frac{\mathrm{d}R(t)}{\mathrm{d}t} + (\omega_a^2 - \omega_0^2 - i\omega_0\Delta\omega_a)R(t) = \qquad (6.34)$$
$$= u\Delta N(t)A(t).$$

Powyższe równanie można rozwiązać numerycznie, choć niekiedy (co będzie omówione dalej) daje się ono rozwiązać analitycznie.

Polaryzacja ośrodka modyfikuje pole elektryczne światła padającego na próbkę zgodnie z równaniem Helmholtza, które w przypadku jednowymiarowym (dla fal płaskich propagujących się w kierunku z) ma postać

$$\frac{\partial^2 E(z,t)}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E(z,t)}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P(z,t)}{\partial t^2}, \quad (6.35)$$

gdzie c - prędkość światła w próżni, μ_0 - przenikalność magnetyczna próżni. W tej postaci równania zakłada się, że w ośrodku nie ma innego mechanizmu polaryzacji niż ten wynikający z oddziaływania z badanymi cząsteczkami. Gdyby uwzględnić, że w ośrodku znajdują się także inne cząsteczki (np. rozpuszczalnika), to wpływ polaryzacji wywołanej ich obecnością można opisać zamieniając predkość światła w próżni na predkość światła w ośrodku składającym się tylko z tych cząsteczek, co w żaden sposób nie wpływa jakościowo na sygnał wybielania. Po pominięciu dyspersji stwierdzenie to pozostaje prawdziwe także dla równań w dalszej części podrozdziału, zatem, dla uniknięcia niepotrzebnych komplikacji, w równaniach pozostanie prędkość światła w próżni.

Równania 6.31 i 6.34 nie sprzęgają współrzędnych przestrzennych i czasu, co oznacza że po uwzględnieniu zależności od z w równaniu Helmholtza obowiązują one dla każdej wartości współrzędnej z. Wówczas E(t) i P(t) można zastąpić przez E(z,t) i P(z,t):

$$E(z,t) = A(z,t)e^{-i\omega_0 t}e^{ik_0 z},$$
 (6.36)

$$P(z,t) = R(z,t)e^{-i\omega_0 t}e^{ik_0 z}.$$
 (6.37)

Także równania Helmholtza nie da się łatwo 3) rozwiązać, lecz jest to możliwe po przejściu do dziedziny czestości, czyli podstawieniu E(z,t) i odgrywała roli dyspersja predkości grupowej po-P(z,t) w postaci odwrotnych transformat Fouriera funkcji $E(z,\omega)$ i $P(z,\omega)$:

$$E(z,t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}(z,\omega) e^{-i\omega t} d\omega, \qquad (6.38)$$

$$P(z,t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \widetilde{P}(z,\omega) e^{-i\omega t} d\omega.$$
 (6.39)

Funkcje $\widetilde{E}(z,\omega)$ i $\widetilde{P}(z,\omega)$ mają sens amplitud spektralnych pola elektrycznego i polaryzacji po uwzględnieniu zależności od współrzędnej z. W przybliżeniu wirującej fali, podstawowym dla zagadnień optycznych, wiążą się one w następujący sposób z amplitudami spektralnymi wcześniej wprowadzonych funkcji A(z,t) i R(z,t):

$$\widetilde{E}(z,\omega) = \widetilde{A}(z,\omega-\omega_0)e^{ik_0z}, \qquad (6.40)$$

$$\widetilde{P}(\omega) = \widetilde{R}(z, \omega - \omega_0)e^{ik_0 z}, \qquad (6.41)$$

gdzie $\widetilde{A}(z,\omega)$ i $\widetilde{R}(z,\omega)$ są zdefiniowane jako transformaty Fouriera odpowiednich funkcji:

$$\widetilde{A}(z,\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} A(z,t) e^{i\omega t} \mathrm{d}t, \qquad (6.42)$$

$$\widetilde{R}(z,\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} R(z,t) e^{i\omega t} \mathrm{d}t.$$
(6.43)

Po wstawieniu 6.36 i 6.37 do 6.35 otrzymujemy równanie

$$\frac{\partial^2 \widetilde{E}(z,\omega)}{\partial z^2} + \frac{\omega^2}{c^2} \widetilde{E}(z,\omega) = -\mu_0 \omega^2 \widetilde{P}(z,\omega). \quad (6.44)$$

Po uwzględnieniu związków 6.40 i 6.41 oraz zastosowaniu przybliżenia wolnozmiennej obwiedni (czyli pominięciu drugich pochodnych po z) przyjmuje ono postać

$$\frac{\partial \widetilde{A}(z,\omega-\omega_0)}{\partial z} = i \frac{\mu_0 \omega^2}{2k_0} \widetilde{R}(z,\omega-\omega_0). \quad (6.45)$$

Wygodnie jest przesunąć skalę częstości, podstawiając $\omega + \omega_0$ w miejsce ω . Wówczas

$$\frac{\partial \widehat{A}(z,\omega)}{\partial z} = i \frac{\mu_0(\omega+\omega_0)^2}{2k_0} \widetilde{R}(z,\omega).$$
(6.46)

W dalszym ciągu rozważań pominięte zostana efekty związane z propagacją impulsu w ośrodku poprzez przyjęcie, że ośrodek ma postać cienkiej warstwy o grubości δz . W doświadczeniu odpowiadałoby to próbce na tyle cienkiej, żeby nie

wodująca wydłużanie impulsu próbkującego oraz aby absorpcja światła była mała. Są to warunki istotnie występujące w układach pomiarowych o najwyższej zdolności rozdzielczej.²⁸

Przy powyższym założeniu amplituda spektralna impulsu opuszczającego próbkę $A_{out}(\omega)$ wyraża się wzorem

$$\widetilde{A}_{out}(\omega) = \widetilde{A}(\delta z, \omega) =$$

$$= \widetilde{A}_{in}(\omega) + \frac{\partial \widetilde{A}(z, \omega)}{\partial z}\Big|_{z=0} \cdot \delta z,$$
(6.47)

gdzie $\widetilde{A}_{in}(\omega) = \widetilde{A}(0,\omega)$ jest transformatą Fouriera obwiedni pola elektrycznego impulsu padającego na próbkę. Ostatecznie, uwzględniając, że $k_0 = \frac{\omega_0}{c}$ i przyjmując $\tilde{R}(\omega) = \tilde{R}(0, \omega)$:

$$\widetilde{A}_{out}(\omega) = \widetilde{A}_{in}(\omega) + i\delta z \frac{c\mu_0}{2} \frac{(\omega + \omega_0)^2}{\omega_0} \widetilde{R}(\omega).$$
(6.48)

Kinetyka absorpcji przejściowej 3.3

Aby uzyskać przebieg czasowej zmienności sygnału konieczne jest wykonanie obliczeń dla różnych opóźnień Δt impulsu próbkującego względem pompującego. Matematycznie wygodniej jest przyjąć, że to maksimum impulsu pompującego (lub skok obsadzeń poziomów energetycznych, gdy badany jest natychmiastowy proces w cząsteczce) pojawia się w chwili $t = -\Delta t$, a maksimum impulsu próbkującego w chwili t = 0. Podobnie jak w doświadczeniu wyznaczana jest zmiana gestości optycznej próbki (wzory 4.1 i 4.2):

$$\Delta OD(\omega) = \log_{10} \frac{I_{out}^0}{I_{out}^p} = \log_{10} \frac{|A_{out}^0(\omega)|^2}{|A_{out}^p(\omega)|^2}, \ (6.49)$$

gdzie oznaczenia "^p" i "⁰" odnoszą się odpowiednio do obecności wzbudzenia optycznego próbki lub jego braku.

Natychmiastowa zmiana obsadzeń

Analiza absorpcji przejściowej w przypadku gdy zmiana obsadzeń jest natychmiastowa pozwala wyodrębnić wpływ parametrów impulsu sondującego na czas narastania sygnału. Ponadto wówczas równanie 6.34 ma rozwiązanie analityczne (zostanie ono tu przedstawione).

Funkcja opisująca zależność różnicy obsadzeń od czasu $\Delta N(t)$ dana jest wyrażeniem

$$\Delta N(t) = \begin{cases} \Delta N_1 & \text{dla } t \leqslant -\Delta t \\ \Delta N_2 & \text{dla } t > -\Delta t \end{cases} , \quad (6.50)$$

przy czym zgodnie z wcześniejszą umową $\Delta N(t)$ wyrażone jest w jednostkach względnych, zatem $\Delta N_1 = 1.$

Tak jak w podrozdziale 1.3 przyjęto, że pole elektryczne impulsu próbkującego zależy od czasu w następujący sposób:

$$E_2(t) = A_{2,0} e^{-\frac{t^2}{t_2^2}} e^{-i\phi(t)}, \qquad (6.51)$$

gdzie

$$t_2 = \frac{\tau_2}{\sqrt{2\ln 2}},\tag{6.52}$$

natomiast τ_2 oznacza szerokość połówkową impulsu. Uwzględniono tu jednak tylko liniowy i kwadratowy wyraz w fazie $\phi(t)$:

$$\phi(t) = \omega_2 t + \alpha_1 t^2, \qquad (6.53)$$

zatem obwiednia impulsu wyraża się wzorem

$$A_2(t) = A_{2,0} e^{-\frac{t^2}{t_2^2} - i\alpha_1 t^2}.$$
 (6.54)

Wygodnie jest wprowadzić oznaczenie

$$t_c^2 = \frac{1}{\frac{1}{t_2^2} + i\alpha_1}.$$
 (6.55)

Wówczas $A_2(t)$ przyjmuje prostą postać

$$A_2(t) = A_{2,0} e^{-\frac{t^2}{t_c^2}}.$$
 (6.56)

W uprzednio wypisanych ogólnych równaniach trzeba oczywiście dokonać podstawienia $A(t) = A_2(t)$ i analogicznych. W dalszej części rachunki będą prowadzone z pominięciem stałych *u* i $A_{2,0}$ (rozwiązania równań można ewentualnie przez te stałe pomnożyć).

Równanie 6.34 z różnicą obsadzeń daną wzorem 6.50 jest równaniem liniowym z niejednorodnością różną w dwóch obszarach $(-\infty, -\Delta t]$ i $(-\Delta t, \infty)$. Rozwiązanie dla dowolnego t uzyskuje się rozwiązując równanie oddzielnie w każdym z obszarów z odpowiednią wartością ΔN_1 lub ΔN_2 , a następnie zszywając je w punkcie $-\Delta t$ po narzuceniu warunku ciągłości i różniczkowalności funkcji R(t)w tym punkcie. Warunkiem początkowym dla całego rozwiązania jest

$$R(t \to -\infty) = 0, \tag{6.57}$$

$$\left. \frac{\mathrm{d}R(t)}{\mathrm{d}t} \right|_{t \to -\infty} = 0. \tag{6.58}$$

Funkcja R(t) ma zatem postać

$$R(t) = \begin{cases} R_1(t) & \text{dla } t \leq -\Delta t \\ R_2(t) & \text{dla } t > -\Delta t \end{cases}, \quad (6.59)$$

gdzie rozwiązania $R_1(t)$ i $R_2(t)$:

$$R_1(t) = \frac{\Delta N_1}{\sqrt{\Delta \omega_a^2 - 4\omega_a^2}} \times$$

$$\times \left[\rho(t) - H_1 e^{\epsilon_1 t} + H_2 e^{\epsilon_2 t} \right],$$
(6.60)

$$R_2(t) = \frac{1}{\sqrt{\Delta\omega_a^2 - 4\omega_a^2}} \times$$

$$\times \left[\Delta N_2 \rho(t) - C_1 e^{\epsilon_1 t} + C_2 e^{\epsilon_2 t} \right].$$
(6.61)

W powyższych wzorach wprowadzono następujące oznaczenia:

$$\rho(t) = -H_1 \operatorname{erf}\left(\frac{t}{t_c} + \frac{\epsilon_1 t_c}{2}\right) e^{\epsilon_1 t} + H_2 \operatorname{erf}\left(\frac{t}{t_c} + \frac{\epsilon_2 t_c}{2}\right) e^{\epsilon_2 t},$$
(6.62)

$$\epsilon_1 = \frac{1}{2} \bigg(-\Delta\omega_a + 2i\omega_2 - \sqrt{\Delta\omega_a^2 - 4\omega_a^2} \bigg), \quad (6.63)$$

$$\epsilon_2 = \frac{1}{2} \bigg(-\Delta\omega_a + 2i\omega_2 + \sqrt{\Delta\omega_a^2 - 4\omega_a^2} \bigg), \quad (6.64)$$

$$H_1 = \frac{\sqrt{\pi}}{2} t_c e^{\frac{1}{4}\epsilon_1^2 t_c^2}, \qquad (6.65)$$

$$H_2 = \frac{\sqrt{\pi}}{2} t_c e^{\frac{1}{4}\epsilon_2^2 t_c^2}, \qquad (6.66)$$

$$C_{1} = \Delta N_{1}H_{1} + \frac{\Delta N_{1} - \Delta N_{2}}{\sqrt{\Delta\omega_{a}^{2} - 4\omega_{a}^{2}}} \times \left[\frac{d\rho(t)}{dt} \Big|_{-\Delta t} + \epsilon_{2}\rho\Delta t \right] e^{\epsilon_{1}\Delta t},$$
(6.67)

$$C_{2} = \Delta N_{1}H_{2} + \frac{\Delta N_{1} - \Delta N_{2}}{\sqrt{\Delta\omega_{a}^{2} - 4\omega_{a}^{2}}} \times \left[\frac{d\rho(t)}{dt} \Big|_{-\Delta t} + \epsilon_{1}\rho\Delta t \right] e^{\epsilon_{2}\Delta t}.$$
(6.68)

Wykorzystana funkcja "erf" (ang. error function) zdefiniowana była już wcześniej wzorem 5.6.

Aby zgodnie z równaniami 6.48 i 6.49 wyznaczyć zmianę gęstości optycznej w próbce potrzebna jest znajomość transformaty Fouriera funkcji R(t), która nie wyraża się w sposób analityczny. Dla celów obliczeniowych wykorzystano algorytm dyskretnej transformaty Fouriera stablicowanych wartości tej funkcji.

By zrealizować główny cel opracowanego modelu, czyli zbadać wpływ chirpu impulsu próbkującego na rozdzielczość czasową układu, wykonano obliczenia sygnału absorpcji przejściowej dla czterech różnych wartości chirpu, przy czym, podobnie jak w podrozdziale 1.5 zachowano stała szerokość widma impulsu (1,2 PHz, co zgadza się z doświadczeniem), a zmieniano połówkowy czas trwania impulsu τ_2 (900, 450, 225 i 112 fs), dobierając do tych parametrów wartość α_1 (zgodnie ze wzorem 6.20). Następnie wykonano analogiczne obliczenia, lecz dla ograniczonych fourierowsko impulsów próbkujących, których szerokość połówkową dobierano tak, aby szybkość narastania sygnału dla wybranej długości fali była taka sama jak w przypadku impulsów świergoczących. Uznano, że jest to właściwe kryterium, aby szerokość połówkową tak dobranego impulsu fourierowsko ograniczonego przyjąć za efektywny czas trwania impulsu superkontinuum τ_{ef} . Porównanie kinetyk sygnału otrzymanego przy pomocy obu rodzajów impulsów przedstawia rys. 6.7.

Widać przede wszystkim, że szybkość narastania sygnału zależy od wartości *chirpu* impulsu próbkującego, przy czym im mniejszy *chirp*, tym czas ten jest krótszy. Zarazem jednak, z porównania kinetyk sygnałów otrzymanych przy pomocy obu rodzajów impulsów widać, że impuls świergoczący daje czas narastania sygnału znacznie krótszy niż czas jego trwania, w przeciwieństwie do impulsu ograniczonego fourierowsko.

Na rysunku 6.8 wykreślono efektywną szerokość połówkową impulsu z *chirpem* w zależności od jego rzeczywistej szerokości połówkowej dla kinetyk z rys. 6.7. Wprowadzona w cytowanej już



Rysunek 6.7: Porównanie kinetyk sygnału absorpcji przejściowej uzyskanych w warunkach gdy impuls próbkujący był impulsem świergoczącym lub impulsem fourierowsko ograniczonym. Kinetyki zostały obliczone dla $\omega_a = \omega_2 = 2,77$ PHz, $\Delta \omega_a = 0,05$ PHz

pracy⁴⁶ efektywna szerokość połówkowa impulsu świergoczącego w następujący sposób zależy od jego *chirpu*:

$$\tau_{ef} = \sqrt{\frac{2\ln 2}{\alpha_1}} = 2\sqrt{\ln 2\frac{\tau_2}{\Delta\omega_2}}.$$
 (6.69)

Linia ciągła na rysunku 6.8 przedstawia powyższą funkcję. Bardzo dobrze opisuje ona wyniki uzyskane w rozważanym modelu. Uzasadnia to stosowanie pojęcia efektywnego czasu trwania impulsu wyprowadzonego przez Tokunagę i współpracowników (na podstawie analizy wzajemnej modulacji fazy) w pomiarach absorpcji przejściowej, przynajmniej dla impulsów o dużym *chirpie*.

Główną cechą odróżniającą sygnał absorpcji przejściowej uzyskany przy pomocy impulsu superkontinuum od sygnału uzyskanego przy pomocy impulsu bez *chirpu* są widoczne w tym pierwszym gasnące oscylacje, które powodują, że mierzony sygnał jest zniekształcony w stosunku do rzeczywistej zmiany zachodzącej w próbce. Znie-



Rysunek 6.8: Zależność efektywnej szerokości impulsu świergoczącego od jego *chirpu* wyrażonego połówkowym czasem trwania



Rysunek 6.9: Zależność sygnału absorpcji przejściowej od opóźnienia i względnej częstości otrzymanego dla świergoczącego impulsu próbkującego o czasie trwania 900 fs i widmie o szerokości 1,2 PHz

kształcenia te widać na rysunkach 6.9 i 6.10, na których przedstawiono zmianę gęstości optycznej w funkcji opóźnienia i względnej częstości (mierzonej od ω_2). Dla porównania na rys. 6.11 przedstawiono sygnał absorpcji przejściowej uzyskany w przypadku, gdy impuls próbkujący był ograniczony fourierowsko. Tak jak należało oczekiwać, nałożona na właściwy sygnał struktura jest tym wyraźniejsza, im *chirp* impulsu próbkującego jest większy.



Rysunek 6.10: Zależność sygnału absorpcji przejściowej od opóźnienia i względnej częstości otrzymanego dla świergoczącego impulsu próbkującego o czasie trwania 112 fs i widmie o szerokości 1,2 PHz



Rysunek 6.11: Zależność sygnału absorpcji przejściowej od opóźnienia i względnej częstości otrzymanego dla ograniczonego fourierowsko impulsu próbkującego o czasie trwania 15 fs





Rysunek 6.12: Zależność sygnału absorpcji przejściowej od opóźnienia i względnej częstości dla próbki wzbudzonej impulsem o czasie trwania 60 fs i impulsu próbkującego o czasie trwania 900 fs. Krzywa przedstawia kinetykę sygnału dla częstości centralnej

Rysunek 6.13: Zależność sygnału absorpcji przejściowej od opóźnienia i względnej częstości dla próbki wzbudzonej impulsem o czasie trwania 150 fs i impulsu próbkującego o czasie trwania 450 fs. Krzywa przedstawia kinetykę sygnału dla częstości centralnej

Zmiana obsadzeń wywołana impulsem pompującym o skończonym czasie trwania

Gdy rozważana jest zmiana obsadzeń wywołana oddziaływaniem próbki z impulsem pompującym o skończonym czasie trwania, równania modelu nie mają już rozwiązań analitycznych, ale można je łatwo rozwiązać numerycznie. Przykładowy sygnał absorpcji przejściowej otrzymany dla impulsu pompującego o czasie trwania 60 fs oraz świergoczącego impulsu próbkującego o czasie trwania 900 fs i widmie o szerokości 1,2 PHz przedstawiony jest na rysunku 6.12. Przyjęto, że stała zaniku stanu wzbudzonego wynosi (500 fs)⁻¹.

W tym przypadku zniekształcenia sygnału są znacznie mniejsze niż te widoczne na rys. 6.9, pomimo takiego samego impulsu próbkującego. To sugeruje, że oscylacje pojawiają się tylko wówczas, gdy impuls o dużym *chirpie* próbkuje bardzo szybkie zmiany absorpcji przejściowej. Aby to sprawdzić wykonano analogiczne obliczenia dla impulsu pompującego o szerokości 150 fs i próbkującego o szerokości 450 fs (przy zachowanym widmie). Rezultat przedstawiony jest na rysunku 6.13. Widać, że w tym wypadku nie występują już żadne widoczne oscylacje ani zniekształcenia, co potwierdza wcześniejsze przypuszczenie.

Gdyby efekt ten występował również w rzeczywistych pomiarach, a nie był artefaktem wynikającym z zastosowanego modelu, to oznaczałoby to, że chcąc badać szybkie procesy należałoby kompresować impulsy próbkujące nie tylko ze względu na rozdzielczość czasową, ale i po to, by uniknąć wprowadzania zniekształceń do mierzonego sygnału. Niestety, zbudowany układ nie pozwala sprawdzić tej hipotezy, gdyż nie są dostępne dostatecznie krótkie impulsy pompujące.

4 Możliwości kompresji chirpu

Wnioski z podrozdziałów 1.5 i 3 są takie, że warto zminimalizować *chirp* superkontinuum, bo można w ten sposób zmniejszyć udział niepożą-



 $\mathbf{Rysunek}$ 6.14: Schemat konstrukcji kompresora siatkowego

danych sygnałów w otrzymanych wynikach i poprawić rozdzielczość czasową. Możliwości skracania impulsu światła białego poprzez zmniejszanie liczby elementów dyspersyjnych, przez które przechodzi impuls są jednak ograniczone — nawet przy zastosowaniu wyłącznie optyki odbiciowej pozostaje jeszcze ośrodek, w którym superkontinuum jest generowane. Pojawia się więc pytanie o możliwości kompresji impulsu przy pomocy linii dyspersyjnych.

Najprostszy kompresor zbudowany w oparciu o siatki dyfrakcyjne przedstawiony jest schematycznie na rys. 6.14.

Wiązka ugięta na siatce G1 rozszczepia się i pada na siatkę G2. Jest ona ustawiona równolegle do G1, więc po ugięciu na niej poszczególne składowe widmowe wiązki są rozdzielone przestrzennie, ale równoległe do siebie. Reflektor M, zazwyczaj składający się z dwóch prostopadłych luster, zawraca rozdzielone przestrzennie składowe na nieco innej wysokości tak, że przechodzą przez układ siatek w przeciwnym kierunku. Są wówczas z powrotem składane w jedną wiązkę, lecz w czasie przechodzenia przez układ każda składowa spektralna doznaje nieco innego opóźnienia grupowego, zależącego od długości fali λ , odległości między rysami siatki d, odległości pomiędzy siatkami G i kąta padania wiązki na siatkę γ .

Opóźnienie τ_c w kompresorze siatkowym opisane jest równaniem 52

$$\frac{\delta \tau_c}{\delta \lambda} = \frac{2b(\lambda)\lambda}{cd^2 \left(1 - \left(\frac{\lambda}{d} - \sin\gamma\right)^2\right)},\tag{6.70}$$

gdzie c jest prędkością światła, $b(\lambda)$ jest odległością, jaką przebywa pomiędzy siatkami składowa o długości fali λ i wynosi

$$b(\lambda) = G \sec[\gamma - \theta(\lambda)]. \tag{6.71}$$

 $\theta(\lambda)$ oznacza kąt pomiędzy wiązką padającą, a ugiętym promieniem. Kąt ten spełnia równanie

$$\sin[\gamma - \theta(\lambda)] = \frac{\lambda}{d} - \sin\gamma. \qquad (6.72)$$

Opóźnienie $\Delta t_c(\lambda)$ składowej o długości fali λ względem składowej o długości fali λ_0 po przejściu wiązki przez kompresor można obliczyć wykonując całkowanie:

$$\Delta t_c(\lambda) = \int_{\lambda_0}^{\lambda} \frac{\delta \tau}{\delta \lambda'} \mathrm{d}\lambda'. \tag{6.73}$$

Jeśli *chirp* impulsu wchodzącego do kompresora opisany jest funkcją $\Delta t(\lambda)$, taką że $\Delta t(\lambda_0) = 0$, to *chirp* impulsu opuszczającego kompresor jest dany wyrażeniem

$$\Delta t_{out}(\lambda) = \Delta t(\lambda) + \Delta t_c(\lambda). \tag{6.74}$$

Budowanie kompresora siatkowego miałoby sens tylko wówczas, gdyby wszystkie inne metody ograniczania *chirpu* kontinuum okazały się niewystarczające, zatem założono, że nieskompresowany impuls ma *chirp* powstający wskutek przejścia przez 7 mm kwarcu (płytka, w której generowane jest kontinuum, cienka soczewka kwarcowa i okienko kuwety o grubości 2,5 mm).

Parametrami kompresora, które można zmieniać są: gęstość siatek dyfrakcyjnych, odległość między nimi i kąt padania wiązki na siatkę. Jego działanie analizowano wykonując szereg obliczeń przy różnych kombinacjach tych parametrów, starając się znaleźć kombinację dającą najkrótszy impuls wyjściowy. W rezultacie stwierdzono, że istnieje wiele możliwości uzyskania impulsu o bardzo podobnych wartościach *chirpu*.

Na rys. 6.15 linią kropkowaną narysowano zależność $\Delta t_{out}(\lambda)$ dla jednego z najkrótszych impulsów (tu przyjęto, że gęstość siatek wynosi 150 linii/mm; dla innej kombinacji parametrów rezultat może się nieznacznie różnić).

Widać, że impuls można skrócić niemal czterokrotnie, jednak wówczas zależność częstości chwilowej od czasu przestaje być monotoniczna. W



Rysunek 6.15: Chirp impulsu przed i po kompresji

takim przypadku można się spodziewać wystąpienia niepożądanych efektów związanych z jednoczesnym oddziaływaniem dwóch różnych składowych spektralnych impulsu z próbką. Przeprowadzano już jednak doświadczenia ze skompresowanym impulsem próbkującym o czasie trwania poniżej 100 fs i niemonotonicznej zależności częstości chwilowej od czasu, które nie wykazały istnienia takich efektów, przynajmniej w zakresie zmian gęstości optycznej większych od 10^{-3} .⁵³

Bezpieczniejsze jest skracanie impulsu przy jednoczesnym zachowaniu monotoniczności *chirpu*, lecz daje znacznie gorsze rezultaty. Na rys. 6.15 ciągłą linią narysowano zależność opóźnienia od długości fali dla optymalnie skompresownego, spełniającego powyższy warunek, impulsu sondującego (znów dla innej kombinacji parametrów można uzyskać nieco inną krzywą, lecz rezultat będzie zawsze podobny).

Zbudowanie optymalnego kompresora siatkowego według powyższego schematu jest technicznie bardzo trudne ze względu na małą odległość pomiędzy siatkami (rzędu pojedynczych milimetrów).

Lepszym rozwiązaniem może być sięgnięcie po bardziej skomplikowane, zawierające ogniskujące elementy optyczne, układy kompresorów siatkowych, które pozwalają uzyskać znacznie mniejszą dyspersję przy większych odległościach pomiędzy elementami⁵⁴ lub linie dyspersyjne zawierające zarówno siatki dyfrakcyjne jak i pryzmaty.⁵³

Pomiary absorpcji przejściowej

Korzystając ze zbudowanego i uruchomionego układu wykonano pomiary absorpcji przejściowej w roztworach dwóch związków organicznych: barwnika laserowego DCM w metanolu oraz BBHQ w tetrahydrofuranie. Związki te wybrano dlatego, że były one już przedmiotem badań i istnieje literatura zawierająca wyniki pomiarów absorpcji przejściowej zarówno dla DCM,^{27,56–58} jak i dla BBHQ,⁵⁹ co pozwala porównać otrzymane wyniki i ocenić działanie układu.

Doświadczenia zebrane podczas pomiarów DCM stały się wskazówką do dokonania pewnych modyfikacji (zmniejszenie rozmiarów wiązek, zwiększenie liczby skanów kosztem skrócenia czasu ich trwania) w układzie, które pozwoliły na uzyskanie wyższego stosunku sygnału do szumu podczas badań BBHQ.

1 Pomiary absorpcji przejściowej DCM

DCM (4-dicyjanometyleno-2-metylo-6-pdimetyloaminostyren-4H-pyran) jest barwnikiem laserowym używanym w zakresie 610–710 nm z maksimum pasma wzmocnienia przypadającym ok. 650 nm. Wzór strukturalny cząsteczki DCM przedstawiony jest na rys. 7.1.

Pasmo absorpcji tego barwnika obejmuje sze-



Rysunek 7.1: Wzór strukturalny cząsteczki DCM



Rysunek 7.2: Widma absorpcji i emisji stacjonarnej DCM.⁶⁰ Strzałką zaznaczono centralną długość fali impulsów pompujących

roki zakres wokół maksimum przypadającego na 470 nm (rys. 7.2), wobec czego może być on wzbudzany drugą harmoniczną światła z oscylatora szafirowego (400 nm), choć wzbudzane są w ten sposób bardzo wysokie poziomy oscylacyjne pierwszego elektronowego stanu wzbudzonego.

Ponadto efektywnie wzbudzane są też wyższe stany elektronowe w wyniku absorpcji dwufotonowej.⁵⁷ Stwierdzono istnienie bardzo dużych współczynników nierezonansowej absorpcji dwufotonowej dla związków o podobnej strukturze,⁶¹ a także sugerowano występowanie w DCM rezonansowej absorpcji dwufotonowej z pierwszym singletowym stanem wzbudzonym jako stanem pośrednim.⁵⁸

Pomiary przeprowadzono przy dwóch wartościach natężenia impulsów pompujących: $(20 \pm 4) \text{ GW/cm}^2 \text{ oraz} (160 \pm 20) \text{ GW/cm}^2.$

Zastosowano kuwetę o grubości 0,5 mm; układ przepływowy zapewniał wymianę cieczy we wzbudzanej objętości po każdym impulsie lasera. Roztwór wykonany z barwnika produkcji Lambda Physik rozpuszczonego w metanolu został przefiltrowany przez bibułę. Gęstość optyczna próbki dla wiązki pompującej wynosiła 0,569 \pm 0,002, co odpowiada stężeniu około $(6,9 \cdot 10^{-4})\frac{M}{1}$ (wartość ta może być obarczona znaczącym błędem, wynikającym ze znacznej absorpcji przez wbudzone cząsteczki oraz absorpcji dwufotonowej promieniowania wzbudzającego).

Metoda zbierania danych polegała na wykonaniu, przy zadanych parametrach, kilku (2–4) skanów, poczawszy od ujemnego opóźnienia wynoszącego kilkaset femtosekund do dodatniego opóźnienia kilku pikosekund z krokiem 5 fs. W każdym położeniu linii opóźniającej wykonywany był pomiar widma (ewentualnie dwa — wtedy były one uśredniane) z czasem otwarcia migawki 300 ms lub 400 ms. W trakcie pomiarów stwierdzono, że nie jest to optymalny sposób, gdyż energia impulsu z wzmacniacza laserowego fluktuowała w skali czasowej kilkunastu minut. Podczas długich skanów prowadziło to do zmiany natężenia impulsów pompujących, w efekcie czego widma dla różnych opóźnień zbierane były przy różnym wzbudzeniu. Szum wprowadzany w ten sposób wyeliminować można jedynie zwiększając liczbę skanów, przy jednoczesnym skróceniu czasu ich trwania i uśredniając wyniki.

Z każdego skanu odtworzono kinetyki sygnału przy ustalonych długościach fali oraz widma absorcji przejściowej przy ustalonych opóźnieniach, tak jak opisano to w rozdziale 2. Następnie odpowiadające sobie kinetyki i widma pochodzące z kolejnych skanów zostały uśrednione, by uzyskać ostateczny rezultat.

1.1 Wyniki

Ze względu na sposób działania spektrometru, który pozwala na pomiar widma w jednym z dwóch zakresów, wszystkie wyniki są podzielone odpowiednio do zakresu, przy którego użyciu zostały otrzymane. Ponadto w kinetyce absorpcji przejściowej DCM wyróżnić można dwie skale czasowe: subpikosekundową i pikosekundową, dlatego wyniki prezentowane są w dwóch grupach.

Zerowe opóźnienie na wszystkich przedstawionych dalej wykresach nie odpowiada przekrywaniu się maksimum impulsu pompującego z mak-



Rysunek 7.3: Widma absorpcji przejściowej DCM w zakresie długofalowym dla małych opóźnień pomiędzy impulsami przy $(I_0 = 20 \pm 4) \text{ GW/cm}^2$. Kolejne widma przesunięte są w pionie o -0,003

simum natężenia danej składowej spektralnej impulsu superkontinuum, a raczej początkowi narastania sygnału na danej długości fali.

Rys. 7.3 prezentuje widmo absorpcji przejściowej w zakresie długofalowym dla małych opóźnień pomiędzy impulsami. Natężenie szczytowe impulsu pompującego podczas tego pomiaru wynosiło $(20 \pm 4) \text{ GW/cm}^2$. Widmo impulsów próbkujących i charakterystyka spektrometru pozwoliły na zmierzenie całego pasma emisji DCM po stronie długofalowej.

W zakresie tym widoczne jest pasmo emisji wymuszonej pozbawione wyraźnej struktury. Można jedynie próbować wyróżnić dwa bardzo szerokie, nakładające się pasma o maksimach przypadających na 570 nm i 620 nm. Jest to przeciwna sytuacja niż wtedy, gdy cząsteczki wzbudzane są w pobliżu czerwonej krawędzi pasma absorpcji (około 530 nm) — wówczas w obszarze 490–640 nm występują wąskie linie będące przejawem wybielania oraz wymuszonego rozpraszania Ramana zarówno przez cząsteczki DCM jak i rozpuszczalnika.^{57, 58}

Należy zwrócić uwagę, że odstęp pomiędzy kolejnymi widmami widocznymi na rysunku jest krótszy niż czas trwania impulsu pompującego, a co za tym idzie niż rozdzielczość czasowa układu.

Ewolucja widma absorpcji przejściowej w całym zakresie zastosowanych opóźnień przedstawiona jest na rys. 7.4.

Wyraźnie widać, że począwszy od około 300 fs



Rysunek 7.4: Widma absorpcji przejściowej DCM w zakresie długofalowym dla szerokiego zakresu opóźnień pomiędzy impulsami przy $I_0 = (20 \pm 4) \text{ GW/cm}^2$



Rysunek 7.5: Kinetyki absorpcji przejściowej DCM w zakresie długofalowym otrzymane przy $I_0 = (20 \pm 4) \text{ GW/cm}^2$. Wykresy przedstawiają punkty pomiarowe bez wygładzania

maksimum pasma emisji wymuszonej przesuwa się ku czerwieni, a jednocześnie natężenie tej emisji wzrasta. Dla dużych opóźnień nie występuje żadna struktura w widmie. W krótkofalowej części zakresu, wokół 530 nm, początkowe wzmocnienie po około 1 ps przechodzi w absorpcję.

Na rys. 7.5 przedstawiona jest kinetyka absorpcji przejściowej dla wybranych długości fal.

Krzywe dla 525 nm i 555 nm odzwierciedlają charakter szybkiego wzrostu emisji, a następnie jego zaniku i narastania absorpcji dla najkrótszych długości fal w tym zakresie. Krzywe dla 590 nm i 620 nm pokazują zachowanie sygnału w pobliżu maksimum pasma emisji wymuszonej, w szczególności wzrost natężenia emisji. Zachowanie sygnału mierzonego na długości fali 670 nm jest wynikiem przesuwania się pasma emisji wymuszonej w kierunku fal dłuższych, co powoduje powolny wzrost sygnału na długościach fal większych niż początkowa długość fali maksimum pasma.

W zakresie krótkofalowym pomiary przeprowadzono przy dwóch znacznie różniących się natężeniach wzbudzenia: (20 ± 4) GW/cm² oraz (160 ± 20) GW/cm². Charakterystyka superkontinuum ograniczyła zakres pomiaru od strony fal krótkich do 420 nm. W dostępnym zakresie mieści się tylko część pasma absorpcji ze stanu podstawowego jak i absorpcji z pierwszego stanu wzbudzonego do stanów wyższych.²⁷ Widma absorpcji przejściowej dla małych opóźnień przedstawione są na rysunkach 7.6 i 7.7.

Widać w nich pewną strukturę, która całkowicie zanika po około 200 fs przy słabym wzbudzeniu i nieco później przy silnym wzbudzeniu. Składają się na nią dwie linie odpowiadające emisji przy długościach fal około 428 nm i 455 nm, nałożone na narastające pasmo absorpcji. Wyraźny jest też wzrost absorpcji przy najkrótszych długościach fal, choć ze względu na ograniczony zakres widma widać jedynie część linii absorpcyjnej położonej około 420 nm. W przeciwieństwie do dwóch poprzednich, jej natężenie jest znacznie wyższe przy silniejszym wzbudzeniu.

Widma absorpcji przejściowej w całym zakresie badanych opóźnień przedstawione są na rysunkach 7.8 i 7.9. Podobnie jak pasmo emisji wymuszonej, tak i pasmo absorpcji ze stanu wzbudzonego pozbawione jest struktury dla opóźnień większych niż 200 fs, a jego maksimum przesuwa się, tym razem w stronę krótszych fal. Różnice pomiędzy widmami uzyskanymi dla różnych natężeń wzbudzenia zanikają przy opóźnieniach większych niż 300 fs.

Kinetyki sygnałów uzyskanych przy obu natężeniach impulsu pompującego przedstawiono na rysunkach 7.10–7.13. Ze względu na istnienie zanikającej szybko struktury w widmie absorpcji przedstawiono ewolucję sygnału w dwóch różnych skalach czasowych — kilkuset femtosekund i kilku pikosekund.

Dla małych opóźnień widoczne są przede wszystkim szybkie zmiany sygnałów przy 425 nm i 460 nm, które odpowiadają kinetyce omówio-



Rysunek 7.6: Widma absorpcji przejściowej DCM w zakresie krótkofalowym dla małych opóźnień przy $I_0 = (20 \pm 4) \text{ GW/cm}^2$. Kolejne widma przesunięte są w pionie o 0,01



Rysunek 7.7: Widma absorpcji przejściowej DCM w zakresie krótkofalowym dla małych opóźnień przy $I_0 = (160 \pm 20) \text{ GW/cm}^2$. Kolejne widma przesunięte są w pionie o 0,03

nych wcześniej linii emisyjnych o zbliżonych długościach fal. Ponadto dla 425 nm widać szybki wzrost i zanik absorpcji, której natężenie w porównaniu do pozostałej części widm jest znacznie większe przy silniejszym wzbudzeniu. Dla fal o długości 480 nm i 490 nm początkowa kinetyka opisuje narastanie sygnału absorpcji ze stanu wzbudzonego.

W pikosekundowej skali czasu kinetyki dla 425 nm i 460 nm nie wykazują dużych zmian, a jedynie powolny wzrost odpowiadający przesuwaniu się maksimum absorpcji w stronę krótszych fal. Z tego też powodu kinetyki dla fal znajdują-



Rysunek 7.8: Widma absorpcji przejściowej DCM w zakresie krótkofalowym dla szerokiego zakresu opóźnień przy $I_0~=~(20~\pm~4)~{\rm GW/cm^2}$



Rysunek 7.9: Widma absorpcji przejściowej DCM w zakresie krótkofalowym dla szerokiego zakresu opóźnień przy $I_0 = (160 \pm 20) \text{ GW/cm}^2$

cych się po drugiej stronie maksimum — 480 nm i 490 nm — wykazują spadek absorpcji.

Najbardziej złożony kształt ma krzywa dla 520 nm, na której to długości fali widoczna jest początkowo emisja, a dla większych opóźnień absorpcja o ustalonej wartości.

Uzyskane rezultaty nie odbiegają znacząco od wyników otrzymanych przez innych autorów,^{27,56–58} z dokładnością do różnic powodowanych inną długością fali wzbudzenia.

1.2 Interpretacja

Pomimo licznych badań czasowo-rozdzielczych dynamika procesów zachodzących w cząsteczce



Rysunek 7.10: Kinetyki absorpcji przejściowej DCM w zakresie krótkofalowym dla małych opóźnień przy $I_0 = (20 \pm 4) \text{ GW/cm}^2$. Krzywe zostały wygładzone, by zredukować szum



Rysunek 7.11: Kinetyki absorpcji przejściowej DCM w zakresie krótkofalowym dla małych opóźnień przy $I_0 = (160 \pm 20) \text{ GW/cm}^2$. Krzywe zostały wygładzone, by zredukować szum



Rysunek 7.12: Kinetyki absorpcji przejściowej DCM w zakresie krótkofalowym dla szerokiego zakresu opóźnień przy $I_0 = (20 \pm 4) \text{ GW/cm}^2$. Wykresy przedstawiają punkty pomiarowe bez wygładzania



Rysunek 7.13: Kinetyki absorpcji przejściowej DCM w zakresie krótkofalowym dla szerokiego zakresu opóźnień przy $I_0 = (160 \pm 20) \, \text{GW/cm}^2$. Wykresy przedstawiają punkty pomiarowe bez wygładzania

DCM w rozpuszczalniku polarnym (takim jak metanol) po wzbudzeniu optycznym nie jest do końca poznana, a autorzy zajmujący się tymi badaniami różnią się w interpretacji uzyskanych wyników. Kontrowersje budzi pierwszych kilkaset femtosekund po wzbudzeniu, a sprowadzają się one do trudności w rozstrzygnięciu, czy obserwowana kinetyka absorpcji przejściowej dla małych opóźnień jest spowodowana przeniesieniem ładunku w pierwszym stanie wzbudzonym czy też nie.

Przeniesienie ładunku (ang. *charge transfer*, CT) w wyniku wzbudzenia optycznego polega na istotnej zmianie gęstości chmury elektronowej w pierwszym stanie wzbudzonym, związanej z przesunięciem elektronu z grupy donorowej do akceptorowej. Stan ten jest zwany stanem z przeniesieniem ładunku (stanem CT). Jego przeciwieństwem jest stan lokalnie wzbudzony (ang. *locally excited*, LE), w którym lokalizacja elektronu jest taka sama jak w stanie podstawowym, mimo że w cząsteczce znajdują się grupy elektronodonorowe i elektronoakceptorowe. Proces wzbudzenia w takiej cząsteczce może prowadzić najpierw do stanu LE, a następnie do stanu CT.²⁷ Tym samym w stanie wzbudzonym pojawiają się dwie populacje o obsadzeniach zależnych od czasu. Nie tylko różne grupy badawcze udzielają różnej odpowiedzi na pytanie, czy proces ten zachodzi w cząsteczce DCM, ale i autorzy z tych samych grup w kolejnych publikacjach zmieniają zdanie.

W artykule⁵⁶ opublikowanym w 1995 roku przdstawiono wyniki pomiarów fluorescencji i absorpcji przejściowej, na podstawie których zanegowano istnienie dwóch populacji w stanie wzbudzonym, z których jedna mogłaby być przypisana stanowi CT.

Odmienne wnioski są przedstawione w późniejszej o 5 lat pracy,²⁷ której autorem jest jeden ze współautorów wcześniejszego artykułu. Na podstawie pomiarów absorpcji przejściowej w polarnym (metanol) i niepolarnym (cykloheksan) rozpuszczalniku stwierdzono tam, że obserwowana w polarnym rozpuszczalniku emisja pochodzi ze stanu CT, a wzrost pasma emisji wymuszonej zachodzący w czasie kilkuset femtosekund jest dowodem na wzrost obsadzenia tego stanu w takim właśnie czasie.

Podobnie zinterpretowano wyniki pomiarów w artykule⁵⁷ opublikowanym w roku 1996, przypisując wczesne widmo absorpcji przejściowej stanowi LE, który następnie zanika na rzecz CT, związanego z izomeryzacją wokół pojedynczego wiązania. Wzrost pasma absorpcji wyjaśniono bezpromienistą relaksacją z wyższych stanów wzbudzonych do stanu S₁.

Jednak w rozprawie doktorskiej⁵⁸ z 1999 roku, która powstała pod kierunkiem jednego z autorów właśnie omówionego artykułu zaprzeczono wcześniej interpretacji, wykluczając istnienie stanu CT na podstawie wielu pomiarów przy użyciu różnorodnych technik. Kinetyka widma absorpcji przejściowej obserwowana w ciągu pierwszych kilkuset femtosekund jest wyjaśniona redystrybucją energii oscylacyjnej (ang. Internal Vibrational Redistribution, IVR) w pierwszym stanie wzbudzonym S₁ po szybkiej konwersji wewnętrznej do tego stanu z wyższych stanów wzbudzonych S_N.

Autor niniejszej pracy nie podejmuje się rostrzygnięcia, który z opisanych procesów rzeczywiście zachodzi w badanym roztworze DCM w metanolu — przytoczone publikacje jasno pokazują, że badania absorpcji przejściowej, nawet uzupełnione innymi technikami, nie wystarczają do pełnego poznania zjawisk zachodzących w tym barwniku.

W przeciwieństwie do opisanej bardzo szybkiej dynamiki, zmiany zachodzące w widmie absorpcji przejściowej w skali pojedynczych pikosekund sa przez wszystkich wymienionych auotorów zgodnie przypisane procesowi solwatacji. Cząsteczka DCM w stanie wzbudzonym ma duży moment dipolowy, zatem reorientacja cząsteczek rozpuszczalnika po wzbudzeniu optycznym powoduje znaczne obniżenie energii pierwszego stanu wzbudzonego. Odpowiada temu zmniejszenie energii fotonów emitowanych w przejściu $S_1 \rightarrow S_0$, widoczne jako przesuwanie się widma emisji wymuszonej ku czerwieni i zwiększenie energii fotonów absorbowanych ze stanu S_1 do stanów wyższych, przejawiające się przesuwaniem pasma absorpcji ze stanu wzbudzonego ku krótszym falom.

Pozostaje jeszcze wyjaśnienie pochodzenia linii wzmocnienia widocznych w widmie krótkofalowym i szybko zanikających. Takie zachowanie i stosunkowo nieduża szerokość linii pozwalają przypuszczać, że linie te są wynikiem wymuszonego rozpraszania Ramana (ang. Stimulated Raman Scattering, SRS). Linie te są niestety dosyć słabe i umiejscowione na zboczu pasma absorpcji, co utrudnia dokładne określenie położenia ich maksimów, które wyznaczono jako (428 ± 2) nm i (455 ± 2) nm. Ponieważ długość fali wzbudzenia wynosiła 400 nm odpowiadają on one drganiom o energii (1640 ± 100) cm⁻¹ i (3020 ± 100) cm⁻¹. Niepewność wyznaczenia tych wartości jest niestety zbyt duża by jednoznacznie je zidentyfikować. Druga z tych energii mogłaby zostać przypisana aktywnemu ramanowsko drganiu rozciągającemu wiązania C-H w metanolu o energii 2900 cm^{-1} ,⁵⁷ lecz omówiona dalej zależność natężenia sygnału od natężenia wzbudzenia raczej temu przeczy.

Charakterystyczne jest, że pomimo ośmiokrotnego stosunku natężenia promieniowania wzbudzającego w dwóch pomiarach, natężenia widm absorpcji przejściowej DCM różnią się jedynie o czynnik 2. Powodem tego jest znaczna absorpcja promieniowania pompującego przez cząsteczki w stanie wzbudzonym⁵⁷ oraz absorpcja dwufotonowa do wyższych stanów wzbudzonych. Nie dotyczy to jednak sygnałów pochodzących od rozpuszczalnika i okienek kuwety, których intensywność jest z dobrym przybliżeniem proporcjonalna do natężenia impulsu pompującego. Sugeruje to, że szybko zanikająca absorpcja w pobliżu 420 nm nie pochodzi od cząsteczek barwnika, lecz jest takim właśnie artefaktem, natomiast wzmocnienie w okolicy 428 nm i 455 nm powinno być przypisane cząsteczkom DCM.

2 Pomiary absorpcji przejściowej BBHQ

Wzór strukturalny BBHQ przedstawiony jest na rys. 7.14. Widma absorpcji i emisji wymuszonej tego związku po rozpuszczeniu w tetrahydrofuranie pokazuje rys. 7.15. Szerzej jego właściwości zostaną omówione w części poświęconej interpretacji wyników (podrozdział 2.2).



 ${\bf Rysunek}$ 7.14: Wzór strukturalny podstawowej formy cząsteczki BBHQ

Pomiary wykonano przy natężeniu impulsów wzbudzających równym (100 ± 20) GW/cm² w kuwecie przepływowej o grubości 0,5 mm. BBHQ rozpuszczono w odwodnionym tetrahydrofuranie. Gęstość optyczna roztworu mierzona w kuwecie o grubości 1 cm była większa niż 5.

Podczas wcześniejszych pomiarów DCM zaobserwowano znaczne (powyżej 10%) fluktuacje energii impulsów dostarczanych przez układ laserowy zachodzące w skali kilku-kilkunastu minut. Powodowały one zmiany natężenia impulsów wzbudzajacych próbke, w efekcie czego pomiary dla różnych opóźnień wykonywane były przy nieco innych wartościach wzbudzenia. By ograniczyć wpływ niestabilności na ostateczny wynik, skrócono czas otwarcia migawki w jednym pomiarze do 150 ms, a liczbę skanów linii opóźniającej zwiększono do 10. Następnie uśredniono wszystkie widma zebrane przy tych samych opóźnieniach i odtworzono kinetyki i widma absorpcji przejściowej skorygowane na obecność chirpu w impulsie próbkującym. W ten sposób znacznie poprawiono stosunek sygnału do szumu, co widać w dalej prezentowanych wynikach.



Rysunek 7.15: Widma absorpcji i emisji wymuszonej BBHQ rozpuszczonego w tetrahydrofuranie.⁵⁹ Strzałką wskazano centralną długość fali impulsów pompujących

2.1 Wyniki

Na rysunkach 7.16 i 7.17 przedstawiono zależność absorpcji przejściowej próbki od długości fali i opóźnienia.

W widmie dominuje silna absorpcja ze stanu wzbudzonego⁵⁹ o maksimum położonym w okolicy 550 nm. Pasmo to oscyluje z okresem około 280 fs i przesuwa się na przemian w stronę dłuższych i krótszych fal, a oscylacje widoczne są w prawie całym zakresie mierzonego widma. Dla małych opóźnień występują dwa obszary wzmocnienia: dla najkrótszych dostępnych długości fal, około 420 nm i w okolicy 455 nm. Można się im lepiej przyjrzeć na rys. 7.18, przedstawiającym widma dla wybranych niewielkich opóźnień.

Użyteczny zakres widma superkontinuum ograniczył długości fal, dla których wykonano pomiary do fal dłuższych niż 420 nm. Powoduje to, że widoczna jest tylko część pasma absorpcji stacjonarnej przejawiającego się jako ujemny sygnał (wybielanie) od 420 nm do ok. 440 nm (dodatnie wartości dla najmniejszych opóźnień są efektem aparaturowym). W okolicy 450 nm pojawia się linia wymuszonego rozpraszania Ramana, której źródłem jest drganie wiązania C–H w cząsteczce tetrahydrofuranu.⁵⁹ W zakresie 470–600 nm widać narastanie pasma absorpcji ze stanu wzbudzonego, którego maksimum dla niewielkich opóźnień nie przemieszcza się i przypada na 540 nm (rys. 7.19).



Rysunek 7.16: Zależność absorpcji przejściowej BBHQ od długości fali i opóźnienia w zakresie krótkofalowym. Kolor czerwony oznacza dodatnią, a fioletowy ujemną zmianę gęstości optycznej



Rysunek 7.17: Zależność absorpcji przejściowej BBHQ od długości fali i opóźnienia w zakresie długofalowym. Kolor czerwony oznacza dodatnią, a fioletowy ujemną zmianę gęstości optycznej

Dalsza ewolucja widm przedstawiona jest na rysunkach 7.20 i 7.21.

Pasmo absorpcji przejściowej po upływie 300 fs przesuwa się do ok. 550 nm i dla opóźnień większych niż 500 fs nie zmienia już położenia. Jednocześnie zwiększa się szerokość jego krótkofalowego skrzydła, które zaczyna sięgać aż do 420 nm nakładając się na pasmo wybielania. Dla fal dłuższych niż 600 nm widać narastające pasmo emisji wymuszonej, którego maksimum przypada na 640 nm.

Kinetyki dla wybranych długości fal przedstawiono na rysunku 7.22.

W czasie pierwszych kilkuset femtosekund widać silny udział artefaktów nałożonych na rzeczywiste sygnały wybielania (419 nm i 427 nm) i wymuszonego rozpraszania Ramana (450 nm), a także na narastającą absorpcję ze stanu wzbudzonego (475–600 nm). Po tym czasie dominują oscylacje widoczne na wszystkich długościach fal z wyjątkiem najkrótszych, gdzie nie sięga już pasmo absorpcji ze stanu wzbudzonego oraz fal o długości 552 nm, gdzie znajduje się maksimum pasma. Po obu stronach 552 nm fazy oscylacji są przeciwne. Taka zależność od czasu jest odpowiednikiem przesuwania się pasma absorpcji widocznego w widmach. Dla fali o długości 635 nm widać narastanie słabej emisji wymuszonej.

Czas narastania najszybszych sygnałów pozwala oszacować rozdzielczość czasową układu — kinetyki w zakresie długofalowym pokazują wzrost sygnału w czasie nieznacznie dłuższym niż 100 fs, co wskazuje na nie gorszą rozdzielczość czasową. W krótkofalowym zakresie kinetyki dla małych opóźnień mają skomplikowany kształt i trudno jest określić czas narastania sygnału, ale struktury w nich widoczne również zmieniają się w czasie około 100 fs.

2.2 Interpretacja

BBHQ należy do grupy związków, w cząsteczce których zachodzi przeniesienie protonu po wzbudzeniu optycznym (ang. *Excited State Internal Proton Transfer*, ESIPT). Jest to możliwe dzięki występowaniu w stanie podstawowym grupy -OH w pobliżu atomu azotu, tak że atom wodoru może utworzyć z nim wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe (rys. 7.14 — forma ta zwana jest "enolową").

W stanie wzbudzonym rozkład ładunku w cząsteczce zmienia się tak, że postać enolowa przestaje być stabilna, a atom wodoru przyłącza się do atomu azotu, tworząc formę "ketonową" (rys. 7.23).



Rysunek 7.18: Widma absorpcji przejściowej BBHQ w zakresie krótkofalowym dla małych opóźnień pomiędzy impulsami. Kolejne widma przesunięte są w pionie o 0,05



Rysunek 7.19: Widma absorpcji przejściowej BBHQ w zakresie długofalowym dla małych opóźnień pomiędzy impulsami. Kolejne widma przesunięte są w pionie o 0,01

Jeśli cząsteczki w formach enolowej i ketonowej mogą współistnieć po wzbudzeniu optycznym (np. w wiązce molekularnej lub w rozpuszczalniku niepolarnym), to obserwowane są dwa pasma fluorescencji pochodzące od każdej z tych form. Ponieważ w formie ketonowej stan podstawowy ma wyraźnie większą energię niż w formie enolowej, to pasmo fluorescencji z tego stanu jest znacznie przesunięte ku czerwieni względem widm absorpcji i fluorescencji formy enolowej.⁵⁹ Chociaż w cząsteczce BBHQ występują dwa centra, w których mogłoby zachodzić przeniesienie protonu, to ma ono miejsce tylko w jednym z nich. Świadczy o tym między innymi duże podobieństwo widma



Rysunek 7.20: Widma absorpcji przejściowej BBHQ w zakresie krótkofalowym dla szerokiego zakresu opóźnień pomiędzy impulsami



Rysunek 7.21: Widma absorpcji przejściowej BBHQ w zakresie długofalowym dla szerokiego zakresu opóźnień pomiędzy impulsami

BBHQ i widma cząsteczki, w której jedna z grup hydroksylowych została zastąpiona grupą mety-lową,⁶² podczas gdy po podstawieniu grup CH₃ w miejsce obu grup OH w widmie fluorescencji pozostaje tylko pasmo emisji z formy enolowej.⁶³

Wbrew temu, co powiedziano powyżej, na rys. 7.15 widoczne było tylko jedno pasmo emisji. Powodem jest polarność użytego rozpuszczalnika, gdyż stwierdzono, że już niewielki dodatek polarnego rozpuszczalnika do roztworu BBHQ w rozpuszczalniku niepolarnym powoduje znaczne osłabienie pasma emisji z formy enolowej, stabi-



 $\ensuremath{\mathbf{Rysunek}}$ 7.22: Kinetyki absorpcji przejściowej BBHQ dla wybranych długości fal



Rysunek 7.23: Forma ketonowa BBHQ

lizując formę ketonową o niezerowym momencie dipolowym. 64

Z widma absorpcji przejściowej można odtworzyć widma wszystkich uczestniczących w reakcji indywiduów oraz ich dynamikę. Uzyskuje się wówczas następujący obraz procesu zachodzącego w cząsteczce BBHQ po zaabsorbowaniu fotonu:⁵⁹ cząsteczka najpierw znajduje się w stanie wzbudzonym formy enolowej, z której następnie przechodzi ze stałą czasową (110±15) fs w formę ketonową z nierównowagowym rozkładem energii wibracyjnej. W tej ostatniej zachodzi proces wewnętrznej redystrybucji energii ze stałą czasową (1,26±0,10) ps prowadząc do formy zrelaksowanej.

Otrzymane widma absorpcji przejściowej porównano z widmami przypisanymi w pracy⁵⁹ poszczególnym formom cząsteczki BBHQ, w następujący sposób identyfikując zachodzące w nich zmiany:

• Wczesne pasmo absorpcji, wąskie, z maksimum dla 540 nm przedstawia absorpcję ze stanu wzbudzonego formy enolowej. Emisja wymuszona z tego stanu nakłada się częściowo na obszar wybielania, a częściowo na pasmo absorpcji i bez rozłożenia całkowitego widma absorpcji przejściowej na widma poszczególnych indywiduów nie daje się zauważyć.

- Widoczne dla dużych opóźnień pasmo absorpcyjne o szerokim skrzydle krótkofalowym i maksimum około 550 nm odpowiada absorpcji ze stanu wzbudzonego formy ketonowej, przy czym widma przed releksacją i po niej są bardzo podobne do siebie.
- Widma absorpcji obserwowane dla pośrednich opóźnień zawierają zależny od czasu wkład od form enolowej i ketonowej.
- Powoli narastające pasmo wzmocnienia dla dużych długości fal to pasmo emisji wymuszonej z formy ketonowej stanu wzbudzonego.

Oscylacje położenia widma absorpcji przejściowej można wyjaśnić spójnym wzbudzeniem wielu stanów oscylacyjnych w elektronowym stanie wzbudzonym. Ultrakrótki impuls pompujący ma na tyle szerokie widmo, że wzbudza bardzo wiele stanów oscylacyjnych w sposób spójny (z zachowaniem fazy w każdym stanie). Taka spójna superpozycja oscylacyjnych funkcji falowych ma postać dobrze zlokalizowanego pakietu, którego ewolucja czasowa polega na ruchu oscylacyjnym wzdłuż umownej współrzędnej. Energia przejść elektronowych z tego stanu zależy od położenia pakietu falowego, a tym samym widmo elektronowe będzie przesuwane odpowiednio do jego ruchu (rys.7.24).

By wyznaczyć częstość oscylacji, do kinetyk absorpcji przejściowej dla każdej długości fali dopasowano funkcje wykładnicze (ograniczono się do opóźnień większych od 324 fs w zakresie krótkofalowym i 220 fs w zakresie długofalowym ze względu na skomplikowaną zależność od czasu dla mniejszych opóźnień). Tak dopasowane funkcje odjęto od zmierzonych kinetyk, po czym obliczono transformaty Fouriera różnic. Uzyskano w ten sposób widmo oscylacji w zależności od długości fali, przedstawione na rys. 7.25.



Rysunek 7.24: Ruch pakietu falowego w stanie S_1 moduluje energie przejść elektronowych, powodując przesuwanie odpowiednich widm. Fazy oscylacji wywołanych tym ruchem w widmach absorpcji i emisji wymuszonej są przeciwne



Rysunek 7.25: Widmo oscylacji sygnału absorpcji przejściowej w zależności od długości fali

Widoczne jest tylko jedno drganie o energii (120 \pm 12) cm⁻¹, któremu odpowiada okres (278 \pm 28) fs. Jego amplituda jest proporcjonal-

na do pochodnej absorpcji przejściowej w danym pasmie po długości fali. Zgodnie z tym, w okolicy maksimum pasma absorpcji ze stanu wzbudzonego oscylacje zanikaja. Jednak porównujac widma przedstawione na rys. 7.21 z rys. 7.25 widać, że przy długości fali 640 nm oscylacje maja niezerową amplitudę, chociaż w widmach występuje tam minimum. Można to łatwo wytłumaczyć, pamietajac, że w tym zakresie pojawia się także emisja wymuszona, której oscylacje powinny mieć przeciwną fazę niż oscylacje absorpcji ze stanu wzbudzonego (rys. 7.24). Ponieważ oscylacje w słabym widmie emisji maja mniejsza amplitude, to ich suma ma taka sama faze jak faza oscylacji pasma absorpcji. Minimum w sumarycznym widmie jest wynikiem nałożenia obu składowych, które nie muszą mieć zerowej pochodnej w tym miejscu.

Powyższe rezultaty prowadzą do następującego opisu przebiegu procesu przeniesienia protonu w cząsteczce BBHQ:⁵⁹ Absorpcja fotonu wzbudza drganie zginające w płaszczyźnie cząsteczki, które zbliża do siebie grupę hydroksylową i atom azotu. Ponieważ masa protonu jest znacznie mniejsza niż masa pozostałej części cząsteczki, można przyjąć, że podaża on natychmiast za zmianami szkieletu cząsteczkowego. Oznacza to, że w wyniku drgania atom wodoru zbliża się do atomu azotu w czasie pierwszej połowy okresu. Czas przejścia pomiędzy formami enolową i ketonową jest krótszy niż połowa okresu oscylacji, zatem w wyniku zbliżenia atomów wodoru i azotu następuje utworzenie pomiędzy nimi wiązania z jednoczesnym zerwaniem wiązania z atomem tlenu.

Model ten potwierdzają pomiary wykonane w podobnych systemach, gdzie również stwierdzono, że fundamentalną rolę w procesie ESIPT odgrywa drganie zginające cząsteczkę i zbliżające do siebie grupę donorową i akceptorową.^{28–30}

Podsumowanie

W ramach niniejszej pracy zbudowano układ do pomiarów absorpcji przejściowej w cieczach i roztworach. Dzięki zastosowanie impulsów superkontinuum do próbkowania indukowanych zmian absorpcji osiągnięto zakres spektralny 420–780 nm. Wykonane pomiary pozwoliły stwierdzić, że rozdzielczość czasowa układu jest nie gorsza niż 100 fs, a dwuwiązkowa metoda pomiaru i odpowiednie uśrednianie wyników umożliwiają pomiar zmian gęstości optycznej próbki rzędu 10^{-3} .

Przeprowadzono dokładną analizę teoretyczną układu pomiarowego, między innymi badając wpływ *chirpu* impulsu próbkującego na rozdzielczość czasową układu, a także na wielkość i charakter niepożądanych sygnałów wzajemnej modulacji fazy (artefaktów). Uzyskano rezultaty wskazujące na konieczność zachowania niewielkiego *chirpu* superkontinuum, gdyż pogarsza on rozdzielczość czasową, powoduje zwiększenie amplitudy artefaktów, a w pewnych okolicznościach może zniekształcać mierzone sygnały.

W zbudowanym i uruchomionym układzie wykonano pomiary absorpcji przejściowej w dwóch związkach organicznych: DCM i BBHQ, otrzymując wyniki nieodbiegające od danych literaturowych i zinterpretowano je zgodnie z obecnym stanem wiedzy na temat dynamiki procesów zachodzących w tych cząsteczkach po wzbudzeniu optycznym. Tym samym ostatecznie potwierdzono poprawność działania układu i jego przydatność w przyszłych badaniach dynamiki stanów wzbudzonych cząsteczek.

Podziękowania

Autor chciałby podziękować następującym osobom, które okazały mu pomoc na różnych etapach powstawania tej pracy:

- prof. dr hab. Czesławowi Radzewiczowi nie tylko za wprowadzenie w świat optyki doświadczalnej, opiekę naukową i umożliwienie pracy laboratoryjnej, lecz także za cierpliwość wykazywaną podczas działań autora nie związanych z tematyką badań i cenną pomoc okazywaną również w takich przypadkach,
- p. Januszowi Rogozińskiemu i p. Markowi Trzaskowskiemu za zbudowanie układów elektronicznych sterujących silnikami krokowymi, migawkami i zawieszeniem płytki do generacji superkontinuum,
- prof. dr hab. Krzysztofowi Wódkiewiczowi

za cenne wskazówki dotyczące modelowania procesu wybielania,

- dr hab. Andrzejowi Mordzińskiemu i p. Elenie Luzinie za przygotowanie roztworu BBQH,
- p. Januszowi Grochowskiemu za pomoc w zamocowaniu stołu optycznego,
- Piotrowi Wasylczykowi i Wojtkowi Wasilewskiemu za pomoc w pracy laboratoryjnej, a przede wszystkim za liczne dyskusje, które były stymulacją zarówno do pracy naukowej jak i do różnorodnych przemyśleń,
- Kasi Surowieckiej, której pomoc w różnych dziedzinach była nie bez znaczenia dla powstania tej pracy.

Bibliografia

- S. Lochbrunner, A.J. Wurzer, E. Riedle, J. Chem. Phys, Vol. 112,10699 (2000)
- J.A. Giordmaine, R.C. Miller, Phys. Rev. Lett., Vol. 14, 973 (1965) J.A. Giordmaine, R.C. Miller, Appl. Phys. Lett., Vol. 9, 298 (1966)
- [3] G.M. Gale, M. Cavallari, T.J. Driscoll, F. Hache, Opt. Lett, Vol 20, 1562 (1995)
- [4] A. Brodeur, S.L. Chin, J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 16, 637 (1999)
- [5] G. Porter, Proc. R. Soc. Ser. A, Vol. 200, 284 (1950) G.
 Porter, Disc. Faraday Soc., Vol. 9, 60 (1950)
- T.H. Maiman, Nature, Vol. 187, 493 (1960)
 T.H. Maiman, Phys. Rev. Lett., Vol. 4, 564 (1960)
- [7] F.J. McClung, R.W. Hellwarth, J. Appl. Phys., Vol. 33, 828 (1962)
- [8] L.E. Hargrove, R.L. Fork, M.A. Pollack, Appl. Phys. Lett., Vol. 5, 4 (1964)
- [9] M. DiDomenico Jr., J.E. Geusic, H.M. Marcos, R.G. Smith, Appl. Phys. Lett., Vol. 8, 180 (1966)
- [10] A.J. DeMaria, D.A. Stetser, H. Heynau, Appl. Phys. Lett., Vol. 8, 174 (1966)
- [11] J.W. Shelton, J.A. Armstrong, IEEE J. Quantum. Electron., Vol. QE-3, 696 (1967)
- [12] Symposium on Metastable Species of the American Chemical Society National Meeting, San Francisco, 31 marca
 - 3 kwietnia 1968; patrz także informacja w spisie literatury w¹³
- [13] R.I. Scarlet, J. F. Figueira, H. Mahr, Appl. Phys. Lett., , Vol. 13, 71 (1968)
- [14] M.R. Topp, P.M. Rentzepis, R.P. Jones, Chem. Phys. Lett., Vol. 9, 1 (1967)
- [15] R.R. Alfano, S.L. Shapiro, Phys. Rev. Lett., Vol. 24, 584 (1970)
- [16] G.E. Bush, R.P Jones, P.M. Rentzepis, Chem. Phys. Lett., Vol. 18, 178 (1973)
- [17] C.A. Varma, P.M. Rentzepis, Chem. Phys. Lett., Vol. 19, 162 (1973)
- [18] E.P. Ippen, C.V. Shank, A. Dienes, Appl. Phys. Lett., Vol. 21, 348 (1972)
- [19] E.P. Ippen, C.V. Shank, Appl. Phys. Lett., Vol. 24, 373 (1974)

- [20] I.S. Ruddock, D.J. Bradley, Appl. Phys. Lett., Vol. 29, 296 (1976)
- [21] R.I. Fork, B.I. Greene, C.V. Shank, Appl. Phys. Lett., Vol. 38, 671 (1981)
- [22] R.L. Fork, C.H. Brito-Cruz, P.C. Becker, C.V. Shank, Opt. Lett., Vol. 12, 483 (1987)
- [23] J.M. Wiesenfeld, E.P. Ippen, Chem. Phys. Lett., Vol. 67, 213 (1979)
- [24] C.H. Brito Cruz, R.L. Fork, W.H. Knox, C.V. Skank, Chem. Phys. Lett., Vol. 132, 341 (1986)
- [25] D.E. Spence, P.N. Kean, W. Sibett, Proc. OSA, Conf. On Laser and Electro-Optics, Anaheim, 1990, s. 619
- [26] D.K. Negus, L. Spinelli, N. Goldblatt, G. Feuget, Proc. OSA, Conf. On Advanced Solid-State Lasers, Hilton-Head, 1991, s. 120
- [27] R. Naskręcki, Femtosekundowa spektroskopia absorpcji przejściowej, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2000
- [28] S. Lochbrunner, A.J. Wurzer, E. Riedle, J. Chem. Phys., Vol. 112, 10699 (2000)
- [29] S. Takeuchi, T. Tahara, plakat Coherent Nuclear Motion of Reacting Excited State Molecules in Solution Observed by Ultrafast Two Color Pump-Probe Spectroscopy podczas konferencji Femtochemistry VI, Paryż 6-10 lipca 2003
- [30] S. Lochbrunner, K. Stock, C. Schriever, E. Riedle, plakat Symmetry Breaking Wavepacket Motion and Absence of Deuterium Effect in Ultrafast Excited Proton Transfer podczas konferencji Femtochemistry VI, Paryż 6-10 lipca 2003
- [31] J.K.Ranka, R.S. Windeler, A.J. Stentz, Opt. Lett., Vol 25, 25 (2000)
- [32] J. Zhang, J.Y. Huang, H. Wang, K.S. Wong, G.K. Wong, J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 15, 200 (1998)
- [33] P. Wiewiór, Badania femtosekundowej dynamiki uporządkowania krótkiego zasięgu w cieczach przy pomocy femtosekundowego optycznego efektu Kerra, Rozprawa doktorska, Warszawa 1999
- [34] D.J. Kane, R. Trebino, IEEE J. Quant. Electron., Vol. 29, 571 (1993)
- [35] E. Yablonovitch, N. Bloembergen, Phys. Rev. Lett., Vol. 29, 907, (1972)

- [36] S.A. Diddams, H.K. Eaton, A.A, Zozulya, T.S. Clement, Opt. Lett., Vol 23, 379 (1998)
- [37] A. Dragonmir, J.G. McInerney, N. Nikogosyan, Appl. Opt., Vol. 41, 4365 (2002)
- [38] K. Ekvall, P. van der Meulen, C. Dhollande, L.-E.Berg, S. Pommeret, R. Naskręcki, J.-C. Mialocq, J. App. Phys., Vol. 87, 2340 (2000)
- [39] S.A. Kovalenko, A.L. Dobryakov, J. Ruthmann, N.P. Ernsting, Phys. Rev. A, Vol. 59, 2369 (1999)
- [40] M. Ziółek, M. Lorenc, R. Naskręcki, App. Phys. B, Vol. 72, 843 (2001)
- [41] M. Ziółek, R. Naskręcki, M. Lorenc, J. Karolczak, J. Kubicki, A. Maciejewski, Opt. Comm., Vol 197, 467 (2001)
- [42] K. Shimoda, Wstęp do fizyki laserów, PWN, Warszawa 1993
- [43] A.E. Siegman, Lasers, Mill Valley 1986
- [44] Katalog handlowy firmy Hellma
- [45] D.N. Nikogosyan, Properties of Optical and Laser-Related Materials, Wiley & Sons, Chichester 1997
- [46] E. Tokunaga, A. Terasaki, T. Kobayashi, J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 13, 496 (1996)
- [47] G.P. Agrawal, M.J. Potasek, Phys. Rev. A, Vol. 33, 1765 (1986)
- [48] D. Andersson, M. Lisak, Opt. Lett., Vol. 7, 394 (1982)
- [49] D. Andersson, M. Lisak, Phys. Rev. A, Vol. 27, 1393 (1983)
- [50] F.M. Mitschke, L.F. Mollenauer, Opt. Lett., Vol. 11, 659 (1986)
- [51] J.P. Gordon, Opt. Lett., Vol. 11, 662 (1986)
- [52] E.B. Treacy, IEEE J. Quantum. Electron., Vol. QE-5, 454 (1969)

- [53] P. Didier, L. Guidoni, J.-Y. Bigot, G. Schwalbach, A. Follenius - Wund, C. Pigault, M. Bourotte, plakat Excited-State Dynamics in the Green Fluorescent Proteins: the Cases of Wild Type, UV-Mutant and Isolated Synthetic Analogues of the GFP Chromophore podczas konferencji Femtochemistry VI, Paryż 6-10 lipca 2003; także komunikacja ustna
- [54] A.M. Weiner, Rev. Sci. Instr., Vol. 71, 1929 (2000) i referencje tamże
- [55] U. Brackmann, Lambdachrome Laser Dyes, wyd. 3, Lambda Physik, Goetingen 2000
- [56] S. Pommeret, T. Gustavsson, R. Naskrecki, G. Baldacchino, J.-C. Mialocq, J. Mol. Liq., Vol. 64, 101 (1995)
- [57] S.A. Kovalenko, N.P. Ernsting, J. Ruthman, Chem. Phys. Lett., Vol. 258, 445 (1996)
- [58] N. Eilers-Koenig, Ultrafast relaxation after photoexcitation of the dyes DCM and LDS-750 in solution, Rozprawa doktorska, Berlin 1999
- [59] N.P. Ernsting, S.A. Kovalenko, T. Senyushkina, J. Saam, V. Farztdinov, J. Phys. Chem. A, Vol. 105, 3443 (2001)
- [60] Pobrane z Internetu dane liczbowe. Oryginalny pomiar opublikowany w H. Du, R.A. Fuh, J.Li, A. Corkan, J.S. Lindsey, Photochemistry and Photobiology, Vol. 68, 141 (1998); zmodyfikowany według M.. Meyer, J.-C. Mialocq, B. Perly, J. Phys. Chem., Vol. 94, 98 (1990)
- [61] J.E. Ehrlich, X.L. Wu, L.-Y.S. Lee, Z.-Y. Hu, H. Roeckel, S.R. Marder, J.W. Perry, Opt. Lett., Vol. 22, 1843 (1997)
- [62] A. Mordziński, A. Grabowska, W. Kuehnle, A. Krowczyn, Chem. Phys. Lett., Vol. 101, 291 (1983)
- [63] A. Mordziński, W. Kuehnle, J. Phys. Chem, Vol. 90, 1455 (1986)
- [64] A. Mordziński, A. Grabowska, K. Teuchner, Chem. Phys. Lett., Vol. 111, 383 (1984)