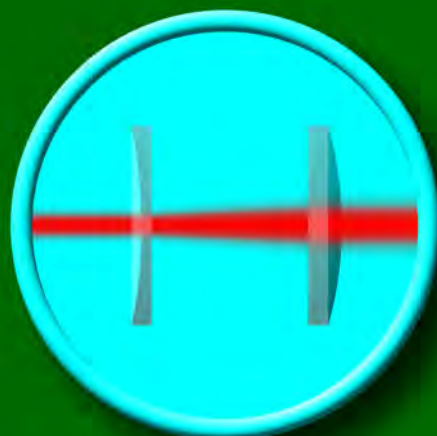
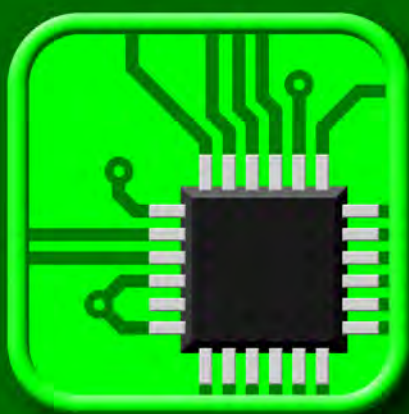


ULTRASZYBKA ABSORPCJA PRZEJŚCIOWA W PODCZERWIENI

BUDOWA UKŁADU DOŚWIADCZALNEGO
ORAZ POMIAR DYNAMIKI PRZENIESIENIA PROTONU
W POCHODNYCH 7-HYDROKSYCHINOLINO-8-KARBALDEHYDU



Piotr Skibiński

Instytut Chemii Fizycznej PAN
Warszawa, wrzesień 2014



ULTRASZYBKA ABSORPCJA PRZEJŚCIOWA W PODCZERWIENI

BUDOWA UKŁADU DOŚWIADCZALNEGO
ORAZ POMIAR DYNAMIKI PRZENIESIENIA PROTONU
W POCHODNYCH 7-HYDROKSYCHINOLINO-8-KARBALDEHYDU



A-21-2, A-21-7, A-21-15, K-9-150, H-51, H-66
H-84

Piotr Skibiński

Centrum Laserowe

Instytut Chemii Fizycznej PAN

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

*Rozprawa doktorska przygotowana w ramach
Międzynarodowych Studiów Doktoranckich
Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie
pod kierunkiem prof. dra hab. Czesława Radzewicza*

Warszawa, wrzesień 2014

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.470/15



90000000191077

Podziękowania

Ta praca nie byłaby taka sama bez:

- moich rodziców, którzy zawsze pielęgnowali we mnie ciekawość świata,
- mojej żony Agnieszki, dzięki której jeszcze bardziej cieszę się każdym osiągnięciem,
- profesora Czesława Radzewicza, który przez cały czas wspierał zarówno mnie, jak i całą swoją grupę badawczą,
- wielu koleżanek i kolegów z Instytutu Chemii Fizycznej PAN oraz Uniwersytetu Warszawskiego, którzy poświęcali swój czas na dyskusje naukowe i wspólne szukanie rozwiązań, pomagali w pracy eksperymentalnej lub pozwalali na skorzystanie z owoców swojej pracy,
- instytucji, które wspierały finansowo cały projekt badawczy, w szczególności Narodowego Laboratorium Technologii Kwantowych współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego oraz Narodowego Centrum Nauki, które przyznało grant nr 2011/01/N/ST4/03451,
- wielu anonimowych ludzi, którzy stworzyli wspaniałe narzędzia do projektowania i symulacji aparatury badawczej, obliczeń i analizy danych oraz profesjonalnego składania tekstu.

I have no special talent. I am only passionately curious.

Albert Einstein



B. 470/15



Spis treści

Wykaz akronimów	ix
Oznaczenia i konwencje	xiii
1 Wprowadzenie	1
1.1 Femtochemia	1
1.2 Ultrakrótkie impulsy światła	2
1.3 Zarys pracy	3
2 Zarys technik czasow rozdzielczej spektroskopii optycznej	5
2.1 Oddziaływanie światła z materią	5
2.1.1 Oddziaływanie pierwszego rzędu	8
2.1.2 Absorpcja liniowa – kształt linii absorpcyjnej	9
2.1.3 Detekcja absorpcji liniowej	9
2.1.4 Techniki nieliniowe	10
2.1.5 Absorpcja przejściowa w podczerwieni	10
2.2 Pozostałe ważne techniki czasow rozdzielcze	13
2.2.1 Absorpcja przejściowa UV-Vis	13
2.2.2 Fluorescencja	14
2.2.3 Spektroskopia Ramana	14
2.2.4 Techniki powierzchniowe	16
2.2.5 Techniki wielowymiarowe	17
3 Układ pomiarowy	19
3.1 Źródło światła	20
3.1.1 Oscylator femtosekundowy	20
3.1.2 Wzmacniacz regeneratywny	21
3.1.3 Układ stretcher–kompresor	23
3.1.4 Impulsy bliskiej podczerwieni w układzie OPA	34
3.1.5 Strojone impulsy średniej podczerwieni	35
3.1.6 Generacja różnicy częstości	37
3.1.7 Dobór kryształu do procesu różnicy częstości	46
3.1.8 Generacja impulsów wzbudzających	56
3.2 Spektrometr zakresu średniej podczerwieni	57
3.2.1 Spektrograf	57
3.2.2 Detektory – dostępne rozwiązania	58
3.2.3 Parametr D^*	58

3.2.4	Budowa kamery IR	59
3.2.5	Identyfikacja pikseli o obniżonych parametrach	61
3.2.6	Korekcja niejednorodności	65
3.2.7	Kalibracja amplitudowa matrycy	68
3.2.8	Korekcja wykluczonych pikseli	69
3.2.9	Kalibracja spektralna spektrometru	70
3.2.10	Kalibracja amplitudowa spektrometru	71
3.3	Schemat detekcji trzech widm	71
3.3.1	Układ optyczny	71
3.3.2	Linia opóźniająca	73
3.3.3	Uchwyt próbki	73
3.3.4	Synchronizacja detekcji	74
3.3.5	Sekwencja pomiarowa	76
3.3.6	Analiza mierzonych obrazów	76
3.4	Charakteryzacja układu pomiarowego	83
3.4.1	Charakteryzacja widmowa	84
3.4.2	Pomiar energii impulsów	85
3.4.3	Autokorelacja wiązki fundamentalnej	85
3.4.4	Charakteryzacja metodą widmowo rozdzielonej wzajemnej korelacji	88
3.4.5	Optymalizacja parametrów pracy układu	92
3.4.6	Funkcja aparaturowa układu	94
3.4.7	Absorpcja podczerwieni w powietrzu	99
3.4.8	Analiza szumów	99
3.5	Analiza porównawcza	104
3.5.1	Układy doświadczalne – przegląd	104
3.5.2	Zalety i wady wybranego rozwiązania	107
4	Pomiary absorpcji przejściowej	109
4.1	Efekty koherentne czasoworozdzielczej spektroskopii w podczerwieni	109
4.1.1	Zaburzony zanik indukcji swobodnej	109
4.1.2	Wzajemna modulacja fazy	111
4.2	Pomiary międzycząsteczkowego przeniesienia elektronu – odtworzenie wyników literaturowych	112
4.2.1	Kumaryna 337	112
4.2.2	Pomiary w acetonitrylu	115
4.2.3	Kontrola polaryzacji	118
4.2.4	Pomiary w N-metyloanilinie	119
4.2.5	Porównanie i dyskusja wyników	121
4.3	Badania przeniesienia protonu w pochodnych karbonylowych 7-hydroksy-chinoliny	121
4.3.1	Przypadek prekursora	122
4.3.2	Mechanizm dźwigu molekularnego	122
4.3.3	Obliczenia kwantowo-chemiczne	124
4.3.4	Metodologia pomiarów czasoworozdzielczych	127
4.3.5	Widma stacjonarne	127
4.3.6	Pomiary czasoworozdzielcze fluorescencji	129
4.3.7	Pomiary czasoworozdzielcze absorpcji przejściowej	132

4.3.8	Dyskusja wyników	144
5	Podsumowanie	155
A	Algorytm korekcji wykluczonych pikseli	159
A.1	Zastosowanie	159
A.2	Algorytm	159
B	Wybrane wyniki innych pomiarów	165
B.1	Anile – pochodna nitrowa	167
B.2	Boranile – Pochodna nitrowa	168
B.3	Anile – pochodna o potrójnej symetrii	169
B.4	Boranile – pochodna o potrójnej symetrii	170
B.5	Anile – pochodna cyjanowa	171
B.6	Monotiodibenzoilometan	173
	Bibliografia	177

Wykaz akronimów

7HQ	7-hydroksychinolina.
ACN	acetonitryl CH_3CN – silnie polarny rozpuszczalnik.
ADC	ang. <i>analog-digital converter</i> – element elektroniczny, przetwornik analogowo-cyfrowy.
AGGS	AgGaGeS_4 – kryształ nieliniowy stosowany w podczerwieni.
AGS	AgGaS_2 – kryształ nieliniowy stosowany w podczerwieni.
AGSe	AgGaSe_2 – kryształ nieliniowy stosowany w podczerwieni.
AN	anilina – rozpuszczalnik, donor elektronów.
BBO	ang. <i>β-barium borate</i> , $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, beta-boran baru – kryształ nieliniowy powszechnie stosowany do przetwarzania światła w procesach nieliniowych.
C337	kumaryna 337 – fluorescencyjny barwnik laserowy (rys. 4.4).
CPA	ang. <i>chirped pulse amplification</i> – wzmacnianie impulsów ze świergotem (nazywanym również czirpem, ang. <i>chirp</i>); technika pozwalająca na wzmacnianie krótkich impulsów o dużych energiach polegająca na rozciągnięciu ich w czasie przed wzmocnieniem a następnie ponownej kompresji.
CPLD	ang. <i>complex programmable logic device</i> – zintegrowany programowalny układ elektroniczny, prostsza wersja układu FPGA.
CPU	ang. <i>chirped-pulse upconversion</i> – metoda przetwarzania impulsów podczerwonych do obszaru widzialnego za pomocą procesu sumowania częstotliwości z rozciągniętym impulsem posiadającym chirp (świergot).
DAS	ang. <i>decay associated spectrum</i> – widmo skojarzone z procesem fotochemicznym pierwszego rzędu (zanikające wykładniczo); widma odzyskiwane są za pomocą algorytmu analizy globalnej.
DFG	ang. <i>difference frequency generation</i> , generacja różnicy częstotliwości – proces nieliniowy w którym oddziaływanie dwóch wiązek światła o dużym natężeniu wewnątrz kryształu nieliniowego powoduje powstanie trzeciej o częstotliwości, która jest różnicą częstotliwości oddziałujących wiązek.

WYKAZ AKRONIMÓW

DFT	ang. <i>density functional theory</i> , teoria funkcjonału gęstości – szereg kwantowo-chemicznych metod obliczeniowych bazujących na założeniu, że wartości obserwabli układu kwantowego wynikają z gęstości elektronowej w układzie.
DMAN	N,N-dimetyloanilina – rozpuszczalnik, donor elektronów.
DSP	ang. <i>digital signal processor</i> – cyfrowy procesor sygnałowy.
ESIPT	ang. <i>excited-state intramolecular proton transfer</i> – wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym, zjawisko fotochemiczne.
FPGA	ang. <i>field-programmable gate array</i> – zintegrowany, programowalny układ elektroniczny pozwalający na implementację cyfrowego obwodu elektronicznego z użyciem języka opisu sprzętu takiego, jak VHDL lub Verilog.
FROG	ang. <i>frequency-resolved optical gating</i> – metoda pomiaru pola elektrycznego ultrakrótkich impulsów światła polegająca na pomiarze widmowo rozdzielonej autokorelacji, a następnie odtwarzaniu kształtu pola algorytmami iteracyjnymi.
FSRS	ang. <i>femtosecond time-resolved stimulated Raman scattering</i> , femtosekundowe, czasoworozdzielcze stymulowane rozpraszanie Ramana – technika spektroskopii czasoworozdzielczej polegająca na pomiarze ewolucji widm Ramana stanów przejściowych.
FTIR	ang. <i>fourier transform infrared</i> – czuła technika pomiaru widm absorpcji stacjonarnej w podczerwieni.
GDD	ang. <i>group delay dispersion</i> , dyspersja opóźnienia grupowego.
GVD	ang. <i>group velocity dispersion</i> , dyspersja prędkości grupowej – równa dyspersji opóźnienia grupowego na jednostkę długości.
H2MQC	7-hydroksy-2-metylochinolino-8-karbaldehyd.
H4MQC	7-hydroksy-4-metylochinolino-8-karbaldehyd.
HGS	HgGa ₂ S ₄ – kryształ nieliniowy stosowany w podczerwieni.
HQC	7-hydroksy-chinolino-8-karbaldehyd.
LVDS	ang. <i>low-voltage differential signaling</i> – standard fizycznej warstwy komunikacji cyfrowej pozwalający na przesyłanie danych z dużą szybkością; wykorzystywany przez interfejsy takie, jak: DVI, HDMI, FireWire.
MAN	N-metyloanilina – rozpuszczalnik (rys. 4.4), donor elektronów.
MCT	ang. <i>mercury cadmium telluride</i> , HgCdTe, tellurek kadmowo-rtęciowy – półprzewodnikowy stop, w którym przerwa energetyczna zależy od wzajemnego stosunku ilości atomów rtęci i kadmu; stosowany w detektorach podczerwieni.

OPA	ang. <i>optical parametric amplifier</i> , wzmacniacz parametryczny – urządzenie wykorzystujące kryształ nieliniowy do wzmacniania światła w procesie parametrycznym.
RAM	ang. <i>random access memory</i> – pamięć dostępu swobodnego.
RWA	ang. <i>rotating wave approximation</i> – przybliżenie stosowane w teorii oddziaływania światła z materią polegające na pominięciu w wyrażeniach podcałkowych szybko oscylujących członów.
SFG	ang. <i>sum frequency generation</i> , generacja sumy częstości – proces nieliniowy w którym oddziaływanie dwóch wiązek światła wewnątrz kryształu nieliniowego powoduje powstanie trzeciej o częstości, która jest sumą częstości oddziałujących wiązek.
SHG	ang. <i>second harmonic generation</i> , generacja drugiej harmonicznej – proces nieliniowy w którym propagacja wiązki światła o dużym natężeniu wewnątrz kryształu nieliniowego powoduje generowanie światła o dwukrotnie większej częstości oscylacji pola.
SoC	ang. <i>system on a chip</i> – rodzaj układu scalonego, w którym zintegrowane są wszystkie lub większość elementów funkcjonalnych docelowego urządzenia (rdzeń mikroprocesora, procesor sygnałowy, peryferia, pamięć, często też układy analogowe).
SPI	ang. <i>serial peripheral interface</i> – standard synchronicznej transmisji szeregowej powszechny w urządzeniach elektronicznych jako magistrala komunikacji pomiędzy podukładami.
SPIDER	ang. <i>spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction</i> – metoda pomiaru pola elektrycznego ultrakrótkich impulsów światła polegająca na bezpośrednim odtworzeniu pochodnej fazy po częstości impulsu.
SPM	ang. <i>self phase modulation</i> , samomodulacja fazy – efekt nieliniowy spowodowany przez nieliniową zmianę współczynnika załamania światła pod wpływem silnego natężenia; odpowiada za nieliniowe poszerzenie widma krótkich impulsów.
TCSPC	ang. <i>time correlated single photon counting</i> , skorelowane czasowo zliczanie pojedynczych fotonów – technika spektroskopii czasoworozdzielczej do pomiarów fluorescencji.
TICT	ang. <i>twisted intramolecular charge transfer state</i> – stan wzbudzony z przeniesieniem ładunku i skręceniem cząsteczki.
TRIR	(spektroskopia TRIR), ang. <i>time-resolved infrared</i> – określenie na technikę pomiarową czasoworozdzielczej spektroskopii absorpcji przejściowej w podczerwieni; technika ta jest głównym tematem niniejszej pracy.

WYKAZ AKRONIMÓW

- UART** ang. *universal asynchronous receiver/transmitter* – rodzina asynchronicznych szeregowych interfejsów komunikacyjnych obejmująca standardy takie, jak RS-232, RS-422, RS-485; najlepiej znaną implementacją są porty szeregowo COM w komputerach.
- XFROG** ang. *cross-correlation frequency-resolved optical gating* – metoda pomiaru pola elektrycznego ultrakrótkich impulsów światła wykorzystująca widmowo rozdzieloną wzajemną korelację z dobrze scharakteryzowanymi impulsami (patrz: FROG).

Oznaczenia i konwencje

W każdej pracy naukowej ważne jest ustalenie spójnej terminologii i unikalnych oznaczeń symbolicznych oraz jednolite ich używanie w całym tekście. Pożądane jest oczywiście używanie standardowych oznaczeń literowych wielkości fizycznych. W praktyce nie zawsze jest to w stu procentach możliwe, chociażby dlatego, że wiele wielkości oznaczanych jest tak samo, lub zwyczajnie brakuje liter w alfabecie do nazwania wszystkich używanych parametrów. Przykładem może być litera α , która w tekście pracy używana jest jako nazwa kierunku w kryształach dwuosiowych, współczynnik absorpcji oraz współczynnik dyskryminujący wykluczony piksel w jednym z kryteriów. Zamiast zrobienia jednej unikalnej listy oznaczeń, wszystkie symbole opisywane są na bieżąco w momencie ich wprowadzenia, a kontekst, w którym się pojawiają jednoznacznie określa ich zastosowanie. Jednocześnie w pracy nie ma wyraźnego podziału na część teoretyczną i doświadczalną. Niezbędny opis teoretyczny wraz z oznaczeniami i terminologią jest wprowadzany w miejscu, gdzie opisane są wyniki pomiarów lub symulacji. Tego typu kompozycja została wybrana w celu ułatwienia czytelnikowi pracy z tekstem. Poniżej opisanych zostało kilka szczególnych konwencji używanych w pracy.

Natężenie vs widmowa gęstość mocy

Większość pomiarów spektroskopowych przeprowadzanych przez autora nie wymagała wyznaczenia bezwzględnych wartości widmowej gęstości mocy światła. W niektórych przypadkach było to wręcz niemożliwe z powodu braku danych kalibracyjnych spektrometru (rys. 3.48). Skala pionowa na wykresach jest często opisywana jako „natężenie” i podawana w jednostkach umownych, typowo z danymi znormalizowanymi do 1 (np. rys. 3.48, 3.53, 3.62). Oznacza to, że wartości punktów na wykresach są przeskalowanymi, nieskorygowanymi wartościami bezpośrednio zarejestrowanymi przez spektrometr. W przypadku płaskiej (w zakresie mierzonego widma) charakterystyki widmowej spektrometru, jak np. dla wykresu 3.47 wynik jest proporcjonalny do widmowej gęstości mocy w funkcji długości mierzonej fali (skala widmowa spektrometrów opartych na siatkach dyfrakcyjnych jest niemal liniowa w długościach fal).

Częstość vs częstotliwość

Częstym zarzutem skierowanym wobec prac pisanych w polskim języku jest niekonsekwentne lub niepoprawne używanie słów częstość i częstotliwość. W pracy przyjęto następującą konwencję:

- liczba cykli (okresów) na sekundę sygnału sinusoidalnie zmiennego, to częstotliwość f mierzona w hercach,

- częstotliwość f pomnożona przez 2π , to częstość kołowa ω , lub w skrócie częstość,
- liczba wystąpień w ciągu sekundy wszelkich powtarzalnych zdarzeń, niemających charakteru sinusoidalnego, to częstość, określająca „jak często występują” (np. częstość repetycji impulsów lasera, oznaczana również literą f).

Indeksowanie tablic

W podrozdziale 3.3.6 (analiza mierzonych obrazów) wprowadzone zostało oznaczenie indeksu tablicy (lub wektora) danych za pomocą nawiasów kwadratowych. Przykładowo $I[x]$ oznacza x -ty element tablicy I , gdzie x jest liczbą naturalną – indeksem tablicy i może przyjmować wartości od 0 do rozmiaru tablicy minus 1.

Średnia arytmetyczna

Średnia arytmetyczna wielkości $A(x, y)$ po współrzędnej (parametrze) x oznaczana jest nawiasami trójkątnymi $\langle A(x, y) \rangle_x$. Indeks dolny oznacza po których współrzędnych (parametrach) uśrednianie jest przeprowadzane. Brak indeksu dolnego oznacza uśrednianie po wszystkich parametrach.

Indeksowanie czasów zaników

W rozdziale 4 prezentowana jest znacząca liczba wyników pomiarów map absorpcji przejściowej. Wyniki są następnie poddawane analizie globalnej w celu wyznaczenia charakterystycznych czasów zaniku t_1, t_2, t_3, t_∞ oraz stowarzyszonych z nimi widm. Ze względu na dużą liczbę tego typu parametrów, zdecydowano się na powtarzanie tych samych oznaczeń przy każdym pomiarze. Jednocześnie w każdym miejscu w tekście, w którym pojawiają się odwołania do konkretnego czasu zaniku, wyraźnie wskazywany jest pomiar, którego on dotyczy. Zabieg został zastosowany w celu uniknięcia wielokrotnego, skomplikowanego i mało czytelnego indeksowania czasów w sposób unikalny dla wszystkich prezentowanych pomiarów.

Przyjęto zasadę, że czasy zaniku indeksowane są w kolejności od najkrótszych do najdłuższych (nieskończoności).

Indeksowanie modów drgań

Na wykresach 4.41 i 4.42 niektóre obliczone drgania stanu podstawowego zostały oznaczone przez v_n , a wzbudzonego v'_n . Indeks n oznacza numer drgania (liczony od 1) w kolejności od najwyższej energetycznego otrzymanego w obliczeniach.

Rozdział 1

Wprowadzenie

Zjawiska i rzeczy będące poza zasięgiem naszych nieuzbrojonych zmysłów były od zawsze przedmiotem dociekań, spekulacji i badań. Niczym nie skrępowana ciekawość ludzka doprowadziła do stworzenia nowych metod i narzędzi służących do ich oglądania w skalach normalnie niedostępnych lub nieuchwytnych dla oka, ucha, czy dotyku. Zaczęliśmy badać bezmiar kosmosu, powolne procesy zachodzące w skali geologicznej i reakcje cząstek elementarnych zachodzące przy olbrzymich energiach, ale też podążając w przeciwnym kierunku podziałki, łamiemy kolejne bariery rozdzielczości mikroskopów, obserwujemy przebiegi procesów zachodzących niewyobraźalnie szybko i potrafimy coraz sprawniej okiełznać świat mechaniki kwantowej manipulując pojedynczymi cząstkami i fotonami.

Współczesne nauki przyrodnicze koncentrują się na łamaniu ograniczeń poznawczych stawianych przez naturę. Czytelnikowi przedstawiony jest kolejny mały krok w tych zmaganiach. Krok, który pozwala zajrzeć odrobinę głębiej w świat ultraszybkich przemian chemicznych.

1.1 Femtochemia

Przedrostek femto- w słowie femtochemia odnosi się tu do skali czasowej reakcji chemicznych. Najszybsze procesy chemiczne zachodzą właśnie w czasach rzędu kilku lub kilkadziesiąt femtosekund. Badanie przebiegu reakcji chemicznych ma znaczenie nie tylko czysto poznawcze. Jest to również bardzo wartościowe narzędzie w inżynierii chemicznej zajmującej się projektowaniem molekuł i procesów chemicznych o pożądanym własnościach i parametrach. Często obserwacje przebiegu reakcji pozwalają rozstrzygnąć jej mechanizm i odpowiedzieć na pytanie: co sprawia, że konkretne zachowanie się układu jest w zadanych warunkach preferowane?

Współczesne badania fizykochemiczne materii podejmują próby znacznie głębszego zrozumienia zachodzących w niej procesów. Badane są stany nierównowagowe, kinetyki reakcji chemicznych i fizycznych oraz sposoby kontroli ich przebiegu. Większość używanych do tego metod badawczych opiera się na impulsowym wyprowadzeniu próbki ze stanu równowagi, a następnie wykorzystaniu szeregu narzędzi do obserwacji ewolucji układu w czasie. Ogromny postęp technik badawczych nastąpił wraz z wynalezieniem lasera w 1960 roku[1], który okazał się idealny do inicjowania i obserwowania stanów nierównowagowych (przejściowych). Sukcesywny, szybki rozwój technik laserowych, sprawił, że laser wkrótce stał się podstawowym narzędziem badawczym w rękach

naukowców zajmujących się kinetyką reakcji [2–4]. Z biegiem czasu badacze mieli do dyspozycji coraz krótsze impulsy światła o coraz większych energiach, które pozwalały na przeprowadzanie coraz dokładniejszych i bardziej wyszukanych pomiarów w coraz mniejszych skalach czasowych.

Najważniejsze typy procesów, których tajniki zgłębiane są za pomocą technik czasoworozdzielczych, to: przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym, przeniesienie elektronu w stanie wzbudzonym, fotoizomeryzacja, relaksacja wibracyjna i dynamika solwatacji. Zjawisko przeniesienia protonu jest istotne z powodu swojej powszechności oraz roli wiązań wodorowych w świecie biologicznym. Dużą rolę w jego badaniu oraz interpretacji pomiarów kinetyk odegrał Michael Kasha [5]. Rozwinięcie technik pomiarowych z pikosekundowej rozdzielczości pozwoliło na dalsze badania o dużym znaczeniu [6–8]. Przeniesienie elektronu często badane jest w kontekście molekuł lub całych układów chemicznych służących do pozyskiwania energii słonecznej [9]. Stanom wzbudzonym cząsteczek mogą towarzyszyć odwracalne zmiany konformacyjne. Znamiennym przykładem jest mechanizm skręcania w stanie wzbudzonym z przeniesieniem ładunku (ang. *twisted intramolecular charge transfer state*, TICT) [10], zaproponowany przez Zbigniewa Grabowskiego [11]. Badania tego zjawiska są wspierane za pomocą ultraszybkich technik [12–14]. Zmiany konformacyjne w stanie wzbudzonym mogą również prowadzić do izomeryzacji. Jednym z ciekawszych przykładów jest izomeryzacja *cis-trans* retinalu [15, 16] – barwnika pełniącego kluczową rolę w procesie widzenia. Gdy mówi się o najważniejszych dokonaniach w femtochemii, nie można pominąć Ahmeda Zewaila – pioniera tej dziedziny i laureata nagrody Nobla [4] – oraz jego prac nad koherentną redystrybucją energii wibracyjnej w fazie gazowej [17–19]. Na koniec warto zaznaczyć, że pomiary z femtosekundową rozdzielczością czasową nie sprowadzają się jedynie do roli pomocniczej, polegającej na określaniu szybkości i przebiegu zjawisk. Ostatnio pozwoliły na wyjaśnienie i doświadczalne potwierdzenie ostatniego brakującego fragmentu teorii Marcusa [20].

1.2 Ultrakrótkie impulsy światła

Kluczowym elementem w pomiarach ewolucji stanów nierównowagowych są urządzenia pozwalające na kontrolowane, impulsowe zaburzanie układu. Niezastąpione w tej roli okazały się impulsowe źródła światła. W pierwszych eksperymentach tak zwanej fotolizy błyskowej (ang. *flash photolysis*) wykorzystywane były silne nanosekundowe błyski lamp wyładowczych do wzbudzenia cząsteczek i następującego po nim pomiaru ich widm absorpcyjnych. Wkład w rozwój tych technik oraz odkrycia dokonane dzięki nim zostały docenione w 1967 roku – nagrodę nobla z dziedziny chemii otrzymali Manfred Eigen, Ronald Norrish i George Porter.

Lampy błyskowe zostały bardzo szybko zastąpione przez lasery, które okazały się o wiele bardziej uniwersalne. Lasery pozwalały na bardzo selektywne wzbudzenie badanej próbki za pomocą światła bliskiego monochromatycznemu, a dzięki emisji w postaci skierowanej wiązki, pozwalały uzyskać znacznie większe gęstości energii. Ponadto, lasery przełamały nanosekundową barierę czasu trwania najkrótszych impulsów światła możliwych do wygenerowania z innych źródeł. W 1973 roku powstały pierwsze układy spektroskopowe o pikosekundowej rozdzielczości czasowej [21].

Zgodnie z zasadą Heisenberga, skracanie impulsów światła wiąże się z poszerzaniem ich widma. Kolejny etap zwiększania rozdzielczości czasowej wiązał się zatem

z koniecznością użycia szerokopasmowych ośrodków wzmacniających w laserach. Rozwiązaniem okazały się lasery barwnikowe [22, 23], w których impulsy o czasie trwania poniżej pikosekundy zostały uzyskane za pomocą techniki pasywnej synchronizacji modów [24]. Lasery barwnikowe stanowiły podstawowy element w układach czasowo-rozdzielczych aż do wynalezienia lasera opartego na szafirze domieszkowanym tytanem [25]. Lasery szafirowe okazały się bardzo uniwersalnym źródłem światła, które pozwala na wygenerowanie impulsów o czasie trwania poniżej 10 fs [26–29] i w konsekwencji zastąpiły większość źródeł barwnikowych. W połączeniu z techniką wzmacniania impulsów rozciągniętych w czasie [30, 31] oraz nieliniowymi technikami przetwarzania światła [32–35] stanowią do dziś najczęściej spotykane źródło synchronicznych, ultrakrótkich, strojonych impulsów światła. Jednym z ich głównych zastosowań do dzisiaj są źródła światła w układach pomiarowych spektroskopii czasoworozdzielczej.

1.3 Zarys pracy

Tematem przewodnim pracy jest opis konstrukcji i działania zbudowanego przez autora układu optycznego przeznaczonego do pomiarów ewolucji widm absorpcji przejściowej w podczerwieni zachodzącej w skalach czasowych od 100 fs do 1 ns. Główny opis układu zamieszczony w rozdziale 3 poprzedzony jest wprowadzeniem elementów teorii oddziaływania światła z materią niezbędnych do wyjaśnienia rozważanych w pracy zagadnień oraz krótkim przeglądem najczęściej stosowanych obecnie technik spektroskopii czasoworozdzielczej. W drugiej części pracy (rozdział 4) znajdują się wyniki przeprowadzonych z użyciem zbudowanego układu pomiarów związków chemicznych oraz ich dyskusja. W szczególności zaproponowany został nowy model tłumaczący fotofizykę pochodnych 7-hydroksychinolino-8-karbaldehydu. W dodatkach znajdujących się na końcu pracy zamieszczony został skrócony opis algorytmu korekcji wykluczonych pikseli znajdujący zastosowanie w analizie danych spektroskopowych oraz wybrane wyniki innych przeprowadzonych pomiarów.

Rozdział 2

Zarys technik czasoworozdzielczej spektroskopii optycznej

Opis każdej techniki pomiarowej należy zacząć od jej podstaw teoretycznych, które pozwalają na symulację wyników eksperymentalnych oraz weryfikację poprawności użytej metodologii. W przypadku spektroskopii optycznej, do pełnego zrozumienia zachodzących podczas pomiaru procesów, niezbędne jest wprowadzenie elementów teorii oddziaływania światła z materią.

Po wstępnym zdefiniowaniu pojęć fizycznych, w niniejszym rozdziale zostanie wprowadzony formalizm dwustronnych diagramów Feynmana pozwalający na łatwą klasyfikację tych procesów. W drugiej części krótko przedstawione zostaną najważniejsze optyczne techniki czasoworozdzielczej spektroskopii stanów przejściowych ze szczególnym uwzględnieniem techniki femtosekundowej absorpcji przejściowej w podczerwieni.

2.1 Oddziaływanie światła z materią

Dobrym punktem wyjścia w rozważaniach teoretycznych jest opisanie oddziałującego układu kwantowego w języku jego macierzy gęstości ρ . W odróżnieniu od funkcji falowych opisujących czyste stany pojedynczych, izolowanych układów kwantowych, macierz gęstości pozwala opisać zachowanie średniej statystycznej całego zbioru takich układów, razem z efektami związanymi z rozfazowaniem (dekoherencją). Takie podejście jest w sposób oczywisty uzasadnione, ponieważ rozpatrujemy tu oddziaływanie światła z makroskopowymi ilościami materii (gazami, roztworami, ciałami stałymi). Systemy takie możemy traktować jako zbiór bardzo podobnych układów kwantowych, na przykład cząsteczek, posiadających pewien statystyczny rozrzut opisujących je parametrów (takich, jak energia stanów własnych, orientacja w przestrzeni, etc.). Rozrzut jest wynikiem oddziaływania układów (cząsteczek chemicznych) pomiędzy sobą oraz z otoczeniem.

Ewolucja macierzy gęstości zespołu cząsteczek w polu fali elektromagnetycznej opisywana jest równaniem Liouville'a-von Neumanna

$$\frac{d}{dt}\rho = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho], \quad (2.1)$$

gdzie $H = H_0 + H_I$ jest hamiltonianem układu składającym się z części H_0 opisującej swobodną ewolucję układu oraz części H_I sprzęgającej poziomy energetyczne (stany własne H_0) poprzez oddziaływanie z polem elektrycznym fali. Ścisłe rozwiązanie tego równania w bazie stanów własnych operatora H_0 prowadzi do tak zwanych optycznych równań Blocha, które następnie w sposób fenomenologiczny wzbogacane są o dwa procesy związane z oddziaływaniem układu z otoczeniem: rozfazowanie oraz relaksację. Aby to zilustrować, rozpatrzmy najprostszy przypadek układu dwupoziomowego, z poziomami $|0\rangle$ i $|1\rangle$, opisanego hamiltonianem

$$H = H_0 + E(t) \cdot \boldsymbol{\mu} = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 \end{pmatrix} + E(t) \begin{pmatrix} 0 & -\mu_{01} \\ -\mu_{01} & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.2)$$

gdzie

$$E(t) = 2E_0(t)\cos(\omega t) = E_0(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (2.3)$$

jest pobudzającym układ polem elektrycznym z wolnozmienną obwiednią $E_0(t)$, a $\boldsymbol{\mu}$ operatorem (średniego) momentu dipolowego przejścia, który sprzęga oba stany w obecności pola elektrycznego. Równania Blocha tego systemu w obrazie Schrödingera wyglądają następująco

$$\dot{\rho}_{00} = -\frac{i}{\hbar}\mu_{01}E(t)(\rho_{01} - \rho_{10}) + \Gamma_1\rho_{11}, \quad (2.4)$$

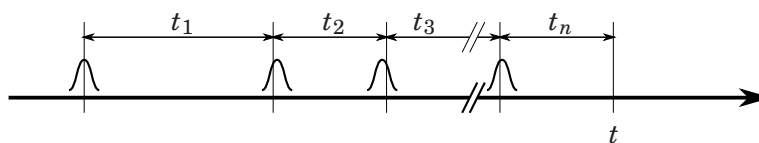
$$\dot{\rho}_{11} = -\frac{i}{\hbar}\mu_{01}E(t)(\rho_{10} - \rho_{01}) - \Gamma_1\rho_{00}, \quad (2.5)$$

$$\dot{\rho}_{01} = -\frac{i}{\hbar}\mu_{01}E(t)(\rho_{00} - \rho_{11}) - \left(\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_0 - \varepsilon_1) + \Gamma_2\right)\rho_{01}. \quad (2.6)$$

Wylania się z nich następujący obraz oddziaływania:

- pozadiagonalne elementy macierzy gęstości, zwane często „koherencjami” oscylują z częstością równą częstości przejścia pomiędzy stanami $\omega_{01} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/\hbar$,
- makroskopowa zmiana modułów elementów macierzy gęstości (w tym elementów ρ_{00} i ρ_{11} opisujących populację stanów $|0\rangle$ i $|1\rangle$) następuje wtedy, gdy częstość oscylacji pola elektrycznego jest bliska częstości rezonansowej ω_{01} ,
- dekoherencja układu została wprowadzona przez dodanie członów tłumiących ze stałą zaniku Γ_2 do równań ewolucji elementów pozadiagonalnych macierzy gęstości; odwrotność stałej Γ_2 , określana symbolem T_2 jest nazywana stałą czasową dekoherencji,
- dezaktywacja ze stanu wzbudzonego $|1\rangle$ do podstawowego $|0\rangle$ (nieradiacyjna oraz z towarzyszącą emisją spontaniczną) została wprowadzona przez dodanie członów liniowych ze stałą szybkości przejścia Γ_1 .

Równania Blocha (2.4, 2.5, 2.6) mają ścisłe rozwiązania w przypadku oddziaływania z falą monochromatyczną daną równaniem 2.3 z $E_0(t) = E_0$. W ogólnym przypadku, gdy rozważana jest bardziej skomplikowana postać pola elektrycznego, w celu rozwiązania równań stosuje się rachunek zaburzeń w obrazie oddziaływania (ang. *interaction picture*) [36] wraz z kilkoma przybliżeniami, takimi jak przybliżenie wirującej fali (ang. *rotating wave approximation*, RWA), przybliżenie słabego oddziaływania oraz przybliżenie impulsowe (ang. *semi-impulsive limit*) w przypadku gdy rozważania dotyczą krótkich (w porównaniu do $1/\Gamma_1$ i $1/\Gamma_2$) impulsów światła.



Rysunek 2.1: Kolejność oddziaływania w rachunku zaburzeń – t_i oznaczają interwały pomiędzy kolejnymi momentami oddziaływania pola elektrycznego z materia (patrz równanie 2.8). W przypadku pola elektrycznego składającego się z impulsów wystarczy ograniczyć się do interwałów pokrywających się z odległościami pomiędzy impulsami.

Oddziaływanie cząsteczek z polem elektrycznym opisane zależnym od czasu hamiltonianem $H_I(t)$ traktuje się jako słabe zaburzenie. Równania opisujące kolejne rzędy zaburzeń mogą być otrzymane poprzez iteracyjne rozwiązywanie równania macierzy gęstości Liouville'a-von Neumanna 2.1. Jako efekt końcowy otrzymuje się wyrażenia na kolejne rzędy polaryzacji (wartości oczekiwanej operatora momentu dipolowego) wyindukowanej przez pole elektryczne w materiale

$$P(t) = P^{(1)}(t) + P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) + \dots, \quad (2.7)$$

przy czym $P^{(n)}(t)$ jest częścią polaryzacji zależną od n -tej potęgi pola elektrycznego w czasie t i czasach wcześniejszych. Formalnie polaryzacja $P^{(n)}(t)$ jest n -krotnym splotem pola elektrycznego $E(t)$ z pewną funkcją odpowiedzi $S^{(n)}(t_n, \dots, t_1)$ różną dla różnych układów

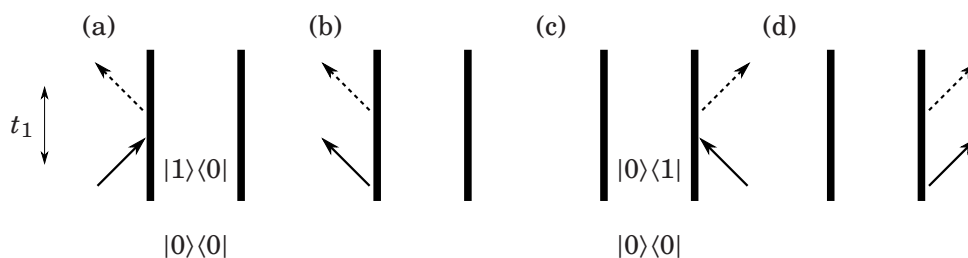
$$P^{(n)}(t) = \int_0^\infty dt_n \int_0^\infty dt_{n-1} \dots \int_0^\infty dt_1 E(t-t_n)E(t-t_n-t_{n-1}) \dots E(t-t_n-\dots-t_1) \cdot S^{(n)}(t_n, \dots, t_1), \quad (2.8)$$

$$S^{(n)}(t_n, \dots, t_1) = -\left(\frac{i}{\hbar}\right)^n \langle \mu(t_n + \dots + t_1) \cdot [\mu(t_{n-1} + \dots + t_1), \dots [\mu(0), \rho_0] \dots] \rangle, \quad (2.9)$$

gdzie ρ_0 jest macierzą gęstości układu w stanie stacjonarnym, a $\mu(t)$ jest operatorem dipolowego momentu przejścia w obrazie oddziaływania.

Funkcja odpowiedzi przedstawiona w powyższej postaci jest szczególnie łatwa do zinterpretowania w przypadku, gdy pole elektryczne składa się z szeregu krótkich impulsów światła. Wyrażenie pod całką 2.8 jest niezerowe tylko dla tych kombinacji n kolejnych interwałów czasowych (rys. 2.1), które odpowiadają kolejnym odległościom pomiędzy impulsami, lub są bliskie zeru (gdy zachodzi dwukrotne oddziaływanie z tym samym impulsem). Jeżeli czas trwania impulsów światła jest krótszy niż charakterystyczny czas dekoherencji lub relaksacji układu, ale jednocześnie dłuższy niż okres częstości nośnej pola elektrycznego, można wprowadzić tzw. przybliżenie impulsowe – ograniczyć całkowanie do momentów czasu, w których impulsy docierają do rozważanego układu. Obwiednie impulsów przybliżane są deltami Diracka, a całki 2.8 zamieniają się na sumy.

Oddziaływanie światła w powyższym przybliżeniu często ilustrowany jest za pomocą dwustronnych diagramów Feynmana [37]. Zauważmy, że w różnych członach rozwinięcia funkcji odpowiedzi 2.9 operator zaburzenia – czyli w tym przypadku momentu dipolowego przejścia – występuje po obu stronach macierzy gęstości ρ_0 . Każdy taki



Rysunek 2.2: Diagramy Feynmana w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń w warunkach bliskich rezonansu (dla $\omega \approx \omega_{01}$) diagramy (a) i (c) opisują absorpcję liniową, natomiast diagramy (b) i (d) są pomijane po zastosowaniu przybliżenia wirującej fali.

człon reprezentuje tak zwaną ścieżkę Liouville'a [38], czyli uporządkowane w czasie n -krotne działanie operatora momentu dipolowego na macierz gęstości zakończone emisją pola elektrycznego z wyindukowanej polaryzacji n -tego rzędu. Każda ścieżka ma swoją reprezentację graficzną w postaci dwustronnego diagramu Feynmana i opisuje pewien odmienny sposób oddziaływania światła z układem. Kolejne n zaburzeń macierzy gęstości reprezentuje się na diagramach (rys. 2.2, 2.4 – 2.8 i inne) za pomocą strzałek uszeregowanych w kolejności od dołu do góry. Emisja pola elektrycznego, której źródłem jest wyindukowana polaryzacja $P^{(n)}$ oznaczona jest ostatnią, wyróżnioną strzałką znajdującą się na górze diagramu.

Diagramy te często dają się klasyfikować jako dobrze określone, mierzalne procesy fizyczne.

2.1.1 Oddziaływanie pierwszego rzędu

Techniki spektroskopowe można podzielić ze względu na rząd oddziaływania z polem elektrycznym. W najprostszym przypadku, dla $n = 1$, funkcja odpowiedzi $S^{(1)}$ wystarczy do opisanego wszystkich liniowych procesów, takich jak dyspersja i liniowa absorpcja światła.

Zgodnie z równaniem 2.9 funkcja odpowiedzi ma postać

$$\begin{aligned} S^{(1)}(t_1) &= -\frac{i}{\hbar} \langle \boldsymbol{\mu}(t_1) [\boldsymbol{\mu}(0) \rho_0] \rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} (\langle \boldsymbol{\mu}(t_1) \boldsymbol{\mu}(0) \rho_0 \rangle - \langle \boldsymbol{\mu}(t_1) \boldsymbol{\mu}(0) \rho_0 \rangle^*), \end{aligned} \quad (2.10)$$

z której zwyczajowo rozpatruje się tylko połowę członów pomijając ich sprzężenia zespolone różniące się jedynie symetrią.

Zgodnie z równaniem 2.8 polaryzacja $P^{(1)}$ wywołana polem elektrycznym opisanym wzorem 2.3 dana jest przez wyrażenie

$$\begin{aligned} P^{(1)}(t) &= \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt_1 E_0(t-t_1) \left(e^{i\omega(t-t_1)} + e^{-i\omega(t-t_1)} \right) \times \\ &\quad \left(\mu_{01}^2 e^{(i\omega_{01}-\Gamma_2)t_1} - \mu_{01}^2 e^{(-i\omega_{01}-\Gamma_2)t_1} \right). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Diagramy Feynmana odpowiadające wyrażeniu pod całką opisujące wszystkie cztery człony przedstawione są na rysunku 2.2.

2.1.2 Absorpcja liniowa – kształt linii absorpcyjnej

Z punktu widzenia spektroskopii interesująca jest postać tego równania w dziedzinie częstości. Zauważmy, że operacja matematyczna splotu dwóch funkcji zależnych od czasu odpowiada ich mnożeniu w dziedzinie częstości. Oznacza to, że układ pobudzany monochromatyczną falą elektryczną indukuje polaryzację oscylującą z tą samą częstością ze współczynnikiem proporcjonalności $\varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega)$,

$$P^{(1)}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) E(\omega), \quad (2.12)$$

gdzie $\chi^{(1)}(\omega)$ jest liniową podatnością dielektryczną materiału, która wiąże się z funkcją odpowiedzi $S^{(1)}(t)$ przez transformatę Fouriera [39]

$$\begin{aligned} \chi^{(1)}(\omega) &= \frac{1}{\varepsilon_0} \int_0^\infty e^{i\omega t} S^{(1)}(t) dt = \\ &= \frac{i}{\varepsilon_0 \hbar} \mu_{01}^2 \int_0^\infty e^{i\omega t} \left(e^{(i\omega_{01} - \Gamma_2)t} - e^{(-i\omega_{01} - \Gamma_2)t} \right) dt = \\ &= \frac{\mu_{01}^2}{\varepsilon_0 \hbar} \left(\frac{\omega + \omega_{01} - i\Gamma_2}{(\omega + \omega_{01})^2 + \Gamma_2^2} - \frac{\omega - \omega_{01} - i\Gamma_2}{(\omega - \omega_{01})^2 + \Gamma_2^2} \right). \end{aligned} \quad (2.13)$$

Istotna jest postać podatności w pobliżu częstości rezonansowej $\omega \simeq \omega_{01}$ układu. Uzasadnione jest zatem zastosowanie przybliżenia wirującej fali, w którym człon antyrezonansowy jest pomijany, a wzór 2.13 upraszcza się do postaci

$$\chi^{(1)}(\omega) = -\frac{\mu_{01}^2}{\varepsilon_0 \hbar} \times \frac{\omega - \omega_{01} - i\Gamma_2}{(\omega - \omega_{01})^2 + \Gamma_2^2}. \quad (2.14)$$

Część rzeczywista podatności dielektrycznej jest odpowiedzialna za zmianę prędkości fazowej światła propagującego się w materiale. Część urojona podatności dielektrycznej opisuje absorpcję fali elektromagnetycznej w ośrodku i posiada charakterystyczny kształt krzywej Lorentza zlokalizowanej wokół częstości rezonansowej ω_{01} i mającej szerokość połówkową wynoszącą $2\Gamma_2 = 2/T_2$. Duże wartości T_2 (i wąskie linie absorpcyjne) są charakterystyczne dla stanów o małej energii takich jak wzbudzenia rotacyjne lub oscylacyjne cząsteczek, podczas gdy dla przejść elektronowych dekoherencja następuje bardzo szybko – w czasach rzędu dziesiątek femtosekund. Tego typu powiązane z dekoherencją poszerzenie linii absorpcyjnej nazywane jest poszerzeniem jednorodnym.

Linie absorpcyjne ulegają dodatkowemu poszerzeniu spowodowanemu losową dystrybucją parametrów zarówno oddziałujących układów (cząsteczek chemicznych) jak i ich otoczenia. W fazie gazowej może to być poszerzenie dopplerowskie związane z rozkładem prędkości cząsteczek. W roztworach większą rolę gra ciągły ruch i zmiana orientacji cząsteczek rozpuszczalnika. Niezależnie od działającego czynnika, wywołane przesunięcia poziomów energetycznych mają rozkład normalny. Wynikające stąd poszerzenie linii absorpcyjnych mające kształt krzywej Gaussa nazywane jest poszerzeniem niejednorodnym.

2.1.3 Detekcja absorpcji liniowej

Do detektora znajdującego się za próbką, przez którą przepuszczane jest światło, dociera suma pól elektrycznych źródła światła $E(t)$ oraz pola elektrycznego $E_P(t)$ wygenerowanego przez wyindukowaną w materiale polaryzację $P(t)$. Dla częstości

rezonansowej przejścia energetycznego pole $E_P(t)$ jest emitowane w przeciwfazie do pola źródła. Następuje destruktywna interferencja obu pól rejestrowana przez detektor jako zanik natężenia światła

$$E_{\text{tot}}(t) = E(t) + E_P(t). \quad (2.15)$$

Po zastosowaniu przybliżenia wolnozmiennego obwiedni impulsu o częstotliwości nośnej ω_0 w reżimie małych natężeń oraz dla drogi propagacji w materiale wynoszącej L , pole $E_P(t)$ wiąże się z wyindukowaną polaryzacją przez [40]

$$E_P(t) = \frac{i\omega_0 L}{\epsilon_0 c} P(t). \quad (2.16)$$

Istniejące detektory światła pozwalają na rejestrowanie natężenia światła I . Bezpośredni pomiar pola elektrycznego oscylującego z częstotliwościami optycznymi nie jest możliwy. Sygnał pochodzący z detektora jest więc proporcjonalny do

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} |E_{\text{tot}}(t)|^2 dt = \int_{-\infty}^{\infty} [|E(t)|^2 + |E_P(t)|^2 + 2\Re(E(t)E_P(t))] dt. \quad (2.17)$$

Pierwszy z członów pod całką jest stały i niezależny od ośrodka, w którym światło się propaguje. W reżimie słabych natężeń drugi człon jest pomijalnie mały. Trzeci człon niesie natomiast całą mierzoną informację związaną z oddziaływaniem światła z materią. Absorpcja liniowa jest więc typowym przypadkiem detekcji heterodynowej pola elektrycznego $E_P(t)$, w której impuls próbujący pełni jednocześnie rolę lokalnego oscylatora.

2.1.4 Techniki nieliniowe

Techniki liniowe – wykorzystujące oddziaływanie światła z materią opisane przez pierwszy rząd rachunku zaburzeń – służą do badania własności stanów równowagowych układów. Pomiar własności dyspersyjnych materiałów oraz stacjonarnych widm absorpcji wykonywane za pomocą różnorodnych technik należą do tej kategorii.

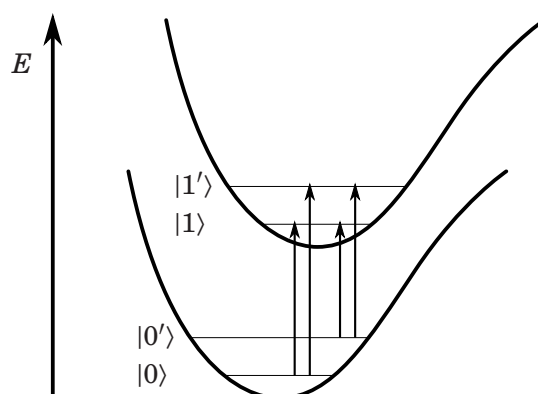
Techniki nieliniowe – w których światło oddziałuje z materią więcej niż jeden raz zanim zostanie dokonany pomiar – są naturalnym rozszerzeniem technik liniowych. Jedną z głównych dziedzin rozwijanych obecnie są badania czasoworozdzielcze zaburzonych układów. Najprostszym (do zilustrowania) przykładem są techniki spektroskopowe typu pompa-sonda, w których stan układu wyprowadzonego ze stanu równowagi przez intensywny impuls „pompy” jest następnie monitorowany przez opóźniony względem niego słaby impuls sondujący (próbujący). Techniki pomiarowe pompa-sonda wykorzystujące dwa impulsy mają z punktu widzenia rachunku zaburzeń trzeci rząd: drugi w funkcji pola elektrycznego impulsu wzbudzającego (absorpcja jest proporcjonalna do natężenia światła) i pierwszy w funkcji impulsu sondującego.

Jednym z typów techniki pompa-sonda jest pomiar widma absorpcji przejściowej, czyli absorpcji stanu wzbudzonego (zaburzonego, przejściowego) powracającego do stanu równowagi.

W podrozdziale 2.2 opisane są wybrane czasoworozdzielcze techniki nieliniowe, w tym techniki innych niż trzeciego rzędu.

2.1.5 Absorpcja przejściowa w podczerwieni

Rozpatrzmy układ o poziomach energetycznych zobrazowanych na rys. 2.3. Można go traktować jako uproszczony model cząsteczki chemicznej, w której ograniczamy się

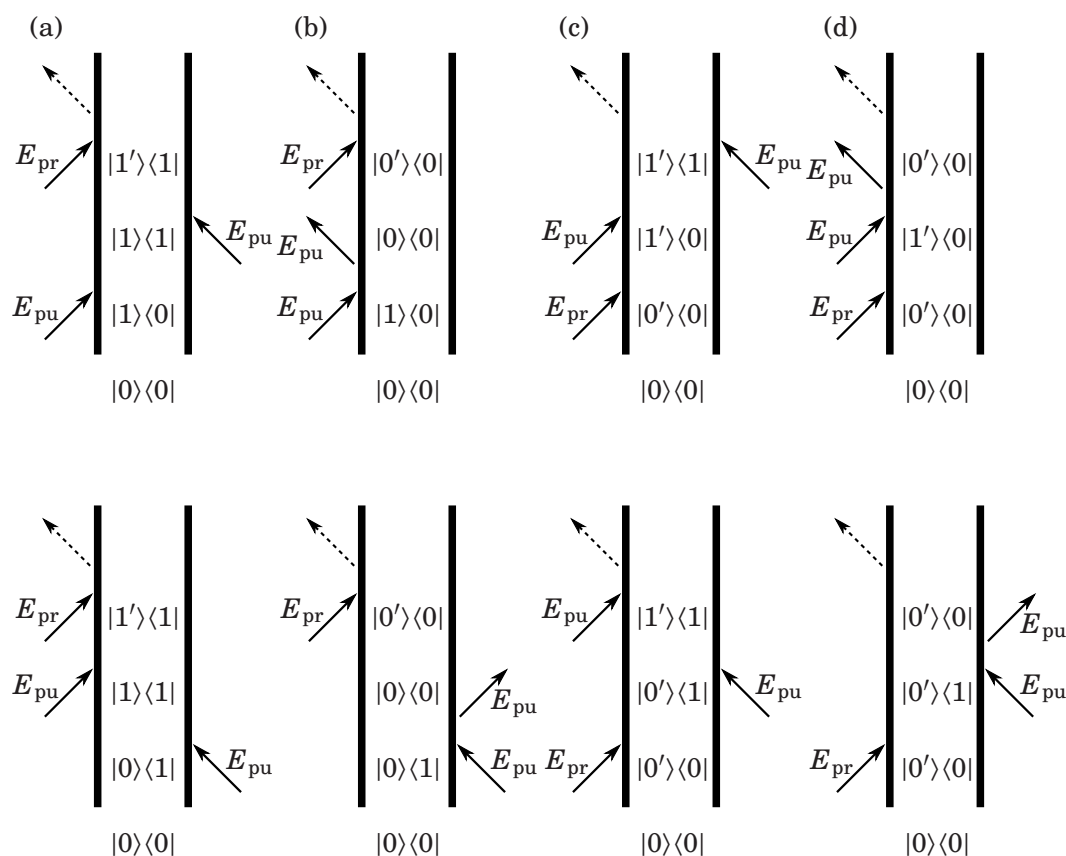


Rysunek 2.3: Diagram poziomów energetycznych – wzbudzenie elektronowe oznaczone jest liczbą kwantową 0 lub 1, wzbudzenie oscylacyjne oznaczone jest przez dodanie „prim” do liczby. Diagram przedstawia minimalny model niezbędny do opisanie zasady pomiarów absorpcji przejściowej w podczzerwieni.

tylko do dwóch poziomów elektronowych i dwóch poziomów oscylacyjnych związanych z każdym z nich. W rozważanym przykładzie stan podstawowy $|0\rangle$ może być wzbudzony do jednego z trzech wyższych poziomów energetycznych: promieniowaniem podczerwonym do wzbudzonego oscylacyjnie poziomu $|0'\rangle$ oraz promieniowaniem widzialnym/ultrafioletowym do wzbudzonego poziomu elektronowego $|1\rangle$ lub $|1'\rangle$.

Technika absorpcji przejściowej w podczzerwieni polega na monitorowaniu ewolucji stanu wzbudzonego elektronowo poprzez śledzenie zmian (widma) absorpcji wzbudzeń oscylacyjnych [41]. Teoria czasoworozdzielczej absorpcji przejściowej w podczzerwieni jest wyczerpująco opisana w [40]. Istnieje kilka podstawowych możliwych do zastosowania schematów doświadczalnych. W każdym z nich do wzbudzenia próbki używa się ultrakrótkiego impulsu światła widzialnego lub ultrafioletowego. Sondowanie stanu próbki po wzbudzeniu może być dokonane na dwa sposoby: za pomocą ultrakrótkiego impulsu podczerwonego, lub za pomocą wiązki ciągłej, która jest następnie bramkowana innym ultrakrótkim impulsem w ośrodku nieliniowym (np. przez sumowanie częstości). Technikę sumowania częstości można również zastosować do podczerwonych impulsów w celu przeniesienia sygnału do obszaru widzialnego, w którym metody detekcji są znacznie bardziej rozwinięte technologicznie. Detektor natężeniowy (czuły w podczzerwieni lub w zakresie bramkowanego impulsu) może być poprzedzony elementem dyspersyjnym takim, jak monochromator lub spektrometr w celu umożliwienia pomiaru zmian widma oscylacyjnego. Rozdzielczość czasową osiąga się przez zmianę opóźnień pomiędzy impulsami wzбудzającym (pompującym) i próbującym lub wzbudzającym i bramkującym.

Niezależnie od zastosowanego schematu układu eksperymentalnego możliwe jest śledzenie czterech zachodzących w próbce procesów, których diagramy Feynmana zostały przedstawione na rys. 2.4. Absorpcja przejściowa widoczna jest jako pojawienie się dodatkowych linii absorpcyjnych związanych z oscylacjami stanu wzbudzonego próbki (przejścia typu $|1'\rangle \leftarrow |1\rangle$). Wybielanie (zanik intensywności) linii absorpcyjnych stanu podstawowego (przejść typu $|0'\rangle \leftarrow |0\rangle$) związane jest z depopulacją stanu podstawowego po wzbudzeniu elektronowym. Zaburzony zanik indukcji swobodnej jest

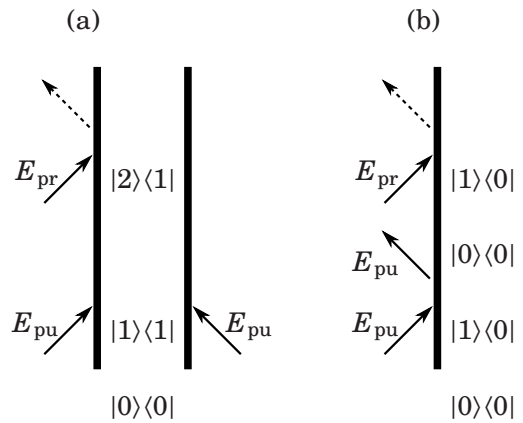


Rysunek 2.4: Diagramy Feynmana dla spektroskopii przejściowej pompa-sonda typu UV-IR – przedstawiają cztery różne możliwe do obserwowania procesy: (a) absorpcję ze wzbudzonego stanu elektronowego, (b) wybielenie w podstawowym stanie elektronowym, (c) zaburzony zanik indukcji swobodnej dla stanu wzbudzonego (związany z przeniesieniem koherencji drgań na stan wzbudzony), (d) zaburzony zanik indukcji swobodnej dla stanu podstawowego. Procesy (c) i (d) opisane są w rozdziale 4.1.1. E_{pu} i E_{pr} oznaczają odpowiednio pole elektryczne impulsu pompującego i próbkującego.

efektem koherentnym widocznym, gdy kolejność impulsów próbkującego i pompującego są zamienione. Zjawisko to jest szczegółowo opisane w rozdziale 4.1.1.

Czas dekoherencji wzbudzenia elektronowego jest na tyle krótki (zwykle krótszy niż czas trwania impulsu pompującego), że często diagramy Feynmana są dodatkowo upraszczane przez pominięcie pionowego odstępów pomiędzy oddziaływaniami z E_{pu} , a w obliczeniach pomijany jest człon opisujący swobodną ewolucję układu.

Typowy zakres widma dostępny do monitorowania w układach pomiarowych absorpcji przejściowej w podczerwieni mieści się w granicach $500 \dots 4000 \text{ cm}^{-1}$. W tym zakresie energie drgań są o rząd wielkości większe niż $k_B T$ dla temperatury pokojowej, co pozwala przyjąć założenie, że wszystkie procesy startują z podstawowego stanu oscylacyjnego $|0\rangle$.



Rysunek 2.5: Diagramy Feynmana dla absorpcji przejściowej typu UV-Vis – (a) absorpcja w stanie wzbudzonym, (b) wybielanie stanu podstawowego. E_{pu} i E_{pr} oznaczają odpowiednio pole elektryczne impulsu pompującego i próbującego.

2.2 Pozostałe ważne techniki czasoworozdzielcze

Opisywany w niniejszej pracy układ eksperymentalny jest przedstawicielem szerokiej rodziny technik czasoworozdzielczej spektroskopii przejściowej. Aby nakreślić obraz dzisiejszego stanu osiągnięć w tym zakresie, opisana w poprzednim podrozdziale technika absorpcji przejściowej w podczerwieni wymaga uzupełnienia o opisy podobnych lub komplementarnych technik spektroskopowych. Wybrane, najważniejsze z nich, zostały krótko omówione w niniejszym podrozdziale.

2.2.1 Absorpcja przejściowa UV-Vis

Technika pomiaru absorpcji przejściowej w zakresie widzialnym jest co do zasady bardzo podobna do wcześniej opisaney techniki absorpcji przejściowej w podczerwieni. Podobnie jak poprzednio, długość fali impulsu wzbudzającego (pompującego) jest zlokalizowana w rejonie ultrafioletu (UV) lub niebieskiego światła – dopasowana do badanego przejścia elektronowego. Z kolei dla impulsu próbującego pożądane jest szerokie widmo z zakresu widzialnego, pozwalające zmierzyć absorpcję próbki w jak najszerszym obszarze spektralnym. Podczas pomiaru monitorowane są zmiany absorpcji próbki w zakresie widzialnym wywołane wzbudzeniem elektronowym za pomocą impulsu pompy.

Absorpcja przejściowa UV-Vis była rozwinięta jako jedna z pierwszych technik czasoworozdzielczych [42], nazywana w swoich początkach fotolizą błyskową. Pierwsze układy pomiarowe o mikrosekundowej rozdzielczości czasowej używały do wzbudzania i pomiarów lamp błyskowych. Później lampy zostały zastąpione laserami o coraz krótszych impulsach [43]. W dzisiejszych czasach w układach spektroskopowych osiągających najlepsze rozdzielczości czasowe do wzbudzania stosuje się strojone impulsy laserów femtosekundowych, natomiast impulsem próbującym jest z reguły szerokopasmowe supercontinuum [21].

W odróżnieniu od absorpcji przejściowej w podczerwieni, efekty koherentne związane z zanikiem indukcji swobodnej nie są obserwowane w spektroskopii UV-Vis. Spowodowane jest to bardzo krótkim czasem koherencji elektronowych stanów wzbudzonych.

Monitorowane w eksperymencie procesy ograniczają się do dwóch typów: absorpcji przejściowej oraz wybielania stanu podstawowego (rys. 2.5).

2.2.2 Fluorescencja

Jedną z możliwych dróg dezaktywacji wzbudzonej cząsteczki jest fluorescencja, czyli emisja fotonu o częstotliwości odpowiadającej różnicy energii dwóch poziomów energetycznych. Pomiar ewolucji widma oraz czasów zaniku fluorescencji stanowi unikalny sposób badania kinetyk stanów wzbudzonych układu. Większość innych technik czasoworozdzielczych daje co prawda bogatszą informację – umożliwia pomiar jednocześnie ewolucji stanów wzbudzonych i stanu podstawowego układu, jednak zazwyczaj dane z nich uzyskane są znacznie trudniejsze do interpretacji niż dane pochodzące z pomiarów fluorescencji.

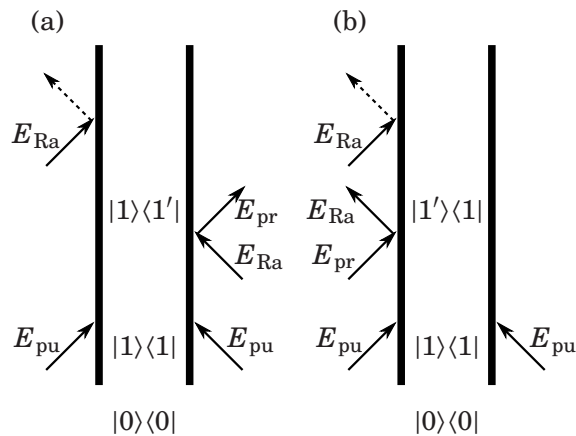
Istnieją dwie główne metody pomiaru czasowej ewolucji fluorescencji. Pierwsza z nich opiera się na skorelowanym czasowo zliczaniu pojedynczych fotonów (ang. *time correlated single photon counting*, TCSPC) [44]. Próbkę wzbudza się słabym impulsem światła. Emisję fluorescencji mierzy się za pomocą fotopowielacza, lub innego detektora umożliwiającego rejestrację pojedynczych fotonów. Energia impulsu wzbudzającego obniżana jest tak, aby prawdopodobieństwo zarejestrowania więcej niż jednego fotonu przez detektor było małe. Wielkością mierzona jest opóźnienie pomiędzy impulsem wzbudzającym a pierwszym zarejestrowanym fotonem fluorescencji. Histogram ilości zliczeń fotonów w funkcji zmierzonego opóźnienia odpowiada czasowej ewolucji natężenia emitowanej fluorescencji. Metoda ta pozwala na osiągnięcie rozdzielczości czasowej rzędu 20 ps ograniczonej przez szybkość elektroniki.

Znacznie bardziej skomplikowana metoda pozwalająca na osiągnięcie rozdzielczości czasowych do kilkudziesięciu femtosekund polega na bramkowaniu emitowanej fluorescencji za pomocą krótkiego impulsu laserowego. Emitowane fotony zbierane są przez bezaberracyjny obiektyw i wprowadzane do ośrodka nieliniowego, w którym zachodzi bramkowanie. Istnieje kilka możliwych metod bramkowania, z których najpopularniejszą jest sumowanie częstotliwości z impulsem bramkującym [45–48]. Pozostałe, to generacja różnicy częstotliwości, wzmocnienie parametryczne [49] bramkowanie z wykorzystaniem efektu Kerra [50] lub wyindukowanej siatki dyfrakcyjnej [51].

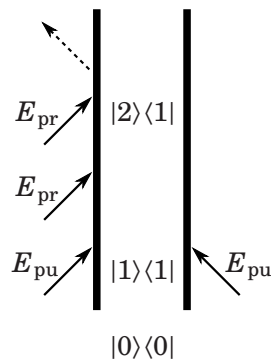
2.2.3 Spektroskopia Ramana

Techniką komplementarną do czasoworozdzielczej spektroskopii przejściowej w podczerwieni jest niedawno rozwinięta czasoworozdzielcza spektroskopia stymulowanego rozpraszania Ramana (ang. *femtosecond time-resolved stimulated Raman scattering*, FSRS). Pierwsze opisy teoretyczne techniki pojawiły się w literaturze kilkanaście lat temu [52] i zostały później uzupełnione o pełny kwantowy opis zjawiska [53] (rys. 2.6). Postęp w technikach laserowych doprowadził wkrótce potem do powstania pierwszych układów pomiarowych [54, 55].

Czasoworozdzielcza spektroskopia stymulowanego rozpraszania Ramana jest techniką trzywiązkową. Do wzbudzenia używa się standardowo femtosekundowego impulsu o długości fali dopasowanej do przejścia elektronowego. W pomiarze wykorzystuje się pikosekundowy, wąskopasmowy impuls pompy Ramanowskiej oraz ultrakrótki impuls białego światła (supercontinuum) stymulujący rozpraszanie Ramana. W spektroskopii Ramana wzbudzenie oscylacyjne następuje w wyniku oddziaływania dwóch pól elek-

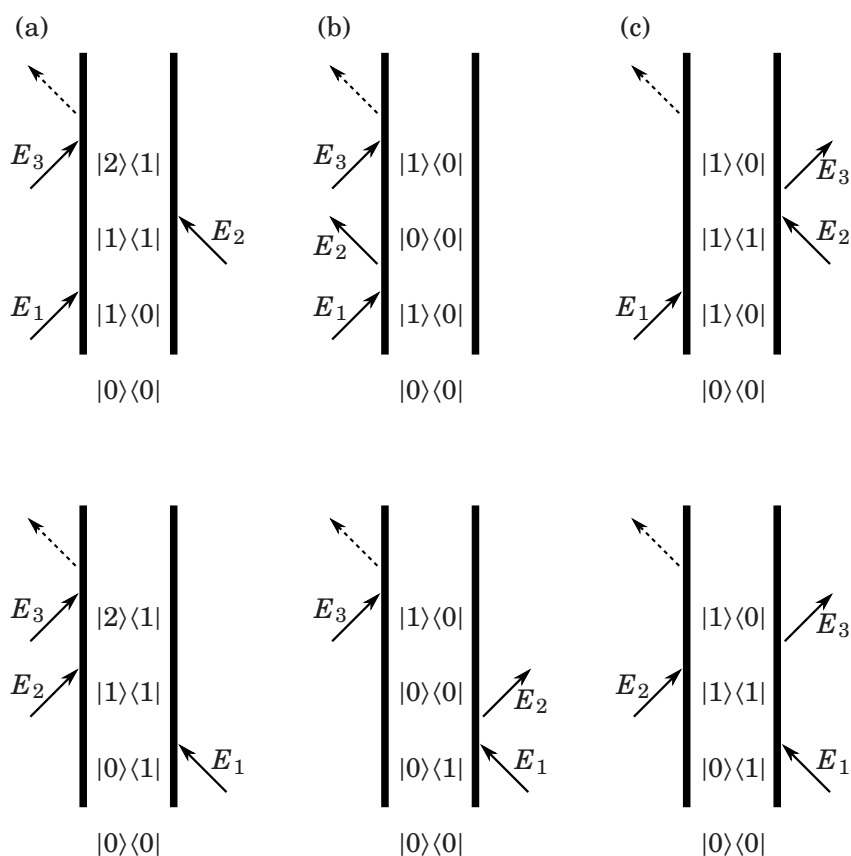


Rysunek 2.6: Diagramy Feynmana dla stymulowanej spektroskopii przejściowej Ramana – dwa najważniejsze z ośmiu procesów składających się na pełny opis oddziaływania przedstawiają wymuszone rozpraszanie (a) Stokesowskie i (b) anti-Stokesowskie w stanie wzbudzonym. E_{pu} i E_{pr} oznaczają odpowiednio pola elektryczne krótkich impulsów pompującego (wzbudzającego) i próbkującego. E_{Ra} oznacza pole elektryczne wąskopasmowego impulsu pompy Ramanowskiej.



Rysunek 2.7: Diagram Feynmana dla spektroskopii sumy częstości – po wzbudzeniu pole impulsu próbkującego oddziałuje dwukrotnie z próbką, w efekcie indukując polaryzację o dwa razy większej częstości.

trycznych o częstości dalekiej od rezonansu. Intensywność linii Ramanowskich jest proporcjonalna do polaryzowalności próbki. Stymulowana spektroskopia Ramana różni się od zwykłej tym, że pole elektryczne impulsu próbkującego (E_{pr} na rys. 2.6) w zwykłej spektroskopii Ramana jest polem fluktuacji próżni. Dzięki dodaniu ultrakrótkiego impulsu próbkującego możliwe jest osiągnięcie femtosekundowej rozdzielczości czasowej przy jednoczesnym zachowaniu rozdzielczości spektralnej poniżej szerokości linii Ramanowskich. Sygnał widma Ramana jest widoczny jako wąskie dodatnie i ujemne linie pojawiające się na obwodni widma próbkującego impulsu białego światła.



Rysunek 2.8: Diagramy Feynmana dla dwuwymiarowej spektroskopii w podczerwieni – (a) absorpcja w stanie wzbudzonym, (b) wybielanie stanu podstawowego, (c) stymulowana emisja. E_1 , E_2 i E_3 oznaczają pola elektryczne kolejnych impulsów oddziałujących z układem.

2.2.4 Techniki powierzchniowe

Spektroskopia sumy częstości stanowi kombinację spektroskopii absorpcyjnej ze spektroskopią Ramanowską poprzez połączenie jednego nierezonansowego i jednego rezonansowego oddziaływania z polem elektrycznym (rys. 2.7). Technika ma zastosowanie tylko do ośrodków o złamanej symetrii. W praktyce ogranicza ją to do badań na powierzchniach granic faz, ale selektywność ta jednocześnie czyni ją bardzo interesującą [56].

Typowy układ pomiarowy jest trzy-wiązkowy [57]. Impuls pompujący używany jest do wzbudzenia cząsteczki. Do próbkowania używane są dwa impulsy – silny o wąskim widmie oraz słaby o szerokim widmie (białe światło). Częstości impulsów próbkujących są sumowane na badanej powierzchni dzięki niezerowej wartości podatności drugiego rzędu $\chi^{(2)}$. Amplituda otrzymanego sygnału rośnie, gdy jeden z impulsów próbkujących znajduje się blisko rezonansu.

Technika jest rozwinięciem wcześniej wprowadzonej spektroskopii generacji drugiej harmonicznej.

2.2.5 Techniki wielowymiarowe

Techniki wielowymiarowe mają swoje początki w dwuwymiarowej spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (ang. *nuclear magnetic resonance*, NMR) ze względu na łatwość manipulacji polami elektrycznymi w częstotliwościach radiowych. Zostały następnie przeniesione do częstotliwości optycznych, głównie do podczerwieni, gdzie niezbędna do obserwacji koherencji stanów oscylacyjnych jest zachowana odpowiednio długo.

Dwa wymiary na wykresach przedstawiających wyniki pomiarów w tej technice odpowiadają dwóm częstotliwościom związanym transformatą Fouriera z przedziałami czasu t_1 i t_3 (rys. 2.1) koherentnej ewolucji macierzy gęstości (rys. 2.8). Niezerowy sygnał na wykresie w pozycji o współrzędnych (ω_1, ω_3) niesie ze sobą informację o ścieżce transferu energii w mierzonym układzie przechodzącej przez dwa stany energetyczne o częstotliwościach ω_1 i ω_3 lub o sprzężeniu pomiędzy tymi stanami. Kontrola czasu t_2 pomiędzy oddziaływaniami pozwala dodatkowo na prześledzenie dynamiki badanego układu przez pomiar ewolucji ścieżek transferu energii. W praktyce, techniki wielowymiarowe pozwalają na bezpośredni pomiar postaci funkcji odpowiedzi układu $S^{(n)}$ (a ściślej rzecz biorąc, jej częściowej transformaty Fouriera).

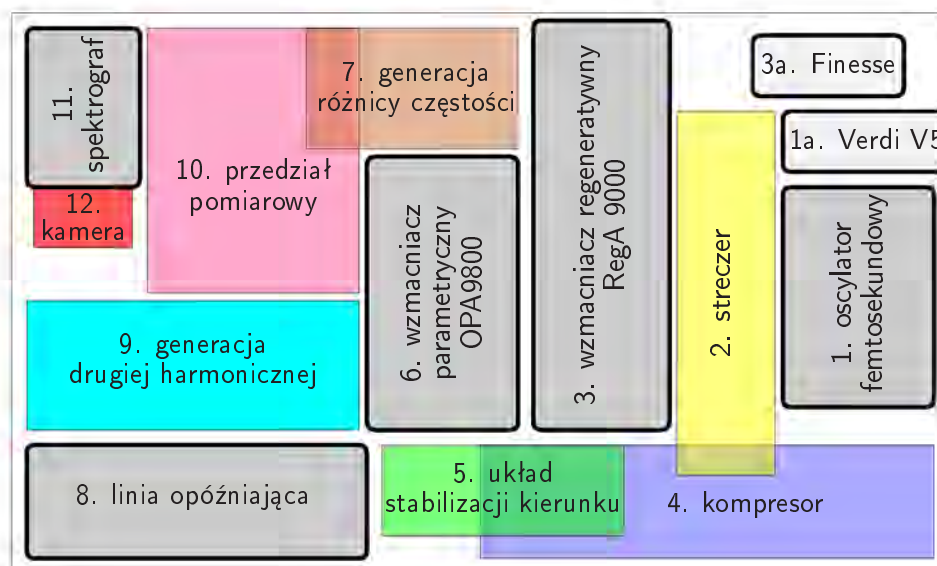
W dziedzinie optycznej fale radiowe zostały zastąpione wiązkami impulsów laserowych ustawianych najczęściej w konfiguracji niewspółliniowej [58, 59]. Typowo detekcji podlegają wiązki wyemitowane przez wyindukowaną polaryzację trzeciego rzędu w kierunkach $+k_1 - k_2 + k_3$ lub $-k_1 + k_2 + k_3$, które nie przekrywają się z żadnym z kierunków wiązek wejściowych. W niektórych doświadczeniach stosuje się dodatkowo wiązkę lokalnego oscylatora, która pozwala na detekcję heterodynową wyemitowanego pola elektrycznego [60].

Techniki wyższych rzędów (np. dla polaryzacji piątego rzędu) były do tej pory stosowane w pewnych wariantach spektroskopii dwuwymiarowej, w której uczestniczyła większa ilość wiązek. Ostatnio z powodzeniem została rozwinięta technika piątego rzędu pozwalająca na pomiar trójwymiarowych widm [61].



Rozdział 3

Układ pomiarowy



Rysunek 3.1: Schemat rozmieszczenia układu na stole optycznym – kolejność przebiegu wiązki światła przez podukłady jest zgodna z numeracją na schemacie; za układem stabilizacji kierunku (5) wiązka jest dzielona i biegnie do wzmacniacza parametrycznego (6) i linii opóźniającej; wiązki podczerwona i ultrafioletowa wychodzące z układów generacji różnicy częstości (7) i drugiej harmonicznej (9) oświetlają równocześnie próbkę znajdującą się w przedziale pomiarowym (10). Kolorami zostały oznaczone podukłady zaprojektowane i zbudowane na potrzeby układu eksperymentalnego. Elementy (1a) i (3a), to lasery pompujące układ optyczny.

Niniejszy rozdział zawiera rozwinięty opis układu pomiarowego, schematycznie przedstawionego na rysunku 3.1. W pierwszych podrozdziałach opisane są wszystkie elementy składowe całego układu. Szczególny nacisk położono na podukłady zbudowane przez autora, oznaczone kolorowymi blokami na schemacie. Elementy teorii niezbędnej do zaprojektowania poszczególnych fragmentów układu są wprowadzane wraz z ich

opisem. Wyniki obliczeń i symulacji przedstawiane są w kontekście opisywanych elementów układu.

W podrozdziale 3.3 przedstawiony jest zaproponowany przez autora nowy schemat detekcji w układach absorpcji przejściowej opierający się na pomiarze trzech widm jednocześnie. Rozważane są wady i zalety zastosowanego rozwiązania.

Ostatnie podrozdziały poświęcone są charakteryzacji zbudowanego układu. Opisane są w nich użyte metody pomiarowe, otrzymane wyniki oraz kroki podjęte w celu optymalizacji parametrów pracy układu.

3.1 Źródło światła

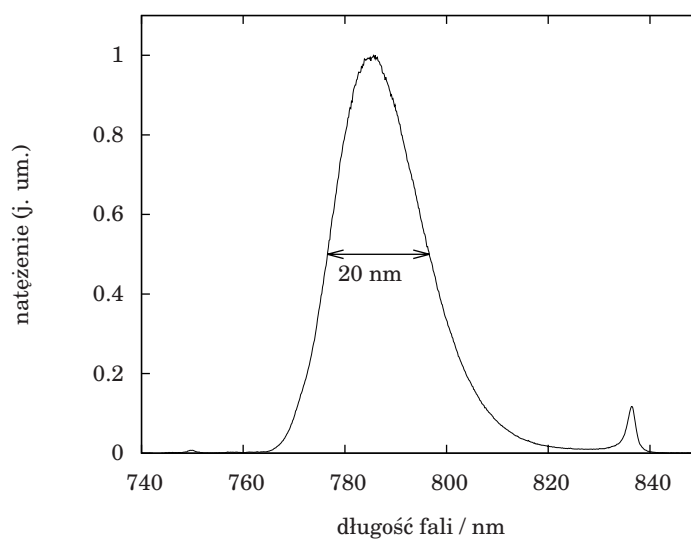
Do zbudowania czasoworozdzielczego układu spektroskopowego typu pompa-sonda niezbędne jest źródło ultrakrótkich impulsów światła o pożądanych w danej technice pomiarowej parametrach (długość fali, czas trwania, energia impulsu, częstość repetycji). Standardowe rozwiązanie w układach o rozdzielczości rzędu 100 fs opiera się na układzie optycznym generującym wszystkie niezbędne wiązki z jednego źródła ultrakrótkich, wysokoenergetycznych impulsów wiązki fundamentalnej. Wiązka fundamentalna uzyskiwana jest przez wzmocnienie impulsów pochodzących z oscylatora femtosekundowego [62] – lasera pełniącego rolę pierwotnego źródła krótkich, niskoenergetycznych impulsów światła o dużej częstości repetycji. Stopień wzmacniająco wykonywany jest w technice wzmocnienia impulsów ze świergotem [30, 31] (ang. *chirped pulse amplification*, CPA). Rozwiązanie tego typu zostało wybrane również w opisywanym układzie.

Stosunkowo duża energia wzmocnionych impulsów pozwala na przetworzenie ich w procesach nieliniowych na impulsy o długościach fali pożądanych z punktu widzenia przeprowadzanego doświadczenia. W opisanym tutaj układzie wiązka impulsów o centralnej długości fali wynoszącej $\lambda_f = 785$ nm, nazywana dalej fundamentalną, jest wykorzystywana do wyprodukowania ultrafioletowej wiązki wzbudzającej o długości fali $\lambda_{UV} = 393$ nm oraz wiązki mierzącej w podczerwieni w strojonej w zakresie $\lambda_{IR} = 2,7 \dots 10,5$ μm .

W niniejszym rozdziale opisane są układy optyczne użyte do wytworzenia obu wiązek światła.

3.1.1 Oscylator femtosekundowy

Lasery generujący impulsy femtosekundowe (oscylator femtosekundowy) jest elementem wyjściowym do budowy układów spektroskopowych o dużej rozdzielczości czasowej. W zbudowanym układzie wykorzystany został laser oparty na kryształach szafiru domieszkowanego tytanem. Bardzo szerokie pasmo wzmocnienia światła w tych kryształach [25] sprawiło, że stały się bardzo popularnym ośrodkiem wzmacniającym w laserach femtosekundowych. Dyspersja wneki lasera kompensowana jest w pryzmatycznej linii dyspersyjnej zbudowanej z dwóch pryzmatów zrobionych ze szkła SF11. Zjawisko wykorzystane do synchronizacji modów podłużnych we wnece lasera jest określane w literaturze jako synchronizacja metodą samoogniskowania [62–65] (ang. *Kerr lens mode locking*). Preferencja pracy lasera w trybie impulsowym (ze zsynchronizowanymi modami) pojawia się po przymknięciu szczeliny wstawionej przed lustrem końcowym wneki. Przymknięcie wprowadza większe straty w modzie lasera pracującego w trybie



Rysunek 3.2: Widmo oscylatora zarejestrowane za pomocą spektrometru OceanOptics USB4000.

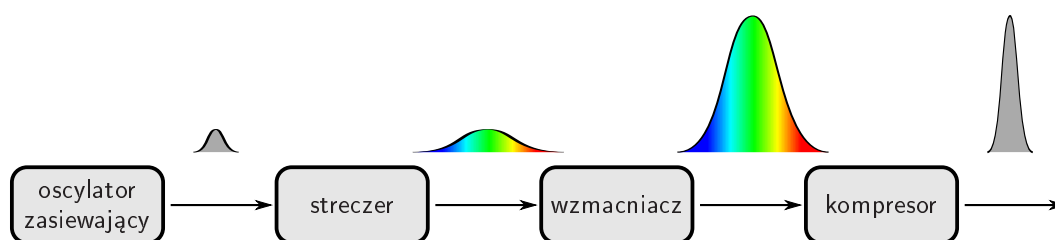
ciągłym. Zmiana kształtu modu w trybie pracy impulsowej spowodowana jest pojawieniem się efektu samoogniskowania wywołanym dużymi natężeniami światła.

powierzchni oscylatora, elementy

Oscylator femtosekundowy wytwarza impulsy o centralnej długości fali wynoszącej 785 nm i widmie przedstawionym na rysunku 3.2. Szerokość połówkowa widma impulsów wahała się podczas eksperymentów pomiędzy $\lambda_{FWHM} = 21$ nm tuż po wyczyszczeniu elementów optycznych do około $\lambda_{FWHM} = 19$ nm po kilku dniach pracy lasera. Czas trwania fourierowsko ograniczonego impulsu o szerokości połówkowej widma wynoszącej 20 nm wynosi 45 fs. Wartość ta wskazuje na minimalny możliwy do osiągnięcia czas trwania impulsu o danej szerokości widma. Częstota repetycji impulsów oscylatora wynosiła 80 MHz. Oscylator był pompowany światłem o długości fali 532 nm i mocy 4,6 W pochodzącym z komercyjnego lasera Coherent Verdi V5.

3.1.2 Wzmacniacz regeneratywny

Oscylator femtosekundowy nie jest w stanie wytworzyć impulsów o energii wystarczającej do dalszego przetwarzania ich z użyciem nieliniowych procesów. Głównym ograniczeniem w oscylatorze jest budżet energetyczny lasera pompującego. Duża częstota repetycji oscylatora, wynosząca typowo kilkadziesiąt i więcej megaherców, zdefiniowana przez długość jego wnęki optycznej sprawia, że możliwa do wykorzystania energia w typowym układzie ogranicza się do kilku nJ. Jest to wielokrotnie mniej niż wymagane minimum wynoszące kilka μ J. Dodatkowo, zwiększenie mocy pompującej w laserze femtosekundowym zawsze wiąże się z pojawieniem się efektów, które degradują jakość wiązki laserowej lub wręcz uniemożliwiają skuteczny dalszy proces wzmocnienia. Należą do nich efekty termiczne takie, jak zmiana współczynnika załamania pod wpływem temperatury oraz nieliniowe, takie jak samomodulacja fazy [66] (ang. *self phase modulation*, SPM) prowadząca przy dużych natężeniach do generacji białego światła, czy samoogniskowanie [67], które przy dużych natężeniach powoduje powstawanie filamentacji [68].



Rysunek 3.3: Wzmacnianie impulsów ze świergotem – technika polega na obniżeniu chwilowego natężenia światła przez rozciągnięcie impulsów w domenie czasu przed układem wzmacniającym i ponowne ich skompresowanie po wzmacnieniu.

Powszechnie stosowaną miarą wielkości efektów nieliniowych, których można się spodziewać po przejściu światła o dużym natężeniu przez ośrodek o długości L jest tak zwana całka B zdefiniowana jako

$$B = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^L n_2 I(z) dz, \quad (3.1)$$

gdzie n_2 jest nieliniowym współczynnikiem załamania światła, a $I(z)$ natężeniem wzdłuż osi wiązki. Całka B jest ilością dodatkowego nieliniowego przesunięcia fazy, nabytego przez światło po przejściu przez ośrodek.

Skuteczne wzmocnienie ultrakrótkich impulsów wymaga zminimalizowania całki B w układzie wzmacniacza. W zasadzie sprowadza się to do obniżenia chwilowego natężenia impulsu tak, aby efekty nieliniowe przestały grać istotną rolę podczas propagacji impulsów w ośrodku wzmacniającym. Wydawałoby się, że najprostszym rozwiązaniem tego problemu jest powiększenie rozmiarów wzmacnianej wiązki. Wiąże się to jednakże z koniecznością powiększenia w takim samym stopniu wiązki pompującej kryształ wzmacniający w celu zapewnienia maksymalnego przekrywania ich modów przestrzennych. Tutaj jesteśmy jednak ograniczeni mocą lasera pompującego ośrodek wzmacniający. Wiązkę lasera pompującego można powiększać tylko do momentu, w którym w kryształach zniknie inwersja obsadzeń. Powiększanie modu poprzecznego stosuje się we wzmacniaczach impulsów o bardzo dużych energiach.

Techniką, która stała się standardem we wzmacniaczach jest tzw. wzmacnianie impulsów ze świergotem [30, 31] (ang. *chirped pulse amplification*, CPA). Zasada działania techniki przedstawiona jest na rysunku 3.3.

Impuls przed wejściem do wzmacniacza rozciągany jest w czasie za pomocą układu dyspersyjnego zwanego streczerem (ang. *stretcher*) lub rozciągaczem. Zasada działania streczera sprowadza się do kontrolowanej manipulacji względnymi fazami (opóźnieniami) składowych spektralnych impulsów. Fale krótsze są opóźniane w czasie względem fal dłuższych. Rozciągnięty impuls charakteryzuje się zmieniającą się w czasie (rosnącą) częstością drgań pola elektrycznego, czyli tzw. dodatnim czirpem lub świergotem.

Typowy stopień rozciągnięcia impulsu w technice CPA mieści się w granicach od 1000 do 1000000 razy. Wielkość całki B podczas propagacji rozciągniętych impulsów proporcjonalnie maleje. Ponadto rozciągnięcie skutecznie zmniejsza energetyczny próg zniszczenia powierzchni optycznych wewnątrz wzmacniacza.

Kompresor optyczny kompensuje efekt rozciągnięcia nadany impulsowi w streczerze przez manipulację fazami w przeciwnym kierunku.

W zbudowanym układzie zastosowano komercyjny wzmacniacz regeneratywny Coherent RegA 9000, którego prototyp opisany jest w [69], pompowany laserem Nd:YAG Finesse o mocy 12 W. Oryginalna budowa wzmacniacza pozwalała na użycie go bez streczera. Duża dyspersja elementów wnęki wzmacniacza wprowadzana przez trzy kryształy (szafir domieszkowany tytanem oraz dwa kryształy modulatorów akustooptycznych) powodowała samoczynne rozciągnięcie wzmacnianych impulsów podczas obiegu światła we wzmacniaczu. Wbudowany kompresor pozwalał na ponowne skrócenie impulsów po wyrzuceniu ich z wnęki wzmacniacza. Jego konstrukcja umożliwiała jednak kompresję impulsów jedynie do długości rzędu 300 fs – za dużo by uzyskać efektywne nieliniowe przetwarzanie w następnych stopniach układu. Do wzmocnienia krótszych impulsów pozwalających na uzyskanie większej rozdzielczości czasowej i jasności wiązek w układzie spektroskopowym niezbędne było zaprojektowanie i zbudowanie zewnętrznej pary streczer-kompresor kompensującej wyższe rzędy dyspersji wnęki wzmacniacza.

3.1.3 Układ streczer-kompresor

Propagacja w ośrodku dyspersyjnym

Rozpatrzmy krótki impuls światła o połówkowym czasie trwania τ i częstotliwości fali nośnej ω_0 , dla którego pole elektryczne dane jest wzorem

$$E(t) = E_0 e^{-\frac{t^2}{2a^2}} e^{i\omega_0 t}, \quad (3.2)$$

$$a = \frac{\tau}{2\sqrt{\ln 2}}. \quad (3.3)$$

Jest to przykład fourierowsko ograniczonego impulsu w kształcie funkcji Gaussa (krzywej dzwonowej). Rozkład pola elektrycznego w funkcji częstotliwości dany przez transformatę Fouriera wynosi

$$E(\omega) = E_0 a e^{-\frac{a^2(\omega - \omega_0)^2}{2}}. \quad (3.4)$$

Przypuśćmy na początek, że impuls propaguje się z prędkością c w próżni. Po przebyciu drogi l pole elektryczne impulsu w dziedzinie czasu przyjmie postać

$$E(t) = E_0 e^{-\frac{(t-l/c)^2}{2a^2}} e^{i\omega_0(t-l/c)}, \quad (3.5)$$

a w dziedzinie częstotliwości

$$E(\omega) = E_0 a e^{-\frac{a^2(\omega - \omega_0)^2}{2}} e^{-i\omega l/c}. \quad (3.6)$$

Dodatkowy komponent, który pojawił się w równaniu 3.6 posiada w wykładniku człon proporcjonalny do drogi propagacji określany jako faza spektralna $\varphi(\omega)$.

Propagację w liniowym, nieabsorbującym ośrodku materialnym wygodnie jest rozpatrywać jako ewolucję fazy spektralnej impulsu. W ogólnym przypadku, po przebyciu pewnej drogi długości l nabudowana faza spektralna jest proporcjonalna do współczynnika załamania światła w ośrodku i wynosi

$$\varphi(\omega, l) = n(\omega)\omega l/c, \quad (3.7)$$

natomiast pole elektryczne przyjmuje postać

$$E(\omega, l) = E(\omega) \cdot e^{-i\varphi(\omega, l)}. \quad (3.8)$$

3. UKŁAD POMIAROWY

Dwa różne impulsy światła, które mają taki sam kształt obwiedni czasowej oraz widmo mogą się różnić od siebie co najwyżej o liniowy względem częstości ω czynnik fazy spektralnej (dodanie liniowej fazy spektralnej powoduje jedynie przesunięcie impulsu w dziedzinie czasu). Propagacja impulsu bez zmiany kształtu obwiedni czasowej zachodzi zatem, gdy spełniony jest warunek:

$$\varphi(\omega, l) = \varphi_0 + \omega \frac{l}{v_g}, \quad (3.9)$$

gdzie v_g jest niezależną od częstości prędkością grupową światła. Jednocześnie możemy wprowadzić pojęcie opóźnienia grupowego t_g jako

$$t_g = \frac{\partial \varphi(\omega, l)}{\partial \omega} = \frac{l}{v_g}. \quad (3.10)$$

W rzeczywistych ośrodkach opóźnienie grupowe i prędkość grupowa są funkcjami częstości drgań pola elektrycznego: $t_g(\omega)$ i $v_g(\omega)$. Oznacza to, że faza spektralna nie jest liniową funkcją częstości ω a kształt impulsu zmienia się podczas propagacji. Mówimy o takich ośrodkach, że są dyspersyjne. Możemy też łatwo zdefiniować dyspersję opóźnienia grupowego (ang. *group delay dispersion*, GD) i dyspersję prędkości grupowej (ang. *group velocity dispersion*, GVD) przez pochodne

$$\text{GDD}(\omega) = \frac{\partial t_g(\omega)}{\partial \omega} = \frac{\partial^2 \varphi(\omega)}{\partial \omega^2}, \quad (3.11)$$

$$\text{GVD}(\omega) = \frac{\partial}{\partial \omega} \frac{1}{v_g(\omega)}. \quad (3.12)$$

Jak łatwo zauważyć dyspersja prędkości grupowej to dyspersja opóźnienia grupowego na jednostkę długości.

Popatrzmy, co się dzieje, gdy impuls propaguje się w ośrodku dyspersyjnym, w którym $\text{GVD}(\omega) = D_2$ jest stałe (niezależne od częstości ω) i niezerowe w zakresie spektralnym impulsu światła. Faza spektralna impulsu zdefiniowanego równaniem 3.4 po przejściu przez ośrodek jest postaci

$$\varphi(\omega, l) = \omega \frac{l}{v_g(\omega_0)} + (\omega - \omega_0)^2 \frac{D_2 l}{2}. \quad (3.13)$$

Po podstawieniu zadanej fazy spektralnej oraz wcześniej rozważanego kształtu impulsu $E(\omega)$ do równania 3.8 i przejścia do domeny czasowej otrzymujemy rozwiązanie na postać pola elektrycznego po propagacji

$$E(t) = E'_0 e^{-\frac{(t-l/v_g(\omega_0))^2}{2(a^2+iD_2l)}} e^{i\omega_0(t-l/v_g(\omega_0))} \quad (3.14)$$

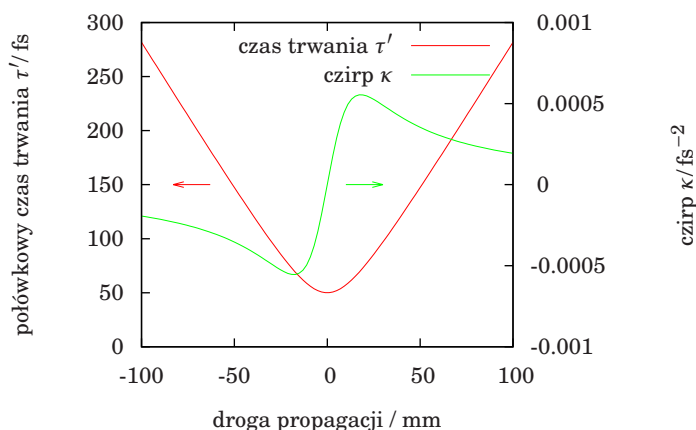
$$= E'_0 e^{-\frac{(t-l/v_g(\omega_0))^2}{2} \frac{a^2}{a^4+(D_2l)^2}} e^{i(t-l/v_g(\omega_0)) \left(\omega_0 - \frac{(t-l/v_g(\omega_0))}{2} \frac{D_2l}{a^4+(D_2l)^2} \right)}, \quad (3.15)$$

Po podstawieniu

$$t' = t - l/v_g(\omega_0), \quad (3.16)$$

$$\kappa = \frac{D_2 l}{a^4 + (D_2 l)^2}, \quad (3.17)$$

$$\eta = \sqrt{\frac{(D_2 l)^2}{a^4} + 1}, \quad (3.18)$$



Rysunek 3.4: Propagacja w ośrodku dyspersyjnym – wyniki symulacji otrzymane dla impulsu o obwiedni gaussowskiej o najkrótszym czasie trwania 50 fs propagującym się w ośrodku o normalnej dyspersji prędkości grupowej wynoszącej 50 fs²/mm – typowej dla szkła optycznych. W miejscu propagacji oznaczonym jako 0 impuls jest fourierowsko ograniczony i nie ma czirpu.

równanie 3.14 upraszcza się do

$$E(t) = E'_0 e^{-\frac{t'^2}{2(\eta a)^2}} e^{it'(\omega_0 - \frac{\kappa}{2}t')}, \quad (3.19)$$

$$|E'_0|^2 = \frac{|E_0|^2}{\eta}. \quad (3.20)$$

Podstawienia mają bezpośrednią interpretację fizyczną. Czas t' odpowiada układowi współrzędnych poruszających się z prędkością grupową impulsu $v_g(\omega_0)$. Wielkość κ określa ilość liniowego czirpu (świergotu) impulsu, czyli szybkość, z jaką zmienia się chwilowa częstość oscylacji pola. Współczynnik η jest bezwymiarowy i określa stopień rozciągnięcia impulsu w czasie po przejściu przez ośrodek dyspersyjny. Po obliczeniu szerokości połówkowej czasu trwania rozciągniętego impulsu τ' otrzymujemy

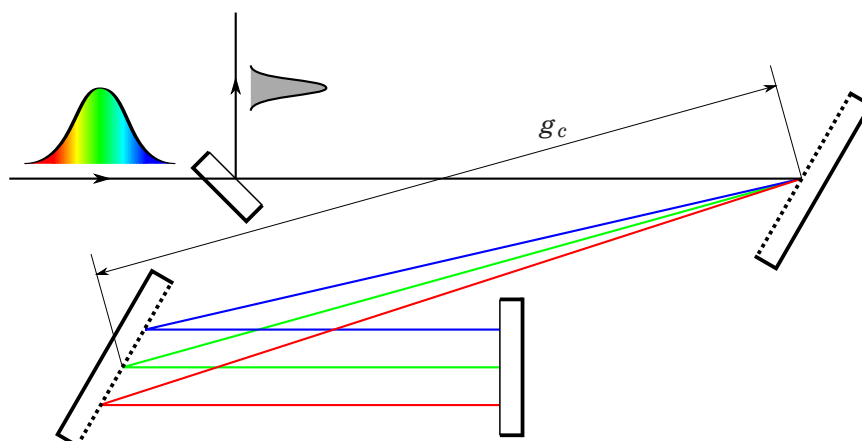
$$\tau' = \eta\tau. \quad (3.21)$$

Podczas propagacji impuls wydłuża się, ponieważ ośrodek dyspersyjny wprowadza zależne od częstości opóźnienie jego składowych spektralnych. Opóźnienie to manifestuje się jako świergot impulsu. Równania 3.20 i 3.21 pokazują, że podczas rozciągnięcia impulsu jego natężenie spada w takim samym stopniu w jakim wydłuża się jego czas trwania. Z równań 3.17 i 3.18 wynika, że czirp impulsu κ jest związany ze stopniem rozciągnięcia η przez zależność

$$\kappa = \frac{1}{D_2 l} \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2}. \quad (3.22)$$

Przykładowy wykres ewolucji czasu trwania i czirpu impulsu został przedstawiony na rysunku 3.4.

Ośrodki, dla których dyspersja prędkości grupowej jest dodatnia (lub ujemna) nazywane są ośrodkami o normalnej (lub anomalnej) dyspersji. W większości przypadków ośrodki mają dyspersję normalną dla światła widzialnego i anomalną w średniej lub dalekiej podczerwieni. W rzeczywistych w ośrodkach materialnych dyspersja nie jest

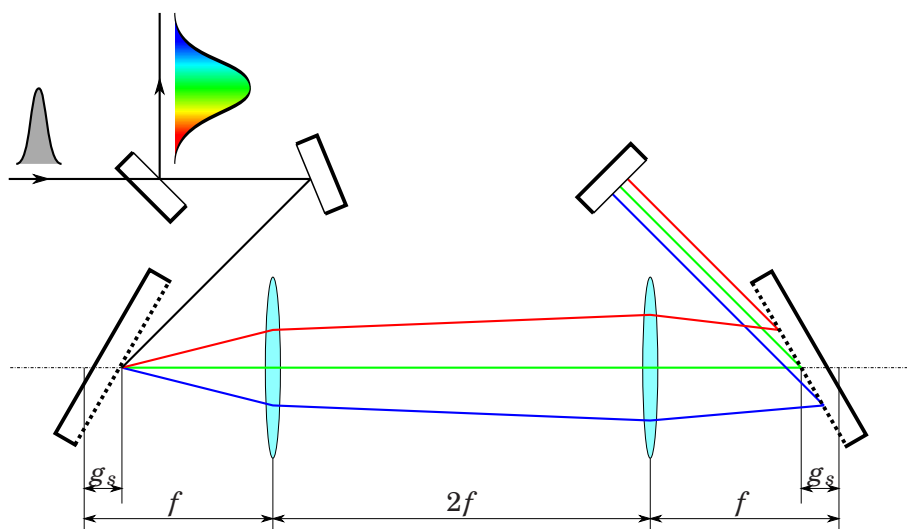


Rysunek 3.5: Kompresor siatkowy – pierwsza siatka dyfrakcyjna rozszczepia światło na składowe spektralne, druga służy do ich kolimacji. Różnica dróg optycznych poszczególnych składowych wyznacza dyspersję opóźnienia grupowego wprowadzaną kompresor.

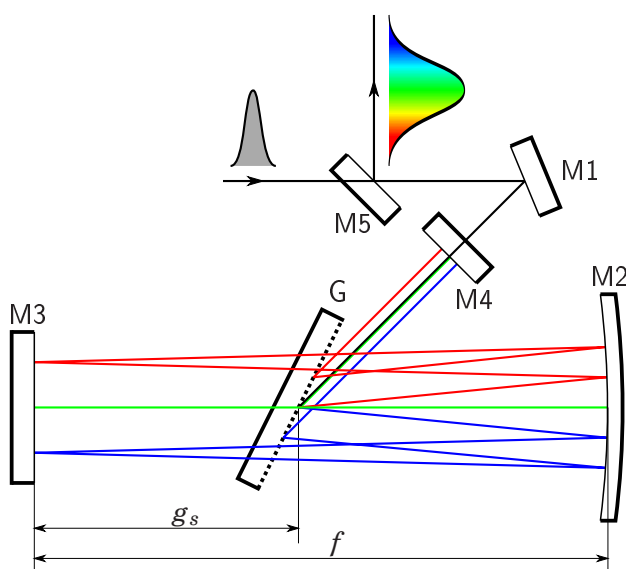
stała, jak w równaniu 3.13. Do opisu ewolucji krótkich impulsów często używa się rozwinięcia GVD lub fazy spektralnej do kilku wyższych rzędów szeregu Taylora wokół centralnej częstości ω_0 . Skuteczna kontrola fazy impulsu pozwalająca na kształtowanie jego profilu czasowego (np. kompresję do czasów trwania bliskich ograniczenia fourierowsko) wymaga uwzględnienia tego rozwinięcia podczas projektowania układu optycznego.

Dyspersyjne układy optyczne

Zauważmy, że w równaniu 3.9 mamy do dyspozycji dwa parametry pozwalające kształtować impulsy w czasie. W poprzednich paragrafach zostało pokazane, że dodatnią dyspersję prędkości grupowej v_g można wykorzystać do rozciągania krótkich impulsów lub kompresji impulsów o ujemnym czirpie. Drugim parametrem, który można wykorzystać jest droga optyczna l . Układy, w których impuls jest rozdzielany widmowo na składowe spektralne za pomocą elementów dyfrakcyjnych lub refrakcyjnych, a następnie z powrotem łączony po wprowadzeniu kontrolowanych opóźnień dla różnych długości fali, pozwalają na rozciąganie lub kompresję impulsów z uwzględnieniem wyższych rzędów dyspersji. Pionierska praca podejmująca tematykę kompresji krótkich impulsów [70] opisywała układ z dwoma siatkami dyfrakcyjnymi, który wprowadzał ujemną dyspersję prędkości grupowej. Układ pozwalał na skompensowanie normalnej dyspersji impulsu pochodzącej z propagacji w ośrodkach dielektrycznych. Układ ten z powodzeniem jest używany do dzisiaj jako kompresor impulsów optycznych (rys. 3.5). Pomysł został następnie rozwinięty w pracach O. E. Martineza w 1984 roku [71]. Martinez pokazał, że włożenie teleskopu w tor wiązki z dyspersją kątową powoduje odwrócenie znaku dyspersji i pozwala na wprowadzenie kontrolowanej dodatniej dyspersji prędkości grupowej do układu. Układ optyczny opierający się na tym rozwiązaniu nazywany jest strecherem Martineza (rys. 3.6). Oba pomysły zostały wkrótce potem wykorzystane do projektowania wzmacniaczy ultrakrótkich impulsów [72].



Rysunek 3.6: Streczer Martineza jest komplementarny do układu kompresora siatkowego. Dobór takich samych parametrów siatek i kątów padania światła pozwala na zaprojektowanie pary streczer-kompresor, w której efekty wprowadzonej dyspersji całkowicie się znoszą. Pomijamy przy tym wkład od dyspersji materiałowej soczewek teleskopu.



Rysunek 3.7: Praktyczna implementacja streczera – soczewki zostały zastąpione sferycznym zwierciadłem wklęsłym M2 o ogniskowej f , układ $4f$ został dodatkowo załamany za pomocą zwierciadła M3 w celu wielokrotnego wykorzystania tej samej siatki dyfrakcyjnej G; zwierciadło zawracające jest oznaczone jako M4. Kolejność odbić w układzie jest następująca: M1, G, M2, M3, M2, G, M4, G, M2, M3, M2, G, M1, M5.

3. UKŁAD POMIAROWY

W układach przedstawionych na rysunkach 3.5 i 3.6 łatwo można obliczyć długości dróg optycznych poszczególnych składowych spektralnych światła posługując się optyką geometryczną. W obu przypadkach wprowadzona ilość dyspersji jest wprost proporcjonalna do odległości odpowiednio g_c i g_s , przy czym aby skompensować dyspersję wprowadzoną przez streczer, odpowiedni parametr kompresora musi być dwa razy większy $g_c = 2g_s$.

Ze względów praktycznych układ streczera najczęściej buduje się według schematu przedstawionego na rysunku 3.7. Układ taki pozwala na łatwe osiowe ustawienie wiązki, zmniejszenie ilości potrzebnych siatek dyfrakcyjnych do jednej i zmniejszenie zajmowanej przez układ powierzchni.

Interferencja spektralna

Poprawne zaprojektowanie układu streczer-kompresor wymaga uwzględnienia dyspersji ośrodka znajdującego się pomiędzy tą parą. Głównie chodzi o skompensowanie dyspersji kryształu wzmacniającego po wielokrotnym obiegu impulsu we wnęce wzmacniacza. Dyspersję elementów optycznych znajdujących się pomiędzy streczerem i kompresorem można obliczyć na podstawie współczynników załamania poszczególnych materiałów przedstawianych najczęściej za pomocą wzorów Sellmeiera [73, 74]. Innym sposobem jest zmierzenie dyspersji metodą interferencji spektralnej. Oba podejścia zostały wykorzystane i porównane w niniejszej pracy.

Weźmy dwie kopie krótkiego impulsu światła. Niech jedna z kopii impulsu po przejściu przez pewien liniowy układ optyczny nabędzie dodatkowej fazy $\varphi(\omega)$, natomiast druga pozostanie bez zmian. Rozpatrzmy pole elektryczne tych impulsów w domenie częstości.

$$E_A(\omega) = E_0(\omega)e^{-i\varphi_0(\omega)}, \quad (3.23)$$

$$E_B(\omega) = E_0(\omega)e^{-i(\varphi_0(\omega)+\varphi(\omega))}. \quad (3.24)$$

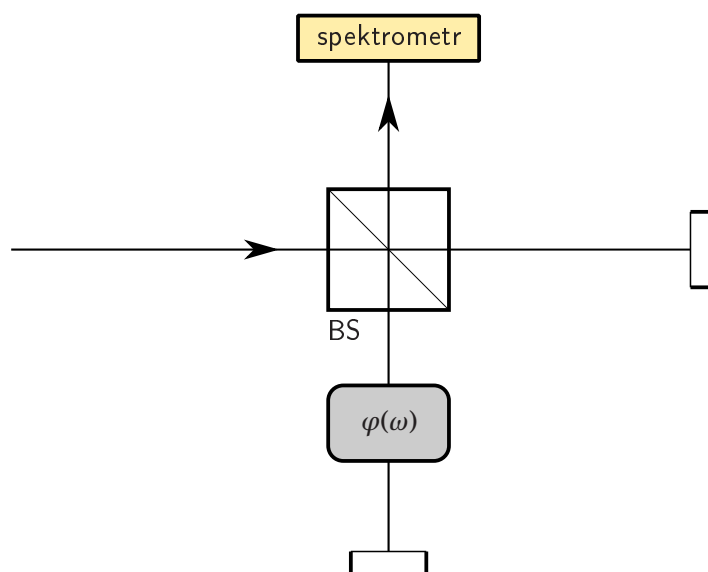
Oba impulsy możemy dodać do siebie (złożyć za pomocą płytki światłodzielącej). Widmo sumy tych impulsów ma postać

$$I_{A+B}(\omega) = \left| E_0(\omega)e^{-i\varphi_0(\omega)} \left(1 + e^{i\varphi(\omega)} \right) \right|^2 \quad (3.25)$$

$$= 2|E_0|^2 (1 + \cos(\varphi(\omega))). \quad (3.26)$$

Otrzymane widmo obu złożonych impulsów ma kształt widma pojedynczego impulsu zmodulowanego dodatkowym czynnikiem $1 + \cos(\varphi(\omega))$. Zjawisko to nazywane jest interferencją spektralną. Głębokość modulacji zależy od wzajemnego stosunku amplitud impulsów. Analiza zarejestrowanego widma $I_{A+B}(\omega)$ pozwala na odtworzenie fazy $\varphi(\omega)$.

Upřednio zostało pokazane, że liniowa składowa fazy spektralnej odpowiada opóźnieciu czasowemu impulsu. W przypadku interferencji spektralnej liniowa składowa fazy modulującej widmo odpowiada względnemu opóźnieciu pomiędzy dwoma impulsami. Zwiększając opóźnienie czasowe można regulować częstością modulacji. Z punktu widzenia eksperymentu istotna informacja o dyspersji materiałowej zawarta jest w wyższych od liniowego rzędach rozwinięcia fazy $\varphi(\omega)$ w częstościach. Interesujący jest zatem przebieg zmian częstości modulacji widma w funkcji ω . Łatwo zauważyć, że im gęstsze są modulacje widma (im większe wprowadzone opóźnienie między impulsami), tym lepszą rozdzielczość pomiaru fazy można osiągnąć. Ograniczenie stanowi tutaj



Rysunek 3.8: Interferencja spektralna wykorzystująca interferometr Michelsona – widmo światła mierzonego przez spektrometr jest zmodulowane przez kosinus różnicy faz spektralnych pomiędzy ramionami interferometru.

jedynie warunek Nyquista nałożony na mierzone widmo, czyli de facto rozdzielczość spektrometru.

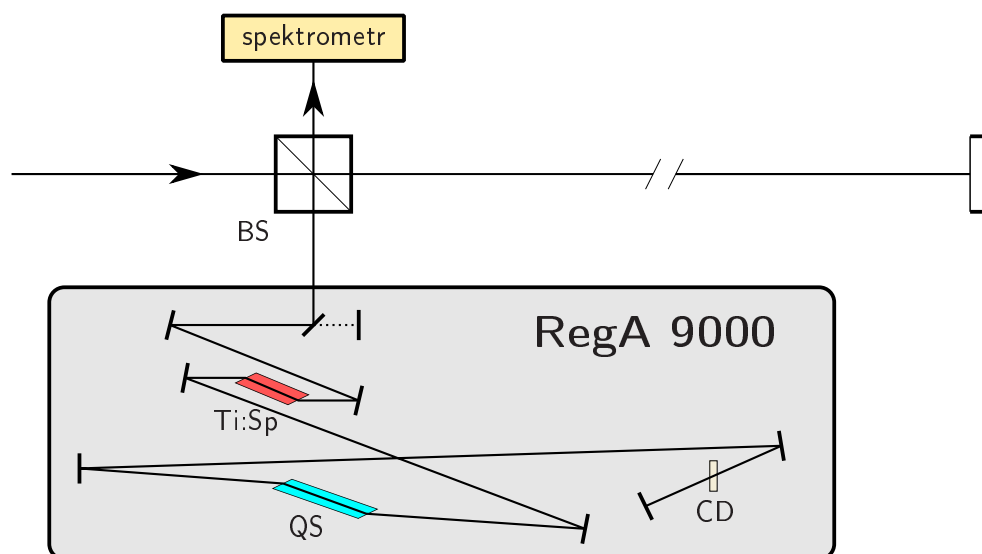
Jeden ze sposobów na odzyskiwanie fazy spektralnej $\varphi(\omega)$ z widma interferencji spektralnej [75] wykorzystuje własności transformaty Fouriera otrzymanego widma. Zauważmy, że duże wartości odwrotnej transformaty widma będą skupione w trzech miejscach: wokół 0 oraz wokół $\pm\Delta t$, odpowiadających dodatniemu i ujemnemu opóźnieniu czasowemu drugiego impulsu. Brak informacji o znaku fazy (a tym samym kierunku propagacji) w widmie spowodował pojawienie się dwóch symetrycznych kopii impulsu w odwrotnej transformacji. Ponieważ a priori znana jest zależność czasowa pomiędzy impulsami, możemy funkcję transformaty przemnożyć przez okno czasowe zlokalizowane wokół $+\Delta t$, w którym wiemy, że impuls się faktycznie znajduje i obliczyć transformatę, przeprowadzając przefiltrowany w ten sposób sygnał z powrotem do domeny częstości. Argument otrzymanej w ten sposób funkcji jest szukaną fazą $\varphi(\omega)$.

Pomiar interferencji spektralnej realizuje się za pomocą interferometru Macha-Zehndera lub Michelsona (rys. 3.8). W jedno z ramion interferometru wstawia się obiekt lub układ optyczny, którego dyspersję chcemy zmierzyć.

Optymalizacja układu rozciągająco-kompresującego

Ze względu na geometrię układu wzmacniacza impulsów femtosekundowych, do pomiaru jego dyspersji został wybrany układ interferometru Michelsona (rys. 3.9). Światło zostało wprowadzone do wnęki wzmacniacza tuż obok jednego z lusterek końcowych. Drugie lustro końcowe wnęki pełniło rolę końcowego lustra ramienia interferometru. Źródłem światła były impulsy z oscylatora femtosekundowego ustawionego na centralną długość fali wynoszącą $\lambda = 800$ nm. Długość drugiego ramienia spektrometru została dobrana tak, by zrównoważyć czas przelotu światła przez wnękę wzmacniacza.

3. UKŁAD POMIAROWY

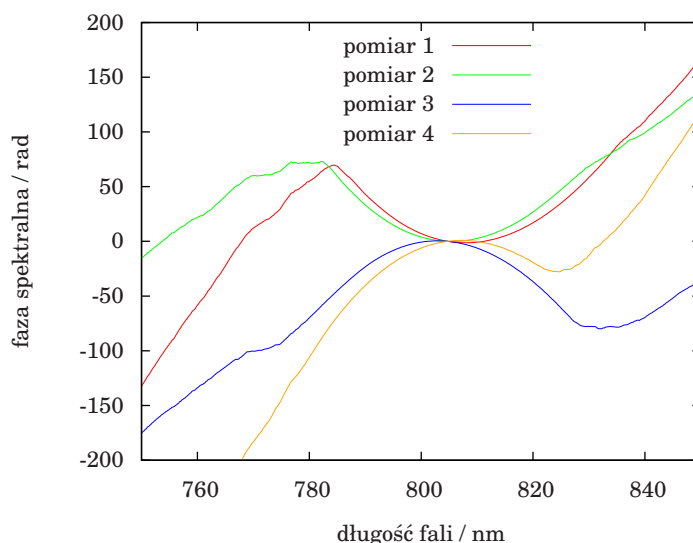


Rysunek 3.9: Pomiar fazy spektralnej wprowadzonej przez wzmacniacz zrealizowany w konfiguracji interferometru Michelsona. Elementy dyspersyjne we wnęce wzmacniacza, to: Ti:Sp – kryształ wzmacniający z szafiru domieszkowanego tytanem, QS – (ang. *Q-switch*) kryształ akustooptyczny z tlenku telluru przełączający dobroć wnęki, CD – (ang. *cavity dumper*) kryształ akustooptyczny z kwarcu służący do wpuszczania i wypuszczania pojedynczych impulsów przeznaczonych do wzmocnienia. Lustra dielektryczne we wnęce również mogą (aczkolwiek nie powinny) stanowić źródło dyspersji. Dyspersja powietrza jest pomijalna.

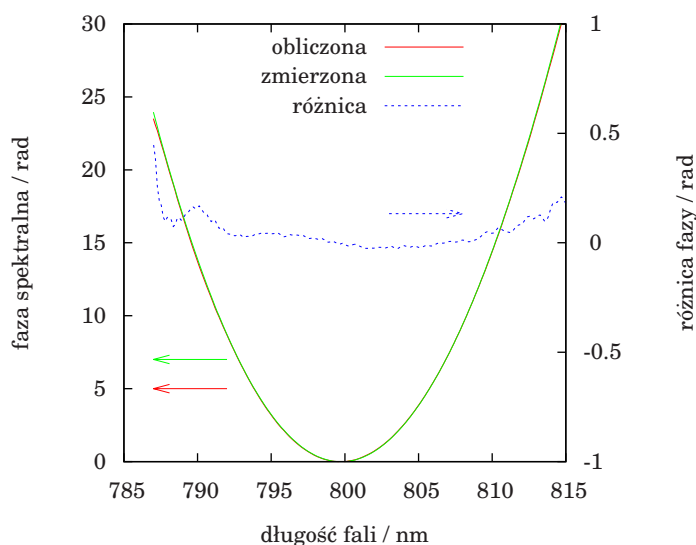
Przeprowadzono kilka pomiarów interferencji spektralnej dla różnych względnych opóźnień pomiędzy ramionami interferometru (rys. 3.10) w celu zweryfikowania poprawności ustawienia interferometru. Faza spektralna odzyskana ze wszystkich pomiarów zgadzała się z dokładnością do znaku i czynnika liniowego w obszarze spektralnym pomiędzy $\lambda = 787$ nm a $\lambda = 818$ nm. Różnice pomiędzy poszczególnymi pomiarami wynosiły nie więcej, niż 0,5 na krańcach przedziału. Przedział spektralny, w którym udało się wiarygodnie odzyskać fazę był zdefiniowany przez szerokość widmową impulsu femtosekundowego użytego do pomiarów. Do optymalizacji parametrów układu strecker-kompresor została użyta średnia arytmetyczna czterech pomiarów.

Ta sama charakterystyka fazy spektralnej wprowadzanej przez jeden obieg światła we wnęce wzmacniacza została również zasymulowana na podstawie krzywych Sellmeiera dla współczynników załamania światła w kryształach znajdujących się we wnęce. We wzmacniaczu RegA 9000 znajdują się 3 różne kryształy przez które światło cyklicznie przechodzi podczas wzmacniania (rys. 3.9). Są to:

- kryształ szafiru domieszkowanego tytanem o drodze propagacji 22 mm,
- kryształ tlenku telluru TeO_2 o drodze propagacji 30 mm,
- kryształ tlenku krzemu SiO_2 o drodze propagacji 3,57 mm.



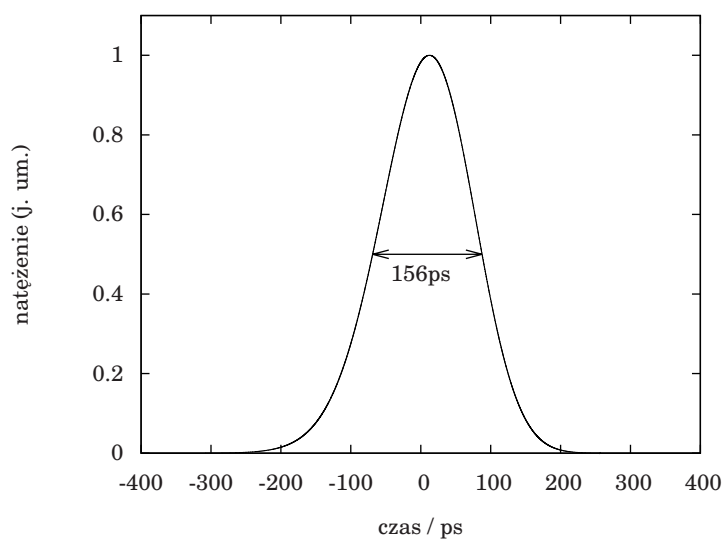
Rysunek 3.10: Pomiary fazy spektralnej przeprowadzone dla czterech różnych względnych opóźnień w interferometrze. Od odzyskanych krzywych fazy został arbitralnie odjęty czynnik liniowy w celu poprawienia czytelności wykresu. Krzywe 3 i 4 są odwrócone w wyniku zastosowania względnego opóźnienia z przeciwnym znakiem.



Rysunek 3.11: Faza spektralna obliczona i zmierzona metodą interferencji spektralnej dla pojedynczego obiegu impulsu światła we wnęce wzmacniacza (lewa skala) oraz ich różnica (prawa skala). Liniowa składowa fazy została skorygowana tak, żeby wartość i pochodna obu krzywych zniknęły dla długości fali $\lambda = 800$ nm.

Symulacje zostały przeprowadzone przy pomocy pakietu $\mathcal{LAB}^{\text{II}}$ [76] – dostępnego za darmo rozszerzenia LabView zawierającego bibliotekę procedur i algorytmów przeznaczoną do obliczeń związanych z optyką femtosekundową. W obliczeniach wykorzystano krzywe współczynników załamania materiałów zawarte w bazie materiałów pakietu $\mathcal{LAB}^{\text{II}}$. Faza spektralna wynikająca z obliczeń została porównana ze zmierzona (rys. 3.11). Znakomita zgodność obu krzywych potwierdziła poprawność pomiarów.

3. UKŁAD POMIAROWY

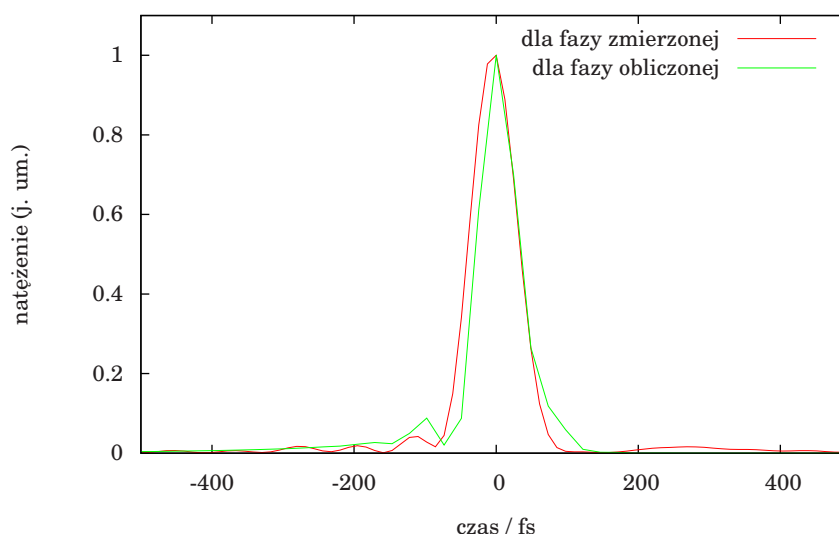


Rysunek 3.12: Kształt rozciągniętego impulsu zasymulowany z wykorzystaniem obliczonej fazy spektralnej. Parametry impulsu wejściowego zostały podane w tekście.

Elementy pakietu $\mathcal{LAB}^{\text{II}}$ zostały następnie użyte w symulacji układu strecker-kompresor z uwzględnieniem dyspersji we wzmacniaczu. Parametry streckera i kompresora zostały dobrane przy założeniu 20 obiegów światła we wnęce wzmacniacza – typowej ilości potrzebnej do osiągnięcia poziomu nasycenia dla częstotliwości repetycji 100 kHz. Ostatecznym celem optymalizacji symulowanych parametrów układu było osiągnięcie jak najkrótszego impulsu poprzez skompensowanie fazy spektralnej trzeciego rzędu przy jednoczesnej maksymalizacji sprawności układu kompresora. Elementami ograniczającymi sprawność są siatki dyfrakcyjne. Dla większości siatek maksymalną sprawność ugięcia uzyskuje się, gdy kąt padania światła na siatki dyfrakcyjne jest bliski kątowi Littrowa. Oznacza to, że różnica kąta padania i ugięcia światła powinna być jak najmniejsza, a tym samym, ze względów geometrycznych, preferowany jest układ o jak najdalej rozsuniętych siatkach. Z drugiej strony należy wziąć pod uwagę fakt, że w układzie wzmacniacza światło pokonuje łącznie ponad dwa metry przechodząc przez ośrodki dyspersyjne, które wprowadzają do impulsów istotną ilość fazy spektralnej trzeciego rzędu. Kompensuje się ją między innymi przez odpowiednie dobranie różnicy kątów padania światła na siatkę w streckerze i kompresorze.

Do zaprojektowania tandemu rozciągająco-kompresującego zostały użyte siatki o gęstości wynoszącej 1200 linii na mm i zwierciadło wklęsłe (M2 na rys. 3.7) o promieniu krzywizny 1000 mm. Optymalizacja została przeprowadzona dla impulsów gaussowskich o centralnej długości fali wynoszącej $\lambda = 800$ nm i szerokości połówkowej widma wynoszącej $\lambda_{\text{FWHM}} = 20$ nm. Dyspersja wnęki wzmacniacza była wprowadzona do modelu jako element arbitralnie kształtujący impuls zgodnie z wynikami pomiarów interferencji spektralnej. Rozciągnięcie impulsu zostało wybrane na poziomie nieco powyżej 150 ps przez ustalenie wartości parametru g_s streckera na 300 mm.

Celem optymalizacji było znalezienie wartości parametrów geometrycznych układu, przy których następuje najlepsza kompresja impulsów na jego wyjściu. Warunkiem koniecznym jest tu zmniejszenie drugiego i trzeciego rzędu dyspersji układu do wartości bliskich zero.



Rysunek 3.13: Kształt skompresowanego impulsu zasymulowany z wykorzystaniem obliczonej i zmierzonej fazy spektralnej po 20 obiegach we wnęce wzmacniacza. W obu przypadkach niezależnie zoptymalizowano odległość pomiędzy siatkami kompresora.

Pożądana charakterystyka została osiągnięta dla następujących parametrów:

- kąt padania światła na siatkę streczera $\theta_s = 18,5^\circ$,
- kąt padania światła na siatki kompresora $\theta_c = 32,0^\circ$,
- odległość między siatkami kompresora $g_c = 1036,35$ mm.

Zasymulowany profil czasowy impulsu po przejściu przez strecher pokazany jest na rys. 3.12. Po zoptymalizowaniu parametrów osiągnięto teoretyczny połówkowy czas trwania impulsu po kompresji wynoszący $\tau = 75$ fs. Modelowanie dyspersji wnęki za pomocą teoretycznej, zamiast zmierzonej fazy spektralnej pozwoliło na otrzymanie impulsu o 10 fs krótszego. Obliczony czas trwania τ jest 1,6 razy większy od granicznej, najmniejszej wartości 47 fs osiągalnej dla impulsu fourierowsko ograniczonego. Teoretyczne profile czasowe pokazane są na rysunku 3.13.

W układzie pomiarowym strecher i kompresor zostały zbudowane z zastosowaniem wyżej obliczonych parametrów. W celu uzyskania osiowości układu, laser zasiewający został przełączony w tryb pracy ciągłej i dostrojony za pomocą filtra Lyota do emitowania monochromatycznego światła o długości fali $\lambda = 800$ nm. Wiązka została następnie przeprowadzona centrycznie przez wszystkie elementy streczera i kompresora¹. Na koniec jedna z siatek kompresora była przesuwana wzdłuż kierunku padającej wiązki aż do osiągnięcia najkrótszego czasu trwania impulsu. W optymalnym położeniu odległość pomiędzy siatkami kompresora wynosiła ok 1095 mm. Różnicę pomiędzy teoretycznym i optymalnym położeniem można tłumaczyć odchyłką promienia krzywizny zwierciadła wklęsłego oraz nieuwzględnieniem w modelu teoretycznym kilku jednorzędziowych elementów optycznych takich, jak izolator Faradaya, falówka i soczewki teleskopu.

Energia impulsów w skompresowanej wiązce fundamentalnej po końcowej optymalizacji układu optycznego wynosiła $4,3 \mu\text{J}$ przy częstotliwości repetycji 150 kHz.

¹W końcowym etapie budowy układu pomiarowego centralna długość fali została przestrojona na $\lambda = 785$ nm w celu polepszenia efektywności wzmacniania. Układ streczera i kompresora został odpowiednio dostosowany do innego zakresu widma przez niewielki obrót siatek dyfrakcyjnych.

3.1.4 Impulsy bliskiej podczerwieni w układzie OPA

Impulsy podczerwone generowane są dwustopniowo. Pierwszym stopniem jest wzmacniacz parametryczny OPA 9800 (ang. *optical parametric amplifier*, OPA) firmy Coherent. Konstrukcja wzmacniacza wykorzystującego mikrodżulowe impulsy została pierwszy raz opisana w [77] i stała się pierwowzorem dla układu komercyjnego. Do wzmacniacza zostało przekierowane 70% światła wychodzącego z kompresora optycznego. Odpowiada to ciągowi impulsów o energii ok. 3 μJ .

Wzmacniacz parametryczny wykorzystuje zjawisko mieszania trzech fal. Najsilniejsza wiązka, o największej częstotliwości ω_0 , jest wykorzystywana do wzmacniania dwóch innych wiązek światła, przy czym w procesie muszą być spełnione zasady zachowania energii i pędu

$$\omega_0 = \omega_1 + \omega_2, \quad (3.27)$$

$$\omega_0 > \omega_1 > \omega_2, \quad (3.28)$$

$$\vec{k}_0 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2. \quad (3.29)$$

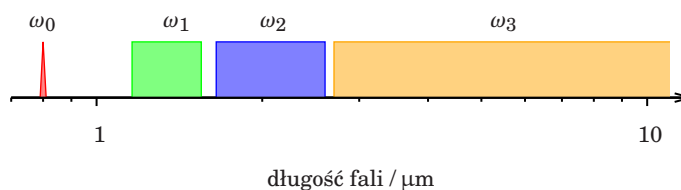
Wiązkę o częstotliwości ω_0 nazywamy wiązką pompującą, ω_1 wiązką sygnałową, natomiast ω_2 wiązką jałową (ang. *pump, signal, idler*). Zjawisko mieszania trzech fal zachodzi w ośrodku nieliniowym – kryształ, który wykazuje dużą polaryzowalność drugiego rzędu¹. Równość 3.29 jest nazywana również warunkiem dopasowania fazowego. Warunek jest możliwy do spełnienia w dwójłomnych kryształach nieliniowych przez odpowiednie dobranie ich orientacji i polaryzacji padających wiązek.

OPA 9800 jest wersją wzmacniacza, w której wiązką pompującą są impulsy femtosekundowe generowane z lasera szafirowego o długości fali bliskiej $\lambda = 800$ nm. Nieliniowym ośrodkiem wzmacniającym jest kryształ beta boranu baru (ang. *β -barium borate*, BBO). Wiązka sygnałowa i jałowa mogą być swobodnie przestrajane za pomocą zmiany orientacji kryształu w zakresie odpowiednio 1160...1600 nm oraz 1600...2600 nm. Zakresy widma oznaczone są kolorami zielonym i niebieskim na rysunku 3.14. Wzmacniacz jest zbudowany w konfiguracji dwuprzejściowej. Wiązka pompująca po pierwszym przejściu przez kryształ BBO jest rozdzielana od wzmacnianych wiązek podczerwonych, a następnie łączona z nimi ponownie. Operacja ta ma na celu ponowne nałożenie na siebie w czasie i przestrzeni krótkich impulsów światła z obu wiązek i skompensowanie ich opóźnienia grupowego. W drugim przejściu proces transferu energii w kryształ BBO jest bardziej wydajny niż w pierwszym dzięki obecnej już makroskopowej ilości światła w wiązce sygnałowej (wydajność procesów mieszania wielu fal jest proporcjonalna do iloczynu pól elektrycznych fal). W drugim przejściu, w celu wyeliminowania efektów interferencyjnych wpływających na stabilność wzmacniacza, wprowadzana jest niewielka, prostopadła do płaszczyzny oddziaływania niewspółliniowość kierunków wiązek pompującej i sygnałowej.

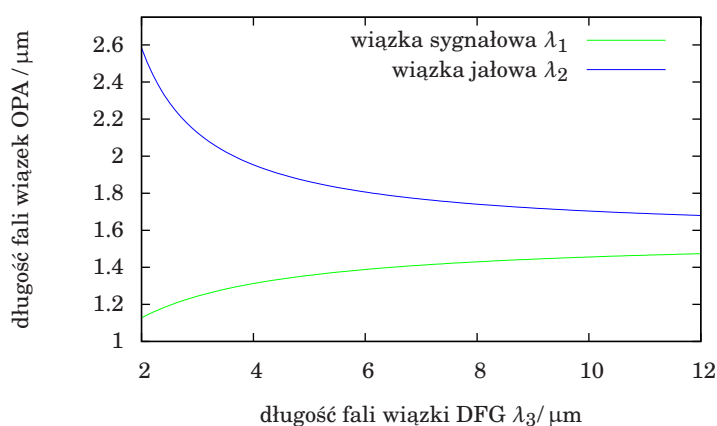
Układ OPA 9800 został nieco zmodyfikowany. Płytką światłodzielącą na wejściu układu została wymieniona na cieńszą (grubości 3 mm), lepszą do pracy z krótszymi impulsami światła. Wiązki sygnałowa i jałowa zostały wyprowadzone z układu bez rozdzielania.

Pełną symulację i testy eksperymentalne wzmacniaczy parametrycznych można znaleźć w [78].

¹Szczegółowy opis zjawiska wzmocnienia parametrycznego i generacji różnicy częstotliwości znajduje się w rozdziale 3.1.7 przy okazji opisu metody doboru kryształu nieliniowego



Rysunek 3.14: Oznaczenia zakresów widma: ω_0 – fundamentalna częstość skompresowanych impulsów laserowych, ω_1 – zakres strojenia wiązki sygnałowej OPA, ω_2 – zakres strojenia wiązki jałowej OPA, ω_3 – zakres strojenia wiązki średniej podczerwieni (różnicy częstości $\omega_1 - \omega_2$).



Rysunek 3.15: Długości fal w procesie DFG Zależność obliczona przy założeniu, że centralna długość fali wiązki fundamentalnej wynosi $\lambda_0 = 785$ nm.

3.1.5 Stroicone impulsy średniej podczerwieni

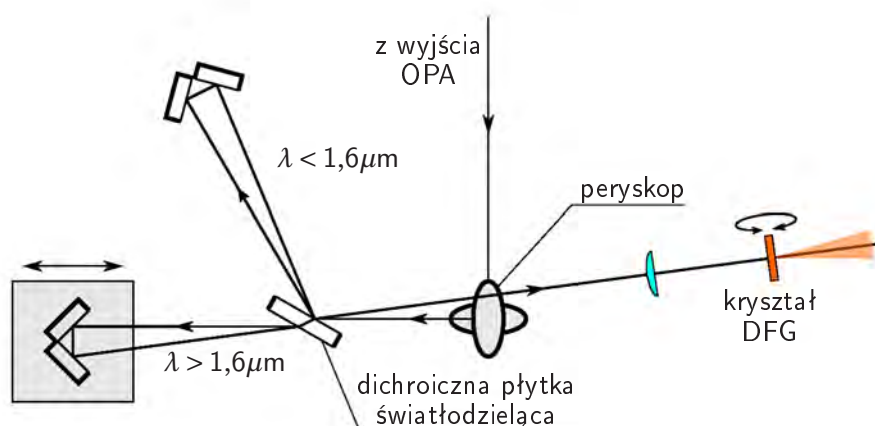
Impulsy podczerwone stroicone w zakresie długości fali od $2,7 \mu\text{m}$ do $10,5 \mu\text{m}$ (odpowiadającej zakresowi liczby falowej od 960 cm^{-1} do 3700 cm^{-1}) są wytwarzane w kolejnym procesie nieliniowym zwanym generacją różnicy częstości (ang. *difference frequency generation*, DFG) [79, 80]. Zakres widmowy wytworzonych w ten sposób impulsów oznaczony jest na rysunku 3.14 kolorem pomarańczowym. Jedyną cechą odróżniającą proces generacji różnicy częstości od procesu wzmacniania parametrycznego są makroskopowe natężenia początkowe obu wiązek: pompującej i sygnałowej w pierwszym z nich.

Podobnie, jak w rozdziale 3.1.4, proces generacji różnicy częstości opiera się na mieszanii trzech fal o różnych częstościach. Impulsy z wiązek sygnałowej (ω_1) i jałowej (ω_2) wytworzonych we wzmacniaczu parametrycznym używane są do wygenerowania impulsów średniej podczerwieni o częstości ω_3 , przy czym

$$\omega_3 = \omega_1 - \omega_2. \quad (3.30)$$

Wiązka sygnałowa i jałowa wychodzące ze wzmacniacza parametrycznego pełnią rolę odpowiednio wiązek pompującej i sygnałowej w procesie DFG. Łatwo zauważyć, że zależność pomiędzy długościami fal w próżni $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ odpowiadających częstościom

3. UKŁAD POMIAROWY



Rysunek 3.16: Układ generacji różnicy częstości – współliniowe wiązki sygnałowa i jałowa wychodzące ze wzmacniacza parametrycznego są rozdzielane na dichroicznej płytce światłodzielną a następnie składane z powrotem współliniowo i ogniskowane w kryształach generacji różnicy częstości.

$\omega_0, \omega_1, \omega_2, \omega_3$ w procesach OPA i DFG jest następująca (rys. 3.15)

$$\frac{1}{\lambda_0} = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2}, \quad (3.31)$$

$$\frac{1}{\lambda_1} = \frac{1}{\lambda_2} + \frac{1}{\lambda_3}. \quad (3.32)$$

Układ generacji różnicy częstości został przedstawiony na rysunku 3.16. Początkowe polaryzacje wiązek sygnałowej p i jałowej s wychodzących ze wzmacniacza parametrycznego są obracane za pomocą peryskopu i kierowane na dichroiczną płytkę światłodzielną. Płytkę odbija światło o polaryzacji s i długościach fal poniżej 1600 nm i przepuszcza światło o polaryzacji p o długościach fal powyżej 1600 nm. Wiązki są następnie zawracane i ponownie składane współliniowo. W jednym z ramion znajduje się stolik przesuwany do regulowania względnego opóźnienia pomiędzy rozdzielonymi impulsami. Dodatkowe stopnie swobody pozwalają na precyzyjne nałożenie czasowe i przestrzenne impulsów w kryształach nieliniowych i efektywną generację wiązki podczerwonej. Do wytwarzania promieniowania w procesie różnicy częstości wybrany został¹ kryształ nieliniowy siarczek galu rtęci HgGa_2S_4 (HGS) wycięty pod kątem $\theta = 40^\circ$, $\phi = 45^\circ$. Obie wiązki ogniskowane są w kryształach za pomocą soczewki z CaF_2 o ogniskowej 50 mm. Dopasowanie fazowe typu I otrzymuje się przez obrót kryształu wokół osi poziomej. Sygnał średniej podczerwieni jest kolimowany za pomocą zwierciadła parabolicznego o efektywnej ogniskowej 50 mm i kierowany do dalszej części układu.

¹Szczegółowy opis metodyki wyboru kryształu nieliniowego oraz wyjaśnienie zjawiska wzmocnienia parametrycznego i generacji różnicy częstości są opisane w rozdziałach 3.1.6 i 3.1.7

3.1.6 Generacja różnicy częstości

Procesy mieszania trzech fal

Nieliniowa odpowiedź ośrodka na pobudzenie zmiennym polem elektrycznym o dużej amplitudzie pozwala na zbudowanie kilku ciekawych systemów służących do przetwarzania częstości światła. Optyka nieliniowa – dziedzina nauki, która zajmuje się analizą i wykorzystaniem tych efektów – została zapoczątkowana pracą Frankena w 1961 r. [81], w której opisany został eksperyment generacji drugiej harmonicznej z lasera rubinowego. Była to pierwsza z wielu demonstracja tak zwanych procesów parametrycznych, tzn. takich, w których dochodzi do przetworzenia częstości światła bez zmiany stanu kwantowo-mechanicznego atomów tworzących ośrodek. Innymi słowy w procesie nie dochodzi do absorpcji lub emisji w ośrodku [39]. Poniżej opisany zostanie zarys teorii optycznych procesów parametrycznych w zakresie niezbędnym do opisanie generacji różnicy częstości oraz doboru optymalnego kryształu nieliniowego.

Pod wpływem pola elektrycznego w ośrodku rozkład ładunku chmur elektronowych wokół atomów zmienia się i ośrodek polaryzuje się. Wyindukowany moment dipolowy na jednostkę objętości nazywamy polaryzacją ośrodka P . Dla małych amplitud polaryzacja jest proporcjonalna do pola wymuszającego

$$\begin{aligned} P(t) &= \varepsilon_0 \chi^{(1)} E(t), \\ \chi^{(1)} &= n^2 - 1. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Współczynnikiem proporcjonalności jest podatność elektryczna $\chi^{(1)}$. Zależność przestaje być liniowa, gdy rozsuniecie ładunków jądra atomowego i elektronów tworzące dipole zaczyna być porównywalne z odległościami międzyatomowymi w materiale. Polaryzację ośrodka dielektrycznego zależną od czasu, wprowadzoną wcześniej wzorem 2.8, można w przypadku nierezonansowym rozwinąć w szereg Taylora względem wymuszającego pola elektrycznego

$$P(t) = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t) + \dots \right) = \quad (3.34)$$

$$= P^{(1)}(t) + P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) + \dots \quad (3.35)$$

Współczynniki $\chi^{(2)}$ i $\chi^{(3)}$ są nieliniowymi podatnościami drugiego i trzeciego rzędu.

Atomy w ośrodku można traktować jako oscylatory anharmoniczne, na które działa siła wymuszająca pochodząca z oddziaływania ze zmiennym polem elektrycznym. Oscylujące dipole atomowe emitują promieniowanie elektromagnetyczne. W reżimie harmonicznym przesunięcie fazowe fali emitowanej względem fali wymuszającej skutkuje różnym od 1 współczynnikiem załamania światła w ośrodku. Przy wyższych amplitudach pola istotna staje się anharmoniczność oscylatora. Nieliniowa polaryzacja ośrodka staje się wtedy źródłem fal o nowych częstościach.

Rozpatrzmy falę pobudzającą, w której występują dwie częstości ω_1 i ω_2

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + \text{c.c.} \quad (3.36)$$

Polaryzacja drugiego rzędu $P^{(2)}$ wyindukowana w wyniku oddziaływania fali z ośrodkiem ma postać

$$\begin{aligned} P^{(2)}(t) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) \\ &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \left(E_1^2 e^{-i2\omega_1 t} + E_2^2 e^{-i2\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + \text{c.c.} \right) \\ &\quad + 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} (E_1 E_1^* + E_2 E_2^*) \end{aligned} \quad (3.37)$$

3. UKŁAD POMIAROWY

W rozwinięciu pojawiły się nowe częstości: ω_1^2 , ω_2^2 , $\omega_1 + \omega_2$, $\omega_1 - \omega_2$, ich ujemne odpowiedniki oraz człon stały. Ośrodek wykazujący podatność drugiego rzędu pobudzony dwoma częstościami pola elektrycznego jednocześnie jest źródłem fal o nowych częstościach – drugich harmonicznym, sumie oraz różnicy częstości pobudzających. Przechodząc do domeny częstości można rozpisać człony polaryzacji poszczególnych komponentów częstości (pomijając człony sprzężone)

$$P(2\omega_1) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1^2, \quad (3.38)$$

$$P(2\omega_2) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_2^2, \quad (3.39)$$

$$P(\omega_1 + \omega_2) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2, \quad (3.40)$$

$$P(\omega_1 - \omega_2) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2^*, \quad (3.41)$$

$$P(0) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} (E_1 E_1^* + E_2 E_2^*). \quad (3.42)$$

Proces parametryczny, w którym w wyniku oddziaływania dwóch fal z ośrodkiem nieliniowym z niezerową podatnością drugiego rzędu generowana jest trzecia fala o innej częstości nazywany jest procesem mieszania trzech fal. Efektywność procesu jest duża, gdy powstające fale pochodzące z całej objętości ośrodka nieliniowego interferują ze sobą konstruktywnie dając makroskopową wiązkę. Z reguły własności ośrodka i geometria układu pozwalają na zaistnienie tylko jednego z wyżej wymienionych (równania 3.38 – 3.41) procesów jednocześnie.

Opisany powyżej jednowymiarowy model nie opisuje dobrze rzeczywistych procesów, w których zarówno kierunek i polaryzacja światła jak i orientacja ośrodka nieliniowego są parametrami swobodnymi. Aby w pełni opisać proces wprowadza się tensor podatności elektrycznej $\chi_{ijk}^{(2)}$ i rozpatruje się procesy w domenie częstości. W ogólności polaryzacja ośrodka powstająca w wyniku oddziaływania z dwoma falami płaskimi jest postaci

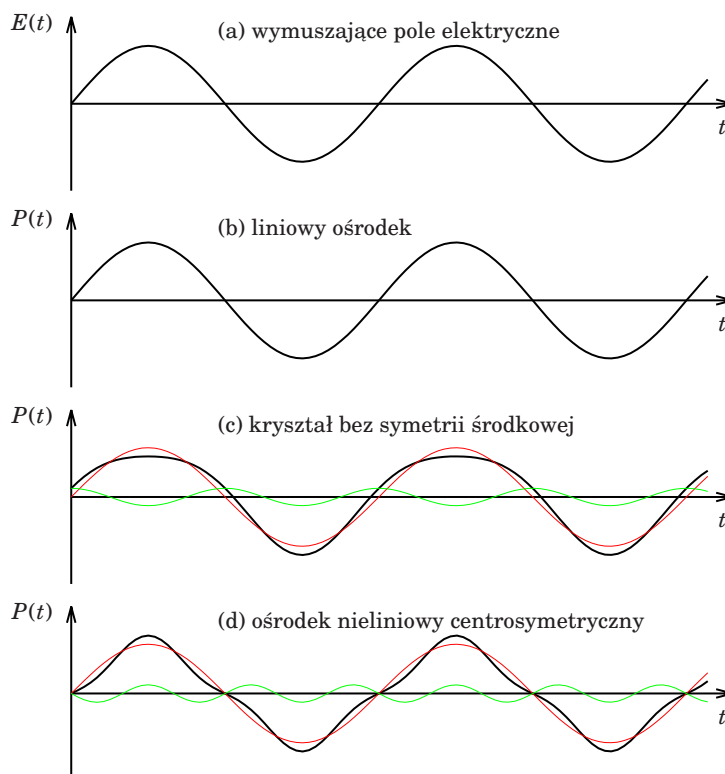
$$P_i(\omega_n + \omega_m) = \varepsilon_0 \sum_{jk} \sum_{(nm)} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m). \quad (3.43)$$

Indeksy i, j, k są indeksami przestrzennymi składowych wektorów polaryzacji i pól elektrycznych. Sumowanie po indeksach (nm) oznacza, że podczas sumowania (całkowania) suma częstości $\omega_1 + \omega_2$ jest stała.

W tensorze podatności można znaleźć wiele symetrii (permutacyjnych), które ostatecznie znacznie upraszczają jego postać i ilość niezależnych współczynników [39]. Założenie nieabsorbującego ośrodka – czyli typowego dla procesów parametrycznych – pozwala ograniczyć wartości współczynników do liczb rzeczywistych. Jeżeli dodatkowo zapostuluje się, że ośrodek jest bezdyspersyjny, współczynniki tensora podatności stają się niezależne od częstości pola elektrycznego, a indeksy i, j, k można dowolnie permutować

$$\chi_{ijk} = \chi_{jik} = \chi_{ikj} = \chi_{kij} = \chi_{kji} = \chi_{jki}. \quad (3.44)$$

Ostatnia symetria nazywana jest symetrią Kleinmana [82]. Założenie bezdyspersyjności ośrodka jest uzasadnione, gdy wszystkie pola elektryczne uczestniczące w procesie parametrycznym mają częstości istotnie niższe od najniższej częstości rezonansu optycznego w ośrodku. Podczas projektowania nieliniowych układów optycznych praktycznie zawsze przyjmuje się, że symetria Kleinmana jest spełniona. Odchyłki wynikające z łamania symetrii [83] są mniejsze niż dokładność wyznaczania eksperymentalnego nieliniowych parametrów materiałowych. Niedokładności pomiarów metodami takimi, jak Z-scan [84, 85] sięgają kilkunastu procent, a wyznaczone wartości istotnie zależą od jakości



Rysunek 3.17: Polaryzacja nieliniowa ośrodka – (a) sinusoidalne wymuszające pole elektryczne, (b) odpowiedź liniowego ośrodka (lub nieliniowego dla małych natężeń), (c) odpowiedź ośrodka nieliniowego z niezerową podatnością dielektryczną drugiego rzędu – oprócz odpowiedzi liniowej (kolor czerwony) pojawia się fala o podwojonej częstotliwości (zielona), (d) odpowiedź centrosymetrycznego ośrodka nieliniowego – pojawia się fala o potrójnej częstotliwości (zielona).

mierzonego kryształu, podczas gdy zmienność w funkcji częstotliwości jest typowo rząd wielkości mniejsza. Na koniec należy wspomnieć o istnieniu dodatkowych symetrii przestrzennych wynikających z grupy symetrii kryształu nieliniowego.

Dla układów w których warunek symetrii Kleinmana jest spełniony, często wprowadza się skróconą notację tensora podatności elektrycznej. Zdefiniujmy tensor d_{ijk} niezależny od częstotliwości jako

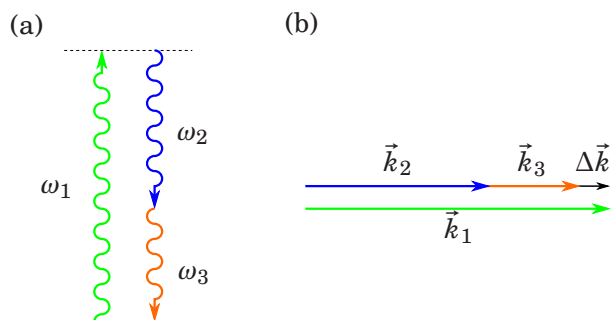
$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m). \quad (3.45)$$

Po podstawieniu do równania 3.43 polaryzację nieliniową drugiego rzędu możemy wtedy zapisać jako

$$P_i(\omega_n + \omega_m) = \sum_{jk} \sum_{(nm)} 2d_{ijk} E_j(\omega_n) E_k(\omega_m). \quad (3.46)$$

Symetria Kleinmana sprawia, że tensor d_{ijk} jest symetryczny ze względu na zamianę kolejności swoich dwóch ostatnich indeksów. W uproszczonej notacji ilość indeksów w tensorze d_{ijk} jest redukowana do dwóch d_{il} zgodnie z tabelą przypisania

$$\begin{array}{l} jk: \quad 11 \quad 22 \quad 33 \quad 23,32 \quad 13,31 \quad 12,21 \\ l: \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \end{array} \quad (3.47)$$



Rysunek 3.18: Współliniowe mieszanie trzech fal – (a) w procesie OPA lub DFG fotony o częstotliwości ω_1 są zamieniane na pary fotonów o częstotliwościach ω_2 i ω_3 , (b) aby proces był efektywny, musi być również spełniona zasada zachowania pędu, czyli dopasowanie fazowe.

Wyniki pomiarów nieliniowej podatności drugiego rzędu w kryształach są najczęściej publikowane w postaci zbioru wartości d_{il} .

Dla ustalonej geometrii procesu nieliniowego (ustalonych polaryzacji i kierunków propagacji wiązek) wprowadza się parametr d_{eff} – jedną liczbę, lub prostą funkcję kątów orientacji kryształu, która określa efektywną podatność elektryczną ośrodka dla danego procesu.

Materiały, które wykazują symetrię środkową (zarówno kryształy, jak i wszystkie ciecze oraz ośrodki amorficzne, takie jak szkła) mają ze względów geometrycznych zerową wartość tensora podatności drugiego rzędu $\chi^{(2)}$. W ośrodkach tego typu możliwe są procesy nieliniowe wyższych rzędów, w których główną rolę odgrywa podatność trzeciego rzędu $\chi^{(3)}$. Należą do nich: mieszanie czterech fal (np. bezpośrednie generowanie trzeciej harmonicznej), samomodulacja i wzajemna modulacja fazy, samoogniskowanie. Ośrodki nieliniowe, dla których $\chi^{(2)} = 0$ są nazywane ośrodkami kerrowskimi.

Możliwe odpowiedzi ośrodków są przedstawione na rysunku 3.17.

Dopasowanie fazowe

Oprócz zasady zachowania energii wyrażonej równaniem 3.30 w procesie nieliniowym musi być również spełniona zasada zachowania pędu. Podobnie, jak w przypadku wzmacniania parametrycznego (równanie 3.29), zasadę zachowania pędu można wyrazić przez wiąź na sumę wektorów falowych wiązek uczestniczących w procesie.

$$\vec{k}_1 = \vec{k}_2 + \vec{k}_3. \quad (3.48)$$

W przeciwieństwie do zasady zachowania energii, zachowanie pędów nie musi być ściśle spełnione (rys. 3.18). Niezerowa różnica pomiędzy pędami

$$\Delta k = |\vec{k}_1 - \vec{k}_2 - \vec{k}_3| \quad (3.49)$$

powoduje jednak zmniejszenie sprawności przetwarzania. Na proces można spojrzeć z punktu widzenia optyki falowej. Aby uzyskać dużą sprawność procesu, na końcową wiązkę składa się wiele przyczynków wygenerowanych na całej drodze oddziaływania L_{int} (najczęściej odpowiadającej grubości kryształu nieliniowego). Warunek zachowania pędów sprawia, że wszystkie fotony o wektorze falowym \vec{k}_3 wygenerowane podczas

propagacji wiązek przez kryształ są w tej samej fazie i interferują konstruktywnie tworząc makroskopową wiązkę. Warunek nazywany jest warunkiem dopasowania fazowego.

Dopasowanie fazowe znika, gdy fotony wygenerowane na początku drogi oddziaływania są przesunięte w fazie o π względem fotonów wygenerowanych na końcu drogi oddziaływania. Można zatem łatwo zdefiniować warunek efektywnego dopasowania fazowego przez nierówność

$$\Delta k L_{\text{int}} < \pi. \quad (3.50)$$

Długość wektora falowego w ośrodku wiąże się z częstotliwością przez relację

$$|\vec{k}| = \frac{n(\omega)}{c} \omega, \quad (3.51)$$

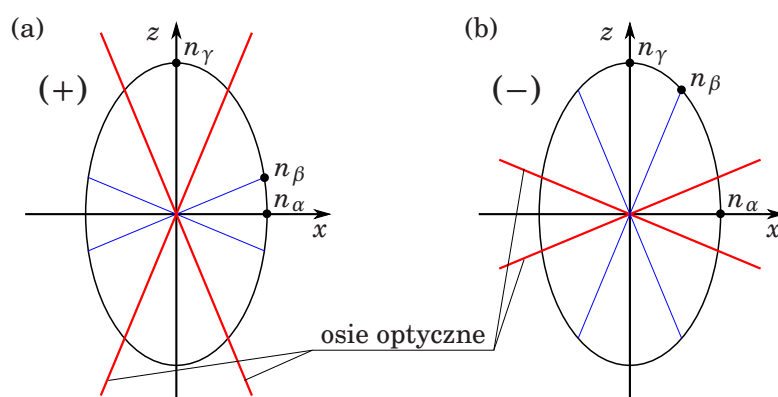
gdzie $n(\omega)$ jest współczynnikiem załamania światła dla częstotliwości ω , a c prędkością światła. Dopasowanie fazowe jest z reguły niemożliwe do osiągnięcia w jednorodnych ośrodkach z powodu dyspersji prędkości fazowej. Problem ten rozwiązuje się przez użycie dwójłomnych kryształów nieliniowych.

Kryształy dwójłomne dzielą się na jedno- i dwuosiowe. Kryształy jednoosiowe posiadają wyróżnioną oś symetrii, wzdłuż której pole elektryczne „czuje” inny współczynnik załamania światła niż wzdłuż dowolnego prostopadłego do niej kierunku. Wyróżniona oś nazywana jest osią optyczną kryształu. Definiuje ona kierunek, wzdłuż którego światło propaguje się ze współczynnikiem załamania niezależnym od polaryzacji. Współczynnik ten nazywamy zwyczajnym i oznaczamy jako n_o . Dla światła propagującego się w płaszczyźnie prostopadłej współczynnik załamania jest zależny od polaryzacji. Światło spolaryzowane w kierunku osi optycznej propaguje się z nadzwyczajnym współczynnikiem załamania światła n_e , natomiast spolaryzowane prostopadle ze współczynnikiem n_o .

W kryształach jednoosiowych wartości efektywnego współczynnika załamania światła tworzą elipsoidę obrotową. Kryształ nazywamy dodatnim, jeśli $n_e > n_o$ oraz ujemnym, jeśli $n_e < n_o$.

Kryształy dwuosiowe nie posiadają symetrii obrotowej. Można w nich wyróżnić trzy prostopadłe kierunki. Liniowo spolaryzowane fale, dla których pole elektryczne jest równoległe do jednego z tych trzech kierunków propagują się w kryształach z jednym z wyróżnionych współczynników załamania światła $n_\alpha, n_\beta, n_\gamma$.

W kryształach dwuosiowych wartości efektywnego współczynnika załamania światła zależnego od kierunku pola elektrycznego tworzą elipsoidę, której półosie mają długości $n_\alpha, n_\beta, n_\gamma$, przy czym $n_\alpha < n_\beta < n_\gamma$. Elipsoidalna nazywana jest indykatrixą (ang. *indicatrix*) współczynnika załamania światła. Znając wartości i orientację trzech wyróżnionych współczynników załamania można wyznaczyć efektywny współczynnik dla światła o dowolnej polaryzacji propagującego się w dowolnym kierunku. W tym celu znajduje się przecięcie indykatrixy z powierzchnią równoległą do frontów falowych propagującego się światła (prostopadłą do wektora falowego \vec{k}), przechodzącą przez środek indykatrixy. Kształt przecięcia jest elipsą, której osie wyróżniają dwa kierunki bazowe dla dwóch liniowych polaryzacji światła. Długości półosi otrzymanej elipsy są współczynnikami załamania światła odpowiednimi dla tych polaryzacji. W elipsoidzie z trzema różnymi osiami głównymi można znaleźć dwa tego typu cięcia, które tworzą koła. Kierunki prostopadłe do nich tworzą dwie osie optyczne kryształu. Światło propaguje się wzdłuż osi optycznych ze współczynnikiem załamania n_β niezależnie od swojej polaryzacji.



Rysunek 3.19: Przekrój indyktrisy kryształu dwuosowego – płaszczyzna cięcia x - z nazywana jest płaszczyzną optyczną kryształu, kolorem czerwonym zaznaczono osie optyczne kryształu, kolorem niebieskim rzuty cięć prostopadłych do osi, które są okręgami; (a) kryształ dwuosowy dodatni, (b) kryształ dwuosowy ujemny.

Przyjęło się [86] (mimo wielu rozbieżności we wcześniejszych, jak i późniejszych [87] publikacjach), że układ współrzędnych kryształu jest związany ze współczynnikami załamania światła w następujący sposób: wartościom $n_\alpha, n_\beta, n_\gamma$ odpowiadają odpowiednio współrzędne x, y, z oraz

$$n_\alpha = n_x \leq n_\beta = n_y \leq n_\gamma = n_z, \quad (3.52)$$

przy czym dla kryształów

$$\text{dwuosowych: } n_x < n_y < n_z, \quad (3.53)$$

$$\text{jednosioowych dodatnich: } (n_x = n_y = n_o) < (n_z = n_e), \quad (3.54)$$

$$\text{jednosioowych ujemnych: } (n_x = n_e) < (n_y = n_z = n_o). \quad (3.55)$$

Jeżeli kąt między osiami optycznymi a osią z indyktrisy jest mniejszy niż 45° , kryształ dwuosowy nazywamy dodatnim, jeżeli natomiast jest większy, ujemnym (rys. 3.19).

Dopasowanie fazowe w kryształach dwójłomnym można osiągnąć przez odpowiednie dobranie kierunków propagacji i polaryzacji wiązek w kryształach. W poniższej analizie będzie rozważane tak zwane współliniowe dopasowanie fazowe (ang. *collinear phase matching*), w którym wszystkie trzy fale propagują się w tym samym kierunku (mają równoległe wektory falowe, jak na rysunku 3.18).

Wprowadźmy laboratoryjny układ współrzędnych $x'y'z'$ obrócony względem układu xyz kryształu optycznego. W układzie laboratoryjnym wszystkie wiązki propagują się z wektorami falowymi równoległymi do osi z' . Podążając za [88] wprowadźmy sferyczny układ współrzędnych określający kąty pomiędzy $x'y'z'$ i xyz zgodnie ze zdefiniowanymi w [86] orientacjami.

Dla orientacji dodatnich kryształów nieliniowych (ang. *positive nonlinear optics frame*) kąt θ jest kątem zenitalnym pomiędzy osią z i osią z' , natomiast φ kątem azymutalnym pomiędzy osią x a rzutem osi z' na płaszczyznę xy . Macierz przejścia

między układami jest następująca

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta \cos\varphi & -\sin\varphi & \sin\theta \cos\varphi \\ \cos\theta \sin\varphi & \cos\varphi & \sin\theta \sin\varphi \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \quad (3.56)$$

Dla orientacji ujemnych kryształów nieliniowych (ang. *negative nonlinear optics frame*) kąt θ jest kątem zenitalnym pomiędzy osią x i osią z' , natomiast φ kątem azymutalnym pomiędzy osią y a rzutem osi z' na płaszczyznę yz . Macierz przejścia pomiędzy układami jest następująca

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\sin\theta & 0 & \cos\theta \\ \cos\theta \cos\varphi & -\sin\varphi & \sin\theta \cos\varphi \\ \cos\theta \sin\varphi & \cos\varphi & \sin\theta \sin\varphi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \quad (3.57)$$

W obu przypadkach sferyczny układ współrzędnych został dobrany w taki sposób, aby kąt θ był kątem azymutalnym określającym odchylenie wektora falowego \vec{k} od osi głównej indyktrisy, która znajduje się najbliżej (w sensie kąta odchylenia) osi optycznych kryształu. Dla kryształów jednoosiowych jest to kąt odchylenia od osi. Pozostałe współrzędne wskazują kierunki dwóch pozostałych osi głównych kryształu w kolejności rosnącego współczynnika załamania. Zakłada się, że wszystkie układy współrzędnych mają dodatnią orientację.

Rozpatrzmy wiązkę propagującą się w kryształach jednoosiowych spolaryzowaną w kierunku x' , tzn. taką, dla której oś optyczna kryształu leży w płaszczyźnie zdefiniowanej przez wektory polaryzacji oraz kierunek propagacji wiązki. Współczynnik załamania światła, z którym propaguje się ta wiązka zmienia się płynnie wraz ze zmianą kąta θ pomiędzy wartościami n_e i n_o . Wiązkę tę nazywamy wiązką nadzwyczajną (e). Wiązka o polaryzacji prostopadłej propaguje się zawsze ze współczynnikiem n_o , niezależnie od kąta θ . Wiązkę taką nazywamy zwyczajną (o). Dopasowanie fazowe procesu mieszania trzech fal stroi się przez obracanie kryształu – zmianę kąta θ . Jak łatwo zauważyć, co najmniej jedna z wiązek musi być nadzwyczajna, aby zastosować ten mechanizm do uzyskania dopasowania fazowego.

W zależności od tego, która z wiązek jest zwyczajną lub nadzwyczajną, rozróżnia się dwa najczęściej stosowane typy oddziaływań nieliniowych. Dopasowanie fazowe typu I ma miejsce wtedy, gdy wiązka jałowa i sygnałowa mają takie same polaryzacje. Oznacza się go również jako dopasowanie *ooe* lub *eeo* (od pierwszych liter angielskich słów *ordinary* – zwyczajny i *extraordinary* – nadzwyczajny). W dopasowaniu fazowym typu II wiązka jałowa i sygnałowa mają różne polaryzacje. Oznacza się je również jako dopasowanie *oeo*, *oee*, *eeo*, lub *oeo*, w zależności od kombinacji polaryzacji oddziałujących fal.

W kryształach dwuosiowych dopasowanie fazowe uzyskuje się analogicznie jak w jednoosiowych przez dobór kąta obrotu kryształu w jednej z płaszczyzn. Dla kryształu dwuosiowego dodatniego

$$\begin{aligned} \text{płaszczyzna } yz: & \quad 0^\circ < \theta < 90^\circ, \quad \varphi = 90^\circ, \\ \text{płaszczyzna } zx: & \quad 0^\circ < \theta < 90^\circ, \quad \varphi = 0^\circ, \\ \text{płaszczyzna } xy: & \quad \theta = 90^\circ, \quad 0^\circ < \varphi < 90^\circ, \end{aligned} \quad (3.58)$$

3. UKŁAD POMIAROWY

a dla kryształu dwuosowego ujemnego

$$\begin{aligned} \text{płaszczyzna } yz: & \quad \theta = 90^\circ, 0^\circ < \phi < 90^\circ, \\ \text{płaszczyzna } zx: & \quad 0^\circ < \theta < 90^\circ, \phi = 90^\circ, \\ \text{płaszczyzna } xy: & \quad 0^\circ < \theta < 90^\circ, \phi = 0^\circ. \end{aligned} \quad (3.59)$$

Dla zachowania jasności oznaczeń, obliczenia parametrów dopasowania fazowego będą poniżej przedstawione dla obu typów dopasowania na przykładzie kryształów dwuosowych dodatnich z płaszczyzną zx wybraną jako płaszczyzna obrotu. W przypadku kryształów jednoosiowych lub inaczej zorientowanych dwuosowych należy pamiętać o odpowiedniej permutacji współrzędnych, w tym kąta obrotu i zamianie wartości współczynników załamania światła.

Dopasowanie fazowe typu I

Typ I dopasowania fazowego (w rozważaniach ograniczymy się to odpowiednika typu *ooe* dla kryształów jednoosiowych) oznacza, że wiązki sygnałowa ω_2 i jałowa ω_3 propagują się z tą samą polaryzacją. Obie wiązki mają pole elektryczne skierowane wzdłuż osi y i propagują się ze współczynnikiem załamania $n_\beta(\omega_2)$ i $n_\beta(\omega_3)$. W kryształach jednoosiowych są nazywane wiązkami zwyczajnymi. Wiązka pompująca $\omega_1 = \omega_2 + \omega_3$ propaguje się z prostopadłą polaryzacją z efektywnym współczynnikiem załamania $n_p(\theta)$ przyjmującym wartości pomiędzy $n_\alpha(\omega_1)$ i $n_\gamma(\omega_1)$ w zależności od wartości kąta obrotu kryształu θ , przy czym

$$\frac{\sin^2 \theta}{n_\gamma^2(\omega_1)} + \frac{\cos^2 \theta}{n_\alpha^2(\omega_1)} = \frac{1}{n_p^2(\theta)}. \quad (3.60)$$

Jest to wiązka nadzwyczajna w kryształach jednoosiowych.

Jednocześnie wiadomo z równań 3.48 i 3.51, że warunek dopasowania fazowego jest spełniony, jeśli

$$\frac{n(\omega_1)}{\lambda_1} = \frac{n(\omega_2)}{\lambda_2} + \frac{n(\omega_3)}{\lambda_3}, \quad (3.61)$$

co przekłada się w rozważanym przykładzie na warunek

$$n_p(\theta) = \lambda_1 \left(\frac{n_\beta(\omega_2)}{\lambda_2} + \frac{n_\beta(\omega_3)}{\lambda_3} \right). \quad (3.62)$$

Po przekształceniu wzoru 3.60 otrzymujemy wartość kąta θ , dla którego spełnione jest dopasowanie fazowe

$$\theta = \arcsin \left(\sqrt{\left(\frac{1}{n_p^2(\theta)} - \frac{1}{n_\alpha^2(\omega_1)} \right) / \left(\frac{1}{n_\gamma^2(\omega_1)} - \frac{1}{n_\alpha^2(\omega_1)} \right)} \right). \quad (3.63)$$

Dopasowanie fazowe typu II

Typ II dopasowania fazowego (w rozważaniach ograniczymy się to odpowiednika typu *oeo* dla kryształów jednoosiowych) oznacza, że wiązka sygnałowa ω_2 propaguje się tak samo, jak w przypadku typu I, z polaryzacją prostopadłą do płaszczyzny obrotu kryształu i ze współczynnikiem załamania $n_\beta(\omega_2)$. Pozostałe dwie wiązki (jałowa i pompująca) mają taką samą polaryzację, prostopadłą do wiązki sygnałowej, a ich współczynniki załamania

$n_i(\theta)$ i $n_p(\theta)$ zależą, podobnie jak poprzednio (równanie 3.60), od kąta θ i dla wiązki jałowej spełniają równanie

$$\frac{\sin^2 \theta}{n_\gamma^2(\omega_3)} + \frac{\cos^2 \theta}{n_\alpha^2(\omega_3)} = \frac{1}{n_i(\theta)}. \quad (3.64)$$

Równanie 3.61 dla geometrii dopasowania typu II przyjmuje postać

$$\frac{n_p(\theta)}{\lambda_1} = \frac{n_\beta(\omega_2)}{\lambda_2} + \frac{n_i(\theta)}{\lambda_3}. \quad (3.65)$$

Układ równań 3.60, 3.64 oraz 3.65 nie ma analitycznego rozwiązania dla kąta θ tak, jak w poprzednim przypadku. Da się go jednak łatwo rozwiązać numerycznie metodą bisekcji, ponieważ wartość niedopasowania fazowego jest monotoniczną funkcją kąta θ w zakresie od 0 do $\pi/2$.

Niedopasowanie prędkości grupowych

W rozdziale 3.1.3 zostało zdefiniowane pojęcie prędkości grupowej, czyli prędkości, z jaką porusza się obwiednia impulsu światła w ośrodku. Jeżeli pomiędzy trzema oddziałującymi ze sobą w procesie mieszania trzech fal impulsami występuje istotna różnica prędkości grupowych, może to doprowadzić do znacznego skrócenia efektywnej drogi oddziaływania impulsów, lub wydłużenia czasu trwania generowanych impulsów. Oba te zjawiska są niepożądane w układach parametrycznych. Dąży się do doboru takich kryształów nieliniowych, aby dla rozważanej geometrii układu oraz zakresu przetwarzanych długości fal różnica prędkości grupowych oddziałujących impulsów światła była jak najmniejsza.

Definiuje się wielkość zwaną niedopasowaniem prędkości grupowych (ang. *group velocity mismatch*, GVM) jako różnicę odwrotności prędkości grupowych dla wybranej pary impulsów. Do porównań kryształów w tej pracy zostały użyte pary wiązek pompująca-sygnalowa oraz pompująca-jałowa.

$$\text{GVM}_{s-p} = \text{GVM}_{2-1} = \frac{1}{v_g(\omega_2)} - \frac{1}{v_g(\omega_1)}, \quad (3.66)$$

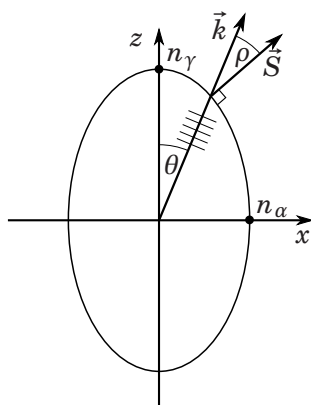
$$\text{GVM}_{i-p} = \text{GVM}_{3-1} = \frac{1}{v_g(\omega_3)} - \frac{1}{v_g(\omega_1)}. \quad (3.67)$$

Najczęściej stosowaną jednostką GVM jest fs/mm. Wartość niedopasowania daje informację o tym, o ile femtosekund będą opóźnione względem siebie dwa impulsy światła po przejściu jednego milimetra w ośrodku.

Dryf przestrzenny

Podczas gdy niedopasowanie prędkości grupowych powoduje rozsuwanie się impulsów w czasie, zjawisko zwane dryfem przestrzennym (ang. *spatial walk-off*) jest odpowiedzialne za pogarszanie się przestrzennego (poprzecznego) przekrywania się wiązek światła.

Dryf przestrzenny może powstać w anizotropowych (dwójłomnych) kryształach w wyniku pojawienia się niezerowego kąta pomiędzy wektorem falowym \vec{k} propagującej się wiązki a wektorem Poynting'a \vec{S} (rys. 3.20). Zjawisko pojawia się dla wiązek



Rysunek 3.20: Dryf przestrzenny wiązki – \vec{k} – wektor falowy wiązki (z zaznaczonymi symbolicznie frontami falowymi), \vec{S} – wektor Poyntinga prostopadły do przekroju indykatrysy, ρ – kąt dryfu przestrzennego.

nadzwyczajnych w kryształach jednoosiowych (i dla prawie wszystkich w kryształach dwuosiowych) [89].

$$\rho = \frac{(n_\alpha^2 - n_\gamma^2) \cos \theta \sin \theta}{(n_\alpha \sin \theta)^2 + (n_\gamma \cos \theta)^2}. \quad (3.68)$$

Syntetyczna miara jakości

Syntetyczna miara jakości (ang. *figure of merit*, FM) jest często stosowanym sposobem na określenie efektywności przetwarzania światła w kryształach dla wybranych długości oddziałujących fal i konfiguracji geometrycznej procesu. Dla procesu generacji różnicy częstości (DFG) lub wzmocnienia parametrycznego (OPA) istnieją analityczne rozwiązania w reżimie dużego natężenia wiązki pompującej (reżim wzmocnienia nienasyconego). Ilość fotonów w wiązce jałowej i sygnałowej rośnie wykładniczo z długością drogi oddziaływania fal. Dla takiego modelu można zdefiniować miarę FM jako wartość współczynnika w wykładniku rozwiązania [35]

$$\text{FM} = \frac{d_{\text{eff}}}{\sqrt{\lambda_2 \lambda_3 n_1 n_2 n_3}}. \quad (3.69)$$

Miara pozwala na łatwe porównanie wydajności różnych kryształów dla zadanego procesu parametrycznego w funkcji długości generowanej fali.

3.1.7 Dobór kryształu do procesu różnicy częstości

Liczba kryształów nieliniowych stosowanych w podczerwieni systematycznie wzrasta [90, 91]. Nowe kryształy badane są pod kątem wielu czynników wpływających na przydatność w optyce, takich jak: możliwości i geometrii dopasowania fazowego, sprawności przetwarzania światła, progu zniszczenia, jakości i kosztu wytwarzania, możliwości obróbki mechanicznej, parametrów fizykochemicznych. Poniżej przedstawiona jest krótka charakterystyka wybranych kryształów wraz ze wstępną ich selekcją, a następnie głębsza analiza kilku najbardziej obiecujących. W [92] można znaleźć jedno z lepszych

opracowań porównujących kryształy nieliniowe pod kątem przydatności do generacji femtosekundowych impulsów podczerwonych za pomocą różnych metod.

AgGaS₂ (AGS)

Jest to jeden z najczęściej stosowanych kryształów nieliniowych do generowania średniej podczerwieni w procesie różnicy częstości. Był stosowany zarówno w układach z wiązkami ciągłymi z dopasowaniem fazowym osiąganym przez obrót lub kontrolę temperatury [93], jak i w układach impulsowych, takich jak oscylator parametryczny (ang. *optical parametric scillator*, OPO) [94–96] lub do generacji różnicy częstości z impulsów femtosekundowych [92] w układach kilohercowych [41, 97], w układach pracujących na częstościach setek kiloherców [79, 80] oraz dziesiątek megaherców [98, 99].

Współczynniki Sellmeier’a dla kryształu AGS zostały opublikowane w kilku pracach, jednak dwa źródła [100, 101] zostały zweryfikowane w [93] jako najbardziej dokładne.

Kryształ pozwala na dopasowanie fazowe zarówno pierwszego, jak i drugiego typu, jednak w procesie różnicy częstości rozpatrywanym w niniejszej pracy dopasowanie typu II jest bardziej efektywne w prawie całym zakresie przezroczystości kryształu.

AgGaSe₂ (AGSe)

Kryształ AGSe w porównaniu z AGS ma zakres przezroczystości przesunięty ku dłuższym falom oraz wyższy od niego współczynnik nieliniowości (tabela 3.1). Jest najczęściej stosowany w układach, w których wymagana jest praca na falach dłuższych, niż 13 μm [102], gdzie kryształ AGS przestaje być przezroczysty. Jednocześnie jego zastosowanie w mieszaniu częstości pochodzących ze wzmacniacza OPA lub oscylatora OPO pompowanych źródłem z lasera szafirowego o długości fali 800 nm jest ograniczone ze względu na mniejszą przerwę energetyczną kryształu. Mała przerwa energetyczna prowadzi do dwufotonowej absorpcji wiązki sygnałowej z OPO lub OPA. Mimo to zostało zademonstrowane działanie tego kryształu do generowania podczerwieni w zakresie 5...18 μm w procesie mieszania częstości pochodzącej z oscylatora parametrycznego [103–105] oraz jako element nieliniowy w oscylatorze parametrycznym [106]. Wśród innych zastosowań można znaleźć generację drugiej [107, 108] oraz wyższych [109] harmonicznych z lasera CO₂, przetwarzanie przez sumowanie częstości (ang. *up-conversion*) średniej podczerwieni do zakresu widzialnego [110] oraz generację impulsów terahercowych [111].

Dyspersja kryształu opisana jest w [101].

GaSe

Posiada wyjątkowo duży nieliniowy współczynnik podatności $d_{22} = 57,7$ pm/V. Jego wadą jest brak możliwości polerowania kryształu pod dowolnym kątem. Jedyną możliwą formą obróbki jest rozłupywanie wzdłuż płaszczyzny krystalicznej $\theta = 0^\circ$, przez co kąt padania mieszanych ze sobą wiązek nie jest optymalny. Ponadto stosunkowo duża wartość niedopasowania prędkości grupowych (GVM) sprawia, że w kryształach nie da się uzyskać impulsów krótszych niż ok 200 fs za pomocą generacji różnicy częstości. Mimo swoich wad kryształ GaSe jest stosowany w układach o poszerzonym paśmie: do długości fali 18 μm [99, 103, 112], do 20 μm [113, 114] oraz aż do prawie 29 μm [115].

3. UKŁAD POMIAROWY

Niektóre z tych układów są używane jako źródła wiązek próbkujących do spektroskopii czasoworozdzielczej. [116]

Dyspersja kryształu opisana jest w [117].

AgGaGe₅Se₁₂ (AGGSe)

Kryształ ten [118] został zademonstrowany, jako alternatywa do powszechnie stosowanych kryształów AGS i AGSe dla generacji średniej podczerwieni w procesie różnicy częstości [119, 120]. Posiada większą przerwę energetyczną niż AGSe i GaSe, dzięki czemu ma również większy próg zniszczenia. Mimo, że kryształ w rzeczywistości jest dwuosiowy, często jest rozważany jako kwazi-jednososiowy ze względu na bardzo bliskie wartości $n_y = n_\beta$ i $n_z = n_\gamma$ w całym zakresie jego przezroczystości. Jednocześnie kryształ wykazuje większą nieliniowość w płaszczyźnie zx niż xy , dzięki czemu wystarczy rozważyć jedynie procesy zachodzące w płaszczyźnie zx .

Nieliniowe parametry kryształu zostały wyznaczone [119] z wykorzystaniem procesu generowania drugiej harmonicznej fali o długości 3 μm . Zaprezentowany został eksperyment, w którym w procesie różnicy częstości zostały wygenerowane impulsy femtosekundowe strojone w zakresie 4...7,5 μm . Dla procesu różnicy częstości opisywanego w niniejszej pracy jedyną możliwą konfiguracją dla tego kryształu jest przetwarzanie typu I (ooe).

Do obliczeń numerycznych zrobionych przez autora zostały użyte wzory Sellmeier'a z pracy [119].

HgGa₂S₄ (HGS)

Kryształ HGS był od początku uznawany za obiecującego kandydata do procesów generacji różnicy częstości. Jego własności dyspersyjne i zakres przezroczystości są podobne do powszechnie stosowanego kryształu AGS. Jednocześnie ma od niego około dwukrotnie większy nieliniowy współczynnik podatności. W [121, 122] zademonstrowana została generacja drugiej harmonicznej lasera CO₂. Została pokazana istotnie większa sprawność przetwarzania niż w kryształach AGSe i GaSe, ale mniejsza niż w kryształach ZnGeP₂ (kryształ ZnGeP₂, mimo swoich zalet, został wykluczony z niniejszej analizy ze względu na absorpcję w obszarze fal krótszych niż 2 μm). Kryształ charakteryzuje się również wyższym progiem zniszczenia niż wspomniane wcześniej kryształy.

Generacja różnicy częstości w zakresie 4...12 μm w kryształach HGS i AGS została porównana w [123]. Analiza przydatności różnych kryształów do generacji podczerwieni, w tym AGS i HGS, została przedstawiona w [92]. W obu publikacjach sugeruje się, że kryształ HGS zdaje się być preferowanym materiałem w układach generacji średniej podczerwieni. W innych publikacjach [124] opisane jest zastosowanie kryształu w oscylatorach parametrycznych.

Mimo swoich niezaprzeczalnie dobrych właściwości, według najlepszej wiedzy autora, kryształ nie został do tej pory użyty w układach femtosekundowej spektroskopii czasoworozdzielczej.

Pomiar dyspersji kryształu został opisany w [125], a wyniki obliczeń podatności liniowej i nieliniowej drugiego rzędu w [126]. Należy zaznaczyć tutaj, że w wielu publikacjach, np. [127] dotyczących zastosowań lub analizy kryształu HGS powtarza się wzmianka o braku pewności co do względnych znaków współczynników d_{36} i d_{31} . Sugerowane jest jednocześnie orientowanie kryształu pod kątem $\varphi = 45^\circ$, przy którym

maksymalizowany jest dominujący człon w równaniu na d_{eff} zawierający współczynnik d_{36} (patrz tabela 3.1).

AgGaGeS₄ (AGGS)

Kryształ dwuosiowy [128], często traktowany jako jednoosiowy [129] ze względu na prawie identyczne współczynniki załamania n_x i n_y . Kryształ jest opisywany, jako obiecujące rozwiązanie do mieszania impulsów pochodzących bezpośrednio ze źródła szafirowego o długości fali 800 nm z falami średniej podczerwieni. Warunki dopasowania fazowego dla procesów drugiej harmonicznej i różnicy częstości są badane w [128, 129]. W kryształach możliwy jest tylko typ I oddziaływania. Dla typu II wartość $d_{\text{eff}} = 0$. Kryształ został również z powodzeniem użyty do pomiarów długości femtosekundowych impulsów w zakresie średniej podczerwieni metodą spektralnie rozdzielonej wzajemnej korelacji [130, 131] – opisanej obszerniej w rozdziale 3.4.4 niniejszej pracy.

Hodowla kryształu została opisana w [118].

Do obliczeń numerycznych zrobionych przez autora zostały użyte wzory Sellmeier'a z pracy [128].

Inne kryształy

W zakresie średniej podczerwieni używane są z powodzeniem również inne kryształy, takie, jak między innymi: ZnGeP₂, GaAs, CdSe, Tl₃AsSe₃, które jednak zostały pominięte ze względu na niedopasowane okno przezroczystości, brak możliwości dopasowania fazowego dla procesu DFG lub zbyt niskie wartości nieliniowego współczynnika podatności dielektrycznej.

Parametry opisanych wyżej kryształów zostały zestawione w tabeli 3.1.

Analiza parametrów wybranych kryształów

Spośród opisanych wyżej kryształów, GaSe został pominięty w dalszej analizie z powodu dużej wartości niedopasowania prędkości grupowych i braku dowolności wyboru kąta cięcia kryształu. Obie te wady powodują pogorszenie parametrów generowanych impulsów (wydłużenie i straty na powierzchniach) i w rezultacie pogorszenie rozdzielczości czasowej układu pomiarowego.

Analiza procesu DFG w kryształach AGGS została również pominięta ze względu na jego niską nieliniowość. Kryształ został ostatecznie użyty w układzie do diagnostyki impulsów opisanej w rozdziale 3.4.4.

Na rysunku 3.21 przedstawione zostały współczynniki załamania potencjalnych kandydatów. Większa różnica współczynników dla różnych osi kryształu często wiąże się z jego większą nieliniowością i szerszym zakresem dopasowania fazowego. Niestety oznacza też z reguły większe niedopasowanie prędkości grupowych (GVM) i szerokopasmowe dopasowanie (mały zakres zmienności kątów dopasowania), które w procesie różnicy częstości może być niepożądane ze względu na konkurencyjność procesów przetwarzania na różnych długościach fal. Oba te niekorzystne zjawiska mogą powodować obniżenie gęstości widmowej mocy w generowanym impulsie średniej podczerwieni. Ponadto duże wartości GVM powodują wzajemne szybkie „mijanie się” oddziałujących impulsów, co skraca ich efektywną drogę oddziaływania lub wydłużają czas trwania generowanego impulsu. Ostatnią istotną konsekwencją dużej różnicy współczynników

3. UKŁAD POMIAROWY

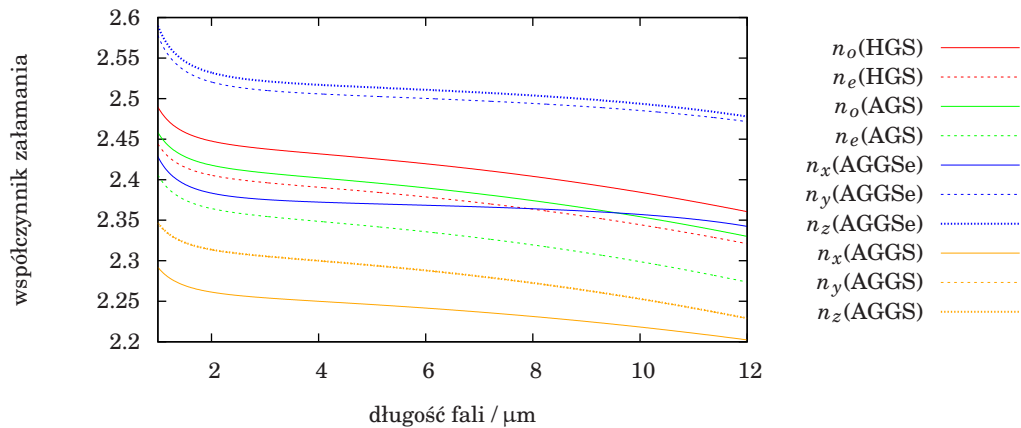
kryształ	grupa sym., rodzaj [*]	przezroczystość/ μm	typy procesów nieliniowych [†] , d_{eff}	$d_{ij}/$ $\text{pm} \cdot \text{V}^{-1}$	bibliografia
AgGaS ₂ (AGS)	$\bar{4}2\text{m}(-)$ u	0,5 – 13,2	$d_{ooe} = d_{36} \sin \theta \sin(2\varphi)$ $d_{eoe} = d_{oe} = d_{36} \sin(2\theta) \cos(2\varphi)$	$d_{36} = 12,7$	[41, 79, 80, 92–101, 123]
AgGaSe ₂ (AGSe)	$\bar{4}2\text{m}(-)$ u	0,71 – 18	$d_{ooe} = d_{36} \sin \theta \sin(2\varphi)$ $d_{eoe} = d_{oe} = d_{36} \sin(2\theta) \cos(2\varphi)$	$d_{36} = 35$	[101, 103–111]
GaSe	$\bar{6}2\text{m}(-)$ u	0,65 – 19	$d_{ooe} = d_{22} \cos \theta \sin(3\varphi)$ $d_{eoe} = d_{oe} = d_{22} \cos^2 \theta \cos(3\varphi)$	$d_{22} = 57,7$	[99, 103, 112–117]
AgGaGe ₅ Se ₁₂ (AGGSe)	$\text{mm}2(-)$ b	0,63 – 16	$d_{ooe} = d_{32} \sin \varphi; (xy)$ $d_{eoo} = d_{32} \sin^2 \theta + d_{31} \cos^2 \theta; (yz)$ $d_{oeo} = d_{31} \cos \theta; (zx)$	$d_{31} = 28$ $d_{32} = 14,5$	[119, 120]
HgGa ₂ S ₄ (HGS)	$\bar{4}(-)$ u	0,59 – 12,8	$d_{ooe} = (d_{36} \sin(2\varphi) + d_{31} \cos(2\varphi)) \sin \theta$ $d_{eoe} = d_{oe} =$ $(d_{36} \cos(2\varphi) - d_{31} \sin(2\varphi)) \sin(2\theta)$	$d_{36} = 22,9$ [‡] $d_{31} = 7,6$	[92, 121–127]
AgGaGeS ₄ (AGGS)	$\text{mm}4(-)$ b	0,45 – 11,5	$d_{ooe} = d_{32} \sin(\varphi) (xy)$ $d_{eoo} = d_{32} \sin(\theta)^2 + d_{31} \cos(\theta)^2 (yz)$ $d_{oeo} = d_{31} \cos(\theta) (zx)$	$d_{31} = 15$ $d_{32} = 8$ $d_{33} = 8$	[118, 128, 128–131]

* Znaki (+) oraz (-) oznaczają dodatni lub ujemny kryształ; u i b oznaczają jedno- lub dwuosiowy kryształ.

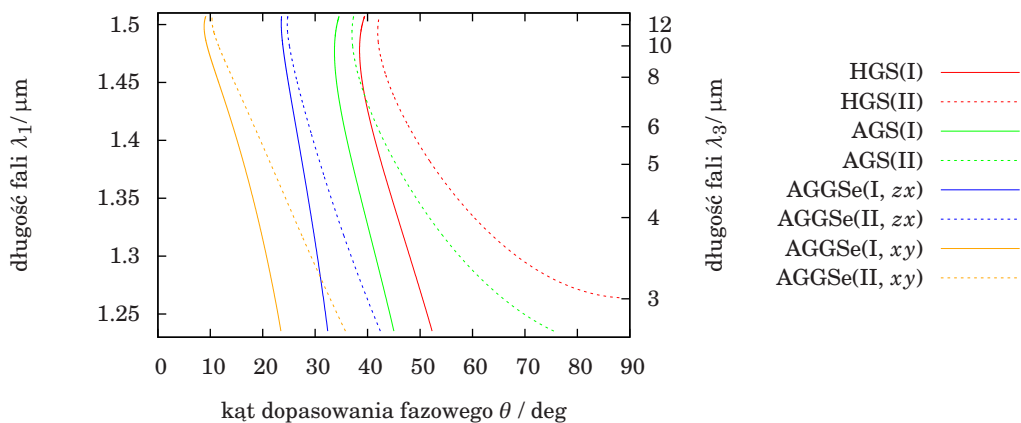
† W kolumnie przedstawione są wzory na wartość d_{eff} dla różnych typów dopasowania fazowego. Dla kryształów dwuosiowych za wzorem podana jest płaszczyzna oddziaływania, której wzór dotyczy.

‡ Inne źródła [125] podają większe wartości aż do $d_{36} = 31,5 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$. Wartość z tabeli została użyta do symulacji.

Tablica 3.1: Zestawienie kryształów nieliniowych dla podczerwieni.



Rysunek 3.21: Współczynniki załamania światła wybranych kryształów nieliniowych. Krzywe odpowiadają opublikowanym w literaturze wzorom Sellmeier'a dla kryształów.

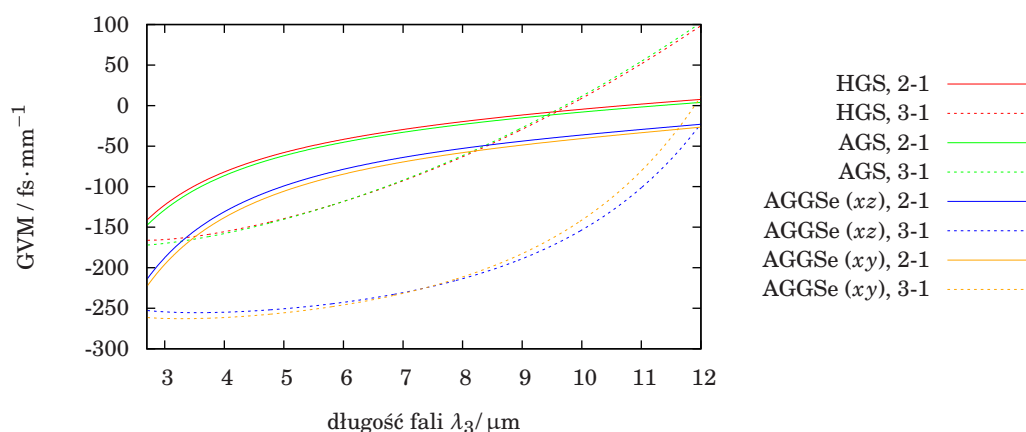


Rysunek 3.22: Krzywe kątów dopasowania fazowego wybranych kryształów dla kryształów jednoosiowych AGS i HGS kąt φ nie wpływa na warunek dopasowania, dla AGGSe w płaszczyźnie zx kąt $\varphi = 90^\circ$, a w płaszczyźnie xy $\varphi = 0^\circ$.

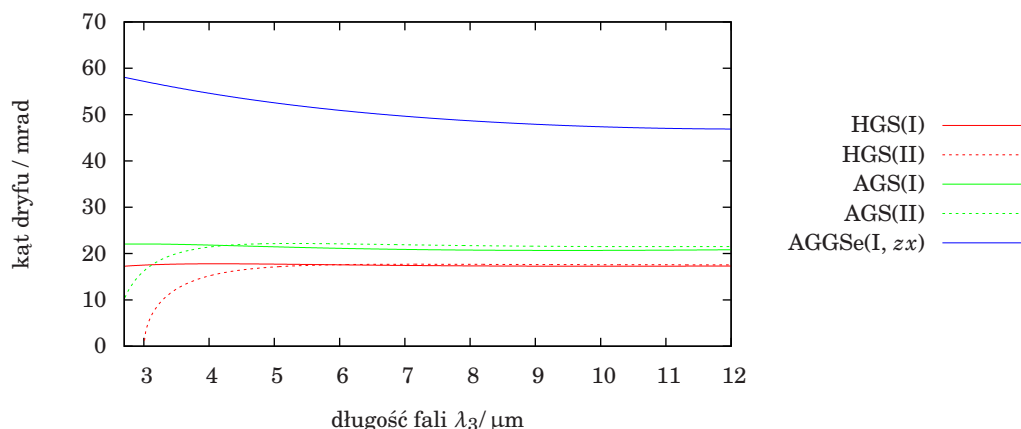
załamania jest zmniejszenie kąta akceptacji dopasowania fazowego spowodowane szybciej zmieniającym się niedopasowaniem fazowym $\Delta\vec{k}$ w funkcji kąta orientacji kryształu θ . Mały kąt akceptacji pogarsza efektywność przetwarzania mocno ogniskowanych wiązek, które charakteryzują się szerszym rozkładem kątowym wektorów falowych i może doprowadzić do pojawienia się czirpu kąтового generowanej wiązki.

Na wykresach 3.22, 3.23 przedstawione zostały wyniki obliczeń kąta dopasowania fazowego zgodnie ze wzorami 3.63, 3.60, 3.64 i 3.65 oraz wyniki obliczeń niedopasowania prędkości grupowych według wzorów 3.66 i 3.67. Wyraźnie widać, że problem dużego GVM i wąskiego zakresu kątów dopasowania najbardziej dotyczy kryształu AGGSe. Na wykresie 3.24 przedstawione są wartości dryfu przestrzennego obliczonego według wzoru 3.68. Ponownie, jedynym wyraźnie gorszym kryształem jest AGGSe, który charakteryzuje się ponad dwa razy większą wartością kąta dryfu niż HGS i AGS. Ze względu na te własności kryształ AGGSe został wykluczony z dalszej analizy.

3. UKŁAD POMIAROWY



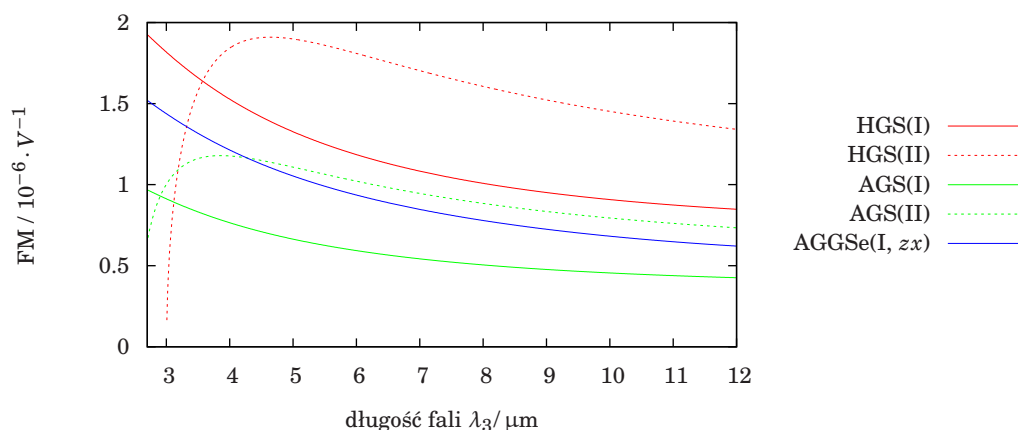
Rysunek 3.23: Niedopasowanie prędkości grupowych – wszystkie krzywe dotyczą procesów typu I. Krzywe '2-1' reprezentują GVM pomiędzy wiązką sygnałową i pompującą; krzywe '3-1' reprezentują GVM pomiędzy wiązką jałową (λ_3) i pompującą.



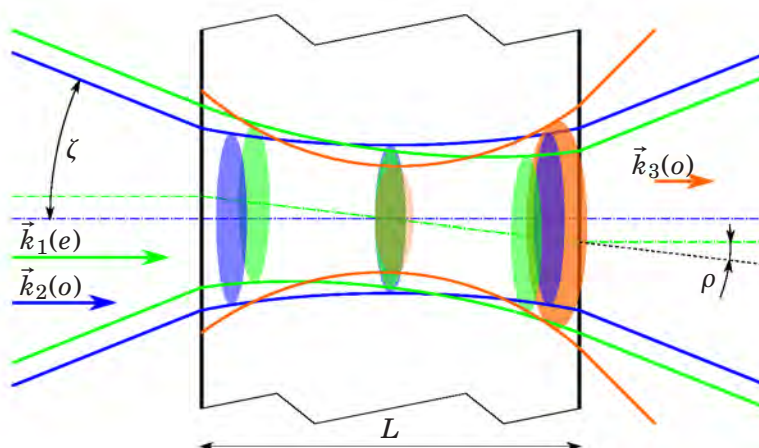
Rysunek 3.24: Dryf przestrzenny – kąt pomiędzy wektorem Poyntinga i wektorem falowym wiązki nadzwyczajnej w kryształach (ang. *walkoff*).

Na koniec pozostało porównanie efektywności procesu generacji różnicy częstości mierzonej syntetyczną miarą jakości kryształów FM. Wyniki obliczeń FM według wzoru 3.69 oraz wzorów na efektywny współczynnik nieliniowości d_{eff} dla poszczególnych kryształów znajdujących się w tabeli 3.1 zostały przedstawione na wykresie 3.25. Dla prawie całego rozpatrywanego zakresu przetwarzania kryształ HGS charakteryzuje się największą wartością miary FM. Jednocześnie widać, że dla przetwarzania typu II w kryształach HGS w okolicy długości fali $\lambda_3 = 3 \mu\text{m}$ miara FM spada do 0, ponieważ dopasowanie fazowe dla krótszych fal jest niemożliwe w tym kryształach.

Na podstawie przedstawionych wyżej symulacji wydaje się, że HGS jest najlepszym kandydatem na kryształ wytwarzający średnią podczerwień w procesie generacji różnicy częstości. Dobór typu przetwarzania w tym kryształach nie jest jednak już taki oczywisty. Mimo istotnie większej sprawności dla dopasowania typu II w kryształach HGS, zakres dostępnych długości fal nie pokrywa istotnego fragmentu widma podczerwieni, tzn. obszaru pomiędzy $3300 \dots 3700 \text{ cm}^{-1}$, w którym widoczne są drgania NH i OH. Ponadto wybór typu II dopasowania wiąże się również z wyborem polaryzacji s dla wiązki

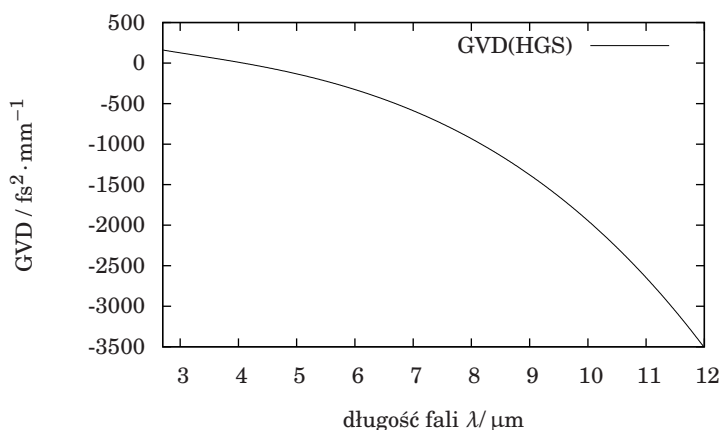


Rysunek 3.25: Syntetyczna miara jakości dla kryształów HGS i AGS przyjęto $\varphi = 45^\circ$, natomiast dla AGGSe $\varphi = 90^\circ$.



Rysunek 3.26: Propagacja impulsów w kryształ Przedstawiono schematycznie względne pozycje impulsów w kryształ dla trzech kolejnych momentów w czasie (od lewej do prawej). Kolory oznaczają: zielony – wiązka pompująca, niebieski – wiązka sygnałowa, pomarańczowy – wiązka jałowa. Impulsy nadzwyczajnej wiązki pompującej doznają dryfu poprzecznego pod kątem ρ ; ζ – kąt zbieżności wiązki gaussowskiej, L – grubość kryształu.

średniej podczerwieni, która jest niekorzystna ze względu na straty w układzie detekcji. Siatki dyfrakcyjne znajdujące się w spektrografie mają znacznie większą efektywność dla światła spolaryzowanego w kierunku p , tzn. prostopadle do rys (jest to ogólna cecha siatek z pokryciami metalicznymi). Oba argumenty przeważały na korzyść wyboru przetwarzania typu I w kryształ. Na podstawie krzywej kąta dopasowania (rys. 3.22) zostały wybrane kąty cięcia kryształu $\theta = 50^\circ$ i $\phi = 45^\circ$.



Rysunek 3.27: Dyspersja prędkości grupowej (GVD) wiązki zwyczajnej w krysztale HGS – fourierowsko ograniczony impuls o czasie trwania 100 fs po przejściu przez 1 mm kryształu wydłuży się do: 100,4 fs dla $\lambda = 6 \mu\text{m}$, 103 fs dla $\lambda = 8 \mu\text{m}$ i 113 fs dla $\lambda = 10 \mu\text{m}$.

Analiza optymalnej grubości kryształu

W celu oszacowania optymalnej grubości kryształu rozpatrzona została prosta konfiguracja geometryczna generacji impulsu średniej podczerwieni zilustrowana na rys. 3.26 z następującymi założeniami i przybliżeniami:

- Generacja różnicy częstości nie jest nasycona, tzn. energia impulsu pompującego i sygnałowego jest stała, energia impulsu jałowego (średniej podczerwieni) rośnie podczas propagacji w krysztale.
- Proces zachodzi z pełnym dopasowaniem fazowym ($\Delta\vec{k} = 0$); przybliżenie jest akceptowalne dla małych kątów zbieżności ζ wiązek.
- Pominięto wydłużanie impulsów spowodowane dyspersją ośrodka (patrz rys. 3.27).
- Wiązki impulsów pompujących i sygnałowych są wiązkami Gaussowskimi i mają Gaussowski profil czasowy.
- Ośrodek jest absorbujący ze współczynnikiem absorpcji $\alpha = 0,1 \text{ mm}^{-1}$ – jest to zgrubna wartość dla zakresu długości fal od 1 do 9 μm , odczytana z wykresu zamieszczonego w pracy [121].

Z punktu widzenia całkowitej efektywności przetwarzania w reżimie nienasyconym droga oddziaływania powinna być jak najdłuższa, aby uzyskać jak najwięcej energii w powstającym impulsie jałowym. Stwierdzenie to jest prawdziwe niestety tylko dla fal ciągłych lub długich impulsów światła. W rozpatrywanym przypadku głównym ograniczającym parametrem jest niedopasowanie prędkości grupowych impulsów (GVM). Maksymalna droga oddziaływania jest ograniczona przez odcinek, na którym w wyniku niedopasowania prędkości grupowych oddziałujące impulsy nie zdążą się jeszcze „wyminać”. Można to sprowadzić do warunku, w którym wartość opóźnienia grupowego pomiędzy oddziałującymi impulsami po przejściu przez kryształ jest nie większa niż czas wzajemnej korelacji tych impulsów.

W krysztale HGS wartość niedopasowania prędkości grupowych (GVM) pomiędzy impulsami pompującym i sygnałowym kształtuje się w przedziale $-150 \dots 0 \text{ fs/mm}$

(rys. 3.23). Wartość ta definiuje maksymalną efektywną drogę oddziaływania. Niedopasowanie prędkości pomiędzy impulsami pompującym i jałowym przyjmuje wartości w zakresie $-170 \dots 100$ fs/mm. Nie ogranicza ono drogi oddziaływania, ale powoduje wydłużenie wygenerowanego impulsu wiązki jałowej.

Podczas projektowania układu założono, że czas trwania impulsów pompującego i sygnałowego nie powinien przekroczyć 100 fs, co daje maksymalną długość wzajemnej korelacji w okolicy 140 fs. Aby zapobiec zbytniemu wydłużeniu wygenerowanego impulsu średniej podczerwieni (a tym samym pogorszeniu rozdzielczości czasowej układu pomiarowego), grubość kryształu została ostatecznie ograniczona przez kryterium maksymalnego dopuszczalnego opóźnienia grupowego pomiędzy impulsem pompującym i jałowym. Zastosowanie tego ograniczenia dało wartość $L = 0,8$ mm.

Pozostało jeszcze oszacowanie optymalnych parametrów geometrycznych przetwarzania. Modelowa wiązka Gaussowska rozpatrywana w przybliżeniu przyosiowym charakteryzuje się kilkoma powiązаныmi ze sobą parametrami określającymi jej rozkład przestrzenny. Rozmiar poprzeczny w ognisku w_0 zdefiniowany jest jako odległość od osi, w której natężenie spada o czynnik $1/e^2$ względem wartości maksymalnej. Rozmiar poprzeczny wiązki $w(z)$ zmienia się hiperbolicznie z odległością od ogniska

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + (z/z_R)^2}. \quad (3.70)$$

Zasięg Rayleigh'a w ośrodku dielektrycznym o współczynniku załamania światła $n(\lambda)$

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda/n(\lambda)} \quad (3.71)$$

jest odległością od ogniska, na której wiązka nie ulega znaczącemu powiększeniu. Łatwo widać, że w odległości z_R od ogniska rozmiar wiązki powiększa się $\sqrt{2}$ razy (powierzchniowa gęstość mocy spada dwukrotnie). Kąt rozbieżności wiązki ζ na zewnątrz ośrodka dielektrycznego (rys. 3.26) w przybliżeniu małych wartości zależy od rozmiaru wiązki w ognisku

$$\zeta = \frac{\lambda}{\pi w_0}. \quad (3.72)$$

Aby w reżimie nienasyconym uzyskać maksymalną sprawność generacji różnicy częstotliwości, optymalizacja geometrii powinna być z jednej strony zorientowana na uzyskanie możliwie największych gęstości mocy w kryształach, a z drugiej na zachowanie jej wysokiego poziomu na jak najdłuższym odcinku propagacji w kryształach – wysokie gęstości mocy w ognisku można osiągnąć kosztem skrócenia zasięgu Rayleigh'a. Ograniczenie dyfrakcyjne, któremu podlega światło nie pozwala na swobodne manipulowanie oboma parametrami. Należy również wziąć pod uwagę możliwość pogorszenia przekrywania się wiązek pompującej i sygnałowej w wyniku dryfu przestrzennego.

Dla wiązek gaussowskich optymalna (ze względu na sprawność) grubość kryształu przetwarzającego światło w procesie parametrycznym mieści się pomiędzy $2 \cdot z_R$ a $6 \cdot z_R$ [132]¹. Kąt zbieżności ζ wiązek powinien być dobrany tak, aby wartość zasięgu Rayleigh'a wiązek zogniskowanych w kryształach mieściła się w odpowiedniej proporcji do wybranej grubości kryształu. W tabeli 3.2 znajdują się przykładowe wyniki obliczeń.

¹Dla kryształu HGS o grubości $L = 0,8$ mm, kącie dryfu (rys. 3.24) $\rho = 17$ mrad i dostępnych długości fali wiązki sygnałowej, parametr dwójłomności B zdefiniowany w pracy [132] przyjmuje wartości w okolicy 0,33. W tych warunkach optymalne ogniskowanie uzyskuje się dla $z_R = L/4$. Dokładniejsza wartość nie jest istotna ze względu na płaską zależność sprawności energetycznej od ogniskowania.

3. UKŁAD POMIAROWY

ką t zbieżności	długość fali	rozmiar w ognisku	zasięg Rayleigh'a	
ζ/mrad	$\lambda/\mu\text{m}$	$w_0/\mu\text{m}$	$z_R/\mu\text{m}$	$4 \times z_R/\text{mm}$
30	1,2	13	177	0,71
	1,4	15	206	0,83
	1,6	17	236	0,94
	1,85	20	270	1,09
	2,4	25	350	1,41
40	1,2	10	99	0,4
	1,4	11	116	0,46
	1,6	13	132	0,53
	1,85	15	153	0,61
	2,4	19	199	0,8

Tablica 3.2: Rozmiary wiązek gaussowskich – zasięgi Rayleigh'a oraz estymowane optymalne drogi oddziaływania w kryształach (ostatnia kolumna) zostały obliczone dla dwóch kątów zbieżności wiązki ζ , przy założeniu wartości współczynnika załamania $n = 2,4$.

Dla długości drogi przetwarzania światła w kryształach HGS równej $L = 0,8$ mm optymalne wartości kątów zbieżności mieszczą się pomiędzy 30 a 40 mrad.

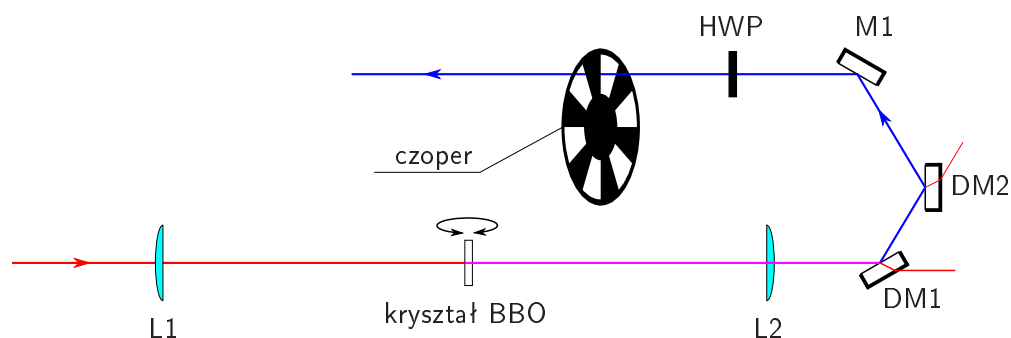
Skolimowana wiązka o typowym rozmiarze w pomiędzy 1,5 mm a 2 mm uzyskuje pożądaną zbieżność po zogniskowaniu jej za pomocą soczewki o ogniskowej $f = 50$ mm. W podobnych układach opisanych w literaturze [79, 80] światło ogniskowane jest w kryształach soczewką o takiej samej ogniskowej. W układzie generacji różnicy częstotliwości (rys. 3.16) zastosowana została soczewka z fluorku wapnia.

Wpływ kąta ρ dryfu przestrzennego nadzwyczajnej wiązki pompującej (patrz równanie 3.68) pogarszający przekrywanie przestrzenne impulsów został już uwzględniony w rezultatach pracy teoretycznej [132]. Warto jednak podkreślić, że wartość tego kąta wynosząca dla kryształu HGS $\rho = 17$ mrad (patrz rys. 3.24) jest około dwukrotnie mniejsza od optymalnego kąta rozbieżności ζ .

3.1.8 Generacja impulsów wzbudających

Po wzmocnieniu i kompresji impulsów, wiązka fundamentalna jest dzielona w stosunku 7:3 pomiędzy torem generacji średniej podczerwieni i torem generacji impulsów wzbudających. Po optymalizacji pracy układu odpowiada to energii impulsów kierowanych do drugiego toru wynoszącej 1,3 μJ .

Ultrafioletowe impulsy wzbudające o centralnej długości fali $\lambda_{UV} = 393$ nm wytwarzane są w procesie generacji drugiej harmonicznej w kryształach β -boranu baru (BBO) o grubości 1 mm wyciętego pod kątem $\theta = 29,2^\circ$ (rys. 3.28). Wiazka podczerwona ogniskowana jest w kryształach za pomocą soczewki o ogniskowej $f = 200$ mm. Wytworzona wiązka drugiej harmonicznej jest kolimowana soczewką o takiej samej ogniskowej. Grubość kryształu oraz ogniskowe zostały dobrane doświadczalnie tak, by zmaksymalizować efektywność procesu przy jednoczesnym zachowaniu kształtu generowanej



Rysunek 3.28: Układ generacji impulsów wzbudzających – L1, L2 – soczewki o ogniskowych $f = 200$ mm; DM1, DM2 – zwierciadła dichroiczne filtrujące fotony wiązki fundamentalnej; M1 – zwierciadło dielektryczne; HWP – półfalówka.

wiązki bliskiego gaussowskiego. Energia impulsów ultrafioletowych uzyskanych w tej konfiguracji wynosiła $0,31 \mu\text{J}$, co daje sprawność procesu nieco powyżej 20%.

Za soczewką kolimującą znajdują się dwa zwierciadła dichroiczne przepuszczające światło o długości fali bliskiej 800 nm i polaryzacji p oraz odbijające wygenerowane światło o długości fali bliskiej 400 nm i polaryzacji s . Ich zadaniem jest usunięcie wciąż dominującej energetycznie wiązki podczerwonej.

Odfiltrowana wiązka przechodzi przez płytkę półfalową zamontowaną w uchwycie obrotowym, dzięki któremu można w układzie kontrolować wzajemny kąt polaryzacji wiązek wzbudzającej i pomiarowej.

W torze wiązki wzbudzającej znajduje się również czoper (ang. *optical chopper*, przerywacz impulsów) służący do jej modulowania (schemat synchronizacji jest opisany w rozdziale 3.3.4).

3.2 Spektrometr zakresu średniej podczerwieni

Niezaprzeczalnie, sercem każdego układu pomiarowego jest detektor – element, dzięki któremu sygnał niosący pożądaną informację zamieniany jest na formę możliwą do odczytania i interpretacji przez człowieka. W spektroskopii optycznej detektorami są najczęściej elementy fotoczułe, które zamieniają światło na pewien rodzaj sygnału elektrycznego (ładunek, prąd, zmiana oporu), który daje się łatwo przetwarzać dalej, np. przez digitalizację.

3.2.1 Spektrograf

W części detekcyjnej układu pomiarowego do rozdzielania widmowego światła podczerwonego użyty został spektrograf Schamrock 303i firmy Andor o standardowej konstrukcji typu Czerny-Turner [133]. W spektrografie zamontowane były trzy metaliczne siatki dyfrakcyjne o gęstościach 300, 150 i 75 linii na milimetr pokrywające zakres widmowy bliskiej i średniej podczerwieni.

3.2.2 Detektory – dostępne rozwiązania

W średniej podczerwieni istnieją dwie główne rodziny detektorów. Są to detektory termiczne mierzące zmianę temperatury czułego elementu spowodowaną strumieniem zaabsorbowanej energii promienistej – do tej rodziny należą bolometry i detektory pyroelektryczne – oraz detektory fotonowe, w których akumulowany sygnał zależy od liczby zaabsorbowanych fotonów. Do drugiej rodziny należą detektory półprzewodnikowe, w których zaabsorbowany foton tworzy parę elektron-dziura, detektory oparte na studniach kwantowych oraz detektory oparte na zjawisku fotoelektrycznym, takie jak fotopowielacze, w których foton inicjuje kaskadę elektronów rejestrowanych jako makroskopowy impuls prądu. Przegląd rozwiązań technologicznych detektorów podczerwieni można znaleźć w [134, 135].

W klasie detektorów matrycowych dostępnych na rynku głównymi reprezentantami obu rodzin są: detektory bolometryczne oparte na elementach z amorficznego krzemu lub tlenku wanadu oraz matryce półprzewodnikowe InGaAs, InSb i HgCdTe (ang. *mercury cadmium telluride*, MCT). Detektory termiczne nie mają fundamentalnego ograniczenia spektralnego zakresu czułości – zakres jest definiowany przez widmo absorpcji powierzchni elementu fotoczułego. Zakresy czułości detektorów półprzewodnikowych zależą od przerwy energetycznej półprzewodnika – detektor jest ślepy dla fotonów o energii mniejszej niż wielkość przerwy. Przerwa energetyczna półprzewodnika InGaAs odpowiada fali o długości 1,7 μm (pewne modyfikacje materiałowe umożliwiają uzyskanie nawet 2.8 μm), a dla InSb 5,6 μm . Wielkość przerwy energetycznej w detektorach MCT może przyjmować wartość od 0 do 1,5 eV poprzez zmianę wzajemnej koncentracji atomów rtęci i kadmu w stopie półprzewodnika. Dzięki tej własności możliwe jest konstruowanie detektorów z maksimum czułości znajdującym się zakresie od bliskiej podczerwieni (1 μm długości fali) do dalekiej podczerwieni (> 20 μm). Jest to najbardziej wszechstronny materiał używany w detekcji podczerwieni.

Ze względu na trudności technologiczne produkcji i cenę, w układach pomiarowych do ultraszybkiej spektroskopii w podczerwieni powszechnie stosuje się pojedyncze lub podwójne detektory linijkowe (32, 64 lub 128 pikseli) MCT [136].

3.2.3 Parametr D^*

Dla każdego elementu światłoczułego detektora można określić jego bezwzględną czułość, tzn. stosunek mierzonej wartości elektrycznej odpowiedzi Q elementu (może to być prąd, ładunek, napięcie, lub wartość zdigitalizowana tych parametrów) do padającej mocy promieniowania P

$$R = \frac{Q}{P}. \quad (3.73)$$

Zależność od długości fali we wzorze jest zwykle pomijana, ponieważ detektory podczerwieni najczęściej charakteryzowane są za pomocą promieniowania termicznego o widmie zbliżonym do promieniowania ciała doskonale czarnego. Z tych samych powodów w zastosowaniach termograficznych czułość detektora zamontowanego w układzie obrazującym podawana jest w odniesieniu do temperatury obrazowanego obiektu (jako pochodna, a nie iloraz), zamiast do mocy promieniowania.

W celu określenia poziomu szumów elementu detektora wprowadza się pojęcie poziomu mocy odpowiadającej szumom (ang. *noise equivalent power*, NEP) lub odpowiednio w detektorach termograficznych różnicy temperatur odpowiadającej szumom (ang. *noise*

equivalent temperature difference, NETD)

$$\text{NEP} = \frac{\sigma}{R}, \quad (3.74)$$

Wartość NEP reprezentuje moc światła, przy której stosunek mierzonego sygnału do szumu σ wynosi jeden. Im mniejsza wartość NEP tym mniejszą różnicę mocy padającego światła detektor jest w stanie zarejestrować. Warto zatem przyjąć odwrotność tej wielkości jako parametr jakości detektora. Dodatkowo, aby pozbyć się skalowania poziomu szumów wraz z wielkością detektora oraz jego pasmem przenoszenia wprowadza się parametr materiałowy D^* zdefiniowany jako

$$D^* = \frac{\sqrt{A\Delta f}}{\text{NEP}}, \quad (3.75)$$

gdzie A jest powierzchnią elementu światłoczułego, a Δf częstotliwościowym pasmem przenoszenia detektora.

Dopiero tak zdefiniowany parametr D^* nadaje się do porównywania różnych technologii detekcji podczerwieni. Wyczerpujące zestawienie porównawcze można znaleźć w [134, 135]. Detektory temperaturowe mają płaską charakterystykę widmową parametru D^* . Najlepsze z nich – komórki Golay’a – osiągają wartości około $10^{10} \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$. Jest to około dwa razy mniej niż teoretyczny limit dla idealnego detektora termicznego. Bolometry, które w odróżnieniu od komórek Golay’a nadają się do zbudowania światłoczułych matryc (mikrobolometrycznych) plasują się jeden rząd wielkości niżej. W czułości prym wiodą półprzewodnikowe detektory fotowoltaiczne schładzane do niskich temperatur. Parametr D^* dla tych detektorów jest bliski (dwa razy mniejszy w maksimum charakterystyki widmowej) ograniczeniu teoretycznemu i przekracza wartość $3 \cdot 10^{10} \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ dla detektorów MCT z przerwą energetyczną odpowiadającą długości fali $11 \mu\text{m}$ oraz $10^{11} \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ dla detektorów optymalizowanych na długość fali $5 \mu\text{m}$. Sprawność kwantowa detektorów MCT sięga 80%.

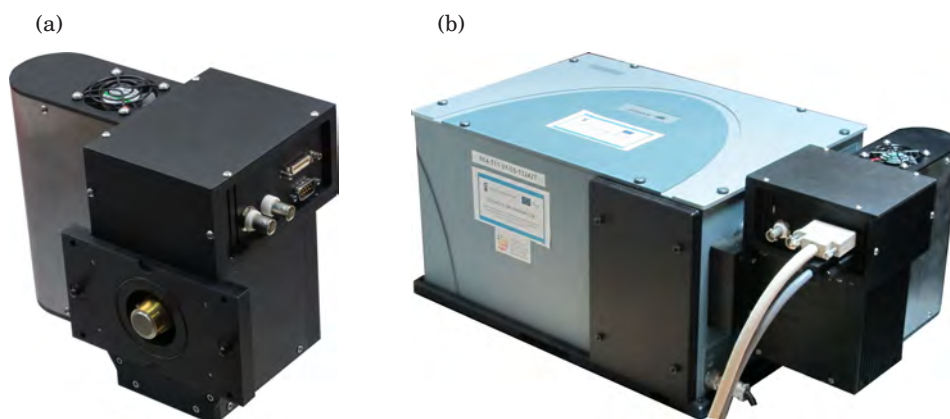
Detektory MCT osiągające poziom szumów kilkadziesiąt razy mniejszy niż najlepsze matrycowe detektory termiczne stanowią najlepszy wybór technologii detekcji podczerwieni do zastosowań metrologicznych.

3.2.4 Budowa kamery IR

Kamera do detekcji podczerwieni została zbudowana w oparciu o dwuwymiarowy, matrycowy detektor na bazie tellurku kadmowo-rtęciowego z przerwą energetyczną odpowiadającą długości fali ok. $11 \mu\text{m}$. Detektor „Mars” został wyprodukowany przez francuską firmę Sofradir. Rozdzielczość detektora wynosiła 320×256 przy kwadratowych pikselach o rozmiarze $30 \mu\text{m}$. Światłoczuła matryca była fabrycznie zamontowana wewnątrz próżniowego naczynia Dewara na końcu zimnego palca schładzanego podczas pracy do temperatury ok. 77 K za pomocą zewnętrznej chłodziarki liniowej. Podzespół detektora został specjalnie dostosowany do zastosowań spektroskopowych. Na etapie produkcji usunięty został z niego tzw. zimny filtr ograniczający zakres czułości od strony krótkich fal oraz zamienione przednie okienko na germanowe z pokryciem antyrefleksyjnym na pasmo $3 \dots 5 \mu\text{m}$. Dzięki tym modyfikacjom zakres czułości spektralnej został powiększony do ponad dwóch oktaw i wynosił $1,7 \dots 10,5 \mu\text{m}$. Od strony krótkich fal ograniczenie stanowiła krawędź pasma absorpcji germanu.

Elektronika dostarczona przez producenta pozwalała jedynie na odczyt surowego strumienia cyfrowych danych z matrycy oraz kontrolę parametrów pracy i ekspozycji.

3. UKŁAD POMIAROWY



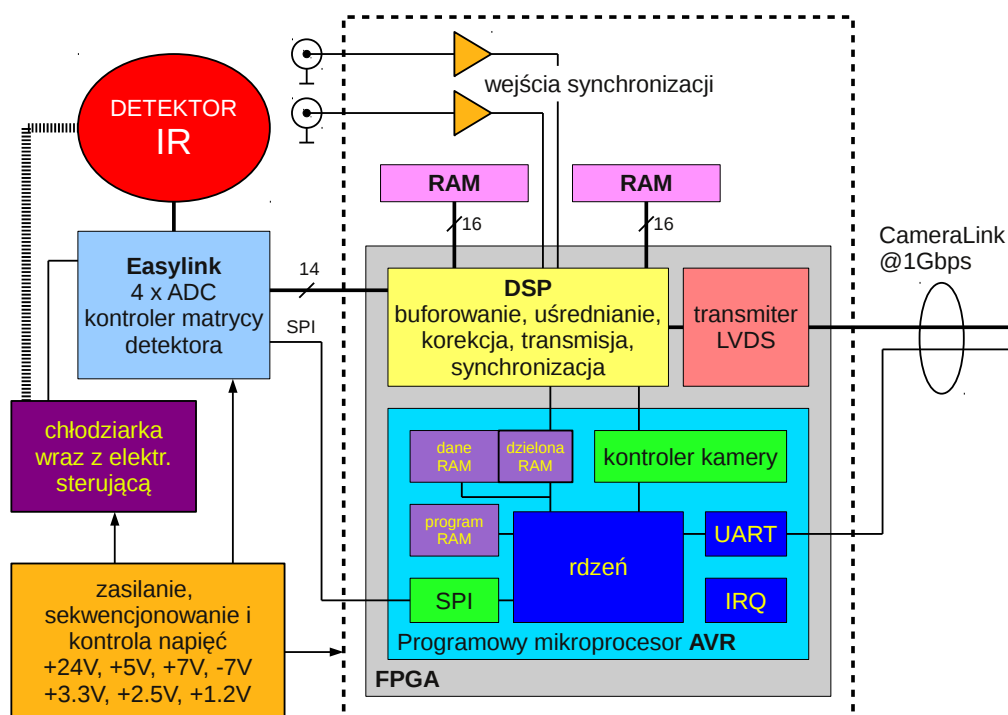
Rysunek 3.29: Kamera – (a) złożony prototyp, (b) kamera zamocowana do spektrografu.

Aby wykorzystać detektor, niezbędne było zaprojektowanie i zbudowanie kamery wykorzystującej go jako swój centralny podzespół.

Elektronika sterująca kamery została zaimplementowana wewnątrz pojedynczego układu FPGA (ang. *field programmable gate array*) jako zintegrowany system składający się z mikroprocesora i procesora sygnałowego – tak zwany SoC (ang. *system on a chip*). Wybór tej technologii umożliwił bardzo dużą elastyczność w doborze modułów, rozwiązań komunikacyjnych i technik programowania. Rdzeń użytego mikroprocesora programowego (ang. *soft-core microprocessor*) stanowiła napisana w języku VHDL implementacja mikrokontrolera Atmel AVR ATmega103 udostępniona publicznie na portalu <http://opencores.org> przez Ruslana Lepetenoka. Mikroprocesor został dostosowany do wybranego typu układu FPGA z rodziny Altera Cyclone II. Nieużywane układy peryferyjne takie, jak liczniki zostały usunięte z implementacji, a w ich miejsce dodany został interfejs synchronicznej magistrali szeregowej SPI (ang. *serial peripheral interface*) oraz układ peryferyjny procesora sygnałowego kamery wraz ze wszystkimi rejestrami kontrolującymi. Zadaniem procesora sygnałowego, zaimplementowanego również w języku VHDL, było przechwytywanie i buforowanie strumienia danych z matrycy detektora, uśrednianie lub detekcja różnicowa skonfigurowanej liczby klatek, dwupunktowa korekcja niejednorodności oraz przekazywanie przetworzonych i skorygowanych klatek do framegrabbera znajdującego się w komputerze. Jako standard komunikacyjny kamery wybrane zostało łącze CameraLink ze względu na prostotę implementacji po stronie urządzenia. W systemie dodana została również możliwość oznaczania każdej z klatek przekazywanych do komputera poprzez zastąpienie pierwszego wiersza klatki bieżącymi parametrami konfiguracyjnymi kamery, komentarzem oraz znacznikiem czasu. Schemat układu elektronicznego kamery przedstawiony jest na rysunku 3.30.

W celu zminimalizowania szumów elektronicznych, do zasilania kamery został zbudowany zasilacz liniowy, a podukład z czułymi przetwornikami analogowo-cyfrowymi został dodatkowo odizolowany metalową osłoną. Aby ograniczyć ryzyko uszkodzenia detektora, kamera została wyposażona w dedykowany układ do zarządzania liniami zasilania i monitorowania ich napięć.

Detektor, elektronika oraz chłodziarka zostały od siebie oddzielone ścianami obudowy w celu zminimalizowania zakłóceń oraz kontroli odprowadzania ciepła z kamery.



Rysunek 3.30: Schemat blokowy elektroniki kamery – zastosowana architektura *System on a Chip* pozwoliła na umieszczenie wszystkich obwodów sterujących w jednym układzie FPGA.

Obudowa kamery została zaprojektowana do bezpośredniego zamontowania na spektrografie Andor Shamrock SR-303i. Zdjęcia prototypu przedstawione są na rysunku 3.29.

3.2.5 Identyfikacja pikseli o obniżonych parametrach

Praktycznie wszystkie dostępne na rynku matrycowe detektory podczerwieni wymagają zastosowania skomplikowanych procesów technologicznych podczas produkcji. W przypadku detektorów opartych na półprzewodniku MCT główną trudność, którą trzeba pokonać, to brak możliwości wytwarzania tranzystorów i obwodów elektronicznych na powierzchni światłoczułego półprzewodnika. Detektory wytwarza się poprzez hybrydowe łączenie elementów światłoczułych z podkładem krzemowym, na którym znajduje się elektronika odczytująca. W przypadku detektorów liniowych (jednowymiarowych) do łączenia można wykorzystać stosunkowo prostą metodę, ang. *wire-bonding*, czyli łączenie poszczególnych pikseli z polami kontaktowymi na krzemie za pomocą cienkich, najczęściej miedzianych lub złotych drucików. Dwuwymiarowe detektory matrycowe wymagają zastosowania znacznie trudniejszej technologii, ang. *flip-chip bonding*, polegającej na łączeniu obu elementów za pomocą miniaturowych przewodzących kulek (zrobionych np. z indu) po jednej pod każdym pikselem. Nazwa procesu pochodzi od konieczności odwrócenia obu elementów stronami z wytworzonymi strukturami ku sobie. Proces łączenia ze sobą obu półprzewodników nie jest idealnie powtarzalny. Jego nieodłącznym efektem jest powstawanie niejednorodności funkcji odpowiedzi i sporadycznych defektów w matrycy detektora.

3. UKŁAD POMIAROWY

Aby zapewnić wysoką jakość końcowego obrazu uzyskanego z kamery, na etapie kalibracji detektora należy zidentyfikować wadliwe piksele. Podczas normalnej pracy kamery ich wartości są w każdej klatce zastępowane za pomocą jednego z algorytmów korekcyjnych.

Defekty pikseli mogą mieć różny charakter. Mapę wadliwych pikseli uzyskuje się stosując kilka różnych kryteriów dyskryminacji pozwalających zidentyfikować wszystkie z rozważanych typów wadliwych pikseli [137, 138].

Do analizy pikseli pod kątem każdego z poniżej opisanych kryteriów użyto dwóch serii pomiarów, po $N = 1000$ klatek każda. Tuż przed oknem wejściowym detektora ustawiony został moduł Peltiera. Pierwsza seria pomiarów $I_C(n, x, y)$ została przeprowadzona przy odłączonym zasilaniu modułu, w temperaturze laboratorium równej $21\text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura płytki od strony detektora mierzona za pomocą zewnętrznej kamery termowizyjnej po ustabilizowaniu się wynosiła ok. $t_C = 18\text{ }^\circ\text{C}$. Druga seria pomiarów $I_H(n, x, y)$ została przeprowadzona po podgrzaniu modułu Peltiera od strony detektora do ok. $t_H = 40\text{ }^\circ\text{C}$ przez przepuszczenie przez niego stałego prądu. W obu przypadkach indeks n oznacza numer klatki, natomiast x i y współrzędne piksela. W obu pomiarach kamera rejestrowała 50 klatek na sekundę, przy czasie całkowania strumienia światła na detektorze równym $160\text{ }\mu\text{s}$.

Kryterium wartości

Analizowany jest pomiar dla jednorodnie oświetlonej matrycy. Piksele z wartościami odbiegającymi znacząco od średniej są uznawane za wadliwe.

Średnia wartość¹ piksela dla serii ramek $\overline{I_C(x, y)} = \langle I_C(n, x, y) \rangle_n$ jest porównywana ze średnią dla całej matrycy $\overline{I_C} = \langle I_C(n, x, y) \rangle_{n, x, y}$. Jeżeli dla danego piksela spełnione było równanie

$$|\overline{I_C(x, y)} - \overline{I_C}| > \alpha \cdot \overline{I_C}, \quad (3.76)$$

to piksel był uznawany za wadliwy. Zastosowana wartość parametru α wynosiła 0,35. Mapa średnich wartości pikseli w serii $\overline{I_C(x, y)}$ znajduje się na rys. 3.33.a, a ich histogram na rys. 3.32.a.

Kryterium szumu

Analizowany jest pomiar dla jednorodnie oświetlonej matrycy. Piksele, które wykazują znacząco większy szum pomiarowy niż średnia są uznawane za wadliwe.

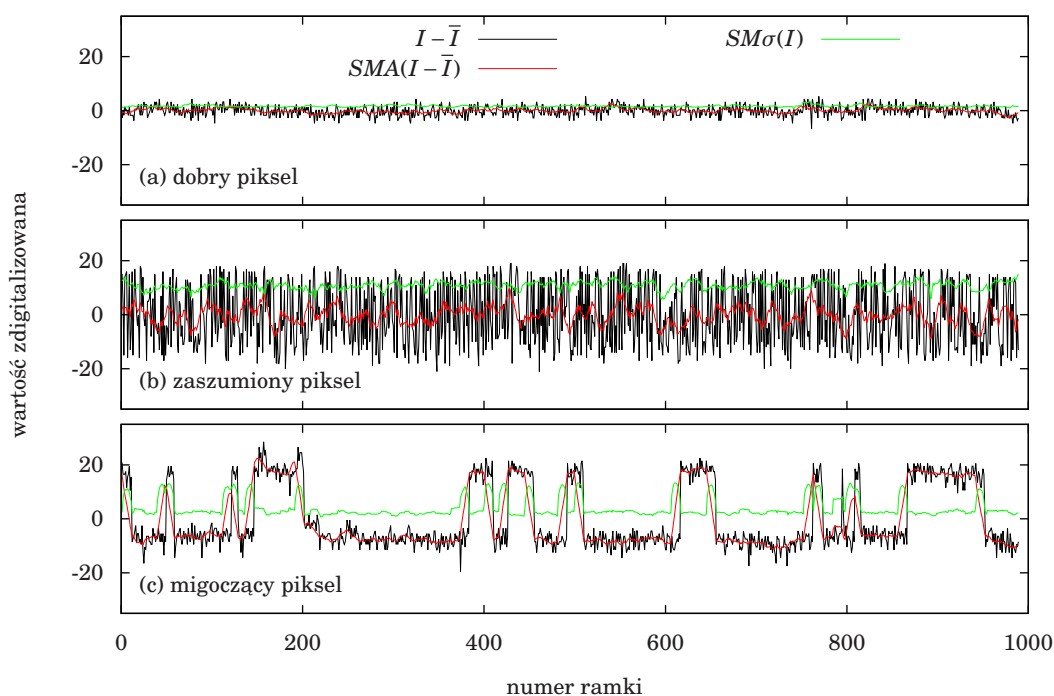
Miarą szumu związanego z pikselem jest odchylenie standardowe wartości zmierzonych w serii klatek

$$\sigma(x, y) = \sqrt{\left\langle \left(I_C(n, x, y) - \overline{I_C(x, y)} \right)^2 \right\rangle_n}. \quad (3.77)$$

Wartość odchylenia dla każdego piksela jest porównywana z wartością średnią dla całej matrycy $\overline{\sigma} = \langle \sigma(x, y) \rangle_{x, y}$. Jeżeli dla danego piksela spełnione było równanie

$$\sigma(x, y) - \overline{\sigma} > \beta \cdot \overline{\sigma}, \quad (3.78)$$

¹Przez $\langle \cdot \rangle_i$ oznaczana jest średnia arytmetyczna wyrażenia znajdującego się między nawiasami trójkątnymi po wszystkich dostępnych wartościach indeksu i .



Rysunek 3.31: Typowe przebiegi czasowe wartości pikseli – linia czarna: odchyłka wartości pikseli od średniej z całego przebiegu, linia czerwona: średnia krocząca odchyłki, linia zielona: krocząca odchylenie standardowe przebiegu; wykresy kolejno przedstawiają: (a) typowy dobry piksel z niewielkim szumem własnym, (b) piksel mocno zaszumiony, (c) piksel migoczący; przebiegi zostały wybrane z sekwencji tysiąca jednorodnie oświetlonych klatek z czasem całkowania wynoszącym 160 μ s.

to piksel był uznawany za wadliwy. Zastosowana wartość parametru β wynosiła 2. Mapa odchylenia standardowego pikseli $\sigma(x,y)$ przedstawiona została na rys. 3.33.b, a ich histogram jej wartości na rys. 3.32.b. Na rysunku 3.31.b pokazany został przykład zmienności w czasie mierzonej wartości szumiącego piksela.

Kryterium czułości

Analizowane są pomiary dla dwóch różnych intensywności jednorodnego oświetlenia matrycy. Na ich podstawie dla każdego piksela obliczana jest jego czułość. Piklele, których czułość odbiega znacząco od średniej są uznawane za wadliwe.

Z praktycznych względów analizowana była względna czułość każdego z pikseli $S(x,y)$ (odniesiona do średniej czułości całej matrycy \bar{S}) zdefiniowana jako:

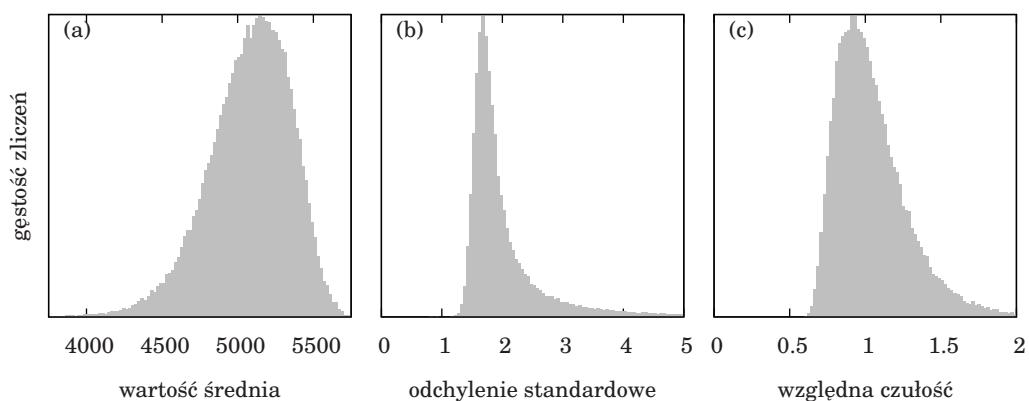
$$S(x,y) = \frac{1}{\bar{S}} \cdot \frac{\langle I_H(n,x,y) \rangle_n - \langle I_C(n,x,y) \rangle_n}{t_H - t_C}, \quad (3.79)$$

$$\bar{S} = \frac{\langle I_H(n,x,y) \rangle_{n,x,y} - \langle I_C(n,x,y) \rangle_{n,x,y}}{t_H - t_C}. \quad (3.80)$$

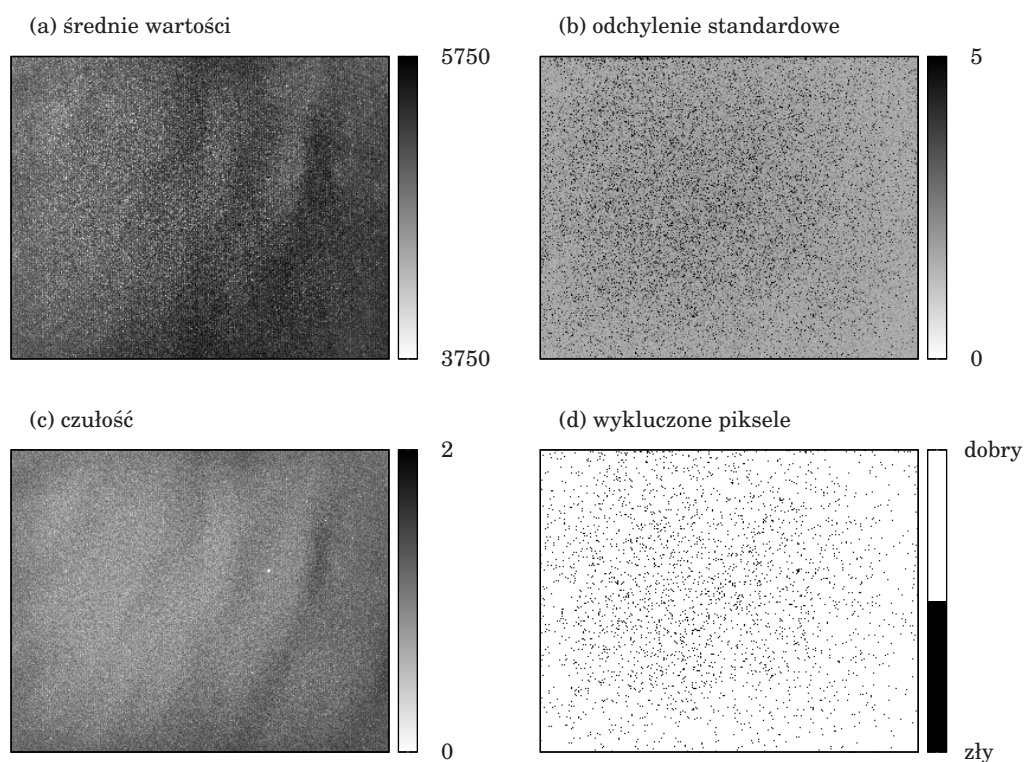
Jeżeli dla danego piksela spełnione było równanie

$$|S(x,y) - \bar{S}| > \chi \cdot \bar{S}, \quad (3.81)$$

3. UKŁAD POMIAROWY



Rysunek 3.32: Histogramy parametrów pikseli wyznaczone na podstawie 1000 jednorodnie oświetlonych klatek przy czasie naświetlania $160 \mu\text{s}$; (a) rozkład wartości średnich pikseli, (b) rozkład odchylenia standardowego pikseli, (c) rozkład względnej czułości pikseli (odniesiony do średniej).



Rysunek 3.33: Rozkłady przestrzenne parametrów matrycy wyznaczone na podstawie 1000 jednorodnie oświetlonych klatek przy czasie naświetlania $160 \mu\text{s}$; (a), (b), (c) jak na rysunku 3.32, (d) pozycje pikseli wykluczonych na podstawie przyjętych kryteriów.

to piksel był uznawany za wadliwy. Zastosowana wartość parametru χ wynosiła 0,7. Mapa czułości pikseli $S(x, y)$ przedstawiona została na rys. 3.33.c, a ich histogram jej wartości na rys. 3.32.c.

Kryterium migotania

Analizowany jest pomiar dla jednorodnie oświetlonej matrycy. W przebiegach zmienności wartości pikseli identyfikuje się nagłe skoki wartości, niezwiązane z białym szumem. Piksele, które wykazują tego typu „migotanie” są uznawane za wadliwe.

Identyfikacja migających pikseli jest trudna ze względu na bardzo zróżnicowane skale czasowe szukanego zjawiska – począwszy od czasów krótszych niż odstęp pomiędzy klatkami do minut. Procedura została podzielona na dwie części w celu identyfikacji szybko (w skalach czasowych mniejszych od kilku sekund) i wolno migających pikseli za pomocą różnych metod.

W pierwszej części na podstawie analizy serii tysięcy klatek $I_C(n, x, y)$ identyfikowane były lokalne, nagłe skoki amplitudy sygnału. Wybrane zostały dwa kryteria wyszukiwania skoków wartości. Pierwszym kryterium było znalezienie w przebiegu czasowym średniej kroczącej (średniej z 10 kolejnych klatek) wartości znacząco odbiegającej od średniej z całego przebiegu. Piksel był uznawany za wadliwy, jeśli

$$\max_{n \in \{1..N-10\}} |SMA(I_C(n, x, y)) - \overline{I_C(x, y)}| > \gamma \cdot \bar{\sigma}, \quad (3.82)$$

gdzie *SMA* oznacza średnią krocząca (ang. *simple moving average*) i wynosi

$$SMA(I_C(n, x, y)) = \frac{1}{10} \sum_{i=0}^9 I_C(n+i, x, y). \quad (3.83)$$

Podobnie, drugie kryterium opierało się na wyszukiwaniu istotnie większych wartości kroczącego odchylenia standardowego (liczonego również dla 10 kolejnych klatek). Piksel był uznawany za wadliwy, jeśli

$$\max_{n \in \{1..N-10\}} \sqrt{\frac{1}{10} \sum_{i=0}^9 (I_C(n+i, x, y) - SMA(I_C(n, x, y)))^2} > \gamma \cdot \bar{\sigma}. \quad (3.84)$$

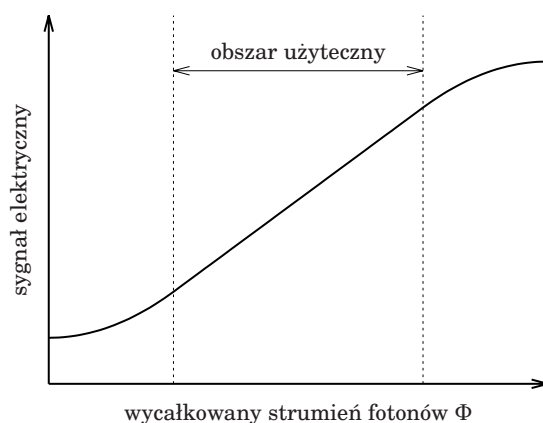
W obu przypadkach wartość parametru γ wynosiła 2.

Znalezienie wolno migających (lub wolno zmieniających swoje parametry) pikseli polegało na porównaniu wartości pikseli zmierzonych w dużych odstępach czasu (rzędu minut) uśrednianych przez kilka kolejnych klatek. Duża różnica wartości (większa niż $\gamma \cdot \bar{\sigma}$) oznaczała, że pomiędzy pomiarami nastąpiło „migotanie” lub płynięcie wartości piksela i należy go uznać za wadliwego. Aby zwiększyć odsetek zidentyfikowanych w ten sposób wolno migoczących pikseli, procedura była powtórzona kilkakrotnie.

Przykładowy przebieg czasowy wartości migoczącego piksela pokazany jest na rysunku 3.31.c.

3.2.6 Korekcja niejednorodności

Niejednorodności funkcji odpowiedzi detektorów podczerwieni mają wiele przyczyn [139]. Wśród głównych należy wymienić niedoskonałości w skomplikowanym procesie



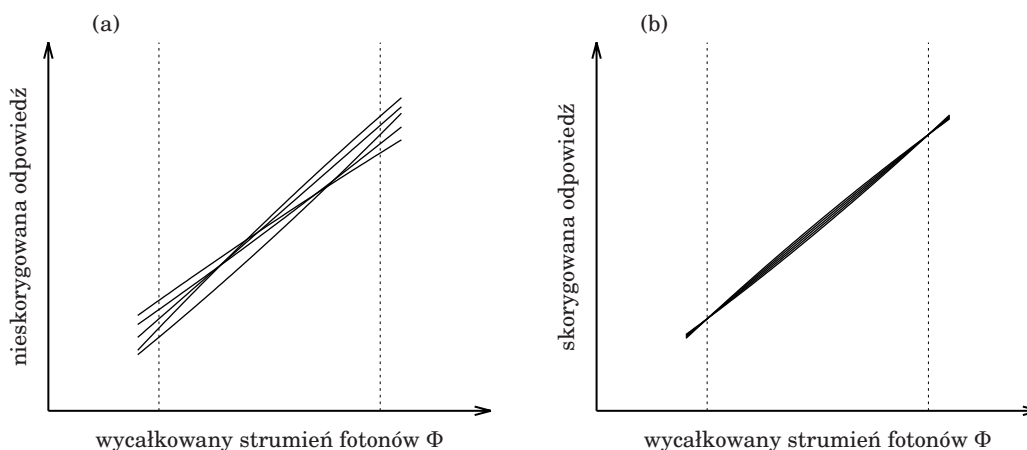
Rysunek 3.34: Typowa funkcja odpowiedzi detektora. Uzyskanie wiarygodnych danych pomiarowych wymaga zapewnienia warunków pracy detektora w obszarze liniowym.

produkcyjnym oraz niejednorodne oświetlenie poszczególnych pikseli spowodowane geometrią układu optycznego, w którym detektor jest zamontowany.

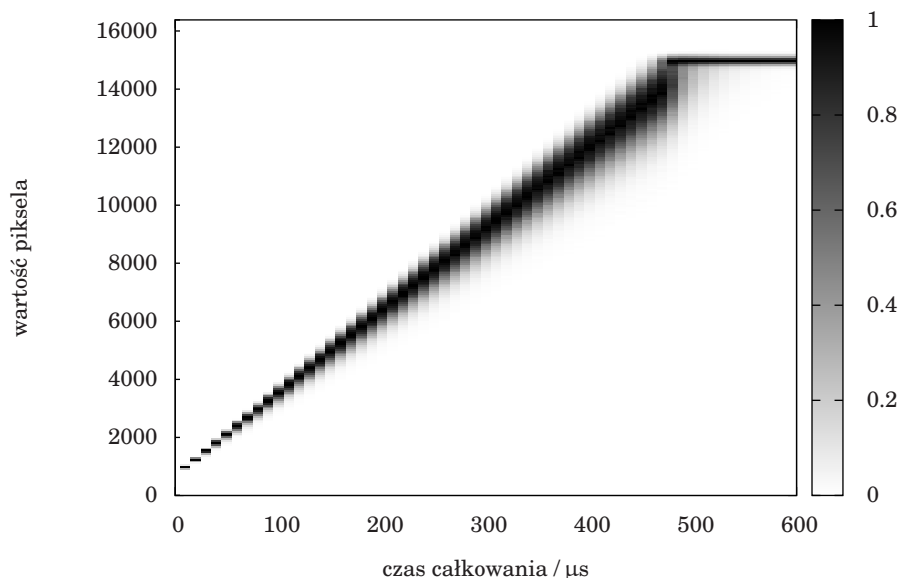
Objawem niejednorodności są różniące się pomiędzy sobą funkcje odpowiedzi poszczególnych pikseli. Każdy piksel posiada pewien użyteczny obszar, w którym jego odpowiedź elektryczna jest liniowa w funkcji liczby padających na niego fotonów. W przypadku detektorów podczerwieni nie ma możliwości całkowitego pozbycia się niepożądanego promieniowania cieplnego pochodzącego z otoczenia lub z samego detektora. Ciemny prąd fotodiody wywołany tym promieniowaniem sprawia, że studnia potencjału związana z pikselem wypełnia się elektronami również, gdy fotodioda nie jest spolaryzowana i powoduje, że obszar użyteczny detektorów podczerwieni zaczyna się dopiero od pewnego poziomu zgromadzonych ładunków w studni potencjału fotodiody (rys. 3.34).

Obszar użyteczny detektora charakteryzuje się bardzo małą nieliniowością w funkcji mocy ciągłego promieniowania termicznego (nieliniowa odpowiedź pojawia się niestety przy oświetlaniu krótkimi, intensywnymi impulsami, w funkcji ich energii). Według publikacji producenta dotyczącej detektorów podobnej klasy [140] nieliniowość osiąga wartość poniżej 0,5% po digitalizacji dla wypełnienia studni w zakresie od 10% do 80%. Własność tę można wykorzystać do zrobienia tak zwanej dwupunktowej korekcji niejednorodności matrycy. Procedura polega na wykonaniu pomiarów dla dwóch różnych poziomów oświetlenia matrycy jednorodnym źródłem światła. Ważne jest, aby w obu przypadkach wszystkie działające piksele matrycy znajdowały się w swoim obszarze użytecznym. Zakłada się, że pomiędzy tymi punktami funkcja odpowiedzi jest liniowa. Analiza obu pomiarów pozwala wyznaczyć w łatwy sposób liniową korekcję funkcji odpowiedzi każdego piksela tak, aby dla obu pomiarów z jednorodnym oświetleniem wartości wszystkich pikseli były takie same (rys. 3.35).

Zbudowana kamera posiada możliwość obliczania dwupunktowej korekcji niejednorodności pikseli zaimplementowaną w sprzętowym procesorze sygnałowym. Aby włączyć tę funkcję wystarczy po uruchomieniu kamery przesłać zestaw współczynników korekcyjnych przesunięcia i czułości dla całej matrycy. Podczas pracy detektora może dochodzić do stopniowej zmiany warunków otoczenia i w rezultacie pojawienia się stałego przesunięcia w obrazie. Efekt ten można łatwo skorygować przez ponowne dokonanie



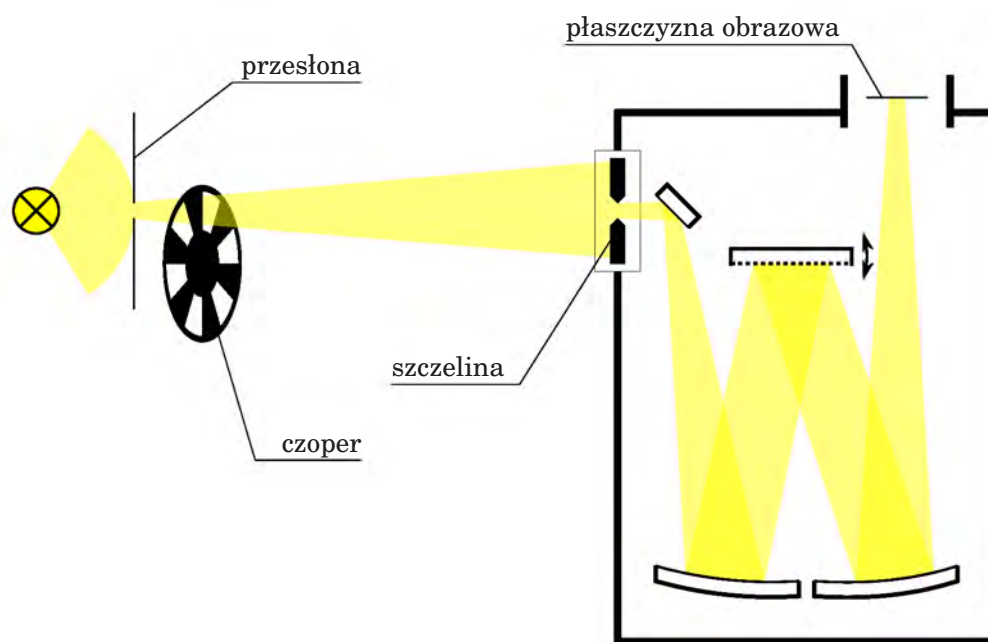
Rysunek 3.35: Dwupunktowa korekcja niejednorodności – (a) przykładowe funkcje odpowiedzi dla kilku pikseli, (b) po zastosowaniu korekcji wartości w dwóch punktach pomiarowych oznaczonych przerywanymi liniami są takie same dla każdego piksela.



Rysunek 3.36: Rozkład wartości pikseli. Każdy pionowy przekrój mapy przedstawia znormalizowany histogram wartości pikseli dla ciemnych klatek zarejestrowanych z zadaniem czasem całkowania przedstawionym na osi poziomej.

jednopunktowego (dla jednej intensywności jednorodnego oświetlenia) pomiaru i przesłanie zarejestrowanej klatki jako nowych wartości przesunięcia.

Stopień niejednorodności matrycy niezwiązany z geometrią układu obrazującego można łatwo zilustrować po dokonaniu pomiarów ciemnych klatek w funkcji czasu ekspozycji. Rysunek 3.36 przedstawia mapę znormalizowanych histogramów wartości pikseli dla zarejestrowanych klatek. Przy czasie ekspozycji powyżej 450 μs piksele zaczynają się nasycać sygnałem pochodzącym od promieniowania cieplnego otoczenia. Wartość $t_{\text{int}} = 400 \mu\text{s}$ została wybrana jako optymalna dla pomiarów absorpcji przejściowej. Jest to maksymalna wartość, przy której sygnał tła powiększony o sygnał widma mierzonych impulsów podczerwonych nie nasyci detektora.



Rysunek 3.37: Schemat kalibracji amplitudowej. Jednorodne oświetlenie detektora w spektrografie mogło być uzyskane tylko dla wąskiego pionowego paska na raz; pozycja paska na detektorze była przemiatana przez obracanie siatki dyfrakcyjnej ustawionej w zerowym rzędzie ugięcia w celu zebrania sygnału z całej powierzchni matrycy.

3.2.7 Kalibracja amplitudowa matrycy

W eksperymencie pomiary widm przeprowadzane są metoda różnicową. Praca kamery jest zsynchronizowana z czoperem (ang. *optical chopper*), a seria mierzonych klatek na zmianę dodawana i odejmowana w buforze kamery. W różnicowym trybie pracy kamery do przeprowadzenia korekcji niejednorodności funkcji odpowiedzi wystarczy znajomość wartości współczynników korekcji czułości.

W układzie kamery zamontowanej na spektrometrze nie jest możliwe jednoczesne oświetlenie całej matrycy detektora jednorodnym natężeniem światła z powodu elementu dyspersyjnego (siatki dyfrakcyjnej) znajdującego się w torze optycznym. W poprawnie skorygowanym przyrządzie jednorodne oświetlenie powierzchni szczeliny spektrografu powinno przekładać się na takie same profile widmowe mierzone na każdej pionowej współrzędnej matrycy. Odtworzenie poprawnych zależności pomiędzy amplitudami sygnału odpowiadającego różnym długościom fal wymagałoby zaprzęgnięcia algorytmów dekonwolucyjnych dla dużego zbioru klatek zmierzonych dla różnych ustawień siatki dyfrakcyjnej. Dodatkowo takie podejście ma stosunkowo ograniczoną dokładność z powodu bardzo małej jasności światła rejestrowanej po rozdzieleniu go na składowe widmowe.

Do wyznaczenia współczynników korekcji czułości wykorzystana została możliwość ustawienia pozycji siatki dyfrakcyjnej w zerowym rzędzie ugięcia (siatka pracuje wtedy jak zwierciadło) i precyzyjnego regulowania odchyłki od tego położenia. Schemat układu optycznego użytego do kalibracji amplitudowej spektrometru przedstawiony jest na

rysunku 3.37. Żarówka halogenowa o mocy 50 W została umieszczona naprzeciwko szczeliny spektrografu w odległości ok. 20 cm. Przesłona ustawiona przed żarówką ograniczała rozproszenia i efekt niepożądanego grzania obudowy spektrografu. Czoper znajdujący się tuż za przesłoną modulował światło synchronicznie z klatkami rejestrowanymi przez kamerę. Dzięki stosunkowo dużej odległości szczeliny od źródła światła w porównaniu z jego rozmiarami, szczelina znajdowała się w dalekim polu żarówki i była z dobrym przybliżeniem jednorodnie oświetlona. Szczelina o szerokości 600 μm była obrazowana na matrycy kamery i rejestrowana jako pionowy jasny pasek szeroki na około 20 pikseli. Położenie paska było następnie przesuwane przez całą szerokość ramki poprzez obrót siatki dyfrakcyjnej tak, by paski w sąsiednich położeniach zachodziły na siebie. Środkowa część paska w każdym jego położeniu była jednorodnie oświetlona dzięki stosunkowo szeroko rozsunętej szczelinie. Zmierzenie w ten sposób kilkudziesięciu klatek pozwoliło na wyznaczenie odpowiedzi każdego z pikseli na takie samo natężenie światła padającego na wejściową szczelinę spektrografu i wyznaczenie współczynników korekcji czułości.

Po skorygowaniu amplitudy mierzonych pikseli w obrazie możliwe jest przeprowadzenie korekcji wykluczonych pikseli.

3.2.8 Korekcja wykluczonych pikseli

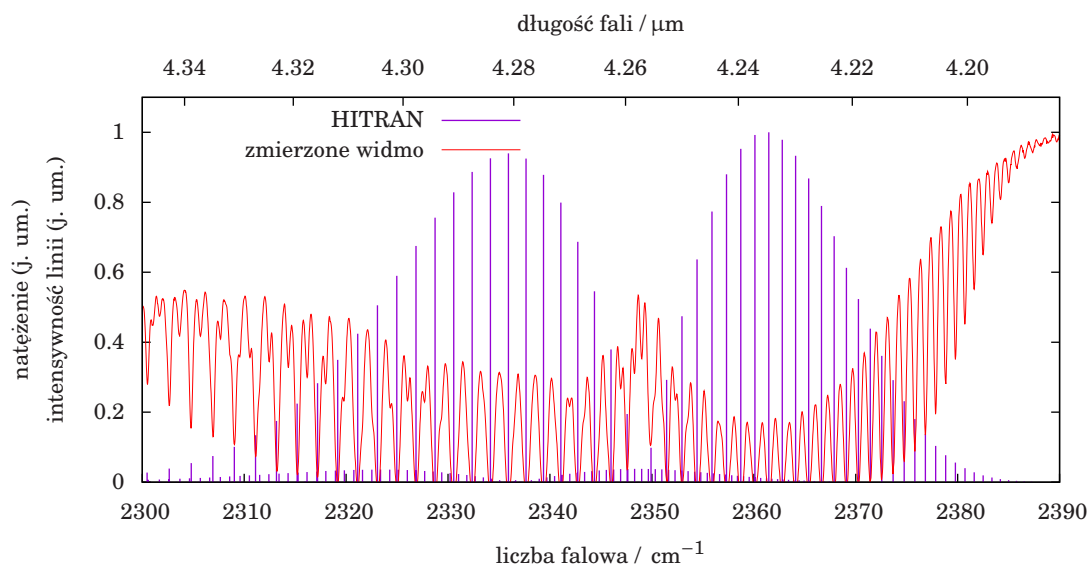
Zastosowanie wszystkich kryteriów opisanych w podrozdziale 3.2.5 doprowadziło do zidentyfikowania łącznej liczby 2858 wadliwych pikseli (rys. 3.33.d), co stanowi ok. 3,49% wszystkich pikseli na matrycy. Powstała mapa wadliwych pikseli (rys. 3.33.d) posłużyła do maskowania ich sygnału na poziomie elektroniki kamery.

Wykluczone piksele znacząco utrudniają późniejszą obróbkę i analizę zapisanych danych pomiarowych. Na zmierzonych klatkach widoczne są jako „dziury” o nieznannej wartości. W szczególności nie może być przeprowadzona pospolita procedura sumowania wartości w obrębie fragmentów kolumn matrycy odpowiadających tej samej długości fali (ang. *binning*). Skuteczna analiza danych pomiarowych wymaga uprzedniego zastosowania algorytmu korekcji (wypełnienia) wykluczonych pikseli polegającego na zastąpieniu ich wartości pewnymi szacowaniami. Istnieje kilka metod stosowanych powszechnie w obróbce obrazów otrzymywanych z kamer na podczerwień. Najpopularniejsze z nich zastępują wadliwe piksele przez medianę sąsiadów [141], średnią lub średnią ważoną [137]. Bardziej skomplikowane algorytmy łączące korekcję wykluczonych pikseli z korekcją niejednorodności są stosowane przy odczycie matrycy z redukują rozdzielczości (ang. *superpixelated readout*) [142].

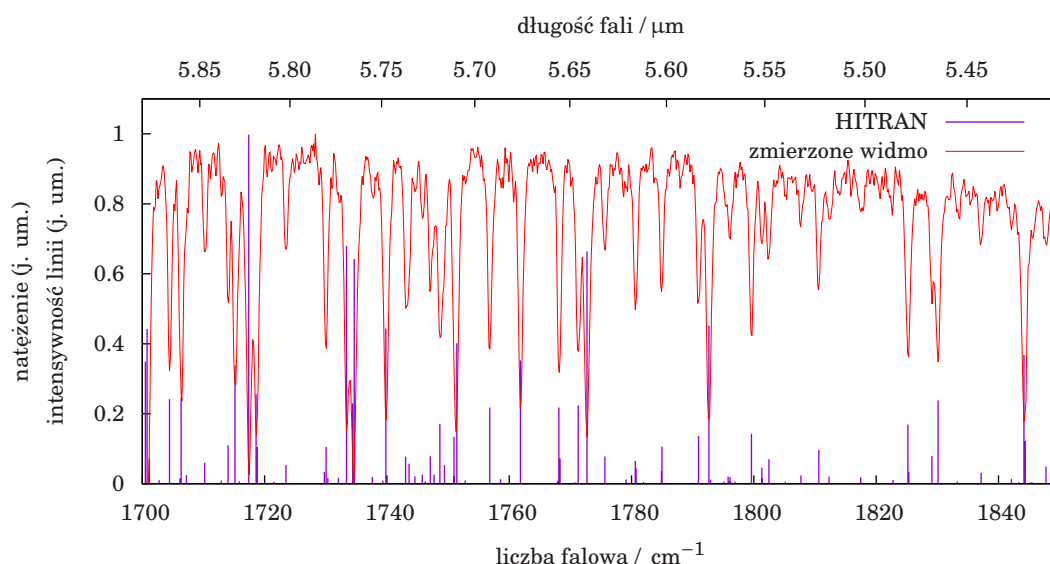
Wyżej wymienione metody bardzo dobrze sprawdziły się w zastosowaniach związanych z przetwarzaniem kadrów pochodzących z kamer obrazujących (w tym przy rozpoznawaniu obrazów). Nie są jednak optymalne w zastosowaniach metrologicznych, takich jak astronomiczne układy spektroskopowe [141, 143], obrazowanie hiperspektralne [144] lub nawet zwykła spektroskopia dyspersyjna.

Na potrzeby eksperymentu został opracowany nowy algorytm korekcji wykluczonych pikseli [145], który bierze pod uwagę specyficzny charakter danych pomiarowych. Szczegółowy opis metody znajduje się w dodatku A.

3. UKŁAD POMIAROWY



Rysunek 3.38: Linie absorpcyjne – porównanie zmierzonego widma światła żarówki halogenowej z pozycjami linii absorpcyjnych CO₂ z bazy danych HITRAN.



Rysunek 3.39: Linie absorpcyjne – porównanie zmierzonego widma światła żarówki halogenowej z pozycjami linii absorpcyjnych H₂O z bazy danych HITRAN.

3.2.9 Kalibracja spektralna spektrometru

Jak większość instrumentów pomiarowych, również zbudowany prototyp kamery wymagał przeprowadzenia kalibracji przed rutynowym wykonywaniem pomiarów. Jedną z ważniejszych i jednocześnie w tym przypadku najprostszych kalibracji była kalibracja spektralna kamery po zamontowaniu jej do spektrografu.

Jedną z trzech siatek dyfrakcyjnych spektrografu została ustawiona w pozycji odbicia zerowego rzędu, a szczelina wejściowa zwężona do szerokości 10 μm. W tej konfiguracji układ optyczny spektrografu obrazował szczelinę oświetlaną silnym światłem żarówki halogenowej bez rozdzielania jej na składowe spektralne. Pozycja zamontowania

kamery została skorygowana tak, by rejestrowany pasek światła był pionowy oraz wąski, o szerokości ok. jednego piksela. Następnie dla każdej z trzech zamontowanych w spektrografie siatek został skorygowany parametr odchyłki jej zerowej pozycji w taki sposób, by widziany pasek znalazł się na środku matrycy. Kalibracja została zakończona wprowadzeniem parametrów geometrycznych matrycy detektora do oprogramowania spektrografu.

Kalibracja została następnie sprawdzona i dodatkowo skorygowana przez porównanie zmierzonych pozycji linii absorpcyjnych pochodzących od pary wodnej i dwutlenku węgla znajdujących się w powietrzu z referencyjnymi widmami z bazy danych HITRAN [146]. Wybrane fragmenty zmierzonych widm termicznego źródła światła wraz z referencyjnymi pozycjami linii absorpcyjnych przedstawione są na wykresach rys. 3.38 i 3.39.

3.2.10 Kalibracja amplitudowa spektrometru

Kalibracja amplitudowa dla fal krótszych niż $3\ \mu\text{m}$ została przeprowadzona z użyciem wzorcowego źródła w postaci lampki kalibracyjnej Bentham CL2. Uzyskane dane kalibracyjne (nieopisane tutaj) zostały użyte przy okazji innych pomiarów przeprowadzanych z użyciem opisywanego układu laserowego [147, 148]. Do pomiarów czasowo-rozdzielczej absorpcji przejściowej w podczerwieni kalibracja amplitudowa spektrometru nie jest wymagana.

3.3 Schemat detekcji trzech widm

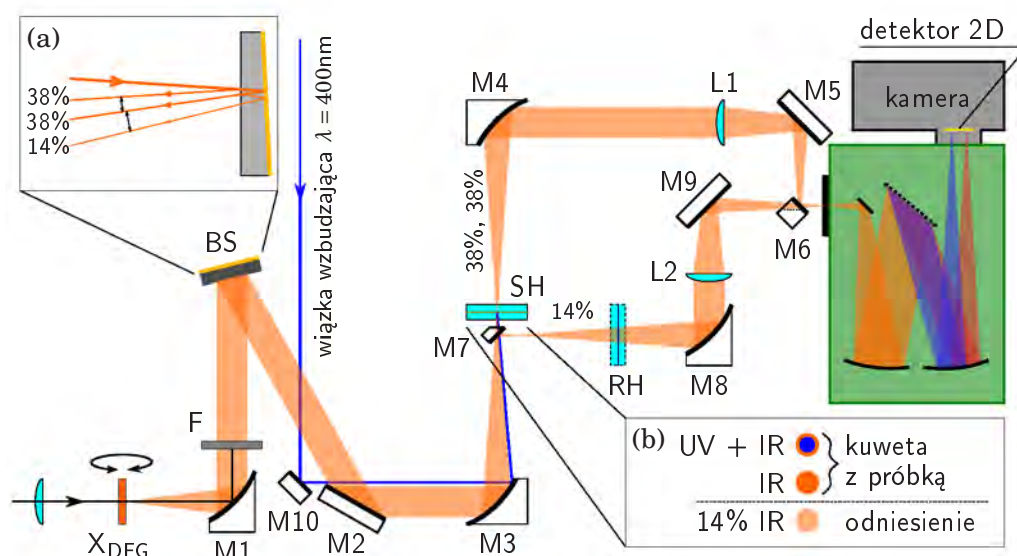
Aby w pełni wykorzystać możliwości zbudowanego detektora, zaproponowany został trzy-wiązkowy układ detekcji z dodatkową wiązką odniesienia (rys. 3.40). Rozwiązanie to umożliwiło monitorowanie zarówno powolnych zmian widma generowanych impulsów podczerwonych, jak i zmian widma absorpcji stacjonarnej badanej próbki podczas naświetlania w eksperymencie. Analiza danych z sekwencji pomiarowej daje dodatkowe informacje o powstawaniu fotoproduktu i degradacji próbki pod wpływem wzbudzenia jej promieniowaniem ultrafioletowym.

W bieżącym podrozdziale, oprócz samego układu optycznego, opisana jest również metodologia przeprowadzania pomiarów i analizowania danych pomiarowych.

3.3.1 Układ optyczny

Schemat układu detekcji znajduje się na rysunku 3.40. Po wygenerowaniu wiązki średniej podczerwieni w procesie różnicy częstości, światło jest kolimowane zwierciadłem parabolicznym M1 o efektywnej ogniskowej wynoszącej $f = -50\ \text{mm}$. Niepożądane składowe widma są filtrowane za pomocą dolnoprzepustowego filtra krawędziowego F. Następnie wiązka jest dzielona za pomocą płytki światłdzielącej BS. Płytką, w postaci germanowego klinu z tylną powierzchnią pokrytą złotem, wykorzystuje wielokrotne wewnętrzne odbicie do podzielenia padającej wiązki na wiele odbitych, rozchodzących się pod kątami różniącymi się o $2,3^\circ$. Trzy najsilniejsze z nich są używane w eksperymencie. Rozdzielone wiązki kierowane są za pomocą zwierciadła płaskiego M2 i parabolicznego M3 na próbkę. Zwierciadło M3 ogniskuje dwie najsilniejsze wiązki w dwóch różnych miejscach na próbce SH. Po przejściu przez próbkę (kuwetę z mierzoną substancją) wiązki są ponownie kolimowane przez zwierciadło paraboliczne M4 i ogniskowane na

3. UKŁAD POMIAROWY



Rysunek 3.40: Układ detekcji – X_{DFG} – kryształ generacji różnicy częstotliwości; M1, M3, M4, M8 – zwierciadła paraboliczne; M2, M5, M7, M9 – zwierciadła płaskie, złote; M6 – zwierciadło płaskie ze „szczyrbą” przepuszczającą wiązkę odniesienia; M10 – zwierciadło dielektryczne; F – opcjonalny krawędziowy filtr dolnoprzepustowy; BS – germanowa płytka światłodzielnąca; SH – kuweta z próbką; RH – opcjonalna kuweta z rozpuszczalnikiem; L1, L2 – soczewki z BaF₂, $f = 100\text{mm}$. We wstawkach pokazane są szczegóły elementów: (a) przekrój pionowy przez germanową płytkę światłodzielną – płytka w kształcie klina wykorzystuje wewnętrzne odbicie do podzielenia wiązki podczerwonej na szereg wiązek, z których wykorzystywane są trzy pierwsze; (b) sposób wykorzystania trzech wiązek – dwie silniejsze przechodzą przez próbkę, jedna z nich przekrywana jest z wiązką wzbudzącą, trzecia wiązka kierowana jest tuż przed próbką za pomocą zwierciadła M7 do toru odniesienia.

szczelinie za pomocą soczewki L1 oraz zwierciadeł M5 i M6. Nazwijmy tor wiązek przechodzących przez próbkę torem sygnałowym. Trzecia pod względem intensywności wiązka jest kierowana tuż przed próbką za pomocą zwierciadła M7 na tor odniesienia zbudowany podobnie do toru sygnałowego. Wiązka odniesienia jest kolimowana zwierciadłem parabolicznym M8 a następnie ogniskowana i kierowana na szczelinę za pomocą soczewki L2 i zwierciadła M9. Wiązka ta przechodzi tuż przed szczeliną przez „szczyrbę” wyciętą w zwierciadle M6 tak, aby na szczelinie spektrografu znajdowała się po środku pomiędzy dwoma wiązkami z toru sygnałowego.

Zwierciadła paraboliczne M3, M4 i M8 mają efektywną ogniskową równą $f = -150\text{ mm}$. Soczewki L1 i L2 są dodatkowo pochylane w celu wprowadzenia astygmatyzmu w wiązkach. Dzięki temu światło na szczelinie ma pionowy, wrzecionowaty kształt, a na detektorze wykorzystana jest większa liczba pikseli do detekcji na tej samej długości fali. Zabieg ten jest stosowany w celu zminimalizowania nieliniowej odpowiedzi detektora na światło o dużym szczytowym natężeniu oraz ograniczenia efektów dyfrakcyjnych i refrakcyjnych pojawiających się w okolicy wzbudzonego obszaru próbki.



Rysunek 3.41: Zdjęcie uchwytu próbki – przed kuetą znajduje się zwierciadło M7 zamontowane w kiwaczu¹ umieszczonym na uchylniej platformie.

W tor odniesienia można opcjonalnie wstawić drugą kuetę RH zawierającą sam rozpuszczalnik.

Wzbudzająca wiązka ultrafioletowa kierowana jest na próbkę SH za pomocą zwierciadeł M10 oraz M3. Wiązka wzbudzająca na próbce pokrywa się przestrzennie z jedną z dwóch wiązek podczerwonych w torze sygnałowym.

Dwie wiązki w torze sygnałowym służą do pomiaru widm absorpcji przejściowej. Ich jednoczesny pomiar pozwala na zminimalizowanie wpływu fluktuacji energii impulsów podczerwonych. Wiązka z toru odniesienia pozwala na monitorowanie widma i natężenia podczerwieni podczas całej sekwencji pomiarowej oraz, razem z widmem jednej z wiązek toru sygnałowego, służy do pomiaru zmian widma stacjonarnego badanej próbki podczas ewentualnej, zachodzącej podczas pomiaru, indukowanej światłem reakcji chemicznej. Przykłady wykresów takich zmian zostały zamieszczone w dodatku B na rysunkach B.16 i B.20.

3.3.2 Linia opóźniająca

W torze wiązki wzbudzającej, przed układem generacji drugiej harmonicznej znajduje się mechaniczna linia opóźniająca sterowana za pomocą komputera. Linie opóźniającą stanowi stolik przesuwany serii IMS firmy Newport o zasięgu 600 mm i gwarantowanej powtarzalności pozycjonowania poniżej 500 nm. Na wózku stolika zamocowane jest złote zwierciadło narożnikowe (ang. *corner cube mirror*) zapewniające równoległe odbicie wiązki. Praca stolika kontrolowana jest z aplikacji sterującej eksperymentem.

Opóźnienie pomiędzy impulsami wzbudzającymi i sondującymi będzie oznaczane przez Δt . Dodatkowo opóźnienie oznacza sytuację, gdy impuls wzbudzający dociera do próbki wcześniej niż sondujący.

3.3.3 Uchwyt próbki

¹Słowo *kiwacz* nie jest jeszcze oficjalnie przyjętym przez środowisko optyków określeniem na uchwyt kinematyczny, wydaje się jednak jego bardzo zgrabnym zamiennikiem, którego wprowadzenie do powszechnie przyjętej terminologii chcielibyśmy zaproponować.

W eksperymencie wykorzystuje się zogniskowaną wiązkę światła do inicjowania procesu fotochemicznego. Długie naświetlanie próbki w tym samym miejscu powoduje jej szybką degradację i uniemożliwia przeprowadzanie pomiaru. Aby zapobiec zbyt szybkiej degradacji, materiał w próbce musi być ciągle odnawiany, najlepiej tak, aby każdy kolejny impuls światła trafiał w nowe, nienaruszone miejsce próbki. Najczęstsze rozwiązania tego problemu, to: laminarny strumień roztworu (ang. *jet*), kuweta przepływowa lub poruszająca się kuweta.

Łatwo policzyć, że przy częstotliwości repetycji impulsów wynoszącej 150 kHz i typowej (patrz podrozdział 3.4.6) wielkości ogniska wiązki wzbudzającej wynoszącej 67 μm należałoby poruszać kuwetę z prędkością liniową rzędu 10 m/s, aby kolejne miejsca padania impulsów nie nakładały się na siebie. Taka prędkość jest trudna do uzyskania w rozwiązaniach przepływowych. W eksperymencie zastosowane zostało ostatnie z rozwiązań – szybko obracająca się kuweta (rys. 3.41).

Kuweta próbki składa się z dwóch okrągłych calowych okienek z materiału przezroczystego zarówno w podczerwieni jak i ultrafiolecie (takiego, jak BaF_2 lub CaF_2). Okienka mają grubość 2 mm, przedzielone są przekładką o ustalonej grubości (w eksperymentach najczęściej 200 μm). Między okienkami kuwety zamykany jest badany roztwór. Okienka montowane są w aluminiowej tulei, która z kolei mocowana jest w łożysku. Łożysko zamontowane jest na krótkiej szynie umożliwiającej ruch prostopadły do toru wiązki. Uchwyt próbki jest jednocześnie szybko obracany w łożysku za pomocą przełożenia z o-ringiem oraz rytmicznie przesuwany w poprzek z amplitudą ok 4 mm za pomocą krzywki. Trajektoria zakresłana przez wiązki lasera na powierzchni próbki ma kształt przypominający spiralę.

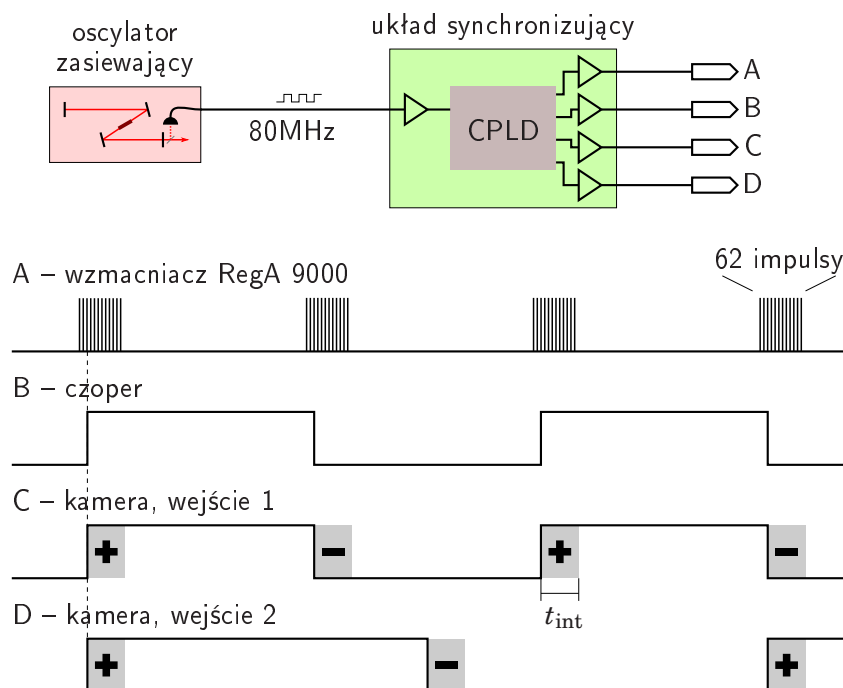
Zamiast kuwety z próbka, w łożysku można zamontować płytkę krzemową, która jest wykorzystywana do znalezienia zerowego opóźnienia pomiędzy impulsami przed każdym pomiarem.

3.3.4 Synchronizacja detekcji

We wcześniejszym podrozdziale zostało pokazane, że maksymalny użyteczny czas całkowania światła na matrycy detektora wynosi $t_{\text{int}} = 400 \mu\text{s}$ (patrz rys. 3.36). Po naświetleniu matrycy następują dwa kolejne etapy elektronicznego przetwarzania sygnału: odczyt matrycy trwający 2 ms oraz buforowanie i uśrednianie, które zajmuje tyle samo czasu. Cały cykl akwizycji pojedynczej klatki z kamery trwa zatem około 4,4 ms, a maksymalna częstość rejestrowania ramek jest ograniczona do około 220 Hz.

Łatwo zauważyć, że wypełnienie czasowe efektywnego pomiaru światła wynosi 1:10. W takich warunkach istotne jest, aby w eksperymencie ograniczyć czas ekspozycji próbki na ultrafioletowe światło impulsów pobudzających do okna, w którym detektor jest aktywny i tym samym zapobiec niepotrzebnej degradacji próbki. Aby to osiągnąć, zbudowany został elektroniczny układ synchronizujący pracę układu doświadczalnego (rys. 3.42).

Ciąg impulsów elektrycznych o częstotliwości 80 MHz pochodzących z fotodiody umieszczonej w oscylatorze laserowym jest kierowany na wejście układu synchronizacji. Po wzmocnieniu i odfiltrowaniu stanowi źródło sygnału zegarowego dla układu CPLD (ang. *complex programmable logic device*). W układzie CPLD został zaprogramowany cyfrowy generator czterech sygnałów synchronizujących przedstawionych schematycznie na rysunku.



Rysunek 3.42: Układ generacji przebiegów synchronizujących – pod schematem przedstawione są cztery przebiegi wykorzystywanych sygnałów synchronizujących. Szare prostokąty na przebiegach C i D oznaczają czasy ekspozycji detektora t_{int} . Zaznaczony jest znak klatki wykorzystywany w detekcji różnicowej.

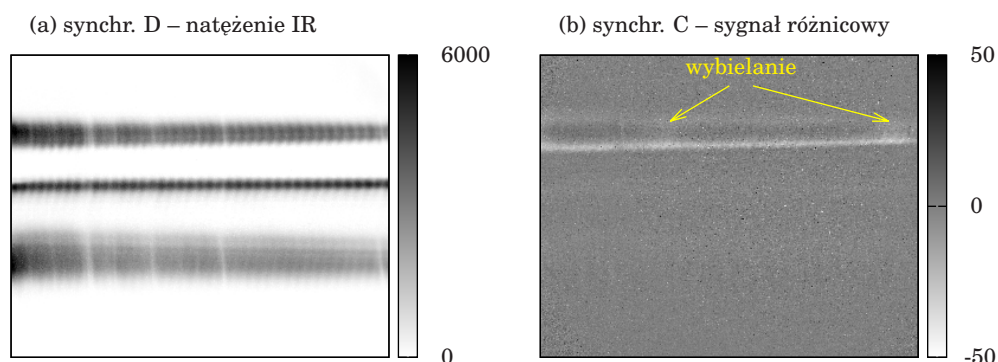
Sygnał A, podłączony do wzmacniacza laserowego wyzwała cykle wybierania i wzmacniania pojedynczych impulsów laserowych. Sygnał ten ma postać serii 62 krótkich impulsów powtarzających się co $4,55 \mu\text{s}$ (220 Hz). W obrębie każdej serii impulsy są generowane z częstością repetycji¹ 150 kHz.

Sygnał B, o częstości 110 Hz podłączony jest do kontrolera czopera zasłaniającego co drugą serię impulsów wzbudzających. Przesunięcie fazowe tego sygnału można łatwo dobrać przez przesunięcie tarczy obrotowej na stole optycznym.

Sygnały C i D, o częstości 110 Hz i 73,3 Hz zostały podłączone do dwóch wejść synchronizacyjnych kamery. Początek ekspozycji kamery wyzwalany jest zarówno na krawędziach narastających, jak i opadających sygnałów. Krawędzie sygnałów znajdują się pomiędzy drugim i trzecim impulsem sygnału A, aby wykluczyć dwa pierwsze impulsy lasera z pomiaru. Podczas czasu integracji kamery wynoszącego $t_{int} = 400 \mu\text{s}$ pozostałe 60 impulsów laserowych z serii dociera do detektora. W schemacie detekcji różnicowej krawędź narastająca sygnału wyzwalającego kamerę oznacza klatkę „dodatnią” (sygnał, który należy dodać do buforowanej wartości średniej), natomiast krawędź opadająca oznacza klatkę „ujemną” (odejmowaną od bufora). Dzięki takiemu rozwiązaniu zawsze zachowany jest poprawny znak sygnału w mierzonej różnicowo sekwencji. Dopiero po uśrednieniu typowo 128 lub 256 klatek, wynik wysyłany jest do komputera do dalszej obróbki. Sygnał C stosuje się do wyzwalania w trybie różnicowym podczas pomiaru absorpcji przejściowej (mierzona jest różnica widma

¹Analiza optymalnej częstości repetycji znajduje się w podrozdziale 3.4.5.

3. UKŁAD POMIAROWY



Rysunek 3.43: Przykładowe klatki obejmujące zakres spektralny pomiędzy 1572 cm^{-1} a 1674 cm^{-1} ; (a) synchronizacja D pozwala na pomiar natężeń widm wiązek podczerwieni: przechodzących przez próbkę (górne i dolne widmo, z których górne odpowiada wiązce przekrywającej się z wiązką wzbudzającą) oraz słabszej wiązki monitorującej (po środku); widoczne są pozostałości wąskich linii absorpcyjnych wody z powietrza oraz słabe modulacje spowodowane interferencją spektralną na elementach optycznych kamery, (b) synchronizacja C, czyli pomiar różnicowy – w miejscu górnego widma pojawia się silny sygnał przejściowy wybielania dwóch pasm stanu podstawowego.

podczerwieni dla wzbudzonej i nie wzbudzonej próbki). Sygnał D stosuje się do wyzwalania w trakcie pomiaru samego widma impulsu podczerwieni (mierzona jest różnica pomiędzy klatką oświetloną i nieoświetloną podczerwienią). Źródło synchronizacji kamery jest wielokrotnie automatycznie przełączane pomiędzy sygnałami C i D podczas sekwencji pomiarowej absorpcji przejściowej. Przykład mierzonej klatki w obu typach synchronizacji przedstawiony jest na rysunku 3.43.

3.3.5 Sekwencja pomiarowa

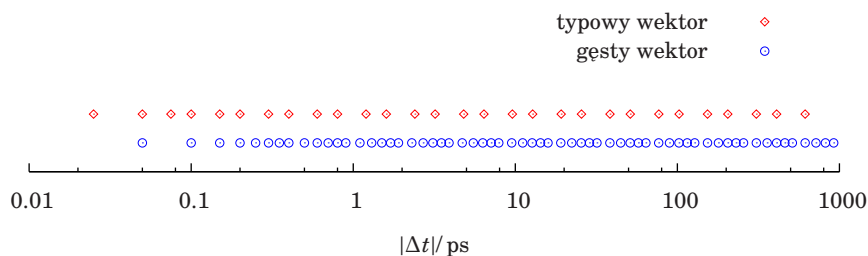
Wektor opóźnień czasowych Δt , dla których mierzone są widma jest tworzony tak, aby w pobliżu zerowego opóźnienia gęstość punktów była największa i malała wraz ze wzrostem bezwzględnej wartości $|\Delta t|$ (rys. 3.44).

Na początku, na końcu oraz pomiędzy każdą parą z N kolejnych skanów mapy czasowo-spektralnej wykonywane są pomiary natężenia wszystkich trzech wiązek przy włączonej synchronizacji D. Cała sekwencja pomiarowa przebiega według algorytmu 3.1.

Kontrola sekwencji pomiarowej i parametrów pracy układu oraz akwizycja danych odbywa się automatycznie w aplikacji zaimplementowanej w środowisku LabView.

3.3.6 Analiza mierzonych obrazów

Przetwarzanie cyfrowe mierzonych obrazów zaczyna się już wewnątrz kamery, gdzie akumulowana jest zadana ilość klatek przed wysłaniem do komputera w postaci uśrednionej i skorygowanej. Podczas pomiaru wszystkie przesłane klatki są zapisywane na dysku komputera. Później przeprowadzana jest dalsza półautomatyczna analiza,



Rysunek 3.44: Wektory opóźnień używane w pomiarach czasoworozdzielczych. W typowym pomiarze opóźnienia zawierają się w zakresie $-3 \dots 500$ ps.

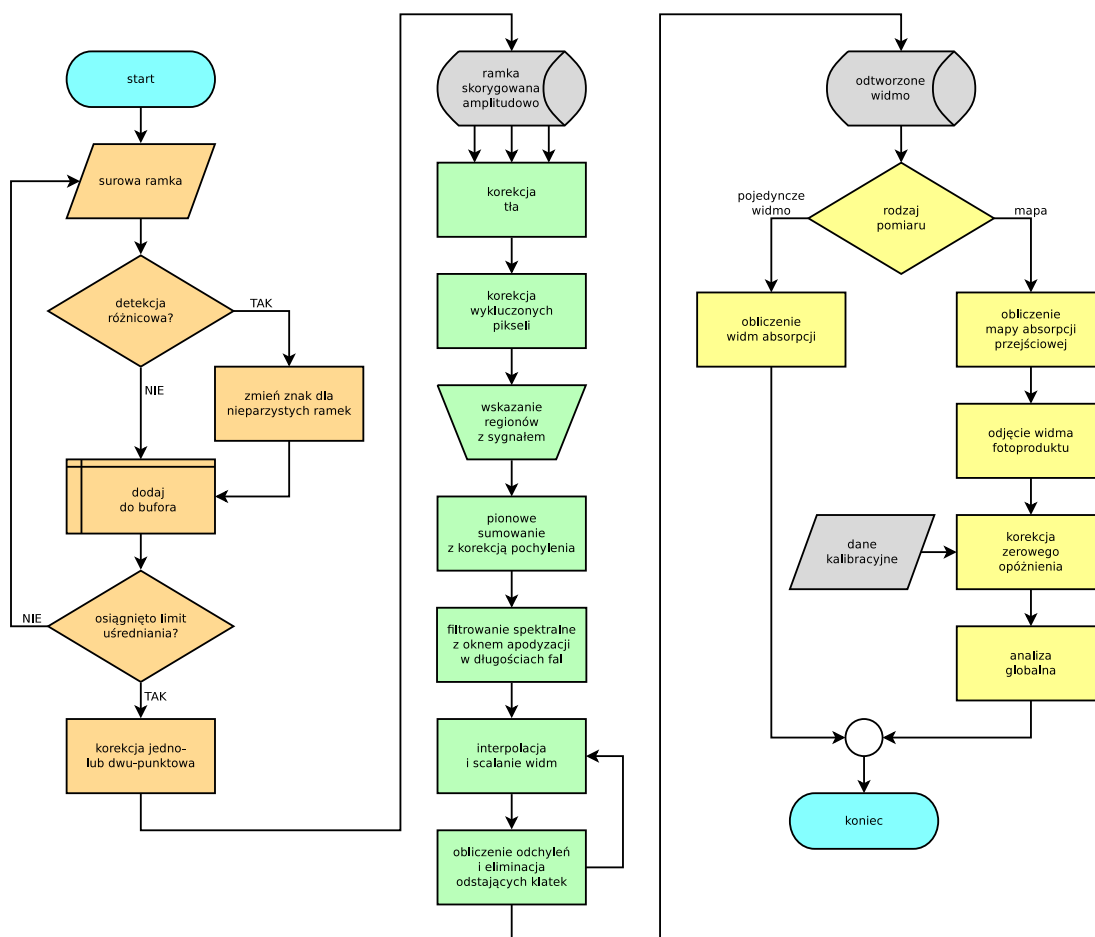
Algorytm 3.1 Sekwencja pomiarowa

```

for  $n \in \{1 \dots N\}$  do                                     ▷ typowo  $N = 4 \dots 10$  skanów
    włącz synchronizację D
    for  $\lambda \in [\text{wektor pozycji siatki}]$  do             ▷ typowo 4 pozycje
        przesun pozycję siatki w spektrometrze na  $\lambda$ 
        zapisz klatkę                                       ▷ typowo 128 uśrednianych odczytów detektora
    end for
    włącz synchronizację C
    for  $\Delta t \in [\text{wektor opóźnień}]$  do                 ▷ typowo 44 opóźnienia
        zmień opóźnienie na  $\Delta t$ 
        for  $\lambda \in [\text{wektor pozycji siatki}]$  do
            przesun pozycję siatki w spektrometrze na  $\lambda$ 
            for  $k \in \{1 \dots N\}$  do                       ▷ typowo  $k = 10$  klatek
                zapisz klatkę
            end for
        end for
    end for
end for
włącz synchronizację D
for  $\lambda \in [\text{wektor pozycji siatki}]$  do
    przesun pozycję siatki w spektrometrze na  $\lambda$ 
    zapisz klatkę
end for

```

3. UKŁAD POMIAROWY



Rysunek 3.45: Diagram przepływu dla obróbki danych pomiarowych podzielony na trzy etapy. Kolor pomarańczowy oznacza operacje przeprowadzane sprzętowo w procesorze sygnałowym kamery, kolorem zielonym oznaczono operacje pozwalające na odtworzenie pojedynczego widma natężeniowego, natomiast kolorem żółty, to konstruowanie i analiza widm absorpcji i map czasow rozdzielczych.

podczas której poszczególne widma są odzyskiwane a następnie łączone w czasoworozdzielcze mapy. Z map odzyskiwane są charakterystyczne czasy procesów oraz widma skojarzone z zanikami (ang. *decay associated spectra*, DAS). Diagram przepływu danych przedstawiony został na rysunku 3.45. Poniżej znajduje się opis poszczególnych operacji z diagramu.

Akumulacja klatek

W zależności od wybranego trybu detekcji (zwykle uśrednianie lub różnicowy), kolejne klatki są sumowane lub na zmianę dodawane i odejmowane od wartości przechowywanych w pamięci buforowej. Liczba akumulowanych klatek jest potęgą dwójki. Podczas eksperymentów czasoworozdzielczych typowymi wartościami są 128 lub 256, co pozwala na obniżenie szumu do poziomu najmłodszego bitu w 16-bitowej klatce przesyłanej do komputera.

Korekcja jedno- lub dwu-punktowa

Korekcja niejednorodności matrycy (opisana szczegółowo w podrozdziale 3.2.6) obliczana jest w procesorze sygnałowym kamery tuż przed wysłaniem klatki do komputera. W przypadku detekcji różnicowej wymagana jest jedynie korekcja współczynnika wzmocnienia dla każdego piksela.

Korekcja tła

Okazuje się, że w zbudowanym prototypie kamery pomiar niemodulowanego (stałego) sygnału w trybie różnicowym nie daje w wyniku klatki, która ma średnio zerowe wartości pikseli. Resztkowe wartości wynikają z różnic w odstępach czasu pomiędzy rejestrowanymi klatkami w akumulowanej sekwencji. W szczególności pierwsza klatka rejestruje więcej ciemnych zliczeń, które w efekcie dają stały podkład do mierzonych, uśrednionych obrazów. Wartość wcześniej zmierzonego i uśrednionego podkładu jest odejmowana od każdej rejestrowanej klatki.

Korekcja wykluczonych pikseli

Ten krok analizy obrazów został opisany w podrozdziałach 3.2.5 i 3.2.8. Opis algorytmu [145] korekcji zamieszczony został w dodatku A.

Wskazanie regionów z sygnałem

Po rekonstrukcji obrazu widm na matrycy w poprzednich krokach, użytkownik musi ręcznie wskazać regiony na matrycy, które zawierają trzy mierzone widma w eksperymencie 3-wiązkowym. Regiony ustala się raz dla całej sekwencji pomiarowej układu.

Pionowe sumowanie

Na podstawie wskazań z poprzedniego kroku możliwe jest dokonanie korekcji poziomej pozycji każdego wiersza w zaznaczonych regionach. Użytkownik dla każdego regionu może wskazać odcinek odpowiadający znanej pozycji wąskiej linii absorpcyjnej wody lub dwutlenku węgla w powietrzu, o ile taka linia jest widoczna na zmierzonych klatkach

(patrz rys. 3.43). Poziome linie każdej klatki są następnie przesuwane tak, aby pozycja wskazanego odcinka odpowiadała pozycji linii z bazy danych HITRAN [146]. Dzięki temu zabiegowi można uzyskać względną dokładność kalibracji spektralnej mierzonych widm na poziomie poniżej 100 ppm.

Następnie, w obrębie wcześniej wskazanych regionów dla każdej współrzędnej poziomej (widmowej) piksela matrycy przeprowadzane jest pionowe sumowanie (ang. *binning*). Po sumowaniu otrzymuje się wektor reprezentujący mierzone natężenie światła dla długości fal zadanych pozycjami pikseli.

Filtrowanie spektralne z oknem apodyzacji w długościach fal

W typowym eksperymencie zakres mierzzonego widma jest znacznie szerszy niż zakres widma jednocześnie obrazowanego na detektorze. Całe widmo jest składane z wielu małych fragmentów mierzonych w kolejnych pozycjach siatki dyfrakcyjnej w spektrometrze. Przed ich złożeniem fragmenty są filtrowane spektralnie i nakładane jest na nie okno apodyzacji (wagi) w postaci okna Tukey'a [149] (ang. *tapered cosine window*). Apodyzację stosuje się w celu uniknięcia ewentualnych skoków natężenia sygnału na końcach sklepanych przedziałów w złożonym w całość widmie.

Oznaczmy przez $I_k[x]$ zmierzony fragment widma jednej z trzech wiązek pochodzący z k -tej klatki zmierzonej dla zadanej pozycji opóźnienia, gdzie $x = 0 \dots 319$ oznacza numer piksela. Niech okno apodyzacji (wag) będzie oznaczone przez $w[x]$. Niech $\mathcal{H}[q]$ będzie charakterystyką filtra spektralnego, przy czym $q = -160 \dots 159$ jest indeksem komponentów częstości w widmie. Wtedy przefiltrowany fragment widma obliczany jest następująco

$$I'_k[x] = \sqrt{w[x]} \cdot \mathcal{F}^{-1}(\mathcal{H}[q] \cdot \mathcal{F}(\sqrt{w[x]} \cdot I_k[x])), \quad (3.85)$$

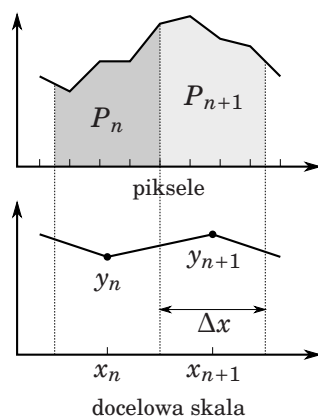
gdzie \mathcal{F} jest szybką transformatą Fouriera, a \mathcal{F}^{-1} jej odwrotnością. Wagi $w[x]$ są aplikowane do fragmentu widma dwukrotnie w postaci pierwiastka z ich wartości. Pierwsze mnożenie (przed obliczeniem szybkiej transformaty Fouriera) ma na celu wyeliminowanie komponentów wysokich częstości pochodzących od skoku wartości pomiędzy skrajnymi punktami $I_k[0]$ i $I_k[319]$. Dzięki mnożeniu po przefiltrowaniu $I'_k[x]$ osiąga wartość 0 we wszystkich punktach, w których $w[x] = 0$. Filtr $\mathcal{H}[q]$ jest dolnoprzepustowym filtrem mającym na celu wygładzenie fragmentów widma $I_k[x]$. Filtr ma postać funkcji prostokątnej, symetrycznej względem indeksu $q = 0$ splecionej z profilem gaussowskim.

Interpolacja i scalanie widm

Niech $\lambda_k[x]$ będzie wektorem długości fal odpowiadających widmu $I'_k[x]$. Aby połączyć ze sobą wszystkie fragmenty widma ($\lambda_k[x], I'_k[x]$) wykonywane jest ich mapowanie na jedną wybraną skalę długości fal $\lambda[i]$. Wyjściowe fragmenty widma są całkowane metodą trapezową w przedziałach zdefiniowanych przez docelową skalę $\lambda[i]$ (rys. 3.46). Oznaczmy mapowanie ze skali $\lambda_k[x]$ do skali $\lambda[i]$ przez operator $\Downarrow_k^{x \triangleright i}(\cdot)$. Widma złożone z połączonych fragmentów ostatecznie obliczane są dla każdego typu synchronizacji, numeru skanu i opóźnienia (indeksy pominięte) według wzoru

$$I(\lambda[i]) = \frac{\sum_k \Downarrow_k^{x \triangleright i}(I'_k[x])}{\sum_k \Downarrow_k^{x \triangleright i}(w[x])}. \quad (3.86)$$

W dalszych krokach indeks $[i]$ będzie pomijany w celu skrócenia notacji.



Rysunek 3.46: Mapowanie wartości – wartości na docelowej skali wynoszą $y_n = P_n/\Delta x$, gdzie P_n odpowiada polu pod wykresem.

Podczas pomiaru w 3-wiązkowym układzie z użyciem synchronizacji kamery C (pomiar różnicowy, patrz rys. 3.42), po tym kroku analizy danych otrzymuje się widmo zmiany absorpcji $I_{Tr,diff}(\lambda)$ pochodzące z wiązki podczerwieni przekrywającej się na próbce z wiązką wzbudzającą oraz widmo fluktuacji referencyjnej wiązki podczerwonej $I_{Smp,diff}(\lambda)$ przechodzącej przez próbkę w innym miejscu.

Gdy źródło synchronizacji kamery przełączone jest w tryb D, otrzymuje się widmo intensywnościowe wiązek: przechodzących przez próbkę $I_{Tr}(\lambda)$ i $I_{Smp}(\lambda)$ oraz wiązki odniesienia $I_{Ref}(\lambda)$, odbitej tuż przed próbką zwierciadłem M7 (rys. 3.40) i poprowadzonej innym torem.

Obliczanie widm absorpcji przejściowej

Zmiany absorpcji (gęstości optycznej) próbki są obliczane na podstawie widm zmierzonych w trybach C i D synchronizacji kamery.

$$\Delta A(\lambda) = -\log_{10} \left(\frac{I_{Tr,diff}(\lambda) - \gamma I_{Smp,diff}(\lambda)}{I_{Tr}(\lambda)} \right), \quad \gamma = \frac{\langle I_{Tr}(\lambda) \rangle}{\langle I_{Smp}(\lambda) \rangle}. \quad (3.87)$$

Odjęcie od siebie widm $I_{Tr,diff}(\lambda)$ oraz $I_{Smp,diff}(\lambda)$ ma na celu skompensowanie składowej wspólnej ich fluktuacji, których źródłem są wahania energii impulsów podczerwieni, kierunku wiązek oraz drgania obracającej się kuwety. Korzystamy tu z faktu, że fluktuacje obu wiązek są skorelowane, a ich natężenia różnią się w pierwszym przybliżeniu o czynnik γ , czyli stosunek intensywności obu wiązek podczerwonych.

Obliczanie odchyień i eliminacja odstających klatek

Dla każdej zmierzonej klatki obliczana jest przybliżona średniokwadratowa odległość fragmentów widm zawartych w pojedynczych klatkach od pełnych widm obliczonych za pomocą wzoru 3.87. Wartości uzyskanych odchyień są normalizowane w obrębie takich samych pozycji siatki, a następnie klatki ze zbyt dużym odchyleniem (typowo $2,5\sigma$) są odrzucane, a pełne widma $I(\lambda[i])$ obliczane ponownie według kroków opisanych w poprzednich punktach.

Obliczanie mapy absorpcji przejściowej

Mapy absorpcji przejściowej są składane z widm absorbancji przejściowych $\Delta A(\lambda)$ niezależnie dla każdego z N pełnych skanów. Jakość uzyskanych w ten sposób wstępnych map jest oceniana wizualnie i wybierany jest ich podzbiór, który jest następnie uśredniany. Odrzucenie mapy może być spowodowane kilkoma czynnikami: zanikiem sygnału w wyniku fotoreakcji, skokiem mierzonego sygnału w wyniku mechanicznego zakłócenia w układzie lub znacznym pogorszeniem się stosunku sygnału do szumów.

Odjęcie widma fotoproduktu

Ze względu na stosunkowo dużą częstość repetycji układu, obszary próbki oświetlane przez kolejne impulsy wzbudzające nakładają się częściowo na siebie. W efekcie dla ujemnych czasów opóźnień pomiędzy impulsami rejestrowana jest częściowo zmiana absorbancji wywołana poprzednimi impulsami ultrafioletowymi. Widoczny jest powstający sukcesywnie fotoprodukt lub absorpcja stanu wzbudzonego o bardzo długim czasie zaniku (rzędu mikrosekund). Na mierzonej mapie pojawia się stały profil widmowy w ujemnych czasach Δt , którego amplituda jest tym większa im wolniej obracana jest kuweta. Usunięcia stałego podkładu można dokonać na dwa sposoby. Pierwszym z nich jest odjęcie od całej mapy widm zmierzonych dla dużych ujemnych czasów Δt . Druga metoda polega na wprowadzeniu na etapie analizy globalnej dodatkowego profilu DAS z przyporządkowanym nieskończonym czasem zaniku. Odzyskany profil widma DAS odpowiada stałemu składnikowi w mierzonej mapie.

W analizie wyników pomiarów opisanych w pracy zastosowano pierwszą metodę, która następnie została zweryfikowana drugą metodą. Od map zostały odjęte profile widmowe zmierzone dla opóźnienia wynoszącego -10 ps. W rezultatach analizy globalnej układów o odwracalnej kinetyce oczekiwano natomiast zerowego profilu DAS dla nieskończonego czasu zaniku.

Korekcja zerowego opóźnienia

Jak pokazano w podrozdziale 3.4.4, impulsy podczerwone generowane w układzie mogą posiadać czirp. W obliczonej mapie manifestuje się to przez zależny od długości fali punkt zerowego opóźnienia Δt . Dodatkowo, zawsze istnieje pewne przesunięcie prawdziwego zerowego punktu opóźnienia względem opóźnienia założonego jako zerowe podczas programowania sekwencji pomiarowej. Do uzyskania wiarygodnych wyników wystarczy korekcja liniowa opóźnienia w długościach fal.

Prawdziwe zerowe opóźnienie można wyznaczyć na dwa sposoby. Pierwszym jest dopasowanie prostej do sygnału wzajemnej modulacji fazy pojawiającego się na mierzonej mapie (patrz podrozdział 4.1.2). W drugim sposobie zerowe opóźnienie wyznacza się ze zmierzonej wcześniej dla kilku długości fali, dającej bardzo duży sygnał absorpcji przejściowej w krzemie (patrz podrozdział 3.4.6). Do wyznaczonej zależności zerowego opóźnienia dla krzemu dodaje się obliczone opóźnienie grupowe impulsów propagujących się w 2 mm oknie kuwety wykonanej z fluoru wapnia.

Korekcja polega na mapowaniu przesuniętych profili czasowych w mierzonej mapie na dwa razy gęstszą siatkę punktów opóźnień. Mapowanie przeprowadzane jest tak samo, jak w przypadku składania widm (rys. 3.46).

Analiza globalna

Analiza globalna polega na dopasowaniu metodą regresji pewnego założonego modelu ewolucji widm do danych pomiarowych. We wszystkich układach chemicznych opisanych w pracy spodziewane były tylko procesy pierwszego rzędu, dla których modelem są zaniki (wielo-) wykładnicze.

$$\Delta A(\lambda, \Delta t) = \sum_{i=1}^n \text{DAS}_i(\lambda) \cdot e^{-\Delta t/t_i}, \quad (3.88)$$

gdzie $\text{DAS}_i(\lambda)$ jest widmem skojarzonym z zanikiem wykładniczym (ang. *decay associated spectrum*) z charakterystycznym czasem zaniku t_i .

Dopasowanie jest przeprowadzane iteracyjnie. Każda iteracja podzielona jest na dwa etapy. W pierwszym etapie optymalizowane są kształty widm DAS_i za pomocą szybkiego algorytmu liniowej regresji. W drugim etapie wykorzystany jest algorytm Levenberga–Marquardta nieliniowej minimalizacji odchylenia kwadratowego ze względu na parametry t_i .

Fragmenty zmierzonych map dla opóźnień $\Delta t > 300$ fs zostały poddane analizie globalnej.¹

3.4 Charakteryzacja układu pomiarowego

Przed przystąpieniem do pomiarów spektroskopowych zmierzone zostały parametry generowanych impulsów takie, jak: widmo, energia, czas trwania i czirp. Pozwoliło to na wstępne oszacowanie funkcji aparaturowej układu pomiarowego oraz określenie zakresu możliwości jego strojenia.

Widmo i energia impulsów zostały mierzone bezpośrednio za pomocą dostępnych w laboratorium instrumentów takich, jak miniaturowe spektrometry krzemowe na zakresy bliskiego ultrafioletu, widzialny i bliskiej podczerwieni, oraz miernik mocy z fotodiodową lub termiczną głowicą pomiarową. Do pomiarów widm w zakresie średniej podczerwieni ($\lambda > 1,7 \mu\text{m}$) został wykorzystany spektrometr z kamerą bazującą na detektorze matrycowym MCT opisaną w rozdziale 3.2.4.

Pomiary czasów trwania impulsów wymagały dodatkowego, bardziej skomplikowanego instrumentarium. Istnieje wiele metod służących do szacowania lub pomiaru profilu czasowego impulsów femtosekundowych. Większość z nich ma swoje korzenie w eksperymentach z użyciem wiązek z widzialnego zakresu promieniowania. Metody były później adaptowane i dalej rozwijane w badaniach impulsów z zakresu średniej podczerwieni. Spora część metod pomiarowych przeznaczonych dla tego zakresu została opisana w artykule przeglądowym [136]. Autor podzielił metody na 3 grupy:

- metody liniowe – charakteryzacja z wykorzystaniem impulsów widzialnych o czasie trwania porównywalnym z połówką oscylacji badanego pola elektrycznego lub za pomocą innego impulsu o znanym polu elektrycznym,
- metody samoreferencyjne – z wykorzystaniem kryształu z nieliniowością drugiego rzędu: autokorelacja natężeniowa, autokorelacja interferometryczna [150], FROG (ang. *frequency resolved optical gating*) [151–153] oraz SPIDER (ang. *spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction*) [154]; można do tej

¹Wykorzystany przez autora program do szybkiej analizy globalnej został opracowany i zaimplementowany przez dra Pawła Wnuka z Uniwersytetu Warszawskiego.

grupy dodać również autokorelację trzeciego rzędu [155–157] oraz rzadko stosowane metody wykorzystujące filtrowanie spektralne [158, 159] lub nieliniową propagację w ośrodku kerrowskim [160]),

- metody wzajemnej referencji – również z wykorzystaniem kryształu drugiego rzędu, w którym mierzony impuls mieszany jest z impulsem o innej częstotliwości (najczęściej widzialnym); należą do nich: wzajemna korelacja, CPU ZAP SPIDER (ang. *chirped-pulse upconversion zero-additional-phase SPIDER*) [161] (i jego odmiany: TEA SPIDER, SEA SPIDER) oraz XFROG (ang. *cross-correlation frequency-resolved optical gating*) [162, 163].

Czas trwania impulsów średniej podczerwieni może być mierzony również za pomocą absorpcji przejściowej w półprzewodnikach takich jak german lub krzem [112]. Wykorzystywane jest zjawisko szerokopasmowej absorpcji podczerwieni przez elektrony wzbudzone do pasma przewodnictwa. Fotony w impulsie wzbudzającym muszą mieć energię większą niż przerwa energetyczna półprzewodnika (najczęściej pochodzą z wiązki fundamentalnej lasera szafirowego i mają długość fali w okolicy 800 nm). Zmierzona krzywa absorpcji przejściowej jest równoważna całce krzywej wzajemnej korelacji.

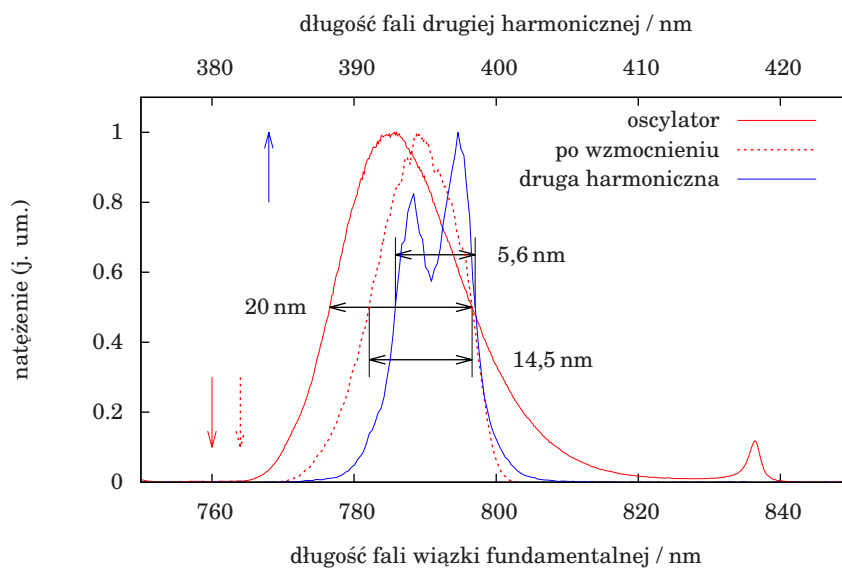
Odrębnym zagadnieniem, nieopisywanym tutaj, są metody charakteryzacji ultrakrótkich impulsów o bardzo szerokim widmie (sięgającym oktawy i więcej).

Nie zawsze wyżej wymienione metody nadają się do badania impulsów w średniej podczerwieni. Główną przeszkodą stanowią niska czułość i słaba dostępność odpowiednich detektorów oraz małe natężenia szczytowe impulsów utrudniające zastosowanie metod samoreferencyjnych. Wyjściem są metody wzajemnej referencji – oparte na mieszanii słabych badanych impulsów średniej podczerwieni z silnymi impulsami wiązki fundamentalnej systemu laserowego.

3.4.1 Charakteryzacja widmowa

Pomiary widm impulsów widzialnych i bliskiej podczerwieni zostały przeprowadzone za pomocą miniaturowych spektrometrów OcenOptics USB4000 czułych na odpowiedni zakresie długości fali. Widma oraz szerokości połówkowe impulsów przedstawione są na wykresie 3.47. Bimodalny kształt widma impulsu drugiej harmonicznej jest najprawdopodobniej spowodowany nieskompensowaną fazą trzeciego rzędu [164].

Pomiary widm impulsów podczerwonych zostały przeprowadzone za pomocą spektrometru OceanOptics NIR512 z detektorem InGaAs czułym w zakresie długości fal 850...1700 nm oraz spektrografu Andor Shamrock SR-303i z zamontowaną kamerą z detektorem MCT czułym w zakresie długości fal 1,7...10,5 μm . Spektrometr NIR512 został skalibrowany amplitudowo za pomocą żarowego źródła kalibracyjnego CL2 firmy Bentham. Pomiary przeprowadzane spektrometrem MCT nie zostały skorygowane z powodu braku odpowiedniego źródła. Pomiary widm wiązek wychodzących ze wzmacniacza OPA oraz wiązki średniej podczerwieni generowanej w procesie DFG zostały przeprowadzone dla siedmiu ustawień generowanych długości fali λ_1 wiązki sygnałowej OPA. Dla każdej długości fali optymalizowana była najpierw moc wzmacniacza parametrycznego, a następnie wiązki różnicy częstotliwości. Podczas pomiarów układ pracował z częstotliwością repetycji 100kHz. Przy niektórych pomiarach widm w zakresie średniej podczerwieni, przed detektorem MCT były wstawiane filtry dolnoprzepustowe z krawędziami absorpcji znajdującymi się na długościach fal 3,3 μm i 6,3 μm aby odfiltrować sygnały o krótszych



Rysunek 3.47: Widma impulsów generowanych przez oscylator, wzmacnionych i skompresowanych oraz przetworzonych na drugą harmoniczną. Obok widm podane są ich szerokości połówkowe.

długościach fal uginające się na wyższych rzędach siatek dyfrakcyjnej w spektrografie. Otrzymane widma zaprezentowane są na rysunku 3.48.

Warto zauważyć, że układ pozwala na generowanie impulsów strojonych w sposób ciągły w zakresie długości fal od 1,1 do ponad 10 μm , który obejmuje cały zakres czułości detektora MCT.

3.4.2 Pomiar energii impulsów

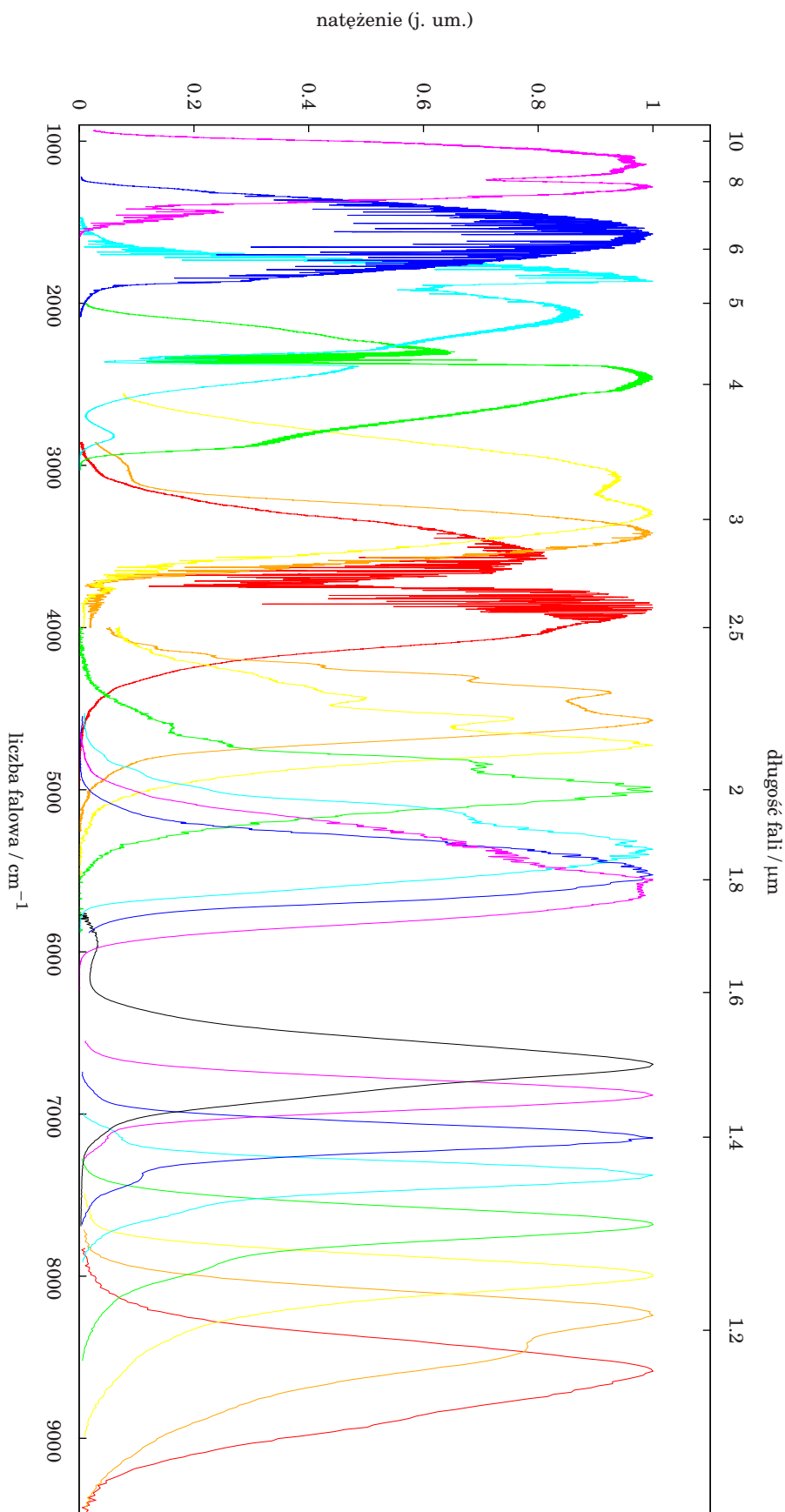
Podczas pomiarów widm impulsów opisanych w poprzednim podrozdziale została zmierzona również ich energia. Pomiar przeprowadzono za pomocą miernika mocy Ophir z głowicą termiczną 3A. Wyniki zostały pokazane na rysunku 3.49.

Kwantowa sprawność układu generacji różnicy częstotliwości (wliczając straty na elementach optycznych) wahała się pomiędzy 16% (dla $\lambda_1 = 1300 \text{ nm}$) a 31% (dla $\lambda_1 = 1450 \text{ nm}$). Większa sprawność dla dłuższych fal była spowodowana najprawdopodobniej zmniejszeniem się niedopasowania prędkości grupowych w kryształach HGS (patrz rysunek 3.23).

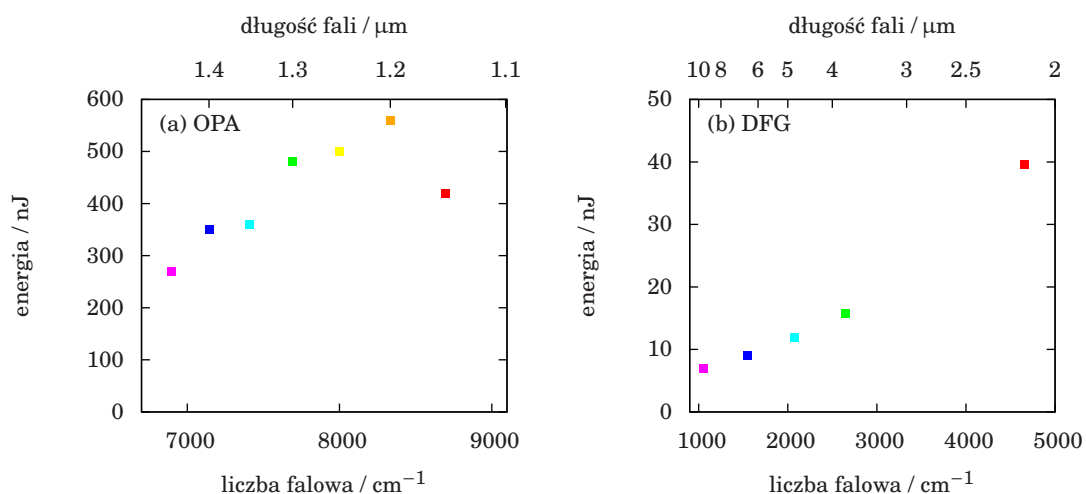
3.4.3 Autokorelacja wiązki fundamentalnej

Czas trwania wzmacnionych i skompresowanych impulsów bliskiej podczerwieni został zmierzony za pomocą autokorelatora natężeniowego. Druga harmoniczna w autokorelatorze była generowana w procesie typu I wewnątrz kryształu nieliniowego BBO o grubości 0,5 mm z dwóch skrzyżowanych wiązek fundamentalnych. Natężenie drugiej harmonicznej było mierzone fotodiodą krzemową i digitalizowane za pomocą przyrządu National Instruments NI USB-6216 BNC. Sygnał autokorelacji przedstawiony jest na rysunku 3.50.

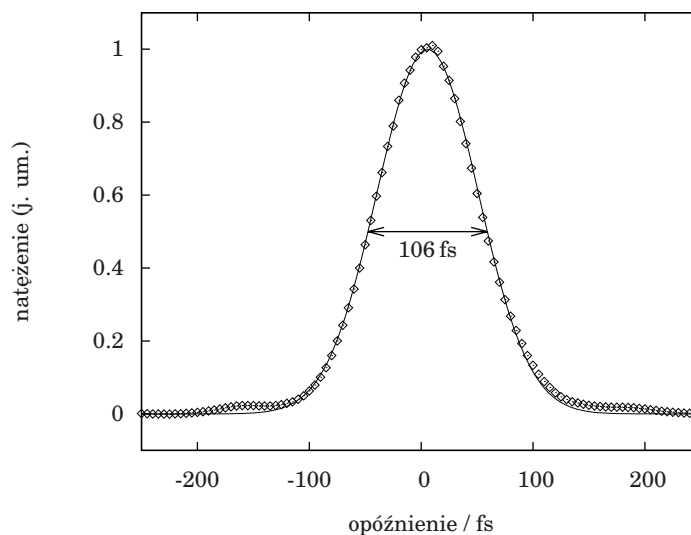
Szerokość połówkowa dopasowanego profilu gaussowskiego wynosiła 106 fs, co odpowiada czasowi trwania impulsów równemu 75 fs przy założeniu, że ich kształt również jest gaussowski. Iloczyn szerokości czasowej i spektralnej (ang. *time-bandwidth product*)



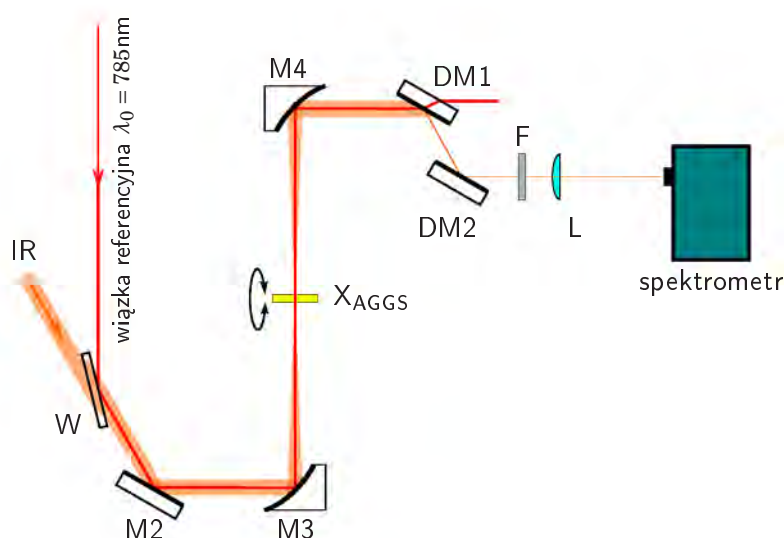
Rysunek 3.48: Widma impulsów podezerwonych – krzywe o tych samych kolorach odpowiadają impulsom otrzymywanym z tego samego ustawienia długości fali układu. W zakresie pomiędzy 6250...9500 cm⁻¹ (długości fal 1,05...1,6 μm) znajdują się widna wiązki sygnałowych wzmacniacza OPA (wiązek pompujących procesu DFG), w zakresie pomiędzy 3800...6250 cm⁻¹ (długości fal 1,6...2,6 μm) znajdują się widna wiązki jałowych OPA (sygnałowych DFG), natomiast w pozostałym zakresie 950...3800 cm⁻¹ (długości fal 2,6...10,5 μm) znajdują się widna wiązki jałowych DFG.



Rysunek 3.49: Energia generowanych impulsów – (a) sumaryczna energia impulsów wiązki sygnałowej i jałowej wzmacniacza OPA, (b) energia impulsów średniej podczerwieni generowanych w procesie DFG. Kolory punktów odpowiadają widmom pokazanym na wykresie 3.48. Na wykresie (b) dwa brakujące punkty odpowiadają ustawieniom, w których nie było możliwości odfiltrowania spektralnego impulsów z układu DFG za pomocą dostępnych elementów optycznych; czerwony punkt odpowiada pomiarowi sumarycznej energii impulsów jałowego i sygnałowego z układu DFG (oba mają tę samą polaryzację i zachodzące na siebie widma).



Rysunek 3.50: Profil autokorelacji – zmierzone punkty i dopasowany profil gaussowski.



Rysunek 3.51: Układ pomiaru wzajemnej korelacji – oznaczenia niektórych zwierciadeł są takie same, jak na rysunku 3.40; W – okienko BaF₂; M3, M4 – zwierciadła paraboliczne o efektywnej ogniskowej –150 mm; X_{AGGS} – kryształ nieliniowy AGGS; DM1, DM2 – zwierciadła dichroiczne; F – filtr neutralny; L – soczewka $f = 100$ mm.

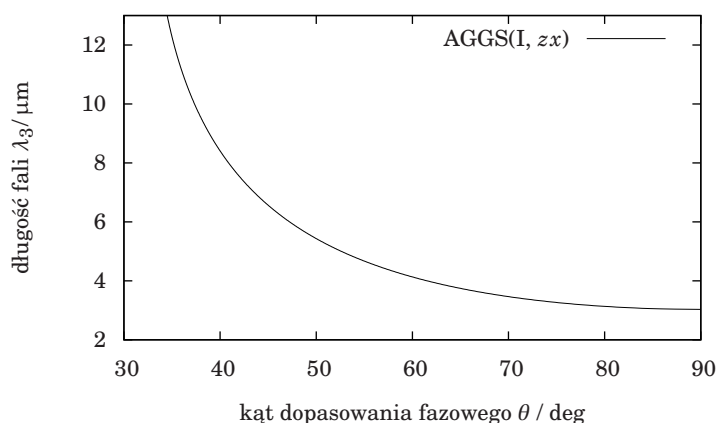
wynosi 0,52, niewiele odbiegając od wartości 0,441 dla fourierowsko ograniczonych impulsów gaussowskich.

3.4.4 Charakteryzacja metodą widmowo rozdzielonej wzajemnej korelacji

Metoda pomiarowa XFROG (ang. *cross-correlation frequency-resolved optical gating*), czyli widmowo rozdzielona wzajemna korelacja wywodzi się z samoreferencyjnej metody FROG (ang. *frequency-resolved optical gating*) [151–153] służącej do badania pola elektrycznego ultrakrótkich impulsów światła w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni.

Pierwotnie metoda została opracowana do pomiarów słabych impulsów (dla których pomiar autokorelacji jest niemożliwy) z wykorzystaniem dobrze scharakteryzowanych silnych impulsów [162]. Następnie została przeniesiona do domeny średniej podczerwieni, jako sposób na charakteryzację impulsów podczerwonych z wykorzystaniem tanich i czułych spektrometrów krzemowych pracujących w zakresie widzialnym [163]. Do generacji sumy częstości w zakresie do 4,7 μm początkowo wykorzystano kryształ KNbO₃ [165]. Po pojawieniu się nowych kryształów nieliniowych możliwych do używania w podczerwieni, z powodzeniem w metodzie został użyty kryształ AGGS [130, 131]. Jednocześnie pokazano jego przewagę nad kryształem LiNbO₃ i możliwość pomiarów z zakresie długości fali od 3...10 μm .

W metodach FROG i XFROG mierzone jest widmo sygnału autokorelacji lub wzajemnej korelacji. Na podstawie otrzymanej w ten sposób mapy można odtworzyć kształt pola elektrycznego badanego impulsu za pomocą algorytmów iteracyjnych [152, 166, 167]. W przypadku pomiarów wykonanych na potrzeby tej pracy pełna rekonstrukcja impulsów nie jest konieczna. Interesujące jest natomiast, czy impuls podczerwony



Rysunek 3.52: Kąt dopasowania procesu sumowania częstości w kryształach AGGS przy założeniu długości fali wiązki referencyjnej wynoszącej 785 nm.

posiada jakąś dodatkową strukturę (np. czirp, więcej niż jedno maksimum, długi „ogon”), która mogłaby istotnie wpłynąć na rozdzielczość czasową pomiarów absorpcji przejściowej. Na podstawie stosunkowo prostej analizy map otrzymanych w pomiarach można wyciągnąć wnioski na temat potencjalnej rozdzielczości czasowej układu pomiarowego oraz koniecznych do wprowadzenia korekcjach spowodowanych czirpem impulsu.

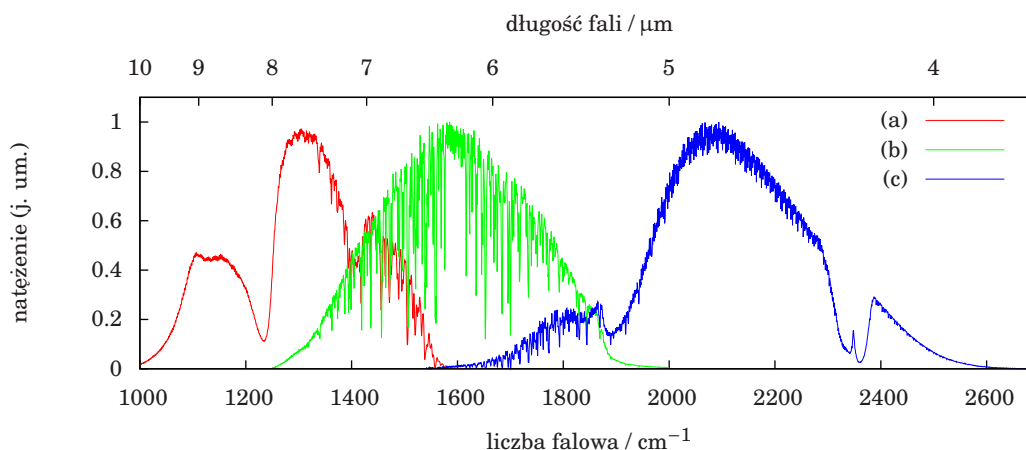
Układ pomiaru wzajemnej korelacji (rys. 3.51) jest zbudowany na bazie układu pomiaru absorpcji przejściowej opisanego w rozdziale 3.3. Wiązka referencyjna po przejściu przez stopień opóźniający prowadzona jest z pominięciem układu generacji drugiej harmonicznej. W tor mierzonej podczerwieni wstawione zostało okienko z BaF_2 , które odbijało niewielką część wiązki referencyjnej i kierowało ją współliniowo z mierzoną wiązką podczerwoną. Dodatkowo symulowało ono identyczne okienko tworzące ścianę kuwety mierzonego roztworu – wprowadzało podobną dyspersję. Energia impulsów wiązki referencyjnej po odbiciu od okienka była osłabiona 20-krotnie do wartości ok. 80 nJ. W miejsce próbki wstawiony został zamocowany na stoliku obrotowym kryształ AGGS, w którym zachodzi sumowanie częstości. Za zwierciadłem kolimującym dwa zwierciadła dichroiczne z krawędzią pasma odbicia dla polaryzacji s znajdującą się na długości fali 760 nm filtrowały fotony powstałe w procesie wzajemnej korelacji od wiązki referencyjnej. Przelfiltrowana i dodatkowo osłabiona wiązka była kierowana na szczelinę miniaturowego spektrometru OcenOptics.

Kryształ AGGS pozwala na sumowanie częstości (średnia podczerwień ω_3 + wiązka fundamentalna lasera szafirowego ω_0) w procesie typu I. Wykres dopasowania fazowego dla tego procesu został pokazany na rysunku 3.52. Aby uzyskać dopasowanie w całym zakresie widma generowanych impulsów (3...10 μm) do pomiaru został wybrany¹ kryształ wycięty pod kątem $\theta = 52^\circ$ i $\varphi = 90^\circ$ o grubości 0,2 mm.

Signal widmowo rozdzielonej wzajemnej korelacji został zmierzony dla trzech impulsów o widmach przedstawionych na wykresie 3.53 za pomocą wiązki referencyjnej impulsów o długości fali $\lambda_0 = 785$ nm i czasie trwania 75 fs wyznaczonym przez autokorelację. Dla każdego z impulsów została przeprowadzona seria pomiarów dla różnych kątów

¹Pomyłka dostawcy kryształu sprawiła, że dostarczony kryształ był wycięty pod kątem $\theta = 38^\circ = 90^\circ - 52^\circ$, zamiast $\theta = 52^\circ$. Niestety spowodowało to brak możliwości zmierzenia impulsów o długościach fal krótszych niż 4 μm .

3. UKŁAD POMIAROWY



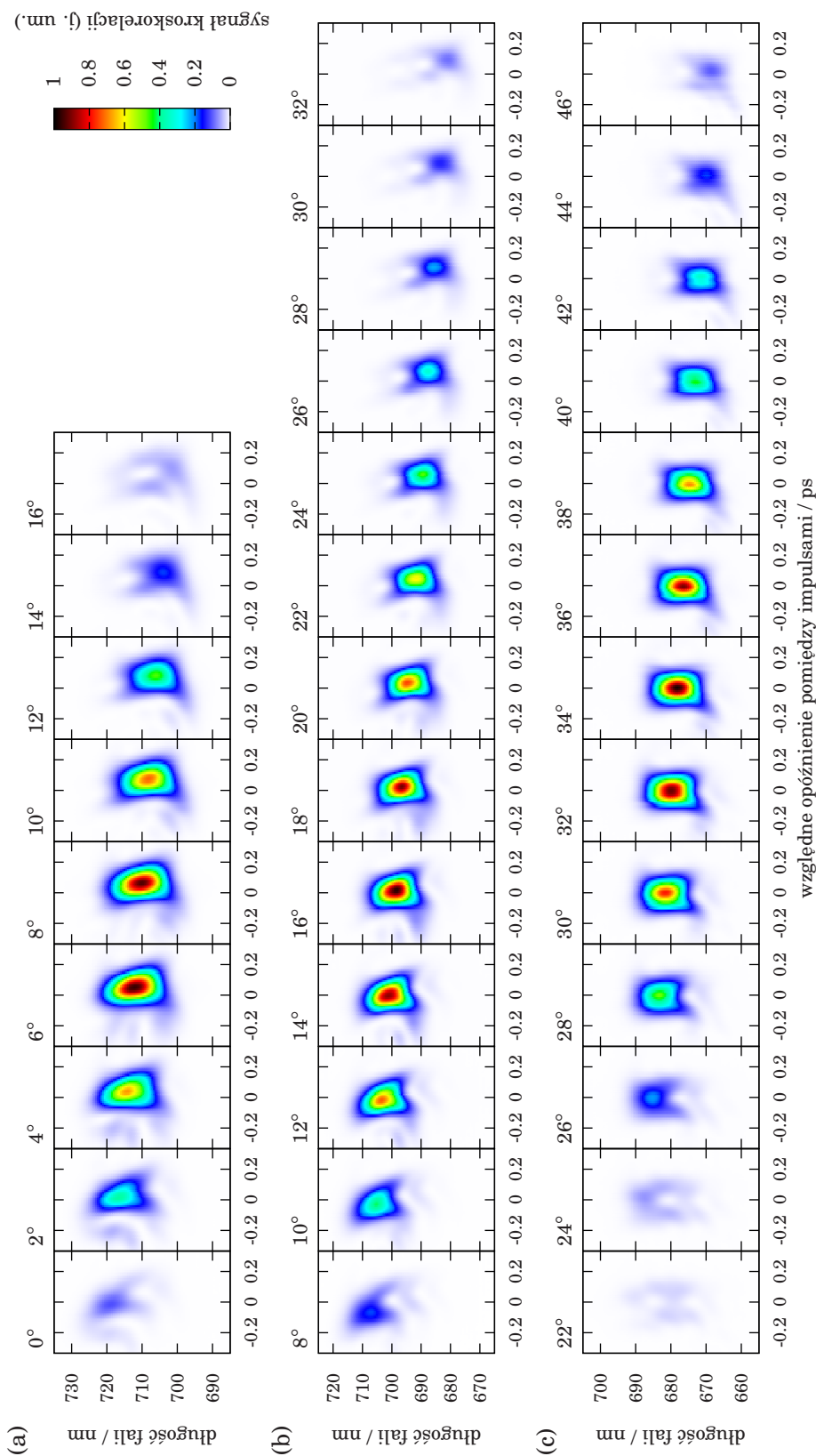
Rysunek 3.53: Widma badanych impulsów – dla trzech różnych ustawień układu (bez korekcji na funkcję odpowiedzi spektrometru). Oznaczenia (a), (b) i (c) oraz kolory krzywych są zgodne z oznaczeniami na wszystkich następujących wykresach pokazujących wyniki pomiarów wzajemnej korelacji.

obrotu kryształu AGGS (rys. 3.54). Sposób ten został wybrany zamiast stosowanego często szybkiego obracania kryształem podczas pomiaru, służącego do uniezależnienia wyniku od skończonej szerokości dopasowania fazowego. Technicznie rzecz biorąc uśrednienie map zmierzonych dla wszystkich kątów obrotu dałoby w przybliżeniu ten sam wynik. Pomiar dla wielu pozycji kryształu ma jednak swoje zalety: mniejsze szумы i zniekształcenia pomiarowe oraz możliwość prostej analizy czirpu wiązki.

Brak wystarczająco szerokiego dopasowania fazowego w kryształach można zobaczyć na wykresach z rysunku 3.55. Szerokość dopasowania można łatwo powiększyć przez zmniejszenie grubości kryształu nieliniowego. Grubość 0,2 mm była najmniejszą oferowaną przez producenta.

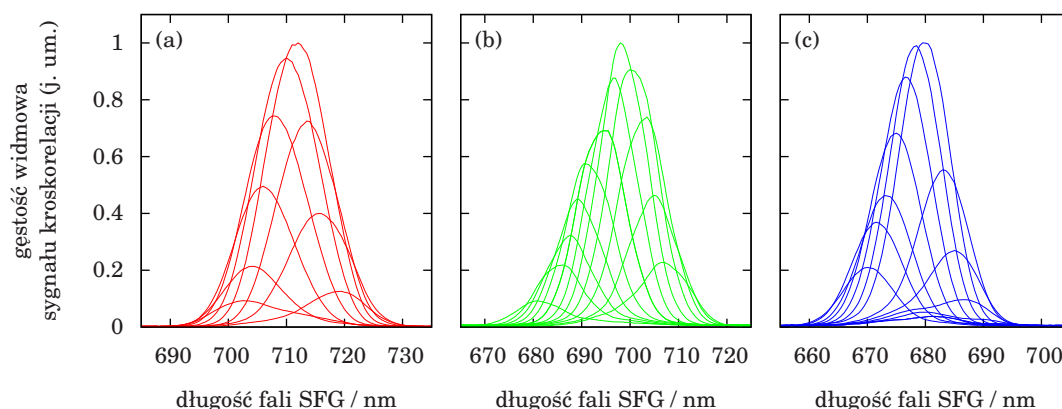
Analiza otrzymanych map pozwoliła na wyznaczenie dwóch istotnych parametrów impulsów podczerwonych. Pierwszym z nich była szerokość połówkowa czasu trwania mierzona na długości fali, dla której sygnał wzajemnej korelacji osiągał maksimum (rys. 3.56). Szerokość była wyznaczana przez dopasowanie funkcji gaussowskiej do najwyższego profilu czasowego w mapie. Otrzymana wartość pozwalała na oszacowanie rozdzielczości czasowej całego układu pomiarowego w różnych punktach widma impulsów. Wykresy sugerują, że najlepszą rozdzielczość czasową pomiarów absorpcji przejściowej można uzyskać mierząc w maksimum gęstości spektralnej impulsów podczerwieni, natomiast na „skrzydłach” widma rozdzielczość maleje o małe kilkadziesiąt procent. Przy założeniu, że impuls referencyjny jest fourierowsko ograniczony o czasie trwania 75 fs, można oszacować przewidywaną wielkość czasowego okna interakcji poszczególnych składowych spektralnych impulsu podczerwonego z próbką podczas standardowego pomiaru absorpcji przejściowej (patrz podrozdział 3.4.6). W obszarze użytecznym widma impulsów podczerwonych czasy te wynoszą pomiędzy 90 a 110 fs.

Drugim parametrem możliwym do wyznaczenia na podstawie map jest czirp impulsów (rys. 3.57) wyznaczony przez względne przesunięcia w czasie maksimów map wzajemnej korelacji. Praktycznie zerowy czirp impulsów (c) można tłumaczyć zanikaniem niedopasowania prędkości grupowych w kryształach HGS, w obszarze widma tego impulsu (patrz rys. 3.23).

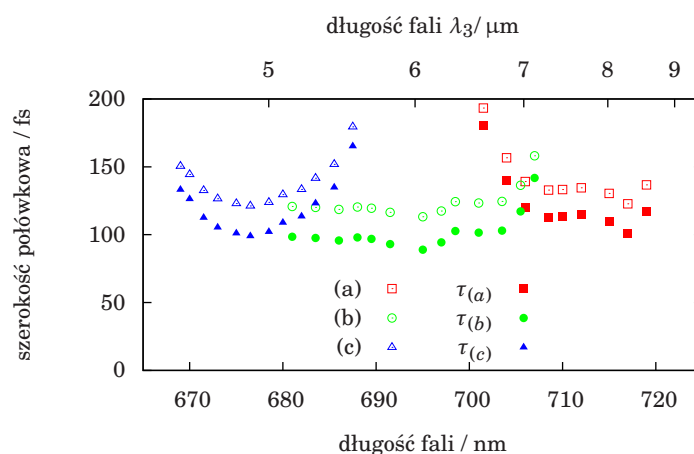


Rysunek 3.54: Mapy pomiarów XFROG - serie (a), (b) i (c) pomiarów odpowiadają trzem badanym impulsom średniej podczerwieni. Przy każdej mapie znajduje się wartość kąta obrotu kryształu AGGS (odchylenia powierzchni od pionu), dla którego pomiar został przeprowadzony.

3. UKŁAD POMIAROWY



Rysunek 3.55: Rzuty map wzajemnej korelacji na oś widma – widoczna jest zbyt mała szerokość dopasowania fazowego w kryształach AGGS.

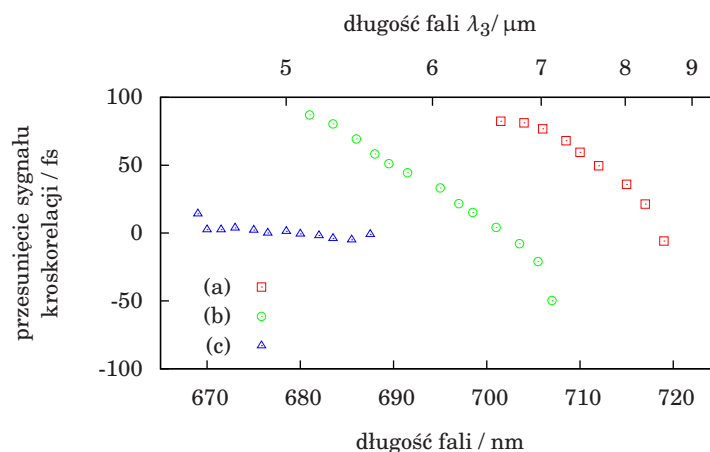


Rysunek 3.56: Szerokości połówkowe czasów wzajemnej korelacji wyznaczone na długościach fal o najwyższych profilach czasowych w mapach wzajemnej korelacji. Przy założeniu, że czas trwania impulsu w wiązce referencyjnej wynosił 75 fs można wyznaczyć szerokości czasowego okna interakcji $\tau_{(a)}$, $\tau_{(b)}$ i $\tau_{(c)}$ poszczególnych składowych spektralnych impulsów podczerwonych z materia (szczegóły w tekście).

Warto zauważyć, że czas trwania impulsu próbkującego nie definiuje rozdzielczości czasowej pomiaru absorpcji przejściowej. W rzeczywistości, jeżeli impuls posiada czirp (tak, jak impulsy (a) i (b)), rozdzielczość czasowa może być mniejsza niż czas trwania impulsu. Zmierzone mapy absorpcji przejściowej wymagają wtedy dokonania numerycznej korekcji, która usunie ten czirp.

3.4.5 Optymalizacja parametrów pracy układu

Ostatnią czynnością przed rozpoczęciem rutynowych pomiarów spektroskopowych była optymalizacja układu pod kątem maksymalnego mierzonego sygnału oraz minimalizacja szumów. Cały układ doświadczalny był ustawiany pierwotnie na częstotliwości repetycji 100 kHz, jednak okazało się, że ta częstota nie jest optymalna.



Rysunek 3.57: Czirp mierzonych impulsów – wykres przedstawia pozycje maksimów zmierzonych map wzajemnej korelacji w funkcji długości fali sumy częstotliwości.

Maksymalizacja sygnału

Mierzony sygnał absorpcji przejściowej jest proporcjonalny do następujących dwóch czynników:

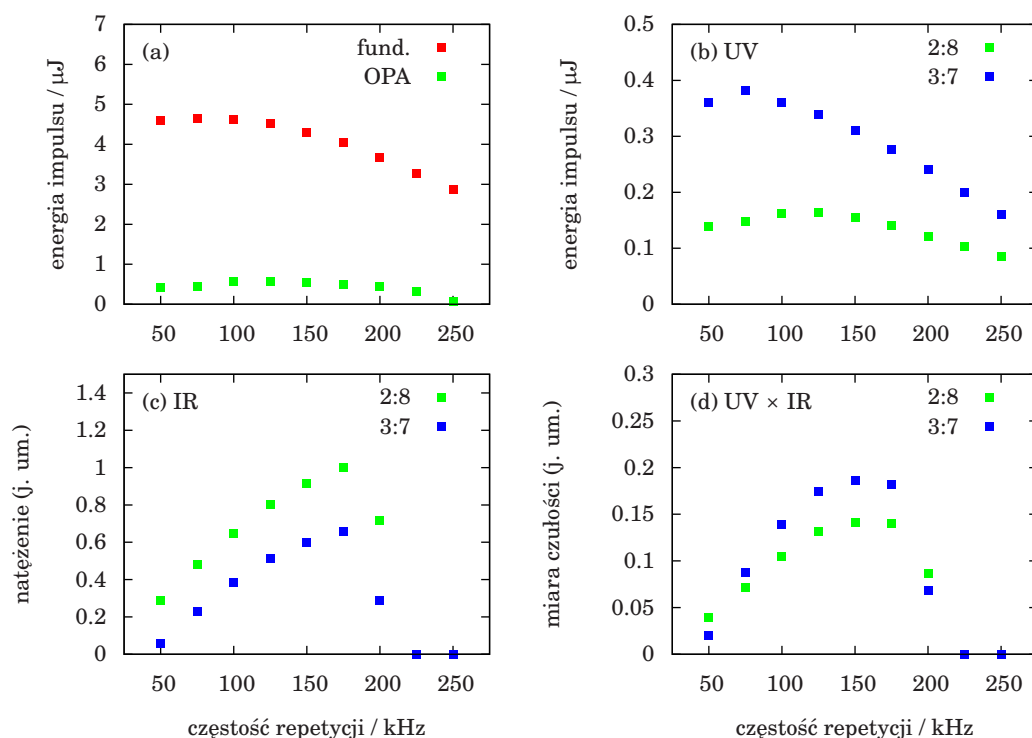
- odsetka wzbudzonej populacji cząsteczek w próbce – energia impulsu wzbudzającego przekłada się bezpośrednio na ilość wzbudzonych cząsteczek,
- średniej mocy wiązki próbkującej – im więcej światła dostanie się do detektora zanim promieniowanie otoczenia spowoduje jego nasycenie, tym większą zmianę widma absorpcji można zarejestrować.

Celem optymalizacji, i zarazem syntetyczną miarą czułości układu, jest zatem iloczyn dwóch powyższych wielkości – energii impulsów wzbudzających i średniej mocy podczerywonych impulsów próbkujących.

W układzie można wykorzystać do optymalizacji dwa parametry. Pierwszym jest stosunek podziału wiązki pomiędzy tor wiązki wzbudzającej i pomiarowej. Drugi parametr, to częstość repetycji układu – im jest większa, tym większe moce średnie można osiągnąć kosztem energii impulsów. Pomiary energii i mocy średniej wiązek zostały wykonane dla szeregu częstości repetycji wzmacniacza RegA i dla dwóch różnych płytek światłodzielnyczych o stosunku podziału 2:8 oraz 3:7. Pomiary energii impulsów zostały wykonane miernikami Ophir: wiązki wychodzącej ze wzmacniacza parametrycznego OPA głowicą termiczną 3A, natomiast wiązki fundamentalnej i drugiej harmonicznej głowicą fotodiodową. Wyniki przedstawione zostały na wykresach 3.58. Maksimum zostało osiągnięte dla częstości repetycji 150 kHz i podziału 3:7. Wszystkie pomiary związków chemicznych zostały wykonane w tej konfiguracji.

Parzystość odbić

Jedną z przyczyn niestabilności układów optycznych jest powolny dryf elementów mechanicznych spowodowany np. rozszerzalnością cieplną. Jego efektem jest sukcesywne krzywienie się torów wiązek laserowych i spadek parametrów pracy układu. W szczególności bardzo dobra stabilność pozycji i kierunku wiązek laserowych jest



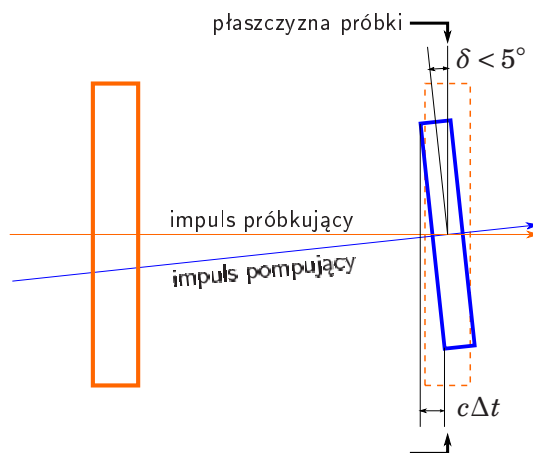
Rysunek 3.58: Optymalizacja repetycji – wszystkie zielone krzywe odpowiadają podziałowi światła 2:8, natomiast niebieskie 3:7; (a) energia wzmocnionych i skompresowanych impulsów wiązki fundamentalnej (czerwone punkty) oraz łączna energia impulsów sygnałowych i jałowych wzmacniacza parametrycznego (zielone punkty), (b) energia impulsów drugiej harmoniczej w torze wiązki wzbudzającej, (c) natężenie wiązki pomiarowej średniej podczerwieni mierzone na kamerze MCT w spektrometrze, (d) syntetyczna miara czułości układu.

niezbędna w układach, w których promienie światła są dzielone, a później nakładane na siebie przestrzennie (i czasowo) w innym miejscu układu (typowo w kryształach nieliniowych lub w próbce). Jedną z metod kompensacji dryfu jest zachowanie parzystości odbić i zmian symetrii kierunku propagacji w dwóch torach podzielonej wiązki. Dzięki temu zmiana kąta propagacji wiązki przed podzieleniem przekłada się na zmianę kątów wiązek w punkcie ich ponownego zbiegu skierowaną w tę samą stronę.

W układzie doświadczalnym zwrócono uwagę, by parzystość zmian kierunków propagacji była zachowana.

3.4.6 Funkcja aparaturowa układu

Funkcja aparaturowa (ang. *instrumental response function*) układu, to funkcja „rozmycia” wyników pomiaru wynikająca z budowy układu i zastosowanej metody pomiarowej. Wyniki uzyskane przy użyciu konkretnego układu pomiarowego są splotem funkcji aparaturowej tego układu z hipotetycznym idealnym wynikiem pomiarowym o nieskończonej rozdzielczości (przestrzennej, czasowej, spektralnej, etc.). W eksperymentach spektroskopii czasoworozdzielczej pojęcie funkcji aparaturowej odnosi się najczęściej do maksymalnej możliwej do osiągnięcia za pomocą danego układu rozdzielczości czasowej.



Rysunek 3.59: Geometria impulsów w próbce – impulsy wzbudzający (niebieski) i próbkujący (pomarańczowy) poruszają się pod kątem δ względem siebie. Maksymalna różnica w opóźnieniu wynikająca z niewspółliniowej propagacji wynosi Δt . Kolorowe strzałki obrazują wektory propagacji.

W eksperymentach typu pompa-sonda funkcja aparaturowa zależy od rozkładu czasowo-przestrzennego impulsów w badanej próbce.

W przypadku, gdy impulsy pompujący i próbkujący mają kształt współliniowych wiązek gaussowskich (zarówno przestrzennie jak i czasowo), maksymalna rozdzielczość czasowa jest równa czasowi wzajemnej korelacji tych impulsów. Gdy impulsy są dodatkowo fourierowsko ograniczone, czyli mają minimalne dla danego widma czasu trwania τ_1 i τ_2 , to funkcja aparaturowa dana jest wzorem

$$\tau_{FA} = \sqrt{\tau_1^2 + \tau_2^2}. \quad (3.89)$$

W rzeczywistości w eksperymencie wiązki nie są ani współliniowe ani nie są fourierowsko ograniczone. Obie te cechy wpływają negatywnie na maksymalną osiągalną rozdzielczość czasową.

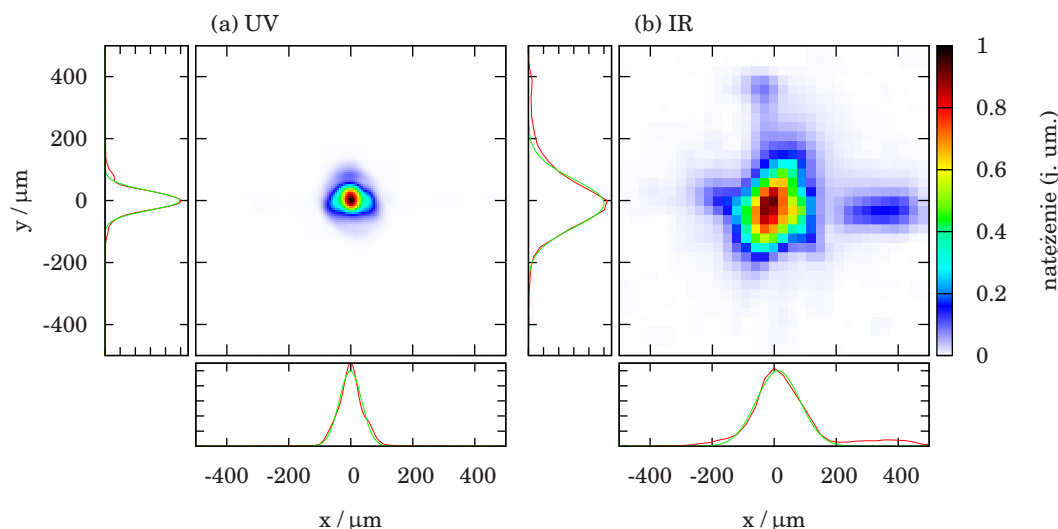
Wpływ geometrii na rozdzielczość czasową

Kąt δ pomiędzy wiązkami padającymi na próbkę jest w układzie nie większy niż 5 stopni (rys. 3.59). Jeżeli dodatkowo założymy, że w ognisku wiązki impulsy nie są pochylone, możemy łatwo oszacować maksymalną różnicę opóźnień Δt pomiędzy impulsami docierającymi do skrajnych oświetlanych miejsc próbki.

$$\Delta t \simeq \frac{\delta \min(w_{pu}, w_{pr})}{c}, \quad (3.90)$$

przy czym w_{pu} i w_{pr} oznaczają rozmiary wiązek pompującej i próbkującej, a δ jest wyrażone w radianach.

Rozmiary zmierzonych wiązek są zaprezentowane na rysunku 3.60. Profil wiązki pompującej został zmierzony kamerą CCD wstawioną w płaszczyźnie próbki. Przykładowy profil wiązki podczerwonej dla impulsów dostrojonych do długości fali $\lambda = 6 \mu\text{m}$ został zmierzony kamerą MCT zamontowaną w spektrografie. W spektrografie szczelina została szeroko otworzona, a siatka dyfrakcyjna obrócona do pozycji zerowego rzędu



Rysunek 3.60: Profile wiązek w płaszczyźnie próbki – (a) profil wiązki wzbudzającej zmierzony kamerą Basler a102f – wymiary poprzeczne wiązki, to $w_x = 72 \mu\text{m}$, $w_y = 61 \mu\text{m}$, (b) profil wiązki podczerwonej mierzonej kamerą MCT (opis układu w tekście) – wymiary poprzeczne wiązki, to $w_x = 140 \mu\text{m}$ i $w_y = 155 \mu\text{m}$.

ugięcia i funkcjonowała jak płaskie zwierciadło. W takim ustawieniu spektrograf pełnił rolę układu obrazującego szczelinę na kamerze z powiększeniem 1:1. W płaszczyźnie próbki został postawiony mały otworek (ang. *pinhole*), przez który przechodziła wiązka podczerwieni. Za pomocą lustro parabolicznego M4 i soczewki L1 (patrz rys. 3.40) światło z otworka zostało zobrazowane na powierzchni szczeliny spektrografu z powiększeniem 1:1. Następnie otwór został usunięty, a rozmiary wiązki impulsów podczerwonych w płaszczyźnie próbki zostały zoptymalizowane przez minimalizację rozmiarów jej obrazu widzianego na kamerze. Rysunek 3.60 przedstawia profil wiązki podczerwonej po przejściu przez dwa układy obrazujące z jednostkowym powiększeniem.

Po podstawieniu otrzymanych rozmiarów wiązek do równania 3.90 otrzymane szacunkowe rozmycie funkcji aparaturowej układu wynosi

$$\Delta t \approx 20 \text{ fs.} \quad (3.91)$$

Wpływ czirpu na rozdzielczość czasową

Rozdzielczość czasowa w eksperymentach femtosekundowych z użyciem impulsów z czirpem została przeanalizowana w [168]. Autorzy wyprowadzają analityczny wzór na efektywną rozdzielczość czasową posługując się do opisu impulsów ich funkcjami Wignera zdefiniowanymi jako

$$W(\omega, t) = \int_{-\infty}^{\infty} E^* \left(t - \frac{\tau}{2} \right) E \left(t + \frac{\tau}{2} \right) e^{i\omega\tau} d\tau. \quad (3.92)$$

Do opisu efektywnego czasu oddziaływania impulsów z próbką autorzy wprowadzili pojęcia okna przygotowawczego (ang. *preparation window*) oraz okna obserwacji (ang. *observation window*) zdefiniowanych w domenie częstości. Okno przygotowawcze pokrywa się z widmem absorpcji $A(\omega)$ mierzonej próbki. Scałkowane z funkcją Wignera

$W_{pu}(\omega, t)$ impulsu wzbudzającego daje czasowe okno interakcji impulsu z próbką

$$\xi_{pu}(t) = \int A(\omega)W_{pu}(\omega, t)d\omega. \quad (3.93)$$

Okno obserwacji jest definiowane przez funkcję transmisji $F(\omega)$ filtra spektralnego ustawionego przed detektorem impulsów próbkujących. W przypadku pomiarów widmowo rozdzielonych, jego szerokość odpowiada rozdzielczości widmowej spektrometru. W pomiarach natężeniowych (np. za pomocą fotodiody ustawionej za próbką) funkcję transmisji można przybliżyć stałą. Scałkowanie funkcji transmisji z funkcją Wignera impulsu próbkującego daje czasowe okno interakcji tego impulsu z próbką widziane przez element światłoczuły detektora

$$\xi_{pr}(t) = \int F(\omega)W_{pr}(\omega, t)d\omega. \quad (3.94)$$

Wypadkowa rozdzielczość pomiaru jest określona przez szerokość funkcji wzajemnej korelacji obu okien czasowych.

W próbkach w postaci roztworów pasma w widmie absorpcji próbki są z reguły szersze niż widmo impulsu wzbudzającego (patrz rysunek 3.47). Oznacza to, że okno przygotowawcze jest w przybliżeniu stałe dla impulsu wzbudzającego, a czas oddziaływania impulsu wzbudzającego z próbką pokrywa się z czasem trwania tego impulsu. Z kolei liniowy czirp impulsu próbkującego może być całkowicie skorygowany numerycznie i przy widmowo rozdzielonych pomiarach nie wpływa na ich efektywną rozdzielczość czasową. Wynika z tego, że w celu osiągnięcia najlepszej rozdzielczości czasowej pożądana jest przede wszystkim optymalizacja czasu trwania impulsu wzbudzającego.

Wpływ niedopasowania prędkości grupowych na rozdzielczość czasową

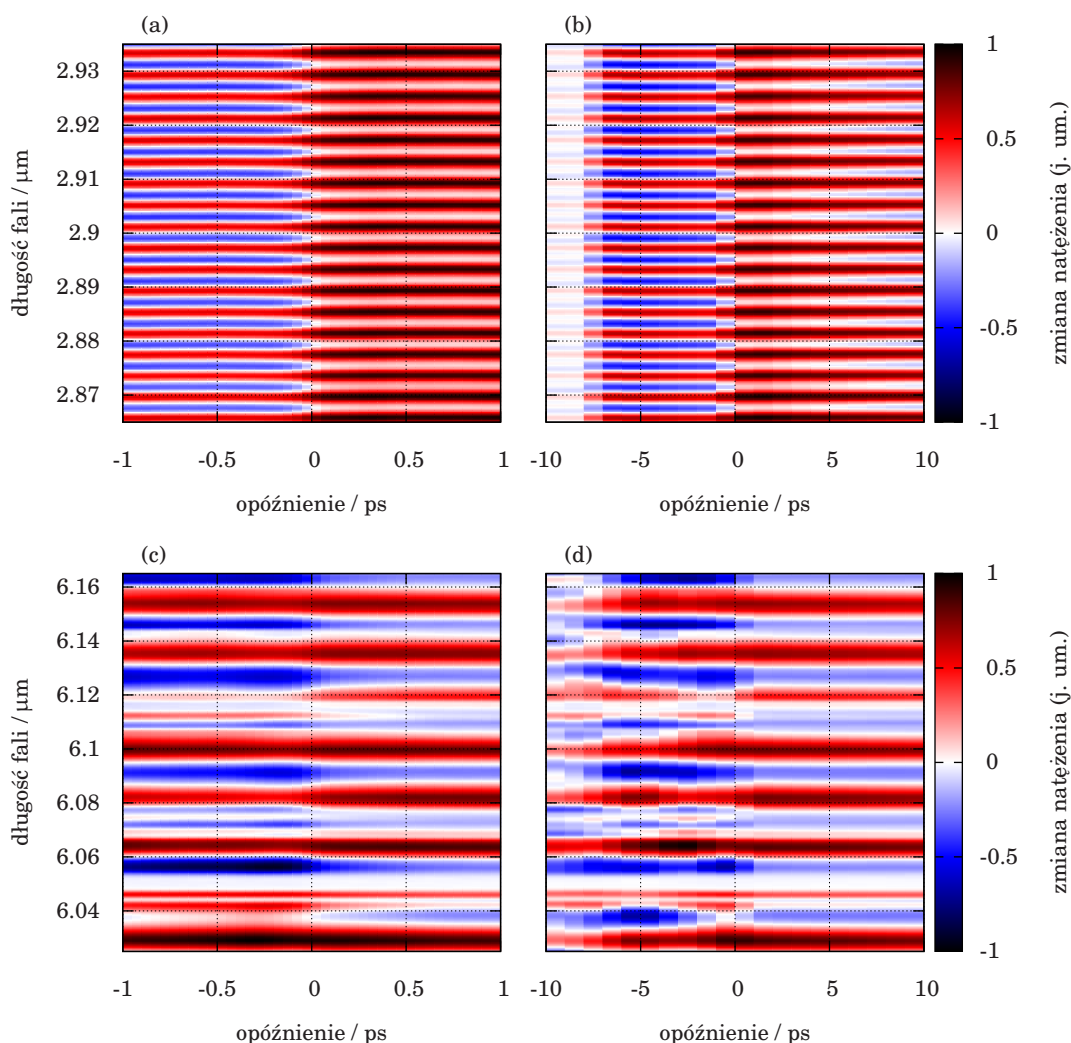
Różne prędkości grupowe impulsów powodują, że impulsy „mijają się” wzajemnie podczas propagacji w próbce. Efekt ten zależy od kształtu widma absorpcji próbki (rozpuszczalnika) w obszarach pokrywających się z widmami impulsów. Z reguły GVM pomiędzy impulsami jest jednak mniejsze niż małe kilkadziesiąt fs/mm. Dla cienkich (0,2 mm grubości), absorbujących próbek i czasów trwania impulsów rzędu 100 fs GVM ma pomijalny wpływ na rozdzielczość czasową.

Pomiar absorpcji przejściowej krzemu

Bezpośrednią metodą wyznaczenia funkcji aparaturowej jest pomiar próbki, której funkcja odpowiedzi na pobudzenie jest natychmiastowa (ma charakter delty Diraca). Dla eksperymentów absorpcji przejściowej w podczerwieni próbki tego typu nie istnieją. Można natomiast łatwo znaleźć takie, których funkcje odpowiedzi dla krótkich przedziałów czasu można przybliżyć funkcją schodkową Heaviside'a. Funkcja aparaturowa jest wtedy proporcjonalna do pochodnej odpowiedzi mierzonego układu po czasie [112].

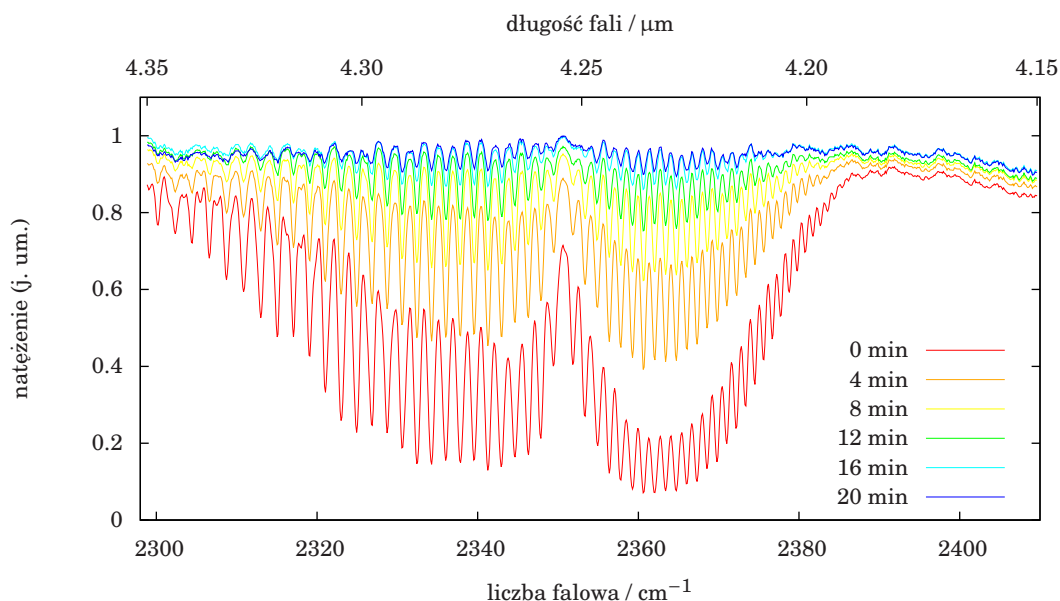
Większość popularnych półprzewodników (krzem, german) jest przezroczysta w podczerwieni – dla fotonów o energii mniejszej niż przerwa energetyczna – oraz absorbuje dobrze fotony z zakresu widzialnego. Każdy akt absorpcji powoduje (natychmiastowe z punktu widzenia eksperymentu) wzbudzenie elektronu do szerokiego i jednorodnego pasma przewodnictwa. Po wzbudzeniu gorące swobodne elektrony zaczynają absorbować podczerwień w szerokim zakresie.

3. UKŁAD POMIAROWY



Rysunek 3.61: Absorpcja przejściowa w krzemie – pomiary wykonane w próbce grubości 0,3 mm w dwóch różnych zakresach długości fali: (a) i (b) w okolicy 2,9 μm oraz (c) i (d) w okolicy 6 μm . Charakterystyczne modulacje są efektem interferencji spektralnej impulsów podczerwieni odbitych od płaskorównoległych powierzchni krzemu. Stosunkowo duży współczynnik załamania krzemu wynoszący $n = 3,5$ skutkuje powstawaniem ciągu impulsów pochodzących od wielokrotnych wewnętrznych odbić w próbce. Odstęp pomiędzy impulsami wynosi 7 ps.

Efektywna rozdzielczość układu została wyznaczona na podstawie map absorpcji przejściowych w krzemie (rys. 3.61). Profile czasowe w obrębie mierzonego zakresu widma zostały zróżniczkowane. Do pochodnych zostały dopasowane numerycznie funkcje gaussowskie. Uśredniona wartość ich szerokości połówkowych jest bliska szerokości funkcji aparaturowej układu – tym samym jego rozdzielczości czasowej. Dla impulsów o długości fali w okolicy 2,9 μm została wyznaczona na $\tau_{\text{FA}} = 164$ fs, a dla impulsów 6 μm wynosiła $\tau_{\text{FA}} = 158$ fs. Otrzymany wynik jest spójny z pomiarami wzajemnej korelacji impulsów (podrozdział 3.4.4) oraz autokorelacji impulsu fundamentalnego (podrozdział 3.4.3) przy założeniu, że w wiązce wzbudzającej impulsy drugiej harmonicznej są nieznacznie dłuższe niż limit wynikający z ograniczenia fourierowskiego.



Rysunek 3.62: Przedmuchiwanie układu azotem – zanik absorpcji dwutlenku węgla podczas przedmuchiwania układu przez pierwsze 20 minut. Gaz uzyskuje się przez odparowanie ciekłego azotu i ogrzanie par do temperatury pokojowej.

3.4.7 Absorpcja podczerwieni w powietrzu

Ostatnim czynnikiem powodującym pogorszenie rozdzielczości czasowej układu jest absorpcja wiązki średniej podczerwieni propagującej się w powietrzu. Dwutlenek węgla i woda w postaci gazowej posiadają szereg gęstych i wąskich wibracyjno-oscylicyjnych linii absorpcyjnych, które wprowadzają zaburzenia dwojakiego rodzaju w wiązce próbkującej. Oprócz obniżenia natężenia wiązki próbkującej wprowadzają w swoim sąsiedztwie bardzo dużą dyspersję prędkości grupowej powodując pogorszenie rozdzielczości czasowej w tych miejscach do poziomu kilku pikosekund.

W celu minimalizacji efektów absorpcji podczerwieni w powietrzu konieczne jest usunięcie wody i dwutlenku węgla z toru optycznego podczerwieni. W tym celu przed rozpoczęciem sekwencji pomiarowej wrażliwy fragment układu wraz ze spektrometrem i kamerą jest przedmuchiwany suchym azotem. Sekwencja pomiarowa jest uruchamiana po około pół godzinie od rozpoczęcia przedmuchiwania (rys. 3.62).

3.4.8 Analiza szumów

Stabilność energetyczna impulsów światła [169] została zmierzona w kilku punktach układu. Impulsy światła widzialnego oraz podczerwieni za wzmacniaczem parametrycznym zostały zmierzone z wykorzystaniem fotodiody (odpowiednio krzemowej oraz InGaAs) podłączonej do oscyloskopu. Oscyloskop został skonfigurowany do pomiaru statystyk pola powierzchni sygnału elektrycznego pochodzącego od pojedynczego impulsu mierzonego fotodiody. Wyznaczanymi parametrami były średnia \bar{p} oraz odchylenie standardowe $\sigma(p)$ pola impulsu. Analogiczny pomiar $\sigma(p_0)$ był wykonany dla zerowego sygnału (odłączonej fotodiody) w celu wyznaczenia i późniejszego skompensowania szumów własnych oscyloskopu. Wartości współczynnika zmienności V (względny

3. UKŁAD POMIAROWY

miejsce w układzie	metoda pomiaru	V
oscylator femtosekundowy	fotodioda Si + oscyloskop	< 0,4%
wzmocniony impuls po kompresji	fotodioda Si + oscyloskop	< 0,7%
druga harmoniczna	fotodioda Si + oscyloskop	< 1,1%
OPA (wiązka sygnałowa i jałowa)	fotodioda InGaAs + oscyloskop	< 1,8%
DFG, szum całkowity	statystyki z kamery IR	~ 3,0%
DFG, szum różnicowy	statystyki z kamery IR	~ 2,7%

Tablica 3.3: Fluktuacje energii impulsów - mierzone za pomocą współczynnika zmienności V.

odchylenia standardowego) zostały wyznaczone ze wzoru

$$V = \frac{\sqrt{\sigma^2(p) - \sigma^2(p_0)}}{\bar{p}}. \quad (3.95)$$

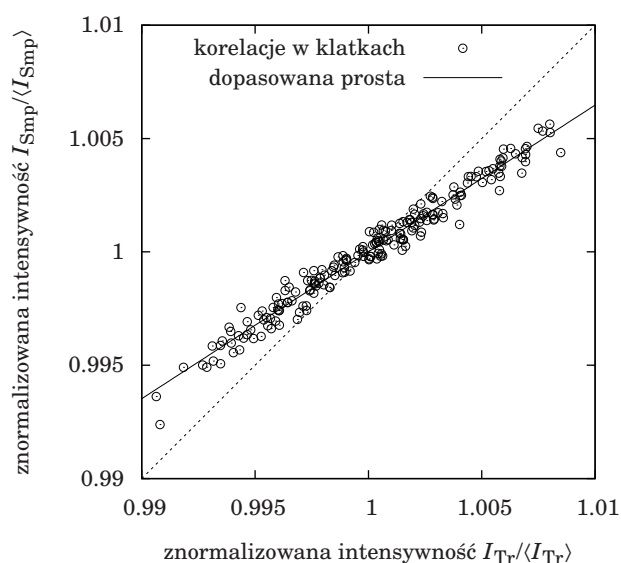
Analogiczna metoda została zastosowana dla impulsów średniej podczerwieni (większe DFG w tabeli 3.3). Jediną różnicą było użycie kamery MCT zamontowanej na spektrometrze zamiast fotodiody i późniejsza ręczna analiza zebranych obrazów. Szum całkowity, to zmienność scałkowanego fragmentu widma impulsów w zmierzonych 200 nieuśrednianych klatkach, skorygowana o szum elektroniczny kamery. Szum różnicowy, to analogiczna wartość obliczona dla różnic kolejnych mierzonych klatek. W wartości szumu różnicowego skompensowany jest powolny dryf energii impulsów.

W pomiarach różnicowych szum energii impulsów (natężeń widm wiązki pomiarowej i referencyjnej) średniej podczerwieni jest najczęściej szumem skorelowanym (ang. *common mode noise*) i może być usunięty, przez operacje numeryczne zdefiniowane równaniem 3.87. Ze zmierzonej serii klatek można oszacować wartość pozostałego szumu nieskorelowanego, pochodzącego głównie z detektora i odczytujących układów elektronicznych (rys. 3.63).

Miarą szumu nieskorelowanego jest współczynnik zmienności ilorazu scałkowanych widm (pomiarowego i referencyjnego) i wynosi 0,15% dla serii nieuśrednianych sprzętowo klatek. Pochylenie chmury punktów pomiarowych widoczne na rysunku 3.63 świadczy o nieliniowości odpowiedzi kamery przy detekcji ultrakrótkich impulsów. Takie odchyłki mogą być w przyszłości korygowane przez niezależne dobranie współczynnika γ (patrz równanie 3.87) dla każdego pomiaru (i pozycji siatki dyfrakcyjnej w sekwencji pomiarowej). Zmienność szumu nieskorelowanego po odpowiedniej korekcji szacowana jest na < 0,05%. Współczynnik korelacji Pearsona dla par zmierzonych intensywności wynosi 0,985.

Pomiary szumów podczerwieni były przeprowadzane bez próbki włożonej w tor optyczny. Szumy, których źródłem są mechaniczne drgania obracanej próbki oraz jej niejednorodny rozkład przestrzenny w kuwecie są znaczne, jednak trudne do oszacowania, ponieważ w dużym stopniu zależą od rodzaju próbki, rozpuszczalności mierzonego związku i jakości przygotowania roztworu.

Typowo osiąganą wartość czułości (określonej jako poziom szumów w mierzonych widmach przejściowych) instrumentu można oszacować na podstawie analizy numerycznej niektórych pomiarów. Oszacowanie czułości możliwe jest, jeżeli znany jest poprawny

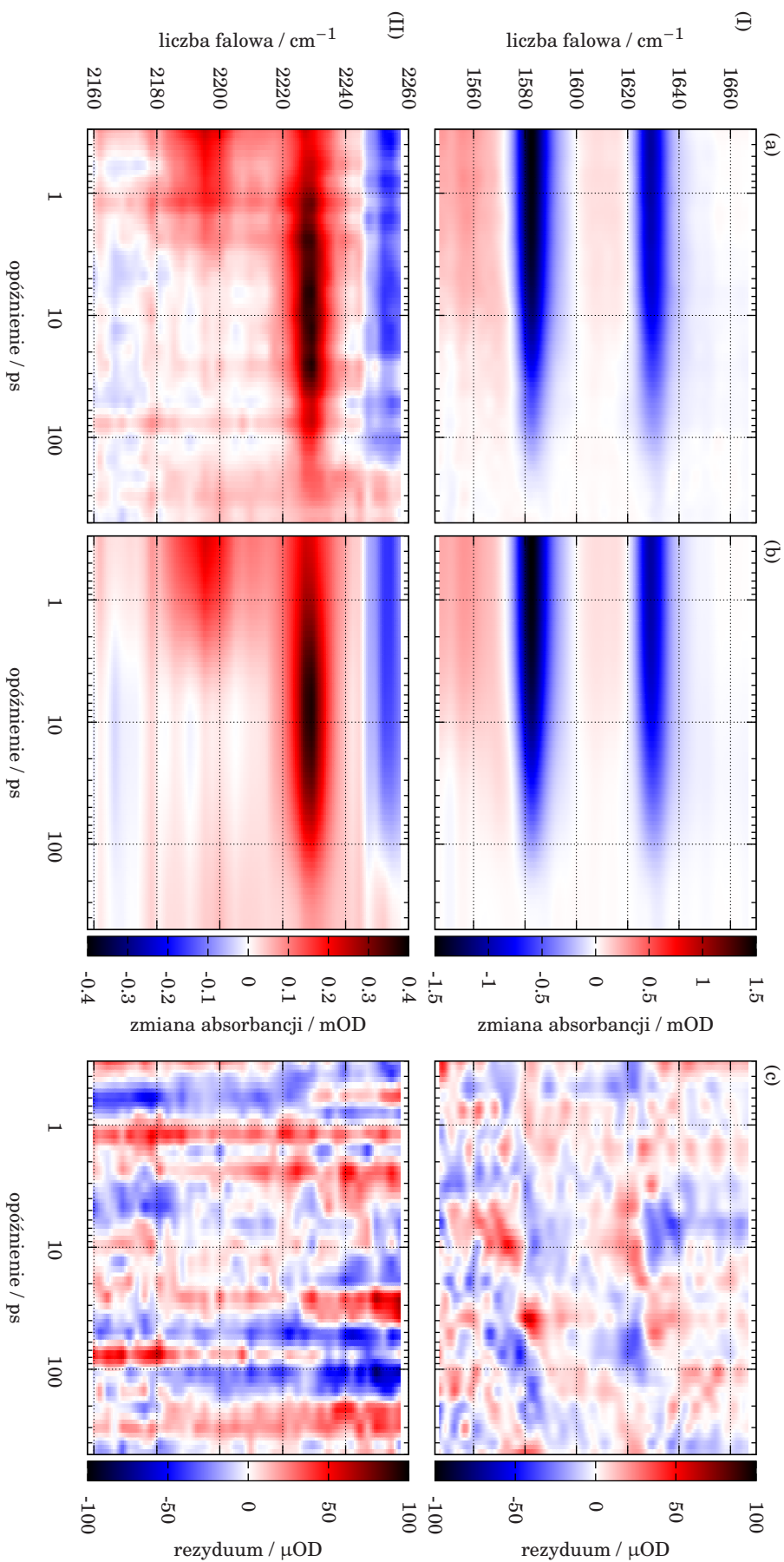


Rysunek 3.63: Korelacje intensywności podczerwieni

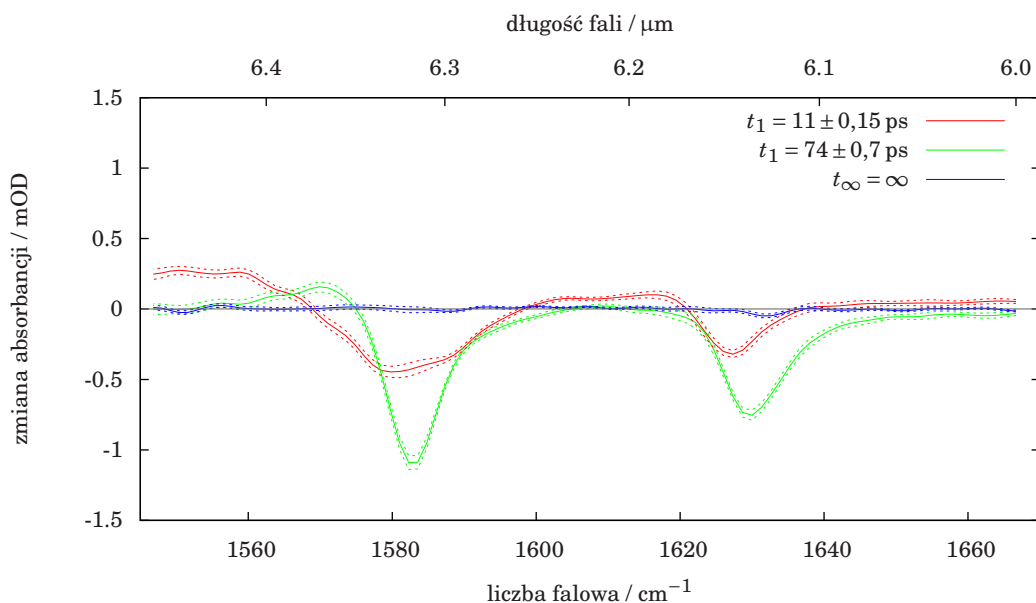
(lub przynajmniej dobrze pasujący) model kinetyki mierzonej próbki. Estymatorem czułości jest wariancja wartości resztowych pozostałych po dopasowaniu modelu kinetyki do zmierzonej mapy czasworozdzielczej. Na rysunku 3.64 przedstawiona została analiza dwóch wybranych pomiarów, dla których dobrze pasującym modelem kinetyki okazał się dwuwykładniczy zanik z dodanym stałym tłem. Substancjami mierzonymi były anil (rys. B.9) i boranil (rys. B.7), pochodne salicydenoaniliny, rozpuszczone w acetonitrylu (ACN). Więcej wyników pomiarów tych i podobnych cząsteczek wraz z krótkim komentarzem znajduje się w dodatku B. Fragmenty zmierzonych map przedstawione na rysunku 3.64.a zostały poddane analizie globalnej. Otrzymany dopasowany model kinetyki pokazany został obok (rys. 3.64.b), a odpowiednie widma skojarzone z zanikami znajdują się na rysunkach 3.65 i 3.66. Wartości resztowe (rezydualne) otrzymane przez odjęcie dopasowanej funkcji od zmierzonych danych (rys. 3.64.c) są jednorodnie rozłożone, co świadczy o tym, że wybór modelu dwuwykładniczego zaniku jest uzasadniony.

Wariancje wartości resztowych dla opisanych wyżej pomiarów wynoszą odpowiednio 12 μOD i 20 μOD dla pomiarów (I) i (II). Wartość 20 μOD jest typowa dla większości przeprowadzonych pomiarów, w których mierzony roztwór jest przejrzysty. W szczególnych przypadkach (bardzo mała amplituda mierzonych pasm absorpcji przejściowej) wydłużenie czasu pomiaru i tym samym uśrednienie większej ilości klatek pozwalało na uzyskanie czułości na poziomie 10 μOD .

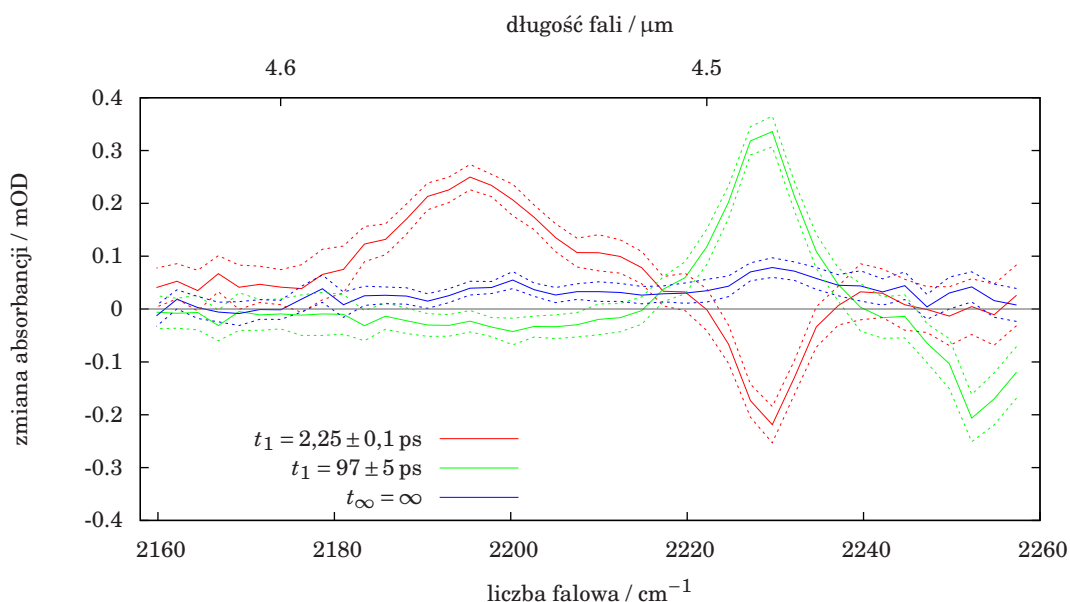
Należy nadmienić, że na wartość wariancji ma wpływ krok obróbki danych polegający na filtrowaniu spektralnym fragmentów mierzonych widm (patrz podrozdział 3.3.6, „Filtrowanie spektralne z oknem apodyzacji w długościach fal”). W obu pokazanych przypadkach analizowane fragmenty zmierzonych widm zostały wygładzone za pomocą filtra dolnoprzepustowego odrzucającego komponenty o okresie zmienności w długościach fal krótszym niż 19 nm i 10 nm odpowiednio dla pomiarów (I) i (II). W dziedzinie częstości mierzonej jednostkami liczb falowych, wielkości te odpowiadają w obu przypadkach wartości około 5 cm^{-1} . Wariancja wartości resztowych (poziom



Rysunek 3.64: Dopasowanie i składnik resztowy w przykładowych pomiarach dwóch wybranych cząsteczek rozpuszczonych w ACN: boranilu (I) o wzorze pokazanym na rysunku B.7 oraz anili z grupą cyjanową (II) o wzorze pokazanym na rysunku B.9. W kolumnach: (a) zmierzone fragmenty map widm czasoworozdzielczych poddane analizie, (b) dopasowana metoda analizy globalnej ewolucja widma w modelu dwuwykładniczego zaniku z tłem, (c) wartości resztowe (rezydualne) – różnica map z kolumn (a) i (b).



Rysunek 3.65: Widma absorpcji przejściowej skojarzone z zanikami (DAS) dla boranilu (rys. B.7) rozpuszczonego w ACN wyznaczone dla pomiaru (I) z rysunku 3.64. Przerzywanymi liniami oznaczono 99,7% (3σ) przedział ufności dla odtworzonych widm.



Rysunek 3.66: Widma absorpcji przejściowej skojarzone z zanikami (DAS) dla anilu z grupą cyjanową (rys. B.9) rozpuszczonego w ACN wyznaczone dla pomiaru (II) z rysunku 3.64. Przerzywanymi liniami oznaczono 99,7% (3σ) przedział ufności dla odtworzonych widm.

szumów w pomiarze) skaluje się proporcjonalnie do pierwiastka z pasma zastosowanego filtra dolnoprzepustowego.

3.5 Analiza porównawcza

Po szczegółowym opisanu i scharakteryzowaniu układu pomiarowego zbudowanego w ramach niniejszej pracy należy umiejscowić go wśród już istniejących układów tego typu znajdujących się w innych laboratoriach. Do porównania zostały wybrane dwa reprezentatywne, dobrze opisane systemy pomiarowe. Pierwszy z nich [170] jest oparty na takim samym, jak w niniejszej pracy źródle wiązki fundamentalnej o wysokiej częstotliwości repetycji, wynoszącej 100kHz. Drugi [171, 172] stanowi najbardziej reprezentatywną konstrukcję z kilohercowym źródłem impulsów. Został on do tej pory powielony w kilku innych laboratoriach na świecie z wykorzystaniem różnych typów komercyjnych oscylatorów i wzmacniaczy laserowych, w większości opartych na kryształach szafiru domieszkowanego tytanem.

Od powstania w roku 1986 pierwszych czasoworozdzielczych spektrometrów w podczerwieni o rozdzielczości czasowej wynoszącej kilkanaście pikosekund [6, 7] i późniejszym poprawieniu rozdzielczości czasowej o dwa rzędy wielkości w latach dziewięćdziesiątych [41, 97, 113, 173] aż do 2011 roku nie pojawił się znaczący postęp technologiczny w konstrukcji omawianych układów. W niektórych laboratoriach w dalszym ciągu używane są systemy oparte o przestarzałą już technologię laserów barwnikowych [174]. W ostatnich latach przełom nastąpił w technikach detekcji podczerwieni. Pomiar widma podczerwieni przez konwersję do wyższych częstotliwości stosowany w pierwszych systemach pikosekundowych [175] powrócił w postaci techniki sumowania częstotliwości z rozciągniętym impulsem posiadającym chirp (świergot) (ang. *chirped pulse upconversion*, CPU) [176–178].

3.5.1 Układy doświadczalne – przegląd

Zestawienie najważniejszych parametrów układu opisanego w pracy i dwóch układów porównawczych znajduje się w tabeli 3.4.

Układ wysokiej częstotliwości repetycji

Pierwszy z opisywanych układów doświadczalnych zbudowany został przez Thomasa Polacka i opisany w dysertacji doktorskiej [170]. Został on wybrany do porównania ze względu na wykorzystanie w nim tego samego wzmacniacza regeneratywnego RegA 9000, który został użyty w układzie autora. Wzmacniacz zasiewany jest oscylatorem femtosekundowym Vitesse firmy Coherent o impulsach długości 100 fs. Impulsy podczerwieni są otrzymywane w procesie generacji różnicy częstotliwości (DFG) w kryształ AgGaS₂. Impulsy bliskiej podczerwieni do DFG pochodzą ze autorskiego wzmacniacza parametrycznego (OPA) pompowanego wiązką fundamentalną. Wiązka pompująca jest wytwarzana w procesie generacji drugiej harmonicznej (SHG) w kryształ beta-boranu baru (BBO) Układ jest zbudowany bez zewnętrznego streczera i kompresora, przez co impulsy są wydłużone względem swojego ograniczenia fourierowskiego (200 fs dla wiązki pompującej i 250 fs dla wiązki średniej podczerwieni).

W układzie udało się uzyskać strojenie długości fali wiązki podczerwonej w zakresie 3...18 μm . Układ detekcji składa się z jednoelementowego detektora HgCdTe (MCT)

chłodzonego ciekłym azotem. Przed detektorem nie umieszczono żadnego elementu dyspersyjnego (monochromatora), a pomiary rozdzielone widmowo były realizowane przez strojenie widma podczerwonych impulsów próbkujących.

Układ kilohercowy

Układ kilohercowy do pomiarów spektroskopowych w podczerwieni zbudowany i opisany w [171] przez Michaela Towrie jest reprezentatywną konstrukcją, najczęściej replikowaną (co do schematu działania) w innych laboratoriach. Stosunkowo mała częstość repetycji wynosząca 1 kHz pozwala na uzyskanie dużego budżetu energetycznego impulsów, dostępnego do rozdysponowania w kolejnych stopniach przetwarzania światła w układzie pomiarowym. Impulsy wiązki fundamentalnej są w układzie rozdzielane pomiędzy kilkoma podukładami używanymi w zależności od potrzeb. Wiązka średniej podczerwieni generowana jest podobnie, jak poprzednio w procesie DFG z wiązek sygnałowej i jałowej wytwarzanych we wzmacniaczu OPA pompowanym wiązką fundamentalną. Wiązka wzbudzająca może pochodzić z wielu dostępnych kombinacji procesów nieliniowych: druga harmoniczna SHG, tandemu OPG+OPA (ang. *optical parametric generation, optical parametric amplifier*) pompowanego drugą harmoniczną lub sumy powyższego z wiązką fundamentalną lub jej drugą harmoniczną. W całości daje to możliwość wzbudzania impulsami femtosekundowymi strojonymi w zakresie widma od 205 do 2800 nm (uwzględniając również wiązki jałowe wytwarzane w powyższych procesach parametrycznych). Dodatkowo układ pozwala na przeprowadzanie pomiarów absorpcji przejściowej próbek w podczerwieni wzbudzanych również wiązką podczerwoną.

Stopień detekcji jest w układzie realizowany za pomocą pary detektorów linijkowych HgCdTe (MCT) chłodzonych ciekłym azotem. Każdy z detektorów składa się z 64 elementów (pikseli) światłoczułych. Rozwiązanie to wymaga użycia dwóch niezależnych spektrometrów do torów wiązki pomiarowej (przechodzącej przez próbkę) i referencyjnej.

W późniejszej publikacji układ został rozbudowany o możliwość pomiarów absorpcji przejściowej z dłuższymi (nanosekundowymi) czasami opóźnień [172].

Podstawową trudnością pojawiającą się w układach kilohercowych jest mała powtarzalność energetyczna kolejnych impulsów podczerwonych. W cytowanym opisie raportowana jest wartość stabilności energii impulsów na poziomie < 2%. Fluktuacje mogą być jednak częściowo skompensowane za pomocą numerycznej normalizacji widm.

Stosowane metody detekcji podczerwieni

W pierwszych układach doświadczalnych [6, 7] detektor składał się z pojedynczych fotodiod.

W kolejnych eksperymentach [175, 179] detekcja widm impulsów podczerwonych była możliwa dzięki wcześniejszemu przeniesieniu impulsów próbkujących do obszaru widzialnego w procesie sumowania częstości (ang. *sum frequency generation, SFG*), gdzie dostępność i wybór detektorów były znacznie większe. Układy te wykorzystywały impulsy kilkunastopikosekundowe o stosunkowo wąskim widmie, co pozwalało na ich bezpośrednie mieszanie bez istotnej utraty rozdzielczości spektralnej. Widma były mierzone za pomocą krzemowych kamer CCD zamontowanych na spektrografach.

Pod koniec lat dziewięćdziesiątych pojawiły się doniesienia o stosowaniu w układach pomiarowych dwuwymiarowych detektorów matrycowych czułych w podczerwieni. Były to kamery o rozdzielczości 256×256 oparte na półprzewodniku InSb [180] oraz HgCdTe

(MCT) [179, 181] chłodzone ciekłym azotem. Użycie dwuwymiarowej kamery było w tych układach możliwe jedynie dzięki bardzo niskiej częstotliwości repetycji we wszystkich z nich. Było to odpowiednio 20 Hz, 10 Hz i 30 Hz. Maksymalna liczba klatek na sekundę w kamerze MCT firmy Raytheon Amber opisanej w [181] wynosiła 50. Konieczność dodatkowego przetwarzania cyfrowego każdej klatki dodatkowo ograniczała tę liczbę. Należy podkreślić, że prace [179, 181] są jedynymi znanymi autorowi, w których opisane jest użycie dwuwymiarowych detektorów MCT. Ponadto, w pierwszej z tych prac stosunek sygnału do szumu wypada około 2,5 razy gorzej dla kamery MCT niż dla metody pomiarowej wykorzystującej sumowanie częstotliwości.

Z powodu zbyt szerokiego widma impulsów femtosekundowych, w późniejszych układach o dużej rozdzielczości czasowej technika sumowania częstotliwości nie była wykorzystywana. Z kolei znacznie większa częstotliwość repetycji sprawiła, że powszechne stało się stosowanie detektorów linijkowych MCT, które pozwalały na znacznie szybszy odczyt niż detektory dwuwymiarowe.

Układ z detekcją CPU

W ostatnich latach nastąpił przełom w wytwarzaniu i detekcji średniej podczerwieni. Pojawiła się metoda detekcji bazująca na sumowaniu częstotliwości mierzonego szerokopasmowego impulsu podczerwonego z rozciągniętym (posiadającym chirp) impulsem wiązki fundamentalnej [176] (ang. *chirped-pulse upconversion*, CPU). Szerokopasmowe impulsy podczerwone wytwarzane są w filamencie powstającym w powietrzu po zogniskowaniu impulsów wiązki fundamentalnej współliniowej z jej drugą i trzecią harmoniczną. Podczerwień powstaje w procesie nieliniowym trzeciego rzędu nazwanym czterofalową generacją różnicy częstotliwości (ang. *four wave difference frequency generation*, FWDFG). Przetwarzanie CPU zostało zainspirowane wcześniej rozwiniętą metodą pełnej charakteryzacji impulsów podczerwonych [161].

Wkrótce potem pojawiło się pierwsze zastosowanie CPU w układzie spektroskopii przejściowej w podczerwieni [177], w którym do konwersji częstotliwości użyto kryształu AgGaGeS_4 . W metodzie CPU wykorzystującej dwójłomny kryształ nieliniowy istnieje kompromis pomiędzy sprawnością sumowania częstotliwości a szerokością pasma częstotliwości, które jednocześnie (dla jednego ustawienia kąta kryształu) jest przetwarzane. Ograniczenie to zostało ostatnio pokonane [178, 182] wraz z zastosowaniem wcześniej wspomnianego procesu FWDFG zachodzącego w ksenonie do przeniesienia podczerwieni w obszar widzialny według schematu $\omega_0 + \omega_0 - \omega_{\text{IR}} \rightarrow \omega_{\text{CPU}}$. Zaprezentowany układ dzięki bardzo szerokiemu dopasowaniu fazowemu procesowi pozwala na jednoczesny pomiar widma w zakresie liczb falowych pomiędzy 200 a 5500 cm^{-1} z rozdzielczością około 2 cm^{-1} .

Opisana wyżej metoda została porównana ze standardowym, bezpośrednim pomiarem widma w podczerwieni za pomocą detektora linijkowego MCT w pracy [183]. Podstawową wadą metody CPU okazał się brak wiązki referencyjnej, który powodował ponad dwukrotnie większy poziom szumu mierzonych widm spowodowany fluktuacją energii impulsów. Numeryczna normalizacja względem scałkowanego widma pozwoliła jednak uzyskać prawie taki sam poziom szumów w obu przypadkach. Autorzy tego studium porównawczego oszacowali, że do osiągnięcia szumów na poziomie $20 \mu\text{OD}$ (typowej wartości dla pomiarów opisanych w niniejszej pracy) trzeba uśrednić około 20 tysięcy pojedynczych widm. Dla porównania, układ pomiarowy opisany w niniejszej pracy wypada pod tym względem nieco lepiej. Efektywna (biorąc pod uwagę mierzenie

	układ pomiarowy	częstość repetycji f_{rep}	energia imp. fundament.	ośrodek DFG	zakres spektralny IR
1.	niniejsza praca	150 kHz	4,3 μJ	HgGa ₂ S ₄	1000...3800 cm^{-1}
2.	T. Polack [170]	100 kHz	6...7 μJ	AgGaS ₂	550...3300 cm^{-1}
3.	M. Towrie [171]	1 kHz	2,5 mJ	AgGaS ₂	—
4.	CPU [177, 183]	1 kHz	0,85 mJ	Xe	200...5500 cm^{-1}

	zakres spektralny pompy	detektor	funkcja aparaturowa	rozdzielczość spektralna
1.	400 nm	320 × 256 MCT	200 fs	2...3 $\text{cm}^{-1(*)}$
2.	400 nm	1 piksel MCT	320 fs	~ 150 cm^{-1}
3.	205...2800 nm	2 × 64 MCT	210 fs	2...5 cm^{-1}
4.	—	CCD (Si)	6,9 fs [†]	2 cm^{-1}

* Rozdzielczość spektralna była ograniczona modulacjami widma spowodowanymi interferencją spektralną na okienku kamery. Maksymalna rozdzielczość w pomiarach stacjonarnych jest szacowana na około 0,5 cm^{-1} (szerokość linii absorpcyjnych gazów, rys. 3.38 i 3.39).

† Jest to szacowany przez autorów pracy [177] czas trwania wygenerowanego impulsu podczerwieni o częstości nośnej odpowiadającej 3000 cm^{-1} .

Tablica 3.4: Porównanie układów pomiarowych – zestawienie najważniejszych parametrów. Podano wartości dla typowych pomiarów.

fragmentów widm „na zakładkę”) ilość uśrednianych klatek z kamery dla opisanych pomiarów wynosiła pomiędzy 5 a 10 tysięcy.

Można spekulować, że ze względu na swoje niezaprzeczalne zalety, metoda CPU będzie w najbliższej przyszłości intensywnie rozwijana i adoptowana w układach pomiarowych.

3.5.2 Zalety i wady wybranego rozwiązania

Zalety

- Dwuwymiarowy detektor MCT umożliwiający pomiar trzywiązkowy.
- Możliwość monitorowania widma wiązki podczerwonej w schemacie trzywiązkowym.
- Duża rozdzielczość spektralna, możliwość dokładnej kalibracji spektralnej.
- Wydajny proces generacji impulsów podczerwieni dzięki zastosowaniu nowego kryształu nieliniowego.

3. UKŁAD POMIAROWY

- Możliwość przeprowadzania pomiarów w szerokim zakresie widmowym: od rejonu drgań rozciągających N–H i O–H (3000 cm^{-1}), przez drgania podwójnych wiązań C=O (1600 cm^{-1}) do tzw. rejonu odcisku palca sięgającego do 1000 cm^{-1} .
- Łatwość justowania wiązki podczerwonej przy spektrografie pracującym w trybie kamery obrazującej (z siatką ustawioną w zerowym rzędzie ugięcia).
- Typowy osiągany poziom szumów w pomiarach wynoszący $20\text{ }\mu\text{OD}$ (w niektórych przypadkach nawet $10\text{ }\mu\text{OD}$).

Wady

- Stosunkowo niski budżet energetyczny impulsów wiązki fundamentalnej pozwalający jedynie na wzbudzenie za pomocą impulsów drugiej harmonicznej.
- Niska stabilność długoterminowa układu spowodowana dryfem termicznym.
- Skomplikowane i czasochłonne ustawianie wzmacniacza regeneratywnego.

Możliwe modyfikacje i usprawnienia

- Przebudowa wzmacniacza regeneratywnego w celu wyeliminowania wrażliwych na warunki pracy kryształów akustooptycznych, a tym samym zwiększenia stabilności i wydajności wzmacniacza (zamiana kryształów akustooptycznych na komórkę Pockelsa); wyeliminowanie astygmatyzmu wiązki wzmocnionej.
- Modyfikacja elektroniki kamery: zwiększenie ilości odczytywanych klatek na sekundę z 210 do 400 (lub więcej w przypadku odczytu wybranych wcześniej rejonów matrycy detektora), implementacja sprzętowej korekcji wykluczonych pikseli, implementacja sprzętowej dyskryminacji odrzucanych klatek przed ich uśrednieniem.
- Pomiar energii impulsów wzbudzających w celu późniejszej numerycznej korekcji jej fluktuacji.
- Dodanie drugiego wzmacniacza parametrycznego (OPA) wytwarzającego wiązkę impulsów średniej podczerwieni do wzbudzania próbek.

Rozdział 4

Pomiary absorpcji przejściowej

Rozdział podzielony jest na trzy części. W pierwszej krótko omawiane są tak zwane efekty (lub artefakty) koherentne pojawiające się w pomiarach ultraszybkiej absorpcji przejściowej. Ich zrozumienie jest niezbędne do poprawnego zinterpretowania wyników pomiarowych.

W kolejnych dwóch podrozdziałach opisywane są wyniki pomiarów absorpcji przejściowej w podczerwieni wykonanych na zbudowanym układzie doświadczalnym. Na początek odtwarzane są wyniki literaturowe [184] pomiarów przeniesienia elektronu w kumarynie 337 rozpuszczonej w N-metyloanilinie.

Nowe wyniki opisane są w trzecim podrozdziale. Podjęta została próba zbadania procesu odwrotnego przeniesienia protonu w pochodnych metylowych 7-hydroksychinolino-8-karbaldehydu.

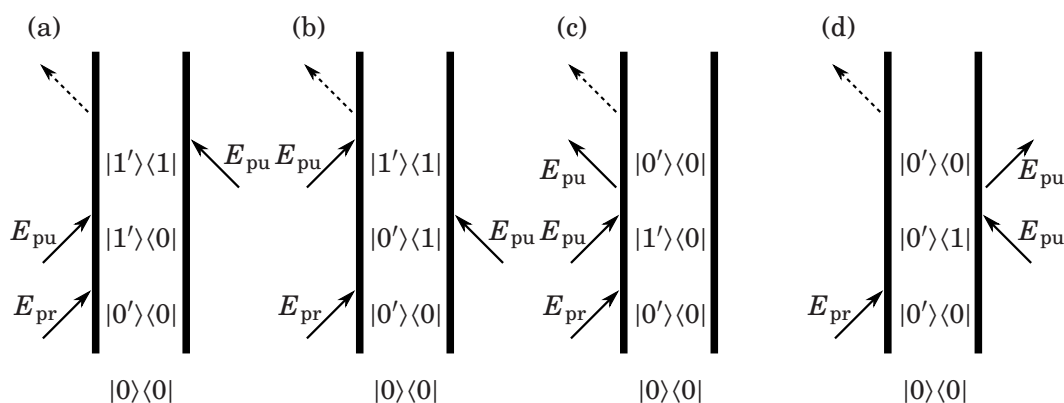
Zbudowany układ optyczny został również wykorzystany do przeprowadzenia pomiarów wielu innych układów chemicznych. Otrzymane wyniki wymagają dalszej wnikliwej analizy w kontekście rezultatów otrzymanych w szeregu innych technik badawczych. Wybrane czasoworozdzielcze mapy widm przejściowych z tych pomiarów, opatrzone krótkim komentarzem, zostały zamieszczone na końcu pracy w dodatku B.

4.1 Efekty koherentne czasoworozdzielczej spektroskopii w podczerwieni

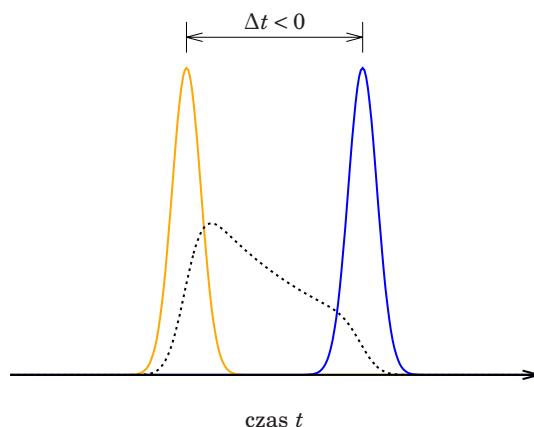
Efekty obserwowane w wyniku oddziaływania impulsów wzbudzającego i próbkującego z próbką nie ograniczają się jedynie do zmian związanych z pojawieniem się absorpcji przejściowej. Poniżej opisane są dwa zjawiska które pojawiają się na mierzonych mapach czasoworozdzielczych widm na skutek koherentnego oddziaływania impulsów światła z próbką oraz impulsów światła ze sobą nawzajem w ośrodku z nieliniowością trzeciego rzędu. Z punktu widzenia pomiarów absorpcji przejściowej efekty te są „artefaktami”, które uniemożliwiają analizę map widm absorpcji przejściowej dla opóźnień bliskich zeru (w praktyce mniejszych niż ok. 300 fs).

4.1.1 Zaburzony zanik indukcji swobodnej

Zaburzony zanik indukcji swobodnej (ang. *perturbed free induction decay*, PFID) widoczny jest jako charakterystyczne, zanikające zafalowania, które pojawiają się na



Rysunek 4.1: Diagramy Feynmana dla PFID – (a), (b) przeniesienie koherencji drgania w stanie podstawowym do drgania w stanie wzbudzonym elektronowo, (c), (d) zaburzony zanik indukcyj swobodnej stanu podstawowego.



Rysunek 4.2: Schemat przebiegu czasowego PFID – obwiednie amplitud pola elektrycznego: pomarańczowa linia – impuls podczerwony (próbujący), niebieska linia – impuls wzbudzający, czarna przerywana linia – zanikające pole indukcyj swobodnej.

mapach absorpcji przejściowej w obszarach ujemnych czasów opóźnień Δt pomiędzy impulsami pomiarowymi [185]. Sygnał PFID obserwowany jest w eksperymentach, w których rozdzielczość czasowa (funkcja aparaturowa) jest mniejsza niż charakterystyczny czas T_2 zaniku koherencji (rozfazowania) pola elektrycznego emitowanego przez polaryzację wyindukowaną impulsem próbującym (rys. 4.2). Czas T_2 dla jednorodnie poszerzonych linii absorpcyjnych można szacować przez $2/\Delta\omega$, gdzie $\Delta\omega$ jest szerokością połówkową linii. PFID jest więc najlepiej widoczny w okolicy wąskich, intensywnych linii absorpcyjnych stanu podstawowego mierzonej próbki.

Sekwencje oddziaływania pola elektrycznego z próbką prowadzące do sygnału PFID są przedstawione na rysunku 4.1. Pierwsze oddziaływanie z polem elektrycznym impulsu w podczerwieni indukuje koherentne oscylacje polaryzacji na częstościach rezonansowych próbki (odpowiadających częstościom modów drgań cząsteczki). Wyindukowana polaryzacja emituje pole elektryczne w modzie przestrzennym impulsu podczerwonego, a jej wykładniczy zanik spowodowany rozfazowaniem pomiędzy sąsied-

nimi cząsteczkami jest źródłem poszerzenia jednorodnego linii absorpcyjnych. Emisja pola elektrycznego może zostać zaburzona przez impuls pompujący (rys. 4.2) na dwa sposoby. W pierwszym przypadku dochodzi do natychmiastowej dekoherencji polaryzacji lub jej wybielenia spowodowanego przeniesieniem części obserwowanych cząsteczek do stanu wzbudzonego elektronowo. Emisja pola elektrycznego zostaje przerwana, a obserwowane widmo absorpcji ulega „pofałdowaniu”, które można zobaczyć na większości map absorpcji przejściowych prezentowanych w dalszych częściach tekstu. W drugim przypadku może dojść do przeniesienia koherencji drgań ze stanu podstawowego do wzbudzonego elektronowo zgodnie z regułą Francka-Condon. Na mapach absorpcji przejściowej efekt manifestuje się jako wzmocnienie sygnału PFID w okolicy częstości drgań obserwowanych w stanie wzbudzonym.

Teoria PFID dla pierwszego przypadku wraz z propozycją algorytmu dopasowania symulowanego sygnału do danych pomiarowych jest przedstawiona w [185]. Pełny opis zjawiska wyprowadzony z rachunku zaburzeń opisany został w [40].

W ostatnich latach zostały zaproponowane algorytmy numerycznej obróbki danych pomiarowych pozwalające na skuteczną eliminację sygnału PFID [186]. Są one szczególnie przydatne w schematach pomiarowych z podwójnym impulsem wzbudzającym.

Podobne zjawisko obserwowane jest również w czasoworozdzielczej spektroskopii IR-IR [187].

4.1.2 Wzajemna modulacja fazy

Wzajemna modulacja fazy (ang. *cross-phase modulation*, XPM) jest efektem, który pojawia się, gdy impulsy pompujący i próbkujący nakładają się na siebie czasowo propagując się przez ośrodek izotropowy. Jej źródłem jest nieliniowa zmiana współczynnika załamania światła wywołana impulsem wzbudzającym o dużym natężeniu

$$n(t) = n_0 + n_2 I_{Pu}(t), \quad (4.1)$$

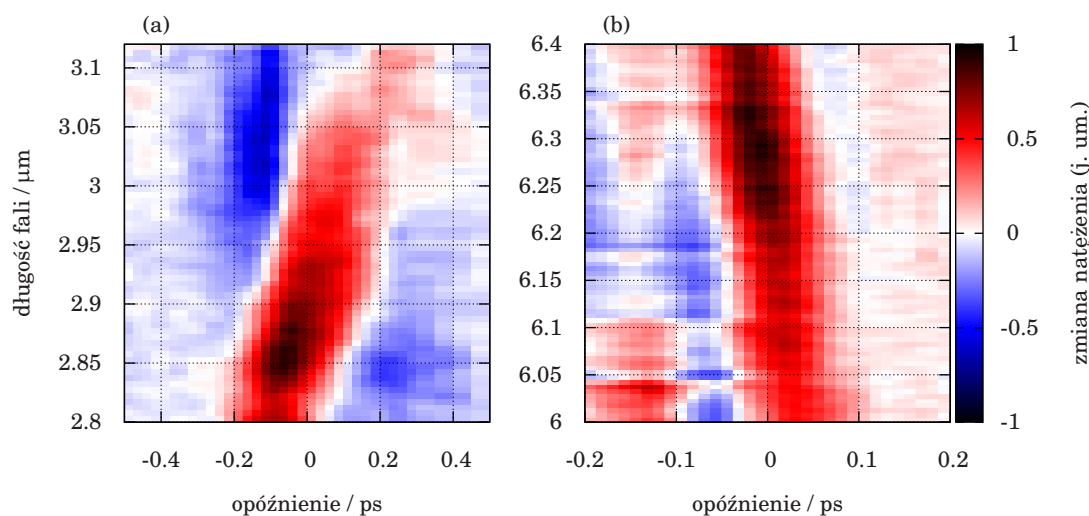
przy czym równanie to możemy przepisać wykorzystując podatności pierwszego i trzeciego rzędu

$$n^2 = 1 + 4\pi\chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|E(\omega)|^2. \quad (4.2)$$

Amplituda sygnału XPM zależy zatem od podatności dielektrycznej trzeciego rzędu materiału.

W wyniku tej lokalnej zmiany część impulsu próbkującego, która przekrywa się czasowo z impulsem pompującym „czuje” inną wartość prędkości fazowych światła. Faza impulsu w wyniku oddziaływania zostaje lokalnie zmodulowana, co prowadzi również do zmiany kształtu widma impulsu (ale nie jego całkowitej energii). Modulacje widma spowodowane tym efektem zostały zmierzone w acetonitrylu dla dwóch długości fali (rys. 4.3).

Wzajemna modulacja fazy jest zjawiskiem niepożądanym w pomiarach absorpcji przejściowej. Symulacja efektu wymaga pełnej znajomości kształtu i fazy impulsu próbkującego [188–190] i z tego powodu jest w praktyce niemożliwa do przeprowadzenia. Jedyną możliwością pozbycia się sygnału jest zignorowanie w analizach obszaru mapy w okolicy zerowego opóźnienia. W niektórych przypadkach sygnał XPM może posłużyć do wyznaczenia zerowego opóźnienia pomiędzy impulsami wzbudzającym i próbkującym.



Rysunek 4.3: Wzajemna modulacja fazy – dwie mapy zmierzone w próbce zawierającej czysty acetonitryl. Maksimum natężenia impulsów próbkujących znajdowało się w okolicy długości fali (a) 3 μm i (b) 6 μm . Mapa (b) była mierzona podczas zagazowywania układu suchym azotem – stąd dla czasów $\Delta t < 100$ fs widać jeszcze pozostałości sygnału wąskich linii absorpcyjnych wody w powietrzu.

4.2 Pomiary międzycząsteczkowego przeniesienia elektronu – odtworzenie wyników literaturowych

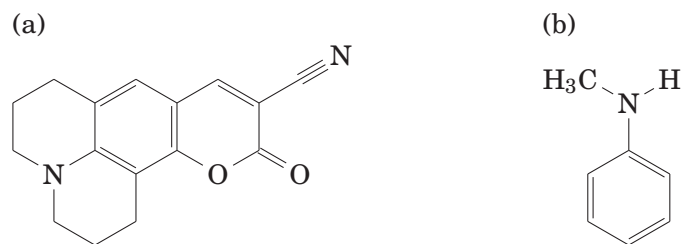
Istotą niniejszego podrozdziału jest eksploracja i pokazanie możliwości (dokładności pomiarowej) zbudowanego układu doświadczalnego. Wszystkie wyniki pomiarowe są odniesione do pomiarów uzyskanych w zespole Erika Nibberinga na podobnym, wielokrotnie sprawdzonym instrumencie znajdującym się w Instytucie Optyki Nieliniowej Maxa Borna w Berlinie.

Testowy związek chemiczny, dla którego zostały przeprowadzone pomiary porównawcze jest badany pod kątem zachodzącego z jego udziałem zjawiska fotoindukowanego, międzycząsteczkowego przeniesienia elektronu. Zjawisko to cieszy się dużym zainteresowaniem ze względu na swoją powszechność oraz znaczenie w procesach biologicznych i pozyskiwaniu energii słonecznej.

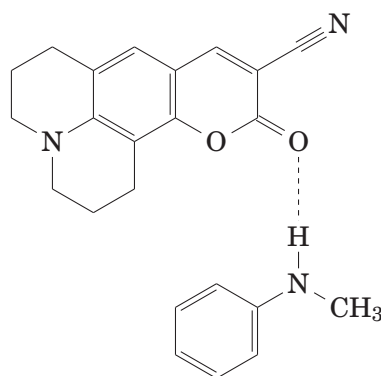
Zmierzone widma zostały przeanalizowane i opisane w kontekście istniejących publikacji. Pokazany został przykład pomiaru rozdzielonego polaryzacyjnie.

4.2.1 Kumaryna 337

Do pierwszych testów z wykorzystaniem próbek chemicznych wybrany został barwnik laserowy – kumaryna 337 (C337) – przedstawiony na rysunku 4.4. Związek jest nietoksyczny, stosunkowo łatwo dostępny w większych ilościach, daje się łatwo przechowywać i nie ulega szybkiej degradacji. Cechy te pozwalają na przeprowadzenie wielu powtórzeń pomiarów testowych, dzięki którym możliwa była optymalizacja parametrów pracy układu. Dodatkowym kryterium doboru pierwszego systemu było źródło referencyjnych wyników pomiarów [184], do którego własne pomiary zostały odniesione i porównane.



Rysunek 4.4: Związek testowy - (a) kumaryna 337 (C337) – fluorescencyjny barwnik laserowy, (b) N-metyloanilina (MAN) – rozpuszczalnik, silny donor elektronów.



Rysunek 4.5: C337 i MAN połączone wiązaniem wodorowym stanowią optymalną energetycznie konfigurację dla tego kompleksu [198].

Barwniki laserowe z rodziny kumaryn są od lat badane ze względu na zjawisko fotoindukowanego przeniesienia elektronu obserwowanego w układach donor (rozpuszczalniki amin aromatycznych) – akceptor (kumaryny) [184, 191–198]. Głównym celem badań jest zrozumienie mechanizmu przeniesienia elektronu obserwowanego w tych układach oraz zidentyfikowanie czynników wpływających na jego efektywność. W literaturze opisującej te układy dominują dwa podejścia wyjaśniające kinetykę reakcji. W pierwszym z nich postulowany jest mechanizm w którym przeniesienie elektronu następuje poprzez sprzężanie się orbitali π cząsteczek rozpuszczalnika i barwnika ułożonych równolegle jedna nad drugą [184, 199]. W drugim podejściu dominującą rolę w procesie przypisuje się wiązaniu wodorowemu powstającemu pomiędzy obiema cząsteczkami (rys. 4.5) [197, 198].

Obie teorie mają swoich zwolenników, jednak istnieje wiele argumentów, które przeczą drugiej tezie [195]. Pomiary zaniku fluorescencji [192] oraz absorpcji przejściowej w podczerwieni [184, 196] z wykorzystaniem jako donora elektronów zarówno aniliny (AN) zdolnej do tworzenia wiązań wodorowych, jak i N,N-dimetyloaniliny (DMAN), która ich nie tworzy wykazały niewielką różnicę obserwowanych czasów przeniesienia elektronu oraz powrotu do stanu podstawowego. Różnica ta jest zbyt mała, aby dało się ją wytłumaczyć istnieniem lub brakiem wiązania wodorowego pełniącego rolę głównego kanału przeniesienia ładunku pomiędzy cząsteczkami. W dodatku, reakcje fotochemiczne w rozpuszczalniku DMAN są szybsze niż w AN [192], co sugeruje, że wiązanie wodorowe nie uczestniczy bezpośrednio w tym procesie.

Z drugiej strony badania z użyciem deuterowanych cząsteczek [193, 194] wykazały, że efekt izotopowy widoczny w przypadku deuterowanej aniliny nie pojawia się, gdy użyta

4. POMIARY ABSORPCJI PRZEJŚCIOWEJ

zostanie deuterowana DMAN. Wynik taki sugeruje, że zmiana siły wiązania wodorowego pod wpływem przeniesienia elektronu stanowi istotny czynnik wpływający na reakcję, niezbędny do pełnego zrozumienia procesu.

Obliczenia numeryczne elektronowych poziomów energetycznych i widm oscylacyjnych C337 oraz kompleksów C337 + MAN i C337 + AN związanych ze sobą wiązaniem wodorowym zostały w wyczerpujący sposób opisane w [198]. Szczególnie interesujące są rozważania i wnioski dotyczące charakteru najniższych stanów elektronowych izolowanej cząsteczki C337 w porównaniu z ich odpowiednikami w dime-rach. W C337 wzbudzenie $S_1 \leftarrow S_0$ jest typu (π, π^*) i ma przewidywaną energię wynoszącą 3,323 eV odpowiadającą fali długości 373 nm. Po dołączeniu którejkolwiek z anilin dotychczasowy orbital HOMO cząsteczki C337 zmienia swoją pozycję na HOMO-1, natomiast orbital zlokalizowany całkowicie na cząsteczce aniliny zajmuje pozycję najwyższego obsadzonego orbitalu w kompleksie. Wzbudzenie do stanu S_1 (LUMO \leftarrow HOMO) kompleksu jest mało prawdopodobne ze względu na bardzo mały moment przejścia wynikający ze znikomego przekrywania się tych orbitali. Pierwszym obserwowanym w widmie absorpcyjnym kompleksu wzbudzeniem jest przejście $S_2 \leftarrow S_0$ (LUMO \leftarrow HOMO-1). Jest to lokalne wzbudzenie C337 odpowiadające najniższemu wzbudzeniu izolowanej C337. Obserwowane znaczne obniżenie energii tego wzbudzenia w stosunku do izolowanej cząsteczki tłumaczone jest pojawieniem się silnego wiązania wodorowego. Obliczona energia tego wzbudzenia wynosi odpowiednio 3,265 eV i 3,259 eV dla kompleksów z AN i MAN (odpowiada to długości fali ok. 380 nm).

Podobny układ poziomów energetycznych został również opisany dla kompleksów kumaryny 102 połączonej wiązaniem wodorowym z fenolem w innej pracy teoretycznej [197]. Istnieje wiele analogii pomiędzy tymi układami, zarówno pod względem chemicznym, jak i w kontekście obserwowanego zjawiska przeniesienia elektronu.

W obu wyżej wymienionych pracach teoretycznych zwrócono uwagę na rolę wiązania wodorowego w strukturze energetycznej kompleksów. Zauważono znaczne zwiększenie siły wiązania wodorowego w stanach lokalnie wzbudzonym S_2 oraz wzbudzonym z przeniesieniem elektronu S_1 .

W świetle powyższych doniesień można się pokusić o postawienie hipotezy o dwu-etapowym mechanizmie przeniesienia elektronu. W pierwszym, szybkim etapie po wzbudzeniu kompleksu dochodzi do przeniesienia elektronu pomiędzy parą C337-AN (C337-MAN) skoordynowanych do siebie w sposób umożliwiający duże przekrywanie się orbitali π . W drugim, wolniejszym etapie możliwe wydaje się kolejne przeniesienie elektronu pomiędzy aniliną połączoną wiązaniem wodorowym z kumaryną a powstałym w pierwszym etapie jonem rodnikowym aniliny. Za możliwością zajścia drugiego etapu przemawiają obliczenia teoretyczne [198], według których siła wiązania wodorowego kompleksu C337-AN (C337-MAN) znajdującego się w stanie z przeniesieniem elektronu ulega znacznemu zwiększeniu w porównaniu ze stanem podstawowym i lokalnie wzbudzonym. Teoretyczna długość wiązania wodorowego w tym stanie maleje z 2 Å do 1,6 Å. Jeżeli przyjmiemy ponadto, że kompleks w stanie z przeniesieniem ładunku funkcjonuje jako najniższa energetycznie konfiguracja również w roztworze (w obecności wielu cząsteczek aniliny), można wnioskować, że istnieje niezerowa entalpia swobodna dla postulowanego drugiego etapu procesu.

4.2.2 Pomiary w acetonitrylu

Kumaryna 337 użyta w pomiarach została wyprodukowana przez firmę Acros Organics. Rozpuszczalnik MAN został wyprodukowany przez firmę Poch i użyty bez wcześniejszej destylacji.

Wstępne pomiary C337 zostały przeprowadzone dla jej roztworu w acetonitrylu (ACN). Ich celem była przede wszystkim kalibracja i optymalizacja układu pomiarowego. Stężenia roztworów były dobierane tak, aby uzyskać gęstość optyczną dla absorpcji wiązki wzbudzającej rzędu 0,5. Grubość próbki zamkniętej w kuwecie z fluorku wapnia wynosiła we wszystkich pomiarach 200 μm .

W roztworze C337 w ACN możliwe jest obserwowanie dynamiki wzbudzenia cząsteczek C337 bez zachodzącego zjawiska przeniesienia elektronu. Dobrym indykatorem wzbudzenia C337 jest pasmo przypisywane drganiu zlokalizowanemu na wiązaniu C=O leżące w okolicy 1700 cm^{-1} , które ulega przesunięciu w stronę niższych energii w stanie S_1 (wyznaczone energie podsumowane są w tabeli 4.1). Wzajemne polaryzacje wiązek wzbudzającej i pomiarowej w eksperymencie czasoworozdzielczym były bliskie równoległym. Wykresy widm absorpcji przejściowej dla tego zakresu częstości zostały przedstawione na rysunku 4.6. Wyraźnie widoczne jest wybielanie drgania zlokalizowanego na wiązaniu C=O o liczbie falowej 1724 cm^{-1} oraz pojawianie się przesuniętego drgania w stanie wzbudzonym o liczbie falowej 1654 cm^{-1} . Wybielone drgania w zakresie 1500...1650 cm^{-1} przypisywane są podwójnym wiązaniom C=C w stanie podstawowym cząsteczki. Drugi pomiar w zakresie spektralnym od 2160 do 2240 cm^{-1} został przedstawiony w postaci mapy absorpcji przejściowej (rys. 4.8). Obszar spektralny mapy odpowiada energiom charakterystycznym dla drgań C \equiv N. W szczególności widoczny jest sygnał wybielania drgania stanu podstawowego o liczbie falowej 2222,5 cm^{-1} oraz słaby i szerokopasmowy sygnał pochodzący od stanu wzbudzonego w obszarze pomiędzy 2160...2200 cm^{-1} .

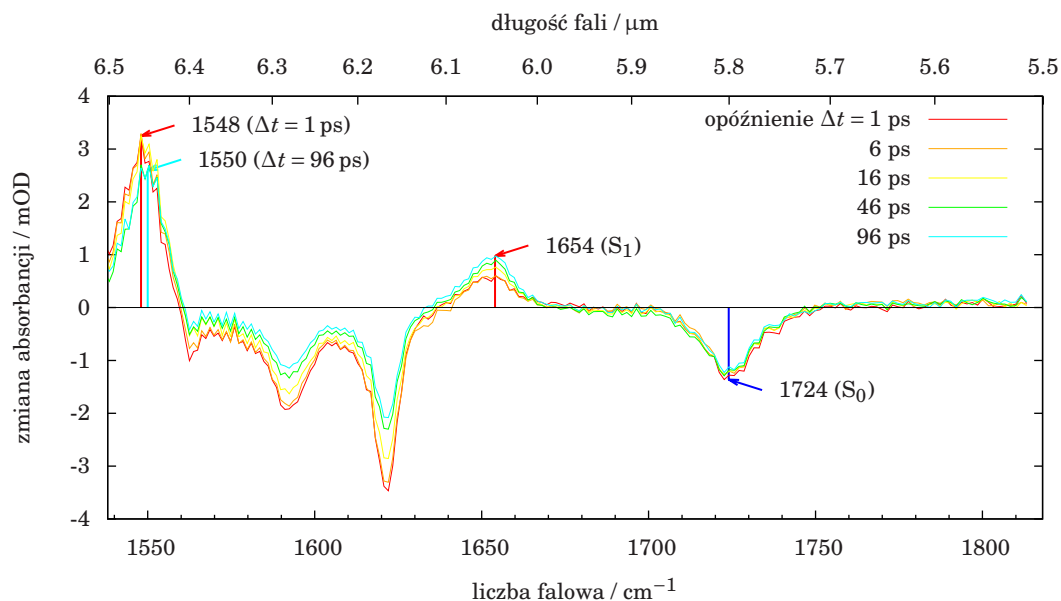
drżanie	miar (autor) / cm^{-1}	widmo stacj. [184] / cm^{-1}	widmo przejść. [184] / cm^{-1}	obliczenia [198] / cm^{-1}
C337+ACN: C=O (S_0)	1724	1722	1732*	1739
C337+ACN: C=O (S_1)	1654		1664	1693
C337+ACN: C \equiv N (S_0)	2223	2223	2230*	2246
C337+MAN: C \equiv N (S_0)	2222	2220	2227*	2247
C337+MAN: C \equiv N (S_1)	2157		2166	2189

* Wartości zostały odczytane z wykresów zamieszczonych w cytowanej pracy.

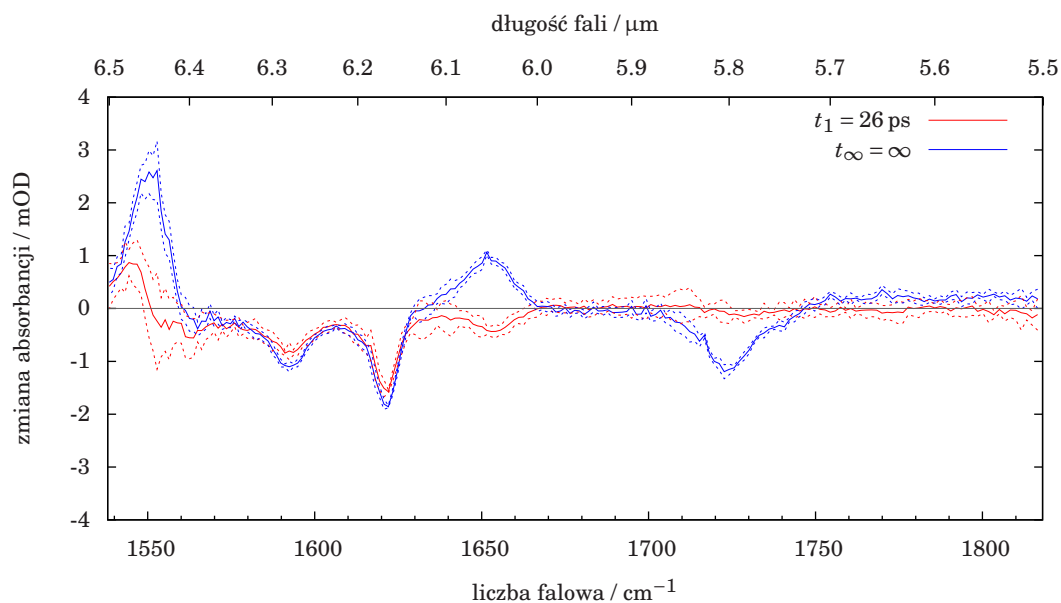
Tablica 4.1: Energie drgań w cząsteczce C337 - porównanie wykonanych pomiarów ze źródłami literaturowymi. W wierszach tabeli dotyczących C337 w ACN obliczenia odnoszą się do izolowanej cząsteczki C337.

Zmierzone widma zostały poddane analizie globalnej przy założeniu jedno-wykładniczego zaniku z czasem t_1 oraz komponentu stałego. W otrzymanych dopasowaniach zidentyfikowany został komponent zanikający z czasem odpowiednio $t_1 = 26$ ps dla pomiaru w okolicy 1600 cm^{-1} (rys. 4.7) i $t_1 = 25$ ps dla pomiaru w okolicy 2200 cm^{-1}

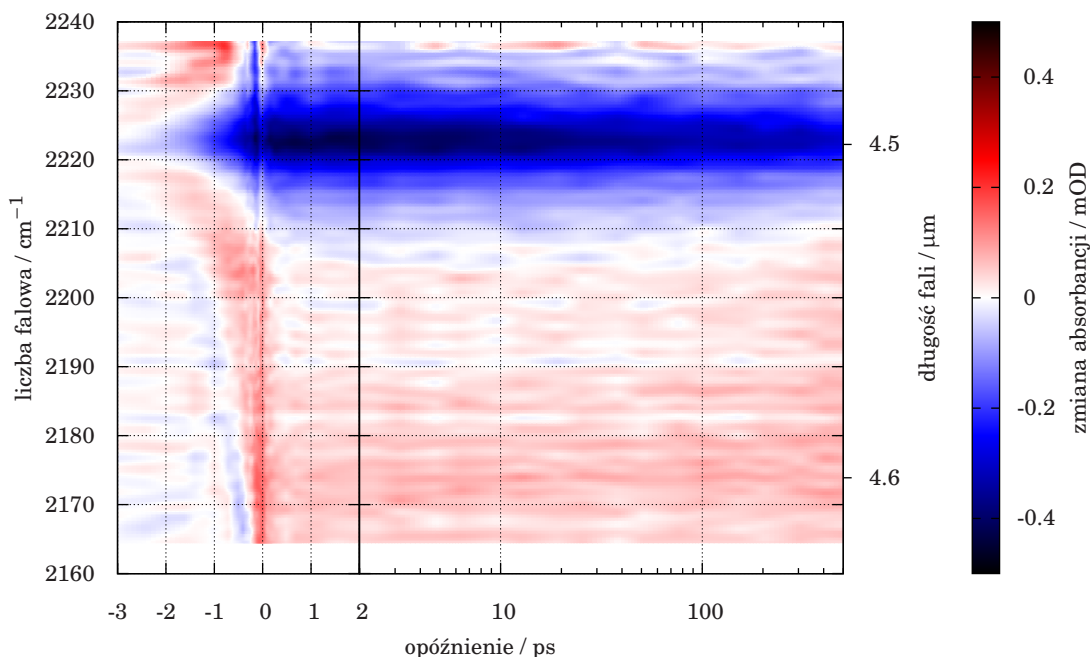
4. POMIARY ABSORPCJI PRZEJŚCIOWEJ



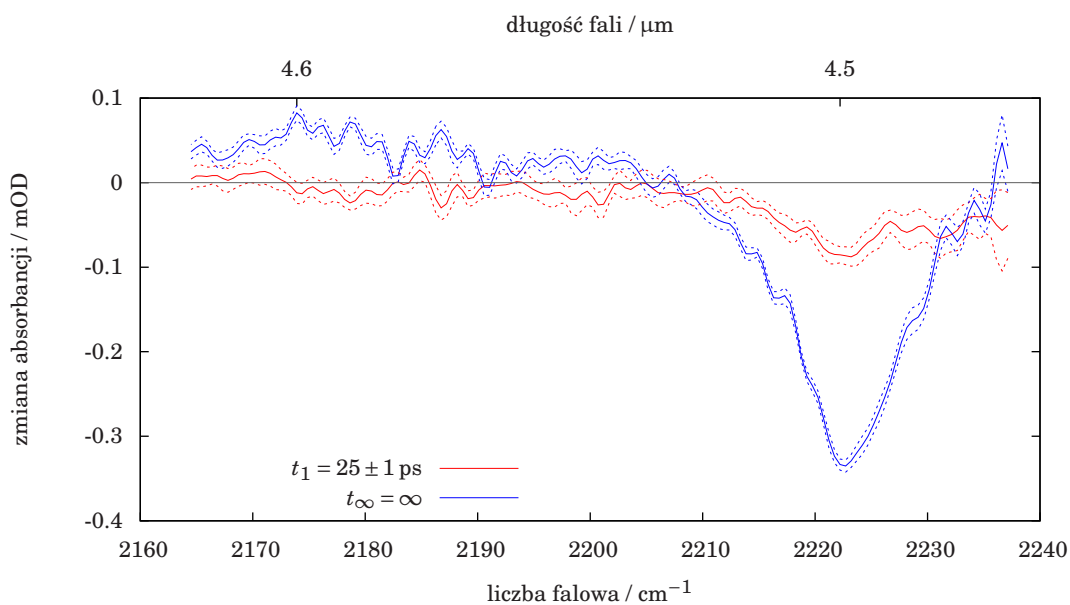
Rysunek 4.6: Widma absorpcji przejściowej C337 w ACN zmierzone dla różnych opóźnień Δt impulsów pompa-sonda dla równoległych polaryzacji.



Rysunek 4.7: Widma absorpcji przejściowej skojarzone z zanikami (DAS) – analiza pomiarów przedstawionych na rysunku 4.6. Przerwanymi liniami oznaczono 99,7% (3σ) przedział ufności dla odtworzonych widm.

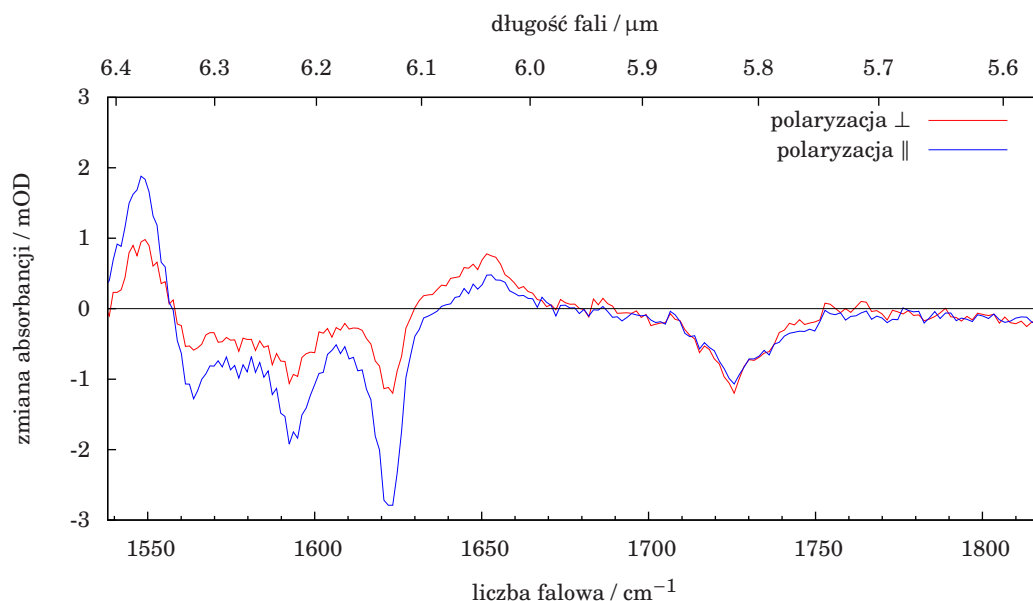


Rysunek 4.8: Mapa absorpcji przejściowej C337 w ACN – pomiar przeprowadzony dla kąta magicznego pomiędzy polaryzacjami impulsów pompa-sonda.



Rysunek 4.9: Widma absorpcji przejściowej C337 w ACN skojarzone z zanikami (DAS) – analiza mapy przedstawionej na rysunku 4.8. Przerywanymi liniami oznaczono 99,7% (3σ) przedział ufności dla odtworzonych widm.

4. POMIARY ABSORPCJI PRZEJŚCIOWEJ



Rysunek 4.10: Absorpcja przejściowa rozdzielona polaryzacyjnie – C337 rozpuszczona w ACN zmierzona dla dwóch różnych wzajemnych polaryzacji pomiędzy wiązką wzbudzającą i pomiarową przy opóźnieniu $\Delta t = 1$ ps.

przedstawionego na mapie (rys. 4.9). Komponent został przypisany relaksacji solwatacyjnej wzbudzonych molekuł w próbce. W pierwszym z pomiarów sygnał pochodzi dodatkowo od zaniku anizotropii absorpcji przejściowej związanej z uśrednieniem orientacji wzbudzonych molekuł w rozpuszczalniku [200]. W rejonie najniższych energii okna pomiarowego zaobserwowane zostało drganie stanu wzbudzonego C337 wykazujące solwatochromizm. Środek linii drgania przesuwają się z pozycji wynoszącej 1548 cm^{-1} na początku ewolucji widma przejściowego do pozycji 1550 cm^{-1} dla największych opóźnień pomiędzy impulsami światła. Rozróżnienie procesów anizotropii i relaksacji solwatacyjnej jest trudne na podstawie uzyskanych danych pomiarowych, jednak czasy zaników wydają się być w obu przypadkach zbliżone.

4.2.3 Kontrola polaryzacji

Anizotropią w pomiarach spektroskopowych stanu wzbudzonego nazywamy wielkość określającą różnicę pomiędzy odpowiedziami mierzonej próbki przy dwóch różnych wzajemnych polaryzacjach wiązek wzbudzających i mierzonych. Anizotropię definiuje się równaniem

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_T} = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}, \quad (4.3)$$

gdzie I_{\parallel} i I_{\perp} oznaczają odpowiedzi (natężenia fluorescencji, zmiany absorpcji) mierzone w polaryzacjach odpowiednio równoległej i prostopadłej do polaryzacji wiązki wzbudzającej.

W literaturze poświęconej badaniom eksperymentalnym absorpcji przejściowej temat pomiaru anizotropii w podczerwieni pojawia się niezwykle rzadko. Większość publikacji opisuje pomiary przeprowadzone dla tzw. magicznego kąta (ang. *magic angle*) pomiędzy polaryzacjami wynoszącego $54,7^\circ$, przy którym aparatura jest nieczuła na ten efekt.

Na rysunku 4.10 została zademonstrowana możliwość przeprowadzania pomiarów w obu ustawieniach polaryzacji w układzie pomiarowym. Zmianę polaryzacji dokonuje się przez obrót płytki półfalowej (HWP na rysunku 3.28) znajdującej się w torze wiązki wzbudzającej.

Wiarygodne pomiary pełnych map czasoworozdzielczej anizotropii wymagają wprowadzenia automatyzacji obrotu półfalówki podczas sekwencji pomiarowej. Polaryzacja powinna być podczas pomiaru często przełączana w celu zminimalizowania efektu szumu o charakterze $1/f$ (dryfu parametrów wiązki i degradacji próbki).

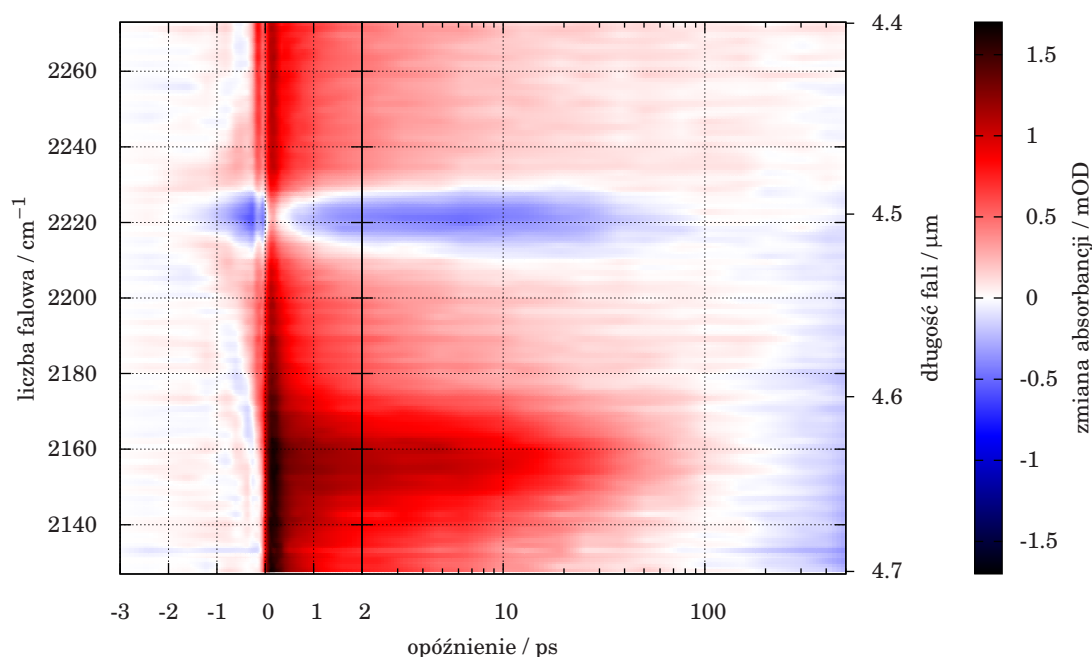
4.2.4 Pomiary w N-metyloanilinie

Obserwacja dynamiki drgania $C=O$ podczas reakcji przeniesienia elektronu w roztworze C337 w MAN jest niemożliwa z powodu silnej absorpcji anilin w tym obszarze. Zamiast niego dostępne do obserwacji jest pasmo związane z drganiem $C\equiv N$ zlokalizowane w okolicy 2200 cm^{-1} , które jest również dobrym markerem dla tego procesu (zmierzone oraz literaturowe wartości podane zostały w tabeli 4.1). Zmierzona mapa absorpcji przejściowej pokazana jest na rysunku 4.11. Według obliczeń numerycznych [198] w stanie S_2 lokalnie wzbudzonego kompleksu C337 i MAN intensywność drgania $C\equiv N$ staje się ok. $10\times$ słabsza niż w stanie podstawowym i ok. $100\times$ słabsza niż w stanie S_2 z przeniesieniem elektronu. Można się zatem spodziewać, że w widmie przejściowym widoczne będzie jedynie wybielenie linii absorpcyjnej tego drgania w stanie S_0 (2222 cm^{-1}) oraz dynamika linii absorpcyjnej w stanie z przeniesieniem ładunku (2157 cm^{-1}). Dzięki obserwacji narastania i zaniku drugiej z tych linii możliwa jest obserwacja dynamiki zarówno procesu fotoindukowanego przeniesienia elektronu jak i dezaktywacji układu do stanu podstawowego.

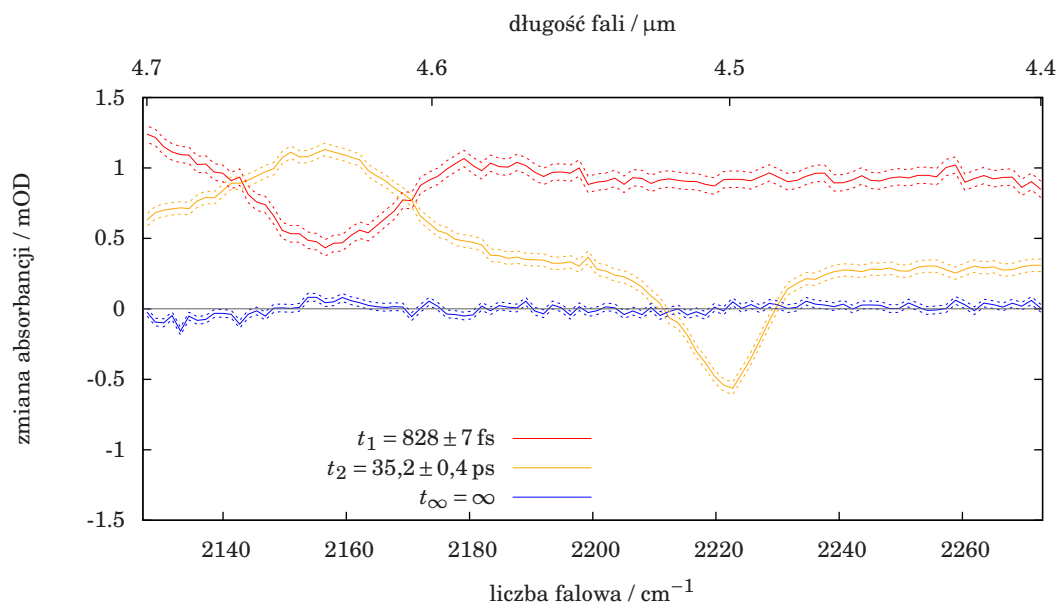
Zmierzona mapa została poddana analizie globalnej przy założeniu dwu- i trójwykładniczego modelu zaników (rys. 4.12 i 4.13). Podobnie, jak w referencyjnej publikacji [184] dopiero trójwykładniczy model pozwala na uzyskanie dopasowania dobrej jakości. Otrzymane czasy zaników są zgodne z literaturowymi, przy czym analiza globalna ujawniła szczególnie, szerokopasmowy charakter zaniku związanego najkrótszym czasem $t_1 = 408\text{ fs}$. Jedną z prawdopodobnych interpretacji jest ultraszybka relaksacja elektronowa $S_N \rightarrow S_1$ ze stanu powstającego po podwójnym wzbudzeniu elektronowym [196, 201]. W ogólności proces tego typu nie ma charakteru wykładniczego, ponieważ może być w niego zaangażowanych wiele stanów pośrednich. Dodatkową wskazówką przemawiającą za tym wytłumaczeniem są różne wartości dopasowanych czasów t_1 (pomiędzy 300 fs i 500 fs) otrzymywane przy analizie fragmentów mapy z rysunku 4.11 obejmujących różne przedziały widma. Kolejne charakterystyczne czasy związane są z procesem przeniesienia elektronu w stanie wzbudzonym ($t_2 = 3,4\text{ ps}$) oraz dezaktywacją układu do stanu podstawowego ($t_3 = 40,8\text{ ps}$).

Zastosowanie techniki czasoworozdzielczej absorpcji przejściowej w podczerwieni do tego układu chemicznego w szczególności umożliwiło wyznaczenie czasu życia stanu z przeniesieniem elektronu i monitorowanie procesu wstecznego przeniesienia elektronu powiązanego z powrotem układu do stanu podstawowego. Obserwacja tego stanu nie była możliwa we wcześniejszych badaniach z wykorzystaniem pomiarów czasoworozdzielczej fluorescencji z powodu silnego wygaszania fluorescencji przez rozpuszczalniki anilinowe po przeniesieniu elektronu na cząsteczkę barwnika.

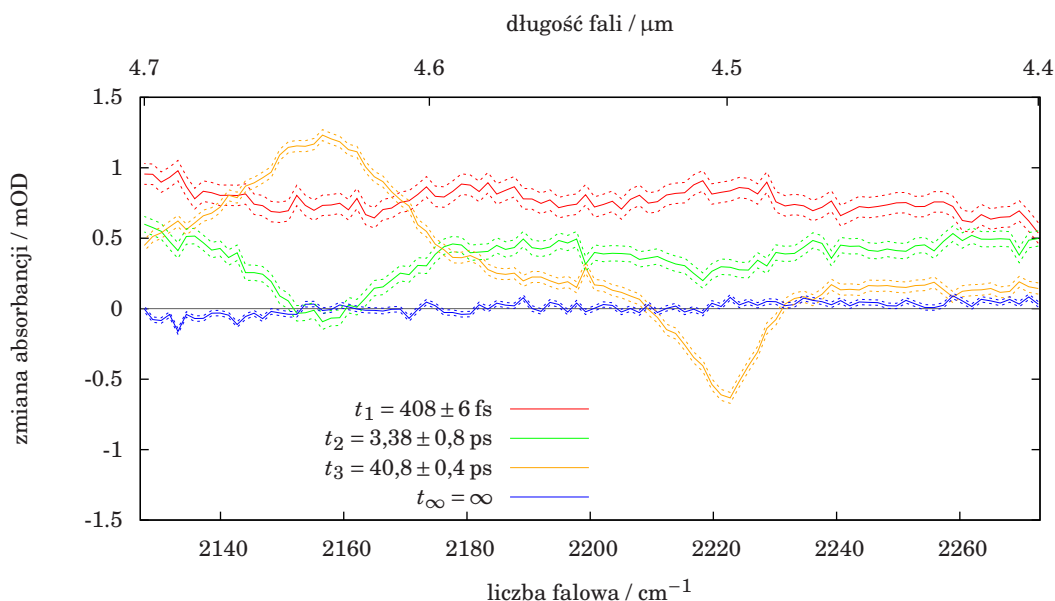
4. POMIARY ABSORPCJI PRZEJŚCIOWEJ



Rysunek 4.11: Mapa absorpcji przejściowej C337 w MAN – widoczna jest dynamika drgania zlokalizowanego na grupie cyjanowej oraz oba wcześniej opisywane efekty koherentne: zaburzony zanik indukcyjnej swobodnej dla ujemnych opóźnień oraz wzajemna modulacja fazy w okolicy zerowego opóźnienia.



Rysunek 4.12: Widma absorpcji przejściowej skojarzone z zanikami (DAS) dla C337 w MAN – rezultaty analizy globalnej mapy przedstawionej na rys. 4.11 z użyciem modelu dwuwykładniczego zaniku. Przerzywanymi liniami oznaczono 99,7% (3σ) przedział ufności dla odtworzonych widm.



Rysunek 4.13: Widma absorpcji przejściowej skojarzone z zanikami (DAS) dla C337 w MAN – rezultaty analizy globalnej mapy przedstawionej na rys. 4.11 z użyciem modelu trójwykładniczego zaniku. Przerwanymi liniami oznaczono 99,7% (3σ) przedział ufności dla odtworzonych widm.

4.2.5 Porównanie i dyskusja wyników

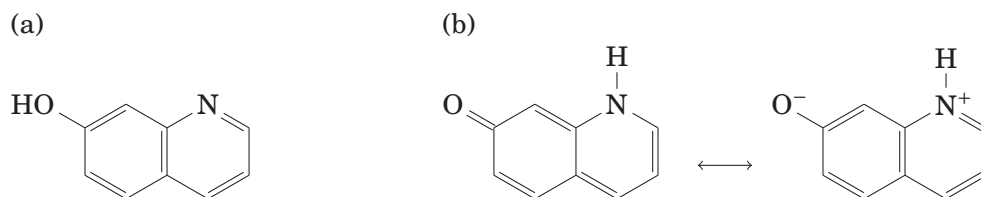
Zmierzone widma przejściowe pokrywają się bardzo dobrze z widmami opublikowanymi w [184]. Kształty widm zarówno w obszarze drgań wiązań C=O jak i C≡N są takie same dla pomiarów C337 w obu rozpuszczalnikach ACN i MAN. Jedyną zauważalną różnicą ilościową jest przesunięcie spektralne widm zmierzonych przez autora względem widm z referencyjnej publikacji o ok. 10 cm^{-1} . Rozbieżność należy rozstrzygnąć na korzyść autora z dwóch powodów. Po pierwsze, procedura kalibracji spektralnej opisana w podrozdziale 3.3.6 pozwala na uzyskanie bezwzględnej dokładności na poziomie poniżej $0,15\text{ cm}^{-1}$ w oparciu o pozycje linii absorpcyjnych gazowej wody, których dokładne wartości znajdują się w bazie danych HITRAN. Po drugie, uzyskana została bardzo dobra zgodność pozycji wybielanych linii w widmach przejściowych z pozycjami tych samych linii w stacjonarnych widmach absorpcji (tab. 4.1).

Dzięki niespotykanej w innych tego typu układach pomiarowych rozdzielczości spektralnej możliwy jest pomiar efektu chromotropizmu z dokładnością rzędu 1 cm^{-1} . Efekt ten można zobaczyć na rysunku 4.6. Jest on widoczny dla pasma w stanie wzbudzonym, którego pozycja przesuwa się z 1548 cm^{-1} tuż po wzbudzeniu do 1550 cm^{-1} w późniejszych czasach.

4.3 Badania przeniesienia protonu w pochodnych karbonylowych 7-hydroksychinoliny

Zainteresowanie kinetyką procesów przeniesienia protonu w pochodnych chinoliny miało swoje początki w badaniach cząsteczki 7-hydroksychinoliny (7HQ) [202, 203]. Cząsteczka w różnych środowiskach występuje w dwóch możliwych formach tautome-

4. POMIARY ABSORPCJI PRZEJŚCIOWEJ



Rysunek 4.14: Prototropowe formy tautomeryczne 7-hydroksychinoliny - (a) forma „enol” (7-chinolinol), (b) forma „keto” (7(1H)-chinolinon) oraz jej forma rezonansowa w postaci jonu obojnego (zwitterjonu).

rycznych (rys. 4.14). Punkt równowagi tautomerycznej związany jest z kwasowym i zasadowym charakterem fragmentów donorowych i akceptorowych cząsteczki i zależy od polarności rozpuszczalnika. Ponadto, w stanie wzbudzonym w tej klasie cząsteczek obserwuje się częściowe przeniesienie gęstości ładunku z grupy hydroksylowej na pierścień zawierający azot. Powoduje to zwiększenie momentu dipolowego cząsteczki i skutkuje przesunięciem się równowagi w polarnych rozpuszczalnikach w stronę formy „keto”.

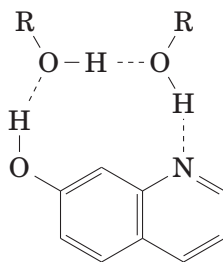
Przedstawione w rozdziale oryginalne pomiary pochodnych karbonylowych 7HQ poszerzają wiedzę na temat kinetyki w stanie wzbudzonym tych szczególnych cząsteczek.

4.3.1 Przypadek prekursora

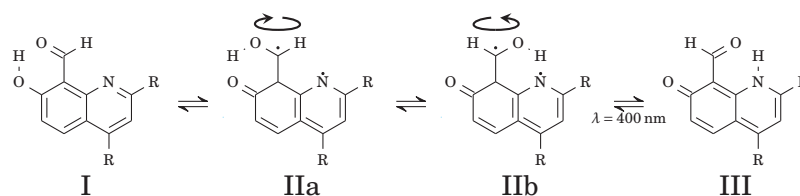
W cząsteczce 7HQ obserwuje się dwa pasma fluorescencji. Są one przypisywane do dwóch wspomnianych form tautomerycznych, przy czym do tautomerizacji dochodzi dopiero po wzbudzeniu formy „enol”, która dominuje w stanie podstawowym, nawet w polarnym metanolu. Badania czasoworozdzielcze fluorescencji [203] ujawniły dwuwykładniczy charakter kinetyki pasma długofalowego fluorescencji (szybkie narastanie z czasem ok. 200 ps i zanik z czasem 2,25 ns). Według autorów była to jedna z pierwszych obserwacji procesu wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ang. *excited-state intramolecular proton transfer*, ESIPT). Podano trzy hipotezy mechanizmu przeniesienia protonu: tunelowanie (mało prawdopodobne ze względu na dużą odległość), przeniesienie protonu wspomaganego skoordynowanymi cząsteczkami rozpuszczalnika (możliwe dla metanolu, jednak odrzucone dla rozpuszczalników aprotycznych, takich jak chloroform), oraz przeniesienie protonu z jednej z form rezonansowych jonu obojnego, w którym wiązanie C–O w grupie karboksylowej nabiera charakteru wiązania podwójnego. Niedługo później, dzięki pomiarom spektroskopowym z różnymi stężeniami metanolu [204, 205], mechanizm tautomerizacji został wyjaśniony [206] przez potrójne przeniesienie protonu zachodzące w kompleksie cząsteczki 7HQ z dwoma cząsteczkami metanolu (rys. 4.15).

4.3.2 Mechanizm dźwigu molekularnego

Powyższe obserwacje stały się punktem wyjścia do dalszych badań nad kontrolowanym wielokrotnym przeniesieniem protonu. Powstało pytanie, czy można zaprojektować cząsteczkę, w której podobny proces tautomerizacji zachodzi wewnątrzcząsteczkowo, bez konieczności tworzenia kompleksów z cząsteczkami zdolnymi do oddawania protonu. Zaproponowany został szczególnie mechanizm przeniesienia protonu w stanach elektro-



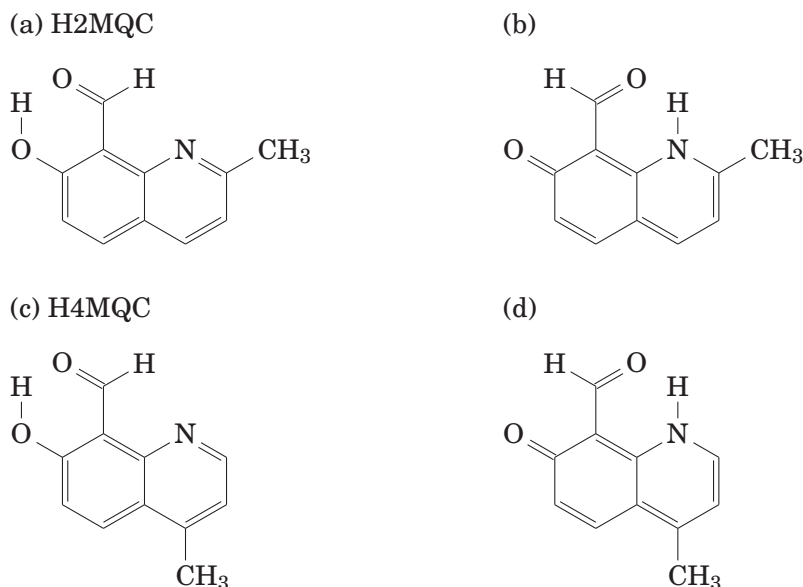
Rysunek 4.15: Kompleks 7-hydroksychinoliny z metanolem - forma pozwalająca na tautomeryzację 7HQ w stanie wzbudzonej przez skoordynowane potrójne międzycząsteczkowe przeniesienie protonu.



Rysunek 4.16: Mechanizm tautomeryzacji (przegrupowania prototropowego) w stanie elektronowo wzbudzonym. Przegrupowanie form I i III odbywa się przez sekwencyjne podwójne przeniesienie protonu przez grupę karbonylową. Grupa karbonylowa transportuje atom wodoru poprzez obrót wokół własnej osi (formy pośrednie IIa i IIb). Mechanizm ten został po raz pierwszy zaproponowany dla cząsteczki 2-hydroksy-1-(N-morfolinometylo)naftalenu [208].

nowo wzbudzonych pochodnych karboksylowych 7HQ nazwany dźwigiem molekularnym [207] (rys. 4.16).

Modelowa cząsteczka dla postulowanego mechanizmu, to 7-hydroksy-chinolino-8-karbaldehyd (HQC). Proces tautomeryzacji składa się z trzech faz, przedstawionych ideowo na rysunku 4.16 (w cząsteczce HQC grupy oznaczone na rysunku przez R, to atomy wodoru). W pierwszej fazie, w najbardziej stabilnej formie I (która będzie dalej nazywana również formą OH lub „enol”), po wzbudzeniu światłem widzialnym do stanu S_1 dochodzi do wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu na grupę karboksylową i powstania formy IIa. Rozkład gęstości elektronowej we wzbudzonej formie IIa jest bliski formie dwurodnikowej, w której wiązanie C–C przyjmuje charakter wiązania pojedynczego. Dzięki temu możliwa jest druga faza procesu – „swobodny” obrót grupy karboksylowej wokół własnej osi. Grupa karboksylowa pełni rolę dźwigu molekularnego przenoszącego proton z kwasowej grupy hydroksylowej cząsteczki na zasadowy atom azotu. Jednocześnie podczas obrotu dochodzi do relaksacji wzbudzenia elektronowego przez przecięcie stożkowe potencjałów S_0 i S_1 , a cząsteczka kończy obrót w stanie podstawowym formy IIb. Ostatnim etapem procesu jest przeniesienie protonu w stanie podstawowym z grupy karboksylowej na atom azotu i utworzenie prototropowego tautomeru cząsteczki HQC, który będzie dalej nazywany również formą NH lub „keto”. Model a priori nie wyklucza możliwości zachodzenia analogicznego procesu odwrotnej tautomeryzacji przebiegającego od formy III (NH) w kierunku formy I (OH). Badania cząsteczki H4MQC (rys. 4.17) w niskotemperaturowych matrycach wydają się to potwierdzać [207]. Późniejsze badania spektroskopii i fotofizyki tej grupy



Rysunek 4.17: Pochodne karbonylowe 7HQ - (a) 7-hydroksy-2-metylocholinolino-8-karbaldehyd (H2MQC) oraz (b) jego tautomeryczna forma „keto”, (c) 7-hydroksy-4-metylocholinolino-8-karbaldehyd (H4MQC) oraz (d) jego tautomeryczna forma „keto”.

związków [209–211] pozwoliły na zaproponowanie mechanizmów dalekozasięgowych tautomerizacji na poziomie stanu podstawowego S_0 i wzbudzonego S_1 .

Odpowiednio zaprojektowana cząsteczka może potencjalnie wykazywać własności przełącznika molekularnego, w którym struktury tautomeryczne są otrzymywane w wyniku naświetlania różnymi długościami fal i „przepompowywania” jednej z form w drugą. Mechanizm tautomerizacji wykorzystujący podobną zasadę i geometrię dźwigu molekularnego był teoretycznie badany w kilku innych przypadkach [208, 212, 213].

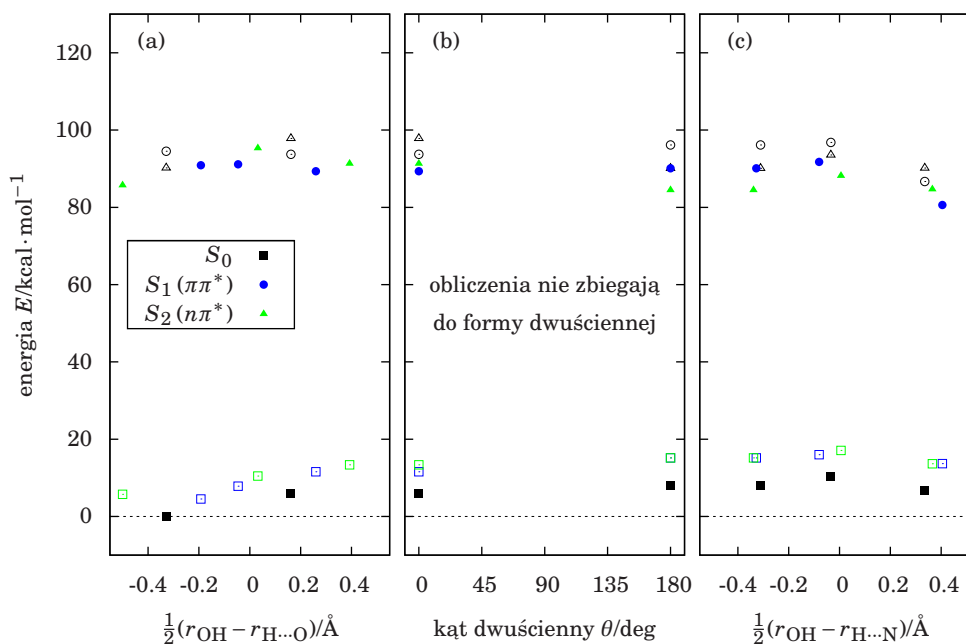
Pomiary przeprowadzone w ramach niniejszej pracy skoncentrowały się na dwóch metylowych pochodnych HQC oznaczonych skrótami H2MQC i H4MQC [210, 211] (rys. 4.17). Selektywne wzbudzenie form NH tych cząsteczek pozwoliło na badanie słuszności hipotezy o odwrotnej tautomerizacji, a w szczególności na odpowiedzenie na pierwotnie postawione pytanie:

Czy wzbudzenie elektronowe formy NH pochodnych cząsteczki HQC może inicjować proces odwrotnej tautomerizacji w kierunku formy OH?

4.3.3 Obliczenia kwantowo-chemiczne

Na rysunkach 4.18 i 4.19 przedstawione zostały wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych¹. Obliczenia wykonano w programie Gaussian 09 przy użyciu teorii funkcjonału gęstości (ang. *density functional theory*, DFT) oraz formalizmu TD-DFT (ang. *time dependent-DFT*) do opisu stanów elektronowo wzbudzonych. Dla stanu podstawowego zastosowano hybrydowy funkcjonał B3LYP, natomiast dla stanów wzbudzonych jego modyfikację, funkcjonał CAM-B3LYP dający lepszy opis stanów z przeniesieniem ładunku. W obu przypadkach użyto bazy funkcyjnej 6–31+G(d,p).

¹Wszystkie obliczenia numeryczne zostały wykonane przez Michała Kijaka z Instytutu Chemii Fizycznej PAN.

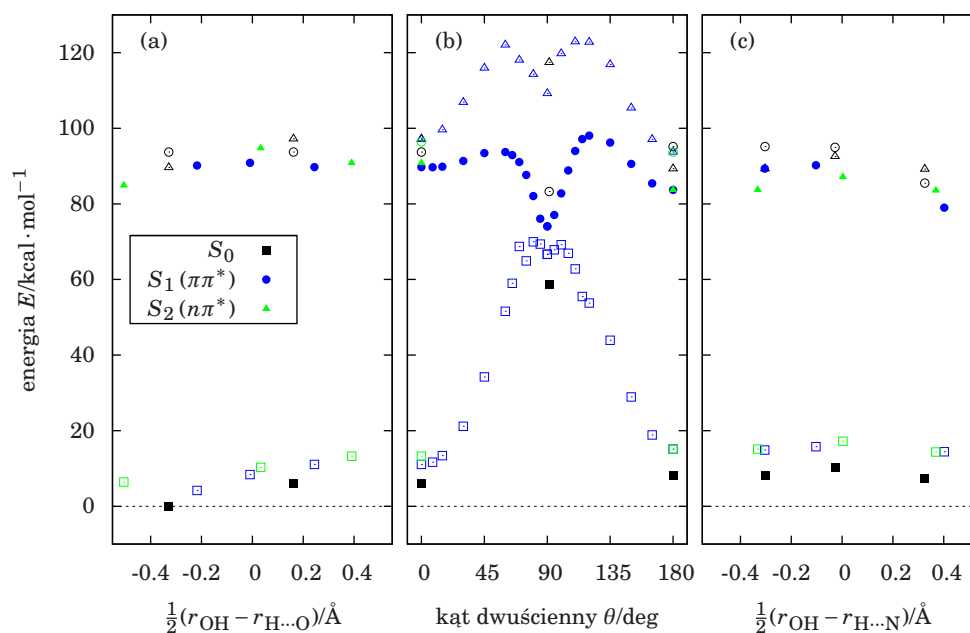


Rysunek 4.18: Obliczenia numeryczne H2MQC w próżni. Pełne punkty oznaczają energie cząsteczki o zoptymalizowanej geometrii, puste punkty tego samego koloru leżące na tej samej odciętej to energie pozostałych stanów dla tych geometrii. Kształty punktów oznaczają różne stany elektronowe: kwadrat dla poziomu podstawowego S_0 , koło dla poziomu wzbudzonego S_1 typu (π, π^*) i trójkąt dla poziomu wzbudzonego S_2 typu (n, π^*) . Wykresy (a) i (c) – energie w funkcji zredukowanej współrzędnej położenia protonu tworzącego wiązanie wodorowe, odpowiednio dla form OH i NH. Wykres (b) – energie w funkcji kąta dwuściennego pomiędzy płaszczyzną pierścieni cząsteczki i płaszczyzną grupy karboksylowej.

Struktura energetyczna najniższych poziomów elektronowych obu badanych cząsteczek jest bardzo podobna. W stanie podstawowym formą o najniższej energii jest forma I (enolowa, OH). Forma IIa w stanie podstawowym jest niestabilna energetycznie i nie jest obserwowana. W przypadku tautomeru ketonowego, obie formy IIb i III mogą stanowić lokalne minima energetyczne, przy czym nie jest do końca jasne, czy w polarnym środowisku forma IIb nadal zachowuje tę własność. Obliczenia momentów dipolowych obu form przedstawione w [210] przeprowadzone za pomocą dwóch różnych metod dają sprzeczne wyniki w tej kwestii. W widmach NMR [209, 210] obserwuje się jednak jedynie dwa indywidua, przypisane formom I i III. Nie jest jednak wykluczone, że forma IIb również jest obecna w stanie podstawowym, a wymiana protonu jest na tyle szybka, lub ilość tej formy na tyle mała, że w widmie NMR nie pojawia się dodatkowy sygnał.

Znaną cechą metody TD-DFT jest zaniżanie energii stanów niewiążących typu (n, π^*) . Najniższym stanem wzbudzonym cząsteczki, obserwowanym jako silne, najniższe pasmo w widmach absorpcji, jest stan S_1 , (π, π^*) . W obu cząsteczkach w stanie wzbudzonym najkorzystniejszą formą jest forma III (ketonowa, NH). Obliczenia sugerują, że największa bariera potencjału dla procesu „dźwigu molekularnego” jest napotykana w fazie obrotu grupy karbonylowej, tj. przejścia pomiędzy IIa i IIb. Ponadto, istnienie przecięcia stożkowego jest dyskusyjne – obniżenie energii stanu S_1 w okolicy

4. POMIARY ABSORPCJI PRZEJŚCIOWEJ



Rysunek 4.19: Obliczenia numeryczne H4MQC w próżni. Oznaczenia analogiczne, jak na wykresie 4.18.

stan	energia / kcal · mol ⁻¹					
	I	bariera	IIa	IIb	bariera	III
H2MQC S ₀	0		6,0	8,1	10,2	6,8
S ₁ (π, π [*])	90,9	91,2	89,3	90,1	91,8	80,6
H4MQC S ₀	0		6,0	8,1	10,3	7,3
S ₁ (π, π [*])	90,1	90,9	89,7	89,3	90,2	79,0

Tablica 4.2: Obliczone energie stanów S₀ i S₁ dla różnych form tautomerycznych badanych związków w ich zoptymalizowanych geometriach oraz dla geometrii przejściowych.

współrzędnej obrotu grupy karbonylowej równej 90° (rys. 4.42.b) może być potencjalnie wynikiem artefaktów numerycznych (znanej tendencji metody TD-DFT do zaniżania energii stanów wzbudzonych o charakterze stanu z przeniesieniem ładunku).

Różnice energii wzbudzeń form I i III przedstawione w tabeli 4.3 zgadzają się z różnicami pozycji długofalowych pasm absorpcji mierzonych dla obu cząsteczek.

Dla wszystkich zoptymalizowanych geometrii odpowiadających punktom stacjonarnym wykonano obliczenia częstości drgań oscylacyjnych. Obliczone częstości drgań zostały skorygowane¹ o czynnik 0,964. Obliczone pozycje i intensywności pokazane są na wykresach 4.41 i 4.42.

¹Rekomendowana, wyznaczona empirycznie wartość współczynnika korygującego dla funkcjonu B3LYP/6-31+G(d,p) wynosi 0,964.

tautomer	energia / kcal · mol ⁻¹	liczba falowa / cm ⁻¹	długość fali / nm
H2MQC (I)	94,5	33,1	302
(IIb)	88,0	30,8	325
(III)	79,9	28,0	358
H4MQC (I)	93,7	32,8	305
(IIb)	87,0	30,4	329
(III)	78,2	27,3	356

Tablica 4.3: Obliczone energie wzbudzenia $S_1 \leftarrow S_0$ dla różnych form tautomerycznych badanych pochodnych chinolin.

4.3.4 Metodologia pomiarów czasoworozdzielczych

Związki H2MQC i H4MQC zostały zsyntetyzowane przez dra Jacka Nowackiego z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego [210]. Do przygotowywania roztworów został użyty świeży acetonitryl spektroskopowej czystości. Acetonitryl nie był dodatkowo oczyszczony w celu całkowitego usunięcia wody.

Roztwory przeznaczone do pomiarów przejściowej absorpcji w podczerwieni zamykane były w kuwecie z oknami z fluorku wapnia (patrz podrozdział 3.3.3). Roztwory przeznaczone do pomiarów czasoworozdzielczej fluorescencji zamykane były w kuwecie kwarcowej. Grubość cieczy w próbkach we wszystkich eksperymentach wynosiła 200 μm .

Przed każdym eksperymentem czasoworozdzielczym rutynowo mierzone były widma absorpcji przygotowywanych próbek w obszarze widzialnym. Do pomiaru używany był spektrometr OceanOptics i żarówka halogenowa. Na podstawie wartości molowego współczynnika absorpcji dla długości fali 400 nm oraz zmierzonych widm absorpcji wyznaczone zostały stężenia molowe związków H2MQC i H4MQC w przygotowanych roztworach. Wartości znajdują się w tabeli 4.4.

Pomiary zaników sygnału anizotropii były przeprowadzane bez wymieniania roztworu w kuwecie. Zmieniana była jedynie polaryzacja wiązki wzbudzającej przez obrót płytki półfalowej.

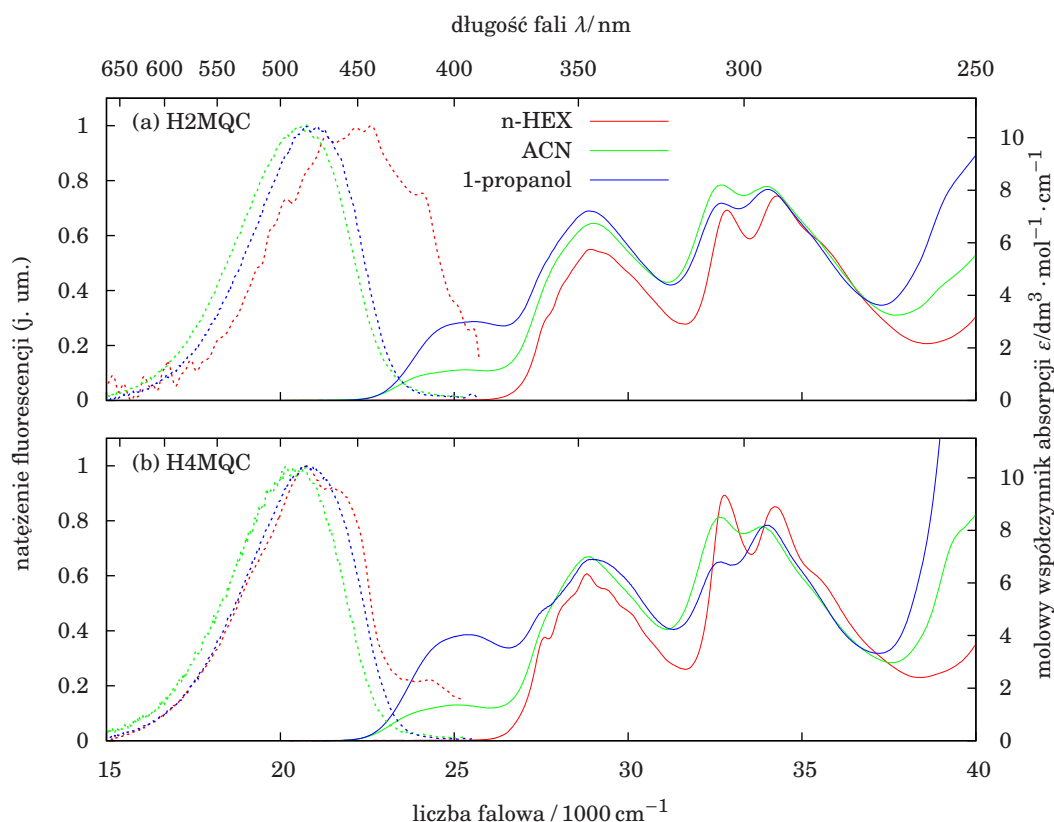
4.3.5 Widma stacjonarne

Absorpcja stacjonarna UV-Vis

Widma absorpcji stacjonarnej oraz fluorescencji związków H2MQC i H4MQC zostały zmierzone w kilku rozpuszczalnikach o różnej polarności¹ [209, 210] (rys. 4.20). W rozpuszczalnikach niepolarnych (*n*-heksan) rejestrowane są widma absorpcji odpowiadające jedynie formie I (enolowej, OH). Zwiększanie polarności rozpuszczalnika powoduje przesunięcie równowagi tautomerycznej w stronę formy III (ketonowej, NH). W widmach absorpcji jest to widoczne jako pojawienie się długofalowego pasma w okolicy długości fali 400 nm.

¹Wszystkie pomiary przedstawione na rysunku 4.20 zostały przeprowadzone przez dr Volhę Vetokhinę w ramach jej pracy doktorskiej w Instytucie Chemii Fizycznej PAN [209]. Reprodukacja wyników za zgodą autorki.

4. POMIARY ABSORPCJI PRZEJŚCIOWEJ



Rysunek 4.20: Absorpcja stacjonarna i fluorescencja – (a) H2MQC, (b) H4MQC; linie ciągłe – widmo absorpcji, linie przerywane – znormalizowane widmo fluorescencji przy wzbudzeniu $\lambda = 347$ nm; rozpuszczalniki mierzonych roztworów: kolor czerwony – *n*-heksan, zielony – acetonitryl, niebieski – 1-propanol.

Fluorescencja

Niezależnie od rodzaju rozpuszczalnika oraz długości fali wzbudzenia (w paśmie 345 nm przypisywanym obu formom tautomerycznym lub w paśmie 400 nm przypisywanym formie NH) dominuje fluorescencja pochodząca od formy absorbującej długofalowo. Podwójną fluorescencję obserwuje się w związkach rozpuszczonych w środowisku niepolarnym (*n*-heksan). Widma emisji w tym przypadku złożone są z dwóch pasm obserwowanych przy długościach fal około 480 nm i 410 nm. Pierwsze z nich, o dużej intensywności, zostało przypisane [209, 210] formie III (NH), a drugie, mniej intensywne, formie I (OH). Kształt widm emisji obu cząsteczek sugeruje udział również trzeciej fluorescencji, która przypisywana jest jednej z form przejściowych IIa lub IIb. Nie jest jednoznaczne, która z form: IIb, czy III, ma większy udział w całkowitej emisji cząsteczek.

Wydajność kwantowa fluorescencji pochodnych HQC w roztworach polarnych rozpuszczalników zależy od wzbudzenia [210]. Przy bezpośrednim wzbudzeniu tautomerów NH na długości fali $\lambda_{\text{exc}} = 380$ nm obserwuje się kilkukrotnie większą wydajność fluorescencji ($\Phi_f = 0,045$ dla H2MQC w ACN) niż przy wzbudzeniu w paśmie absorpcji obu form tautomerycznych $\lambda_{\text{exc}} = 346$ nm ($\Phi_f = 0,01$ dla H2MQC w ACN, $\Phi_f = 0,006$ dla H4MQC w ACN). Własność ta jest przypisywana konkurencji procesów promienistej i bezpromienistej dezaktywacji stanu S_1 . Może to świadczyć o wydajnych procesach

4.3 Badania przeniesienia protonu w pochodnych 7-hydroksychinolin

pomiar	absorbancja /OD	stężenie M /mol · dm ⁻³	rysunki
H2MQC (TRIR, 1600 cm ⁻¹)	0,39	0,018	4.25 – 4.28
H2MQC (TRIR, 1100 – 1300 cm ⁻¹)	0,81	0,035	4.29 – 4.34
H2MQC (TRIR, 3270 cm ⁻¹)	0,46	0,02	4.35
H2MQC (FSF)	0,65	0,028	4.21
H2MQC (FTIR)	0,79	0,034	4.41
H4MQC (TRIR, 1600 cm ⁻¹)	0,39	0,014	4.36 – 4.38
H4MQC (TRIR, 1150 – 1360 cm ⁻¹)	0,94	0,034	4.39, 4.40
H4MQC (FSF)	0,4	0,017	4.23
H4MQC (FTIR)	0,37	0,013	4.42

Tablica 4.4: Stężenia mierzonych związków rozpuszczonych w ACN – TRIR – widma przejściowe w podczerwieni, FSF – femtosekundowy spektrometr fluorescencyjny, FTIR – widma stacjonarne zmierzone spektrometrem fourierowskim, absorbancja podawana jest dla długości fali $\lambda = 400$ nm.

bezpromienistego zaniku indywiduów przejściowych IIa i/lub IIb na drodze reakcji tworzenia formy NH w stanie wzbudzonym S₁.

Absorpcja stacjonarna w podczerwieni

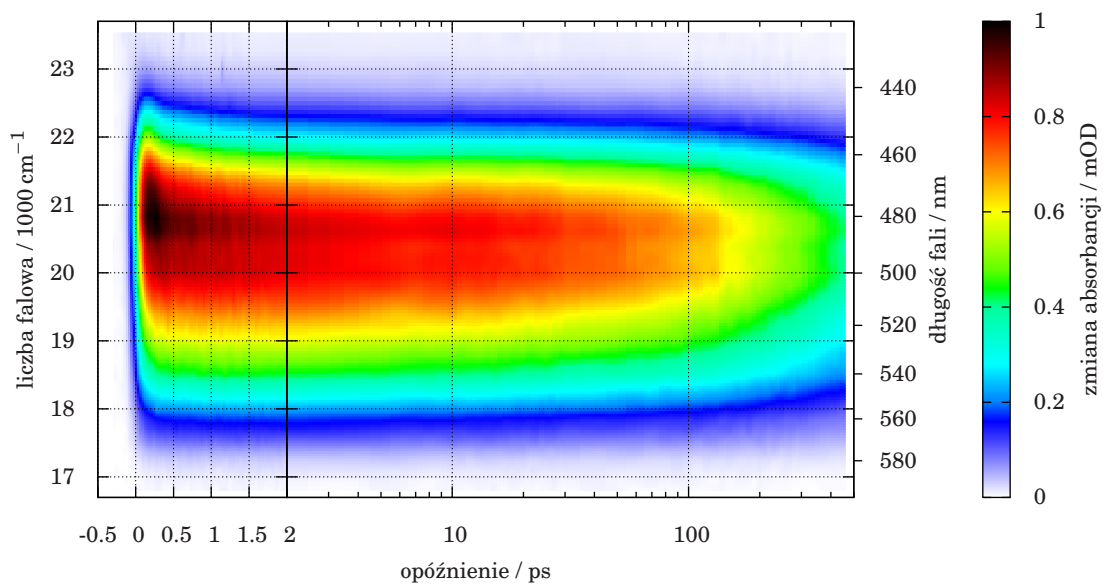
Widma stacjonarnej absorpcji w podczerwieni zostały zmierzone na spektrometrze fourierowskim Nicolet Magna 560. Zbadane zostały oba związki w dwóch rozpuszczalnikach: niepolarnym *n*-heksanie, w którym występuje jedynie forma OH oraz w acetonitrylu, silnie polarnym, aprotycznym, w którym w stanie podstawowym występują obie formy tautomeryczne: OH i NH. We wszystkich mierzonych widmach pojawił się sygnał pochodzący od śladowych ilości wody znajdującej się acetonitrylu (woda mogła znajdować się już w oryginalnym opakowaniu rozpuszczalnika lub wnikać do roztworu podczas przygotowywania próbki). Widma związków pokazane na rysunkach 4.41 i 4.42 zostały skorygowane o komponent widma wynikający z różnicy stężeń wody w roztworze i rozpuszczalniku. Szacuje się, że w mierzonych próbkach stężenie wody było nie większe niż 0,5% objętościowych.

Dzięki pomiarom w dwóch rozpuszczalnikach oraz odniesieniu ich do zmierzonych widm przejściowych możliwe było częściowe przypisanie częstości drgań do obu form (NH i OH) cząsteczek (rys. 4.41 i 4.42).

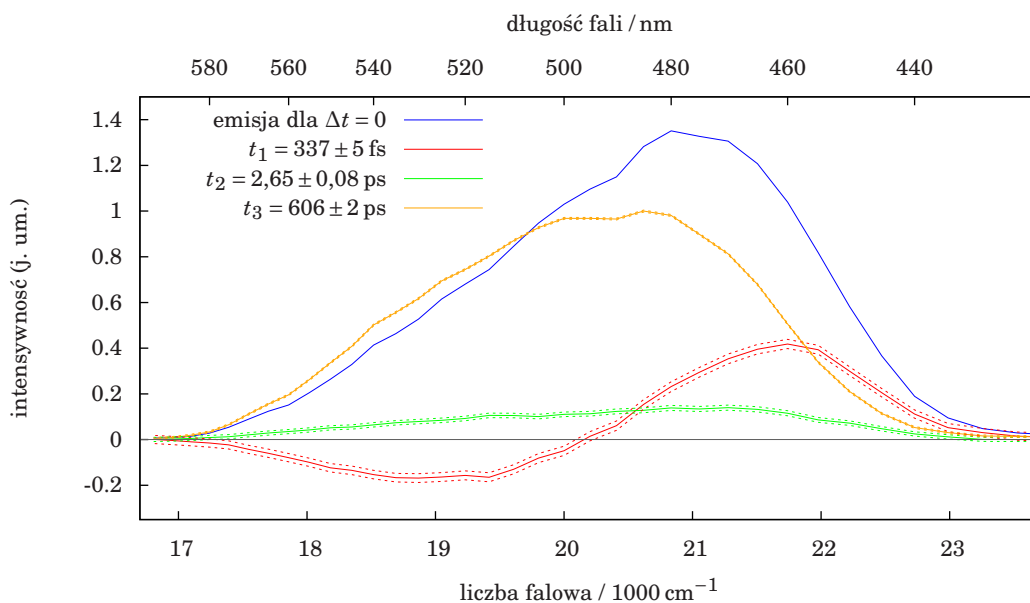
4.3.6 Pomiary czasoworozdzielcze fluorescencji

Czasy zaników fluorescencji pochodnych HQC zostały zmierzone [210] z rozdzielczością ok. 0,5 ns techniką skorelowanego czasowo zliczania pojedynczych fotonów (ang. *time correlated single photon counting*, TCSPC). Wyznaczone czasy zaniku dominującej fluorescencji w rozpuszczalniku ACN przy wzbudzeniu na długości fali $\lambda_{exc} = 346$ nm wynosiły 0,9 ns dla H2MQC i 0,6 ns dla H4MQC. W drugim ze związków rozpuszczonych w ACN zarejestrowano również słaby sygnał długiej składowej o czasie zaniku około 7 ns,

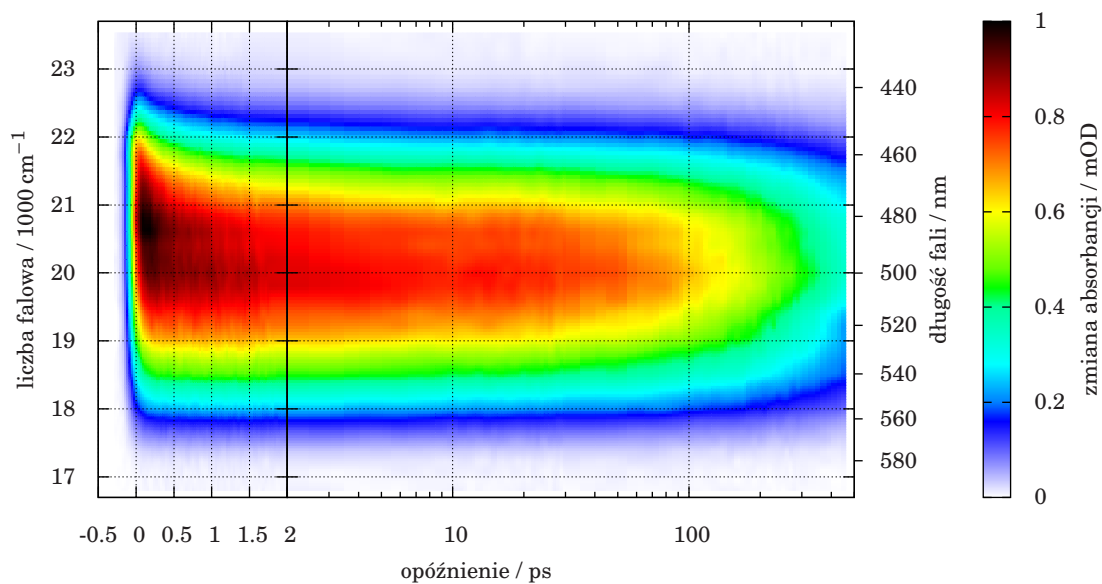
4. POMIARY ABSORPCJI PRZEJŚCIOWEJ



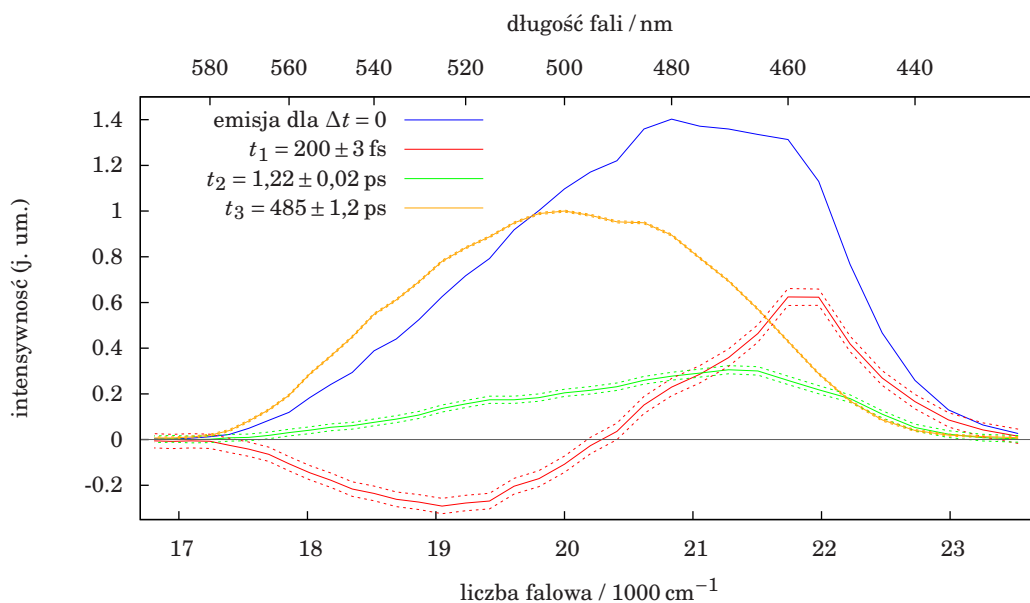
Rysunek 4.21: Mapa czasoworozdzielczej fluorescencji H2MQC w ACN – polaryzacja impulsu wzbudzającego pod kątem magicznym.



Rysunek 4.22: Widma fluorescencji skojarzone z zanikami (DAS) dla H2MQC w ACN dla pomiaru przedstawionego na mapie 4.21.



Rysunek 4.23: Mapa czasow rozdzielczej fluorescencji H4MQC w ACN – polaryzacja impulsu wzbudzającego pod kątem magicznym.



Rysunek 4.24: Widma fluorescencji skojarzone z zanikami (DAS) dla H4MQC w ACN dla pomiaru przedstawionego na mapie 4.23.

podczas gdy w *n*-heksanie długa składowa (ok. 6 ns) była dominująca w długofalowej części widma emisji. Przeprowadzone zostały eksperymenty polegające na pomiarze zaniku fluorescencji obu cząsteczek przed i po naświetlaniu ich roztworów promieniowaniem ultrafioletowym. Pokazano w nich, że niezależnie od użytego rozpuszczalnika (*n*-heksan, octan etylu, ACN) po kilkugodzinnym naświetlaniu długoczasowa, kilkunanosekundowa fluorescencja stawała się dominująca w długofalowej części widma ($\lambda_{em} = 460$ nm), podczas gdy emisja w obszarze $\lambda_{em} = 360 \dots 370$ nm należała wciąż prawie wyłącznie do krótko żyjącego indywiduum.

W celu prześledzenia ultraszybkiej dynamiki stanu wzbudzonego cząsteczek H2MQC oraz H4MQC, przeprowadzone zostały pomiary spektroskopowe czasoworozdzielczej fluorescencji tych cząsteczek¹ po selektywnym wzbudzeniu formy III (NH, keto) impulsem o długości fali 400 nm. Femtosekundowy spektrometr fluorescencyjny (FSF) użyty do pomiarów wykorzystuje zjawisko sumowania częstości (ang. *up-conversion*, konwersji ze zwiększeniem częstości) do bramkowania fluorescencji emitowanej przez wzbudzone cząsteczki. Instrument znajduje się w Centrum Laserowym Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie. Jego opis można znaleźć w pracy [48].

Ultraszybkie pomiary zostały wykonane dla obu cząsteczek (rys. 4.21 – 4.24). Wyniki pomiarów zostały poddane analizie globalnej z użyciem modelu uwzględniającego splot dopasowywanych kinetyk fluorescencji z gaussowską funkcją aparaturową układu pomiarowego. Otrzymana wartość czasowej funkcji aparaturowej wynosiła 180 fs. W obu przypadkach wyodrębnione zostały trzy charakterystyczne czasy zaniku. Najdłuższe z nich ($t_3 = 606$ ps dla H2MQC i $t_3 = 485$ ps dla H4MQC) odpowiadają czasom fluorescencji zarejestrowanym we wcześniej opisanych eksperymentach TCSPC [210]. Czasy zaników o pośrednich wartościach (odpowiednio $t_2 = 2,65$ ps dla H2MQC i $t_2 = 1,22$ ps dla H4MQC) są prawdopodobnie związane z tym samym procesem, który został również zaobserwowany w eksperymentach absorpcji przejściowej w podczerwieni jako przesunięcie maksimum pasma nowego drgania pojawiającego się po oddziaływaniu z impulsem pompującym (widoczne na rysunkach 4.29 – 4.32; szczegóły w podrozdziale 4.3.7). Amplituda widm skojarzonych z zanikiem z czasem t_2 jest mała w porównaniu z widmami dla czasów t_3 (rys. 4.22 i 4.24), jednocześnie przy porównywalnym kształcie. Oznacza to, że czasy t_2 oraz prawdziwe profile widm z nimi skojarzonych są obciążone dużą niepewnością, lub że zanik głównego pasma emisji nie jest (wielo-) wykładniczy w pierwszych pikosekundach po wzbudzeniu. Najkrótsze czasy ($t_1 = 337$ fs dla H2MQC i $t_1 = 200$ fs dla H4MQC) wiążą się ze znacznym (o około 1000 cm^{-1}) przesunięciem maksimum widma fluorescencji w stronę niższych energii. Są one najprawdopodobniej związane z procesami relaksacji rozpuszczalnika [214].

Instrument nie pozwalał na wiarygodne rejestrowanie zaników o czasie rzędu kilku nanosekund i zweryfikowanie istnienia najdłuższych czasów zaników zaobserwowanych w pomiarach metodą TCSPC.

4.3.7 Pomiary czasoworozdzielcze absorpcji przejściowej

Różnica widm absorpcji form tautomerycznych I (OH) i III (NH) umożliwiła selektywne wzbudzenie formy NH obecnej w roztworach acetonitrylu impulsem femtosekundowym o dostępnej długości fali $\lambda_{UV} = 393$ nm. Przeprowadzona została seria pomiarów

¹Pomiary czasoworozdzielczej fluorescencji zostały wykonane z pomocą i we współpracy dra Gonzalo Angulo z Instytutu Chemii Fizycznej PAN.

w różnych zakresach spektralnych podczerwieni dostępnych w układzie. Główne pomiary przeprowadzone zostały w rejonie charakterystycznym dla drgań podwójnego wiązania C=O (w okolicy 1600 cm^{-1}) z nadzieją zaobserwowania sygnału świadczącego o ewolucji grupy karbonylowej w stanie wzbudzonym. Silne sygnały przejściowe w tym rejonie pozwoliły na przeprowadzenie pomiarów w dwóch konfiguracjach wzajemnych polaryzacji impulsów wzbudzających i sondujących: równoległej oraz pod kątem magicznym $54,7^\circ$. Pozwoliło to na wyznaczenie czasów zaniku anizotropii w próbkach. Pozostałe pomiary obejmowały rejon widma określane jako „odcisk palca” (ang. *fingerprint region*) cząsteczki znajdujący się poniżej 1500 cm^{-1} oraz pasmo drgań rozciągających X–H, czyli okolice 3000 cm^{-1} . We wszystkich pomiarach czasoworozdzielczych związku H2MQC i H4MQC były rozpuszczone w acetonitrylu (ACN).

Wszystkie pomiary przedstawione na mapach ewolucji widm przejściowych zostały poddane analizie globalnej w celu wyizolowania komponentów zanikających wykładniczo. Wyniki pomiarów – mapy absorpcji przejściowej i dopasowane do nich widma skojarzone z zanikami (DAS) – znajdują się na rysunkach 4.25 – 4.40. Na wykresach zawierających widma DAS liniami przerywanymi oznaczono 99,7% (3σ) przedziały ufności dla odtworzonych widm. W większości pomiarów z polaryzacjami wiązek ustawionymi pod kątem magicznym widoczny był jedynie stały komponent widma przejściowego. Oznacza to, że zmiany zachodzące po wzbudzeniu miały charakter nieodwracalny lub ich skala czasowa znacznie przekraczała wartość opóźnień Δt dostępnych w eksperymencie.

W rejonie najsilniejszych drgań widoczny był (rys. 4.25 – 4.27, 4.36 – 4.38) silny sygnał wybielania stanu podstawowego obu cząsteczek. Widma obu cząsteczek w tym rejonie są podobne i składają się z czterech ujemnych pasm (zlokalizowanych przy liczbach falowych: 1550 , 1581 , 1613 i 1639 cm^{-1} dla H2MQC oraz 1553 , 1591 , 1617 i 1639 cm^{-1} dla H4MQC). Dodatkowo, dla cząsteczki H2MQC, zaobserwowano wybielanie pasm drgań zlokalizowanych w rejonie niższych energii (1138 , 1160 i 1285 cm^{-1}). Wybielane pasma zostały przypisane (przerywane cienkie czerwone linie na rys. 4.41 i 4.42) do formy III (NH). Wzajemne pozycje zaobserwowanych i obliczonych pozycji pasm nie pozwalają jednoznacznie wykluczyć możliwości, że główną wzbudzaną formą jest forma IIb.

Wyraźne pasma dodatnie pochodzące od stanów wzbudzonych badanych cząsteczek (lub produktów fotoreakcji) zostały zaobserwowane w rejonie dłuższych fal. Dla cząsteczki H2MQC dodatnie pasma zarejestrowano przy 1298 cm^{-1} , 1276 cm^{-1} oraz 1187 cm^{-1} . Natomiast dla cząsteczki H4MQC: 1275 cm^{-1} oraz 1350 cm^{-1} . Dla dwóch silniejszych dodatnich pasm cząsteczki H2MQC udało się zaobserwować przesunięcie się maksimum pasma w pierwszych kilku pikosekundach po wzbudzeniu o ok. 5 cm^{-1} w kierunku wyższej energii (rys. 4.29 – 4.32). Przesunięcie może być zinterpretowane jako efekt relaksacji oscylacyjnej. Ewentualne pasma dodatnie powstałe po wzbudzeniu elektronowym w rejonie drgań C=O mogły zostać przesłonięte przez znacznie silniejsze sygnały wybielania. Możliwe pozycje dodatnich sygnałów znajdują się w okolicy liczby falowej 1626 cm^{-1} i dla wartości $> 1660\text{ cm}^{-1}$ dla cząsteczki H2MQC oraz dla wartości $> 1650\text{ cm}^{-1}$ dla cząsteczki H4MQC.

Brak widocznej ewolucji widma absorpcji przejściowej pozwolił na łatwe wyznaczenie czasów zaników anizotropii powstałej w wyniku spolaryzowanego liniowo wzbudzenia elektronowego. Widmo przejściowe pochodzące od efektu anizotropii zostało zmierzone przy ustawieniu równoległych polaryzacji wiązek wzbudzającej i próbującej (rys. 4.26 i 4.37). W obu przypadkach założony model jednowykładniczy z komponentem stałym

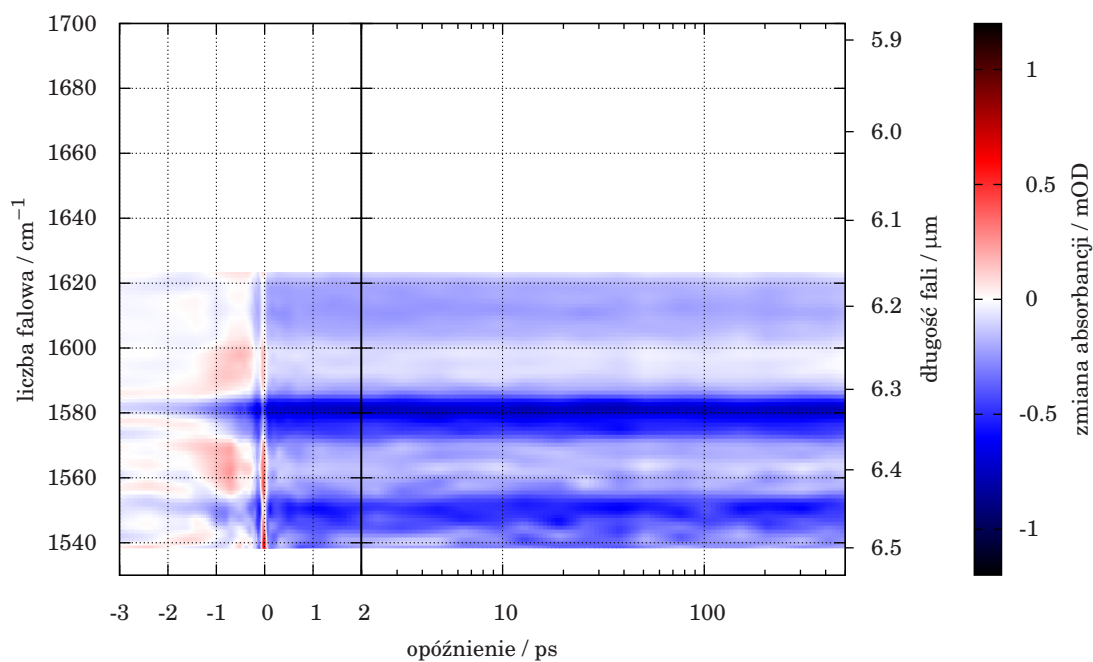
4. POMIARY ABSORPCJI PRZEJŚCIOWEJ

zastosowany w analizie globalnej okazał się wystarczający do wyjaśnienia kinetyk. Wyznaczone czasy zaniku anizotropii wynosiły odpowiednio 12,8 ps i 23,6 ps dla H2MQC (rys. 4.27 i 4.28) i H4MQC (rys. 4.38). Wyniki wcześniejszych, wstępnych pomiarów sugerują występowanie pewnej zmienności czasów zaników anizotropii pomiędzy powtarzаныmi pomiarami. Sugeruje to możliwość powstawania różnej wielkości kompleksów badanych cząsteczek z wodą obecną w acetonitrylu.

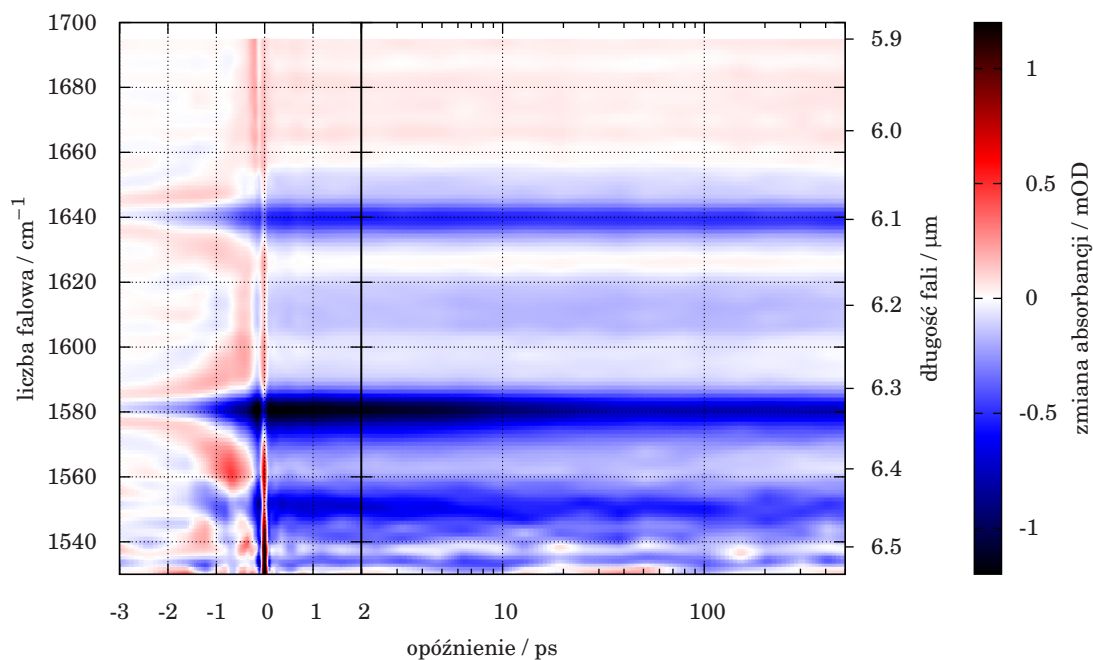
Pomiar absorpcji przejściowej H2MQC w okolicy pasma drgań rozciągających wiązań wodorowego (rys. 4.35) wykazuje, podobnie do pomiarów w innych zakresach, brak widocznej ewolucji czasowej. W innych pomiarach (nie zamieszczonych w niniejszej pracy) cząsteczki H4MQC w zakresie liczby falowej pomiędzy 3250 cm^{-1} a 3550 cm^{-1} zauważalna była jedynie ultraszybka ewolucja (w czasie $< 400\text{ fs}$) tuż po wzbudzeniu, po której widoczne było już tylko stałe w czasie widmo absorpcji przejściowej. Ten ultrakrótki komponent czasowy zaobserwowany również w czasoworozdzielczych widmach fluorescencji jest najprawdopodobniej związany z relaksacją rozpuszczalnika. W pozostałych pomiarach w podczerwieni skala czasowa mogła być za krótka do jednoznacznego wyodrębnienia tego komponentu ze zmierzonej dynamiki widm. Główną przeszkodę stanowił silny sygnał wzajemnej modulacji fazy widoczny aż do opóźnień wynoszących $\Delta t = 300\text{ fs}$.

Należy podkreślić, że pomiary w rejonie drgań rozciągających wiązań wodorowych stanowią z kilku powodów największe wyzwanie eksperymentalne. Po pierwsze pasma drgań O–H i N–H są z reguły znacznie poszerzone i mają małą amplitudę. Wartości zmian absorpcji wywołane impulsem pompującym są blisko granicy wykrywalności w układzie doświadczalnym (rys. 4.35). Drugim problemem jest nieliniowa odpowiedź detektora oświetlanego ultrakrótkimi impulsami, która jest największa po stronie krótkich fal. Wykonanie poprawnego pomiaru absorpcji przejściowej wymaga kilkukrotnego obniżenia natężenia wiązki próbkującej, co przekłada się na dodatkowe zmniejszenie wartości stosunku sygnału do szumu.

4.3 Badania przeniesienia protonu w pochodnych 7-hydroksychinoliny

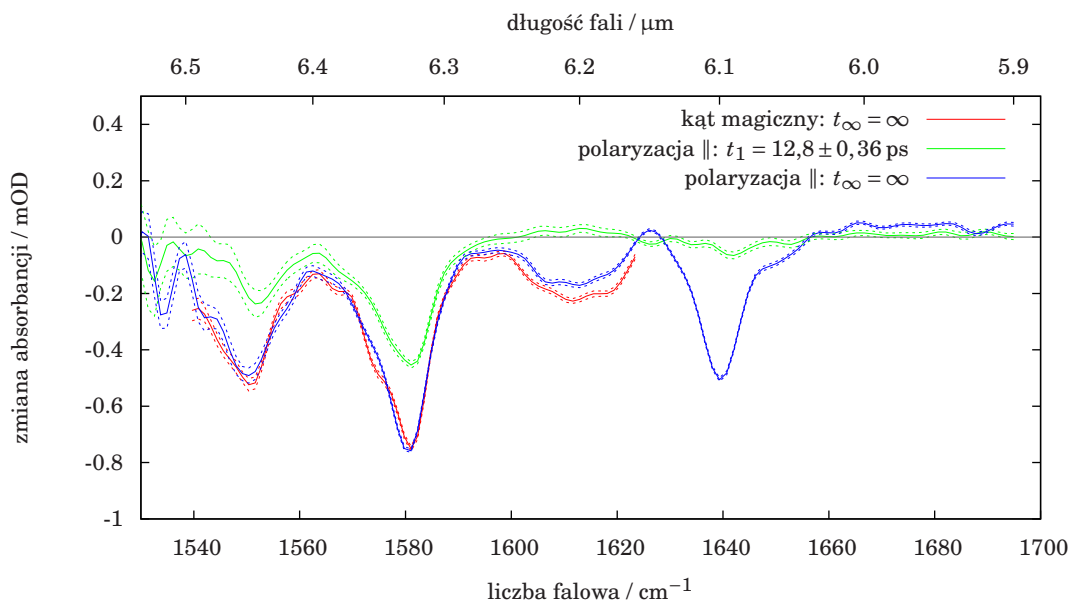


Rysunek 4.25: Mapa absorpcji przejściowej H2MQC w ACN – polaryzacja impulsów pod kątem magicznym.

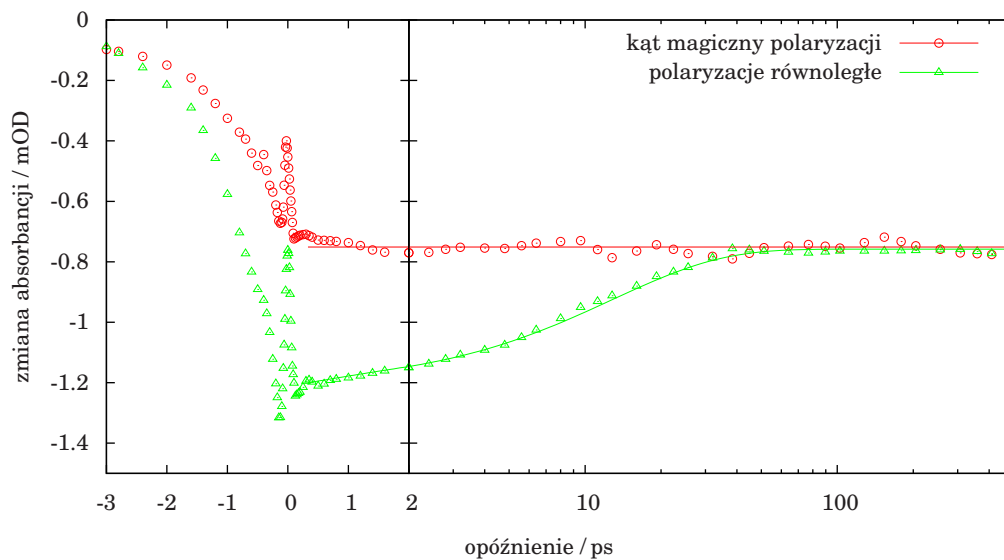


Rysunek 4.26: Mapa absorpcji przejściowej H2MQC w ACN – równoległe polaryzacje impulsów.

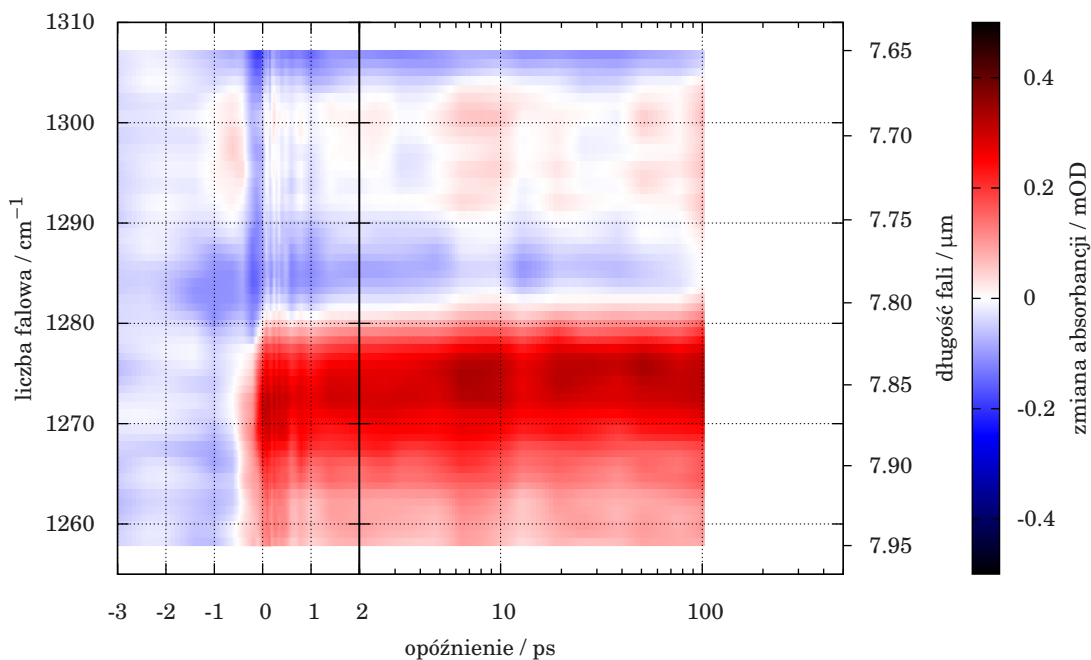
4. POMIARY ABSORPCJI PRZEJŚCIOWEJ



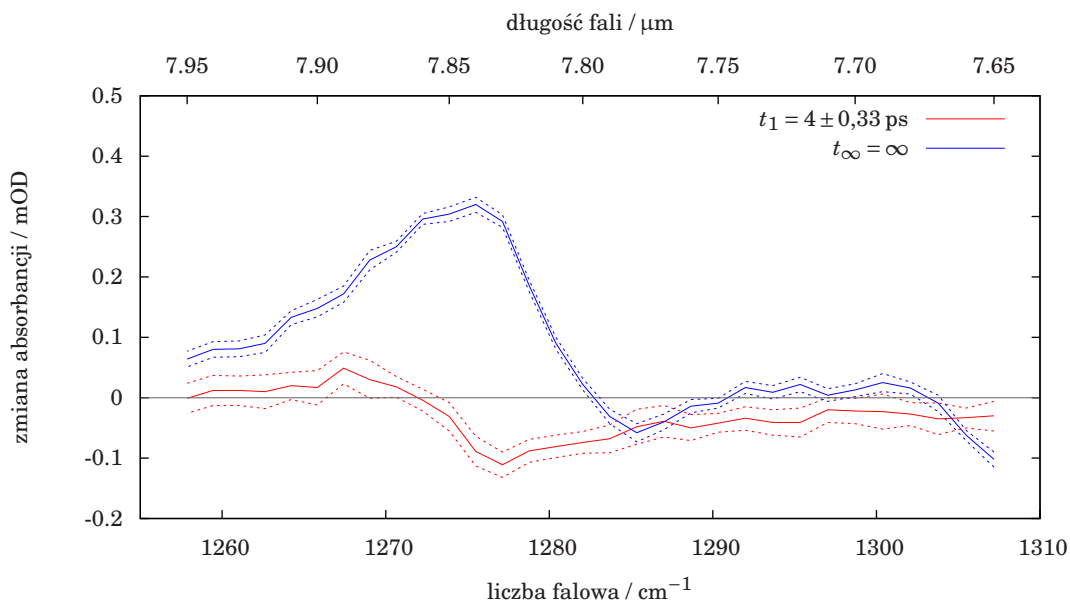
Rysunek 4.27: Widma absorpcji przejściowej skojarzone z zanikami (DAS) dla H2MQC w ACN dla pomiarów przedstawionych na mapach 4.25 i 4.26.



Rysunek 4.28: Absorpcja przejściowa H2MQC w ACN zmierzona dla liczby falowej 1581 cm^{-1} . Liniami ciągłymi zaznaczone zostały kinetyki dopasowane za pomocą analizy globalnej.

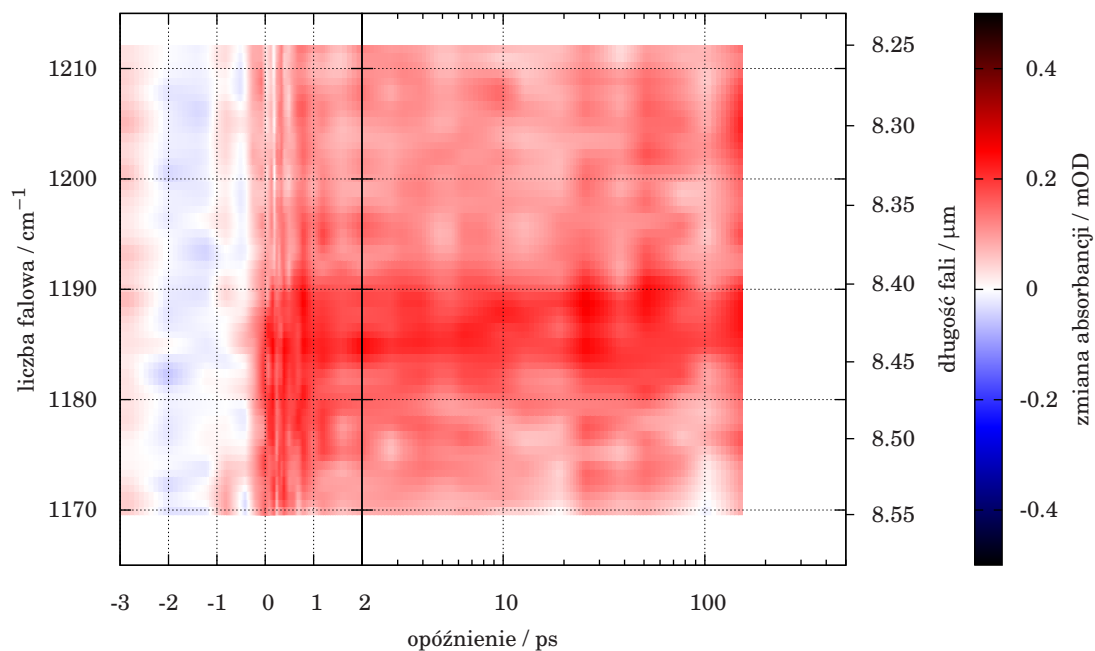


Rysunek 4.29: Mapa absorpcji przejściowej H2MQC w ACN – polaryzacje impulsów pod kątem magicznym.

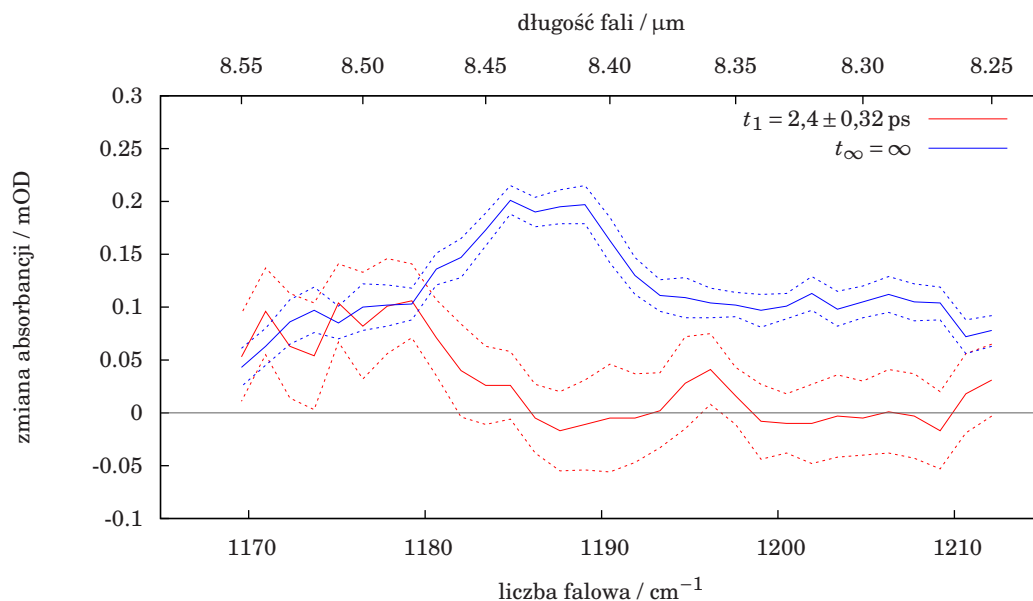


Rysunek 4.30: Widma absorpcji przejściowej skojarzone z zanikami (DAS) dla H2MQC w ACN dla pomiaru przedstawionego na mapie 4.29.

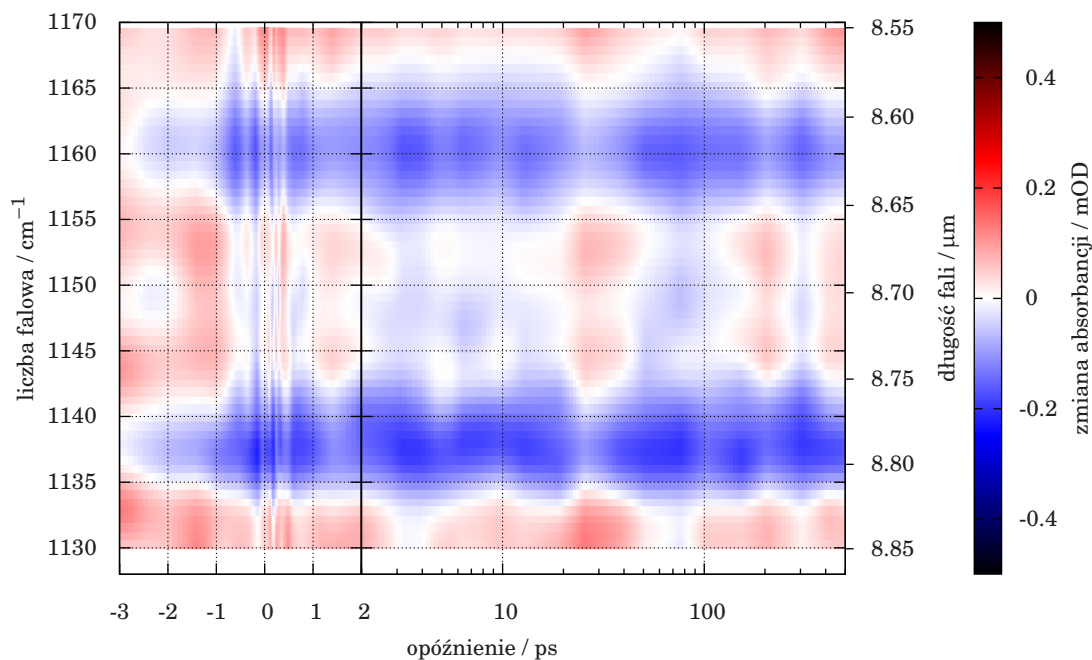
4. POMIARY ABSORPCJI PRZEJŚCIOWEJ



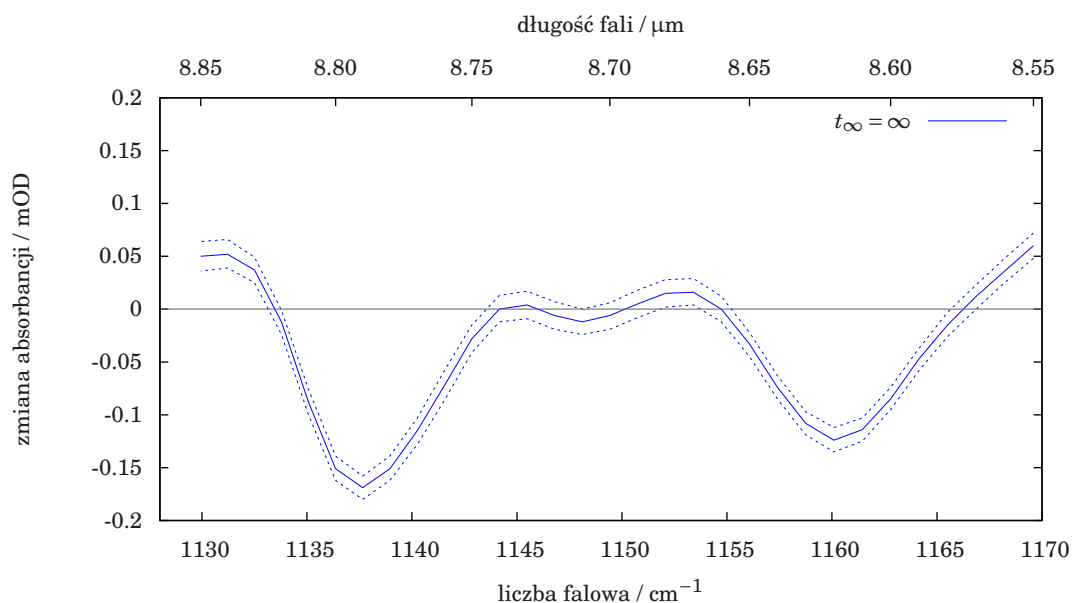
Rysunek 4.31: Mapa absorpcji przejściowej H2MQC w ACN – polaryzacja impulsów pod kątem magicznym.



Rysunek 4.32: Widma absorpcji przejściowej skojarzone z zanikami (DAS) dla H2MQC w ACN dla pomiaru przedstawionego na mapie 4.31.

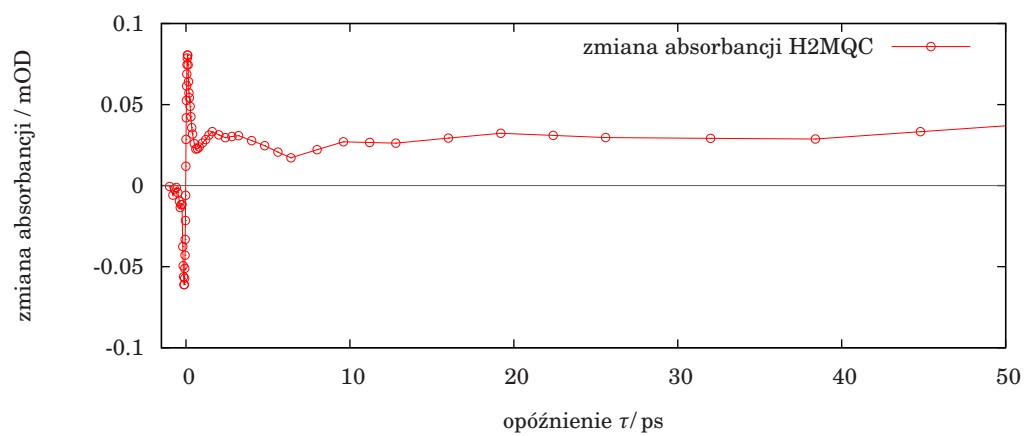


Rysunek 4.33: Mapa absorpcji przejściowej H2MQC w ACN – polaryzacje impulsów pod kątem magicznym.



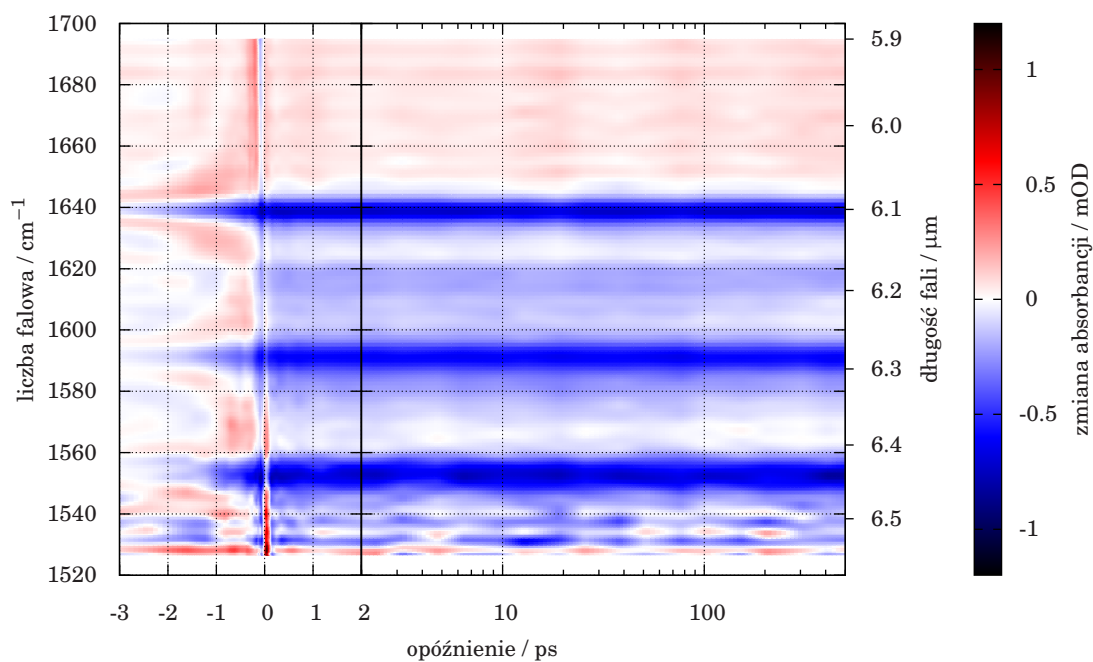
Rysunek 4.34: Widma absorpcji przejściowej skojarzone z zanikami (DAS) dla H2MQC w ACN – dla pomiaru przedstawionego na mapie 4.33.

4. POMIARY ABSORPCJI PRZEJŚCIOWEJ

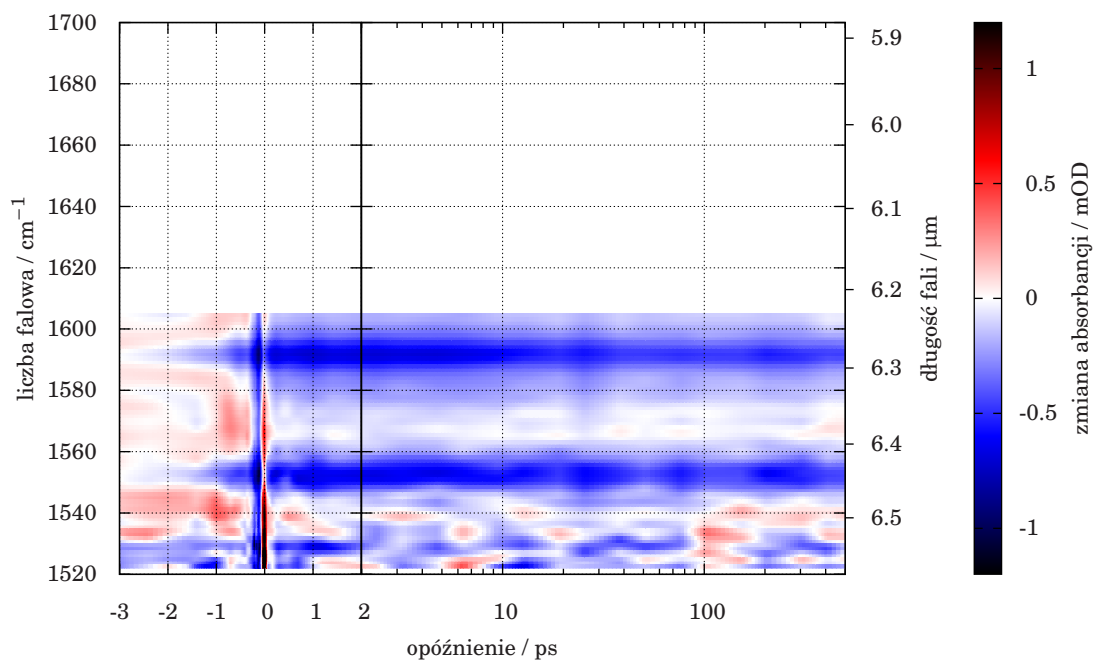


Rysunek 4.35: Absorpcja przejściowa H2MQC w ACN dla pomiaru z polaryzacjami impulsów pod kątem magicznym, uśredniona dla wartości liczby falowej pomiędzy 3235 a 3290 cm^{-1} .

4.3 Badania przeniesienia protonu w pochodnych 7-hydroksychinoliny

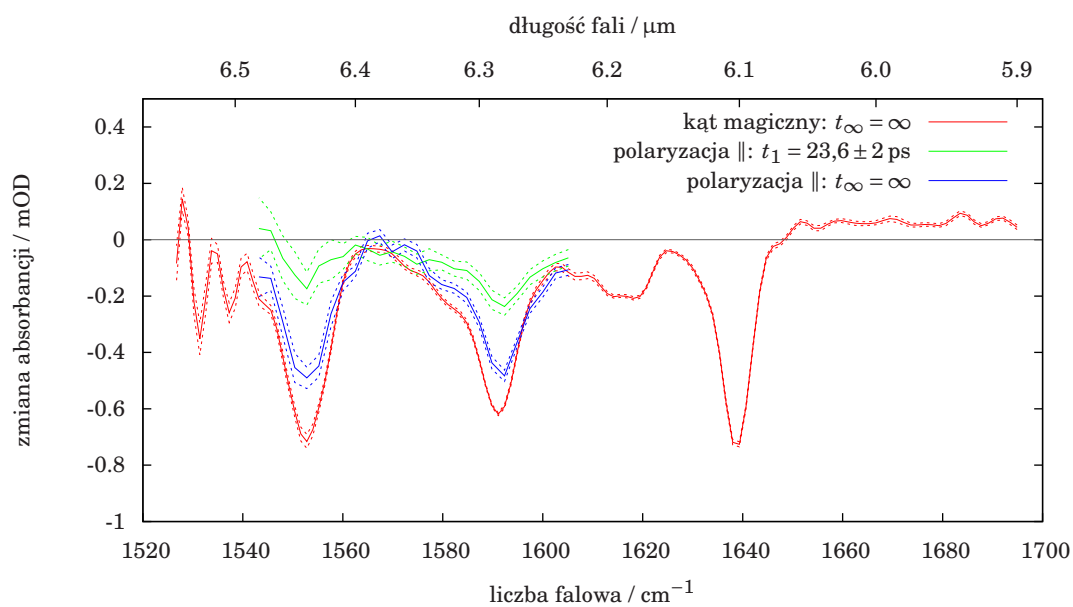


Rysunek 4.36: Mapa absorpcji przejściowej H4MQC w ACN – polaryzacja impulsów pod kątem magicznym.

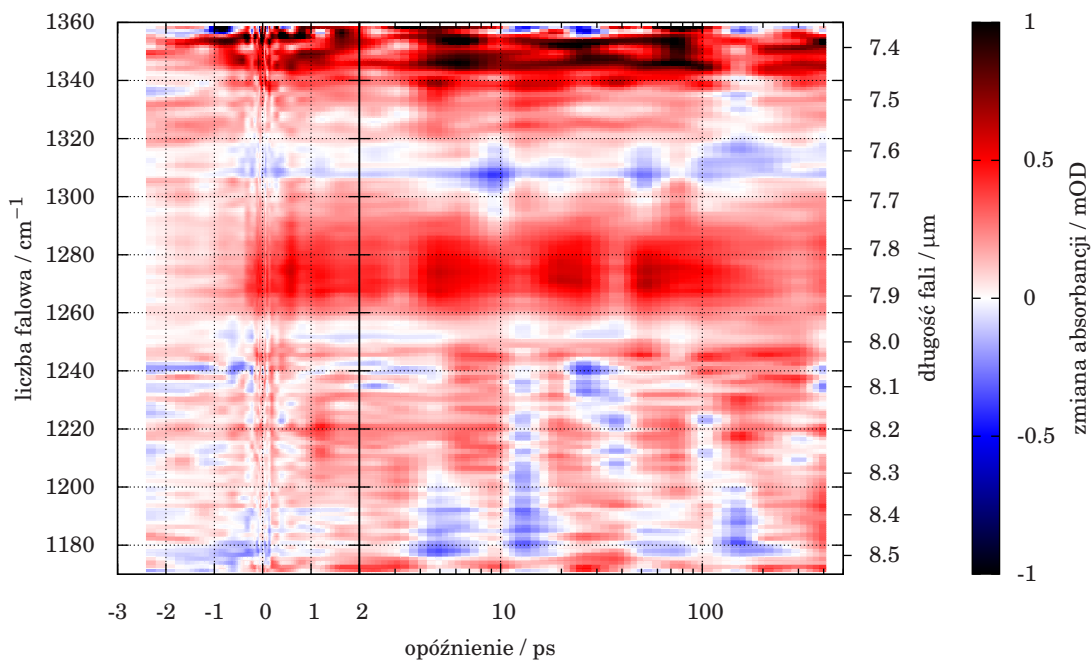


Rysunek 4.37: Mapa absorpcji przejściowej H4MQC w ACN – równoległe polaryzacje impulsów.

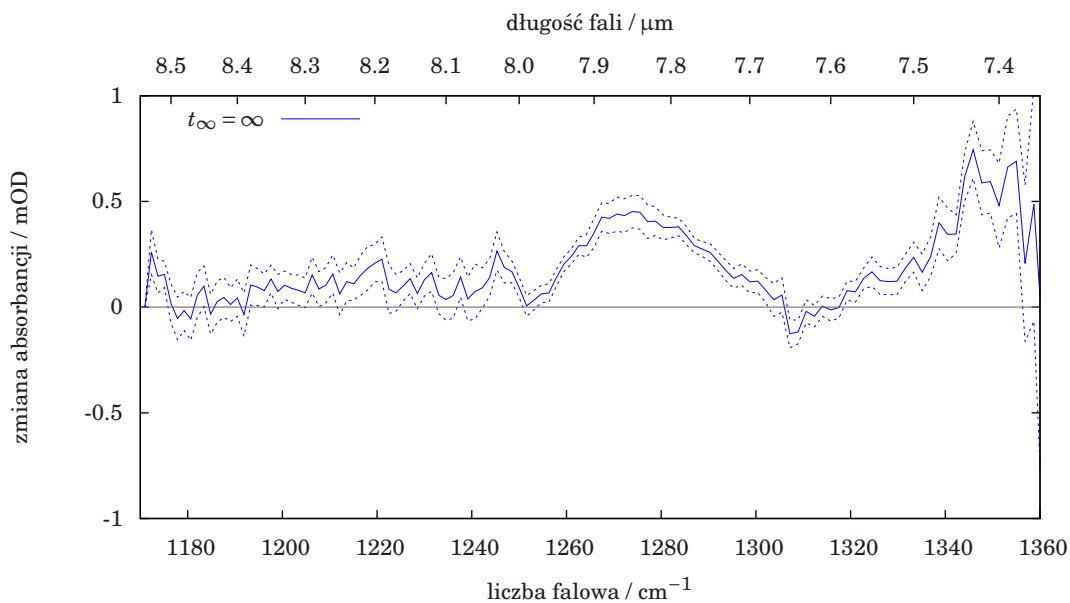
4. POMIARY ABSORPCJI PRZEJŚCIOWEJ



Rysunek 4.38: Widma absorpcji przejściowej skojarzone z zanikami (DAS) dla H4MQC w ACN dla pomiarów przedstawionych na mapach 4.36 i 4.37.



Rysunek 4.39: Mapa absorpcji przejściowej H4MQC w ACN – polaryzacje impulsów pod kątem magicznym.



Rysunek 4.40: Widma absorpcji przejściowej skojarzone z zanikami (DAS) dla H4MQC w ACN dla pomiaru przedstawionego na mapie 4.39.

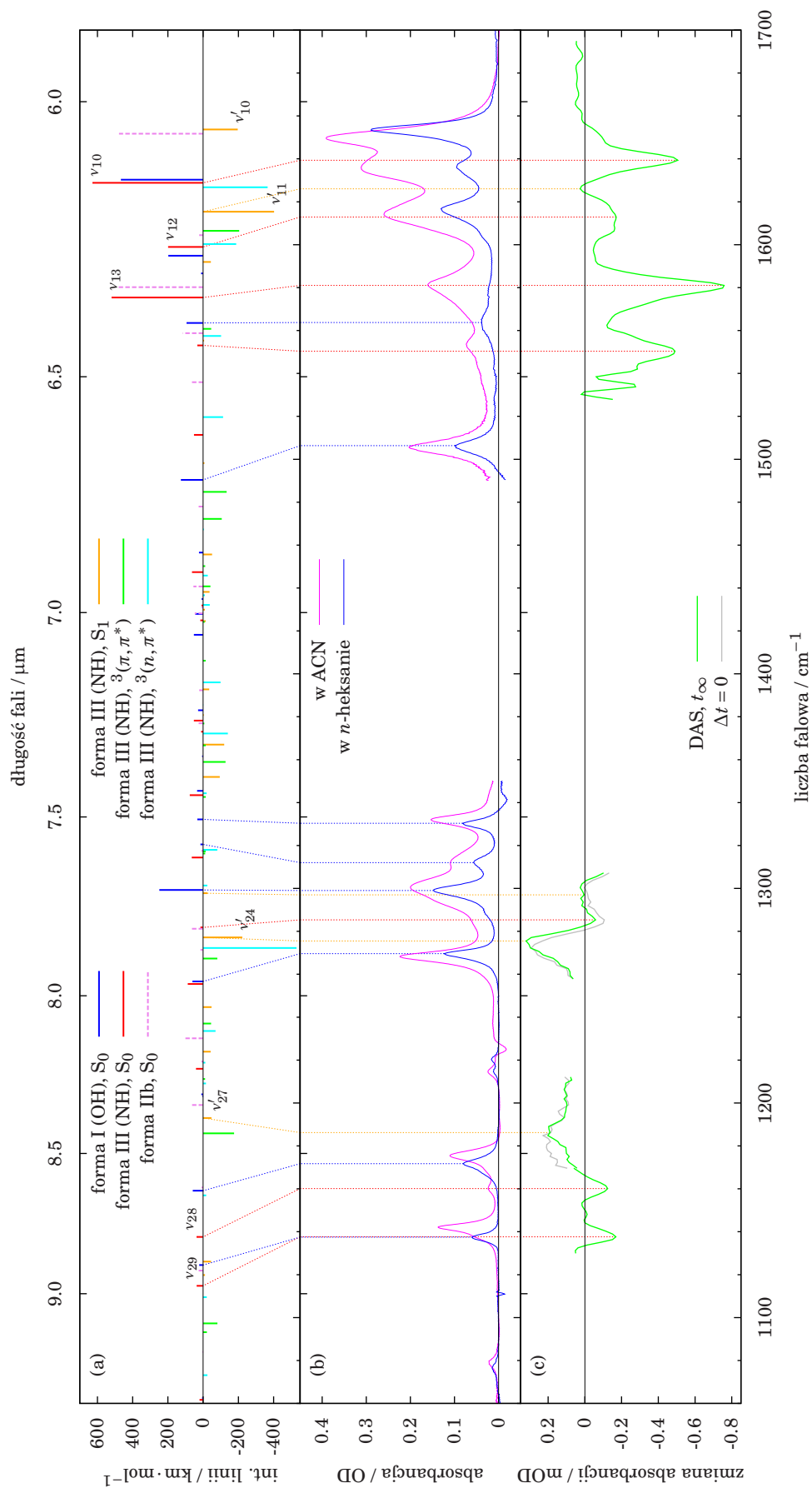
4.3.8 Dyskusja wyników

Podsumowanie wykonanych pomiarów i zestawienie zebranych wyników z obliczeniami kwantowo-chemicznymi zostało pokazane na zbiorczych wykresach 4.41 oraz 4.42. Przypisania pasm oscylacyjnych do obliczonych drgań cząsteczek zostały zaznaczone pionowymi przerywanymi liniami. Niektóre z obliczonych drgań stanu podstawowego i wzbudzonego formy III zostały ponumerowane (ν_n dla stanu podstawowego S_0 i ν'_n dla stanu S_1).

Kształt widm przejściowych przedstawionych zbiorczo na wykresach 4.41.c i 4.42.c wskazuje, zgodnie z oczekiwaniami, na wybielanie drgań formy III (NH) przez impuls pompujący. Świadczy o tym bardzo dobra zgodność pozycji i względnych amplitud ujemnych pasm widm przejściowych z pozycjami pasm pojawiających się w stacjonarnych widmach absorpcji po zmianie rozpuszczalnika z niepolarnego (*n*-heksan) na polarny (ACN). Zmierzone widma stacjonarne przedstawione zostały na wykresach 4.41.b i 4.42.b. Pozycje dodatnich pasm sygnałów przejściowych pokrywają się z obliczonymi energiami formy III wzbudzonej do stanu S_1 . Najsilniejsze drganie stanu wzbudzonego ν'_{11} nie jest widoczne jako dodatni sygnał w widmach przejściowych, jednak jego obecność w pobliżu 1625 cm^{-1} w obu cząsteczkach jest potwierdzona przez rozsunięte (względem pozycji w widmach stacjonarnych) na zewnątrz maksima dwóch sąsiednich wybielanych pasm ν_{10} i ν_{12} związanych ze stanem podstawowym cząsteczek. Pasma drgania ν'_{11} stanu wzbudzonego jest prawdopodobnie widoczne jako szeroki dodatni sygnał dla liczby falowej $> 1660\text{ cm}^{-1}$.

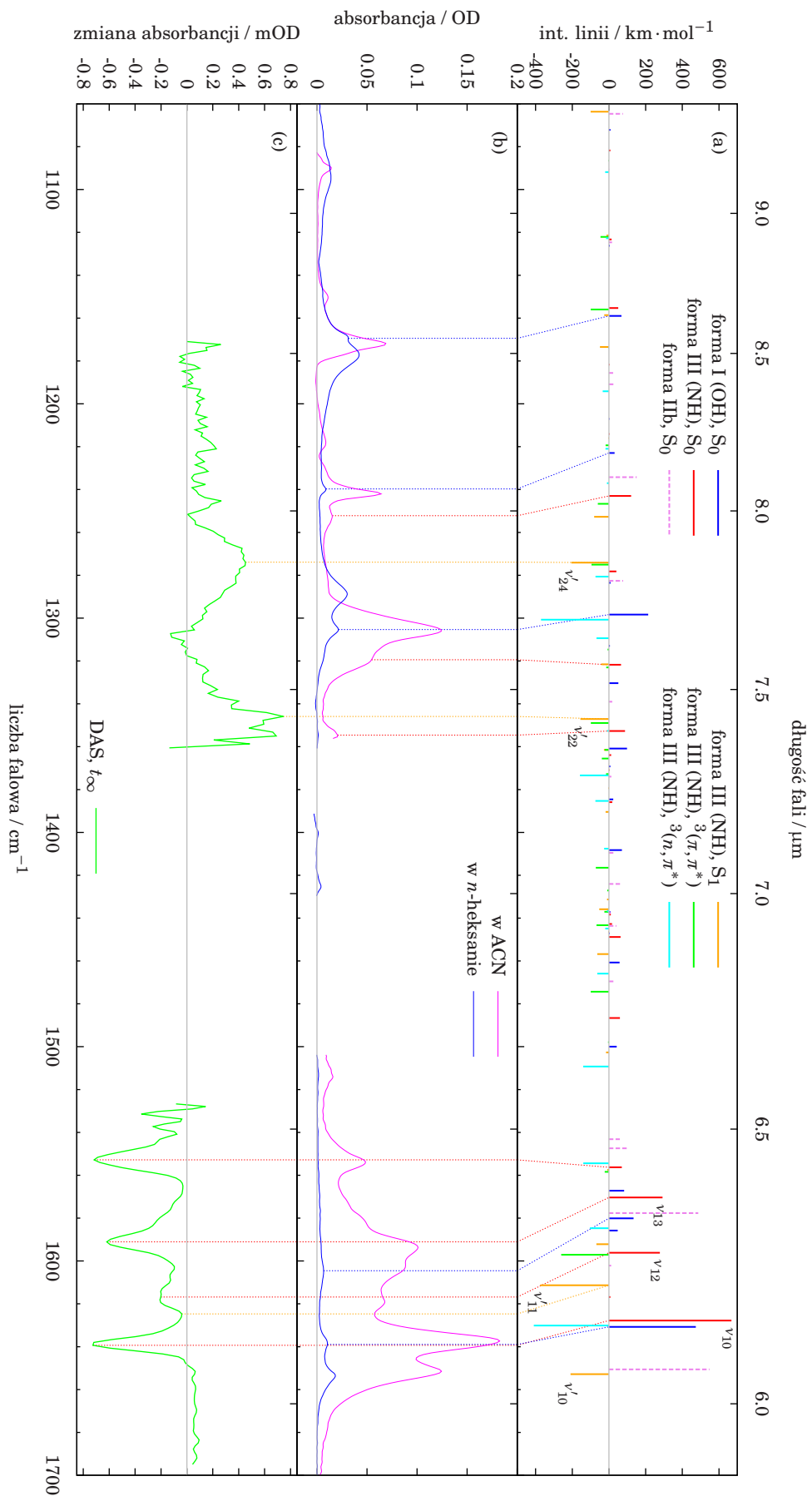
Najbardziej zastanawiającym wynikiem pomiarów jest niezgodność pomiędzy kinetyką fluorescencji związków z pomiarami absorpcji przejściowej w podczerwieni. Czasy charakterystyczne dla zaniku fluorescencji wynoszące około pół nanosekundy nie zostały zaobserwowane w ewolucji widm oscylacyjnych (rys. 4.27, 4.28 i 4.38). Hipotezy wyjaśniające te obserwacje można postawić po spojrzeniu na wydajności kwantowe fluorescencji. Przyponijmy, że opublikowana w [210] wydajność fluorescencji H2MQC w acetonitrylu przy wzbudzeniu na długości fali $\lambda_{\text{exc}} = 380\text{ nm}$ wynosi $\Phi_f = 0,045$. Możliwe jest zatem, że jej niewielka wartość wynika raczej z wielkości populacji zdolnej do emisji promieniowania, niż z istnienia bezpromienistego kanału dezaktywującego. Jeżeli w dodatku w obrębie tej populacji wydajność kwantowa emisji jest bliska 100%, może to oznaczać, że w pomiarze fluorescencji obserwuje się małą część początkowo wzbudzonych cząsteczek. Pozostała, większość stanowi „ciemną” populację, która nie emituje promieniowania lub emituje go z bardzo małą wydajnością. Z drugiej strony w eksperymencie absorpcji przejściowej w podczerwieni obie populacje powinny mieć proporcjonalny udział w mierzonym sygnale. Sygnał związany z dezaktywacją jednego lub nawet kilku procent świecącej populacji może być zwyczajnie za mały, aby był widoczny w tych pomiarach.

Poniżej zaproponowane zostały cztery potencjalne wytłumaczenia obserwowanych kinetyk. Trzy pierwsze z nich opierają się na założeniu istnienia „ciemnej” populacji zapostulowanym w paragrafie powyżej, ostatnia hipoteza jest próbą globalnego wytłumaczenia zebranych obserwacji. Zaproponowany w niej został model z udziałem stanu trypletowego oraz zrewidowana została hipoteza o tautomeryzacji w stanie wzbudzonym za pomocą mechanizmu dźwigu molekularnego.



Rysunek 4.41: Analiza wyników dla H₂MQC - (a) obliczenia energii drgań stanów podstawowych (stłpki dodatnie) i wzbudzonych (stłpki ujemne), (b) widma stacjonarne w podczerwieni w dwóch rozpuszczalnikach, (c) widma przejściowe zmierzone w roztworach ACN. Szczegóły w tekście.

4. POMIARY ABSORPCJI PRZEJŚCIOWEJ



Rysunek 4.42: Analiza wyników dla HAMQC - (a) obliczenia energii drgań stanów podstawowych (słupki dodatnie) i wzbudzonych (słupki ujemne), (b) widma stacjonarne w dwóch rozpuszczalnikach, (c) widma przejściowe zmierzone w roztworach ACN. Szczegóły w tekście.

Hipoteza I

Ultrafioletowy impuls pompujący powoduje przeniesienie do stanu S_1 niewielkiej ilości populacji i rozpad pozostałej części.

Hipoteza pozwala łatwo wytłumaczyć nieodwracalne wybielenie pasm stanu podstawowego formy III przez impuls pompujący. Jednocześnie spodziewane jest pojawienie się pasm absorpcji charakterystycznych dla produktów rozpadu cząsteczek H2MQC i H4MQC. Wiadomo [209, 210], że naświetlanie cząsteczek promieniowaniem ultrafioletowym inicjuje fotoreakcję. Jej najbardziej prawdopodobnymi produktami są 2-metylo-7-hydroksy-chinolina i 4-metylo-7-hydroksy-chinolina powstające w wyniku rozkładu przez oderwanie grupy karbonylowej (reakcja analogiczna do rozkładu benzaldehydu [215, 216]).

Istnieje jednak wiele przesłanek świadczących o tym, że proces ten nie może być dominujący. Po pierwsze eksperymenty mające na celu zbadanie fotostabilności cząsteczek zostały przeprowadzone z użyciem światła o długości fali 254 nm – znacznie krótszej, niż użyta w eksperymentach spektroskopowych. Przy wyższym wzbudzeniu wszelkie procesy rozpadu są oczywiście bardziej prawdopodobne.

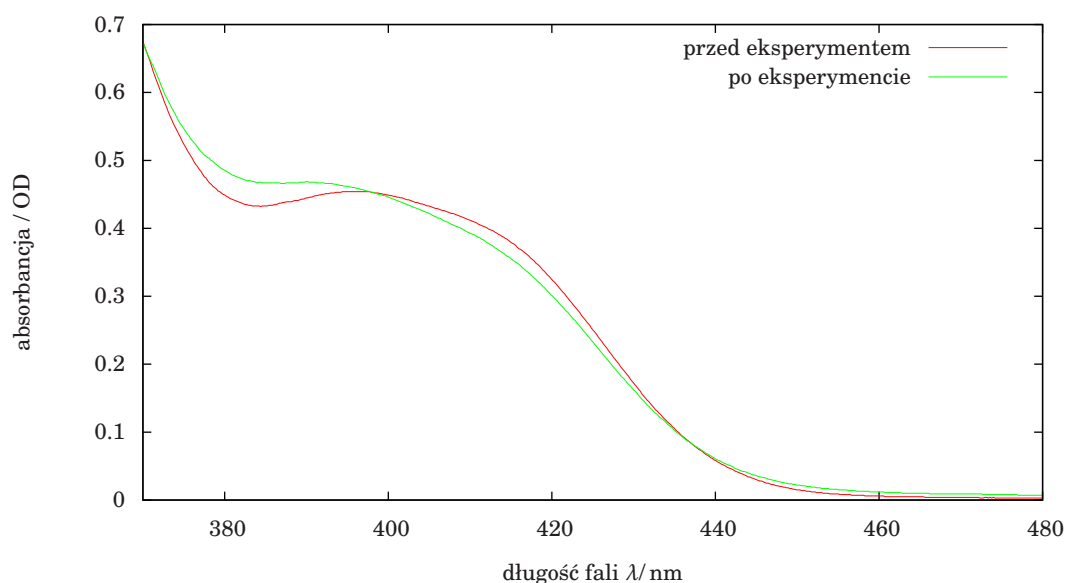
Drugim silnym argumentem przeciwko hipotezie jest całkowita niezgodność pozycji nowych pasm oscylacyjnych obserwowanych w zmierzonych widmach przejściowych z obliczeniami drgań stanu podstawowego najbardziej prawdopodobnych produktów rozpadu – metylowych pochodnych 7-hydroksychinoliny (obliczone pozycje drgań nie są opublikowane w niniejszej pracy).

Po trzecie, podczas pomiarów czasoworozdzielczych w zbudowanym układzie nie zaobserwowano istotnego zmniejszenia się lub zmiany sygnału przejściowego w podczerwieni, która świadczyłoby o istnieniu wydajnego nieodwracalnego procesu. Nie można jednak całkowicie wykluczyć fotoreakcji jako jednego ze zjawisk zachodzących podczas naświetlania światłem o długości fali 400 nm w wyniku absorpcji dwufotonowej. W widmach absorpcji próbek w bliskim ultrafiolecie zarejestrowanych przed i po pomiarze czasoworozdzielczym (rys. 4.43) widać niewielkie zmiany, charakterystyczne dla powstawania produktów fotoreakcji po długim naświetlaniu promieniowaniem UV. Również kształt widma fluorescencji¹ (rys. 4.44) roztworu zarejestrowany po pomiarze absorpcji przejściowej w podczerwieni może sugerować tworzenie się śladowych ilości produktu reakcji fotochemicznej, którego charakterystyczne pasmo fluorescencji widoczne jest w okolicy długości fali 375 nm (jako niewielkie podniesienie natężenia emisji po krótkofalowej stronie głównego pasma) przy wzbudzeniu na długości fali 345 nm oraz w okolicy długości fali 355 nm (drugie pasmo emisji) przy wzbudzeniu na długości fali 309 nm.

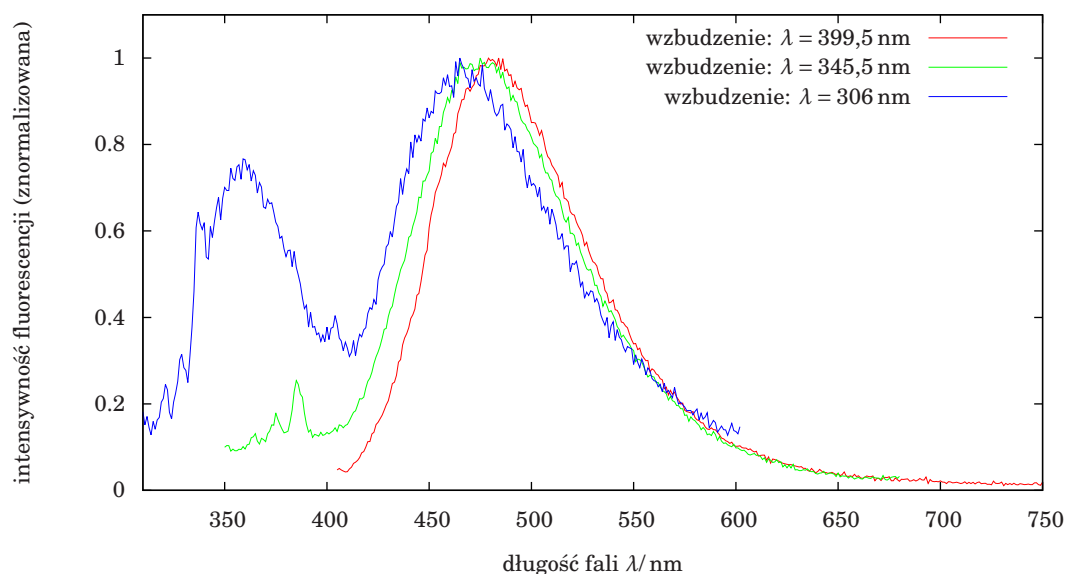
Zgodnie z powyższą analizą rozpad związku nie wydaje się być głównym wytłumaczeniem dla obserwowanych nieodwracalnych (lub charakteryzujących się długim czasem zaniku) zmian w widmie oscylacyjnym.

¹Fluorescencja próbki pokazana na rysunku 4.44 została zmierzona przez Barbarę Golec z Instytutu Chemii Fizycznej PAN. Wyniki są zgodne z wcześniejszymi, nieopublikowanymi tutaj badaniami fotostabilności związków przeprowadzonymi przez dr Volhę Vetokhinę w ramach pracy doktorskiej w IChF PAN.

4. POMIARY ABSORPCJI PRZEJŚCIOWEJ



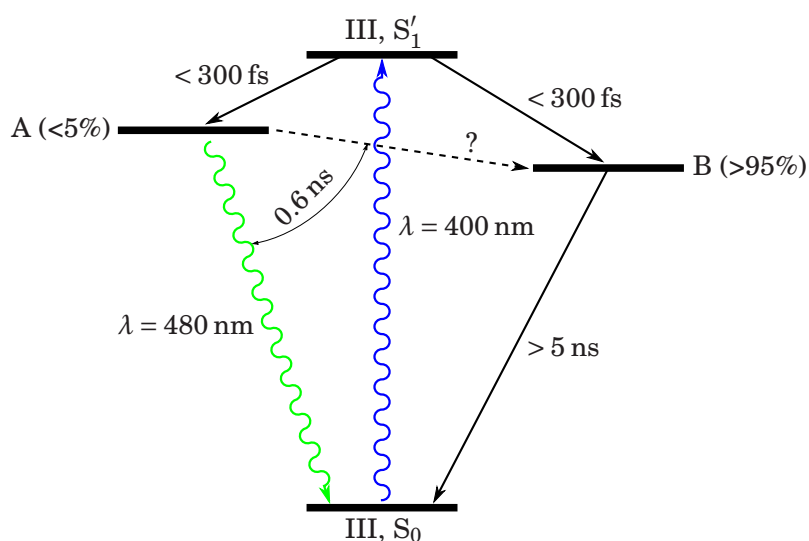
Rysunek 4.43: Absorbancja H2MQC w ACN zmierzona przed i po eksperymencie czasoworozdzielczym z wiązką wzbudającą o długości fali $\lambda = 400$ nm.



Rysunek 4.44: Fluorescencja H4MQC w ACN zmierzona po przeprowadzeniu pomiaru czasoworozdzielczej spektroskopii absorpcji przejściowej.

Hipoteza II

Związek (początkowo w formie III) po wzbudzeniu ulega szybkiej relaksacji do dwóch różnych produktów przejściowych, które na różnych drogach zanikają do stanu podstawowego. Pierwszy – na drodze promienistej z bardzo dużą wydajnością kwantową fluorescencji oraz drugi – z długim czasem życia oraz z zabronionym przejściem radiacyjnym do stanu podstawowego.

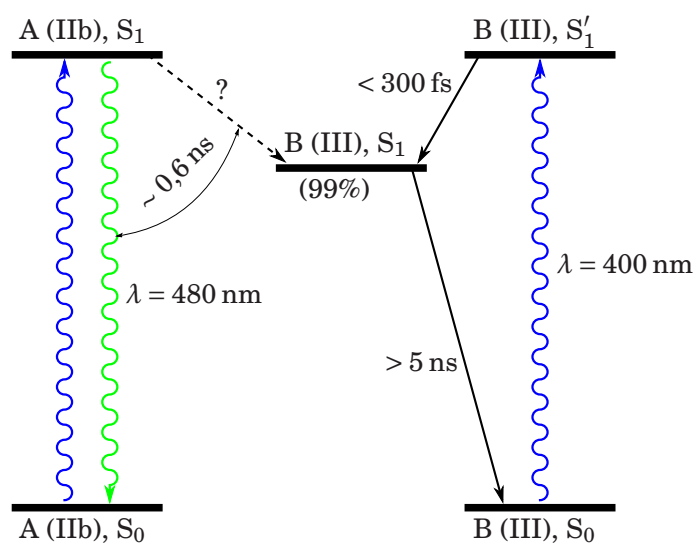


Rysunek 4.45: Diagram dla hipotezy II – możliwy obserwowany schemat przejść pomiędzy poziomami energetycznymi w cząsteczkach zakładający istnienie tylko jednej wzbudzonej formy w stanie podstawowym.

Pozycje spektralne dodatkich pasm widm absorpcyjnej przejściowej w podczerwieni (rys. 4.41 i 4.42) wskazują na to, że głównym indywiduum tworzącym się po oddziaływaniu z impulsem pompującym jest najprawdopodobniej stan wzbudzony S_1 formy III (NH) cząsteczek. Załóżmy, że tak jest w rzeczywistości. Jeżeli hipoteza II jest prawdziwa, to obie ścieżki relaksacji muszą się rozdzielać w bardzo krótkim czasie po wzbudzeniu (mniejszym niż 300 fs), prawdopodobnie podczas relaksacji oscylacyjnej w stanie wzbudzonym. W przeciwnym przypadku, w obu eksperymentach (FSF i TRIR) powinien być widoczny dłuższy zanik stowarzyszony z tym procesem, w szczególności zmiana fluorescencji podczas populowania stanu (formy) A (rys. 4.45). Ultrakrótki czas ewolucji układu został faktycznie zarejestrowany zarówno w pomiarach fluorescencji, jak i w niektórych pomiarach TRIR.

Zgodnie z przedstawionymi wcześniej obliczeniami numerycznymi (rys. 4.18 i 4.19) forma III związków wzbudzona wibronowo do stanu S'_1 powinna ulec relaksacji w całości do stanu S_1 . Stan B z diagramu 4.45 możemy zatem przypisać formie III wzbudzonej do stanu S_1 . Nie jest jednak wykluczone, że np. w przypadku wzbudzenia sprzężonego z drganiem szkieletowym, które cyklicznie zmienia długość wiązania wodorowego $C=O \cdots H-N$, możliwa jest relaksacja niewielkiej ilości molekuł ze stanu S'_1 do stanu wzbudzonego z przeniesieniem protonu (stanu S_1 formy IIb). Stan A z diagramu możemy w tym przypadku przypisać właśnie tej formie.

Dezaktywacja stanu A zachodzi promieniście do stanu podstawowego z dużą wydajnością kwantową. W modelu zakłada się dwa możliwe kanały depopulacji stanu A, których stałe szybkości wyznaczają czas zaniku fluorescencji (wynoszący około 0,6 ns dla obu cząsteczek). Oczywistym kanałem jest przejście radiacyjne do stanu podstawowego. Drugim możliwym jest przejście do nieświecącego stanu B w procesie konwersji wewnętrznej (ang. *internal conversion*, IC) lub przejścia międzysystemowego



Rysunek 4.46: Diagram dla hipotezy III – możliwy obserwowany schemat przejść pomiędzy poziomami energetycznymi w cząsteczkach zakładający istnienie dwóch różnych, jednocześnie wzbudzanych form w stanie podstawowym.

(ang. *intersystem crossing*, ISC). W przypadku wyżej zaproponowanego przypisania stanów A i B przejście wiązałoby się z przeniesieniem protonu z powrotem na atom azotu.

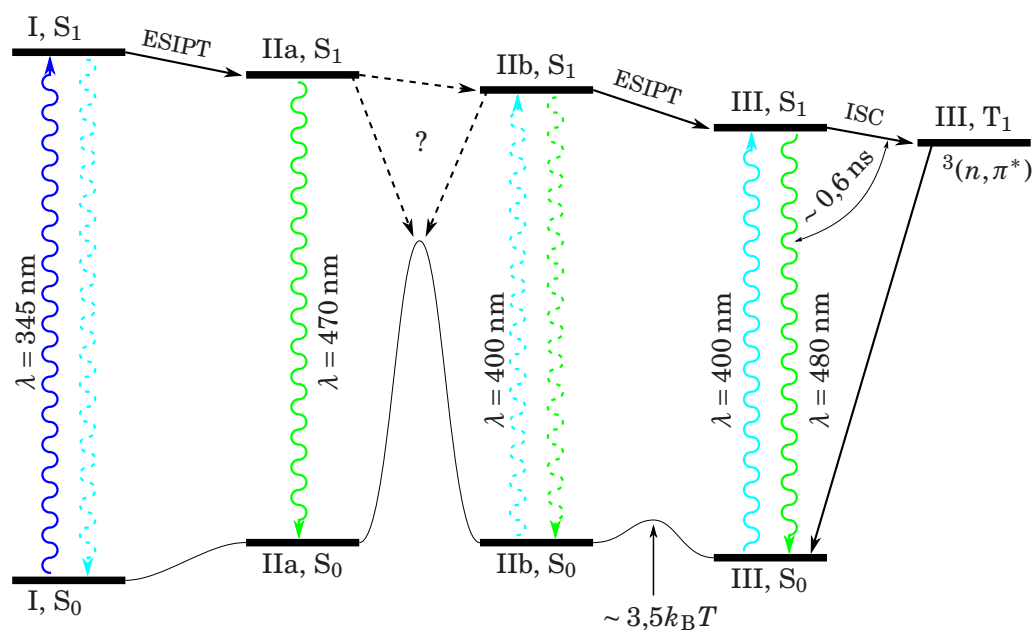
Słaba fluorescencja o długim czasie zaniku (> 5 ns) zmierzona w eksperymentach TCSPC może być w tym modelu przypisana dezaktywacji promienistej stanu B.

Hipoteza III

Dwie formy związku istnieją w roztworze jednocześnie w równowadze termodynamicznej. Pierwsza z form (A na rys. 4.46), występująca w roztworze w mniejszości, po wzbudzeniu ulega relaksacji radiacyjnej z bardzo dużą wydajnością kwantową. Druga (B) po długim czasie powraca w sposób nieradiacyjny do stanu podstawowego.

W pomiarach fluorescencji widać głównie formę A, a w pomiarach w podczerwieni głównie formę B. Jeżeli w stanie podstawowym cząsteczki forma IIb z przeniesieniem protonu istnieje w równowadze dynamicznej z formą III, możliwe jest ich przypisanie do A i B (rys. 4.46). Możliwe przejścia w stanie wzbudzonym są analogiczne do przejść opisanych w poprzedniej hipotezie.

W obu przypadkach (hipotezy II i III) przypisanie konkretnych tautomerów cząsteczek do stanów oznaczonych przez A i B może być niewystarczające do pełnego wytłumaczenia zjawiska. Dużą rolę może odgrywać rozpuszczalnik lub jego zanieczyszczenia. Zauważmy, że w obu cząsteczkach tautomer „keto” zaobserwowano w rozpuszczalnikach protycznych oraz w acetonitrylu, w którym zawsze znajdują się śladowe ilości wody. Cząsteczki chętnie tworzące wiązania wodorowe mogą spełniać kluczową rolę w stabilizacji formy III (NH) w roztworze. Oznacza to również, że tworzą one kompleksy z rozpuszczonymi molekułami. Świecąca forma A i „ciemna” forma B może być w obu przypadkach tym samym tautomerem, ale w różny sposób otoczonym cząsteczkami wody.



Rysunek 4.47: Diagram dla hipotezy IV – możliwy obserwowany schemat przejść pomiędzy poziomami energetycznymi w cząsteczkach zakładający przejście międzysystemowe do stanu trypletowego.

Jedno z najbardziej prawdopodobnych uzasadnień hipotez II i III opiera się na przypisaniu stanu trypletowego T_1 do formy ciemnej. Istnienie stanów trypletowych w tych cząsteczkach zostało potwierdzone pomiarami fosforescencji w niskich temperaturach [210]. Interpretacja ta, zakładająca że dodatnie pasma widm przejściowych w podczerwieni należą do jednej, długo żyjącej formy wzbudzonej, wymagałaby jednak istnienia ultrakrótkiego czasu przejścia ISC (ograniczonego z góry najdłuższym obserwowanym czasem ewolucji widma oscylacyjnego), co wydaje się mało prawdopodobne.

Z drugiej strony obliczone częstotliwości drgań w stanie T_1 leżą blisko drgań stanu S_1 (rys. 4.41 i 4.42). Możliwe jest zatem, że pasma stanu wzbudzonego o nieskończonym (w skali eksperymentu) czasie życia należą w rzeczywistości do drgań związanych z oboma stanami T_1 i S_1 , a obserwowany pozorny brak ewolucji spowodowany jest bliskim podobieństwem ich widm oscylacyjnych. Obserwacja ta pozwala sformułować ostatnią hipotezę.

Hipoteza IV

Zanik fluorescencji związków z czasem rzędu 0,6 ns jest związany z przejściem do długo żyjącego stanu trypletowego.

Diagram Jabłońskiego modelu związanego z tą hipotezą pokazany jest na rysunku 4.47. Zanim zaproponowane zostaną konkretne przypisania obserwowanych charakterystycznych czasów prześledźmy zebrane do tej pory informacje na temat spektroskopii i fotofizyki cząsteczek H2MQC i H4MQC i wynikające z nich przesłanki.

Za pomocą promieniowania o długości fali 400 nm można selektywnie wzbudzić dwie (IIb oraz III) z czterech form tautomerycznych cząsteczek. Wzbudzenie formy I wymaga

4. POMIARY ABSORPCJI PRZEJŚCIOWEJ

fotonów o wyższej energii. Obliczenia wskazują na istnienie małej bariery potencjału pomiędzy formą IIb i III w stanie podstawowym wynoszącej około $2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, co odpowiada $3,5 \cdot k_B T$ w temperaturze pokojowej (patrz tabela 4.2). Z równania Eyringa na stałą szybkości reakcji k

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G}{RT}}, \quad (4.4)$$

gdzie T jest temperaturą, a ΔG energią aktywacji, można oszacować, że czas osiągania równowagi termodynamicznej pomiędzy tymi stanami jest rzędu kilku lub kilkadziesiątu pikosekund. Oznacza to, że we wszystkich przeprowadzonych eksperymentach punktem wyjścia jest stan równowagowy pomiędzy formami IIb i III. Z drugiej strony w pomiarach NMR obserwowane są jedynie sygnały przypisane formom I i III, a forma IIb wydaje się być nieobecna. Brak sygnału NMR można tłumaczyć małą populacją formy IIb lub krótkim czasem przebywania cząsteczek w tej formie. Stosunek populacji form IIb i III rzędu 1:100 jest osiągalny, gdy różnica energii pomiędzy ich stanami podstawowymi wynosi około $2,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Dipolowe elektronowe momenty przejść $[\text{III}, S_1] \leftarrow [\text{III}, S_0]$ oraz $[\text{IIb}, S_1] \leftarrow [\text{IIb}, S_0]$ są prawie takie same [210]. Można zatem uznać, że krótki impuls światła o długości fali 393 nm lub 400 nm zastosowany w przeprowadzonych eksperymentach czasoworozdzielczych przenosi populacje form IIb i III do odpowiednich stanów wzbudzonych S_1 w tej samej proporcji. Wyniki obliczeń sugerują, że ewolucja układu w stanie wzbudzonym następuje w kierunku formy III, w której energia stanu S_1 jest mniejsza o około $10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ od energii stanu S_1 formy IIb (tab. 4.2 oraz rys. 4.18 i 4.19). Na drodze pomiędzy stanami może występować niewielka bariera potencjału (ponowne zastosowanie równania Eyringa pozwala oszacować czas zaniku stanu $[\text{IIb}, S_1]$ związanego z przeniesieniem protonu w stanie wzbudzonym na kilka pikosekund).

Populacja formy III wzbudzonej do stanu S_1 typu $^1(\pi, \pi^*)$ może zanikać na drodze dezaktywacji do stanu podstawowego z emisją fluorescencji lub przez przejście międzysystemowe (ISC) do bliskiego stanu trypletowego. Zgodnie z regułą El-Sayed'a najbardziej prawdopodobnym stanem docelowym przejścia międzysystemowego jest stan $^3(n, \pi^*)$ zwłaszcza, gdy jego energia jest bliska energii stanu S_1 .

Biorąc pod uwagę powyższe rozważania łatwo można wysunąć w wniosek, że czasy zaniku fluorescencji rzędu 0,6 ns zaobserwowane w eksperymentach TCSPC i FSF są związane z przejściem wzbudzonej cząsteczki do stanu trypletowego. Nie jest oczywiste, czy docelowym stanem trypletowym jest stan $^3(n, \pi^*)$, czy $^3(\pi, \pi^*)$.

Jeżeli założymy, że w stanie podstawowym w ACN występuje forma IIb, która następnie w eksperymentach czasoworozdzielczych zostaje wzbudzona, spodziewalibyśmy się zaobserwować fluorescencję emitowaną w procesie dezaktywacji $[\text{IIb}, S_1] \rightarrow [\text{IIb}, S_0]$ zanikającą z czasem charakterystycznym dla wcześniej wspomnianego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (przejścia pomiędzy IIb i III). Komponent fluorescencji, który można skojarzyć z tym zanikiem został faktycznie wyizolowany podczas analizy globalnej wyników eksperymentu FSF. Widma DAS tego komponentu fluorescencji oznaczone są czasami t_2 na rysunkach 4.22 i 4.24. Wyizolowane czasy zaników tych komponentów wynoszą odpowiednio $t_2 = 2,65 \text{ ps}$ dla H2MQC i $t_2 = 1,22 \text{ ps}$ dla H4MQC i zgadzają się z przedstawionym wyżej szacowaniem. Przesunięcie maksimum wspomnianych komponentów DAS względem maksimum głównego pasma fluorescencji zgadza się z różnicami obliczonych energii emisji pomiędzy formami IIb i III. Jeżeli powyższa interpretacja jest prawdziwa, możliwe jest, że zanik drgania stanu wzbudzonego

S_1 formy IIb został zaobserwowany dla cząsteczki H2MQC również w widmach absorpcji przejściowej w podczerwieni w okolicy liczby falowej 1175 cm^{-1} (patrz rys. 4.32).

Najdłuższe, kilkunanosekundowe czasy emisji zaobserwowane w eksperymentach TCSPC można w tym modelu przypisać luminescencji produktów rozpadu cząsteczek. W przypadku naświetlania ciągłym źródłem promieniowania rozpad może być inicjowany wzbudzeniem cząsteczki do wyższych trypletowych poziomów energetycznych, podczas gdy w ultraszybkich pomiarach bardziej prawdopodobna wydaje się absorpcja dwufotonowa.

Do przeanalizowania pozostał fragment modelu, opisujący procesy zachodzące po stronie enolowej cząsteczek (z udziałem form I i IIb). Pomiarów zależnych od temperatury widm NMR¹ związków rozpuszczonych w deuterowanych polarnych rozpuszczalnikach (niepublikowane tutaj) wykazały, że obserwowane tautomery I i III znajdują się w zależności od temperatury równowadze termodynamicznej. Oznacza to, że w pochodnych HQC atomy wodoru nie są wymieniane z deuterami pochodzącymi z rozpuszczalnika, a tym samym rozpuszczalnik (również protyczny) nie pełni roli pośredniczącej w procesie tautomeryzacji enol-keto, jak to ma miejsce w przypadku 7-hydroksychinoliny. W świetle tych wyników mechanizm dźwigu molekularnego wydaje się być jedynym realnym modelem opisującym ten proces.

Z drugiej strony przedstawione na rysunku 4.19 wyniki obliczeń wskazują na istnienie istotnie wysokiej bariery potencjału na etapie obrotu grupy karboksylowej przenoszącej atom wodoru pomiędzy formą IIa i IIb w stanie wzbudzonym. Wyniki te są sprzeczne z modelem dalekozasięgowej tautomeryzacji w stanie wzbudzonym zaproponowanym w [210], w którym po wzbudzeniu formy I (OH) światłem o długości fali 346 nm dochodzi do pełnego procesu tautomeryzacji pokazanej na rysunku 4.16 zakończonej emisją z formy III. Aby za pomocą tego modelu wytłumaczyć obserwowane pojedyncze pasmo emisji z dużym przesunięciem Stokesa, proces tautomeryzacji enol-keto w stanie wzbudzonym musiałby mieć praktycznie balistyczny charakter i zachodzić na pikosekundowej skali czasu.

W zaproponowanym w ramach hipotezy IV modelu można jednak łatwo wyjaśnić duże przesunięcie Stokesa obserwowane przy wzbudzaniu tautomerów enolowych. Pomocne tu są znów wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych. Zgodnie z nimi stany wzbudzone S_1 form I i IIa są prawie takie same, oddzielone od siebie niewielką barierą potencjału rzędu $1\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym jest zatem bardzo prawdopodobne, a na położenie punktu równowagi pomiędzy obiema formami można wpływać zmieniając własności otoczenia. Jeżeli zatem w rozpuszczalnikach polarnych w stanie wzbudzonym S_1 stabilizowana jest forma IIa, to większość emisji następuje po przeniesieniu protonu w stanie wzbudzonym. Jednocześnie energia stanu podstawowego w geometrii formy IIa jest znacznie podniesiona względem stanu podstawowego formy I, co tłumaczy duże obserwowane przesunięcie Stokesa. W rozpuszczalniku niepolarnym, jakim jest *n*-heksan, obserwuje się dwa pasma emisji, które można łatwo przypisać do fluorescencji form I i IIa. Innymi słowy, w zaproponowanym modelu emisja obserwowana po selektywnym wzbudzeniu formy III promieniowaniem o długości fali w okolicy 400 nm pokrywa się spektralnie z emisją z formy IIa po wzbudzeniu formy I na krótszej długości fali i następującym po nim przeniesieniu protonu. Dodatkowym argumentem przemawiającym za poprawnością tego modelu jest

¹Pomiary NMR zostały przeprowadzone w Instytucie Chemii Fizycznej PAN przez dra Mariusza Pietrzaka.

4. POMIARY ABSORPCJI PRZEJŚCIOWEJ

kształt widm fluorescencji H4MQC zmierzonych dla różnych długości fal wzbudzenia pokazanych na rysunku 4.44. Przesunięcie pozycji spektralnej głównego pasma emisji o około 15 nm pomiędzy fluorescencją przy wzbudzeniu na długościach fali 400 nm i 346 nm da się wytłumaczyć jedynie przy założeniu, że są to dwa różne pasma emisji. Podobny efekt niewielkiego przesunięcia (niepublikowany tutaj) obserwuje się dla niektórych innych pochodnych HQC.

Zaproponowany model nie wyklucza tautomeryzacji enol-keto badanych cząsteczek za pomocą mechanizmu dźwigu molekularnego. Prawdopodobnie zachodzi ona jednak z bardzo małą wydajnością z powodu potencjalnie wysokiej bariery pomiędzy formami IIa i IIb. Definitywne stwierdzenie, czy tautomeryzacja zachodzi w stanie wzbudzonym, czy też z towarzyszącą jej dezaktywacją przez przecięcie stożkowe wydaje się na bieżącym etapie badań niemożliwe.

Pełne wyjaśnienie wszystkich zachodzących zjawisk wymaga dalszych badań. Jednym z kluczowych doświadczeń, które można wykonać w celu wyjaśnienia roli kompleksów w fotofizyce cząsteczek, jest pomiar zarówno stacjonarnych, jak i czasoworozdzielczych widm absorpcji i fluorescencji z kontrolowanymi stężeniami wody w acetonitrylu (również w suchym rozpuszczalniku). Ciekawe byłoby również wykonanie pomiarów czasoworozdzielczych z różnymi długościami fali impulsów wzbudzających, w celu prześledzenia procesów zaczynających się od wzbudzenia formy I (OH) w tych związkach.

Rozdział 5

Podsumowanie

Prace zrealizowane przez autora, które zostały opisane w niniejszej dysertacji można podzielić na dwie kategorie. Pierwsza z nich, to inżynieria optyczna i elektroniczna, do której zalicza się budowę i charakteryzację czasoworozdzielczego spektrometru. Prace związane z tą częścią zostały opisane w rozdziale 3. Drugą kategorią jest spektroskopia układów chemicznych, czyli pomiary porównawcze oraz nowe, oryginalne pomiary związków, w których spodziewana była ultraszybka dynamika procesów indukowanych światłem. Obróbka danych oraz analiza uzyskanych wyników również należy do tej kategorii. Część chemiczna opisana została w rozdziale 4.

W ramach podsumowania, poniżej przedstawiona została lista prac wykonanych przez autora, które ostatecznie doprowadziły do powstania dysertacji. Na końcu umieszczone zostały rezultaty, które według autora zasługują na szczególne odnotowanie.

Prace z zakresu inżynierii optycznej i elektronicznej

- Instalacja, justowanie i optymalizacja komercyjnych i zastanych części układu optycznego: oscylatora femtosekundowego, wzmacniacza regeneratywnego (RegA 9000, Coherent), wzmacniacza parametrycznego (OPA 9800, Coherent), laserów pompujących, linii opóźniającej (seria IMS, Newport), spektrografu (Schamrock 303i, Andor).
- Zaprojektowanie i budowa tandemu streczer-kompresor, w tym:
 - pomiar dyspersji wnęki wzmacniacza regeneratywnego metodą interferencji spektralnej,
 - symulacja parametrów układu z wykorzystaniem pakietu *Lab2*,
 - zaprojektowanie i budowa uchwytów kinematycznych niektórych elementów kompresora.
- Zaprojektowanie i budowa podukładu wytwarzającego średnią podczerwień w procesie DFG, w tym:
 - implementacja obliczeń numerycznych dopasowania fazowego i własności optycznych kryształów jedno- i dwuosiowych,
 - analiza dostępnych na rynku kryształów nieliniowych,
 - dobór optymalnego kryształu.

5. PODSUMOWANIE

- Budowa podukładu generacji drugiej harmonicznej.
- Budowa podukładu pomiarowego wykorzystującego schemat detekcji trzech widm, w tym:
 - zaprojektowanie i budowa obracającego się uchwyty próbki.
- Budowa prototypowej kamery podczerwonej z dwuwymiarowym detektorem opartym na półprzewodniku HgCdTe, w tym:
 - zaprojektowanie, prototypowanie i oprogramowanie układu elektronicznego dla kamery w architekturze SoC,
 - zaprojektowanie i prototypowanie monitorowanego układu zasilającego dla kamery,
 - zaprojektowanie, prototypowanie i złożenie elementów mechanicznych obudowy kamery,
 - charakteryzacja kamery: identyfikacja pikseli o obniżonych parametrach, korekcja niejednorodności pikseli, optymalizacja parametrów pracy kamery,
 - opracowanie procedur kalibracyjnych kamery zamontowanej na spektrografie,
 - opracowanie i implementacja algorytmu korekcji wykluczonych pikseli.
- Zaprojektowanie i budowa modułu elektronicznego do synchronizacji układu pomiarowego.
- Implementacja w środowisku LabView oprogramowania do sterowania, kontroli i akwizycji danych z układu doświadczalnego.
- Charakteryzacja układu doświadczalnego, w tym:
 - charakteryzacja widma i energii wytwarzanych w układzie impulsów światła,
 - pomiar funkcji autokorelacji impulsów wiązki fundamentalnej,
 - charakteryzacja impulsów średniej podczerwieni metodą widmowo rozdzielonej wzajemnej korelacji,
 - wyznaczenie funkcji aparaturowej układu za pomocą absorpcji przejściowej w krzemie,
 - pomiar szumów i stabilności energetycznej wiązek impulsów optycznych.

Prace z zakresu spektroskopii układów chemicznych

- Implementacja interaktywnego oprogramowania do analizy i obróbki numerycznej wyników pomiarów zgodnie ze schematem opisanym w rozdziale 3.3.6,
- Pomiary porównawcze kumaryny 337, w tym:
 - pomiar widm absorpcji przejściowej związku rozpuszczonego w acetonitrylu i N-metyloanilinie w dwóch obszarach spektralnych,
 - pomiar w różnych konfiguracjach polaryzacji,
 - porównanie z wynikami literaturowymi i dyskusja,

-
- systematyczna optymalizacja układu doświadczalnego podczas rejestrowania referencyjnych widm kumaryny.
 - Pomiary pochodnych karbonylowych 7-hydroksychinoliny (oznaczonych akronimami H2MQC i H4MQC), w tym:
 - pomiar widm absorpcji stacjonarnej związków rozpuszczonych w acetonitrylu i *n*-heksanie za pomocą spektrometru fourierowskiego,
 - pomiar widm absorpcji przejściowej związków rozpuszczonych w acetonitrylu w całym dostępnym zakresie spektralnym podczerwieni,
 - analiza i dyskusja wyników w kontekście wcześniejszych publikacji oraz dodatkowo zmierzonych czasoworozdzielczych widm fluorescencji,
 - Pomiary widm przejściowych innych związków, w tym anilów, boranilów i monotiodibenzoilometanu (wybrane wyniki przedstawione zostały w dodatku B).

Aspekty pracy warte szczególnego odnotowania

- Budowa pierwszego w Polsce układu doświadczalnego służącego do pomiarów czasoworozdzielczej spektroskopii absorpcji przejściowej w średniej podczerwieni.
- Budowa prototypowej, unikalnej kamery, czulej w szerokim zakresie podczerwieni, przeznaczonej do pomiarów spektroskopowych.
- Opracowanie i budowa trzywiązkowego schematu pomiarowego umożliwiającego monitorowanie widma impulsów podczerwonych oraz zmian widm stacjonarnych badanych próbek podczas trwania pomiaru.
- Pierwsze zastosowanie nowego kryształu nieliniowego HgGa₂S₄ do wydajnej generacji impulsów średniej podczerwieni w układzie spektroskopowym.
- Pomiary dynamiki wzbudzonych pochodnych karbonylowych 7-hydroksychinoliny (H2MQC i H4MQC) oraz próba wytłumaczenia rozbieżności rezultatów uzyskanych z użyciem różnych technik czasoworozdzielczych. Weryfikacja hipotezy zachodzenia odwrotnej tautomeryzacji cząsteczek w procesie podwójnego przeniesienia protonu za pomocą mechanizmu „dźwigu molekularnego”.

Dodatek A

Algorytm korekcji wykluczonych pikseli

A.1 Zastosowanie

Opisany algorytm [145] przeznaczony jest do korygowania klatek pochodzących z dwuwymiarowych detektorów podczerwieni, w których odczytywane obrazy są lokalnie skorelowane przestrzenne, lub mówiąc prościej sąsiednie kolumny i rzędy pikseli są podobne. Oryginalnie został zaprojektowany na potrzeby korekcji klatek pochodzących z kamery HgCdTe (MCT) czulej w podczerwieni, zamontowanej w spektrografie. Zanim opisany algorytm może zostać zastosowany, obraz z kamery zostaje poddany korekcji niejednorodności odpowiedzi pikseli [137, 217].

Przy odtwarzaniu wartości brakującego pikseli korzysta się z wartości ośmiu pikseli znajdujących się w jego bezpośrednim sąsiedztwie. Przy analizie danych spektroskopowych otrzymanych z dwuwymiarowego detektora matrycowego wykorzystuje się znajomość charakteru mierzonego sygnału. W każdym punkcie matrycy intensywność może być lokalnie przybliżona przez wyrażenie

$$I(x, y) = s(x)p(y) + X(x, y), \quad (\text{A.1})$$

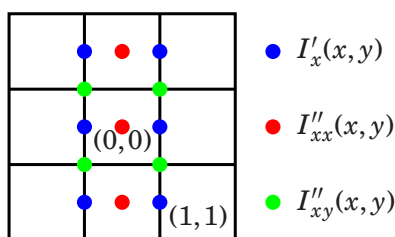
gdzie $s(x)$ jest mierzonym widmem, $p(y)$ jest przestrzennym profilem natężenia w pionowym kierunku, a $X(x, y)$ jest zmienną losową opisującą czasowy i przestrzenny szum matrycy [218].

Podobieństwo profili w sąsiednich kolumnach i wierszach stanowi podstawę dla rozumowania w wprowadzeniu zaprezentowanego algorytmu.

A.2 Algorytm

Intensywność dana równaniem A.1 może być przybliżona szeregiem Taylora

$$\begin{aligned} I(x, y) = & s(0)p(0) + xp(0)s'_x(0) + ys(0)p'_y(0) \\ & + \frac{x^2}{2}p(0)s''_{xx}(0) + \frac{y^2}{2}s(0)p''_{yy}(0) \\ & + xys'_x(0)p'_y(0) + O(x, y) + X(x, y), \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$



Rysunek A.1: Punkty, w których obliczane są pochodne (pochodne względem y zostały pominięte dla przejrzystości).

gdzie $O(x, y)$ opisuje człony trzeciego i wyższych rzędów, które są pomijane.

Rozpatrzmy kwadrat dziewięciu pikseli i ustalmy współrzędne $(0, 0)$ w jego środku. Celem poniższej analizy jest wyprowadzenie współczynników nieobciążonego estymatora \hat{i}_α wartości środkowego piksela będącego liniową kombinacją wartości pozostałych ośmiu pikseli, który minimalizuje odchyłkę średniokwadratową dla funkcji w postaci danej wzorem A.2. Parametr α używany będzie do indeksowania różnych rozkładów wykluczonych pikseli otaczających piksel środkowy. W przypadku izolowanego wykluczonego piksela rozkład będzie oznaczany przez $\alpha = 0$.

Pierwsze i drugie pochodne można przybliżyć dla wybranych współrzędnych (rys. A.1) za pomocą powszechnie używanych wzorów różnicowych

$$\begin{aligned}
 I''_{xx}(0, y) &= I(-1, y) - 2I(0, y) + I(1, y) \\
 &\text{for } y \in \{-1, 0, 1\}, \\
 I''_{yy}(x, 0) &= I(x, -1) - 2I(x, 0) + I(x, 1) \\
 &\text{for } x \in \{-1, 0, 1\}, \\
 I''_{xy}(x, y) &= I(x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}) - I(x - \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}) \\
 &\quad - I(x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}) + I(x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}) \\
 &\text{for } x \in \{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}, y \in \{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}, \\
 I'_x(x, y) &= I(x + \frac{1}{2}, y) - I(x - \frac{1}{2}, y) \\
 &\text{for } x \in \{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}, y \in \{-1, 0, 1\}, \\
 I'_y(x, y) &= I(x, y + \frac{1}{2}) - I(x, y - \frac{1}{2}) \\
 &\text{for } x \in \{-1, 0, 1\}, y \in \{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}.
 \end{aligned} \tag{A.3}$$

Zakładając, że sąsiednie pochodne mają podobne wartości, możemy wprowadzić funkcję celu, jako Euklidesowską odległość wartości tych pochodnych od odpowiadających im średnich. Rozwiązanie otrzymuje się przez minimalizację funkcji celu w jej parametrach swobodnych (dla najprostszego przypadku $\alpha = 0$ jest to wartość środkowego piksela \hat{i}_0 podstawiona wszędzie w miejsce brakującej wartości $I(0, 0)$).

Dwie różne funkcje celu mogą być zdefiniowane: D_1 dla zwykłych drugich pochodnych i D_2 dla mieszanych drugich pochodnych

$$\begin{aligned}
 D_1^2 &= \sum_{y=-1..1} (\langle I''_{xx}(0, y) \rangle_y - I''_{xx}(0, y))^2 \\
 &\quad + \sum_{x=-1..1} (\langle I''_{yy}(x, 0) \rangle_x - I''_{yy}(x, 0))^2,
 \end{aligned} \tag{A.4}$$

$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{4}$
$\frac{1}{2}$	X	$\frac{1}{2}$
$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{4}$

Rysunek A.2: Współczynniki korekcji dla izolowanego piksela.

X	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}$
$\frac{1}{4}$	X	$\frac{3}{4}$
$-\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$-\frac{1}{2}$

0	X	0
$\frac{1}{2}$	X	$\frac{1}{2}$
$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$

$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	X
X	X	1
$-\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	-1

X	X	$\frac{1}{2}$
X	X	X
X	1	$-\frac{1}{2}$

Rysunek A.3: Przykłady wyznaczonych współczynników korekcji.

$$D_2^2 = \sum_{x \in \{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}} \sum_{y \in \{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}} \left(\langle I''_{xy}(x, y) \rangle_{xy} - I''_{xy}(x, y) \right)^2, \quad (\text{A.5})$$

gdzie notacja $\langle \cdot \rangle_x$ oznacza średnią arytmetyczną po dostępnych współrzędnych x .

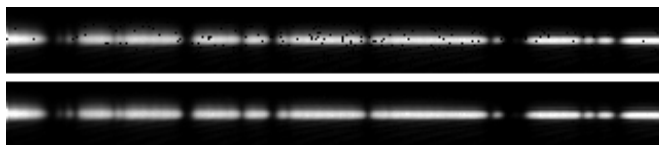
Minimalizacja którejkolwiek z funkcji celu po parametrze \hat{i}_0

$$\frac{\partial D_1(\hat{i}_0)}{\partial \hat{i}_0} = 0, \quad \text{lub} \quad \frac{\partial D_2(\hat{i}_0)}{\partial \hat{i}_0} = 0 \quad (\text{A.6})$$

daje to samo rozwiązanie pokazane na rysunku A.2

$$\begin{aligned} \hat{i}_0 &= \frac{1}{2} (I(-1, 0) + I(1, 0) + I(0, -1) + I(0, 1)) \\ &\quad - \frac{1}{4} (I(-1, -1) + I(-1, 1) + I(1, -1) + I(1, 1)) \\ &= \sum_{x=-1..1} \sum_{y=-1..1} \beta_0(x, y) I(x, y), \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

gdzie $\beta_\alpha(x, y)$ oznacza zbiory liniowych współczynników znalezionych estymatorów oraz $\beta_\alpha(0, 0) = 0$. Funkcje celu D_1 i D_2 są równoważne.



Rysunek A.4: Działanie algorytmu korekcji – fragment typowej klatki przed (góra) i po (dół) korekcji. Widoczne linie absorpcyjne wody w powietrzu w okolicy długości fali $\lambda = 5 \mu\text{m}$.

W rzeczywistych matrycach podczerwonych często się zdarza, że w otoczeniu jednego wykluczonego piksela znajduje się więcej innych wykluczonych. Obserwowane są też klastry wykluczonych pikseli. W takich przypadkach wyżej wyprowadzony estymator nie da się zastosować. Istnieje 256 różnych rozkładów wykluczonych pikseli (indeksowanych przez α) znajdujących się w otoczeniu środkowego piksela w rozpatrywanym dziewięciopikselowym kwadracie. Symetrie lustrzane i obrotowe redukują tę liczbę do 64. Schematy korekcyjne mogą być wyprowadzone dla 63 z nich. Aby skorygować ostatni z nich – środkowy piksel w klastrze dziewięciu wykluczonych pikseli – potrzebny jest więcej niż jeden przebieg algorytmu.

Strategia wyprowadzania pozostałych estymatorów jest bardzo podobna do tej pokazanej dla piksela izolowanego wykluczonego piksela. Dla każdego rozkładu (α) w funkcji celu D_1 intensywności wszystkich wykluczonych pikseli są zastępowane przez parametry swobodne. Minimalizacja funkcji celu po tych parametrach daje układ równań liniowych na współczynniki estymatora \hat{i}_α . Nie zawsze jednak istnieje jednoznaczne rozwiązanie tego układu. Może tak się zdarzyć dla dużej liczby k wykluczonych pikseli w otoczeniu. Dla takich przypadków założenie, że $I(x, y)$ jest lokalnie wielomianem drugiego rzędu jest za słabe i niezbędne jest wprowadzenie dodatkowych funkcji celu lub więzów. Podobnie, jak w ogólnym przypadku zakłada się, że sąsiednie pierwsze pochodne mają podobne wartości, a dodatkowe funkcje celu są wprowadzane w naturalny sposób jako Euklidesowska odległość ich wartości od ich odpowiednich średnich.

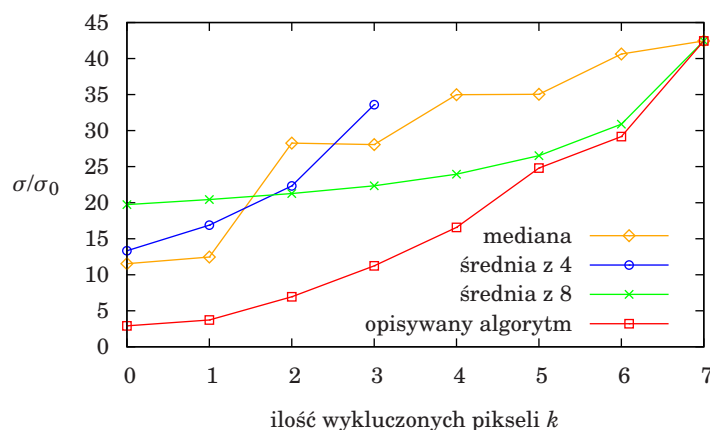
$$D_3^2 = \sum_{x \in \{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}} \sum_{y \in \{-1..1\}} (\langle I'_x(x, y) \rangle_y - I'_x(x, y))^2 + \sum_{y \in \{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}} \sum_{x \in \{-1..1\}} (\langle I'_y(x, y) \rangle_x - I'_y(x, y))^2. \quad (\text{A.8})$$

Jeśli powyższa funkcja nie jest wystarczająca wprowadza się ostatnią funkcję celu D_4 traktującą w analogiczny sposób wartości pikseli

$$D_4^2 = \sum_{x \in \{-1..1\}} \sum_{y \in \{-1..1\}} (\langle I(x, y) \rangle_y - I(x, y))^2 + \sum_{y \in \{-1..1\}} \sum_{x \in \{-1..1\}} (\langle I(x, y) \rangle_x - I(x, y))^2. \quad (\text{A.9})$$

Dodatkowe więzy wynikają z niejednoznaczności wartości średnich pewnych pochodnych. Na przykład, jeśli w kwadracie cała kolumna lub wiersz jest wypełniona wykluczonymi pikselami, odpowiednia średnia wartość drugiej pochodnej nie może zostać wyestymowana i zakłada się, że jest równa 0.

Podsumowując, dla każdego rozkładu wykluczonych pikseli α budowany jest układ równań liniowych. Układ składa się z więzów, które należy zastosować dla danego rozkładu oraz z równań opisujących minimalizację pewnej liczby funkcji celu (branych



Rysunek A.5: Porównanie algorytmów korekcji – względny błąd estymacji w funkcji liczby k sąsiednich wykluczonych pikseli. Dane są normalizowane przez odchylenie standardowe szumu σ_0 wyznaczone z „ciemnego” fragmentu klatki. Punkty zostały dla przejrzystości połączone liniami prowadzącymi.

w kolejności D_1, D_3, D_4), które są niezbędne, aby układ równań posiadał jednoznaczne rozwiązanie dla \hat{i}_α . Otrzymane w ten sposób zbiory współczynników liniowych $\beta_\alpha(x, y)$ stanowią rodzinę estymatorów, która stosowana jest do korekcji.

Kilka przykładów rozwiązań pokazane jest na rysunku A.3. Przykładowy fragment widma przed i po korekcji znajduje się na rysunku A.4.

Analiza numeryczna i doświadczenia wykazały, że korekcja obrazów za pomocą zaprezentowanego tu algorytmu pozwala na ponad trzykrotne zmniejszenie błędów estymacji dla najczęściej spotykanych rozkładów ($k \leq 2$) w porównaniu z kilkoma innymi często stosowanymi schematami korekcji – średnią i medianą sąsiadów (rys. A.5). Ze względu na własności współczynników $\beta_\alpha(x, y)$ algorytm jest łatwy do zaimplementowania w układzie programowalnej logiki (FPGA) z wykorzystaniem niewielkiej ilości zasobów. Szczegółowy opis tych własności i metodologia analizy działania algorytmu znajduje się w [145].

Dodatek B

Wybrane wyniki innych pomiarów

Wyniki pomiarów przedstawione i przeanalizowane w głównym tekście pracy nie są jedynymi otrzymanymi przy użyciu zbudowanego układu eksperymentalnego. Poniżej zaprezentowane są wybrane mapy czasoworozdzielczych widm absorpcji przejściowej wraz z krótkimi komentarzami. Wyniki te wymagają dalszej analizy i uzupełnienia przy użyciu innych metod badawczych.

Dużą grupą mierzonych związków były anile i boranile, pochodne salicylidenoaniliny. Widma przejściowe kilku z nich pokazane są w sekcjach B.1 – B.5. Cząsteczki były mierzone parami, w wersjach z istniejącym i zablokowanym wiązaniem wodorowym. W całej rodzinie obserwuje się bardzo zróżnicowane dynamiki po wzbudzeniu – od jednowykładniczego powrotu do stanu podstawowego, przez przeniesienie protonu, skomplikowaną wieloetapową dynamikę związaną ze zmianą konformacji aż do izomerizacji w stanie wzbudzonym.

Pierwszym przykładem wartym krótkiego opisanie są pochodne nitrowe przedstawione w sekcjach B.1 i B.2. Cząsteczki wykazują trzyetapową dynamikę najprawdopodobniej związaną ze zmianą konformacji (skręceniem) cząsteczki w stanie wzbudzonym. Analiza globalna rejonu w okolicy pasma stanu wzbudzonego (1595 cm^{-1} na rysunku B.4) daje w rezultacie dwa czasy: ok. 300 fs narastania i 4,4 ps opadania pasma. Nie oznacza to jednak, że cząsteczka powraca do minimum energii po tym czasie. Dalsza ewolucja następuje z czasem ok. 13 ps i wygląda, jak powracanie przesuniętych energii drgań stanu podstawowego na swoje oryginalne pozycje. Jedną z interpretacji tego wyniku jest trzyetapowy proces: ultraszybkie skręcenie cząsteczki w stanie wzbudzonym, powrót do stanu podstawowego a następnie relaksacja cząsteczki w stanie podstawowym polegająca na odwróceniu początkowego skręcenia.

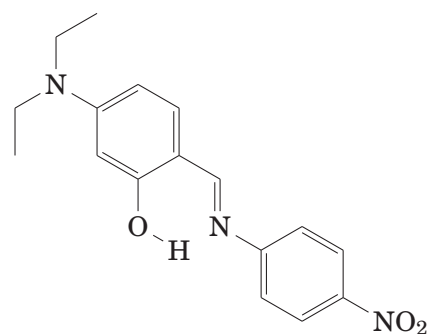
Innym ciekawym przykładem jest pochodna cyjanowa, w której zaobserwowano dwuwykładniczą dynamikę związaną z przeniesieniem protonu w stanie wzbudzonym. Do obserwacji przeniesienia protonu wykorzystany został pomiar dynamiki drgania wiązania $\text{C}\equiv\text{N}$ (rys. B.10), które jest swego rodzaju markerem całego procesu. Tuż po wzbudzeniu następuje wybielanie pasma drgania podstawowego znajdującego się w pobliżu 2255 cm^{-1} i natychmiastowe pojawienie się pasma o liczbie falowej 2195 cm^{-1} . Pasma stanu wzbudzonego zanika następnie z czasem 2,25 ps i z tą samą stałą czasową obserwuje się powstawanie kolejnego pasma stanu wzbudzonego na pozycji 2229 cm^{-1} . Następnie cały układ powraca do stanu podstawowego z czasem 97 ps. Komplementarne czasoworozdzielcze pomiary fluorescencji tego samego związku oraz związku w wersji

B. WYBRANE WYNIKI INNYCH POMIARÓW

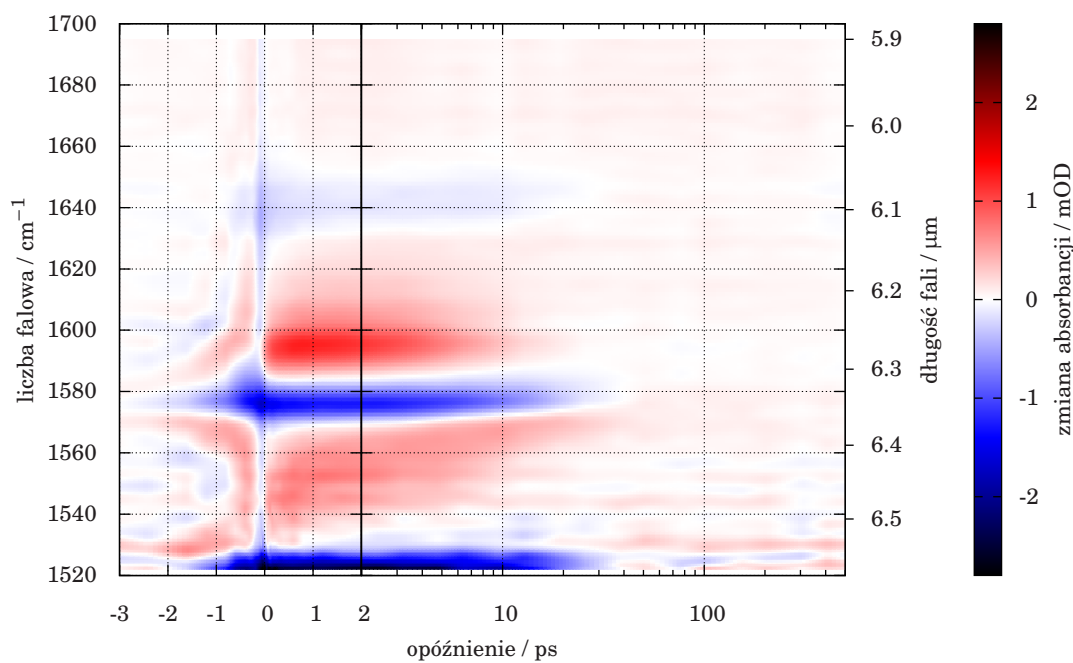
zdeuterowanej wyraźnie sugerują, że proces zachodzący w czasie 2,25 ps to przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT).

Ostatnim związkiem, którego pomiary zostały zamieszczone w sekcji B.6 tego dodatku, jest monotiodibenzoilometan (1,3-difenyl-3-tioksopropan-1-on) [219, 220]. Cząsteczka wykazuje zróżnicowane zachowanie w zależności od polarności rozpuszczalnika. W rozpuszczalnikach niepolarnych i słabo polarnych światło indukuje wyraźną reakcję chemiczną (najprawdopodobniej tautomeryzację), którą można zaobserwować również na powolnych zmianach widm stacjonarnych podczas pomiaru (rys. B.16 i B.20). Dla cząsteczki zostało przeprowadzone również szereg pomiarów w rejonie drgań rozciągających wodorów. Przykładowa mapa znajduje się na rysunku B.14.

B.1 Anile – pochodna nitrowa

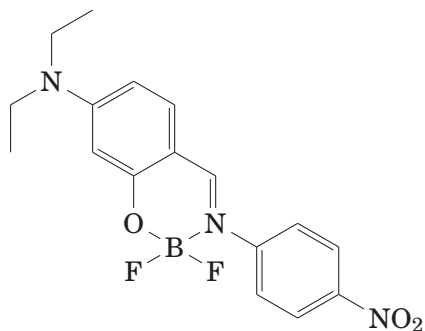


Rysunek B.1: Wzór strukturalny.

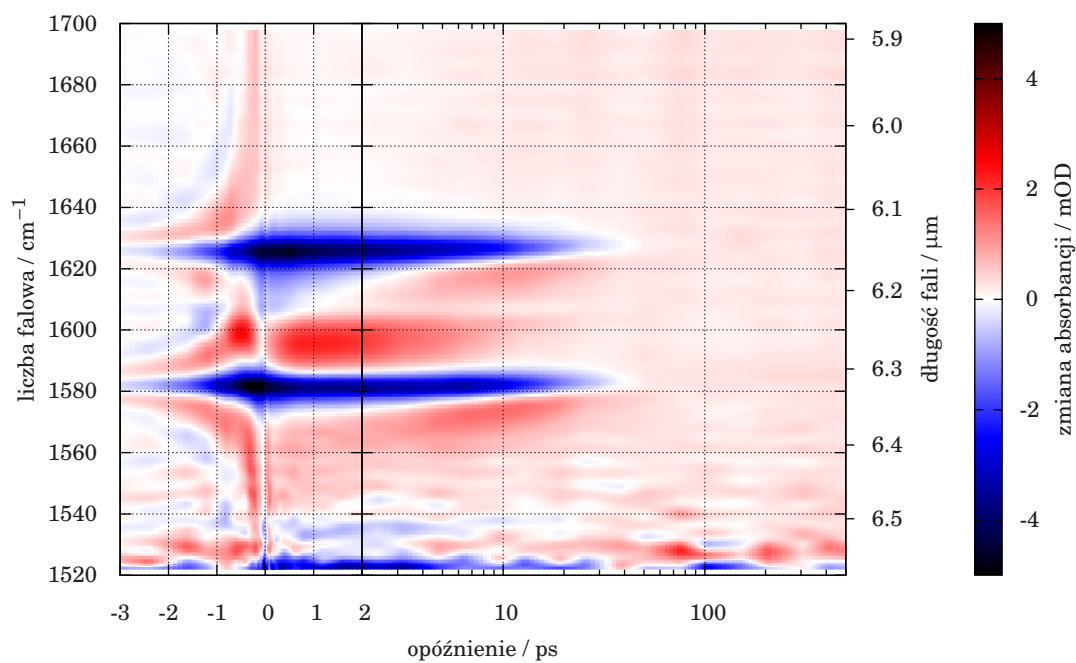


Rysunek B.2: Mapa absorpcji przejściowej – próbka rozpuszczona w acetonitrylu, polaryzacja pod kątem magicznym.

B.2 Boranile – Pochodna nitrowa

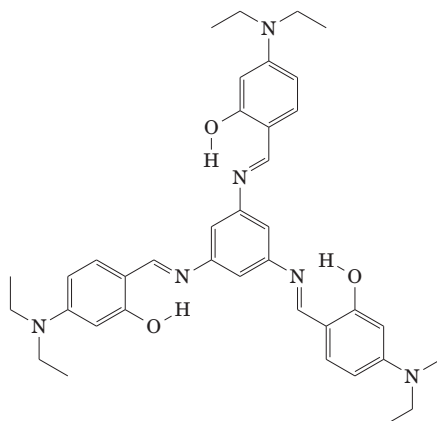


Rysunek B.3: Wzór strukturalny.

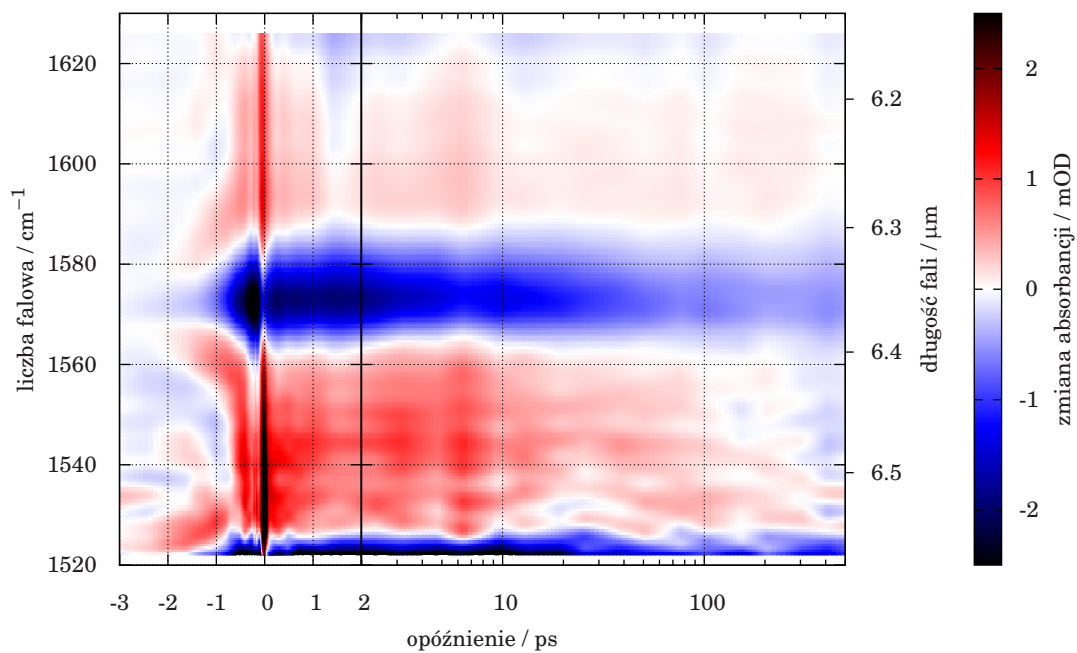


Rysunek B.4: Mapa absorpcji przejściowej – próbka rozpuszczona w acetonitrylu, polaryzacja pod kątem magicznym.

B.3 Anile – pochodna o potrójnej symetrii

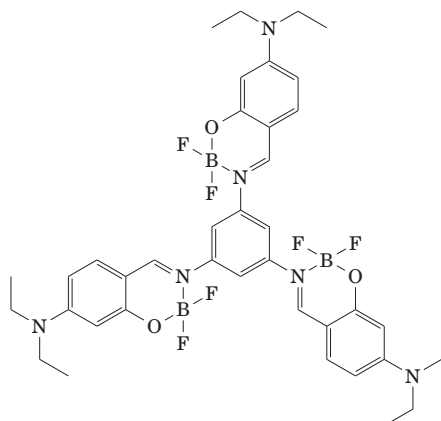


Rysunek B.5: Wzór strukturalny.

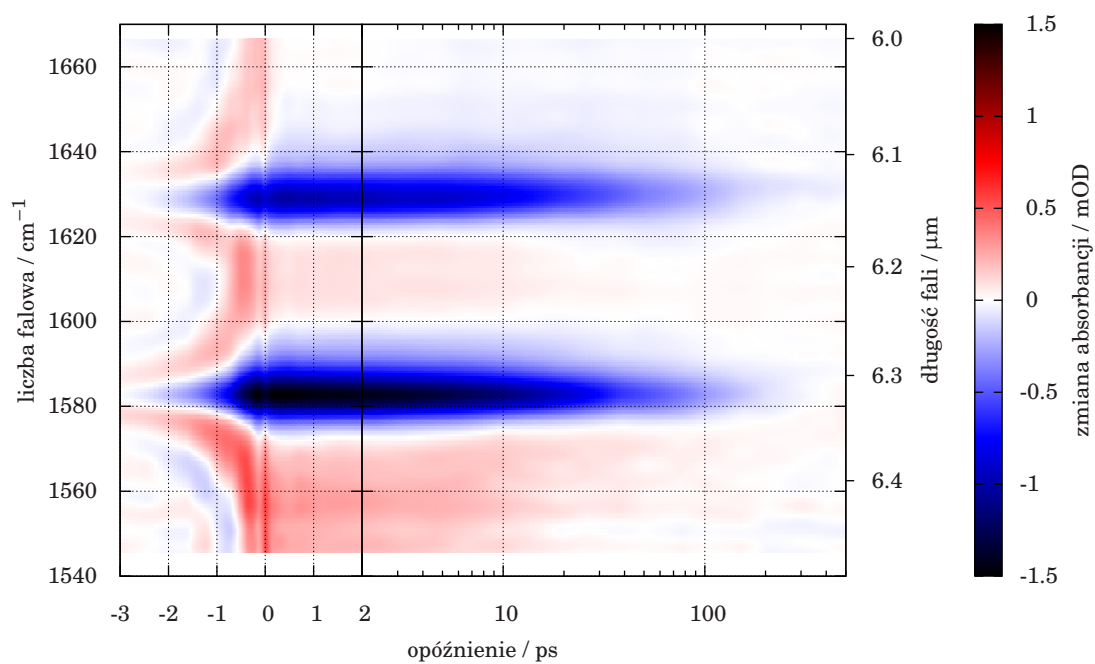


Rysunek B.6: Mapa absorpcji przejściowej – próbka rozpuszczona w acetonitrylu, polaryzacja pod kątem magicznym.

B.4 Boranile – pochodna o potrójnej symetrii

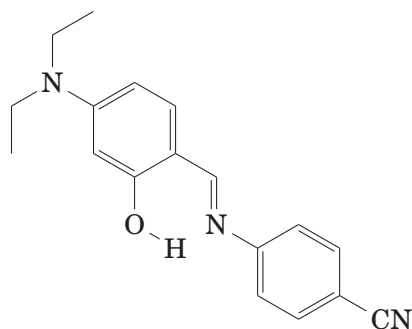


Rysunek B.7: Wzór strukturalny.

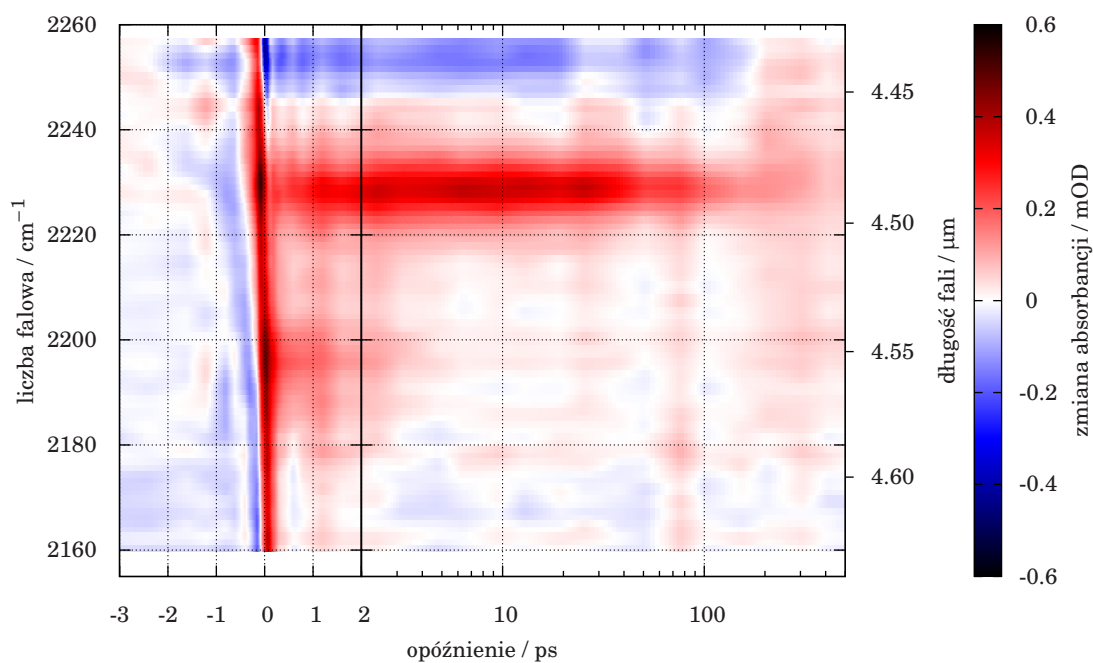


Rysunek B.8: Mapa absorpcji przejściowej – próbka rozpuszczona w acetonitrylu, polaryzacja pod kątem magicznym.

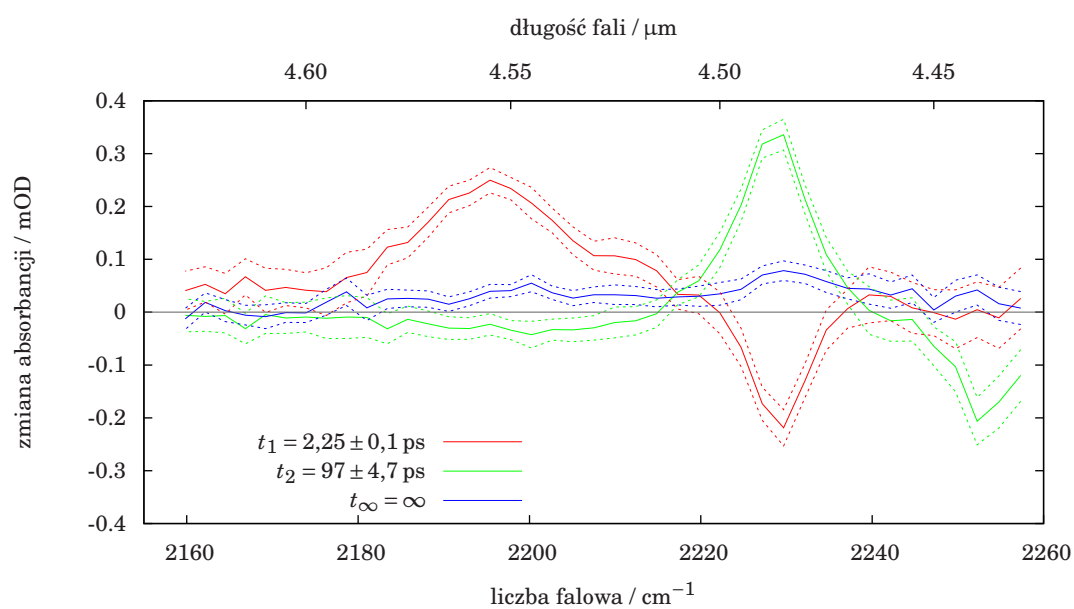
B.5 Anile – pochodna cyjanowa



Rysunek B.9: Wzór strukturalny.

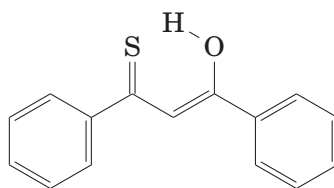


Rysunek B.10: Mapa absorpcji przejściowej – próbka rozpuszczona w acetonitrylu, polaryzacja pod kątem magicznym.

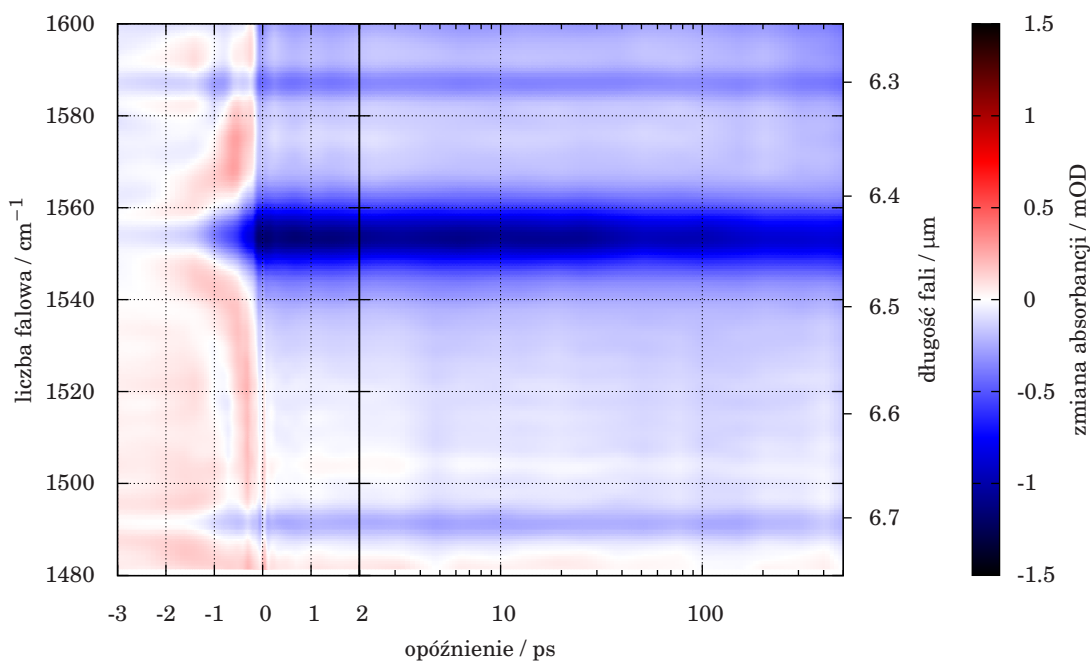


Rysunek B.11: Widma absorpcji przejściowej skojarzone z zanikami (DAS) – dla pomiaru przedstawionego na mapie B.10.

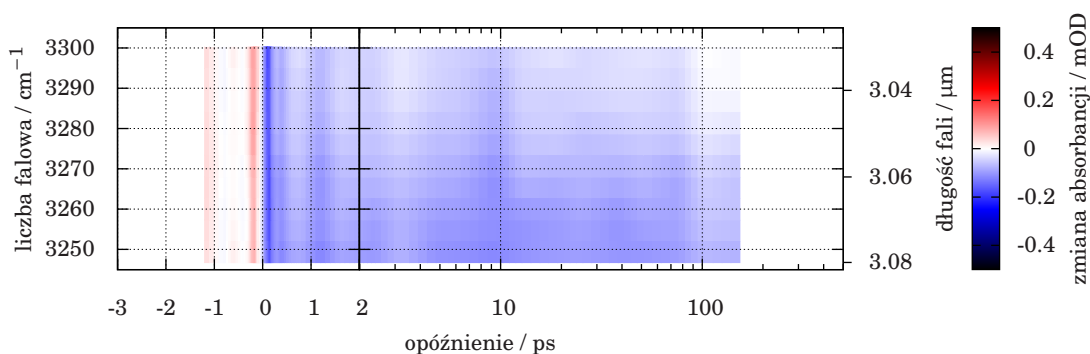
B.6 Monotiodibenzoilometan



Rysunek B.12: Wzór strukturalny – jedna z wielu możliwych form tautomerycznych (forma e-CCC).

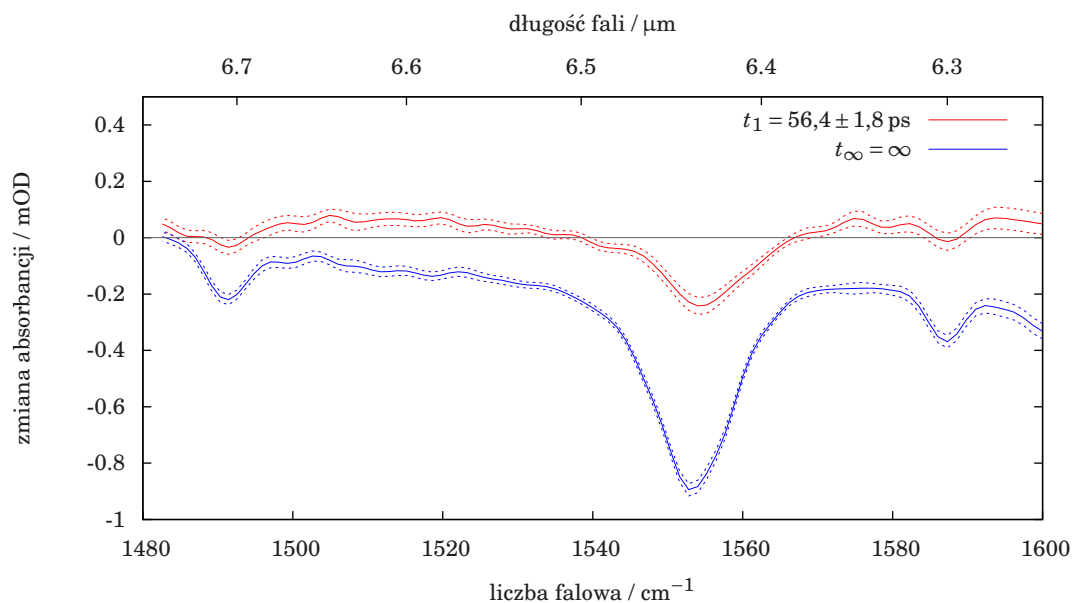


Rysunek B.13: Mapa absorpcji przejściowej – próbka rozpuszczona w **dichlorometanie**, polaryzacja pod kątem magicznym.

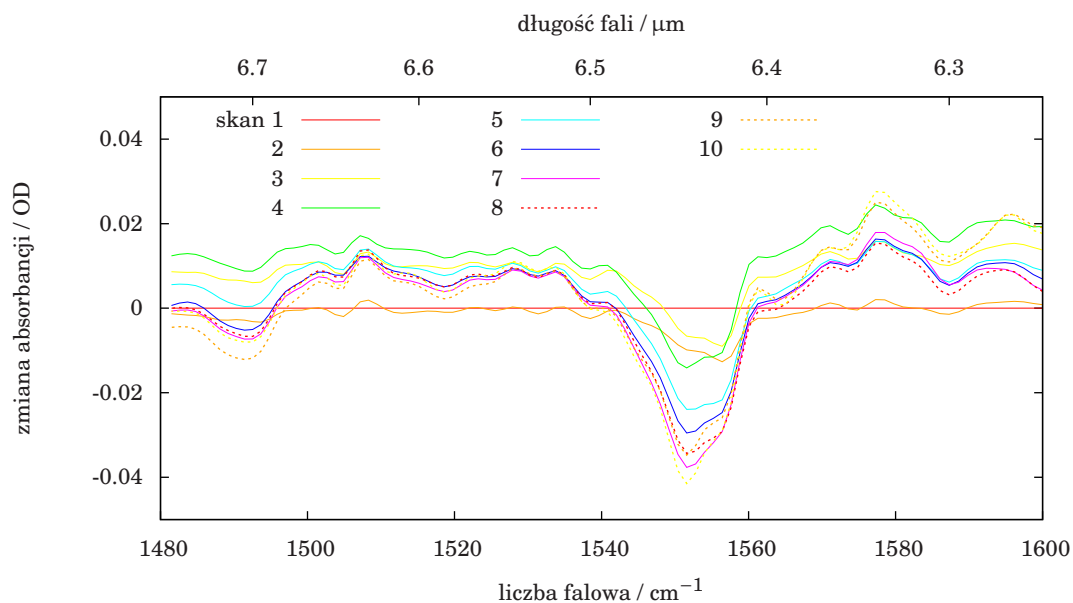


Rysunek B.14: Mapa absorpcji przejściowej – próbka rozpuszczona w **dichlorometanie**, polaryzacja pod kątem magicznym. Zmiana absorpcji po wzbudzeniu wynosi ok. $-100 \mu\text{OD}$.

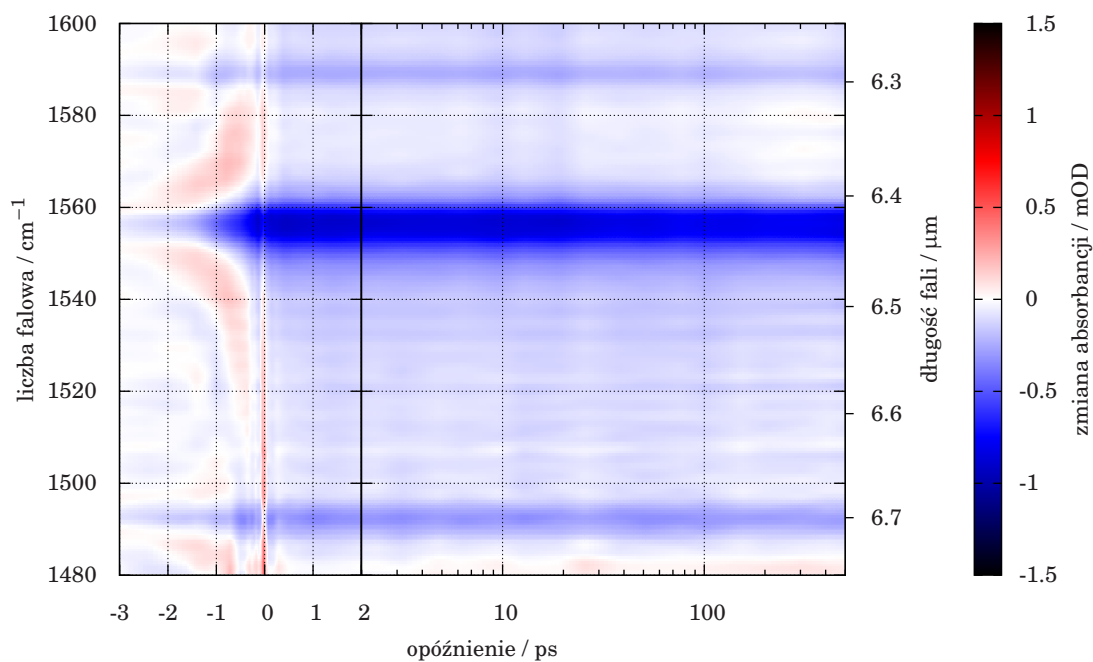
B. WYBRANE WYNIKI INNYCH POMIARÓW



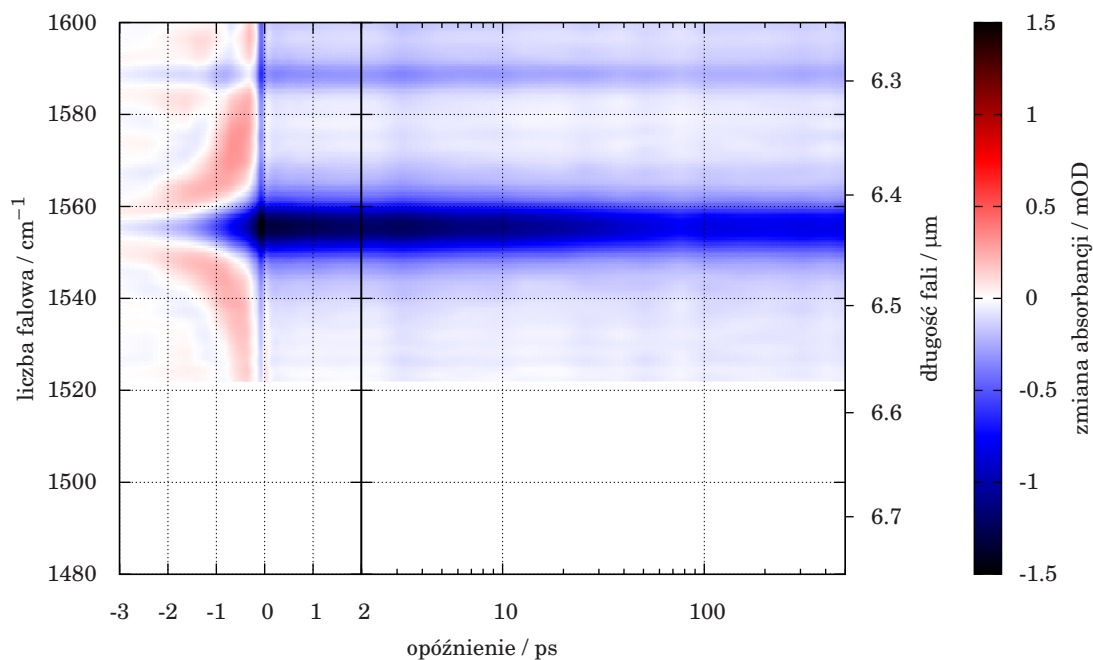
Rysunek B.15: Widma absorpcji przejściowej skojarzone z zanikami (DAS) dla pomiaru przedstawionego na mapie B.13.



Rysunek B.16: Wolne zmiany absorpcji stacjonarnej względem widma początkowego dla pomiaru przedstawionego na mapie B.13.

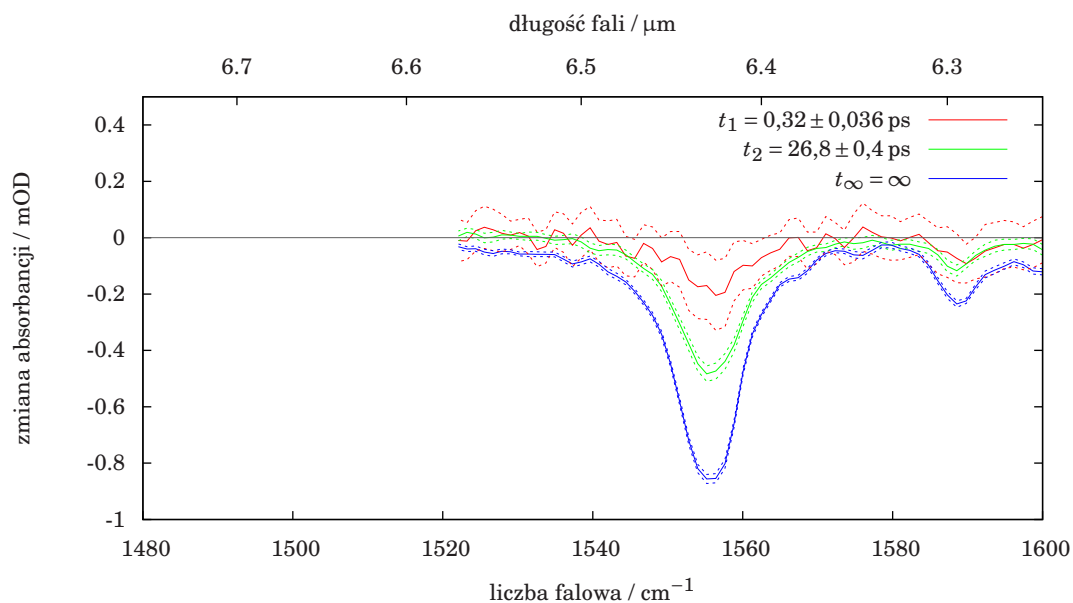


Rysunek B.17: Mapa absorpcji przejściowej – próbka rozpuszczona w cykloheksanie, polaryzacja pod kątem magicznym.

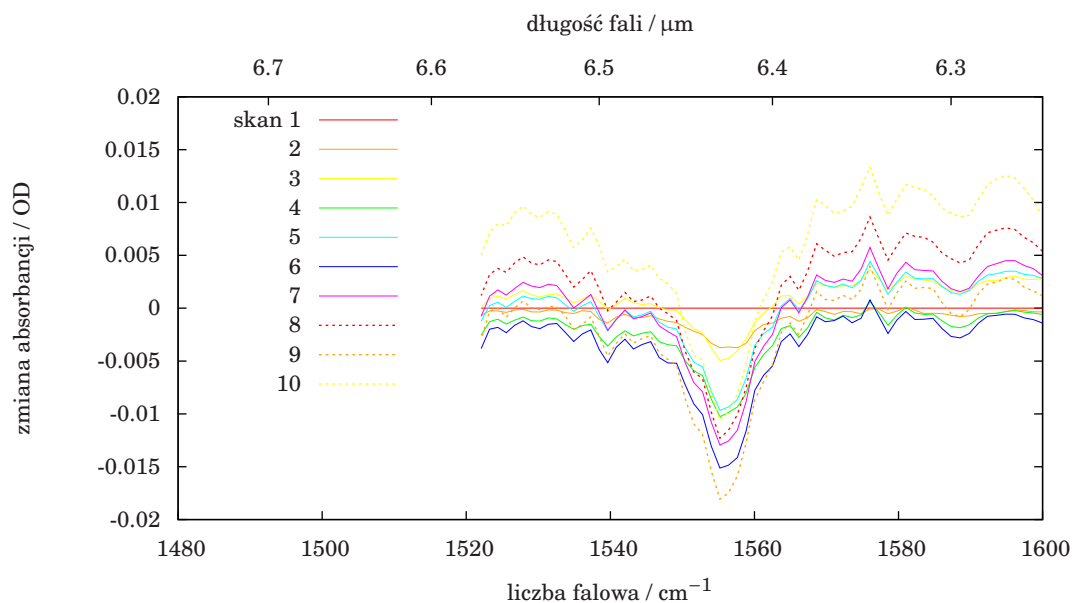


Rysunek B.18: Mapa absorpcji przejściowej – próbka rozpuszczona w cykloheksanie, polaryzacja równoległa.

B. WYBRANE WYNIKI INNYCH POMIARÓW



Rysunek B.19: Widma absorpcji przejściowej skojarzone z zanikami (DAS) dla pomiaru przedstawionego na mapie B.18.



Rysunek B.20: Wolne zmiany absorpcji stacjonarnej – względem widma początkowego dla pomiaru przedstawionego na mapie B.18.

Bibliografia

- [1] T. H. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187(4736):pp. 493–494, 1960. 1
- [2] C. B. Moore. Lasers in chemistry. *Annual Review of Physical Chemistry*, 22(1):pp. 387–428, 1971. 2
- [3] G. R. Fleming. *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy*. Oxford University Press, New York : Oxford Oxfordshire, 1986.
- [4] A. H. Zewail, F. C. D. Schryver, S. D. Feyter, G. Schweitzer. *Femtochemistry*. Wiley, 2001. 2
- [5] M. Kasha. Proton-transfer spectroscopy. perturbation of the tautomerization potential. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 82(12):pp. 2379–2392, 1986. 2
- [6] T. Elsaesser, W. Kaiser, W. Luettkke. Picosecond spectroscopy of intramolecular hydrogen bonds in 4,4',7,7'-tetramethylindigo. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(13):pp. 2901–2905, 1986. 2, 104, 105
- [7] T. Elsaesser, W. Kaiser. Visible and infrared spectroscopy of intramolecular proton transfer using picosecond laser pulses. *Chemical Physics Letters*, 128(3):pp. 231–237, 1986. 104, 105
- [8] A. Douhal, S. K. Kim, A. H. Zewail. Femtosecond molecular dynamics of tautomerization in model base pairs. *Nature*, 378(6554):pp. 260–263, 1995. 2
- [9] G. D. Scholes, G. R. Fleming, A. Olaya-Castro, R. van Grondelle. Lessons from nature about solar light harvesting. *Nature Chemistry*, 3(10):pp. 763–774, 2011. 2
- [10] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig. Structural changes accompanying intramolecular electron transfer: focus on twisted intramolecular charge-transfer states and structures. *Chemical Reviews*, 103(10):pp. 3899–4032, 2003. 2
- [11] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarzuc. Dual fluorescence of donor-acceptor molecules and the twisted intramolecular charge transfer (TICT) states. *Journal of Luminescence*, 18–19, Part 1:pp. 420–424, 1979. 2
- [12] M. M. Martin, P. Plaza, Y. H. Meyer. Ultrafast intramolecular charge transfer in the merocyanine dye DCM. *Chemical Physics*, 192(3):pp. 367–377, 1995. 2

- [13] Y. Huang, T. Cheng, F. Li, C.-H. Huang, S. Wang, W. Huang, Q. Gong. Photophysical studies on the mono- and dichromophoric hemicyanine dyes III. Ultrafast fluorescence up-conversion in methanol: twisting intramolecular charge transfer and “two-state three-mode” model. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(39):pp. 10041–10050, 2002.
- [14] Z. R. Grabowski, J. Dobkowski. Twisted intramolecular charge transfer (TICT) excited states: energy and molecular structure. *Pure and Applied Chemistry*, 55(2):p. 245–252, 2009. 2
- [15] A. G. Doukas, M. R. Junnarkar, R. R. Alfano, R. H. Callender, T. Kakitani, B. Honig. Fluorescence quantum yield of visual pigments: evidence for subpicosecond isomerization rates. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 81(15):pp. 4790–4794, 1984. PMID: 6589626. 2
- [16] W. Rettig. Charge separation in excited states of decoupled systems – TICT compounds and implications regarding the development of new laser dyes and the primary process of vision and photosynthesis. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 25(11):pp. 971–988, 1986. 2
- [17] W. R. Lambert, P. M. Felker, A. H. Zewail. Quantum beats and dephasing in isolated large molecules cooled by supersonic jet expansion and excited by picosecond pulses: anthracene. *The Journal of Chemical Physics*, 75(12):pp. 5958–5960, 1981. 2
- [18] P. M. Felker, A. H. Zewail. Direct observation of nonchaotic multilevel vibrational energy flow in isolated polyatomic molecules. *Physical Review Letters*, 53(5):pp. 501–504, 1984.
- [19] N. Bloembergen, A. H. Zewail. Energy redistribution in isolated molecules and the question of mode-selective laser chemistry revisited. new experiments on the dynamics of collisionless energy redistribution in molecules possibilities for laser-selective chemistry with subpicosecond pulses. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(23):pp. 5459–5465, 1984. 2
- [20] A. Rosspeintner, G. Angulo, E. Vauthey. Bimolecular photoinduced electron transfer beyond the diffusion limit: the Rehm-Weller experiment revisited with femtosecond time resolution. *Journal of the American Chemical Society*, 136(5):pp. 2026–2032, 2014. 2
- [21] G. E. Busch, R. P. Jones, P. M. Rentzepis. Picosecond spectroscopy using a picosecond continuum. *Chemical Physics Letters*, 18(2):pp. 178–185, 1973. 2, 13
- [22] F. P. Schäfer, W. Schmidt, J. Volze. Organic dye solution laser. *Applied Physics Letters*, 9(8):pp. 306–309, 1966. 3
- [23] W. H. Glenn, M. J. Brienza, A. J. DeMaria. Mode locking of an organic dye laser. *Applied Physics Letters*, 12(2):pp. 54–56, 1968. 3
- [24] J. P. Ryan, L. S. Goldberg, D. J. Bradley. Comparison of synchronous pumping and passive mode-locking of cw dye lasers for the generation of picosecond and subpicosecond light pulses. *Optics Communications*, 27(1):pp. 127–132, 1978. 3

- [25] P. F. Moulton. Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃. *Journal of the Optical Society of America B*, 3(1):pp. 125–133, 1986. 3, 20
- [26] C. Spielmann, P. Curley, T. Brabec, F. Krausz. Ultrabroadband femtosecond lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 30(4):pp. 1100–1114, 1994. 3
- [27] A. Stingl, R. Szipöcs, M. Lenzner, C. Spielmann, F. Krausz. Sub-10-fs mirror-dispersion-controlled Ti:sapphire laser. *Optics Letters*, 20(6):pp. 602–604, 1995.
- [28] D. H. Sutter, G. Steinmeyer, L. Gallmann, N. Matuschek, F. Morier-Genoud, U. Keller, V. Scheuer, G. Angelow, T. Tschudi. Semiconductor saturable-absorber mirror assisted Kerr-lens mode-locked Ti:sapphire laser producing pulses in the two-cycle regime. *Optics Letters*, 24(9):pp. 631–633, 1999.
- [29] U. Morgner, F. X. Kärtner, S. H. Cho, Y. Chen, H. A. Haus, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, V. Scheuer, G. Angelow, T. Tschudi. Sub-two-cycle pulses from a kerr-lens mode-locked ti:sapphire laser. *Optics Letters*, 24(6):pp. 411–413, 1999. 3
- [30] D. Strickland, G. Mourou. Compression of amplified chirped optical pulses. *Optics Communications*, 56(3):pp. 219–221, 1985. 3, 20, 22
- [31] M. Pessot, P. Maine, G. Mourou. 1000 times expansion/compression of optical pulses for chirped pulse amplification. *Optics Communications*, 62(6):pp. 419–421, 1987. 3, 20, 22
- [32] S. A. Akhmanov, A. I. Kovrigin, A. S. Piskarskas, V. V. Fadeev, R. V. Khokhlov. Observation of parametric amplification in the optical range. *JETP Lett.*, 2:pp. 191–193, 1965. 3
- [33] R. A. Baumgartner, R. Byer. Optical parametric amplification. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 15(6):pp. 432–444, 1979.
- [34] A. Shirakawa, I. Sakane, M. Takasaka, T. Kobayashi. Sub-5-fs visible pulse generation by pulse-front-matched noncollinear optical parametric amplification. *Applied Physics Letters*, 74(16):pp. 2268–2270, 1999.
- [35] G. Cerullo, S. D. Silvestri. Ultrafast optical parametric amplifiers. *Review of Scientific Instruments*, 74(1):pp. 1–18, 2003. 3, 46
- [36] J. R. Ackerhalt, P. W. Milonni. Interaction hamiltonian of quantum optics. *Journal of the Optical Society of America B*, 1(1):pp. 116–120, 1984. 6
- [37] W. G. Noid, R. F. Loring. Interpreting nonlinear vibrational spectroscopy with the classical mechanical analogs of double-sided feynman diagrams. *The Journal of Chemical Physics*, 121(15):pp. 7057–7069, 2004. 7
- [38] S. Mukamel. Liouville-space pathways and phase-space wavepackets in femtosecond spectroscopy. *Nobel Symposium on Femtochemistry*, pp. 528–559, 1997. 8
- [39] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Acad. Press, 2003. 9, 37, 38
- [40] K. Wynne, R. Hochstrasser. The theory of ultrafast vibrational spectroscopy. *Chemical Physics*, 193(3):pp. 211 – 236, 1995. 10, 11, 111

- [41] F. Seifert, V. Petrov, M. Woerner. Solid-state laser system for the generation of midinfrared femtosecond pulses tunable from 3.3 to 10 μm . *Optics Letters*, 19(23):pp. 2009–2011, 1994. 11, 47, 50, 104
- [42] G. Porter, M. R. Topp. Nanosecond flash photolysis. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 315(1521):pp. 163–184, 1970. 13
- [43] M. R. Topp, P. M. Rentzepis, R. P. Jones. Time-resolved absorption spectroscopy in the 10–12 -sec range. *Journal of Applied Physics*, 42(9):pp. 3415–3419, 1971. 13
- [44] W. Becker. *Advanced Time-Correlated Single Photon Counting Techniques*. Springer, 2005. 14
- [45] H. Mahr, M. D. Hirsch. An optical up-conversion light gate with picosecond resolution. *Optics Communications*, 13(2):pp. 96–99, 1975. 14
- [46] T. C. Damen, J. Shah. Femtosecond luminescence spectroscopy with 60 fs compressed pulses. *Applied Physics Letters*, 52(16):pp. 1291–1293, 1988.
- [47] L. Zhao, J. L. P. Lustres, V. Farztdinov, N. P. Ernsting. Femtosecond fluorescence spectroscopy by upconversion with tilted gate pulses. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(8):pp. 1716–1725, 2005.
- [48] B. Białkowski, Y. Stepanenko, M. Nejbauer, C. Radzewicz, J. Waluk. The dynamics and origin of the unrelaxed fluorescence of free-base tetraphenylporphyrin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 234:pp. 100–106, 2012. 14, 132
- [49] P. Fita, Y. Stepanenko, C. Radzewicz. Femtosecond transient fluorescence spectrometer based on parametric amplification. *Applied Physics Letters*, 86(2):p. 021909, 2005. 14
- [50] S. Arzhantsev, M. Maroncelli. Design and characterization of a femtosecond fluorescence spectrometer based on optical Kerr gating. *Applied Spectroscopy*, 59(2):pp. 206–220, 2005. 14
- [51] K. Chen, J. K. Gallaher, A. J. Barker, J. M. Hodgkiss. Transient grating photoluminescence spectroscopy: an ultrafast method of gating broadband spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(10):pp. 1732–1737, 2014. 14
- [52] S.-Y. Lee, D. Zhang, D. W. McCamant, P. Kukura, R. A. Mathies. Theory of femtosecond stimulated Raman spectroscopy. *The Journal of chemical physics*, 121(8):pp. 3632–3642, 2004. PMID: 15303930 PMCID: PMC1752224. 14
- [53] Z. Sun, J. Lu, D. H. Zhang, S.-Y. Lee. Quantum theory of (femtosecond) time-resolved stimulated Raman scattering. *The Journal of Chemical Physics*, 128(14):p. 144114, 2008. 14
- [54] P. Kukura, D. W. McCamant, R. A. Mathies. Femtosecond stimulated Raman spectroscopy. *Annual Review of Physical Chemistry*, 58(1):pp. 461–488, 2007. PMID: 17105414. 14

- [55] R. Frontiera, R. Mathies. Femtosecond stimulated Raman spectroscopy. *Laser & Photonics Reviews*, 5(1):pp. 102–113, 2011. 14
- [56] C. T. Williams, D. A. Beattie. Probing buried interfaces with non-linear optical spectroscopy. *Surface Science*, 500(1–3):pp. 545–576, 2002. 16
- [57] K. Sekiguchi, S. Yamaguchi, T. Tahara. Femtosecond time-resolved electronic sum-frequency generation spectroscopy: a new method to investigate ultrafast dynamics at liquid interfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 128(11):p. 114715, 2008. 16
- [58] C. Scheurer, S. Mukamel. Design strategies for pulse sequences in multidimensional optical spectroscopies. *The Journal of Chemical Physics*, 115(11):pp. 4989–5004, 2001. 17
- [59] P. Hamm. 2D-infrared spectroscopy. In *Handbook of High-resolution Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd, 2011. 17
- [60] W. P. de Boeij, M. S. Pshenichnikov, D. A. Wiersma. Phase-locked heterodyne-detected stimulated photon echo. a unique tool to study solute-solvent interactions. *Chemical Physics Letters*, 238(1–3):pp. 1–8, 1995. 17
- [61] Z. Zhang, K. L. Wells, M. T. Seidel, H.-S. Tan. Fifth-order three-dimensional electronic spectroscopy using a pump-probe configuration. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(49):pp. 15369–15385, 2013. 17
- [62] V. Magni, G. Cerullo, S. De Silvestri. Closed form gaussian beam analysis of resonators containing a Kerr medium for femtosecond lasers. *Optics Communications*, 101(5–6):pp. 365–370, 1993. 20
- [63] D. E. Spence, P. N. Kean, W. Sibbett. 60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser. *Optics Letters*, 16(1):pp. 42–44, 1991.
- [64] T. Brabec, C. Spielmann, P. F. Curley, F. Krausz. Kerr lens mode locking. *Optics Letters*, 17(18):pp. 1292–1294, 1992.
- [65] G. Cerullo, S. D. Silvestri, V. Magni. Self-starting Kerr-lens mode locking of a Ti:sapphire laser. *Optics Letters*, 19(14):pp. 1040–1042, 1994. 20
- [66] F. Shimizu. Frequency broadening in liquids by a short light pulse. *Physical Review Letters*, 19(19):pp. 1097–1100, 1967. 21
- [67] P. L. Kelley. Self-focusing of optical beams. *Physical Review Letters*, 15(26):pp. 1005–1008, 1965. 21
- [68] A. Couairon, A. Mysyrowicz. Femtosecond filamentation in transparent media. *Physics Reports*, 441(2–4):pp. 47–189, 2007. 21
- [69] T. B. Norris. Femtosecond pulse amplification at 250 kHz with a Ti:sapphire regenerative amplifier and application to continuum generation. *Optics Letters*, 17(14):pp. 1009–1011, 1992. 23
- [70] E. Treacy. Optical pulse compression with diffraction gratings. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 5(9):pp. 454–458, 1969. 26

- [71] O. E. Martinez, J. P. Gordon, R. L. Fork. Negative group-velocity dispersion using refraction. *Journal of the Optical Society of America A*, 1(10):pp. 1003–1006, 1984. 26
- [72] O. Martinez. Design of high-power ultrashort pulse amplifiers by expansion and recompression. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 23(8):pp. 1385–1387, 1987. 26
- [73] W. Sellmeier. Zur erklärang der abnormen farbenfolge im spectrum einiger substanzen. *Annalen der Physik und Chemie*, (219):pp. 272–282, 1871. 28
- [74] B. Tatian. Fitting refractive-index data with the sellmeier dispersion formula. *Applied Optics*, 23(24):pp. 4477–4485, 1984. 28
- [75] L. Lepetit, G. Chériaux, M. Joffre. Linear techniques of phase measurement by femtosecond spectral interferometry for applications in spectroscopy. *Journal of the Optical Society of America B*, 12(12):pp. 2467–2474, 1995. 29
- [76] $\mathcal{L}AB^{II}$ – The virtual femtosecond laboratory.
<http://www.lab2.de/>. 31
- [77] M. K. Reed, M. K. Steiner-Shepard, M. S. Armas, D. K. Negus. Microjoule-energy ultrafast optical parametric amplifiers. *Journal of the Optical Society of America B*, 12(11):pp. 2229–2236, 1995. 34
- [78] J.-C. Wang, J.-K. Wang. Femtosecond optical parametric amplifiers with collinear phase matching: experiments and full simulation. vol. 4972, pp. 190–198, 2003. 34
- [79] M. Reed, M. Shepard. Tunable infrared generation using a femtosecond 250 kHz Ti:sapphire regenerative amplifier. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 32(8):pp. 1273–1277, 1996. 35, 47, 50, 56
- [80] B. Golubovic, M. K. Reed. All-solid-state generation of 100-kHz tunable mid-infrared 50-fs pulses in type I and type II AgGaS₂. *Optics Letters*, 23(22):pp. 1760–1762, 1998. 35, 47, 50, 56
- [81] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, 7(4):pp. 118–119, 1961. 37
- [82] D. A. Kleinman. Nonlinear dielectric polarization in optical media. *Physical Review*, 126(6):pp. 1977–1979, 1962. 38
- [83] G. R. Crane, J. G. Bergman. Violations of Kleinman symmetry in nonlinear optics: the forbidden coefficient of α -quartz. *The Journal of Chemical Physics*, 64(1):pp. 27–29, 1976. 38
- [84] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, E. W. Van Stryland. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements. *Optics Letters*, 14(17):pp. 955–957, 1989. 38
- [85] M. Sheik-Bahae, A. Said, T.-H. Wei, D. Hagan, E. W. Van Stryland. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 26(4):pp. 760–769, 1990. 38

- [86] D. Roberts. Simplified characterization of uniaxial and biaxial nonlinear optical crystals: a plea for standardization of nomenclature and conventions. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 28(10):pp. 2057–2074, 1992. 42
- [87] G. G. Gurzadyan. 4.1 Frequency conversion in crystals. In H. Weber, G. Herziger, R. Poprawe (eds.), *Laser Fundamentals*, no. 1A1 in Landolt-Börnstein - Group VIII Advanced Materials and Technologies, pp. 141–204. Springer Berlin Heidelberg, 2005. 42
- [88] N. Boeuf. Calculating characteristics of noncollinear phase matching in uniaxial and biaxial crystals. *Optical Engineering*, 39(4):p. 1016, 2000. 42
- [89] F. Brehat, B. Wyncke. Calculation of double-refraction walk-off angle along the phase-matching directions in non-linear biaxial crystals. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 22(11):p. 1891, 1989. 46
- [90] R. Byer. Nonlinear optics and solid-state lasers: 2000. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 6(6):pp. 911–930, 2000. 46
- [91] D. N. Nikogosyan. *Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey*. Springer-Science, New York, 2005. 46
- [92] V. Petrov, F. Rotermund, F. Noack. Generation of high-power femtosecond light pulses at 1 kHz in the mid-infrared spectral range between 3 and 12 μm by second-order nonlinear processes in optical crystals. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 3(3):p. R1, 2001. 46, 47, 48, 50
- [93] U. Willer, T. Blanke, W. Schade. Difference frequency generation in AgGaS_2 : Sellmeier and temperature-dispersion equations. *Applied Optics*, 40(30):pp. 5439–5445, 2001. 47
- [94] Y. X. Fan, R. Eckardt, R. Byer, R. Route, R. Feigelson. AgGaS_2 infrared parametric oscillator. *Applied Physics Letters*, 45(4):pp. 313–315, 1984. 47
- [95] K. Vodopyanov, J. P. Maffetone, I. Zwieback, W. Ruderman. AgGaS_2 optical parametric oscillator continuously tunable from 3.9 to 11.3 μm . *Applied Physics Letters*, 75(9):pp. 1204–1206, 1999.
- [96] S. Haidar, K. Nakamura, E. Niwa, K. Masumoto, H. Ito. Mid-infrared (5–12- μm) and limited (5.5–8.5- μm) single-knob tuning generated by difference-frequency mixing in single-crystal AgGaS_2 . *Applied Optics*, 38(9):pp. 1798–1801, 1999. 47
- [97] P. Hamm, C. Lauterwasser, W. Zinth. Generation of tunable subpicosecond light pulses in the midinfrared between 4.5 and 11.5 μm . *Optics Letters*, 18(22):pp. 1943–1945, 1993. 47, 104
- [98] M. R. X. de Barros, R. S. Miranda, T. M. Jedju, P. C. Becker. High-repetition-rate femtosecond mid-infrared pulse generation. *Optics Letters*, 20(5):pp. 480–482, 1995. 47
- [99] S. Ehret, H. Schneider. Generation of subpicosecond infrared pulses tunable between 5.2 μm and 18 μm at a repetition rate of 76 MHz. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 66(1):pp. 27–30, 1998. 47, 50

- [100] K. Kato, H. Shirahata. Nonlinear IR generation in AgGaS₂. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35(Part 1, No. 9A):pp. 4645–4648, 1996. 47
- [101] D. A. Roberts. Dispersion equations for nonlinear optical crystals: KDP, AgGaSe₂, and AgGaS₂. *Applied Optics*, 35(24):pp. 4677–4688, 1996. 47, 50
- [102] U. Simon, Z. Benko, M. W. Sigrist, R. F. Curl, F. K. Tittel. Design considerations of an infrared spectrometer based on difference-frequency generation in AgGaSe₂. *Applied Optics*, 32(33):pp. 6650–6655, 1993. PMID: 20856513. 47
- [103] A. Bianchi, M. Garbi. Down-conversion in the 4–18 μm range with GaSe and AgGaSe₂ nonlinear crystals. *Optics Communications*, 30(1):pp. 122–124, 1979. 47, 50
- [104] J. M. Fraser, D. Wang, A. Haché, G. R. Allan, H. M. van Driel. Generation of high-repetition-rate femtosecond pulses from 8 to 18 μm. *Applied Optics*, 36(21):pp. 5044–5047, 1997.
- [105] K. S. Abedin, S. Haidar, Y. Konno, C. Takyu, H. Ito. Difference frequency generation of 5–18 μm in a AgGaSe₂ crystal. *Applied Optics*, 37(9):pp. 1642–1646, 1998. 47
- [106] S. Marzenell, R. Beigang, R. Wallenstein. Synchronously pumped femtosecond optical parametric oscillator based on AgGaSe₂ tunable from 2 μm to 8 μm. *Applied Physics B*, 69(5-6):pp. 423–428, 1999. 47
- [107] S. Y. Tochitsky, V. O. Petukhov, V. A. Gorobets, V. V. Churakov, V. N. Jakimovich. Efficient continuous-wave frequency doubling of a tunable CO₂ laser in AgGaSe₂. *Applied Optics*, 36(9):pp. 1882–1888, 1997. 47
- [108] D. J. Li, J. Guo, G. L. Yang, F. J. Meng, L. M. Zhang, J. J. Xie, F. Chen, C. L. Shao, C. S. Zhang, Y. M. Geng, S. M. Li. High power 4.65 μm single-wavelength laser by second-harmonic generation of pulsed TEA CO₂ laser in AgGaSe₂ and ZnGeP₂. *Laser Physics*, 22(4):pp. 725–729, 2012. 47
- [109] H. P. Chou, R. C. Slater, Y. Wang. High-energy, fourth-harmonic generation using CO₂ lasers. *Applied Physics B*, 66(5):pp. 555–559, 1998. 47
- [110] H.-w. Wang, M.-h. Lu. A two-stage up-convertor made of AgGaSe₂ and β-BBO crystals. *Applied Physics B*, 70(1):pp. 15–21, 2000. 47
- [111] V. V. Apollonov, S. P. Lebedev, G. A. Komandin, Y. A. Shakir, V. V. Badikov, Y. M. Andreev, A. I. Gribenyukov. High power CO₂-Laser radiation conversion with AgGaSe₂ and AgGa_{1-x}In_xSe₂ crystals. *Laser Physics*, 9(6):pp. 1236–1239, 1999. 47, 50
- [112] R. A. Kaindl, D. C. Smith, M. Joschko, M. P. Hasselbeck, M. Woerner, T. Elsaesser. Femtosecond infrared pulses tunable from 9 to 18 μm at an 88-MHz repetition rate. *Optics Letters*, 23(11):pp. 861–863, 1998. 47, 50, 84, 97
- [113] R. A. Kaindl, M. Wurm, K. Reimann, P. Hamm, A. M. Weiner, M. Woerner. Generation, shaping, and characterization of intense femtosecond pulses tunable from 3 to 20 μm. *Journal of the Optical Society of America B*, 17(12):pp. 2086–2094, 2000. 47, 104

- [114] J. M. Fraser, I. W. Cheung, F. Légaré, D. M. Villeneuve, J. P. Likforman, M. Joffre, P. B. Corkum. High-energy sub-picosecond pulse generation from 3 to 20 μm . *Applied Physics B*, 74(1):pp. s153–s156, 2002. 47
- [115] W. Shi, Y. Ding, X. Mu, N. Fernelius. Tunable and coherent nanosecond radiation in the range of 2.7 – 28.7 μm based on difference-frequency generation in gallium selenide. *Applied Physics Letters*, 80(21):pp. 3889–3891, 2002. 47
- [116] K. L. Vodopyanov. Mid-infrared optical parametric generator with extra-wide (3–19- μm) tunability: applications for spectroscopy of two-dimensional electrons in quantum wells. *Journal of the Optical Society of America B*, 16(9):pp. 1579–1586, 1999. 48
- [117] E. Takaoka, K. Kato. Temperature phase-matching properties for harmonic generation in GaSe. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38(Part 1, No. 5A):pp. 2755–2759, 1999. 48, 50
- [118] P. G. Schunemann, K. T. Zawilski, T. M. Pollak. Horizontal gradient freeze growth of AgGaGeS_4 and $\text{AgGaGe}_5\text{Se}_{12}$. *Journal of Crystal Growth*, 287(2):pp. 248–251, 2006. 48, 49, 50
- [119] V. Petrov, F. Noack, V. Badikov, G. Shevyrdyaeva, V. Panyutin, V. Chizhikov. Phase-matching and femtosecond difference-frequency generation in the quaternary semiconductor $\text{AgGaGe}_5\text{Se}_{12}$. *Applied Optics*, 43(23):pp. 4590–4597, 2004. 48, 50
- [120] V. Badikov, K. Mitin, F. Noack, V. Panyutin, V. Petrov, A. Seryogin, G. Shevyrdyaeva. Orthorhombic nonlinear crystals of $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ for the mid-infrared spectral range. *Optical Materials*, 31(4):pp. 590–597, 2009. 48, 50
- [121] S. Das, U. Chatterjee, C. Ghosh, S. Gangopadhyay, Y. Andreev, G. Lanskii, V. Badikov. Tunable middle infrared radiation with HgGa_2S_4 crystal. *Optics Communications*, 259(2):pp. 868–872, 2006. 48, 50, 54
- [122] S. Das, U. Chatterjee, C. Ghosh, S. Gangopadhyay, Y. M. Andreev, G. Lanskii, V. Badikov. Corrigendum to “Tunable middle infrared radiation with HgGa_2S_4 crystal” [opt. commun. 259(2) (2006) 868–872]. *Optics Communications*, 263(2):p. 352, 2006. 48
- [123] F. Rotermund, V. Petrov, F. Noack. Difference-frequency generation of intense femtosecond pulses in the mid-IR (4–12 μm) using HgGa_2S_4 and AgGaS_2 . *Optics Communications*, 185(1–3):pp. 177–183, 2000. 48, 50
- [124] V. V. Badikov, K. V. Mitin, A. Seryogin, E. A. Ryabov, V. B. Laptev, A. L. Malinovsky. HgGa_2S_4 crystals for mid-infrared optical parametric oscillators pumped by Nd:YAG lasers. In *Proceedings of SPIE*, vol. 4972, pp. 131–138, 2003. 48
- [125] V. V. Badikov, I. N. Matveev, S. M. Pshenichnikov, O. V. Rychik, N. K. Trotsenko, N. D. Ustinov, S. I. Shcherbakov. Growth and nonlinear properties of HgGa_2S_4 . *Soviet Journal of Quantum Electronics*, 10(10):p. 1300, 1980. 48, 50

- [126] A. H. Reshak, S. Auluck, I. Kityk. Birefringence, linear and nonlinear second-order optical susceptibilities of a noncentrosymmetric chalcopyrite compound HgGa_2S_4 . *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 12(1):pp. 14–18, 2008. 48
- [127] M. V. Kabanov, Y. M. Andreev, V. V. Badikov, P. P. Geiko. Parametric frequency converters based on new nonlinear crystals. *Russian Physics Journal*, 46(8):pp. 835–846, 2003. 48, 50
- [128] K. Miyata, V. Petrov, K. Kato. Phase-matching properties for AgGaGeS_4 . *Applied Optics*, 46(23):pp. 5728–5731, 2007. 49, 50
- [129] V. Petrov, V. Badikov, G. Shevyrdyaeva, V. Panyutin, V. Chizhikov. Phase-matching properties and optical parametric amplification in single crystals of AgGaGeS_4 . *Optical Materials*, 26(3):pp. 217–222, 2004. 49
- [130] M. Tsubouchi, T. Momose. Cross-correlation frequency-resolved optical gating for mid-infrared femtosecond laser pulses by an AgGaGeS_4 crystal. *Optics Letters*, 34(16):pp. 2447–2449, 2009. 49, 88
- [131] M. Tsubouchi, T. Momose. Pulse shaping and its characterization of mid-infrared femtosecond pulses: toward coherent control of molecules in the ground electronic states. *Optics Communications*, 282(18):pp. 3757–3764, 2009. 49, 50, 88
- [132] G. D. Boyd, D. A. Kleinman. Parametric interaction of focused gaussian light beams. *Journal of Applied Physics*, 39(8):pp. 3597–3639, 1968. 55, 56
- [133] M. Czerny, A. F. Turner. Über den astigmatismus bei spiegelspektrometern. *Zeitschrift für Physik*, 61(11-12):pp. 792–797, 1930. 57
- [134] A. Rogalski. Optical detectors for focal plane arrays. *Optoelectronics Review*, 12(2):p. 221–246, 2004. 58, 59
- [135] A. Rogalski. Progress in focal plane array technologies. *Progress in Quantum Electronics*, 36(2–3):pp. 342–473, 2012. 58, 59
- [136] K. F. Lee, K. J. Kubarych, A. Bonvalet, M. Joffre. Characterization of mid-infrared femtosecond pulses [invited]. *Journal of the Optical Society of America B*, 25(6):pp. A54–A62, 2008. 58, 83
- [137] W. Isoz, T. Svensson, I. Renhorn. Nonuniformity correction of infrared focal plane arrays. In *Proc. SPIE*, vol. 5783, pp. 949–960, 2005. 62, 69, 159
- [138] J. M. Lo'pez-Alonso. Bad pixel identification by means of principal components analysis. *Optical Engineering*, 41(9):p. 2152, 2002. 62
- [139] O. Riou, S. Berrebi, P. Bremond. Nonuniformity correction and thermal drift compensation of thermal infrared camera. In *Proc. SPIE*, vol. 5405, pp. 294–302, 2004. 65
- [140] P. Fillon, S. Dugalleix, F. Pistone, P. Tribolet. Digital output for high-performance MCT staring arrays. pp. 62060U–62060U, 2006. 66

- [141] R. I. Thompson, G. Illingworth, R. Bouwens, M. Dickinson, D. Eisenstein, X. Fan, M. Franx, A. Riess, M. J. Rieke, G. Schneider, E. Stobie, S. Toft, P. van Dokkum. The near-infrared camera and multi-object spectrometer ultra deep field: Observations, data reduction, and galaxy photometry. *The Astronomical Journal*, 130(1):pp. 1–12, 2005. 69
- [142] N. I. Rummelt, T. Cicchi, J. P. Curzan. A combined non-uniformity and bad pixel correction method for superpixelated infrared imagery. *Proc. SPIE*, 6206:pp. 62060V–62060V, 2006. 69
- [143] M. C. Cushing, W. D. Vacca, J. T. Rayner. Spextool: A spectral extraction package for SpeX, a 0.8–5.5 micron cross-dispersed spectrograph. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 116(818):pp. 362–376, 2004. 69
- [144] H. H. Kieffer. Detection and correction of bad pixels in hyperspectral sensors. In S. S. Shen (ed.), *Proc. SPIE*, vol. 2821, pp. 93–108, 1996. 69
- [145] P. Skibiński, C. Radzewicz. Bad pixel correction method for locally analytic images: application to infrared spectroscopy. *Journal of Electronic Imaging*, 22(4):pp. 043020–043020, 2013. 69, 79, 159, 163
- [146] HITRAN – High-resolution transmission molecular absorption database. <http://www.cfa.harvard.edu/hitran/>. 71, 80
- [147] B. Siwicki, M. Klimczak, P. Skibiński, T. Martynkien, D. Pysz, R. Stępień, A. Szolno, C. Radzewicz, R. Buczyński. Octave spanning supercontinuum in normal dispersion photonic crystal fiber. In *Proc. SPIE*, vol. 8902, pp. 890215–890215–6, 2013. 71
- [148] M. Klimczak, B. Siwicki, P. Skibiński, D. Pysz, R. Stępień, A. Szolno, J. Pniewski, C. Radzewicz, R. Buczyński. Mid-infrared supercontinuum generation in soft-glass suspended core photonic crystal fiber. *Optical and Quantum Electronics*, 46(4):pp. 563–571, 2014. 71
- [149] F. Harris. On the use of windows for harmonic analysis with the discrete fourier transform. *Proceedings of the IEEE*, 66(1):pp. 51–83, 1978. 80
- [150] J.-C. M. Diels, J. J. Fontaine, I. C. McMichael, F. Simoni. Control and measurement of ultrashort pulse shapes (in amplitude and phase) with femtosecond accuracy. *Applied Optics*, 24(9):pp. 1270–1282, 1985. 83
- [151] D. Kane, R. Trebino. Characterization of arbitrary femtosecond pulses using frequency-resolved optical gating. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 29(2):pp. 571–579, 1993. 83, 88
- [152] R. Trebino, K. W. DeLong, D. N. Fittinghoff, J. N. Sweetser, M. A. Krumbügel, B. A. Richman, D. J. Kane. Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating. *Review of Scientific Instruments*, 68(9):p. 3277, 1997. 88
- [153] C. Radzewicz, P. Wasylczyk, J. Krasinski. A poor man’s FROG. *Optics Communications*, 186(4–6):pp. 329–333, 2000. 83, 88

- [154] C. Iaconis, I. Walmsley. Self-referencing spectral interferometry for measuring ultrashort optical pulses. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 35(4):pp. 501–509, 1999. 83
- [155] L. Dahlström, B. Källberg. Third-order correlation measurement of ultrashort light pulses. *Optics Communications*, 4(4):pp. 285–288, 1971. 84
- [156] J. Etchepare, G. Grillon, A. Orszag. Third order autocorrelation study of amplified subpicosecond laser pulses. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 19(5):pp. 775–778, 1983.
- [157] G. Priebe, K. Janulewicz, V. Redkorechey, J. Tümmeler, P. Nickles. Pulse shape measurement by a non-collinear third-order correlation technique. *Optics Communications*, 259(2):pp. 848–851, 2006. 84
- [158] J. L. A. Chilla, O. E. Martinez. Direct determination of the amplitude and the phase of femtosecond light pulses. *Optics Letters*, 16(1):pp. 39–41, 1991. 84
- [159] K. C. Chu, W. E. White, A. Sullivan, J. P. Heritage, R. S. Grant, K. X. Liu, A. Dienes. Direct measurement of the spectral phase of femtosecond pulses. *Optics Letters*, 20(8):pp. 904–906, 1995. 84
- [160] E. T. J. Nibbering, M. A. Franco, B. S. Prade, G. Grillon, J.-P. Chambaret, A. Mysyrowicz. Spectral determination of the amplitude and the phase of intense ultrashort optical pulses. *Journal of the Optical Society of America B*, 13(2):pp. 317–329, 1996. 84
- [161] K. J. Kubarych, M. Joffre, A. Moore, N. Belabas, D. M. Jonas. Mid-infrared electric field characterization using a visible charge-coupled-device-based spectrometer. *Optics Letters*, 30(10):pp. 1228–1230, 2005. 84, 106
- [162] S. Linden, H. Giessen, J. Kuhl. XFROG – a new method for amplitude and phase characterization of weak ultrashort pulses. *physica status solidi (b)*, 206(1):p. 119–124, 1998. 84, 88
- [163] D. T. Reid, P. Loza-Alvarez, C. T. A. Brown, T. Beddard, W. Sibbett. Amplitude and phase measurement of mid-infrared femtosecond pulses by using cross-correlation frequency-resolved optical gating. *Optics Letters*, 25(19):pp. 1478–1480, 2000. 84, 88
- [164] P. Wnuk, C. Radzewicz. Coherent control and dark pulses in second harmonic generation. *Optics Communications*, 272(2):pp. 496–502, 2007. 84
- [165] J. A. Gruetzmacher, N. F. Scherer. Few-cycle mid-infrared pulse generation, characterization, and coherent propagation in optically dense media. *Review of Scientific Instruments*, 73(6):pp. 2227–2236, 2002. 88
- [166] K. W. DeLong, R. Trebino. Improved ultrashort pulse-retrieval algorithm for frequency-resolved optical gating. *Journal of the Optical Society of America A*, 11(9):pp. 2429–2437, 1994. 88

- [167] J. W. Nicholson, F. G. Omenetto, D. J. Funk, A. J. Taylor. Evolving FROGS: phase retrieval from frequency-resolved optical gating measurements by use of genetic algorithms. *Optics letters*, 24(7):p. 490–492, 1999. 88
- [168] D. Polli, D. Brida, S. Mukamel, G. Lanzani, G. Cerullo. Effective temporal resolution in pump-probe spectroscopy with strongly chirped pulses. *Physical Review A*, 82(5):p. 053809, 2010. 96
- [169] P. Hamm, R. A. Kaindl, J. Stenger. Noise suppression in femtosecond mid-infrared light sources. *Optics Letters*, 25(24):pp. 1798–1800, 2000. 99
- [170] T. Polack. *Spectroscopie infrarouge impulsionnelle appliquée au transfert de ligands dans les hémoprotéines*. Ph.D. thesis, École Polytechnique, Paryż, 2003. 104, 107
- [171] M. Towrie, D. C. Grills, J. Dyer, J. A. Weinstein, P. Matousek, R. Barton, P. D. Bailey, N. Subramaniam, W. M. Kwok, C. Ma, D. Phillips, A. W. Parker, M. W. George. Development of a broadband picosecond infrared spectrometer and its incorporation into an existing ultrafast time-resolved resonance raman, UV/visible, and fluorescence spectroscopic apparatus. *Applied Spectroscopy*, 57(4):pp. 367–380, 2003. 104, 105, 107
- [172] M. Towrie, A. Gabrielsson, P. Matousek, A. W. Parker, A. M. B. Rodriguez, A. Vlček. A high-sensitivity femtosecond to microsecond time-resolved infrared vibrational spectrometer. *Applied Spectroscopy*, 59(4):pp. 467–473, 2005. 104, 105
- [173] R. A. Kaindl, F. Eickemeyer, M. Woerner, T. Elsaesser. Broadband phase-matched difference frequency mixing of femtosecond pulses in GaSe: experiment and theory. *Applied Physics Letters*, 75(8):pp. 1060–1062, 1999. 104
- [174] J. L. Bingaman, C. L. Kohnhorst, G. A. Van Meter, B. A. McElroy, E. A. Rakowski, B. W. Caplins, T. A. Gutowski, C. J. Stromberg, C. E. Webster, E. J. Heilweil. Time-resolved vibrational spectroscopy of [FeFe]-Hydrogenase model compounds. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(27):pp. 7261–7271, 2012. 104
- [175] T. P. Dougherty, E. J. Heilweil. Dual-beam subpicosecond broadband infrared spectrometer. *Optics Letters*, 19(2):pp. 129–131, 1994. 104, 105
- [176] C. R. Baiz, K. J. Kubarych. Ultrabroadband detection of a mid-IR continuum by chirped-pulse upconversion. *Optics Letters*, 36(2):pp. 187–189, 2011. 104, 106
- [177] J. Zhu, T. Mathes, A. D. Stahl, J. T. Kennis, M. L. Groot. Ultrafast mid-infrared spectroscopy by chirped pulse upconversion in 1800–1000 cm^{-1} region. *Optics Express*, 20(10):p. 10562, 2012. 106, 107
- [178] Y. Nomura, Y.-T. Wang, T. Kozai, H. Shirai, A. Yabushita, C.-W. Luo, S. Nakanishi, T. Fuji. Single-shot detection of mid-infrared spectra by chirped-pulse upconversion with four-wave difference frequency generation in gases. *Optics Express*, 21(15):pp. 18249–18254, 2013. 104, 106
- [179] T. A. Heimer, E. J. Heilweil. Direct time-resolved infrared measurement of electron injection in dye-sensitized titanium dioxide films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(51):pp. 10990–10993, 1997. 105, 106

- [180] S. M. Arrivo, V. D. Kleiman, T. P. Dougherty, E. J. Heilweil. Broadband femtosecond transient infrared spectroscopy using a 256×256 element indium antimonide focal-plane detector. *Optics Letters*, 22(19):pp. 1488–1490, 1997. 105
- [181] P. T. Snee, H. Yang, K. T. Kotz, C. K. Payne, C. B. Harris. Ultrafast infrared studies of the reaction mechanism of Silicon-Hydrogen bond activation by η^5 -CpV(CO)₄. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(49):pp. 10426–10432, 1999. 106
- [182] T. Fuji, Y. Nomura, Y.-T. Wang, A. Yabushita, C.-W. Luo. Mid-infrared chirped-pulse upconversion with four-wave difference frequency generation in gases. In *CLEO: 2013*, OSA Technical Digest (online), p. JM4K.4. Optical Society of America, 2013. 106
- [183] J. Knorr, P. Rudolf, P. Nuernberger. A comparative study on chirped-pulse upconversion and direct multichannel MCT detection. *Optics Express*, 21(25):pp. 30693–30706, 2013. 106, 107
- [184] H. N. Ghosh, S. Verma, E. T. J. Nibbering. Ultrafast forward and backward electron transfer dynamics of coumarin 337 in hydrogen-bonded anilines as studied with femtosecond UV-pump/IR-probe spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(5):pp. 664–670, 2011. 109, 112, 113, 115, 119, 121
- [185] P. Hamm. Coherent effects in femtosecond infrared spectroscopy. *Chemical Physics*, 200(3):pp. 415–429, 1995. 110, 111
- [186] P. Nuernberger, K. F. Lee, A. Bonvalet, T. Polack, M. H. Vos, A. Alexandrou, M. Joffre. Suppression of perturbed free-induction decay and noise in experimental ultrafast pump-probe data. *Optics Letters*, 34(20):pp. 3226–3228, 2009. 111
- [187] S. Yan, M. T. Seidel, H.-S. Tan. Perturbed free induction decay in ultrafast mid-IR pump-probe spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 517(1–3):pp. 36–40, 2011. 111
- [188] K. Ekvall, P. v. d. Meulen, C. Dhollande, L.-E. Berg, S. Pommeret, R. Naskrecki, J.-C. Mialocq. Cross phase modulation artifact in liquid phase transient absorption spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 87(5):pp. 2340–2352, 2000. 111
- [189] M. Lorenc, M. Ziolk, R. Naskrecki, J. Karolczak, J. Kubicki, A. Maciejewski. Artifacts in femtosecond transient absorption spectroscopy. *Applied Physics B*, 74(1):pp. 19–27, 2002.
- [190] B. Dietzek, T. Pascher, V. Sundström, A. Yartsev. Appearance of coherent artifact signals in femtosecond transient absorption spectroscopy in dependence on detector design. *Laser Physics Letters*, 4(1):p. 38, 2007. 111
- [191] M. S. A. Abdel-Mottaleb, M. S. Antonious, M. M. Abo-Aly, L. F. M. Ismaiel, B. A. El-Sayed, A. M. K. Sherief. Photophysics and dynamics of rigidized coumarin laser dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 50(2):pp. 259–273, 1989. 113
- [192] Y. Nagasawa, A. P. Yartsev, K. Tominaga, A. E. Johnson, K. Yoshihara. Substituent effects on intermolecular electron transfer: coumarins in electron-donating

- solvents. *Journal of the American Chemical Society*, 115(17):pp. 7922–7923, 1993. 113
- [193] H. Pal, Y. Nagasawa, K. Tominaga, K. Yoshihara. Deuterium isotope effect on ultrafast intermolecular electron transfer. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(29):pp. 11964–11974, 1996. 113
- [194] H. Shirota, H. Pal, K. Tominaga, K. Yoshihara. Substituent effect and deuterium isotope effect of ultrafast intermolecular electron transfer: coumarin in electron-donating solvent. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(18):pp. 3089–3102, 1998. 113
- [195] S. Nad, H. Pal. Electron transfer from aromatic amines to excited coumarin dyes: Fluorescence quenching and picosecond transient absorption studies. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(3):pp. 673–680, 2000. 113
- [196] C. Wang, B. Akhremitchev, G. C. Walker. Femtosecond infrared and visible spectroscopy of photoinduced intermolecular electron transfer dynamics and solvent-solute reaction geometries: coumarin 337 in dimethylaniline. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(15):pp. 2735–2738, 1997. 113, 119
- [197] G.-J. Zhao, K.-L. Han. Early time hydrogen-bonding dynamics of photoexcited coumarin 102 in hydrogen-donating solvents: theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(13):pp. 2469–2474, 2007. 113, 114
- [198] D. Yang, Y. Liu, D. Shi, J. Sun. Theoretical study on the excited-state photoinduced electron transfer facilitated by hydrogen bonding strengthening in the C337–AN/MAN complexes. *Computational and Theoretical Chemistry*, 984:pp. 76–84, 2012. 113, 114, 115, 119
- [199] G. Angulo, A. Cuetos, A. Rosspeintner, E. Vauthey. Experimental evidence of the relevance of orientational correlations in photoinduced bimolecular reactions in solution. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(36):pp. 8814–8825, 2013. 113
- [200] S. A. Rice. *Diffusion-Limited Reactions*. Elsevier, 1985. 118
- [201] P. K. McCarthy, G. J. Blanchard. AM1 study of the electronic structure of coumarins. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(47):pp. 12205–12209, 1993. 119
- [202] S. F. Mason, J. Philp, B. E. Smith. Prototropic equilibria of electronically excited molecules. Part II. 3-, 6-, and 7-hydroxyquinoline. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, (0):pp. 3051–3056, 1968. 121
- [203] P. J. Thistlethwaite, P. J. Corkill. Direct observation of photoautomerism kinetics in 7-quinolinol by picosecond spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 85(3):pp. 317–321, 1982. 121, 122
- [204] M. Itoh, T. Adachi, K. Tokumura. Transient absorption and two-step laser excitation fluorescence spectra of the excited-state and ground-state proton transfer in 7-hydroxyquinoline. *Journal of the American Chemical Society*, 105(14):pp. 4828–4829, 1983. 122

- [205] M. Itoh, T. Adachi, K. Tokumura. Time-resolved fluorescence and absorption spectra and two-step laser excitation fluorescence of the excited-state proton transfer in the methanol solution of 7-hydroxyquinoline. *Journal of the American Chemical Society*, 106(4):pp. 850–855, 1984. 122
- [206] J. Konijnenberg, G. B. Ekelmans, A. H. Huizer, C. A. G. O. Varma. Mechanism and solvent dependence of the solvent-catalysed pseudo-intramolecular proton transfer of 7-hydroxyquinoline in the first electronically excited singlet state and in the ground state of its tautomer. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 85(1):pp. 39–51, 1989. 122
- [207] L. Lapinski, M. J. Nowak, J. Nowacki, M. F. Rode, A. L. Sobolewski. A Bistable molecular switch driven by photoinduced hydrogen-atom transfer. *ChemPhysChem*, 10(13):p. 2290–2295, 2009. 123
- [208] C. J. Jalink, W. M. v. Ingen, A. H. Huizer, C. A. G. O. Varma. Prospects for using photoinduced intramolecular proton transfer to study the dynamics of conformational changes in flexible molecular chains. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 87(8):pp. 1103–1108, 1991. 123, 124
- [209] V. Vetokhina. *Spectroscopy, photophysics, conformational equilibria, and photoinduced tautomerization in selected bifunctional proton donor-acceptor azaaromatic molecules*. Ph.D. thesis, Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa, 2012. 124, 125, 127, 128, 147
- [210] V. Vetokhina, J. Nowacki, M. Pietrzak, M. F. Rode, A. L. Sobolewski, J. Waluk, J. Herbich. 7-Hydroxyquinoline-8-carbaldehydes. 1. Ground- and excited-state long-range prototropic tautomerization. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(38):pp. 9127–9146, 2013. 124, 125, 127, 128, 129, 132, 144, 147, 151, 152, 153
- [211] V. Vetokhina, J. Nowacki, M. Pietrzak, M. F. Rode, A. L. Sobolewski, J. Waluk, J. Herbich. 7-Hydroxyquinoline-8-carbaldehydes. 2. Prototropic equilibria. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(38):pp. 9147–9155, 2013. 124
- [212] C. Benesch, M. F. Rode, M. Čížek, R. Härtle, O. Rubio-Pons, M. Thoss, A. L. Sobolewski. Switching the conductance of a single molecule by photoinduced hydrogen transfer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(24):pp. 10315–10318, 2009. 124
- [213] M. F. Rode, A. L. Sobolewski. Effect of chemical substituents on the energetical landscape of a molecular photoswitch: an ab initio study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(44):pp. 11879–11889, 2010. 124
- [214] M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan, M. Maroncelli. Subpicosecond measurements of polar solvation dynamics: coumarin 153 revisited. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(48):pp. 17311–17337, 1995. 132
- [215] M. Berger, I. L. Goldblatt, C. Steel. Photochemistry of benzaldehyde. *Journal of the American Chemical Society*, 95(6):pp. 1717–1725, 1973. 147

- [216] J. S. Feenstra, S. T. Park, A. H. Zewail. Excited state molecular structures and reactions directly determined by ultrafast electron diffraction. *The Journal of Chemical Physics*, 123(22):p. 221104, 2005. 147
- [217] H. Zhou, S. Liu, R. Lai, D. Wang, Y. Cheng. Solution for the nonuniformity correction of infrared focal plane arrays. *Applied Optics*, 44(15):pp. 2928–2932, 2005. 159
- [218] J. M. Mooney, F. D. Shepherd. Characterizing IR FPA nonuniformity and IR camera spatial noise. *Infrared Physics & Technology*, 37(5):pp. 595–606, 1996. 159
- [219] B. K. V. Hansen, A. Gorski, Y. Posokhov, F. Duus, P. E. Hansen, J. Waluk, J. Spanget-Larsen. Monothiodibenzoylmethane: structural and vibrational assignments. *Vibrational Spectroscopy*, 43(1):pp. 53–63, 2007. 166
- [220] M. Pietrzak, J. Dobkowski, A. Gorski, S. Gawinkowski, M. Kijak, R. Luboradzki, P. E. Hansen, J. Waluk. Arresting consecutive steps of a photochromic reaction: studies of β -thioxoketones combining laser photolysis with NMR detection. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(19):p. 9128, 2014. 166

B. 470/15



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.470/15



90000000191077