

# Ultrabrzna tranzijentna apsorpcija fotokemijskih reakcija

---

**Forjan, Mateo**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2018**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:738836>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-12**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Mateo Forjan

ULTRABRZA TRANZIJENTNA APSORPCIJA  
FOTOKEMIJSKIH REAKCIJA

Diplomski rad

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
FIZIKA; SMJER ISTRAŽIVAČKI

**Mateo Forjan**

Diplomski rad

**Ultrabrza tranzijentna apsorpcija  
fotokemijskih reakcija**

Voditelj diplomskog rada: dr. sc. Silvije Vdović

Ocjena diplomskog rada: \_\_\_\_\_

Povjerenstvo: 1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

Datum polaganja: \_\_\_\_\_

Zagreb, 2018.

Zahvaljujem mentoru dr. sc. Silviju Vdoviću na neizmjernom trudu, uloženom vremenu, savjetima i prenesenom znanju pri izradi diplomskog rada.

Hvala dr. sc. Hrvoju Skenderoviću i dr. sc. Damiru Dominku na prenesenom znanju i savjetima prilikom rada u laboratoriju.

Hvala obitelji i prijateljima na velikoj podršci tijekom studija.

## Sažetak

U ovom diplomskom radu metodom ultrabrze tranzijentne apsorpcije proučena je ultrabrza dinamika molekule rodamina B ( $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ ) te dvolomnost inducirana Kerr efektom u benzenu i otopini vode i acetonitrila ( $C_2H_3N$ ). Molekule rodamina B otopljene u acetonitrilu pobuđivane su femtosekundnim laserskim pulsevima valne duljine 267nm (pumpni puls) dok je njihova apsorpcija kao funkcija vremena ispitivana probnim pulsevima čiji je spektar superkontinuum generiran u kalcij-fluoridnoj ( $CaF_2$ ) pločici. Mjerenjima je dobiven signal koji se sastojao od pozitivnog i negativnog dijela. Pozitivan dio uzrokovan je apsorpcijom višeg stanja u koje su molekule pobuđene pumpnom zrakom dok je negativan signal uzrokovan stimuliranom emisijom i izbjeljivanjem osnovnog stanja što je zaključeno promatranjem emisijske i apsorpcijske krivulje molekule rodamina B. Mjerenjem dvolomnosti inducirane Kerr efektom proučeno je trajanje te raspored spektralnih komponenti probnog pulsa u vremenu. Zaključeno je da je puls uvelike proširen u vremenu u odnosu na fundamentalni te da posjeduje pozitivan cvrkut. Uz spomenute rezultate prikazani su i superkontinuumi dobiveni u safirnoj i  $CaF_2$  pločici. Dobiveni rezultati pokazuju da je korišteni postav moguće koristiti za buduća proučavanja raznih uzoraka metodom ultrabrze tranzijentne apsorpcije.

Ključne riječi: femtosekundni laser, femtosekundni pulsevi, ultrabrza tranzijentna apsorpcija, Kerr efekt, inducirana dvolomnost, superkontinuum.

# Ultrafast transient absorption of photochemical reactions

## Abstract

In this thesis, ultrafast dynamics of rhodamine B ( $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ ) was studied by measuring time-resolved absorption changes using ultrafast transient absorption spectroscopy technique. In addition, birefringence induced by Kerr effect was studied in benzene and a 50:50 mixture of water and acetonitrile ( $C_2H_3N$ ). Rhodamine B molecules dissolved in acetonitrile were excited by femtosecond pulses with the wavelength of 267nm (pump pulse) while their absorption as a function of time was tested with the probe pulses. Probe pulse spectrum was supercontinuum generated in calcium-fluoride ( $CaF_2$ ) crystal. Resulting signal consisted of positive and negative contribution. Positive contribution of the signal was caused by excited state absorption in which the molecules were excited by the pump beam. Negative contribution of the signal was caused by stimulated emission and ground state bleach which was concluded by observation of emission and absorption spectrum of rhodamine B. Spectral and temporal characteristics of probe pulses were studied by measurements of birefringence induced by Kerr effect. It was concluded that the probe pulses were significantly broadened in time in comparison to the fundamental pulses and also, positive chirp was present in probe pulses. In addition to above mentioned results, supercontinua generated in sapphire and  $CaF_2$  crystals were shown. Obtained results proved the functionality of the used experimental setup which will be used for future research and ultrafast transient absorption measurements of many different samples.

Keywords: femtosecond laser, femtosecond pulses, ultrafast transient absorption, Kerr effect, induced birefringence, supercontinuum.

# Sadržaj

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Uvod</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Ultrabrza tranzijentna apsorpcija</b>  | <b>3</b>  |
| <b>3</b> | <b>Nelinearno optičko međudjelovanje</b>  | <b>6</b>  |
| 3.1      | Nelinearna polarizacija . . . . .   | 7         |
| 3.2      | Valna jednadžba nelinearnih optičkih interakcija . . . . .                          | 10        |
| 3.3      | Fazno usklađivanje pri stvaranju zračenja na frekvenciji drugog harmonika . . . . . | 13        |
| <b>4</b> | <b>Kerr efekt</b>   | <b>19</b> |
| 4.1      | Femtosekundni laserski pulsevi . . . . .  | 19        |
| 4.2      | Samofokusiranje . . . . .   | 21        |
| 4.3      | Inducirana dvolomnost . . . . .   | 23        |
| <b>5</b> | <b>Generiranje superkontinuum</b>   | <b>28</b> |
| 5.1      | Samofazna modulacija . . . . .  | 28        |
| 5.2      | Samoustrmljenje . . . . .   | 29        |
| 5.3      | Laserski inducirana filamentacija . . . . .   | 30        |
| <b>6</b> | <b>Eksperimentalni postav</b>   | <b>33</b> |
| 6.1      | Laserski sustav . . . . .   | 33        |
| 6.1.1    | Femtosekundni laserski oscilator . . . . .  | 33        |
| 6.1.1.1  | Ti:safir kristal . . . . .  | 34        |
| 6.1.1.2  | Postav rezonatora . . . . .   | 35        |
| 6.1.1.3  | Sinkronizacija modova (mode-locking) . . . . .                                      | 37        |
| 6.1.2    | Femtosekundno lasersko pojačalo . . . . .   | 40        |
| 6.1.2.1  | Stretcher i kompresor . . . . .   | 40        |
| 6.1.2.2  | Rezonator za regenerativno pojačanje . . . . .                                      | 41        |
| 6.2      | Postav za tranzijentnu apsorpciju . . . . .   | 42        |
| 6.2.1    | Pumpna i probna zrake . . . . .   | 42        |
| 6.2.2    | Dovođenje pumpe i probe do uzorka . . . . .   | 45        |
| 6.3      | Sustav za detekciju . . . . .   | 46        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>7</b> | <b>Rezultati</b>                                | <b>48</b> |
| 7.1      | Superkontinuum . . . . .                        | 48        |
| 7.2      | Kerr efekt . . . . .                            | 50        |
| 7.3      | Tranzijentna apsorpcija rodamina B . . . . .    | 53        |
| <b>8</b> | <b>Zaključak</b>                                | <b>57</b> |
|          | <b>Dodaci</b>                                   | <b>59</b> |
| A        | Mjerenje profila pumpne i probne zrake          | 59        |
| B        | Mjerenje profila pumpne zrake za superkontinuum | 61        |
|          | <b>Literatura</b>                               | <b>63</b> |



# 1 Uvod

Razvoj ultrabrze (femtosekundne) spektroskopije omogućio je proučavanje procesa ultrabrze dinamike kao što su: dinamika pobuđenih atomskih i molekularnih stanja, dinamika nosioca naboja u čvrstim tijelima, dinamika atomskih jezgara tijekom kemijskih reakcija te mnogih drugih. Jedan od najvažnijih događaja za razvoj femtosekundne spektroskopije bio je razvoj dye lasera sinkroniziranih modova 1980-ih godina [1]. Laser je u svojoj početnoj verziji stvarao pulseve trajanja 100fs dok je nakon usavršavanja tehnologije trajanje pulseva smanjeno na 30fs [2]. Danas je korištenjem Ti:safir lasera moguće proizvesti pulseve podesive valne duljine, trajanja 4-5fs koji predstavljaju najkraće pulseve korištene u femtosekundnoj spektroskopiji [3] dok su općenito najkraći pulsevi korišteni u atosekundnoj spektroskopiji te su trajanja stotinu (ili manje) atosekundi, a koriste se za promatranje elektronske dinamike. Razvojem ultrabrze spektroskopije otvorilo se novo područje istraživanja: femtokemija, grana fizikalne kemije koja proučava kemijske reakcije na femtosekundnim skalama. Unutar novootvorenog područja kao jedan od najutjecajnijih znanstvenika, A.H. Zewail 1999. godine dobiva Nobelovu nagradu iz kemije za svoj rad na proučavanju dinamike atoma unutar molekule tijekom kemijske reakcije [4].

Ultrabrza tranzijentna apsorpcija jedna je od metoda femtosekundne spektroskopije. Metoda je vrsta pump-probe eksperimenta u kojoj se pumpni puls koristi za pobuđivanje uzorka u viša stanja dok se probni puls koristi za testiranje dinamike prethodno pobuđenih stanja. Uz testiranje dinamike pobuđenih stanja, ovisno o uzorku i energiji pulseva, pumpnim pulsem moguće je inducirati određenu kemijsku reakciju čiji je tok u vremenu zatim moguće testirati probnim pulsem.

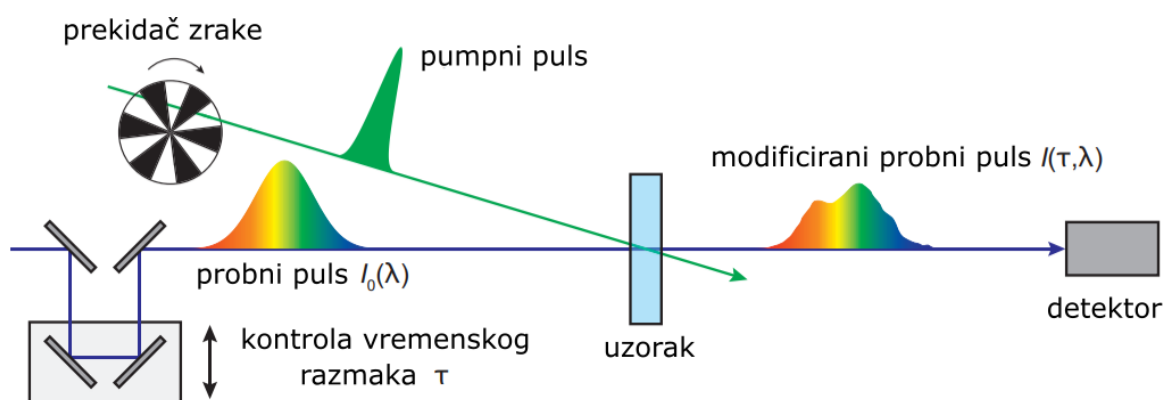
Kao neke od najzanimljivijih primjena tranzijentne apsorpcije moguće je navesti detaljno proučavanje transfera elektrona tijekom fotosinteze, jednog od najvažnijih bioloških procesa [5][6], proučavanje fluorescentnih proteina [7], biomimikrijskih foto-sistema [8] (umjetne imitacije sistema koji se javljaju u prirodi), fotoizomerizacije [9] (promjene oblika molekule uzrokovane apsorpcijom svjetlosti), dinamike RNA strukture [10] i sl.

U ovom diplomskom radu ultrabrzom tranzijentnom apsorpcijom bit će proučena ultrabrza dinamika molekula rodamina B otopljenih u acetonitrilu. Korišteni eksperimentalni postav će također biti testiran mjerenjem dvolomnosti inducirane Kerr

efektom u dva različita uzorka čime će se dobiti vrijednost rezolucije mjerenja te vremenske i spektralne karakteristike korištenog probnog pulsa.

## 2 Ultrabrza tranzijentna apsorpcija

U svrhu istraživanja ultrabrze (femtosekundne) fotoinducirane dinamike pobuđenih molekularnih stanja koristila se metoda tranzijentne apsorpcije. Pumpni puls služi za pobuđivanje molekula u uzorku dok se probnom pulsom, čije se kašnjenje za pumpnim pulsom može kontrolirati, mjeri apsorpcija ili transmisija kao funkcija valnih duljina i kao funkcija vremenskog razmaka između pulseva. Centralna frekvencija pumpnog pulsa se nalazi u području frekvencija u kojima molekule u uzorku dobro apsorbiraju (u našem slučaju radi se o UV području), dok je spektar probnog pulsa superkontinuum, odnosno bijela svjetlost proširena od ultraljubičastih do infracrvenih valnih duljina kako bi bilo moguće promatrati promjenu apsorpcije za velik raspon valnih duljina. Detekcija spektralnih promjena probne zrake u UV i vidljivom dijelu spektra koristi se za promatranje dinamike elektronskih stanja dok se detekcija u infracrvenom području koristi za promatranje molekularnih vibracija.



Slika 2.1: Pojednostavljeni eksperimentalni postav za ultrabrzu tranzijentnu apsorpciju. Preuzeto iz [11].

Pojednostavljena shema eksperimentalnog postava za ultrabrzu tranzijentnu apsorpciju prikazana je na slici (2.1). Vremensko kašnjenje probnog pulsa za pumpnim kontrolirano je mijenjanjem duljine optičkog puta probe koje je najčešće izvršeno pomicanjem translatora na kojemu se nalazi retroreflektor od kojega se probna zraka reflektira te nastavlja propagirati prema uzorku, a prikazan je na lijevoj strani slike.

Molekule čija se dinamika stanja želi promatrati otopljene su u određenom otapalu koje ne apsorbira na frekvencijama pumpne zrake te se nalaze u kiveri koja

je postavljena na mjesto preklapanja probne i pumpne zrake. Pošto otapalo ne apsorbira pumpne pulseve, sve promjene u spektru probne zrake dolaze od otopljenih molekula. Također, korištenjem zatvorenog protočnog sistema pri čemu je brzina protoka takva da svaki pumpni puls iz niza pulseva pobuđuje novi, nepobuđeni volumen uzorka sprječavamo uzastopna pobuđivanja istog ansambla molekula.

Signal koji se mjeri u tranzijentnoj apsorpciji jednak je:

$$\Delta OD(\lambda, \tau) = -\log \frac{I_{ON}(\lambda, \tau)}{I_{OFF}(\lambda, \tau)}, \quad (2.1)$$

gdje je  $\tau$  vrijeme kašnjenja probnog pulsa za pumpnim.  $OD$  je skraćenica za optičku gustoću (eng. optical density) što je pojam sličan apsorpciji u smislu da se u oba slučaja mjeri atenuacija signala dok je razlika u tome što optička gustoća uz apsorpciju uračunava i raspršenje svjetlosti.  $I_{ON}(\lambda, \tau)$  predstavlja spektar probnog pulsa koji prolazi kroz pobuđeni dio uzorka dok  $I_{OFF}(\lambda, \tau)$  predstavlja spektar probnog pulsa koji prolazi kroz nepobuđeni dio molekula. Pobuđivanje uzorka se kontrolira elektronički kontroliranim prekidačem pumpne zrake. U trenutku kada je pumpna zraka prekinuta probni spektar je jednak  $I_{OFF}(\lambda, \tau)$ , a u trenutku propuštanja pumpne zrake probni spektar je jednak  $I_{ON}(\lambda, \tau)$ . U trenutku prekinute pumpe, proba nailazi na uzorak u osnovnom stanju te  $I_{OFF}(\lambda, \tau)$  predstavlja spektar u odnosu na koji se mjere spektralne promjene. U nastavku ćemo probnu zraku sa otvorenom pumpom zvati 'pump on zraka', a zraku sa zatvorenom pumpom 'pump off zraka'.

Pozitivan signal (2.1) sugerira da je došlo do apsorpcije probne zrake propagirane kroz pobuđeni dio molekula (na određenoj valnoj duljini) dok negativan signal označava povećanje intenziteta u odnosu na  $I_{OFF}(\lambda, \tau)$ . Dok su razlozi za pojavljivanje pozitivnog signala očiti (pobuđivanje molekula probnim pulsom), negativan signal može biti uzrokovan stimuliranom emisijom ili izbjeljivanjem osnovnog stanja (eng. ground state bleaching) koje će biti objašnjeno u nastavku.

Ako u osnovnom stanju molekula postoji određena apsorpcija za neki raspon valnih duljina, pump off zraka će nakon prolaska kroz molekule biti modificirana priпадnim koeficijentom apsorpcije. No, nakon prolaska pumpnog pulsa kroz molekule apsorpcija probnog pulsa koji nailazi na uzorak se smanjuje jer je zbog pumpne zrake došlo do osiromašenja osnovnog stanja te pump on zraka nakon prolaska kroz materijal biva manje apsorbiranom nego pump off zraka što se po relaciji (2.1) očituje

kao negativan signal.

Kao i kod većine eksperimenata, u tranzijentnoj apsorpciji postoje artefakti i neželjeni signali kao što su npr. međumodulacija faze (eng. cross-phase modulation), dvofotonska apsorpcija i stimulirano Ramanovo pojačanje. Spomenuti artefakti se pojavljuju oko nultog vremena odnosno u vremenu preklapanja pumpne i probne zrake u vremenu.

Kod dvofotonske apsorpcije dolazi do istovremene apsorpcije jednog pumpnog i jednog probnog fotona te molekula biva pobuđena u stanje više od onoga u kojega bi bila pobuđena apsorpcijom samo pumpnog fotona. Pošto pri obradi podataka pretpostavljamo pobudu fiksne energije  $\hbar\omega_{pump}$ , svako pobuđenje energije  $\hbar(\omega_{pump} + \omega_{probe})$  uvodi grešku u mjerenje i interpretaciju rezultata.

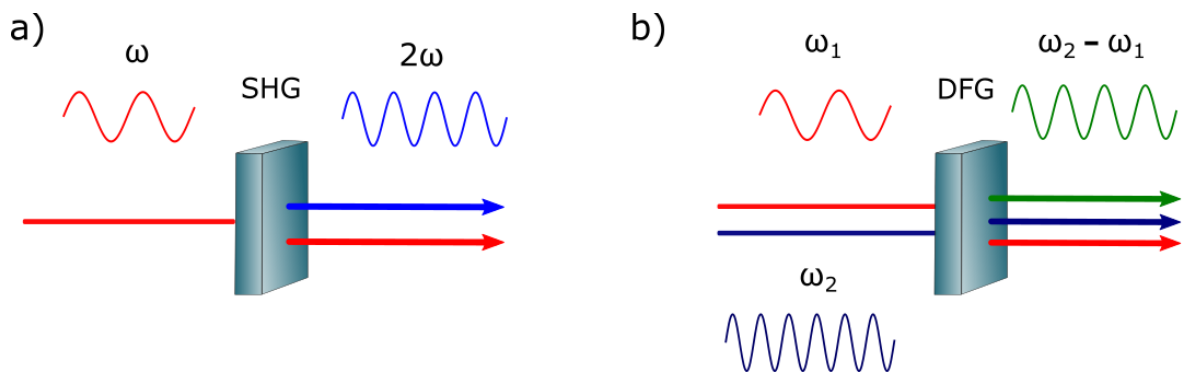
Stimulirano Ramanovo pojačanje se javlja u slučaju da je frekvencija pumpe bliska frekvencijama probe. Događa se ako su barem jedan foton pumpe i barem jedan foton probe preklapljeni u vremenu i prostoru te ako njihova razlika energija  $\hbar(\omega_{pump} - \omega_{probe})$  odgovara energiji vibracijskih stanja molekule. Foton probe doprinosi vezanju pumpnog fotona i virtualnog molekularnog stanja te se foton pumpe neelastično raspršuje preko tog virtualnog stanja. Pokazuje se da prilikom tog neelastičnog raspršenja nastaje foton probe identičan prvom apsorbitanom koji je ponovno emitiran. Ostatak energije pohranjen je kao vibracijska energija molekule. Filtriranjem ulaznih probnih fotona neelastično raspršenje pumpnih fotona je uvelike smanjeno, zbog toga se efekt naziva stimuliranim. Rezultat opisanog procesa je povećanje intenziteta na frekvenciji probnog fotona što se u mjerenjima očituje kao emisija te stvara dodatnu grešku.

Međumodulacija faze se javlja zbog toga što puls pumpe uzrokuje promjenu indeksa loma otapala unutar kivete (Kerr efekt, opisano u poglavlju 4). U trenutku preklopa pumpnog i probnog pulsa javlja se modulacija faze probnog pulsa koja uzrokuje preraspodjelu frekventnih komponenata unutar pulsa te mijenja izgled spektra u odnosu na spektar pump off zrake što se očituje kao signal u tranzijentnoj apsorpciji.

Spomenute efekte moguće je reducirati na nekoliko načina: korištenjem kiveta sa tankim prozorima, korištenjem otapala sa niskom susceptibilnosti trećeg reda te korištenjem otopina visoke apsorpcije.

### 3 Nelinearno optičko međudjelovanje

Kao odgovor na nametnuto električno polje u materijalima se pojavljuje polarizacija odnosno volumna gustoća električnih dipola. Zbog prisutnih nelinearnosti u mediju, u polarizaciji se mogu pojaviti frekvencije koje se razlikuju od frekvencije nametnutog zračenja. Razlog tomu dolazi od nelinearnosti u atomskoj polarizabilnosti gdje svaki dipolni moment polariziranog atoma počinje oscilirati i na frekvencijama različitim od upadne. Te nove frekventne komponente u polarizaciji djeluju kao izvori elektromagnetskog zračenja frekvencija različitih od nametnute. Ako su u materijal nametnuta dva električna polja različitih frekvencija ( $\omega_1$  i  $\omega_2$ ) tada se u izlaznom električnom polju mogu pojaviti frekventne komponente koje odgovaraju zbroju frekvencija ( $\omega_1 + \omega_2$ ), razlici frekvencija ( $\omega_1 - \omega_2$ ) i drugim harmonicima upadnih zračenja ( $2\omega_1$  i  $2\omega_2$ ). Spomenuti procesi odgovaraju procesima drugog reda te su shematski prikazani na slici (3.1) gdje je bitno primjetiti da je i nakon nelinearnog kristala i dalje prisutna fundamentalna ulazna valna duljina jer procesi nisu 100% efikasni. Procesni višeg reda su slabijeg intenziteta dok su neke frekventne komponente koje se generiraju procesima trećeg reda:  $2\omega_1 + \omega_2$ ,  $\omega_1 + 2\omega_2$ ,  $3\omega_1$ ,  $3\omega_2$  i sl., gdje zadnje dvije frekventne komponente odgovaraju trećim harmonicima upadnog zračenja.



Slika 3.1: Shematski prikaz nelinearnih procesa drugog reda: a) stvaranje drugog harmonika, b) stvaranje razlike frekvencija u nelinearnom kristalu. (DFG=difference frequency generation)

Najopćenitije, polarizacija u materijalu se može razviti u red potencija po električnom polju gdje koeficijente razvoja nazivamo električnim susceptibilnostima:

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E + \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3 + \dots \quad (3.1)$$

Prvi član u razvoju je linearno proporcionalan električnom polju te ga nazivamo linearnom polarizacijom. Taj član ne uzrokuje pojavljivanje novih frekvencija nego oscilira na frekvenciji nametnutog električnog polja. Svi viši članovi čine nelinearnu polarizaciju zbog čega je relaciju (3.1) moguće zapisati u sljedećem obliku:

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E + P^{NL}, \quad (3.2)$$

gdje drugi član označava nelinearnu polarizaciju. Drugi član relacije (3.1) koji je proporcionalan kvadratu električnog polja odgovoran je za već spomenute procese drugog reda, dok je treći član odgovoran za procese trećeg reda itd. što će biti pokazano u kasnijim potpoglavljima.

Svaki viši proces je manjeg intenziteta zbog toga što iznos električnih susceptibilnosti naglo pada sa redom u razvoju, odnosno vrijedi [12]:  $\chi^{(n+1)}/\chi^{(n)} \approx 10^{-7}$  zbog čega se pri manjim intenzitetima električnog polja nelinearna polarizacija može zanemariti te većina materijala može biti opisana linearnom polarizacijom. Općenito u eksperimentima sa generiranjem viših harmonika intenziteti lasera su dovoljno veliki da se nelinearna polarizacija ne može zanemariti, a materijali su odabrani tako da imaju što veću odgovarajuću susceptibilnost.

### 3.1 Nelinearna polarizacija

Pretpostavljamo da određenu frekventnu komponentu električnog polja unutar materijala možemo zapisati u obliku ravnog vala sa prostorno sporovarirajućom amplitudom, odnosno:

$$\mathbf{E}_n(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_n e^{-i\omega_n t} + \mathbf{E}_n^* e^{i\omega_n t}, \quad (3.3)$$

gdje se indeks  $n$  odnosi na frekventnu komponentu i vrijedi:

$$\mathbf{E}_n = \mathbf{A}_n e^{i\mathbf{k}_n \mathbf{r}}, \quad (3.4)$$

gdje  $\mathbf{A}_n$  predstavlja prostorno sporovarirajuću amplitudu.

Ukupno električno polje unutar materijala možemo zapisati kao sumu po frekventnim

komponentama, odnosno:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \mathbf{A}_n e^{i(\mathbf{k}_n \mathbf{r} - \omega_n t)}. \quad (3.5)$$

U prethodnoj relaciji se pretpostavlja suma po pozitivnim i negativnim frekvencijama (pod negativnom frekvencijom podrazumijevamo  $-\omega_n$ ) jer se električno polje u relaciji (3.3) sastoji od dva međusobno kompleksno konjugirana člana kako bi ukupno električno polje bilo realna veličina. Polje sa negativnom frekvencijom je jednako kompleksno konjugiranom polju sa pozitivnom frekvencijom, odnosno  $\mathbf{E}(-\omega_n) = \mathbf{E}(\omega_n)^*$ .

Koristeći istu notaciju, polarizaciju je također moguće rastaviti na frekventne komponente te tada vrijedi sljedeća relacija:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \mathbf{P}_n(\mathbf{r}, t), \quad (3.6)$$

gdje sumacija također obuhvaća i pozitivne i negativne frekvencije kako bi polarizacija bila realna veličina.

Sada možemo definirati prvi član nelinearne polarizacije proporcionalan umnošku polja i električne susceptibilnosti drugog reda koja je zapravo tenzor drugog reda:

$$P_i(\mathbf{r}, t, \omega_n + \omega_m) = \sum_{jk} \sum_{nm} \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n, \omega_m, \omega_n + \omega_m) E_j(\mathbf{r}, \omega_n) E_k(\mathbf{r}, \omega_m) e^{-i(\omega_n + \omega_m)t}, \quad (3.7)$$

gdje indeksi  $i, j, k$  označavaju prostorne komponente, a  $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n, \omega_m, \omega_n + \omega_m)$  predstavlja tenzor električne susceptibilnosti drugog reda. Pošto se u relaciji (3.7) sumira i po negativnim frekvencijama, treći argument polarizacije može poprimiti i vrijednost  $(\omega_n + (-\omega_m))$ , te je odavde vidljivo da je moguće stvaranje polarizacije frekvencije jednake razlici frekvencija nametnutih električnih polja. Polarizacija ne mora imati isti iznos na frekvenciji koja je jednaka zbroju ulaznih frekvencija  $(\omega_n + \omega_m)$ , koja je jednaka razlici  $(\omega_n - \omega_m)$  ili na frekvenciji drugog harmonika  $(2\omega_n)$ , u slučaju  $\omega_n = \omega_m$  zbog toga što tenzor susceptibilnosti ovisi o izlaznoj frekvenciji.

Ako se nametnuto električno polje sastoji od dvije frekvencije  $(\omega_1$  i  $\omega_2)$  i ako pretpostavimo da je linearno polarizirano u  $x$  smjeru tada polarizacija (samo član sa pozitivnom frekvencijom) frekvencije jednake zbroju njihovih frekvencija ima sljedeći



oblik:

$$P_i(\mathbf{r}, t, \omega_1 + \omega_2) = 2\varepsilon_0 \chi_{ixx}^{(2)}(\omega_1, \omega_2, \omega_1 + \omega_2) E_x(\omega_1) E_x(\omega_2) e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t}, \quad (3.8)$$

gdje početni faktor 2 dolazi od svojstva tenzora susceptibilnosti ( $\chi_{ixx}^{(2)}(\omega_1, \omega_2, \omega_1 + \omega_2) = \chi_{ixx}^{(2)}(\omega_2, \omega_1, \omega_2 + \omega_1)$ ), odnosno invarijantnosti susceptibilnosti na permutacije prva dva argumenta.

U slučaju da se nametnuto polje sastoji samo od jedne frekvencije ( $\omega_1$ ) i ako je linearno polarizirano u x smjeru tada polarizacija ima sljedeći oblik:

$$P_i(\mathbf{r}, t, 2\omega_1) = \varepsilon_0 \chi_{ixx}^{(2)}(\omega_1, \omega_1, 2\omega_1) E_x^2(\omega_1) e^{-i(2\omega_1 t)}, \quad (3.9)$$

gdje vidimo da polarizacija oscilira na dvostruko većoj frekvenciji od frekvencije nametnutog polja te je ona odgovorna za stvaranje drugog harmonika. U sljedećem potpoglavlju bit će izvedena valna jednadžba nelinearne optike te će biti pokazano kako od polarizacije (3.9) nastaje električno polje iste frekvencije ( $2\omega_1$ ).

Za očekivati je da je polarizacija većeg iznosa u slučaju generiranja zbroja frekvencija nego u slučaju generiranja drugog harmonika jer je ukupni intenzitet svjetlosti u prvom slučaju puno veći nego u drugom. Kako bismo imali uvjete za generiranje zbroja frekvencija ili drugog harmonika, materijal mora posjedovati određena simetrijska svojstva. Točnije, u materijalima u kojima postoji centar inverzije (materijali simetrični na inverziju) susceptibilnost drugog reda iščezava što ćemo pokazati na slučaju generiranja drugog harmonika. Ako promijenimo smjer električnog polja iz smjera x u smjer -x ( $\mathbf{E} \rightarrow -\mathbf{E}$ ), smjer polarizacije bi se također trebao promijeniti zbog simetričnosti medija. Odnosno, relacija (3.9) postaje:

$$-P_i(\mathbf{r}, t, 2\omega_1) = \varepsilon_0 \chi_{ixx}^{(2)}(\omega_1, \omega_1, 2\omega_1) (-E_x(\omega_1))^2 e^{-i(2\omega_1 t)}, \quad (3.10)$$

$$-P_i(\mathbf{r}, t, 2\omega_1) = \varepsilon_0 \chi_{ixx}^{(2)}(\omega_1, \omega_1, 2\omega_1) E_x(\omega_1)^2 e^{-i(2\omega_1 t)}. \quad (3.11)$$

Uspoređujući sa relacijom (3.9) zaključujemo da mora vrijediti  $\chi_{ixx}^{(2)}(\omega_1, \omega_1, 2\omega_1) = 0$  što znači da materijali korišteni za generiranje drugog harmonika ne posjeduju simetriju na inverziju.

### 3.2 Valna jednađžba nelinearnih optiĉkih interakcija

U prijašnjem potpoglavlju pokazano je da je u nekim materijalima moguće efikasno inducirati nelinearnu polarizaciju ĉija je frekvencija jednaka zbroju ulaznih frekvencija elektriĉnog polja. U ovom potpoglavlju iskoristit ćemo valnu jednađžbu kako bismo pokazali da nelinearna polarizacija određene frekvencije stvara elektriĉno polje iste te frekvencije.

Maxwellove jednađžbe u materijalima glase:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f, \quad (3.12)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (3.13)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (3.14)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_f + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \quad (3.15)$$

Unutar i izvan materijala, u podruĉju gdje nas zanima propagacija elektromagnetskog zraĉenja nema slobodnih naboja, odnosno  $\rho_f = 0$ . Također, u tom podruĉju nema ni slobodnih struja stoga  $\mathbf{J}_f = 0$  i pretpostavljamo da materijal nije magnetiĉan ( $\mu_r = 0$ ) pa vrijedi  $\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}$ . Uzimanjem rotacije jednađžbe (3.14), zamjenom vremenskih i prostornih derivacija na desnoj strani te korištenjem jednađžbe (3.15) dobivamo:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} = 0. \quad (3.16)$$

Korištenjem relacije  $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ , relacija (3.16) postaje:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}, \quad (3.17)$$

te predstavlja najopćenitiju valnu jednađžbu nelinearne optike koju je moguće pojednostaviti korištenjem identiteta  $\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E}$ , gdje se prvi ĉlan s desne strane može zanemariti u okviru aproksimacije sporovarirajuće amplitude koja je prikladna za opis femtosekundnih pulseva u vidljivom dijelu spektra. Valna

jednadžba tada poprima sljedeći oblik:

$$-\nabla^2 \mathbf{E} + \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}. \quad (3.18)$$

Korištenjem zapisa polarizacije kao zbroja linearnog i nelinearnog dijela, odnosno relacije (3.2) dobivamo:

$$-\nabla^2 \mathbf{E} + \varepsilon^{(1)}(\omega) \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{NL}}{\partial t^2}, \quad (3.19)$$

gdje smo uveli dielektričnu konstantu (prvog reda)  $\varepsilon^{(1)}(\omega) = \varepsilon_0(1 + \chi^{(1)}(\omega))$ .  $\varepsilon^{(1)}(\omega)$  ne predstavlja ukupnu dielektričnu konstantu jer je ona definirana relacijom  $\mathbf{D}(\omega) = \varepsilon(\omega)\mathbf{E}(\omega)$ , a u našem slučaju:  $\mathbf{D} = \varepsilon_0(1 + \chi^{(1)})\mathbf{E} + \mathbf{P}^{NL} = \varepsilon^{(1)}(\omega)\mathbf{E} + \mathbf{P}^{NL}$ , odnosno ona predstavlja ukupnu dielektričnu funkciju u slučaju linearne optike.  $\varepsilon^{(1)}(\omega)$  je kao i susceptibilnost zapravo tenzor čiji su elementi realni u slučaju nedisipativnog medija. S obzirom da  $\mathbf{E}$  i  $\mathbf{P}^{(NL)}$  označavaju ukupno električno polje i ukupnu polarizaciju, uvrštavanjem relacija (3.5) i (3.6) u jednadžbu (3.19) te korištenjem ortogonalnosti trigonometrijskih funkcija različitih frekvencija moguće je dobiti valnu jednadžbu koju zadovoljava pojedina komponenta iz razvoja po frekvencijama.

$$-\nabla^2 \mathbf{E}_n(\mathbf{r}, t) + \varepsilon^{(1)}(\omega_n) \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}_n(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}_n^{NL}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2}, \quad (3.20)$$

ako iskoristimo relaciju  $\mathbf{E}_n(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_n(\mathbf{r})e^{-i\omega t}$  i  $\partial \mathbf{E}_n(\mathbf{r}, t)/\partial t = -i\omega_n \mathbf{E}_n(\mathbf{r}, t)$  dobivamo sljedeću jednadžbu:

$$-\nabla^2 \mathbf{E}_n(\mathbf{r}) - \omega_n^2 \varepsilon^{(1)}(\omega_n) \mu_0 \cdot \mathbf{E}_n(\mathbf{r}) = \mu_0 \omega_n^2 \mathbf{P}_n^{NL}(\mathbf{r}). \quad (3.21)$$

Prethodne dvije jednadžbe predstavljaju valne jednadžbe nelinearne optike u aproksimaciji prostorno sporovarirajuće amplitude. Valne jednadžbe imaju oblik tjerane (nehomogene) valne jednadžbe gdje nelinearan odgovor materijala odnosno nelinearna polarizacija predstavlja izvor tjeranja koji se nalazi s desne strane jednadžbe.

Prethodnu jednadžbu možemo riješiti u slučaju stvaranja drugog harmonika. Električno polje unutar materijala možemo napisati kao:

$$E(z, t) = E_1(z, t) + E_2(z, t), \quad (3.22)$$

gdje smo pretpostavili da su polja linearno polarizirana pa su prethodne veličine skalari i da polja ne ovise o  $x$  i  $y$  koordinatama nego samo o  $z$  koordinati koja odgovara smjeru propagacije.  $E_1(z, t)$  predstavlja polje fundamentalne valne duljine, a  $E_2(z, t)$  predstavlja polje drugog harmonika, odnosno:

$$E_j(z, t) = E_j(z)e^{-i\omega t} + c.c. = A_j(z)e^{i(k_j z - \omega_j t)} + c.c., \quad (3.23)$$

gdje  $j = 1, 2$ , dok  $A_j(z)$  predstavlja prostorno sporovarirajuću amplitudu, a  $k_j = n_j \omega_j / c$  valni vektor, dok je  $n_j = \sqrt{\varepsilon^{(1)}(\omega_j)}$  linearni indeks loma materijala. Oba električna polja zadovoljavaju jednadžbu (3.20), odnosno:

$$\frac{\partial^2 E_j}{\partial z^2} - \varepsilon^{(1)}(\omega_j) \mu_0 \frac{\partial^2 E_j}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P_j^{NL}}{\partial t^2}, \quad (3.24)$$

gdje smo operator  $\nabla$  zamijenili sa  $\hat{z} \partial / \partial z$  zbog prostorne ovisnosti polja, a  $P_j^{NL}$  predstavlja polarizaciju u smjeru linearne polarizacije električnih polja te je dana izrazom:

$$P_j^{NL}(z, t) = P_j^{NL}(z)e^{-i\omega_j t} + c.c. \quad (3.25)$$

Prostorna ovisnost polarizacije dana je jednadžbom (3.7), odnosno:

$$P_1^{NL}(z) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2) E_2(z) E_1^*(z) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2) A_1^*(z) A_2(z) e^{i(k_1 - k_2)z} \quad (3.26)$$

$$P_2^{NL}(z) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2) E_1(z)^2 = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2) A_1^2(z) e^{2ik_1 z}, \quad (3.27)$$

gdje su različiti faktori degeneracije posljedica simetričnosti tenzora susceptibilnosti na permutaciju argumenata. Nakon uvrštavanja relacija (3.23), (3.26) i (3.27) u jednadžbu (3.24) dobivamo:

$$\frac{d^2 A_1}{dz^2} + 2ik_1 \frac{dA_1}{dz} = -2\varepsilon_0 \mu_0 \omega_1^2 \chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2) A_1^* A_2 e^{-i\Delta k z}, \quad (3.28)$$

$$\frac{d^2 A_2}{dz^2} + 2ik_2 \frac{dA_2}{dz} = -\varepsilon_0 \mu_0 \omega_2^2 \chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2) A_1^2 e^{i\Delta k z}, \quad (3.29)$$

gdje je  $\Delta k = 2k_1 - k_2$ . U ovom koraku možemo učiniti aproksimaciju prostorno

sporovarirajuće amplitude odnosno:

$$\left| \frac{d^2 A_j}{dz^2} \right| \ll \left| k_j \frac{dA_j}{dz} \right|, \quad (3.30)$$

te nakon toga dobivamo dvije vezane jednadžbe za sporovarirajuće amplitude električnog polja fundamentalne valne duljine i njegovog drugog harmonika:

$$\frac{dA_1}{dz} = \frac{i\varepsilon_0\mu_0\omega_1^2\chi^{(2)}}{k_1} A_1^* A_2 e^{-i\Delta kz} \quad (3.31)$$

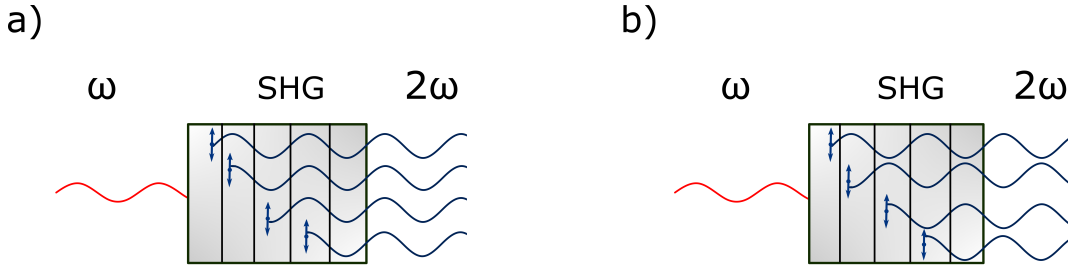
$$\frac{dA_2}{dz} = \frac{i\varepsilon_0\mu_0\omega_2^2\chi^{(2)}}{2k_2} A_1^2 e^{i\Delta kz}. \quad (3.32)$$

Veličina  $\Delta k = k_{ulazni} - k_{izlazni} = 2k(\omega) - k(2\omega)$  predstavlja neslaganje valnih vektora te je povezana sa phase-matchingom (ujednačavanjem faze) što će biti objašnjeno u nastavku.

### 3.3 Fazno usklađivanje pri stvaranju zračenja na frekvenciji drugog harmonika

Kao što je već spomenuto, oscilirajuća polarizacija se pojavljuje zbog toga što atomi razviju oscilirajuće dipolne momente pod utjecajem nametnutog električnog polja. Izolirani atom bi zbog nametnutog električnog polja frekvencije  $\omega$  jedan dio izračene energije utrošio i na zračenje na frekvenciji  $2\omega$  (drugi harmonik), gdje bi faza zračenja bila određena nametnutim električnim poljem. Unutar materijala atom nije izoliran, ali će svi atomi unutar infinitezimalno tankog sloja materijala u smjeru okomitom na propagaciju nametnutog električnog polja imati istu fazu izračenog polja. Međusobne faze zračenja različitih slojeva u materijalu na frekvenciji  $2\omega$  mogu ali ne moraju biti usklađene tako da se dogodi konstruktivna interferencija između zračenja različitih slojeva. U slučaju konstruktivne interferencije kažemo da je zračenje fazno usklađeno (eng. phase-matched) te na izlazu iz materijala imamo maksimalan mogući intenzitet zračenja na frekvenciji drugog harmonika. U slučaju destruktivne interferencije dipoli unutar materijala nisu fazno usklađeni te je intenzitet drugog harmonika na izlazu iz materijala jednak nuli. Na slici (3.2a) je prikazan

slučaj fazno usklađenih dipola gdje nakon materijala intenzitet drugog harmonika ne iščezava, a na slici (3.2b) je prikazan slučaj fazno neusklađenih dipola gdje nakon materijala intenzitet drugog harmonika iščezava.



Slika 3.2: Shematski prikaz faznog usklađivanja preko električnih dipola. a) Slučaj konstruktivne interferencije i idealnog faznog usklađivanja. b) Slučaj destruktivne interferencije fazno neusklađenih dipola.

Utjecaj parametra  $\Delta k$  na fazno usklađivanje najjasnije se vidi u aproksimaciji konstantne amplitude nametnutog zračenja. U tom slučaju jednadžbu (3.32) možemo direktno integrirati kako bismo dobili  $A_2(z)$ , odnosno intenzitet na izlazu materijala  $|A_2(L)|^2$ , rezultat je sljedeći:

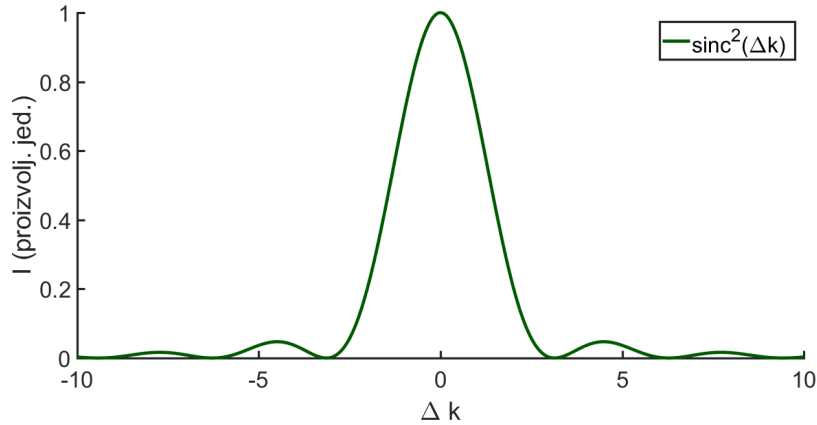
$$I_2(L) = 2c\epsilon_0 |A_2(L)|^2 = 2c\epsilon_0^{3/2} \left( \frac{\omega_2^2 \chi^{(2)}}{2k_2} \right)^2 L^2 I_1^2 \text{sinc}^2 \left( \frac{\Delta k L}{2} \right), \quad (3.33)$$

gdje je  $L$  duljina materijala, a  $I_1$  intenzitet upadnog zračenja. Iz jednadžbe vidljivo je da intenzitet drugog harmonika ovisi o parametru  $\Delta k$  preko člana  $\text{sinc}^2(\Delta k L/2)$  te je ta ovisnost prikazana na slici (3.3).

Možemo zaključiti da se idealno fazno usklađivanje dobiva u slučaju  $\Delta k = 2k_1 - k_2 = 0$ , odnosno u slučaju  $2k_1 = k_2$  što se koristeći relaciju  $k = n(\omega)\omega/c$  može zapisati preko indeksa loma materijala na sljedeći način:

$$n(\omega_1) = n(2\omega_1), \quad (3.34)$$

gdje je  $\omega_1$  fundamentalna frekvencija. Budući da indeks loma većine materijala monotonno pada sa valnom duljinom, nemoguće je zadovoljiti prethodnu relaciju jer indeks loma ne poprima istu vrijednost za 2 različite frekvencije. Zbog toga se koriste



Slika 3.3: Ovisnost intenziteta drugog harmonika o parametru  $\Delta k$  u aproksimaciji konstantne amplitude zračenja fundamentalne frekvencije.

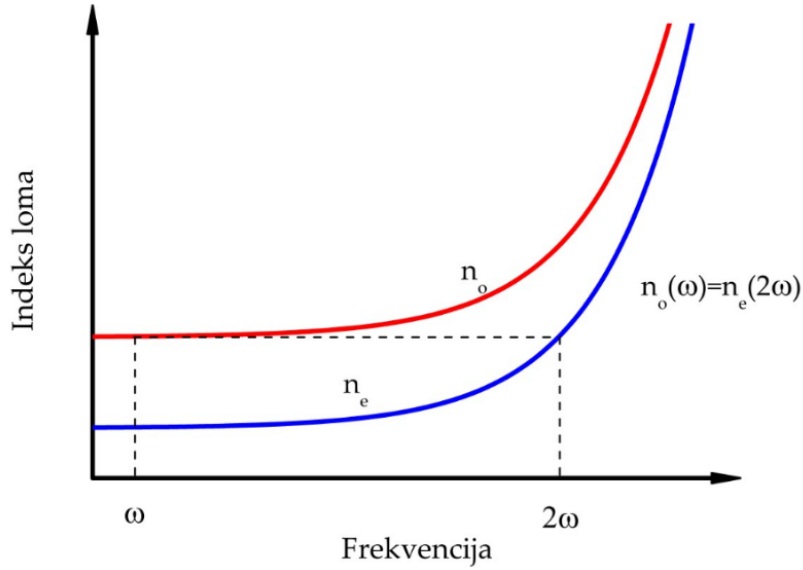
dvolomni materijali kod kojih je indeks loma za dvije međusobno okomite polarizacije različit te je jedan takav slučaj prikazan na slici (3.4).

Indeks loma za ordinarnu (eng. ordinary) polarizaciju koja je okomita na optičku os materijala je različit od indeksa loma za ekstraordinarnu (eng. extraordinary) polarizaciju koja se nalazi u ravnini optičke osi i valnog vektora. Tako je moguće postići da indeks loma ordinarne zrake na fundamentalnoj frekvenciji bude jednak indeksu loma ekstraordinarne zrake na dvostruko većoj frekvenciji i tako zadovoljiti phase-matching uvjet. Phase matching se dijeli na 2 tipa. Tip 1 se odnosi na slučaj u kojemu su ulazni fotoni jednake polarizacije (ordinarna ili ekstraordinarna), a izlazni je suprotne (ekstraordinarna ili ordinarna), odnosno skraćeno zapisano ooe i eeo, dok se tip 2 odnosi na slučajeve oeo i eoe.

Indeks loma za ekstraordinarnu zraku ovisi o kutu između valnog vektora električnog polja i optičke osi na sljedeći način [12]:

$$n(\theta) = \frac{1}{\sqrt{\frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2}}}, \quad (3.35)$$

gdje je  $\theta$  kut između valnog vektora i optičke osi,  $n_o$  je indeks loma ordinarne zrake, a  $n_e$  je indeks loma ekstraordinarne zrake za kut  $\theta = 90^\circ$ . Zbog ovisnosti o kutu, u kristalima se phase-matching postiže tako što se prvo definira fundamentalna valna duljina, a onda se kristal odreže pod određenim kutem tako da mu optička os bude pod takvim kutem na upadnu plohu da uvjet faznog usklađivanja bude zadovoljen, što možemo zamisliti kao da se na slici (3.4) mijenjanjem kuta rezanja plava linija



Slika 3.4: Indeks loma dvolomnog materijala za ordinarnu polarizaciju (crveno) i za ekstraordinarnu polarizaciju (plavo). Zbog ovisnosti indeksa loma o polarizaciji moguće je zadovoljiti uvjet faznog usklađivanja za različite polarizacije.

pomiče gore-dolje dok crvena ostaje na mjestu.

U prethodnom poglavlju je opisan slučaj aproksimacije konstantne amplitude fundamentalne zrake dok u realnosti to nije slučaj. Energija fundamentalne zrake troši se na stvaranje drugog harmonika te se tako mijenja amplituda fundamentalnog polja. U nastavku će biti egzaktno riješene vezane jednačbe (3.31) i (3.32). Kompleksne amplitude  $A_1(z)$  i  $A_2(z)$  zapišemo u obliku umnoška realne amplitude i faze:

$$A_1 = \left( \frac{I}{2n_1 c \epsilon_0} \right)^{1/2} u_1 e^{i\varphi_1}, \quad (3.36)$$

$$A_2 = \left( \frac{I}{2n_2 c \epsilon_0} \right)^{1/2} u_2 e^{i\varphi_2}, \quad (3.37)$$

gdje su  $u_i$  realne amplitude a  $\varphi_i$  faze kompleksnih amplituda  $A_i$ .  $I$  je ukupni intenzitet  $I = I_1 + I_2$  koji je očuvan u vremenu, a  $I_i = 2n_i c \epsilon_0 |A_i|^2$ . Očuvanje intenziteta povlači i  $u_1^2 + u_2^2 = 1$ . Uvodimo 3 nove varijable od kojih je prva normalizirana prostorna koordinata  $\zeta = z/l$  gdje je  $l = \left( \frac{2n_1^2 n_2 c^3 \epsilon}{I} \right)^{1/2} \frac{1}{4\pi\omega_1 \chi^{(2)}}$  karakteristična udaljenost unutar koje fundamentalno i polje drugog harmonika izmjenjuju energiju. Uvodimo relativnu fazu polja  $\theta = 2\varphi_1 - \varphi_2 + \Delta k z$  te normalizirani parametar neslaganja valnih vektora  $\Delta s = \Delta k l$ . Kada promijenimo varijable u jednačbama (3.31) i (3.32)



dobivamo jednadžbe za  $u_1$ ,  $u_2$  i  $\theta$ :

$$\frac{du_1}{d\zeta} = u_1 u_2 \sin \theta, \quad (3.38)$$

$$\frac{du_2}{d\zeta} = -u_1^2 \sin \theta \quad (3.39)$$

$$\frac{d\theta}{d\zeta} = \Delta s + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{d}{d\zeta} (\ln(u_1^2 u_2)). \quad (3.40)$$

Moguće je pokazati da je u slučaju idealnog faznog usklađivanja  $\Delta s = 0$  veličina  $\Gamma = \ln(\cos \theta u_1^2 u_2)$  očuvana, odnos  $d\Gamma/d\zeta = 0$ . Iz oblika  $\Gamma$  jasno je da ta veličina iščezava ako na ulazu u medij vrijedi  $u_2(0) = 0$  što i je slučaj kod stvaranja drugog harmonika. To znači da  $\cos \theta = 0$  što zaključujemo promatranjem definirajuće relacije za  $\Gamma$ , tada odabiremo  $\sin \theta = -1$ . Korištenjem  $\Gamma = 0$  te preoblikovanjem jednadžbe (3.39) dobivamo:

$$\frac{du_2}{d\zeta} = 1 - u_2^2. \quad (3.41)$$

Rješenje prethodne jednadžbe je  $u_2 = \tanh(\zeta + \zeta_0)$  te korištenjem rubnog uvjeta  $u_2(0) = 0$  dobivamo  $\zeta_0 = 0$  te rješenje postaje:

$$u_2(\zeta) = \tanh(\zeta). \quad (3.42)$$

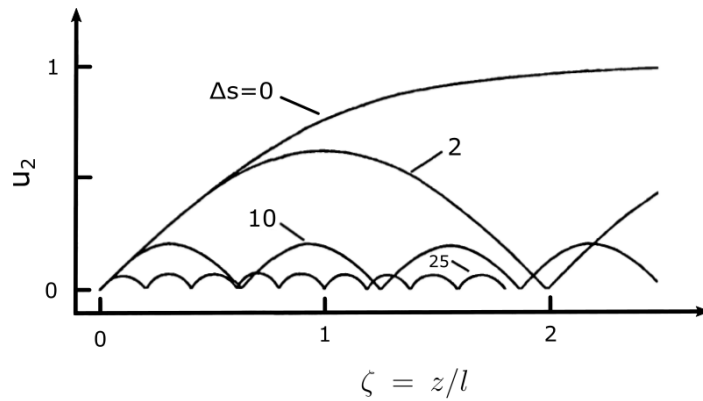
Uvrštavanjem prethodnog rješenja u jednadžbu (3.38) dobivamo:

$$u_1(\zeta) = \operatorname{sech}(\zeta). \quad (3.43)$$

Rješenje je prikazano na slici (3.5) te možemo vidjeti da u slučaju idealnog faznog usklađivanja energija iz fundamentalnog polja prelazi u polje drugog harmonika te se u limesu  $\zeta \rightarrow \infty$  energija u potpunosti prenese u polje drugog harmonika.

Rješenja jednadžbi (3.38)-(3.40) u slučaju  $\Delta s \neq 0$  se mogu izraziti preko eliptičnih integrala te su dana u [13], a ovdje neće biti dan detaljan izvod nego će rješenja biti prikazana grafički također na slici (3.5) za nekoliko vrijednosti parametra normaliziranog neslaganja valnog vektora  $\Delta s$ .

U slučaju nesavršenog faznog usklađivanja energija se izmjenjuje između fundamentalnog polja i polja drugog harmonika i to na način da je prijenos energije u polje

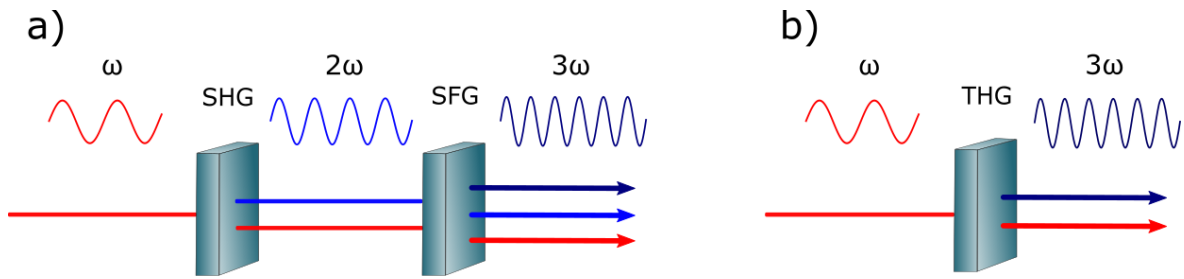


Slika 3.5: Amplituda  $u_2(\zeta)$  dana za nekoliko vrijednosti parametra neslaganja valnih vektora  $\Delta s = \Delta kl$ . Preuzeto iz [12]

drugog harmonika manji što je parametar  $\Delta s$  veći.

U slučaju generiranja zbroja frekvencija rezultat za amplitudu polja zbrojenih frekvencija sličan je prethodnom, odnosno amplituda također oscilira sa udaljenosti u kristalu, a energija se izmjenjuje između ulaznih polja ( $\omega_1$  i  $\omega_2$  i izlaznog ( $\omega_1 + \omega_2$ ). Također prijenos energije je veći što je bolje zadovoljen uvjet phase-matchinga, a u aproksimaciji konstante amplitude ulaznih polja dobivamo istu ovisnost intenziteta o funkciji  $\text{sinc}^2(\Delta kL/2)$  kao i u slučaju generiranja drugog harmonika.

Budući da se u tranzijentnoj apsorpciji kao pumpni puls često koristi treći harmonik fundamentalne frekvencije jer organske molekule imaju slabu apsorpciju u vidljivom dijelu spektra, uz zbroj frekvencija i generiranje drugog harmonika važno je razmotriti različite načine generiranja trećeg harmonika, što je prikazano na slici (3.6). Treći harmonik se može generirati zbrojem frekvencija upadnog zračenja i drugog harmonika, točnije u prvom materijalu dolazi do generiranja drugog harmonika ( $2\omega$ ) dok u drugom materijalu dolazi do generiranja zbroja frekvencija ( $\omega + 2\omega = 3\omega$ ) ili direktno sa jednim materijalom u kojemu dolazi do utrostručenja frekvencija (proces trećeg reda). Proces stvaranja trećeg harmonika zbrojem frekvencija je jačeg intenziteta od direktnog generiranja trećeg harmonika zbog toga što se koriste dva procesa drugog reda, dok se u drugom slučaju koristi jedan proces trećeg reda što je razlog najčešćeg korištenja te metode u eksperimentima.



Slika 3.6: Shematski prikaz stvaranja trećeg harmonika: a) pomoću 2 procesa drugog reda (SFG=sum frequency generation) i b) direktno pomoću jednog procesa trećeg reda.

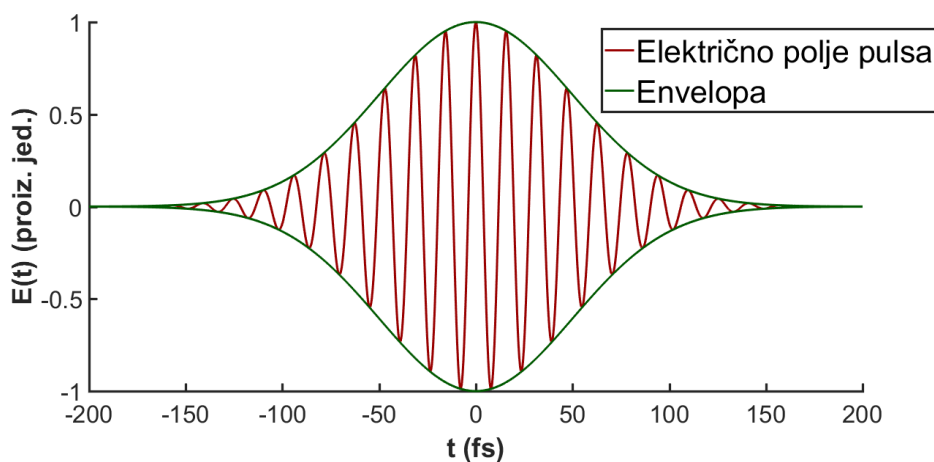
## 4 Kerr efekt

### 4.1 Femtosekundni laserski pulsevi

U prethodnom poglavlju govorilo se o ravnim valovima određene frekvencije te je izvedena valna jednačina koja vrijedi za pojedini ravni val frekvencije  $\omega$ . Eksperiment se provodi femtosekundnim pulsni laserom koji emitira ultrakratke laserske pulseve trajanja kraćeg od 100fs i spektralne širine od otprilike 10nm (FWHM). Točnije, eksperiment se ne izvodi sa monokromatskim ravnim valovima, ali pošto su laserski pulsevi zapravo zbroj monokromatskih valova, točnije modova rezonantne šupljine lasera, izvodi i dalje vrijede. Električno polje laserskog pulsa u vremenu može se zapisati kao:

$$\mathbf{E}(t) = A(t)e^{i(\omega_0 t + \varphi(t) + \varphi_0)} \hat{\mathbf{x}}, \quad (4.1)$$

a prikazano je na slici (4.1).



Slika 4.1: Envelopa (zeleno) i električno polje pulsa (crveno).

$A(t)$  predstavlja envelopu pulsa,  $\omega_0$  je fundamentalna frekvencija pulsa, odnosno centralna frekvencija u spektru pulsa.  $\varphi(t)$  je vremenski ovisna faza koja se najčešće pojavljuje zbog disperzivnosti materijala kroz koji je puls propagiran i  $\varphi_0$  predstavlja pomak u fazi između envelope i električnog polja pulsa. Envelopa pulsa se najčešće opisuje Gaussovom funkcijom, odnosno:

$$A(t) = A_0 e^{-\left(\frac{t}{2T_0}\right)^2}. \quad (4.2)$$

Vremensko trajanje pulsa definira se kao širina na polovici maksimuma u intenzitetu pulsa ( $I(t) \propto |A(t)|^2$ ) te za Gaussijanski puls iznosi  $T = 2T_0\sqrt{2\ln 2}$ .

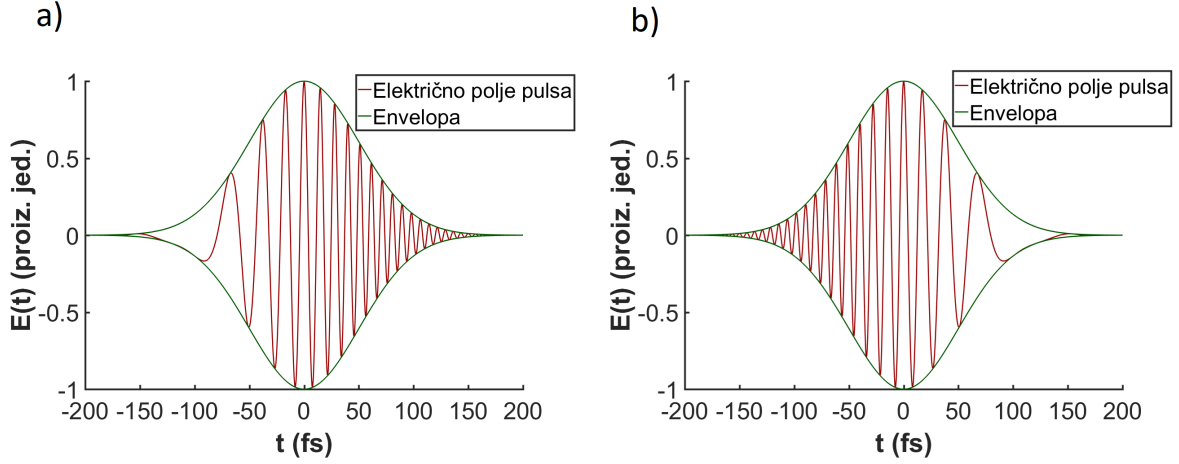
Spektar pulsa je proširen u odnosu na spektar CW (continuum wave) lasera čiji je izlazni intenzitet u vremenu konstantan. Umnožak FWHM u vremenskoj i frekventnoj domeni ograničen je odozdo, točnije, što je kraći puls u vremenu spektar mu je širi dok obrnuto ne mora vrijediti. Konkretno za Gaussijanske pulseve vrijedi:  $\Delta\omega \cdot \Delta t \geq 0.441$  te za pulseve čiji je umnožak blizu granične vrijednosti 0.441 kažemo da su ograničeni transformacijom (eng. transform-limited). Puls sa fundamentalnom valnom duljinom od  $800nm$  i trajanjem od  $100fs$  bit će ograničen transformacijom za širinu spektra  $9.5nm$ .

Puls se zapravo sastoji od više monokromatskih komponenata koje se u nedisperzivnom mediju (vakuum) propagiraju istom brzinom što znači da je u tom slučaju centralna frekvencija pulsa u svakom trenutku jednaka  $\omega_0$  jer su u svakom trenutku sve monokromatske komponente vremenski preklapljene. U disperzivnom mediju brzina propagacije ovisi o valnoj duljini te zbog toga monokromatske komponente unutar pulsa više nisu vremenski preklapljene nego one najbrže (crvene komponente, u većini slučajeva) odlaze u vodeće krilo pulsa a one najsporije (plave, u većini slučajeva) zaostaju te se nalaze na pratećem krilu pulsa. Takva disperzija dodaje vremensku ovisnost trenutnoj frekvenciji pulsa te se ona može zapisati kao:

$$\omega(t) = \omega_0 + \frac{d\varphi(t)}{dt}, \quad (4.3)$$

gdje se drugi član s desne strane naziva cvrkutom pulsa (eng. chirp) i on je odgovoran za vremensku ovisnost trenutne frekvencije. U slučaju da je cvrkut pulsa pozitivan, trenutna frekvencija u vremenu će rasti što znači da će se crvene komponente naći

u vodećem krilu, a u slučaju da je cvrkut negativan plave komponente će se naći u vodećem krilu. Puls sa uzlaznim i silaznim cvrkutom je prikazan na slici (4.2). Na slici su prikazani pulsevi sa linearnim cvrkutom, odnosno slučaj u kojem drugi član u trenutačnoj frekvenciji ovisi linearno o vremenu.



Slika 4.2: a) Električno polje i envelope pulsa sa uzlaznim cvrkutom. b) Električno polje i envelope pulsa sa silaznim cvrkutom.

## 4.2 Samofokusiranje

Pri većim intenzitetima električnog polja u materijalima indeks loma počinje ovisiti o samom intenzitetu te se ta pojava naziva Kerr efektom. Jedna od posljedica ovisnosti indeksa loma o intenzitetu je samofokusiranje gdje materijal djeluje kao konvergentna leća za lasersku zraku visokog intenziteta. Nelinearna polarizacija trećeg reda uzrokuje Kerr efekt:

$$\mathbf{P}_{NL}^{(3)}(\mathbf{r}, t) = \sum_{nmo} \sum_{ijkl} \hat{\mathbf{r}}_i \varepsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_n, \omega_m, \omega_o) E_j(\mathbf{r}, \omega_n) E_k(\mathbf{r}, \omega_m) E_l(\mathbf{r}, \omega_o) e^{-i(\omega_n + \omega_m + \omega_o)t}. \quad (4.4)$$

Ako u nametnutom električnom polju imamo prisutnu samo jednu frekvenciju  $\omega_0$  te ako pretpostavimo da je polje linearno polarizirano u  $\hat{\mathbf{x}}$  smjeru, tada prethodna relacija postaje:

$$\mathbf{P}_{NL}^{(3)}(\mathbf{r}, t) = 3\varepsilon_0 \chi^{(3)}(\omega_0) |E_x(\mathbf{r}, \omega_0)|^2 E_x(\mathbf{r}, \omega_0) e^{-i\omega_0 t \hat{\mathbf{x}}} + \varepsilon_0 \chi^{(3)}(\omega_0) E_x(\mathbf{r}, \omega_0)^3 e^{-i3\omega_0 t \hat{\mathbf{x}}}, \quad (4.5)$$

gdje faktor 3 ispred prvog člana dolazi zbog simetrije susceptibilnosti na permutaciju argumenata. Možemo primjetiti da se zbog nametnutog električnog polja frekvencije  $\omega_0$  u polarizaciji pojavljuje član sa utrostručenom frekvencijom  $3\omega_0$  koji je odgovoran za treći harmonik kao što je već spomenuto. Također, u polarizaciji se pojavljuje član sa frekvencijom  $\omega_0$  koji efektivno modificira indeks loma materijala što će biti pokazano u nastavku.

Ukupna polarizacija proporcionalna električnom polju uključuje linearni doprinos (prvi član relacije (3.1)) i prvi član relacije (4.2) što možemo zapisati kao:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0[\chi^{(1)}(\omega_0) + 3\chi^{(3)}(\omega_0)|E_x(\mathbf{r}, \omega_0)|^2] \cdot E_x(\mathbf{r}, \omega_0)\hat{\mathbf{x}}. \quad (4.6)$$

Iz prethodne relacije možemo primjetiti da polarizacija trećeg reda doprinosi električnoj susceptibilnosti koju sada možemo zapisati kao

$\chi_{eff}(\omega_0) = \chi^{(1)}(\omega_0) + 3\chi^{(3)}(\omega_0)|E_x(\mathbf{r}, \omega_0)|^2$ . Ako iskoristimo izraz za intenzitet elektromagnetskog vala  $I = 2cn_0\varepsilon_0|E|^2$ , efektivnu susceptibilnost možemo preoblikovati u sljedeći oblik:

$$\chi_{eff}(\omega_0) = \chi^{(1)}(\omega_0) + \frac{3\chi^{(3)}(\omega_0)}{2cn_0\varepsilon_0}I. \quad (4.7)$$

Pošto je dielektrična konstanta dana sa:  $\varepsilon_r = 1 + \chi$ , a indeks loma nemagnetičnog materijala sa:  $n = \sqrt{\varepsilon_r}$ , indeks loma iznosi:

$$n = \sqrt{1 + \chi^{(1)}(\omega_0) + \frac{3\chi^{(3)}(\omega_0)}{2cn_0\varepsilon_0}I} = n_0\sqrt{1 + \frac{3\chi^{(3)}(\omega_0)}{2cn_0^2\varepsilon_0}I}, \quad (4.8)$$

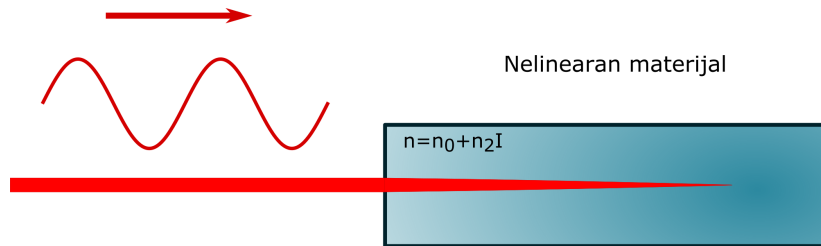
gdje je  $n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)}(\omega_0)}$  linearni indeks loma prisutan pri slabijim intenzitetima. S obzirom da je zbog male susceptibilnosti trećeg reda drugi član pod korijenom puno manji od 1 čak i pri velikim intenzitetima, razvijanjem korijena u Taylorov red ( $\sqrt{1+x} \approx 1 + x/2$ ) dobivamo:

$$n = n_0 + \frac{3\chi^{(3)}(\omega_0)}{4cn_0\varepsilon_0}I, \quad (4.9)$$

$$n = n_0 + n_2I, \quad (4.10)$$

gdje je  $n_2 = \frac{3\chi^{(3)}(\omega_0)}{4cn_0\varepsilon_0}$ . Iz prethodne relacije vidljivo je da polarizacija trećeg reda unosi ovisnost o intenzitetu u indeks loma (Kerr efekt).

Pošto poprečni presjek laserske zrake nije konstantan nego je opisan gausijanskom funkcijom, točnije intenzitet je veći u centru nego na rubovima zrake, indeks loma je različit za svaki dio zrake. Kao posljedica toga materijal efektivno djeluje kao konvergentna leća te dolazi do fokusiranja zrake unutar materijala. Ta pojava se naziva samofokusiranjem te je shematski prikazana na slici (4.3).



Slika 4.3: Shematski prikaz samofokusiranja.

Uz samofokusiranje u materijalu postoje i ostali efekti koji utječu na prostiranje zrake kroz materijal kao npr. stvaranje plazme što će biti opisano u sljedećem poglavlju. Uz zanemarene sve efekte osim samofokusiranja kolaps zrake se unutar materijala događa na udaljenosti [14]:

$$L_c = \frac{0.367 z_r}{\sqrt{[(P/P_{cr})^{1/2} - 0.852]^2 - 0.0219}}, \quad (4.11)$$

gdje za pulseve sa gausijanskim poprečnim profilom  $P_{cr} = 3.72 \lambda_0^2 / 8 \pi n_0 n_2$  predstavlja kritičnu snagu ispod koje ne dolazi do samofokusiranja i zanimljivo je primjetiti da samofokusiranje ovisi o vršnoj snazi električnog polja, a ne o intenzitetu jer bi širenjem zrake (smanjivanjem intenziteta) došlo do manjih promjena u indeksu loma okomito na propagaciju te bi leća efektivno djelovala jednako kao i u slučaju puno uže zrake (većeg intenziteta) gdje bi se događale naglije promjene indeksa loma.  $z_r$  predstavlja Rayleighovu duljinu za zraku radijusa  $w_0$   $z_r = \pi n_0 w_0^2 / \lambda_0$ .

### 4.3 Inducirana dvolomnost

Uz samofokusiranje, u materijalu se kao posljedica Kerr efekta može javiti dvolomnost uzrokovana pumpnim pulsom. Pumpni puls nerezonantne frekvencije jakog intenziteta ulazi u materijal te uzrokuje orijentaciju molekula (molekularnih dipolnih momenata) u smjeru koji je definiran njegovom polarizacijom te tako definira optičku

os materijala i uzrokuje anizotropiju. U nastavku će za monokromatske ravne valove biti izvedeno na koji način pumpno polje uzrokuje indeks loma ovisan o polarizaciji.

Pretpostavljamo da je pumpna zraka polarizirana u  $\hat{\mathbf{x}}$ , a probna pod  $45^\circ$  u odnosu na pumpnu, odnosno u smjeru  $\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}$ . Probna zraka je polarizirana pod  $45^\circ$  kako bi se mogla dekomponirati na 2 polarizacije istog iznosa od kojih je jedna u smjeru pumpne polarizacije, a druga okomita na pumpnu polarizaciju. U slučaju izotropnog medija te 2 polarizacije bi se propagirale istom brzinom, odnosno dvolomnost nebi postojala dok bi u slučaju anizotropnog medija te komponente imale različitu brzinu propagacije odnosno došlo bi do dvolomnosti.

Pumpno i probno električno polje unutar materijala može se zapisati kao:

$$\mathbf{E}^{pu}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{x}} A_{pu} e^{i\omega' \left(\frac{n_0(\omega')}{c} z - t\right)}, \quad (4.12)$$

$$\mathbf{E}^{pr}(\mathbf{r}, t) = (\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}) A_{pr}(z) e^{i\omega \left(\frac{n_0(\omega)}{c} z - t\right)}, \quad (4.13)$$

gdje je frekvencija pumpe  $\omega'$ , a frekvencija probe  $\omega$  te je pretpostavljena konstantna amplituda pumpe  $A_{pu}$ .

Polarizacija trećeg reda na frekvenciji probne zrake  $\omega$  uzrokovana pumpnom zrakom može se zapisati kao:

$$\begin{aligned} P_x^{(3)}(\mathbf{r}, \omega) &= 6\varepsilon_0 \chi_{xxxx}^{(3)}(\omega; \omega', -\omega', \omega) |A_{pu}|^2 A_x^{pr}(z) e^{i\omega t} \\ &\quad + 6\varepsilon_0 \chi_{xyxx}^{(3)}(\omega; \omega', -\omega', \omega) |A_{pu}|^2 A_y^{pr}(z) e^{i\omega t}, \\ P_y^{(3)}(\mathbf{r}, \omega) &= 6\varepsilon_0 \chi_{yxxx}^{(3)}(\omega; \omega', -\omega', \omega) |A_{pu}|^2 A_x^{pr}(z) e^{i\omega t} \\ &\quad + 6\varepsilon_0 \chi_{yyxx}^{(3)}(\omega; \omega', -\omega', \omega) |A_{pu}|^2 A_y^{pr}(z) e^{i\omega t}, \end{aligned} \quad (4.14)$$

gdje faktor 6 dolazi od invarijantnosti susceptibilnosti na permutaciju argumenata. Uvrštavanjem polarizacije u valnu jednadžbu (3.20) i nakon uvedene aproksimacije sporovarirajuće amplitude uz idealno fazno usklađivanje ( $\Delta k = 0$ ) dobivamo:

$$\begin{aligned} \frac{dA_x^{pr}}{dz} &= \frac{3i\varepsilon_0 \mu_0 \omega^2}{k} \chi_{xxxx}^{(3)}(\omega; \omega', -\omega', \omega) |A_{pu}|^2 A_x^{pr}(z) \\ &\quad + \frac{3i\varepsilon_0 \mu_0 \omega^2}{k} \chi_{xyxx}^{(3)}(\omega; \omega', -\omega', \omega) |A_{pu}|^2 A_y^{pr}(z), \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \frac{dA_y^{pr}}{dz} &= \frac{3i\varepsilon_0\mu_0\omega^2}{k_0n_0}\chi_{yxxx}^{(3)}(\omega; \omega', -\omega', \omega)|A_{pu}|^2A_x^{pr}(z) \\ &+ \frac{3i\varepsilon_0\mu_0\omega^2}{k_0n_0}\chi_{yyxx}^{(3)}(\omega; \omega', -\omega', \omega)|A_{pu}|^2A_y^{pr}(z). \end{aligned}$$

Rješavanjem prethodnih vezanih jednadžbi dobivamo sljedeći rezultat:

$$A_x^{pr} \propto e^{ik_0\Delta n_{xx}z}, \quad (4.15)$$

$$A_y^{pr} \propto e^{ik_0\Delta n_{yy}z}, \quad (4.16)$$

$$\Delta n_{xx} = \frac{3k_0}{n_0} \left( \chi_{xxxx}^{(3)} + \sqrt{\chi_{xyyx}^{(3)}\chi_{yxxx}^{(3)}} \right) |A_{pu}|^2, \quad (4.17)$$

$$\Delta n_{yy} = \frac{3k_0}{n_0} \left( \chi_{yyxx}^{(3)} + \sqrt{\chi_{xyyx}^{(3)}\chi_{yxxx}^{(3)}} \right) |A_{pu}|^2, \quad (4.18)$$

gdje su dijelovi eksponenta prozvani  $\Delta n_{ij}$  zbog toga što je polje zadano sa  $E_i = A_i(z)e^{i(k_0n_0z - \omega t)}$ , odnosno to su korekcije na linearni indeks loma  $n_0$ . Promatranjem jednadžbi (4.17) i (4.18) zaključujemo da se indeks loma, a stoga i brzina propagacije razlikuje za polarizaciju u x i u y smjeru, odnosno spomenute korekcije uzrokuju dvolomnost. Također možemo primjetiti da su korekcije indeksa loma proporcionalne intenzitetu pumpe što je značajka Kerr efekta.

U slučaju pulseva možemo promatrati ovisnost inducirane dvolomnosti o međusobnom vremenskom razmaku pumpnog i probnog pulsa. Kao što je već bilo spomenuto, u slučaju pulseva električno polje zapisujemo kao:

$$\mathbf{E}^{pu}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{x}}A_{pu}(\mathbf{r}, t)e^{i\omega(\frac{n_0}{c}z - t)}, \quad (4.19)$$

$$\mathbf{E}^{pr}(\mathbf{r}, t) = (\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}})A_{pr}(\mathbf{r}, t)e^{i\omega(\frac{n_0}{c}z - t)}, \quad (4.20)$$

a indeks loma se u ovom slučaju može zapisati kao:

$$n_{ij}(\tau) = n_0 + \Delta n_{ij}(\tau) \quad (4.21)$$

$$\Delta n_{ij}(\tau) = \begin{pmatrix} \Delta n_{xx}(\tau) & 0 \\ 0 & \Delta n_{yy}(\tau) \end{pmatrix}, \quad (4.22)$$

gdje je  $\tau$  vrijeme kašnjenja probnog pulsa za pumpnim pulsem, a  $\Delta n_{ij}(\tau)$  predstavlja tranzijentnu dvolomnost uzrokovanu pumpnim pulsem. Zbog početne izotropnosti materijala u  $\Delta n_{ij}(\tau)$  su prisutni samo dijagonalni matrični elementi, odnosno indeks loma je modificiran za polarizacije u  $\hat{\mathbf{x}}$  (paralelno pumpi) i  $\hat{\mathbf{y}}$  (okomito na pumpu) smjeru.

Propagacijom pumpne zrake kroz materijal ne mijenja joj se polarizacija što nije slučaj kod probne zrake. Nakon inducirane anizotropije, fazne brzine polarizacija u  $\hat{\mathbf{x}}$  i  $\hat{\mathbf{y}}$  smjeru se razlikuju te probna zraka, početno polarizirana u  $\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}$  smjeru (odnosno pod  $45^\circ$  u odnosu na pumpu kako bismo dobili 2 identične komponente električnog polja u  $\hat{\mathbf{x}}$  i  $\hat{\mathbf{y}}$  smjeru čiju relativnu razliku u fazi nakon materijala promatramo), mijenja svoju polarizaciju te električno polje nakon materijala možemo zapisati kao:

$$\mathbf{E}^{pr}(\mathbf{r}, t) = A_{pr}(\mathbf{r}, t)(\hat{\mathbf{x}}e^{i\varphi_{xx}(\tau)} + \hat{\mathbf{y}}e^{i\varphi_{yy}(\tau)})e^{i\omega(\frac{n_0}{c}z-t)}, \quad (4.23)$$

gdje su  $\varphi_{xx}(\tau)$  i  $\varphi_{yy}(\tau)$  dani sa:

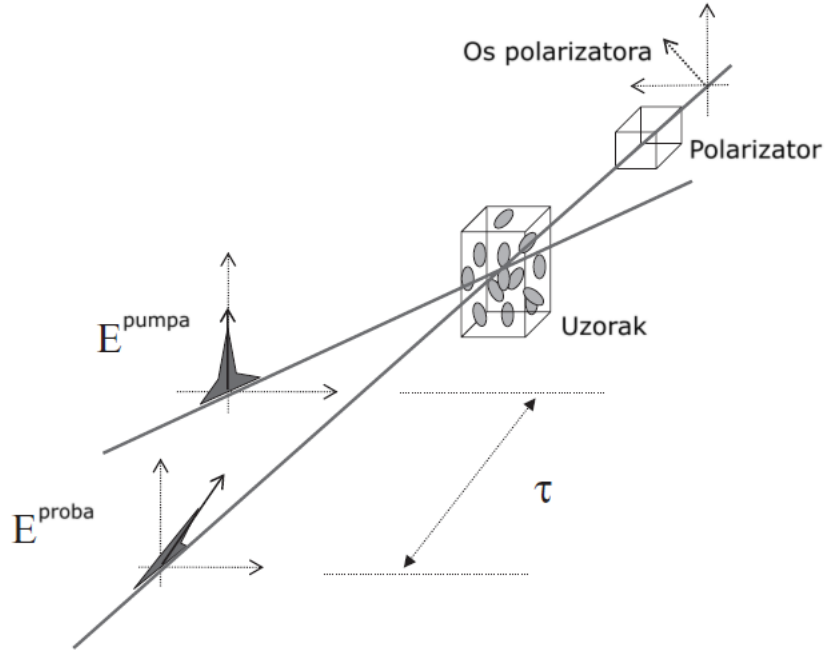
$$\varphi_{xx}(\tau) = \frac{\omega l}{c}n_{xx}(\tau) = \frac{\omega l}{c}n_0 + \frac{\omega l}{c}\Delta n_{xx}(\tau), \quad (4.24)$$

$$\varphi_{yy}(\tau) = \frac{\omega l}{c}n_{yy}(\tau) = \frac{\omega l}{c}n_0 + \frac{\omega l}{c}\Delta n_{yy}(\tau), \quad (4.25)$$

gdje je  $l$  duljina materijala u smjeru propagacije. Pretpostavljeno je da inducirana dvolomnost ne djeluje na envelopu tijekom propagacije materijalom pa amplitude ostaju iste u  $\hat{\mathbf{x}}$  i  $\hat{\mathbf{y}}$  smjerovima, a puls generira relativnu razliku u fazi.

Dvolomnost se testira pump-probe tehnikom čiji je postav prikazan na slici (4.4) te je jako sličan onome za tranzijentnu apsorpciju. Jedina razlika je u tome što je ispred detektora (nakon uzorka) postavljen polarizator orijentiran okomito na polarizaciju probne zrake koja ulazi u uzorak. Točnije, nakon uzorka je postavljen polarizator u smjeru  $\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}}$ . U slučaju očitavanja signala na ukrštenom polarizatoru za različita vremena kašnjenja između pulseva zaključujemo da se u materijalu pumpnim pulsem inducirala dvolomnost kao posljedica kašnjenja  $\hat{\mathbf{x}}$  komponente polja (u smjeru molekularnih dipola) u odnosu na  $\hat{\mathbf{y}}$  komponentu (okomito na molekularne

dipole).



Slika 4.4: Eksperimentalni postav za mjerenje Kerr efekta. Nakon uzorka se nalazi polarizator ukršten sa polarizacijom probe ispred uzorka. Preuzeto iz [15]

Električno polje koje prolazi kroz polarizator ( $(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}}) \cdot \mathbf{E}^{pr}(\mathbf{r}, t)$ ) dano je sa:

$$\mathbf{E}^{det}(\mathbf{r}, t) = (\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}})[E_x^{pr}(z, t) - E_y^{pr}(z, t)] \quad (4.26)$$

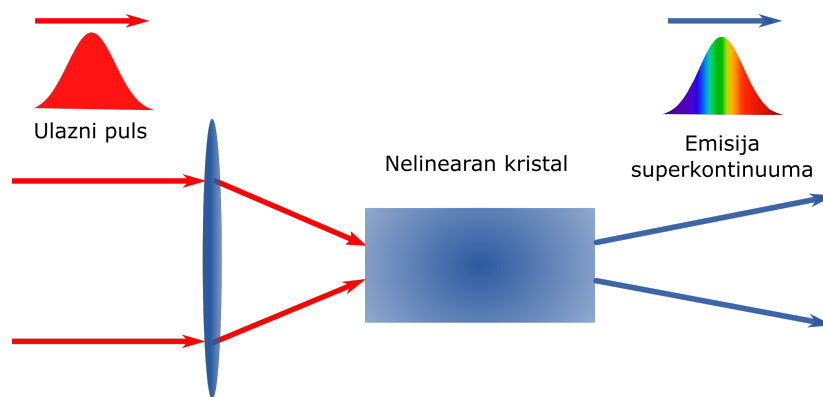
$$\mathbf{E}^{det}(\mathbf{r}, t) = (\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}})e^{i\frac{\omega l}{c}n_0}[e^{i\frac{\omega l}{c}\Delta n_{xx}(\tau)} - e^{i\frac{\omega l}{c}\Delta n_{yy}(\tau)}]A_{pr}(l)e^{i\omega(\frac{n_0}{c}z-t)}, \quad (4.27)$$

Možemo primjetiti da uglata zagrada iščezava u slučaju izotropnog medija što je i očekivano. Određenim pretpostavkama vezanima uz matične elemente  $\Delta n_{xx}(\tau)$  i  $\Delta n_{yy}(\tau)$  moguće je mjeriti vremenski oblik probnog pulsa što je korisno za kalibraciju vremenske skale pojedinih valnih duljina spektara širokopojasne tranzijentne apsorpcije što će biti detaljnije opisano u poglavlju 7.2. Također, na taj način možemo utvrditi na kojem položaju translatora (koji služi za kontroliranje kašnjenja pumpe i probe) se ta dva pulsa preklapaju u vremenu.

## 5 Generiranje superkontinuuma

### 5.1 Samofazna modulacija

Spektar laserskog pulsa moguće je znatno proširiti zahvaljujući nelinearnim procesima koji se odvijaju prilikom prolaska pulsa kroz medij. Na taj način ulazni laserski puls spektralne širine 10nm, centriran oko 800nm moguće je proširiti od UV područja (300nm) sve do infracrvenog (800nm). Prošireni (izlazni) spektar naziva se superkontinuum. Superkontinuum je moguće generirati u optičkim vlaknima ili u kristalnim pločicama ( $\text{CaF}_2$ , safir, YAG i sl.) debljine par milimetara te čak u vodi [16] i zraku [17]. Generiranje superkontinuuma u kristalnoj pločici prikazano je shematski na slici (5.1).



Slika 5.1: Shematski prikaz stvaranja superkontinuuma pomoću nelinearnog kristala.

Jedan od uzroka spektralnog širenja je samofazna modulacija koja je direktna posljedica Kerr efekta. Tijekom propagacije kroz medij puls nakuplja nelinearnu fazu jednaku umnošku nelinearnog indeksa loma te valnog vektora i duljine medija:

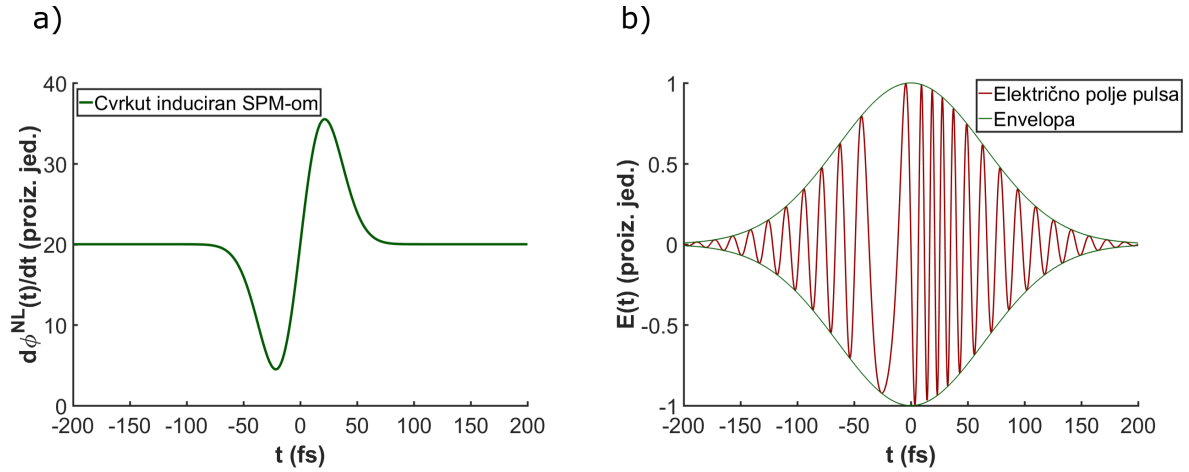
$$\varphi^{NL}(t) = -k_0 n_2 I(t) L, \quad (5.1)$$

gdje je  $n_2 I(t)$  nelinearni dio indeksa loma, a  $k_0$  je valni broj u vakuumu. Takva faza uzrokuje cvrkut u pulsu koji je dan sa :

$$\frac{d\varphi^{NL}(t)}{dt} = -k_0 n_2 L \frac{dI(t)}{dt}. \quad (5.2)$$

Pošto je trenutna frekvencija pulsa dana sa (4.3), možemo primjetiti da se zbog pret-

hodnog člana stvaraju nove frekventne komponente u spektru pulsa čime se on širi. Na slici (5.2) je za gaussijanske pulseve prikazana promjena trenutne frekvencije dana prethodnom relacijom te puls sa spomenutom trenutnom frekvencijom.



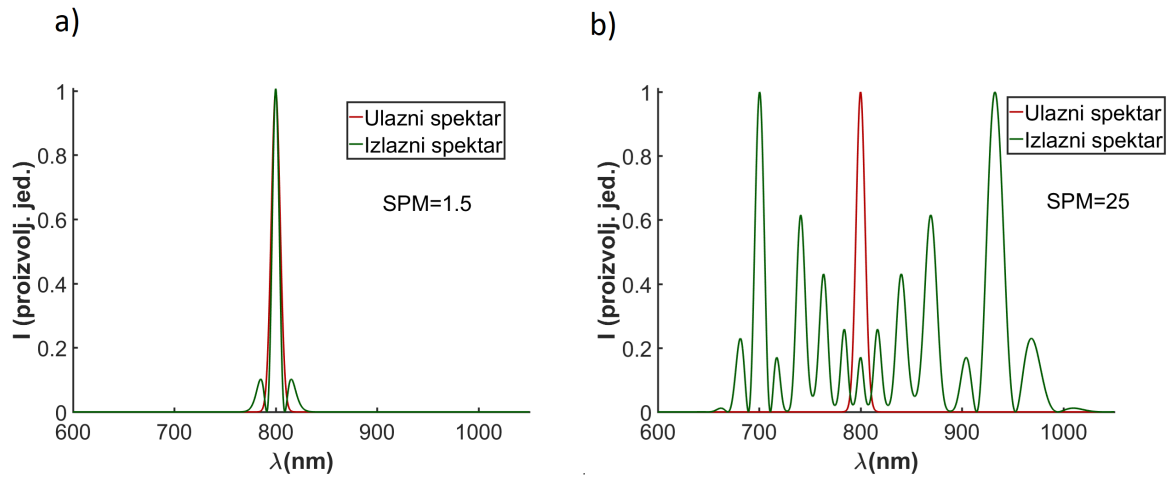
Slika 5.2: a) Cvrkut induciran samofaznom modulacijom. b) Puls pod utjecajem samofazne modulacije.

Promatranjem slike i relacije (5.2) možemo primjetiti da se u vodećem krilu pulsa nalaze frekvencije manje od fundamentalne frekvencije, u centru pulsa se nalaze komponente sa fundamentalnom frekvencijom i u pratećem krilu pulsa se nalaze frekvencije više od fundamentalne.

Na slici (5.3) prikazan je Fourierov transformat gaussijanskog električnog polja. Spektri su pojedinačno normirani zbog preglednosti. U svrhu proučavanja utjecaja samofazne modulacije na spektralno širenje pulsa nelinearna faza (5.1) se zapisala u obliku  $\varphi^{NL}(t) = -SPM I(t)$  te je variran parametar SPM. Na slici (5.3a) je prikazan slučaj slabog SPM-a ( $SPM=1.5$ ), a na slici (5.3b) slučaj jačeg SPM-a ( $SPM=25$ ). Može se primjetiti kako dodatna nelinearna faza (5.1) uzrokuje pojavljivanje frekvencija viših i nižih od fundamentalne te tako uzrokuje spektralno širenje i pridonosi stvaranju superkontinuuama.

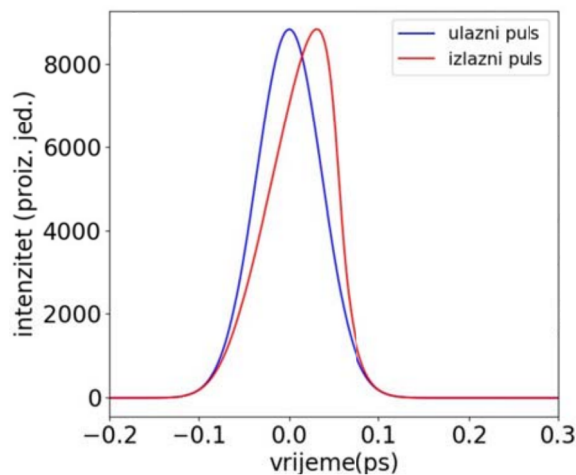
## 5.2 Samoustrmljenje

Samoustrmljenje se javlja kao još jedna posljedica optičkog Kerr efekta. Pošto je intenzitet pulsa u vremenu dan Gaussovom funkcijom, a indeks loma materijala ovisi o intenzitetu, centar pulsa će inducirati nelinearni indeks loma koji se razlikuje od



Slika 5.3: Spektar pulsa pod utjecajem samofazne modulacije za različite vrijednosti parametra  $SPM = -k_0 n_2 L$ . a)  $SPM=1.5$  i b)  $SPM=25$ . Spektari su normirani zbog preglednosti.

onoga kojega induciraju vodeće i prateće krilo pulsa. Grupna brzina ovisi o indeksu loma te se razlikuje za pojedine dijelove pulsa. Točnije, grupna brzina je manja što je intenzitet veći što znači da se vodeće i prateće krilo pulsa gibaju brže od centra te se stoga puls ustrmljuje prema pratećem krilu kao što je to prikazano na slici (5.4). Takav oblik pulsa uzrokuje širenje spektra prema kraćim valnim duljinama

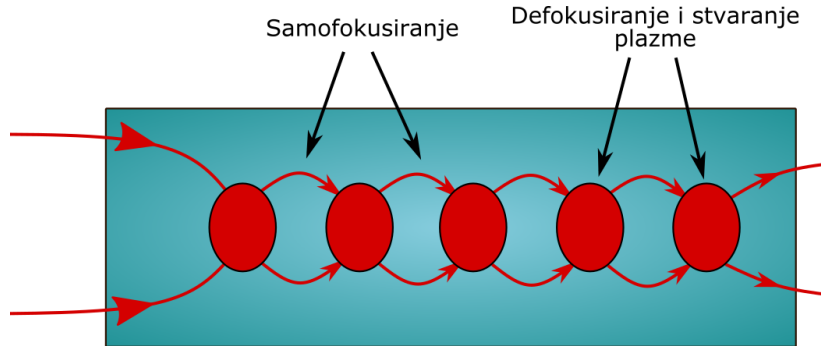


Slika 5.4: Utjecaj samoustrmljenja na puls. Dio pulsa sa najvećim intenzitetom giba se sporije od vodećeg i pratećeg krila zbog čega se puls ustrmljuje. Preuzeto iz [18]

### 5.3 Laserski inducirana filamentacija

Prethodna 2 odlomka opisuju efekte koji šire spektar laserskog pulsa dok se poglavlje o laserski induciranoj filamentaciji odnosi na samozatočenje laserske zrake

unutar materijala. Dva glavna efekta koji utječu na samozatočenje zrake su samofokusiranje i defokusiranje zbog plazme stvorene višefotonskom ionizacijom. Propagacija laserske zrake materijalom je prikazana na slici (5.5)



Slika 5.5: Filamentacija laserske zrake uzrokovana samofokusiranjem i defokusiranjem zbog plazme stvorene višefotonskom ionizacijom.

Samofokusiranje se javlja kao posljedica optičkog Kerr efekta te je detaljno opisano u poglavlju 4.2. Nakon što je efekt samofokusiranja započeo, u materijalu je intenzitet sve veći (indeks loma koji ovisi o intenzitetu je također sve veći) ali zraka ne kolapsira u jednu infinitezimalno malu točku jer veći intenziteti dovode do višefotonske ionizacije i stvaranja plazme. Stvaranje plazme, što je na slici označeno crvenim krugovima, uzrokuje negativnu promjenu indeksa loma i smanjuje ukupni indeks loma te dovodi do suprotnog efekta, točnije do defokusiranja. Promjena indeksa loma zbog stvaranja plazme dana je sa [19]:

$$\Delta n = -\frac{\rho(r, t)}{2\rho_c}, \quad (5.3)$$

gdje je  $\rho_c$  kritična gustoća plazme nakon koje plazma postaje neprozirna te iznosi:  $\rho_c = \varepsilon_0 m_e \omega_0^2 / e^2$  na frekvenciji  $\omega_0$ .  $\rho$  predstavlja gustoću slobodnih elektrona unutar plazme.

Nakon defokusiranja i gubitka energije na stvaranje plazme i dalje postoji mogućnost da zraka ima dovoljno energije za ponovno samofokusiranje nakon čega slijedi ponovno defokusiranje te se zraka na taj način propagira zahvaljujući ravnoteži između fokusiranja i defokusiranja. Opisani postupak se ponavlja dok god zraka ima dovoljno energije kako bi samofokusiranje ponovno započelo. Nakon što zraka izgubi dovoljno energije (zadnji crveni krug na slici) nakon defokusiranja zbog stvorene plazme zraka bez ponovnog samofokusiranja izlazi iz medija. Opisani postupak sa-

mozatočenja zrake naziva se filamentacijom, a zraka unutar materijala se naziva filamentom.

Puls gubi energiju propagacijom zbog višefotonske ionizacije i predaje energije slobodnim elektronima unutar plazme. Gubitak energije višefotonskom ionizacijom događa se zbog toga što se dio fotona troši na pobuđivanje atoma i molekula do ionizacijskog nivoa. Gubitak energije zbog ionizacije dan je sa [20]:

$$\delta E_{ionizacija} = \rho \sigma I^k U_i, \quad (5.4)$$

gdje je  $\rho$  gustoća atoma,  $\sigma$  predstavlja udarni presjek za ionizaciju,  $I^k$  je intenzitet zrake, a  $U_i$  je energija ionizacije, dok je  $k$  dan sa:  $k = 1 + U_i/\hbar\omega_0$  te definira broj fotona potreban za ionizaciju određene vrste atoma ili molekula.

Također, nakon stvaranja plazme zraka predaje energiju slobodnim elektronima tako da ih ubrzava. U slučaju predaje veće količine energije ubrzani elektroni mogu sudarima dalje ionizirati medij što dovodi do brzog gubitka energije laserskog pulsa jer se stvara sve više elektrona koje puls može ubrzavati te se sprječava dulja propagacija. Gubitak energije u frekventnoj domeni u Drudeovom modelu unutar plazme dan je sa [19]:

$$\delta E_{plazma} = \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \frac{e^2}{2m_e} \rho |E|^2, \quad (5.5)$$

gdje  $\tau_c$  predstavlja elektronsko vrijeme između sudara. Duljine na kojima se odvijaju prethodna 2 efekta gubitka energije definiraju kut pod kojim laserska zraka izlazi iz materijala te on nije nužno povezan sa ulaznim kutem zrake.

Višefotonska ionizacija, odnosno stvaranje plazme inducira dodatni cvrkut laserskom pulsu, uz onaj induciran samofaznom modulacijom. Cvrkut dobiven zbog plazme dan je sa [19]:

$$\frac{d\varphi_{plazma}}{dt} = \frac{\omega_0 z}{2n_0 \rho_c c} \frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t}, \quad (5.6)$$

Ukupna trenutna frekvencija laserskog pulsa zbog samofazne modulacije i stvaranja plazme dana je sa:

$$\omega(t) = \omega_0 + \frac{d\varphi_{tot}}{dt} = \omega_0 + \frac{\omega_0 z}{c} \left( -n_2 \frac{\partial I(r, t)}{\partial t} + \frac{1}{2n_0 \rho_c} \frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} \right), \quad (5.7)$$



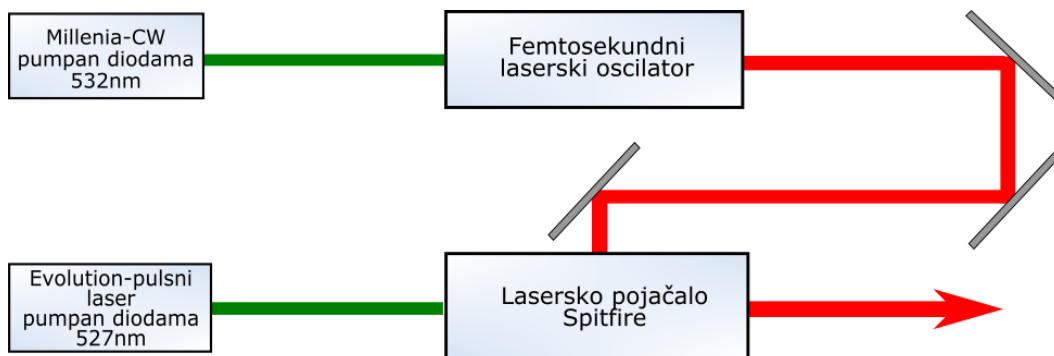
te možemo zaključiti da je stvaranje plazme još jedan efekt koji širi spektar laserskog pulsa, odnosno stvara nove frekventne komponente i pridonosi stvaranju superkontinuum. Uz spomenute procese širenja spektra postoje još i doprinosi od Raman raspršenja koji pomiču spektar prema crvenim valnim duljinama.

## 6 Eksperimentalni postav

Eksperimentalni postav za ultrabrzu tranzijentnu apsorpciju sastoji se od tri dijela: laserskog sustava, postava za dobivanje i manipuliranje pumpnom i probnom zrakom te uređaja za detekciju spektara. U nastavku će biti opisani pojedini dijelovi.

### 6.1 Laserski sustav

Laserski sustav shematski je prikazan na slici (6.1). Dva osnovna dijela laserskog sustava su femtosekundni laserski oscilator (Tsunami, Spectra-Physics) i femtosekundno lasersko pojačalo (Spitfire, Spectra-Physics).



Slika 6.1: Shematski prikaz laserskog sustava.

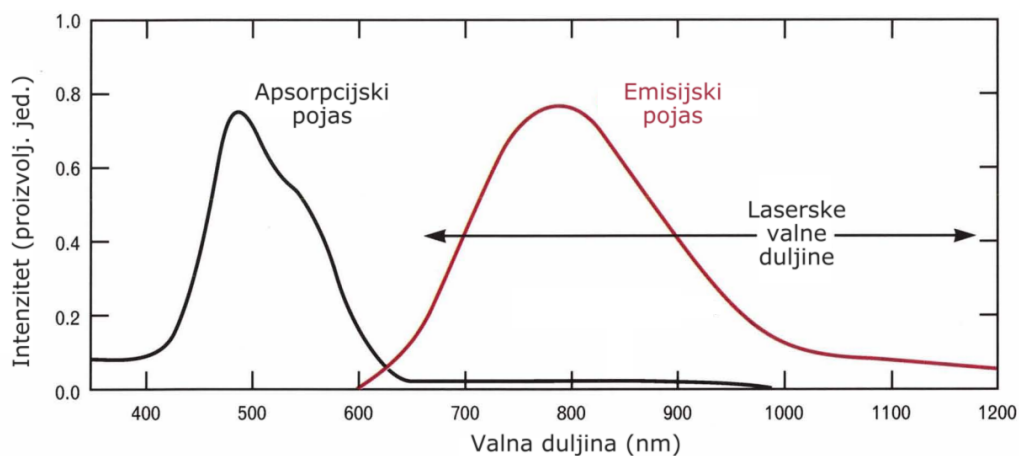
#### 6.1.1 Femtosekundni laserski oscilator

Unutar rezonatorske šupljine femtosekundnog laserskog oscilatora nalazi se Ti:safir nelinearni kristal koji je pumpan CW laserom valne duljine 532nm, snage 5W (Millenia) i brojni optički elementi koji omogućavaju podešavanje valne duljine što će biti opisano u nastavku. Sam pumpni laser (Millenia) je pumpan diodama koje emitiraju svjetlost infracrvenih valnih duljina snage 40W. Svjetlost je iz dioda pomoću mikroleća i optičkih vlakana dovedena do Nd:YVO<sub>4</sub> nelinearnog kristala koji emitira

na 1064nm, ali se unutar rezonatora nalazi LBO (litij tri-borat) nelinearni kristal koji udvostručava frekvenciju te izlazna valna duljina postaje 532nm.

### 6.1.1.1 Ti:safir kristal

Ti:safir ( $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) je pogodan za korištenje u laserima sa podesivom valnom duljinom zbog svog širokog emisijskog spektra koji se proteže od 670nm do 1000nm sa vrhom na 780nm što je prikazano na slici (6.2). Također, na slici je prikazan i apsorpcijski spektar koji se proteže od 450nm do 600nm i upravo to je razlog korištenja lasera valne duljine 532nm kao pumpnog lasera.



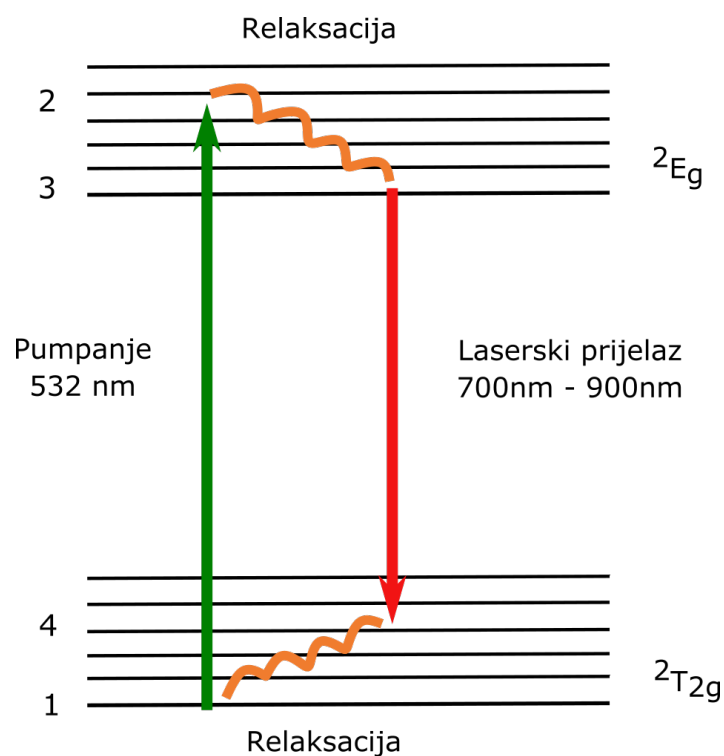
Slika 6.2: Emisijski spektar Ti:safir kristala (crvena linija) i apsorpcijski spektar (crna linija). Preuzeto iz [21]

Ti:safir kristal se dobiva unošenjem  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  u otopinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pri čemu dolazi do zamjene malog postotka  $\text{Al}^{3+}$  iona sa titanijevim ionima  $\text{Ti}^{3+}$ . Smještanjem titanijevih iona u kristalnu rešetku, uz njihova elektronska stanja dolazi i do pojave vibracijskih stanja (titranje oko čvorišta), točnije, osnovno ionsko elektronsko stanje se rascijepi na 2 vibracijski proširena stanja (odnosno 2 vibracijska pojasa) te energijski dijagram poprima oblik sličan molekularnim energijskim dijagramima. Na slici (6.3) je shematski prikazan energetski dijagram Ti:safir kristala, točnije, dio dijagrama za koji su zaslužni titanijevi ioni.

U dijagramu postoji osnovni vibracijski pojas  $^2T_{2g}$  i pobuđeni vibracijski pojas  $^2E_{2g}$ , pumpanje valnom duljinom od 532nm pobuđuje titanijeve ione iz najnižeg vibracijskog stanja osnovnog nivoa (stanje 1) u jedno od viših vibracijskih stanja pobuđenog nivoa (stanje 2). Zatim se ioni neradijativno relaksiraju do nižih vibracijskih stanja pobuđenog nivoa (stanje 3) te dolazi do inverzije naseljenosti između

stanja 3 i viših vibracijskih stanja osnovnog nivoa. Laseriranje se odvija tako da se ioni radijativno relaksiraju iz stanja 3 na jedno od viših vibracijskih nivoa pobuđenog stanja te se tako dobiva emisijski pojas od 670nm do 1000nm. Ioni se zatim neradijativno relaksiraju do nižih vibracijskih stanja osnovnog nivoa.

Zbog male prisutnosti  $Ti^{4+}$  iona u kristalu dolazi do apsorpcije emitiranog dijela spektra što sužava emisijski spektar lasera pa je emisijski spektar proširen od 700nm-900nm, a ne od 670nm-1000nm kao što to prikazuje slika (6.2), također, širina emisijskog spektra ovisi i o koncentraciji  $Ti^{3+}$  iona odnosno općenito o tehnici rasta kristala.

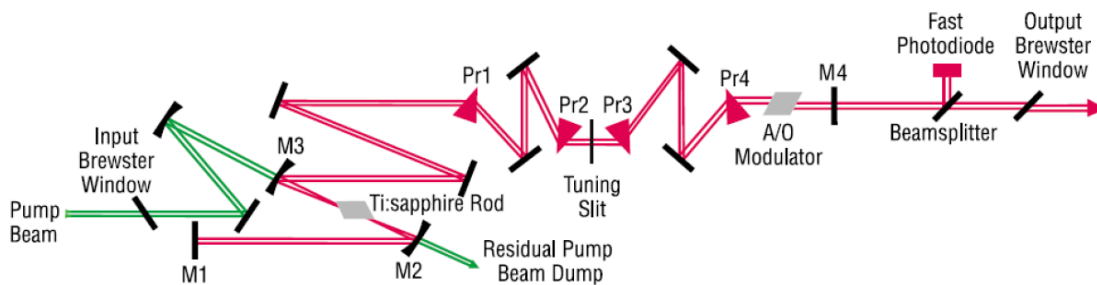


Slika 6.3: Shematski prikaz energijskih nivoa Ti:safir kristala.

### 6.1.1.2 Postav rezonatora

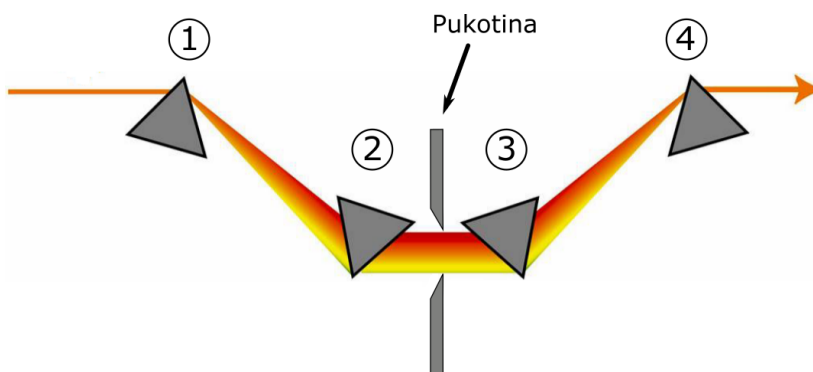
Unutar rezonatorske šupljine nalaze se brojni optički elementi koji uz ulogu podešavanja valne duljine imaju ulogu produljenja optičkog puta zrake unutar rezonatora kako bi broj podržanih modova bio što veći i kako bi se smanjila linearna dimenzija rezonatora. Skica rezonatora prikazana je na slici (6.4)

Pumpna zraka od 532nm prikazana je zelenom bojom te prolazi kroz Brewsterov prozor, a zrcalom P1 i sfernim zrcalom P2 usmjerena je i fokusirana na Ti:safir kristal



Slika 6.4: Femtosekundni laserski oscilator. Preuzeto iz [22]

te je propuštena kroz zrcalo M2 gdje izlazi iz rezonatorske šupljine. Zrcalo M1 čini početno (100% reflektirajuće za infracrveni dio spektra) zrcalo za rezonator a zrcalo M10 je izlazno zrcalo koje propušta mali dio zrake iz rezonatora. Zrcala M4 i M5 usmjeravaju zraku prema dijelu sa prizmama (Pr1-Pr4) i pukotinom gdje se odvija podešavanje valne duljine i broja spregnutih modova. Podešavanje valne duljine se odvija na principu razlaganja zrake na njezine spektralne komponente u prostoru okomito na propagaciju, što je prikazano na slici (6.5).



Slika 6.5: Prizme i pukotina unutar rezonatora koje služe za podešavanje valne duljine. Preuzeto iz [23]

Prva prizma razlaže zraku na njene komponente te svaka komponenta ima različiti izlazni kut. Za kolimaciju tako proširene zrake koristi se druga prizma suprotno orijentirana od prve. Nakon druge prizme nalazi se pukotina kojoj se može mijenjati širina te se može vertikalno micati te služi kako bi se odabrao dio pojasa od 700nm-900nm koji želimo propustiti i koristiti za izlaznu zraku. Prizme 2 i 3 se također mogu zajedno micati u smjeru okomitom na svoje baze pa se u praksi valna duljina bira pomicanjem i pukotine i prizmi. Prizme 1 i 4 su fiksne.

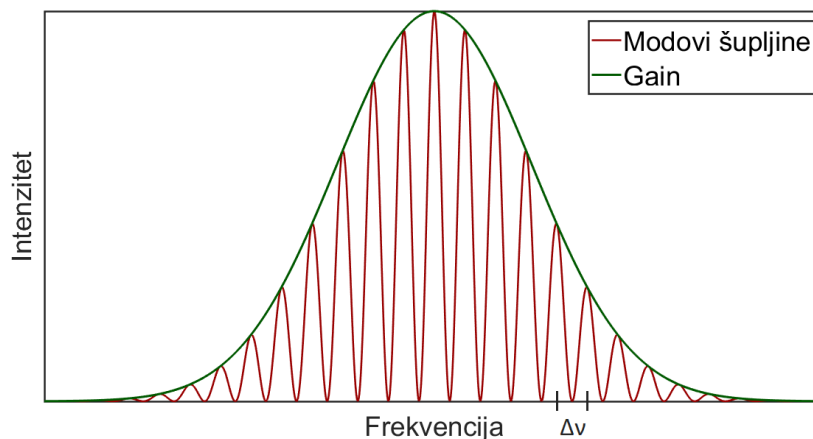
Unutar Ti:safir kristala puls se širi zbog disperzivnih efekata, odnosno pojave da

brzina propagacije počinje ovisiti o valnoj duljini. Konkretno, u Ti:safiru disperzija je takva da se crvenije komponente se gibaju brže od plavijih te se one nalaze u vodećem krilu pulsa. U svrhu kompenzacije utjecaja takve disperzije, prizme su načinjene od takvog materijala (i tako postavljene) da crvenije komponente prolaze dulji optički put od plavijih te se tako puls sužava u vremenu i na izlazu dobivamo puls gotovo ograničen u transformaciji (transform-limited), odnosno za danu spektralnu širinu dobivamo puls minimalnog mogućeg trajanja.

Nakon pukotine, prizme Pr3 i Pr4 uzrokuju suprotan efekt od onoga dobivenog prizmama Pr1 i Pr2. Prizma Pr3 skuplja spektralne komponente propuštene pukotinom koje opet imaju međusobno drukčije izlazne kuteve zbog čega postoji prizma Pr4 koja kolimira spektralne komponente i tako zraku steže u prostoru, okomito na propagaciju.

### 6.1.1.3 Sinkronizacija modova (mode-locking)

U rezonatorskoj šupljini se javljaju valne duljine koje su njeni svojstveni modovi i koje se nalaze unutar područja gaina laserskog materijala, u slučaju Ti:safira između 700nm i 900nm (slika 6.6).



Slika 6.6: Gain laserskog materijala te optički modovi koje podržava rezonatorska šupljina.

Svojstveni modovi rezonatorske šupljine su oni čija je polovična valna duljina pomnožena cijelim brojem jednaka duljini rezonatorske šupljine, odnosno:

$$n \cdot \lambda/2 = L. \tag{6.1}$$

Prijelazom na frekvencije, prethodna relacija postaje:

$$\omega = 2\pi \frac{cn}{2L}, \quad (6.2)$$

a razlika između frekvencija modova u šupljini je:

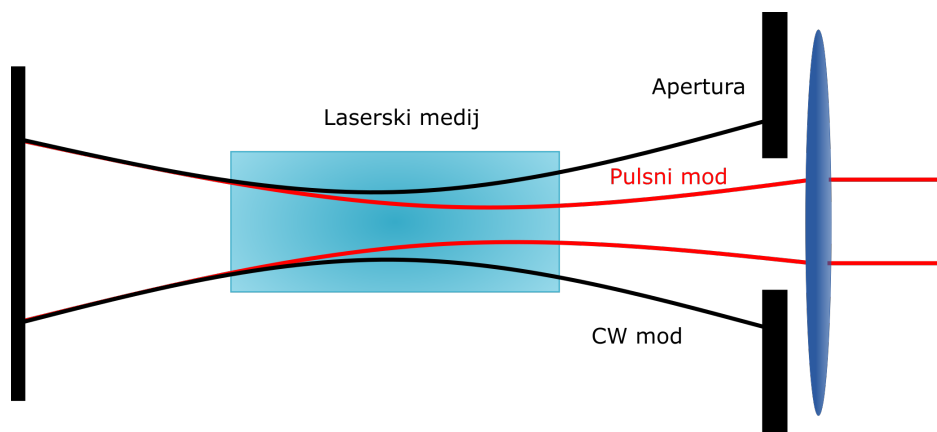
$$\Delta\nu = \frac{c}{2L}, \quad (6.3)$$

te možemo primjetiti da je razlika između frekvencija manja, a samim time i broj podržanih modova unutar šupljine veći, što je veća duljina rezonatorske šupljine. U CW laseru svi modovi (stojni valovi) unutar šupljine osciliraju neovisno jedan o drugome, točnije, između njihovih međusobnih faza nema nikakvih povezanosti, a laser se ponaša kao više lasera od kojih svaki ima frekvenciju jednaku jednom od modova šupljine. Pulsirajući način rada lasera dobiva se kada se nametne konstantna faza između modova te se njihovom interferencijom dobivaju pulsevi unutar šupljine što možemo shvatiti kao da je sva energija CW laserskih modova skupljena u jedan kratak puls energije. Pulsni način rada se dobiva tako da se rezonatorska šupljina učini takvom da preferira upravo visoke energije kratkog trajanja u vremenu nasuprot nižih energija koje su konstantne u vremenu. Najintuitivniji način je umetanje saturabilnog apsorbera unutar šupljine. Saturabilni apsorber je materijal koji apsorbira svjetlost niskog intenziteta, a propušta svjetlost visokog intenziteta i tako unutar šupljine neće postojati CW laserski način rada, a zahvaljujući nasumičnim fluktuacijama u intenzitetu unutar šupljine stvorit će se oštri vrh u intenzitetu koji će biti transmitiran apsorberom i nakon nekog vremena u šupljini će postojati puls visokog intenziteta. Ako u laseru postoji  $N$  modova sa nametnutom konstantnom fazom među njima, spektralni pojas pulsa će biti jednak  $N \cdot \Delta\nu$ , a vrijeme trajanja pulsa će biti duže što je taj pojas kraći, dok za širi spektralni pojas trajanje pulsa ne mora nužno biti kraće.

Sprezanje modova moguće je izvršiti pasivno ili aktivno. U slučaju Tsunami laserskog oscilatora, pasivno sprezanje modova vrši se zahvaljujući efektu Kerrovog samofokusiranja unutar Ti:safir kristala (eng. Kerr lens mode locking). Sprezanje modova pomoću Kerrovog samofokusiranja moguće je izvršiti pomoću tvrde i meke aperture (eng. hard and soft aperture). Tvrda apertura predstavlja stvarnu fizikalnu aperturu unutar šupljine, a meka apertura se odnosi na smanjenje preklapanja laser-

ske CW zrake i pumpne zrake unutar laserskog medija, a u nastavku će kvalitativno biti objašnjene obje metode.

Pri metodi tvrde aperture laserski medij je položen u fokus laserskog CW moda. Pri takvom postavu, na stražnjem zrcalu rezonatorske šupljine radijus zrake pulsnog moda lasera bio bi manji od radijusa CW moda lasera [24]. Uvođenjem fizikalne aperture ispred stražnjeg zrcala moguće je inducirati velike gubitke energije za laserski rad u CW modu te tako šupljina preferira pulsni način rada lasera. Pri metodi meke aperture laserski medij je položen malo izvan fokusa laserskog CW moda. U ovoj situaciji se ispostavlja da je na stražnjem zrcalu rezonatorske šupljine radijus zrake pulsnog moda lasera veći od radijusa CW moda lasera te stoga ne možemo koristiti fizikalnu aperturu kako bismo šupljini nametnuli preferenciju prema pulsnom modu. Ali u ovoj situaciji se pokazuje da je unutar kristala radijus zrake CW moda lasera veći od radijusa zrake pulsnog moda lasera pa smanjivanjem radijusa pumpne zrake unutar kristala možemo smanjiti intenzitet CW moda lasera jer medij zbog stimulirane emisije laserira samo u području pumpne zrake. Na taj način širina pumpne zrake djeluje kao meka apertura i tako šupljina preferira pulsni način rada lasera. Metoda tvrde aperture prikazana je na slici (6.7).



Slika 6.7: Metoda tvrde aperture Kerrovog sinkroniziranja modova.

U Tsunami oscilatoru uz pasivno mode-lockiranje pomoću Kerrovog efekta postoji i mogućnost aktivnog sinkroniziranja modova pomoću akusto-optički modulator (AOM). AOM sprječava spontana ispadanja oscilatora iz pulsnog načina rada koja su česta kod pasivnog mode-lockiranja. AOM se sastoji od prozirnog kristala i pizo elementa koji služi za stvaranje stojnih zvučnih valova unutar kristala. Kristalna rešetka sa stojnim valovima efektivno djeluje kao difrakcijska rešetka. Uz difrak-

ciju svjetlosti koja prolazi AOM-om, AOM mijenja frekvenciju svjetlosti koja prolazi kroz njega te ako je frekvencija modulacije (stvaranja stojnih zvučnih valova) jednaka frekvenciji kruženja pulseva unutar rezonatora tada se nekim dijelovima zrake svakim prolaskom podiže frekvencija, a nekim dijelovima se smanjuje sve dok ne poprime frekvenciju koja više ne spada u raspon frekvencija definiran gainom laserskog materijala. Jedina svjetlost koja tada neometano kruži rezonatorom je frekventno ne-pomaknuta svjetlost koja tvori uski puls.

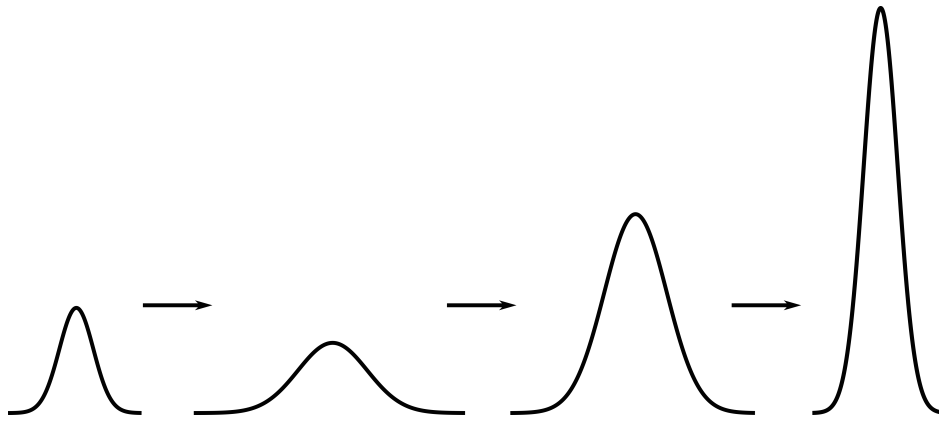
### **6.1.2 Femtosekundno lasersko pojačalo**

Femtosekundno lasersko pojačalo Spitfire radi na principu CPA (eng. chirped pulse amplification), a sastoji se od dijela za vremensko produljenje-rastezanje (stretcher) i komprimiranje pulsa (compressor) te dijela za pojačanje pulsa unutar kojega se nalazi Ti:safir kristal koji je pumpan pulsnim laserom Evolution snage oko 6W, valne duljine 527nm i frekvencije repeticije 1kHz. Pumpni laser Evolution s Nd:YLF kristalom kao laserskim medijem je pumpan diodama i laserira na 1054nm. Unutar rezonatorske šupljine nalazi se LBO nelinearan kristal koji udvostručava frekvenciju te izlazna valna duljina postaje 527nm. Zbog efekta samofokusiranja unutar Ti:safir kristala pojačanje je nemoguće vršiti sa pulsevima koji dolaze iz Tsunami oscilatora jer bi došlo do trajnog oštećenja kristala zbog prevelikog intenziteta u fokusu koji se nalazi unutar kristala. Zbog toga se za pojačanje koristi CPA tehnika gdje se pulsevi iz Tsunami oscilatora prvo prošire u vremenu kako bi im se smanjio intenzitet, zatim dolaze do rezonatora s Ti:safir kristalom u kojem se vrši regenerativno pojačanje te zatim odlaze do kompresora koji pulseve sužava u vremenu odnosno kompenzira chirp koji je nastao njegovim širenjem prije i za vrijeme pojačanja što je shematski prikazano na slici (6.8).

#### **6.1.2.1 Stretcher i kompresor**

Unutar pojačala nalazi se stretcher izrađen od jedne difrakcijske rešetke te više zrcala. Difrakcijska rešetka širi upadni puls u prostoru okomito na smjer propagacije te se on od rešetke reflektira prema horizontalnom retroreflektoru nakon kojega odlazi prema istoj rešetci horizontalno pomaknut u odnosu na prvu refleksiju. Zatim

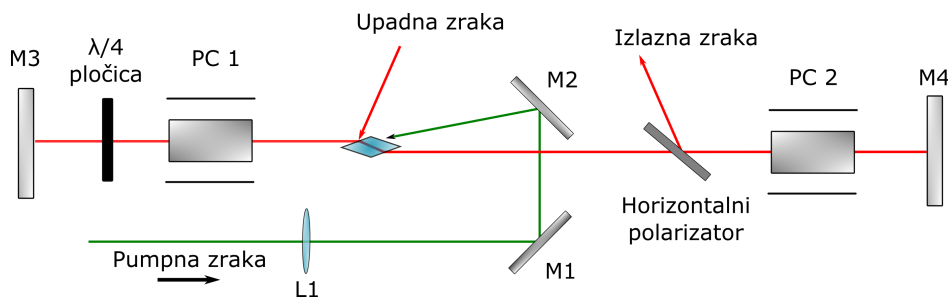




Slika 6.8: Shematski prikaz pojačanja pulseva. Pulsevi iz Tsunami oscilatora se šire u vremenu, zatim pojačavanju i na kraju sužavaju na početnu širinu u vremenu.

nakon te refleksije puls biva kolimiran u proširenu zraku kojoj su plavije spektralne komponente na jednom kraju, a crvenije na drugom i usmjerava se na vertikalni retroreflektor nakon kojega se postupak ponavlja u obrnutom smjeru. Točnije, zraka se u prostoru sužava te su njene spektralne komponente opet preklopljene u prostoru, ali ne i u vremenu. Ukupan efekt je da su plave komponente prošle dulji optički put od crvenih te se stoga puls proširio u vremenu i crvene komponente se nalaze u vodećem krilu dok su plave u pratećem. Kompresor pulseva ima suprotan efekt. Njegova funkcija je produljiti put crvenim komponentama zbog čega plave komponente sustižu crvene, a na izlazu se dobiva puls približno ograničen u transformaciji.

### 6.1.2.2 Rezonator za regenerativno pojačanje



Slika 6.9: Rezonator za pojačanje u pojačalu Spitfire. Oznake: PC = Pockelsova ćelija, M = zrcalo, L = leća.

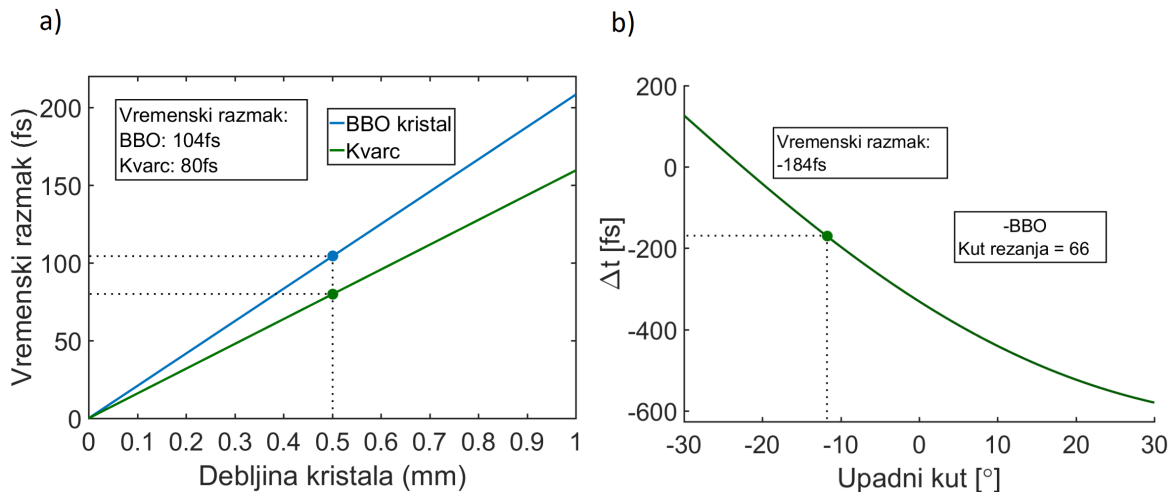
Nakon stretchera puls proširen u vremenu dolazi do postava za pojačanje koji je prikazan na slici (6.9). Upadni vertikalno polarizirani puls dolazi do Ti:safir kristala od kojega se reflektira te prolazi kroz neaktiviranu Pockelsovu ćeliju (PC 1) koja u

deaktiviranom stanju nema utjecaja na puls koji prolazi njom, a u aktivnom stanju djeluje kao  $\lambda/4$  pločica. Nakon PC 1 prolazi kroz  $\lambda/4$  pločicu te se od zrcala M1 reflektira nazad kroz  $\lambda/4$  pločicu te je tako polarizacija ukupno zarotirana za  $\lambda/2$  odnosno polarizacija je na povratku horizontalna. Nakon što još jednom prođe kroz neaktivirani PC 1, puls iz pumpnog lasera dolazi do kristala i automatski se aktivira PC 1, puls koji prolazi kristalom biva pojačan stimuliranom emisijom te odlazi do neaktivnog PC 2 i zrcala M2 te se nastavi propagirati prema kristalu jer horizontalni polarizator propušta taj puls. Ponovnim prolaskom kroz kristal puls opet biva pojačan, a duplim prolaskom kroz aktivirani PC 1 i  $\lambda/4$  pločicu polarizacija je zarotirana za  $\lambda$  odnosno i dalje ostaje horizontalno polariziran. Puls biva zarobljen u rezonatoru te se svakim prolaskom kroz kristal pojačava. Svaki sljedeći puls koji dolazi u rezonator nailazi na aktivirani PC1 te mu polarizacija ostaje vertikalna a kristal je odrezan pod takvim kutem da vertikalnu polarizaciju reflektira te izbacuje izvan rezonatora (Brewsterov kut). Tako u rezonatoru u svakom trenutku postoji samo jedan zarobljeni puls. Nakon 20-ak prolaza zarobljenog pulsa kroz kristal, pravokutnim signalom se aktivira PC2 te se duplim prolaskom kroz PC2 polarizacija mijenja u vertikalnu koja izlazi van reflektirana od polarizatora. Tako pojačan i proširen u vremenu, puls odlazi prema kompresoru koji kompenzira chirp uzrokovan strecherom te se na izlazu iz pojačala dobivaju pulsevi ograničeni transformacijom, pojačani preko  $10^6$  puta. Frekvencija repeticije iznosi 1kHz (razmak između susjednih pulseva u vremenu iznosi 1ms) dok je energija pulseva 1mJ, a vršna snaga  $10^{10}$ W. Trajanje pulseva je oko 100fs, centralna valna duljina iznosi 800nm, a spektralna širina je oko 10nm.

## **6.2 Postav za tranzijentnu apsorpciju**

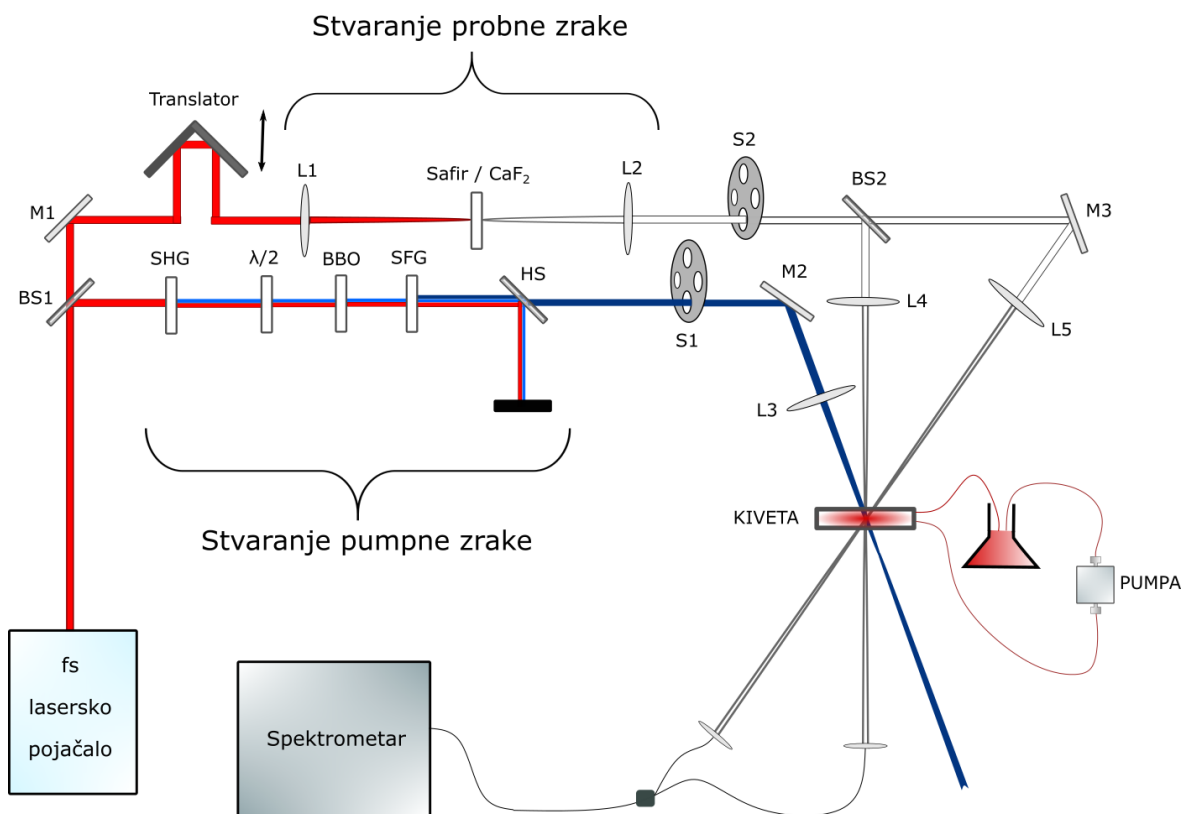
### **6.2.1 Pumpna i probna zrake**

Pumpna zraka nastaje u postavu za stvaranje trećeg harmonika (prikazan na slici 6.11) koji se sastoji od 2  $\beta$ -BBO ( $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , barij-borat) kristala tipa 1 za udvostručavanje frekvencije i za proizvodnju zbroja frekvencija,  $\lambda/2$  pločice koja je zapravo  $\text{CaCO}_3$  (kalcit) kristal te još jednog  $\alpha$ -BBO kristala koji služi kao retardant fundamentalne zrake. Vertikalno polarizirana fundamentalna zraka valne duljine 800nm prolazi kroz prvi  $\beta$ -BBO kristal gdje se jedan dio intenziteta ulazne svjetlosti pre-



Slika 6.10: a) Vremenski razmak između pulsa fundamentalne valne duljine te pulsa drugog harmonika kao funkcija debljine kristala za BBO kristal i  $\text{CaCO}_3$  kristal ( $\lambda/2$  pločica). Kristali korišteni u eksperimentu su debljine 0.5mm. b) Kompenzacija kašnjenja u  $\alpha$ -BBO kristalu u ovisnosti o upadnom kutu na kutu rezanja  $66^{\circ}$ . Kašnjenje od 184fs je na kutu rezanja od  $66^{\circ}$  kompenzirano za upadni kut od približno  $10^{\circ}$ .

tvara u drugi harmonik odnosno 400nm. Novonastala zraka valne duljine 400nm je horizontalno polarizirana (fazno ujednačavanje unutar prvog  $\beta$ -BBO kristala tipa 1) te radi ujednačavanja faza u drugom  $\beta$ -BBO kristalu (također tipa 1) zraka prije kristala prolazi kroz  $\lambda/2$  pločicu nakon koje je fundamentalna valna duljina 800nm horizontalno polarizirana, dok pločica ne djeluje na zraku valne duljine 400nm. Zbog disperzije grupne brzine, odnosno ovisnosti grupne brzine o valnoj duljini, unutar  $\beta$ -BBO kristala i unutar  $\lambda/2$  pločice fundamentalna zraka i njen drugi harmonik zakasne u vremenu jedan za drugim. Radi poboljšanja efikasnosti drugog  $\beta$ -BBO kristala, nakon  $\lambda/2$  pločice nalazi se dodatni  $\alpha$ -BBO kristal za retardaciju fundamentalne zrake (800nm) te su nakon njega spomenuta 2 pulsa preklapljeni u vremenu. U ovom slučaju vremensko kašnjenje u  $\beta$ -BBO nelinearnom kristalu iznosilo je oko 104fs, a kašnjenje u  $\lambda/2$  pločici oko 78fs što čini ukupan vremenski razmak od 184fs. Ovisnost vremenskog razmaka između pulsa fundamentalne valne duljine te pulsa sa valnom duljinom drugog harmonika je prikazana kao funkcija debljine kristala za  $\beta$ -BBO kristal i za  $\lambda/2$  pločicu na slici (6.10a). Kristali korišteni u eksperimentu su debljine pola milimetra te su na grafu označene točke pripadnih vremenskih razmaka. Na slici (6.10b) je prikazana kompenzacija kašnjenja u  $\alpha$ -BBO kristalu u ovisnosti o upadnom kutu za kristal koji je odrezan pod kutem od  $66^{\circ}$  (kristal korišten u eksperimentu). Kut rezanja je spomenut u 3. poglavlju te se odnosi na kut između optičke



Slika 6.11: Postav za ultrabrznu tranzijentnu apsorpciju korišten u eksperimentu. Označe: BS - djelitelji snopa, L - leće, M - zrcala, S - shutteri, HS - separatori harmonika.

osi kristala i valnog vektora ulaznog zračenja. Spomenuto kašnjenje od 184fs je na kutu rezanja od  $66^\circ$  kompenzirano za upadni kut od približno  $10^\circ$ . Predznak minus u vremenskom razmaku znači da se u tom materijalu puls drugog harmonika propagira brže od pulsa fundamentalne valne duljine. Upadni kut se u praksi varira do otprilike  $10^\circ$  te se na taj način može kompenzirati 'pogrešan' kut rezanja (idealni upadni kut je  $0^\circ$ ). Variranjem upadnog kuta za veće vrijednosti dolazi do nepoželjnog loma svjetlosti u kristalu.

Nakon  $\alpha$ -BBO kristala za retardaciju nalazi se drugi  $\beta$ -BBO kristal koji služi kao generator zbroja frekvencija. Točnije, apsorpcijom horizontalno polariziranih fotona od 800nm i 400nm dolazi do emisije vertikalno polariziranih fotona od 267nm gdje vrijedi zakon očuvanja energije  $\omega_{800nm} + \omega_{400nm} = \omega_{267nm}$ . Zraka od 267nm predstavlja treći harmonik fundamentalne zrake od 800nm te ona predstavlja pumpnu zraku u eksperimentu. Nakon postava za generiranje trećeg harmonika nalaze se separatori harmonika, odnosno zrcala koja reflektiraju u području valnih duljina oko 267nm, a oko 400nm i 800nm transmitiraju te se na taj način pumpna zraka odvodi do kivete u kojoj se nalazi uzorak.

Probna zraka stvara se u dijelu za stvaranje bijele svjetlosti koji je također prikazan na slici (6.11). Fundamentalna zraka valne duljine 800nm dovedena je do akromatske konvergentne leće žarišne duljine 30mm nakon koje se nalazi  $\text{CaF}_2$  pločica debljine 2mm koja služi za proizvodnju bijele svjetlosti na način koji je opisan u poglavlju 5.  $\text{CaF}_2$  pločica smještena je na translator koji omogućava pomicanje fokusa konvergentne leće unutar pločice te je tako moguće odabrati položaj za koji je spektar bijele svjetlosti najstabilniji u vremenu. Nakon  $\text{CaF}_2$  pločice nalazi se također akromatska konvergentna leća žarišne udaljenosti 20mm koja služi za kolimaciju bijele svjetlosti koja je spremna za daljnje korištenje u eksperimentu. Iako leće teleskopa moraju biti postavljene na udaljenost koja odgovara zbroju njihovih žarišnih udaljenosti što bi u ovom slučaju odgovaralo udaljenosti 50mm, u eksperimentu se opazilo da za kolimaciju bijele svjetlosti udaljenost mora biti veća od 50mm zbog toga što se divergencija bijele svjetlosti sa pozadinske strane  $\text{CaF}_2$  pločice razlikuje od divergencije fundamentalne zrake (koja je i dalje prisutna jer proizvodnja bijele svjetlosti nije 100% efikasna). Za prigušenje fundamentalne zrake koristio se filter koji propušta pojas valnih duljina 350nm-700nm, a za dobivanje referentne zrake koristio se djelitelj snopa te je tako superkontinuum razdvojen na 2 identične zrake.

### 6.2.2 Dovođenje pumpe i probe do uzorka

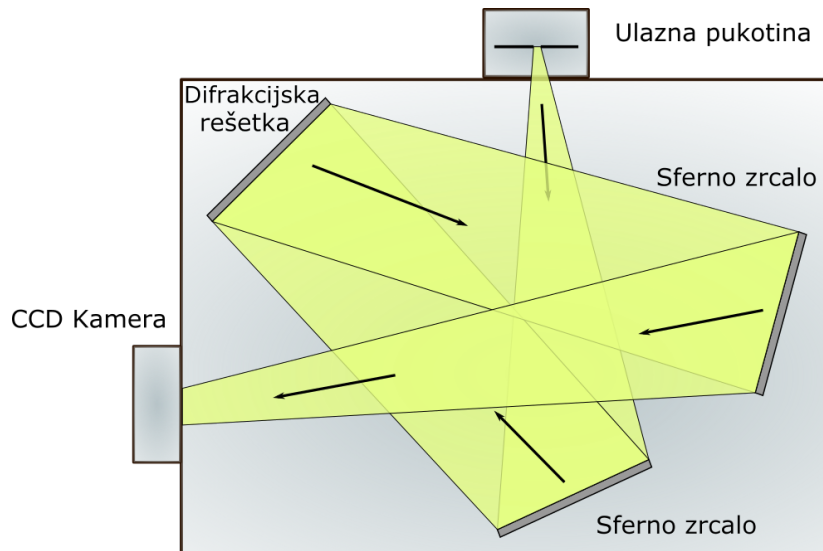
Laserska zraka prosječne snage oko 700mW, frekvencije repeticije 1kHz, vršne snage pulseva oko  $10^{10}\text{W}$  te širine pulseva u vremenu oko 100fs dovedena je do djelitelja snopa (eng. beam-splitter, BS1) koji dijeli zraku u reflektirani dio na koji odlazi 70% intenziteta dok na transmitirani dio odlazi 30% intenziteta što je prikazano na slici (6.11). Reflektirani dio odlazi prema postavu za stvaranje pumpne zrake u kojemu se nakon SFG (sum frequency generation) nalazi HS (harmonic separator) gdje se treći harmonik prostorno odvaja od fundamentalne zrake i zrake drugog harmonika. Treći harmonik je dalje doveden do aluminijskog zrcala M2 (Al dobro reflektira u UV području) te do kvarcne leće L3 (dobro transmitira u UV području) fokusa 50cm. Leća je postavljena tako da joj fokus nije u području kivete nego par centimetara iza kivete u svrhu povećanja radijusa pumpne zrake u području preklapanja s probnom zrakom kako bismo bili sigurni da se probna zraka nalazi unutar promjera pumpne zrake te također zbog smanjenja energije pumpne zrake radi zaštite prozora protočne ćelije koji se mogu oštetiti kavitacijom u uzorku do koje dolazi zbog fokusiranja pre-

velikih snaga pumpne zrake u uzorku. Nakon kivete pumpna zraka je zaustavljena. I probna i pumpna zraka prolaze kroz prekidače zraka (eng. shutter) S1 i S2 koji mogu prekidati zraku frekvencijom koju je moguće elektronički kontrolirati, a čija će uloga biti objašnjena u nastavku.

Nakon BS1, transmitirani dio doveden je do retroreflektora koji je postavljen na elektronički kontroliran translator te se njime ostvaruje mijenjanje duljine optičkog puta probne zrake. Nakon translatora zraka odlazi prema postavu za stvaranje bijele svjetlosti nakon kojega se kolimirana bijela svjetlost dovodi do BS2 gdje reflektirana zraka služi kao probna te odlazi prema leći L4 fokusa 20cm koja je postavljena tako da se probna zraka fokusira točno unutar kivete. Nakon BS2, transmitirani dio služi kao referentna zraka čija će uloga biti opisana u poglavlju 7.3, te je odveden do zrcala M3 pa do leće L5 fokusa 20cm koja je također postavljena tako da je fokus referentne zrake unutar kivete. Zrcalo M3 je postavljeno tako da referentna zraka ne prolazi kroz pumpnu zraku u kiveti dok u općenitom slučaju ne mora nužno niti prolaziti kroz kivetu. Nakon kivete nalaze se 2 optička vlakna sa lećama na svojim ulazima koja odvođe probnu i referentnu zraku do spektrometra.

### **6.3 Sustav za detekciju**

Detektiranje probnog i referentnog spektra vršilo se spektrografom Shamrock SR-303i tvrtke Andor Technology opremljenim CCD kamerom iDUS 420 koji je shematski prikazan na slici (6.12). Svjetlost je optičkim vlaknima dovedena do spektrografa koji na ulazu ima pukotinu čija se širina može mijenjati od  $10\mu\text{m}$  do 3mm. Nakon pukotine svjetlost se raspršuje na difrakcijskoj rešetci. U spektrometru postoje tri difrakcijske rešetke koje se međusobno razlikuju po broju zareza, odnosno po rezoluciji i po širini spektralnog pojasa kojega je moguće detektirati na kameri za dani položaj rešetke. Rešetke je moguće mijenjati i izabrati koju se želi koristiti, ovisno o primjeni. U našem slučaju, koristila se rešetka sa 300 zareza po milimetru te širina pukotine od oko  $500\mu\text{m}$  iako zapravo u našem slučaju širinu pukotine zamjenjuje fiksna širina optičkog vlakna na ulazu u spektrometar koja iznosi oko  $50\mu\text{m}$ . Difrakcijsku rešetku je moguće precizno rotirati te tako izabrati koji spektralni pojas ulazne svjetlosti će doći do CCD kamere koja snima sliku spektara. Andor iDus 420 CCD kamera ima mogućnost hlađenja termoelektričnim efektom do  $-45^{\circ}\text{C}$  kako bi se



Slika 6.12: Shematski prikaz spektrometra. Spektrometar se sastoji od ulazne pukotine, sfernog zrcala za kolimaciju, difrakcijske rešetke, sfernog zrcala za fokusiranje te CCD kamere za snimanje spektra.

smanjio šum koji dolazi od tamne struje. CCD se sastoji od matrice piksela dimenzije 256x1024 dok snimanje slike radi na principu koji će sada biti objašnjen. Ako promatramo  $n$ -ti redak matrice piksela, na svakom osvjetljenom pikselu stvorit će se naboj. Nakon određenog vremena ekspozicije shutter prekida zraku, a naboj sa  $n$ -tog retka se zatim šalje  $(n+1)$ -vom retku i tako postepeno sve do 256. retka nakon kojeg se daljnjim procesima pretvorbe naboja u napon i obradom signala dobiva slika  $n$ -tog retka matrice. Spomenuti prijenos naboja se odvija za svaki redak te se nakon vremena približno jednakog onome potrebnom da se naboj sa prvog retka prenese do 256. retka dobiva slika cijele matrice piksela.

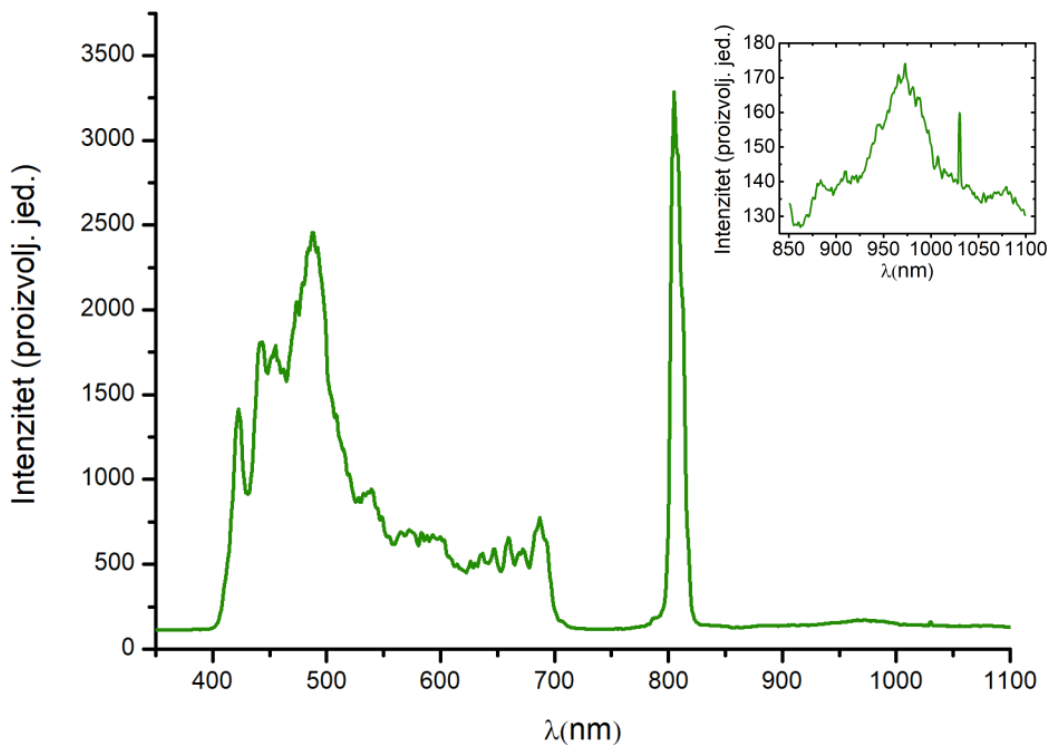
Svjetlost probne i referentne zrake je dovedena okomito jedna ispod druge na ulaznu pukotinu. Daljnjim korištenjem softverskih programa poput LabView-a moguće je definirati područja (retke) na matrici CCD kamere koji će odgovarati jednom spektru i retke matrice koji će odgovarati drugom spektru i tako dobiti mogućnost istodobnog snimanja 2 različita spektra. Također, koristeći LabView moguće je obrađivati spektre, odnosno dijeliti ih pod logaritmom i tako direktno dobiti signal tranzijentne apsorpcije što uvelike olakšava postupak mjerenja u odnosu na korištenje 2 zasebna spektrometra. Valja napomenuti kako elektronika spektrometra nije dovoljno brza kako bi snimala spektar jednog po jednog pulsa pošto skupljanje naboja sa CCD matrice traje dulje od milisekunde (koliki je vremenski razmak između susjednih

pulseva u eksperimentu). U našem slučaju integracijsko vrijeme je variralo od minimalno 30ms, što odgovara snimanju 30 pulseva. Integracijsko vrijeme kontroliralo se brzinom shuttera na probnoj zruci, a njime je kontrolirana jačina signala na CCD kameri.

## 7 Rezultati

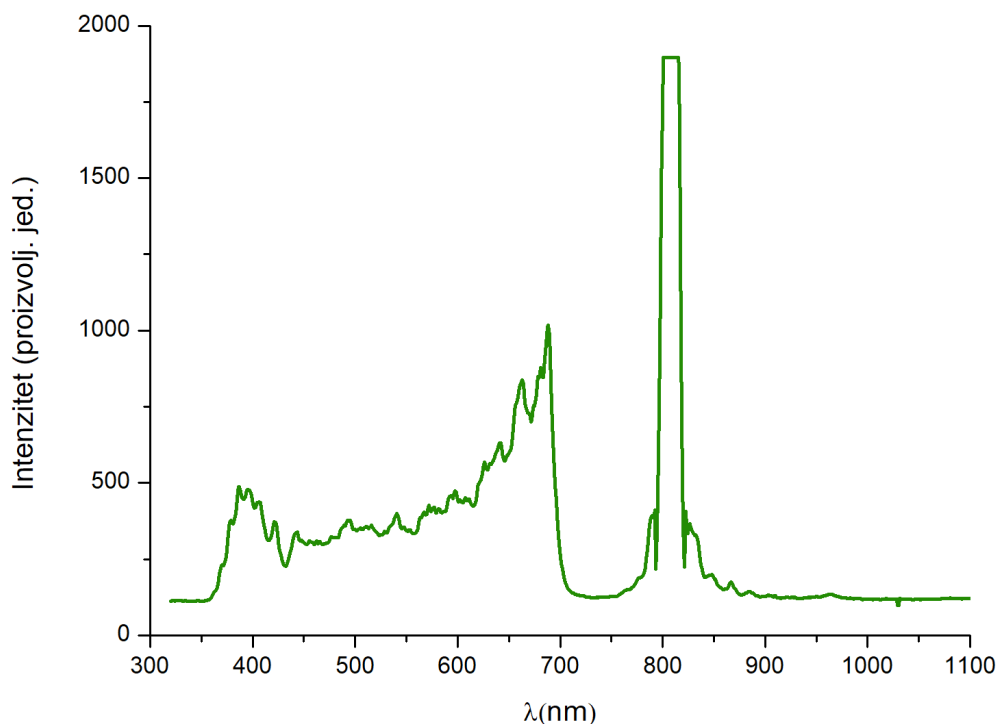
### 7.1 Superkontinuum

Superkontinuumi su se dobivali fokusiranjem femtosekundnih pulseva pomoću akromatske leće žarišne duljine 30mm u safirnu i  $\text{CaF}_2$  pločicu debljine 3mm. U slučaju safirne pločice minimalna potrebna prosječna snaga zrake za stvaranje superkontinuuma iznosila je oko 4mW dok je za  $\text{CaF}_2$  pločicu minimalna prosječna snaga iznosila oko 7.5mW. Na snagama iznad 6.5mW za safirnu pločicu te iznad 9mW za  $\text{CaF}_2$  pločicu dolazilo je do raspadanja pulseva u vremenu, stvaranja višestrukih filamenta unutar pločice te do oštećenja pločica. Koristeći safirnu pločicu dobio se superkontinuum prikazan na slici (7.1).



Slika 7.1: Superkontinuum dobiven u safirnoj pločici debljine 3mm. Superkontinuum se proteže od 410nm do 695nm. Kao dodatak prikazan je uvećani dio spektra na valnim duljinama većim od 800nm.





Slika 7.2: Superkontinuum dobiven u  $\text{CaF}_2$  pločici debljine 3mm. Superkontinuum se proteže od 370nm do 700nm.

Za filtriranje pumpne zrake nakon pločice je postavljeno dielektrično zrcalo koje vrlo efikasno reflektira svjetlost valnih duljina iznad 700nm dok istovremeno propušta većinu svjetlosti na manjim valnim duljinama, a koje se pokazalo boljim od korištenja raspoloživih apsorpcijskih filtera od obojenog stakla koji uglavnom nisu pogodni za blokiranje svjetlosti na 800nm uz istovremeno propuštanje svjetlosti manjih valnih duljina sve do UV područja (350nm) koje nam je važno kod stvaranja superkontinuumu u materijalima kao što je  $\text{CaF}_2$ . Superkontinuum se proteže od 410nm do 690nm. Zbog spomenutog zrcala superkontinuum se ne proteže na valnim duljinama većim od 700nm iako i na tim valnim duljinama zapravo postoji neiščezavajući intenzitet. Kao dodatak slici je prikazan uvećani dio spektra na valnim duljinama većim od 800nm te se može primjetiti da se i tamo generira superkontinuum iako jako malog intenziteta zbog spomenutog zrcala. Također, iz snimljenog spektra je vidljivo da je i uz filtriranje i dalje vidljiv spektar pumpne zrake ( $\lambda = 800\text{nm}$ ).

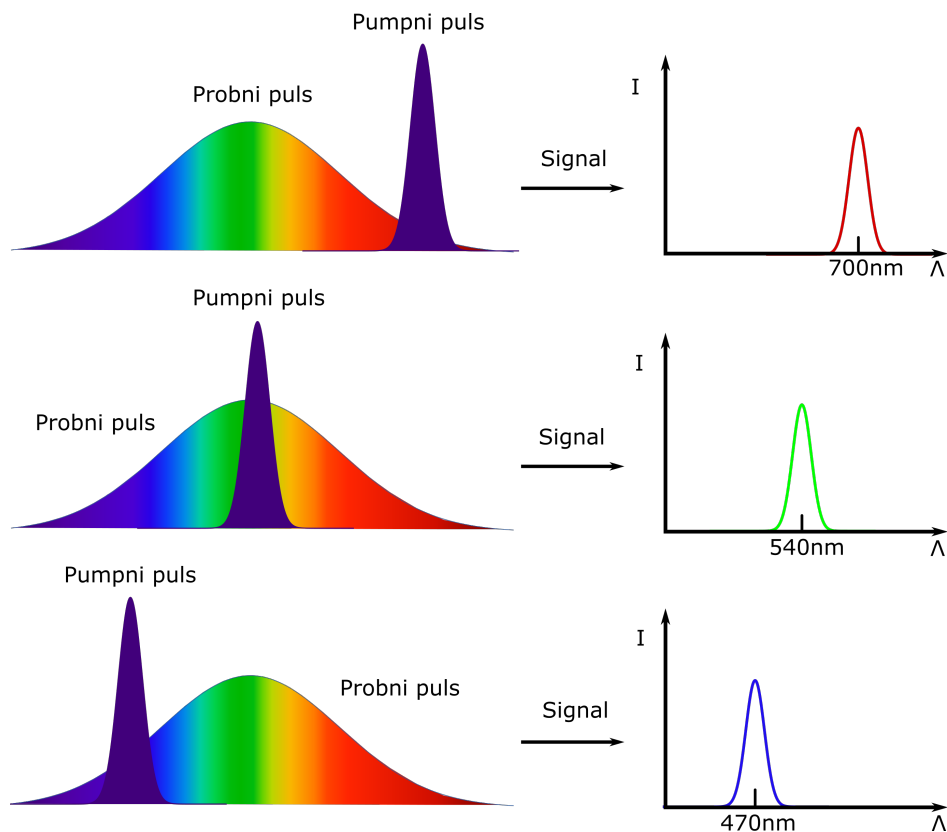
Superkontinuum dobiven u  $\text{CaF}_2$  pločici debljine 3mm prikazan je na slici (7.2). U slučaju  $\text{CaF}_2$  pločice superkontinuum je nestabilniji u vremenu te je primjećeno kako je potrebno više snage za stvaranje superkontinuumu u  $\text{CaF}_2$  pločici u odnosu

na slučaj sa safirnom pločicom. U ovom slučaju superkontinuum se proteže više u UV dio spektra što ga čini korisnijim za proučavanje dinamike stanja koja imaju spektralni potpis u UV području. Također, na valnim duljinama većim od 800nm se ne pojavljuje spektar kao što je to slučaj kod safirne pločice.

## 7.2 Kerr efekt

U eksperimentu spektralni i vremenski oblik probnog pulsa različit je od spektralnog i vremenskog oblika pumpnog pulsa. Probní puls je superkontinuum, odnosno spektralno proširen od UV do infracrvenih valnih duljina te ima neiščezavajući cvrkut zbog načina na koji je generiran.

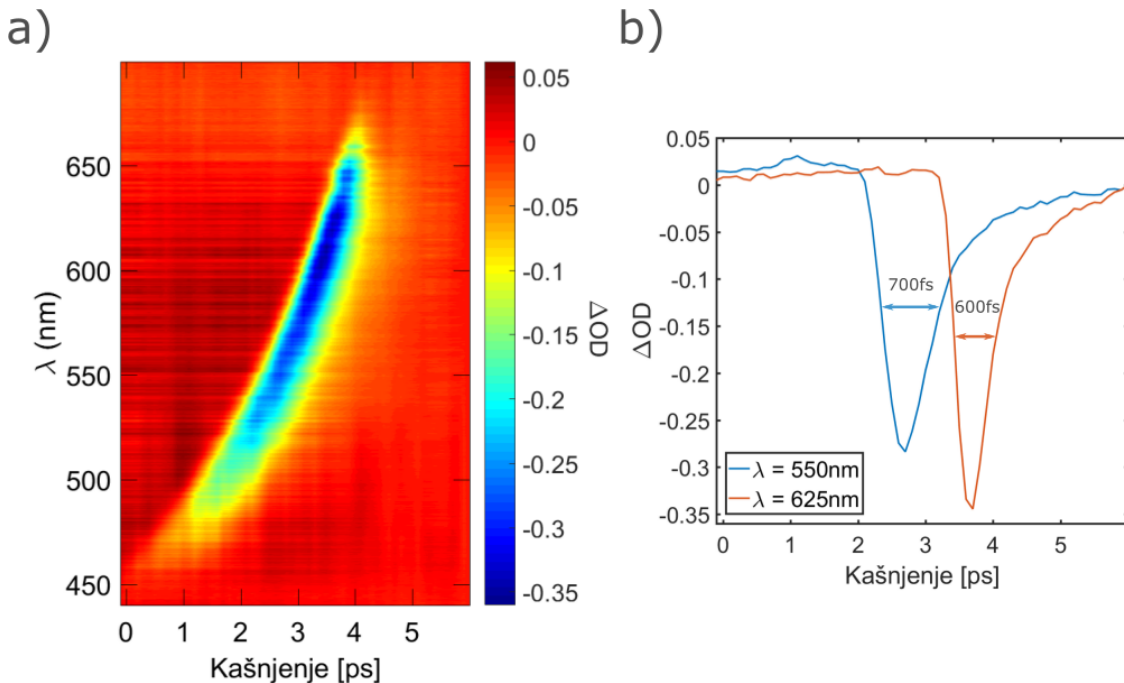
U probnom pulsu crvene komponente nalaze se u vodećem krilu dok su plave u pratećem, a intenzitet pulsa je puno manji od intenziteta pumpnog pulsa što znači da on ne uzrokuje dodatnu anizotropiju u mediju. U većini materijala matrični ele-



Slika 7.3: Shematski prikaz ovisnosti signala dobivenog u mjerenjima Kerr efekta o kašnjenju probnog pulsa za pumpnim pulsom valne duljine 267nm. U trenutku preklopa pumpnog pulsa sa dijelom probnog pulsa inducirana je dvolomnost za taj dio probnog pulsa te on prolazi kroz ukršteni polarizator što se očituje kao signal na detektoru.

menti indeksa loma  $\Delta n_{xx}(\tau)$  i  $\Delta n_{yy}(\tau)$  (relacija 4.22) imaju maksimum na vrijednosti kašnjenja probe za pumpom  $\tau = 0$ , a zatim brzo trnu prema nuli. Ako zbog toga pretpostavimo da ćemo nezanemarivi signal (4.27) vidjeti samo u slučaju preklopa pumpnog i probnog pulsa u vremenu, odnosno samo za  $\tau = 0$ , tada je moguće mjeriti trajanje probnog pulsa koje je općenito puno dulje od trajanja pumpnog pulsa. Ovisnost dobivenog signala o kašnjenju probnog pulsa za pumpnim shematski je prikazano na slici (7.3). U trenutku preklapanja pumpnog pulsa sa crvenim dijelom probnog pulsa inducirana je dvolomnost samo za crveni dio valnih duljina te signala koji prolazi kroz ukršteni polarizator ima vrh u crvenom dijelu spektra. Situacija je analogna za preklapanje pumpnog pulsa sa ostalim dijelovima probnog pulsa.

Kerr efekt mjeren u benzenu ( $C_6H_6$ ) sa superkontinuumom (probni puls) generiranim u safirnoj pločici debljine 2mm prikazan je na slici (7.4). Rezultati su prikazani u 2D dijagramu na kojem je na x osi prikazano kašnjenje probnog pulsa za pumpnim  $\tau$ , na y osi valne duljine dok z os (boja) označava jačinu signala. Iako je mjeren Kerr efekt, signal se računao preko relacije (2.1) dok je eksperimentalni postav bio jednak onome za tranzijentnu apsorpciju (uz već spomenute polarizatore ispred detektora).



Slika 7.4: a) Signal Kerr efekta u benzenu ( $C_6H_6$ ) testiran superkontinuumom generiranim u safirnoj pločici debljine 2mm. b) Ovisnost signala o kašnjenju za valne duljinu  $\lambda = 550$ nm i  $\lambda = 625$ nm. Na grafu su označene poluširine pojedinih signala.

Vremenski korak postavljen je na 100fs dok je detektor postavljen na raspon val-

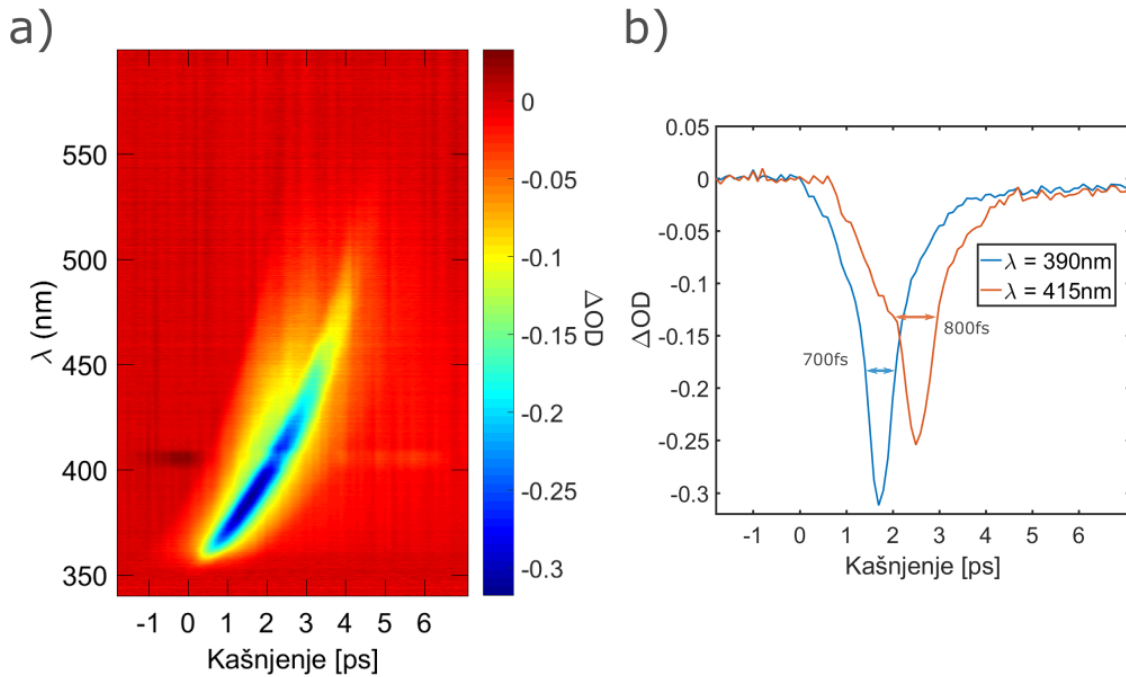
nih duljina od 440nm-700nm. U svrhu smanjenja šuma uzimao se prosjek od 10 mjerenja na svakom položaju translatora. Očekivano, signal je negativne vrijednosti što po relaciji (2.1) označava povećani intenzitet pump on zrake u odnosu na pump off zraku, odnosno prolazak svjetlosti kroz ukršteni polarizator. Iz dobivenog rezultata moguće je očitati da duljina probnog pulsa iznosi otprilike 2400fs te da je induciran pozitivan cvrkut zbog toga što se valne duljine prisutne na većoj vrijednosti kašnjenja (u ovom slučaju crvene) nalaze u vodećem krilu pulsa. Cvrkut se inducirao unutar same safirne pločice te prolaskom kroz leće i kivetu ispunjenu benzenom čiji prozori također uzrokuju cvrkut. Promatranjem dobivenog rezultata također možemo zaključiti da je superkontinuum spektralno proširen otprilike od 450nm do 670nm.

Na slici (7.4b) prikazan je signal za valne duljine  $\lambda = 550\text{nm}$  i  $\lambda = 625\text{nm}$ . Poluširina (FWHM) dobivenog signala zapravo predstavlja vremensku rezoluciju tranzijentne apsorpcije koja u ovom slučaju iznosi otprilike 700fs za  $\lambda = 550\text{nm}$  i otprilike 600fs za  $\lambda = 625\text{nm}$ . Detaljnijim proučavanjem oblika signala te vremena nakon kojega ponovno poprimi vrijednost jednaku nuli moguće je proučavati reorijentacijsko vrijeme molekula u uzorku te ostala svojstva molekula koja najčešće ovise o njihovom okruženju [15] no to izlazi iz okvira ovog rada.

Kerr efekt je također testiran u otopini vode i acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) koja će u kasnijim istraživanjima dinamike kemijskih reakcija biti korištena kao otapalo različitih spojeva fenola. Superkontinuum koji se koristio u ovom mjerenju dobiven je u kalcij-fluoridnoj ( $\text{CaF}_2$ ) pločici debljine 2mm.  $\text{CaF}_2$  je materijal u kojem se generirani superkontinuum proteže više u UV dio spektra od onoga generiranog u safirnim pločicama. Rezultat je prikazan na slici (7.5).

Vremenski korak ovog mjerenja je također postavljen na 100fs te se uzimao prosjek 10 mjerenja na svakom položaju translatora dok je detektor postavljen na raspon valnih duljina od 340nm-600nm. U ovom slučaju probni puls traje otprilike 3900fs te je spektralno proširen od 360nm do 500nm. Probni puls traje duže od onoga generiranog u safirnoj pločici te mu je spektar pomaknut u UV dio u odnosu na prethodni kao što je to već spomenuto. Na slici (7.5b) je prikazan signal u ovisnosti o kašnjenju za valne duljine  $\lambda = 390\text{nm}$  i  $\lambda = 415\text{nm}$  te možemo vidjeti da je rezolucija (FWHM) otprilike 700fs za  $\lambda = 390\text{nm}$  i 800fs za  $\lambda = 415\text{nm}$ .

Uspoređujući slike (7.4b) i (7.5b) možemo primjetiti strmiji oblik signala u slučaju otopine vode i acetonitrila nego u slučaju benzena. U slučaju benzena, za određenu



Slika 7.5: a) Signal Kerr efekta u otopini vode i acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) testiran superkontinuumom generiranim u kalcij-fluoridnoj ( $\text{CaF}_2$ ) pločici debljine 2mm. b) Ovisnost signala o kašnjenju za valne duljine  $\lambda = 390\text{nm}$  i  $\lambda = 415\text{nm}$ . Na grafu su označene poluširine pojedinih signala.

valnu duljinu nekoliko ps nakon minimuma signala signal još ne iščezava što znači da dvolomnost i dalje postoji nekoliko ps nakon preklopa probe i pumpe. U slučaju acetonitrila i vode nekoliko ps nakon minimuma signal za određenu valnu duljine puno brže gubi na intenzitetu te gotovo iščezava nakon nekoliko ps. Neiščezavajući signal u slučaju benzena javlja se zahvaljujući sporijoj dinamici (reorijentaciji) molekula benzena koja može potrajati i do 40ps [25]. Kerr efekt se koristio za pronalazak vremenske točke preklapanja pumpnog i probnog pulsa što je uveliko olakšalo mjerenje signala u tranzijentnoj apsorpciji.

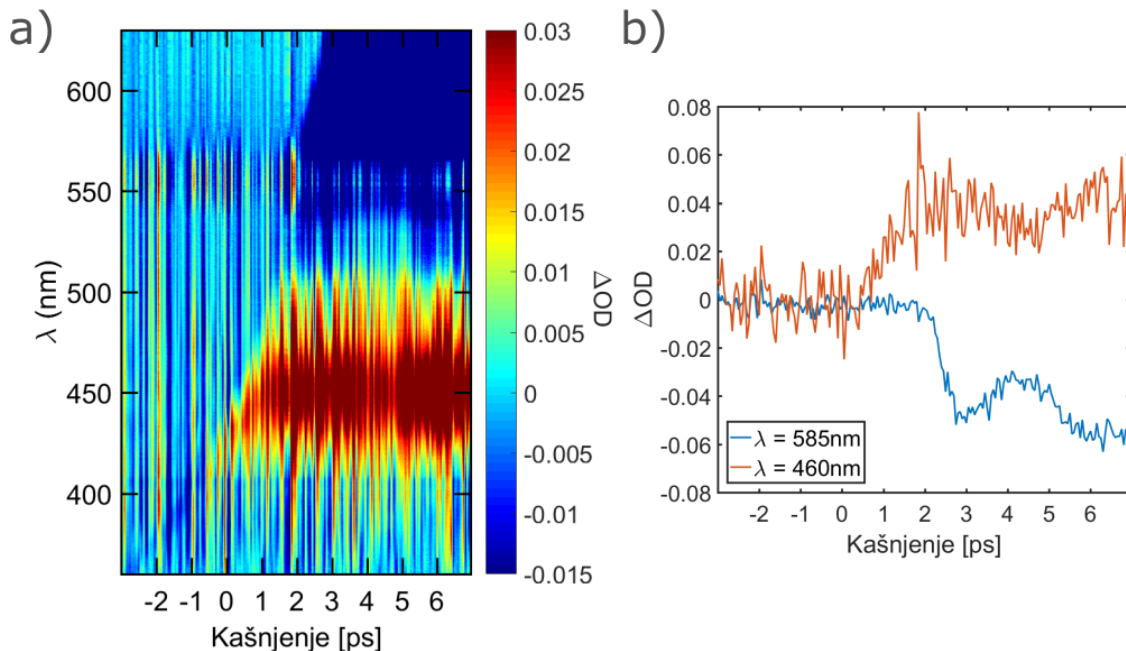
### 7.3 Tranzijentna apsorpcija rodamina B

Radi eliminacije fluktuacija intenziteta probne zrake zbog fluktuacija u intenzitetu laserskog pulsa te stvaranja superkontinuumu umjesto relacije (2.1) koristila se sljedeća relacija:

$$\Delta OD(\lambda, \tau) = -\log \left( \frac{I_{ON}(\lambda, \tau)}{I_{OFF}(\lambda, \tau)} \cdot \frac{I_{ref}^{OFF}(\lambda, \tau)}{I_{ref}^{ON}(\lambda, \tau)} \right), \quad (7.1)$$

gdje  $I_{ref}^{ON}(\lambda, \tau)$  i  $I_{ref}^{OFF}(\lambda, \tau)$  predstavljaju referentnu zraku u trenutku otvorene (*ON*) i zatvorene (*OFF*) pumpne zrake. Iako pumpna zraka ne utječe na referentni spektar jer pumpna i referentna zraka nisu prostorno preklapljene,  $I_{ref}^{ON}(\lambda, \tau)$  i  $I_{ref}^{OFF}(\lambda, \tau)$  nisu jednaki jer su snimani u različitim vremenskim trenucima, točnije, stalne neizbježne fluktuacije ih čine različitim. Zbog toga prolazak referentne zrake kroz kivetu nije nužan kao što je to već spomenuto.

Tranzijentna apsorpcija mjerena je na rodamin B molekulama ( $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ ) koje djeluju kao snažno bojilo crvene boje kada su otopljene u otapalu, u ovom slučaju acetonitrilu. Mjereni signal tranzijentne apsorpcije prikazan je na slici (7.6)



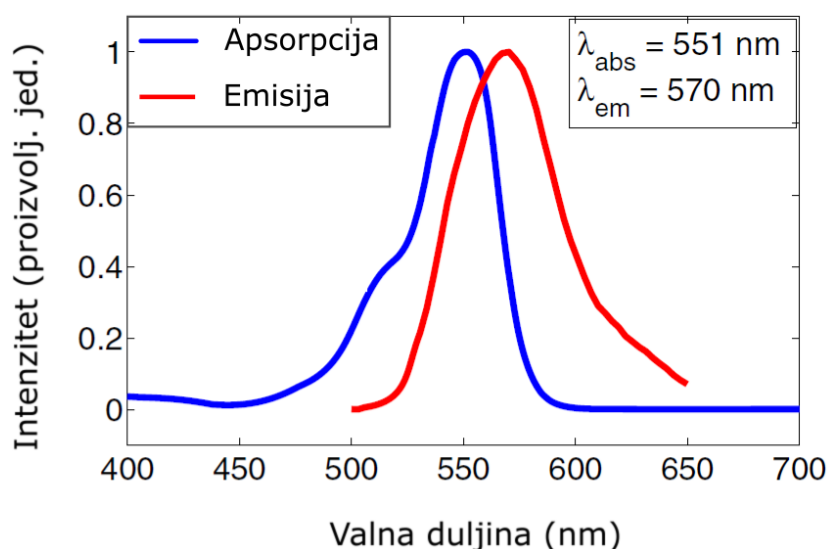
Slika 7.6: a) Tranzijentna apsorpcija rodamin B molekula otopljenih u acetonitrilu. b) Ovisnost signala o kašnjenju za valne duljine 460nm i 585nm. Transmivnost pripravljene otopine iznosi 0.25 na valnoj duljini pumpe (267nm).

Transmivnost pripravljene otopine na valnoj duljini pumpne zrake (267nm) iznosila je 0.25 što odgovara apsorbciji ( $-\log T$ ) od 0.602. Vremenski korak je postavljen na 50fs dok su valne duljine detektora postavljene na raspon 350nm-650nm. Uzimao se prosjek od 50 mjerenja. Na slici možemo jasno vidjeti pozitivan signal na rasponu valnih duljina otprilike od 420nm do 500nm te negativan signal na rasponu valnih duljina od 500nm pa do kraja pojasa promatranih valnih duljina. Pošto je u ovom mjerenju dinamika promatrana u vremenskom prozoru od -3ps do 7ps, o vremenskom trajanju signala možemo zaključiti samo da iznosi minimalno 7ps. Vre-

menska skala je rasponom translatora ograničena na maksimalnu duljinu od 160ps, no čak ni skeniranjem preko cijelog raspona translatora ne bismo uspjeli obuhvatiti ukupnu dinamiku jer je signal trajanja duljeg od 1ns [26]. Kašnjenje signala od manjih prema većim valnim duljinama se objašnjava cvrkutom probnog pulsa kao i kod mjerenja Kerr efekta. Pošto probni puls posjeduje pozitivan cvrkut, veće valne duljine preklapaju se u vremenu sa pumpom na većem kašnjenju što se u mjerenjima očituje kao kašnjenje signala.

Sa slike 7.6 b vidljivo je da vrijednost negativnog signala iznosi oko  $50\text{m}\Delta\text{OD}$  dok je vrijednost pozitivnog signala oko  $40\text{m}\Delta\text{OD}$ . Vrijednost šuma iznosi otprilike  $10\text{m}\Delta\text{OD}$ . Pretpostavka je da se šum pojavljuje zbog neizbježnih fluktuacija u intenzitetu lasera zbog kojih dolazi do fluktuacija u intenzitetu superkontinuuuma (probnog pulsa).

Promatranjem apsorpcijske krivulje rodamina B koja je prikazana na slici (7.7) za rodamin B otopljen u metanolu (koji ima slična svojstva kao acetonitril), možemo zaključiti da na valnim duljinama većim od 580nm nema apsorpcije što isključuje izbjeljivanje osnovnog stanja kao razloga za negativan signal tim valnim duljinama. Zaključujemo da je razlog za negativan signal na valnim duljinama većim od 580nm stimulirana emisija što podupire činjenica da postoji jaka emisija u tom području valnih duljina. Točnije, zaključujemo da zasigurno postoji emisijski prijelaz na spomenutim valnim duljinama koji je zatim stimuliran probnim pulsem.



Slika 7.7: Emisijska i apsorpcijska linija rodamina B otopljenog u metanolu (koji ima slična svojstva acetonitrilu, korištenom u ovom eksperimentu). Preuzeto iz [27]

Zbog neiščezavajuće krivulje apsorpcije u području valnih duljina od 450nm do 580nm (slika 7.7), na tim valnim duljinama je prisutno izbjeljivanje osnovnog stanja. No, promatranjem predznaka signala zaključujemo da je na valnim duljinama od 450nm do 510nm apsorpcija višeg stanja koje je naseljeno apsorpcijom pumpne zrake izraženija od spomenutog izbjeljivanja osnovnog stanja što signalu daje pozitivan predznak. Na valnim duljinama od 510nm do 580nm signal je negativan što znači da su najizraženiji efekti izbjeljivanja osnovnog stanja te stimulirane emisije koja se može pojaviti zbog neiščezavajuće emisijske krivulje na tim valnim duljinama. Na valnim duljinama od 420nm do 450nm izbjeljivanje osnovnog stanja nije prisutno te signal dolazi samo od apsorpcije višeg stanja.

Snimanjem dulje vremenske skale (dulje od 1ns) te prilagodbom eksponencijalne funkcije (ili više njih) na signal na pojedinoj valnoj duljini moguće je utvrditi vrijeme života pobuđenog stanja. No, sa korištenim translatorom je nemoguće snimiti tako dugu vremensku skalu stoga smo u nemogućnosti odrediti vremena života pobuđenih stanja.



## 8 Zaključak

U ovom diplomskom radu testiran je postav za ultrabrznu širokopojasnu tranzijentnu apsorpciju mjerenjem ultrabrze dinamike molekula rodamina B ( $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ ). Kao probni puls koristio se superkontinuum spektralno proširen od 420nm do 650nm stvoren u  $CaF_2$  pločici dok je pumpni puls bio centralne valne duljine 267nm. Ukupan dobiveni signal sastoji se od signala pozitivne vrijednosti na rasponu valnih duljina 420nm-510nm te od negativnog signala na rasponu valnih duljina 510nm-650nm. Pozitivan signal se pojavio zbog apsorpcije višeg stanja u koje su molekule pobuđene pumpnim pulsem. Negativan signal na valnim duljinama 510nm-590nm se pojavio zbog kombiniranog učinka izbjeljivanja osnovnog stanja i stimulirane emisije što je zaključeno promatranjem emisijske i apsorpcijske krivulje rodamina B. Točnije, na tim valnim duljinama je prisutna i emisijska (stimulirana emisija) i apsorpcijska (izbjeljivanje osnovnog stanja) krivulja. Na valnim duljinama većim od 590nm apsorpcijska linija nije prisutna što isključuje izbjeljivanje osnovnog stanja kao doprinosa negativnom signalu te je zaključeno da na tim valnim duljinama signal dolazi isključivo zbog stimulirane emisije.

Uz tranzijentnu apsorpciju proučena je inducirana dvolomnost uzrokovana Kerr efektom. Inducirana dvolomnost se proučavala u benzenu ( $C_6H_6$ ) te otopini vode i acetonitrila ( $C_2H_3N$ ). U slučaju benzena mjerenja su izvršena superkontinuumom stvorenim u safirnoj pločici dok je u slučaju otopine vode i acetonitrila superkontinuum stvoren u  $CaF_2$ . Mjerenjima se odredila duljina i cvrkut probnog pulsa u vremenu koja je u slučaju safirne pločice iznosila otprilike 2400fs za spektralnu širinu pulsa 450nm do 670nm. U slučaju  $CaF_2$  pločice duljina probnog pulsa u vremenu iznosila je 3900fs za spektralnu širinu 360nm-500nm. Zaključeno je da pulsevi u oba slučaja posjeduju pozitivan cvrkut.

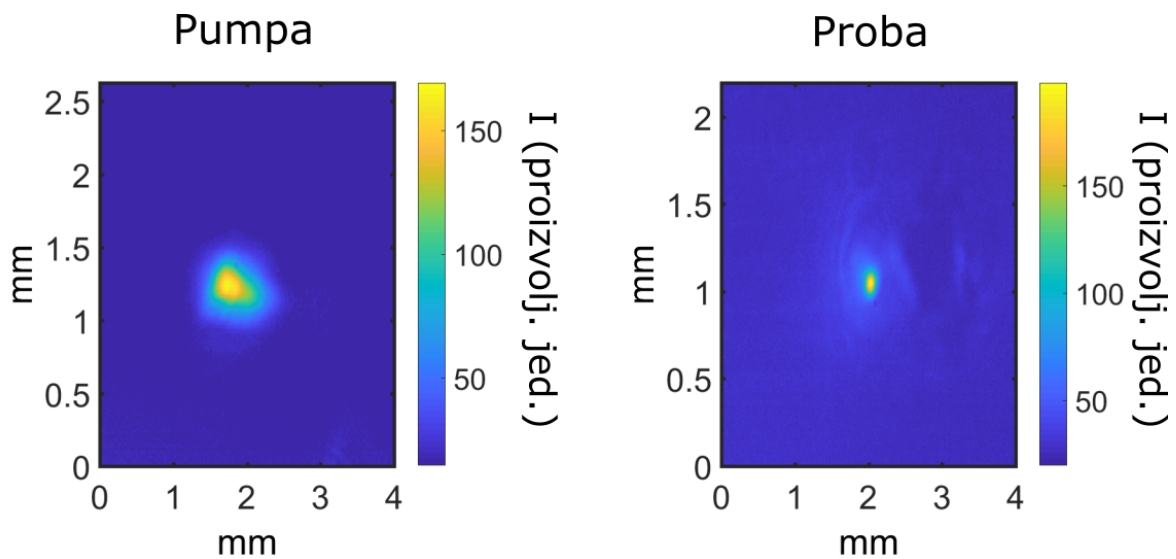
U eksperimentu je potvrđena efikasnost postava za ultrabrznu tranzijentnu apsorpciju koji će se koristiti za buduća istraživanja mehanizma fotokemijske reakcije nastajanja kinon-metida iz derivata fenola, naftola i antrola. Važnost ovog istraživanja temelji se na činjenici da kinon-metidi alkiliraju i križno spajaju lance DNA na temelju čega se zasniva antiproliferativno djelovanje nekih antitumorskih antibiotika. Pri tome će se u analizi podataka koristiti globalna analiza bazirana na određenom modelu. Dvodimenzionalni podaci najprije se analiziraju metodom dekompozicije ma-

trice na singularne vrijednosti (SVD) kako bi se procijenio broj komponenti signala (rang matrice) iz kojega se može odrediti podskup koji će zadovoljavajuće rekonstruirati originalne podatke korištenjem linearne kombinacije. Zatim se vrši globalna prilagodba cijele matrice eksperimentalnih podataka bazirana na pretpostavljenom modelu relaksacije. Rezultat prilagodbe su kinetički profili i pridruženi spektri zajedno sa konstantama rata. U planu su i istraživanja dinamike reaktivnosti nekih drugih slabo istraženih molekula kao što su kratkoživući karbeni.

# Dodaci

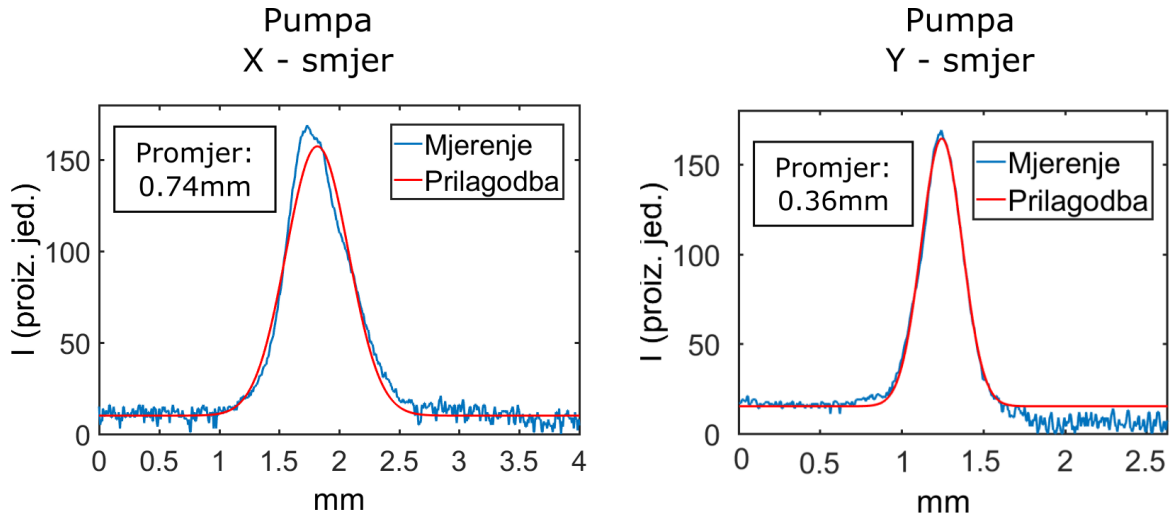
## Dodatak A Mjerenje profila pumpne i probne zrake

Profili pumpne i probne zrake na mjestu kivete mjerili su se Thorlabs DCC1240C CMOS kamerom koja se sastoji od 1280x1240 piksela veličine  $5.3\mu\text{m}$ . Mjerenje se vršilo tako da se postavilo zrcalo ispred kivete koje je reflektiralo pumpnu i probnu zraku prema kameri koja je bila postavljena na istu udaljenost od zrcala kao i kiveta. Na taj način dobio se izgled probne i pumpne zrake na mjestu kivete. Kamera se koristila kako bi se precizno provjerio odnos veličina probne i pumpne zrake koji mora biti takav da je pumpna zraka barem 1.5 puta veća od probne. Također, kamera je korištena kako bi se osiguralo prostorno preklapanje pumpne i probne zrake. Mjereni profil pumpne i probne zrake prikazan je slici (A.1)



Slika A.1: Profili pumpne i probne zrake mjereni Thorlabs DCC1240C CMOS kamerom.

Pošto su skale  $x$  i  $y$  osi jednake, može se primjetiti da je probna zraka zasigurno manja od pumpne. Pošto kamera mjeri intenzitet zrake, moguće je pretpostaviti gausijanski oblik intenziteta te prilagodbom gausijanske funkcije na mjerene profile odrediti radijus zrake u  $x$  i  $y$  smjeru koji se razlikuju u slučaju deformirane zrake.



Slika A.2: Prilagodbe gaussijanske funkcije na profil pumpne zrake za označenim promjerima. Gaussijanska funkcija je prilagođena i na x i na y smjer s obzirom da je profil deformiran.

Intenzitet Gaussijanske zrake dan je sa:

$$I \propto e^{-2 \left(\frac{r}{c}\right)^2}, \quad (\text{A.1})$$

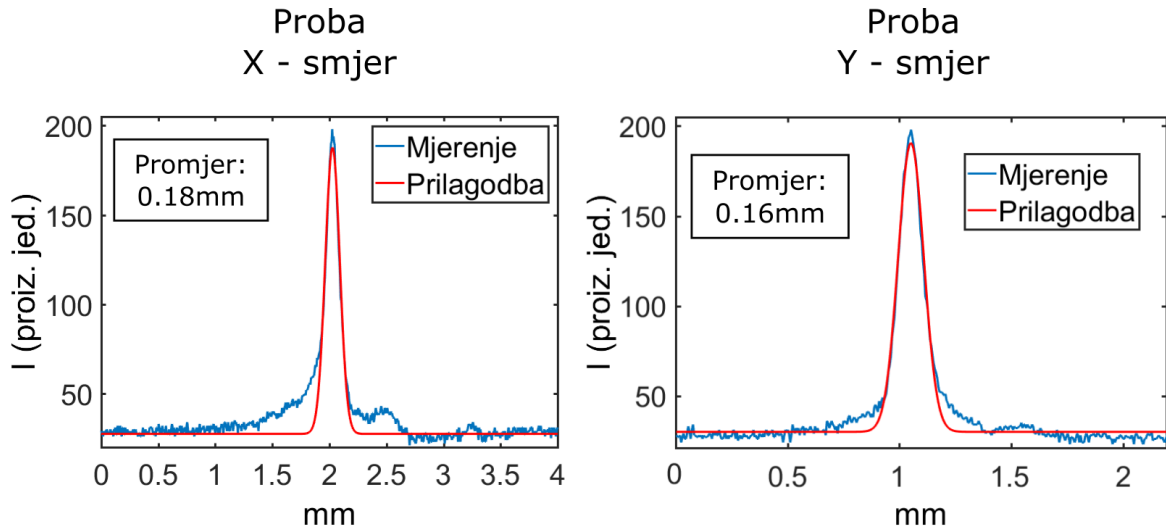
a radijus zrake je dan parametrom  $c$ .

Na slici (A.2) prikazane su prilagodbe gaussijanske funkcije na profil pumpne zrake.

Promjer zrake u x smjeru dobiven prilagodbom iznosi 0.74mm dok promjer u y smjeru iznosi 0.36 mm. Različiti promjeri u x i y smjeru potvrđuju deformiranost zrake.

Prilagodba gaussijanske funkcije na probnu zraku prikazana je na slici (A.3).

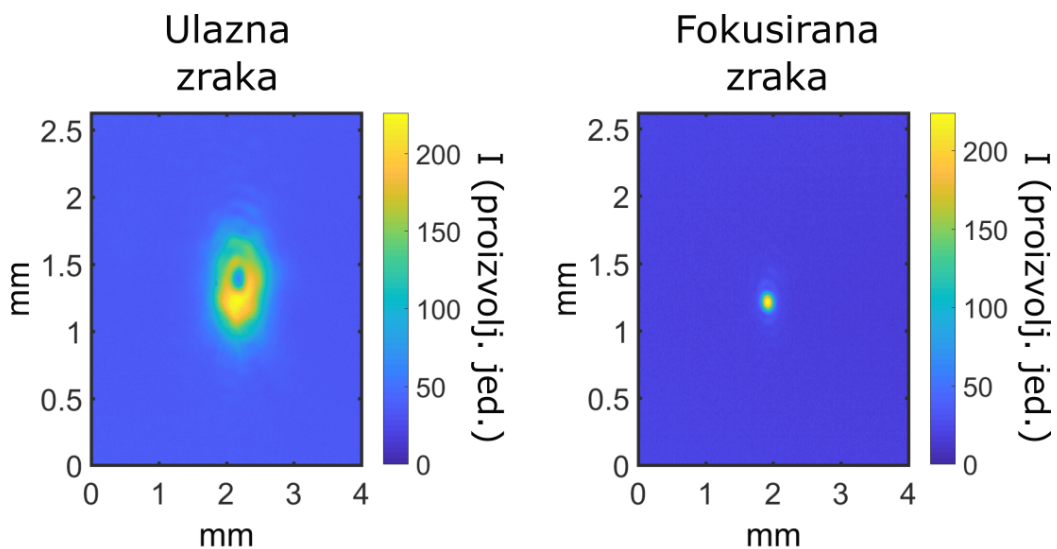
Promjer dobiven prilagodbom u x smjeru iznosi 0.18mm dok u y smjeru iznosi 0.16mm. Usporedbom dobivenih promjera za probnu i pumpnu zraku možemo zaključiti da je probna zraka manje deformirana no razlog tomu može biti to što je probna zraka fokusirana na mjestu kivete dok se fokus pumpne zrake nalazi nekoliko centimetara nakon kivete. Također zaključujemo da je pumpna zraka zasigurno veća od probne na mjestu kivete, točnije, promjer pumpne zrake u x smjeru je oko 4 puta veći od promjera probne zrake dok je u y smjeru oko 2 puta veći što je zadovoljavajuć rezultat.



Slika A.3: Prilagodbe gaussijanske funkcije na profil probne zrake sa dobivenim promjerima. Gaussijanska funkcija je prilagođena i na x i na y smjer s obzirom da je profil deformiran.

## Dodatak B Mjerenje profila pumpne zrake za superkontinuum

Uz mjerenje profila pumpne i probne zrake za tranzijentnu apsorpciju, mjeren je i profil pumpne zrake za superkontinuum, odnosno zrake koja se fokusira u safirnu ili kalcij-fluoridnu pločicu. Razlog ovog mjerenja je dobivanje parametara potrebnih za simulaciju stvaranja superkontinuuma što će biti izvršeno u budućim istraživanjima.

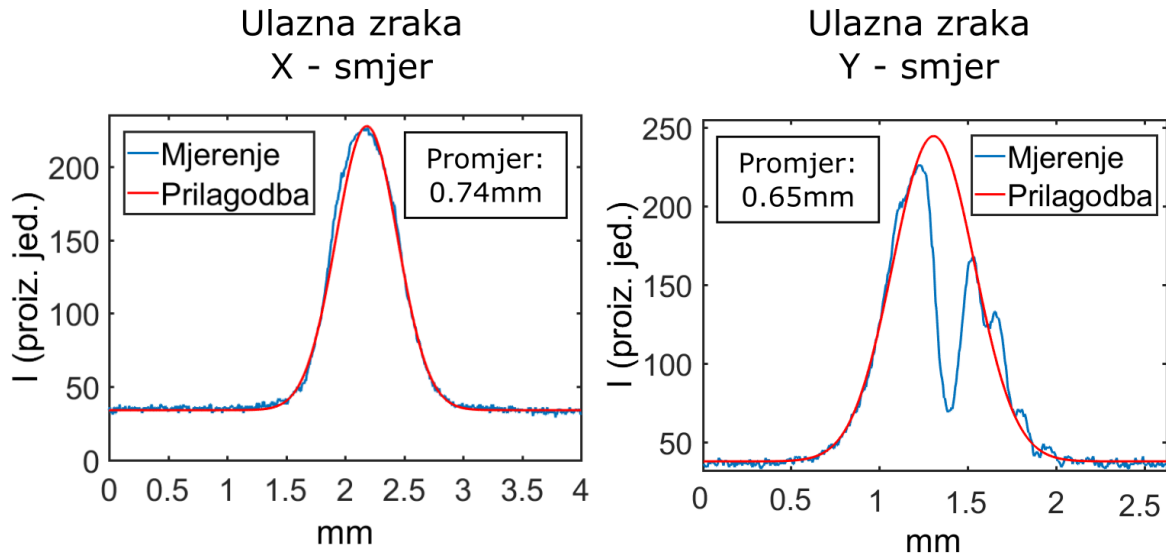


Slika B.1: Profili ulazne (zraka ispred leće) i fokusirane zrake na mjestu safirne pločice mjereni Thorlabs CMOS kamerom.

Potrebni parametri su radijus ulazne zrake, radijus fokusirane zrake, kvaliteta zrake i sl.

Profili ulazne zrake (zrake ispred leće) i fokusirane zrake na mjestu safirne pločice prikazan je na slici (B.1)

Kao i u prošlim mjerenjima, izvršena je prilagodba gaussijanske funkcije na x i y smjer. Rezultati prilagodbe za ulaznu zraku prikazani su na slici (B.2).

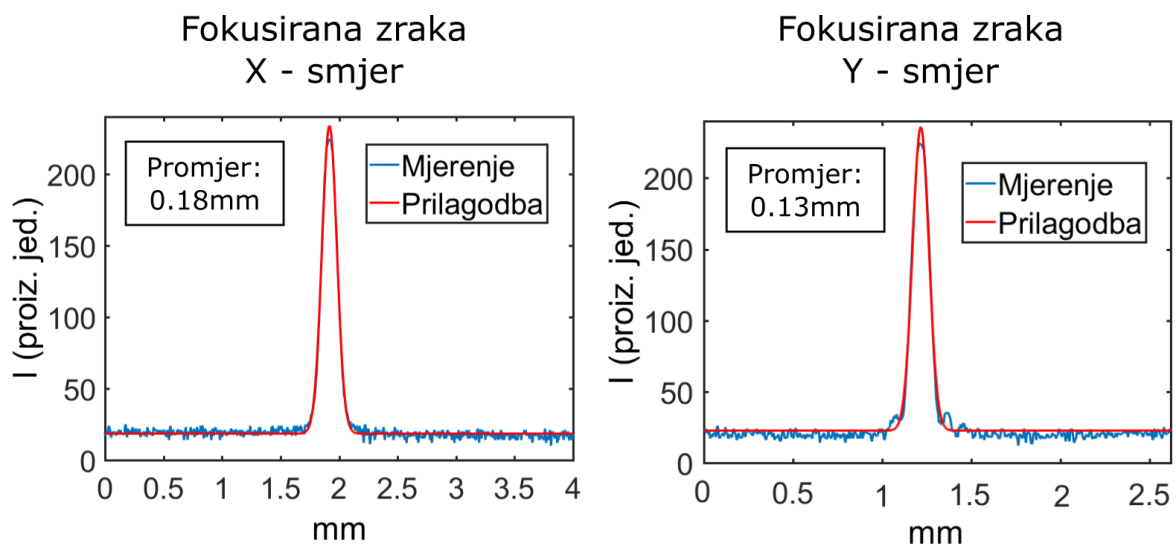


Slika B.2: Prilagodbe gaussijanske funkcije na profil pumpne zrake sa dobivenim promjerima. Gaussijanska funkcija je prilagođena i na x i na y smjer s obzirom da je profil deformiran.

Promjer dobiven u x smjeru iznosi 0.74mm dok promjer u y smjeru iznosi 0.65mm.

Rezultati prilagodbe za zraku u fokusu, na mjestu safirne pločice prikazani su na slici (B.3).

Promjer dobiven u x smjeru iznosi 0.18mm dok y smjeru iznosi 0.13mm. Usporedbom dobivenih promjera moguće je odrediti parametre potrebne za simulacije stvaranja superkontinuuuma u tankim pločicama što će biti izvršeno u budućim istraživanjima.



Slika B.3: Prilagodbe gaussijanske funkcije na profil fokusirane zrake na mjestu safirne pločice sa dobivenim promjerima. Gaussijanska funkcija je prilagođena i na x i na y smjer s obzirom da je profil deformiran.

## Literatura

- [1] Fork, R. L.; Greene, B. I.; Shank, C.V. First CPM. // *Appl. Phys. Lett.* Vol. 38, (1981), str. 671–672.
- [2] Valdmanis, J. A.; Fork, R. L. Prism CPM. // *IEEE J. Quantum Electron.* Vol. 22, (1986), str. 112–118.
- [3] Reid, G. D.; Wynne, K. Ultrafast Laser Technology and Spectroscopy. // *Encyclopedia of Analytical Chemistry.* (2000), str. 13644-13670.
- [4] Zewail, A. *The Chemical Bond. Structure and Dynamics.* Boston: Academic Press, 1992.
- [5] Holzapfel, W.; et al. Initial Electron-Transfer in the Reaction Center from Rhodobacter-Sphaeroides. // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America.* Vol. 87, (1990), str. 5168-5172.
- [6] Arlt, T., et al. The Accessory Bacteriochlorophyll: A Real Electron Carrier in Primary Photosynthesis // *PNAS*, Vol. 90, (1993), str. 11757-11761.
- [7] Fron, E.; Flors, C.; Schweitzer, G.; Habuchi, S.; Mizuno, H.; Ando, R.; De Schryver, F. C.; Miyawaki, A.; Hofkens, J. Ultrafast excited-state dynamics of the photoswitchable protein dronpa. // *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 129, (2007), str. 4870.
- [8] Changenet-Barret, P.; Loukou, C.; Ley, C.; Lacomat, F.; Plaza, P.; Mallet, J.-M.; Martina, M. M. Primary photodynamics of a biomimetic model of photoactive yellow protein (PYP) // *Phys. Chem. Chem. Phys.* Vol. 12, (2010), str. 13715.
- [9] Ishibashi, Y.; Fujiwara, M.; Umesato, T.; Saito, H.; Kobatake, S.; Irie, M.; Miyasaka, H. Cyclization Reaction Dynamics of a Photochromic Diarylethene Derivative as Revealed by Femtosecond to Microsecond Time-Resolved Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C*, Vol. 115, (2011), str. 4265.
- [10] Kadakkuzha, B. M.; Zhao, L.; Xia, T. Conformational Distribution and Ultrafast Base Dynamics of Leadzyme. // *Biochemistry.* Vol. 48, (2009), str. 3807–3809.



- [11] Kanal, F. Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy – Technical Improvements and Applications to Ultrafast Molecular Phenomena. Doktorski rad. Wuerzburg: Sveučilište Wuerzburg, 2015.
- [12] Boyd, R. W. Nonlinear Optics. 2nd ed. San Diego: Elsevier Science, 2003.
- [13] Armstrong, J. A.; Bloembergen, N.; Ducuing, J.; Pershan, P. S. Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric // *Phys. Rev.* Vol. 127, (1918), str. 1918-1939.
- [14] Marburger, J. H. Self-focusing: Theory // *Prog. Quantum Electron.* Vol. 4, (1975), str. 35–110.
- [15] Bartolini, P.; Taschin A.; Eramo R.; Torre, R. Optical Kerr Effect Experiments on Complex Liquids. In: Torre R. (eds) *Time-Resolved Spectroscopy in Complex Liquids.*// Springer, Boston, 2008.
- [16] Dharmadhikari, J. A.; Steinmeyer, G.; Gopakumar, G.; Mathur, D.; Dharmadhikari, A. K. Femtosecond supercontinuum generation in water in the vicinity of absorption bands // *Opt. Lett.* Vol. 41, (2016) str. 3475-3478.
- [17] Skupin, S.; Berge, L. Supercontinuum generation of ultrashort laser pulses in air at different central wavelengths // *Optics Communications*, Vol. 280, (2007), str. 173-182.
- [18] Kovačić, D. Stvaranje superkontinuuma u nelinearnom optičkom vlaknu. Diplomski rad. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 2017.
- [19] Couairona, A.; Mysyrowicz, A. Femtosecond filamentation in transparent media // *Physics Reports*, Vol.441, (2007), str. 47–189.
- [20] Raizer, Y. P. Breakdown and heating of gases under the influence of a laser beam // *Sov. Phys. Usp.* Vol. 8, (1966), str 650–673.
- [21] Wall, K. F.; Sanchez, A. Titanium sapphire lasers // *The Lincoln Laboratory Journal*, Vol. 3, (1990), str 447-462.
- [22] Tsunami, Mode-locked Ti: sapphire Laser, User's manual, Part Number 0000-232A, Rev. D, June 2002.

- [23] Akturk, S.; Gu, X.; Kimmel, M.; Trebino, R. Extremely simple single-prism ultrashort-pulse compressor // *Opt. Express*, Vol. 14, (2006), str. 10101-10108.
- [24] Yefet, S.; Pe'er, A. A Review of Cavity Design for Kerr Lens Mode-Locked Solid-State Lasers // *Appl. Sci.* Vol 3, (2013), str. 1-31.
- [25] M. Ricci, M.; Wiebel, S.; Bartolini, P.; Taschin A; Torre, R. Time-resolved optical Kerr effect experiments on supercooled benzene and test of mode-coupling theory // *Philosophical Magazine*, Vol. 84, (2006), str. 1491-1498.
- [26] Malý, P.; Ravensbergen J.; Kennis, J. T. M.; van Grondelle, R.; Croce, R.; Mančal, T.; van Oort, B. Polarization-controlled optimal scatter suppression in transient absorption spectroscopy // *Scientific Reports*, Vol. 7, (2017), 43484.
- [27] Kristoffersen, A. S.; Erga, S.R.; Hamre, B.; Frette, Ø. Testing fluorescence lifetime standards using two-photon excitation and time-domain instrumentation: rhodamine B, coumarin 6 and lucifer yellow. // *J Fluoresc.* Vol. 24, (2014), str. 1015-1024.