

# Tranzijentna apsorpcija Rodamina B

---

**Brusar, Vedran**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

*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:217:992421>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-16**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Vedran Brusar

TRANZIJENTNA APSORPCIJA RODAMINA B

Diplomski rad

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
FIZIKA; SMJER ISTRAŽIVAČKI

**Vedran Brusar**

Diplomski rad

# **Tranzijentna apsorpcija Rodamina B**

Voditelj diplomskog rada: dr. sc. Silvije Vdović

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

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

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

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

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

Zagreb, 2020.

Zahvaljujem mentoru dr. sc. Silviju Vdoviću na uloženom trudu i vremenu pri izradi ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se Mateu Forjanu na danim savjetima prilikom rada u laboratoriju.

Hvala obitelji na podršci tijekom studija.

## Sažetak

Glavni cilj rada sastojao se u optimizaciji svih eksperimentalnih parametara kako bi se kroz mjerenja fotofizičkih svojstava molekula organske boje Rodamina B odredila maksimalna vremenska rezolucija eksperimentalnog postava za ultrabrznu tranzijentnu apsorpciju. Za pobudu sustava korišteni su ultrakratki laserski pulsevi stvoreni u nekolinearnom optičkom parametarskom pojačalu kućne izrade. Tranzijentno stanje se dobilo pobuđivanjem molekula pomoću pumpnog pulsa valne duljine od 550 nm, dok je za probni puls, koji ispituje tranzijentno stanje, korišten superkontinuum bijele svjetlosti dobiven u pločici kalcijevog fluorida. Iz prilagodbi kinetičkih profila, tj. tranzijenata, za pojedine valne duljine od interesa na odgovarajuće modele dobiveni su parametri koji određuju vremensku rezoluciju eksperimentalnog postava što omogućuje indirektnu procjenu vremenskog trajanja pulseva koji nastaju u nekolinearnom optičkom parametarskom pojačalu. Iz mjerenja tranzijentne apsorpcije određene su vremenske rezolucije za različite postavbe eksperimenta, a dobivene vrijednosti kreću se u rasponu od 45 fs do 212 fs. Zaključeno je da na određivanje vremenske rezolucije utječu koherentni artefakti, prvenstveno međufazna modulacija. Ti artefakti su izraženiji za mjerenja s kraćim pulsevima pumpne zrake. Vrijeme trajanje pumpnog pulsa dodatno je provjereno mjerenjem spektralno razlučive autokorelacije pobudnog pulsa što je standardna metoda za karakterizaciju ultrabrzih (femtosekundnih) laserskih pulseva.

Ključne riječi: nelinearna optička interakcija, ultrabrza tranzijentna apsorpcija, femtosekundni pulsevi, nekolinearno optičko parametarsko pojačalo, superkontinuum bijele svjetlosti.

# Transient absorption of Rhodamine B

## Abstract

The main goal of the thesis was to optimize all experimental parameters in order to determine the maximum time resolution of the experimental setup for ultrafast transient absorption through measurements of photophysical properties of Rhodamine B organic dye molecules. The transient state was obtained by excitation of the molecules using a pump pulse with a wavelength of 550 nm, while for the probe pulse, which examines the transient state, a white light supercontinuum obtained in a calcium fluoride plate was used. From the fitting of the kinetic profiles, ie transients, for individual wavelengths of interest to the corresponding models, parameters were obtained that determine the time resolution of the experimental setup, which allows indirect estimation of the time duration of pulses generated in noncollinear optical parameter amplifier. From the transient absorption measurements, time resolutions were determined for different experimental setups, and the values obtained ranged from 45 fs to 212 fs. It was concluded that the determination of time resolution is influenced by coherent artifacts, primarily cross-phase modulation. These artifacts are more pronounced for measurements with shorter pump beam pulses. The duration of the pump pulse was additionally checked by measuring the spectrally resolved autocorrelation of the excitation pulse, which is the standard method for the characterization of ultrafast (femtosecond) laser pulses.

Keywords: nonlinear optical interaction, ultrafast transient absorption, femtosecond pulses, noncollinear optical parametric amplifier, white light supercontinuum.

# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Nelinearna optika</b>	<b>3</b>
2.1	Tenzor nelinearne susceptibilnosti . . . . .	3
2.2	Valna jednadžba za nelinearni optički medij . . . . .	5
2.3	Rješenje valne jednadžbe za optičko parametarsko pojačanje . . . . .	8
2.4	Usklađivanje faza . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Ultrakratki pulsevi</b>	<b>13</b>
3.1	Propagacija femtosekundnih pulseva . . . . .	14
3.2	Optičko parametarsko pojačalo s ultrakratkim pulsevima . . . . .	16
3.3	FROG . . . . .	18
<b>4</b>	<b>Superkontinuum</b>	<b>20</b>
4.1	Kerr efekt . . . . .	20
4.2	Filamentacija medija . . . . .	23
<b>5</b>	<b>Nekolinearno optičko parametarsko pojačalo</b>	<b>24</b>
5.1	Eksperimentalna realizacija . . . . .	25
<b>6</b>	<b>Tranzijentna apsorpcija</b>	<b>31</b>
<b>7</b>	<b>Eksperimentalni postav</b>	<b>34</b>
7.1	Laserski sustav . . . . .	34
7.1.1	Laserski oscilator . . . . .	34
7.1.2	Lasersko pojačalo . . . . .	36
7.2	Stvaranje probne zrake . . . . .	38
7.3	Uzorak i detektor . . . . .	38
<b>8</b>	<b>Rezultati</b>	<b>40</b>
8.1	Mjerenje tranzijentne apsorpcije . . . . .	40
8.2	Mjerenje karakteristika pulseva . . . . .	50
<b>9</b>	<b>Zaključak</b>	<b>52</b>

<b>Dodaci</b>	<b>53</b>
<b>A Stvaranje drugog harmonika</b>	<b>53</b>
<b>B Fazno usklađivanje nekolinernog optičkog parametarskog pojačala</b>	<b>55</b>
<b>C Optički kompresor</b>	<b>57</b>
<b>D Dodatni rezultati</b>	<b>59</b>
<b>Literatura</b>	<b>63</b>



# 1 Uvod

Velik dio molekularnih procesa u prirodi je uzrokovan apsorpcijom svjetlosti. Neki od važnijih su fotosinteza, pomoću koje biljke pretvaraju sunčevu energiju u kemijsku energiju, i stvaranje vitamina D nakon što su određene molekule u koži izložene Sunčevu zračenju. Dinamika takvih procesa često je jako brza, na skalama od nekoliko femtosekundi do nekoliko nanosekundi. Razvoj ultrabrze spektroskopije omogućio je proučavanje dinamike na tim vremenskim skalama. Procesi koji se mogu promatrati su dinamike pobuđenih molekulskih i atomskih stanja te atomskih jezgri tijekom kemijskih reakcija, fotodisocijacija, dinamika nosioca naboja u poluvodičima, dinamika u nanostrukturama itd. Razlučivanje kratkih događaja u ultrabrzoj spektroskopiji omogućuju femtosekundni laserski pulsevi. U početku su korišteni *dye* laseri (laseri s organskim bojama), a kasnije Ti:safir i laseri s optičkim vlaknima koji su omogućili lakše rukovanje te, posljedično, širenje područja primjene femtosekundnih lasera.

Tranzijentna apsorpcija je tehnika proučavanja ultrabrze dinamike stanja koja su pobuđena svjetlosnim pulsom. Izvedba takvog eksperimenta zahtjeva dva laserska pulsa naziva pumpa i proba. Pumpa je ultrakratki laserski puls čije karakteristike pogoduju rezonantnom pobuđivanju uzorka. Pumpa pokreće tranzijentno stanje koje se želi proučiti. Ispitivanjem apsorpcije drugog pulsa (probe), koji ima određeno kašnjenje za prvim pulsom, dobije se informacija o željenom stanju. Proba je često bijela svjetlost (superkontinuum) da bi se istovremeno mogao ispitati širok raspon frekvencija.

Potreba ispitivanja različitih uzorka zahtjeva od izvora laserskih pulseva da imaju mogućnost mijenjati valnu duljinu kako bi mogli rezonantno pobuđivati dane uzorke. Takvo prilagođavanje eksperimentu pruža optičko parametarsko pojačalo (OPA). Dostupne valne duljine mogu biti od ultraljubičastog do infracrvenog dijela spektra. U OPA-u ulazi puls koji se razdvaja na dva pulsa, pumpni puls s većim snagom i tzv. *seed* puls koji je najčešće superkontinuum bijele svjetlosti. Nelinearnom interakcijom dvaju pulseva u kristalu dolazi do pojačanja određenog dijela spektra *seed* pulsa što omogućuje izbor spektra izlaznog pulsa. Kombinacija optičkog parametarskog pojačala s optičkim kompresorom omogućuje skraćivanje pulseva, a u nekolinearnoj izvedbi optičkog parametarskog pojačala (NOPA) mogu se dobiti još kraći pulsevi.

Cilj ovog rada bio je kroz izradu i optimizaciju eksperimentalnog postava za femtosekundnu tranzijentnu apsorpciju, koje uključuje nekolinearno optičko parametarsko pojačalo, odrediti maksimalnu vremensku rezoluciju postava na primjeru tranzijentne apsorpcije laserske boje Rodamina B.

## 2 Nelinearna optika

Nelinearna optika opisuje interakciju materijala s elektromagnetskim zračenjem koja se očituje pojavom polarizacije. Prisutnost visokih intenziteta dovodi do toga da polarizacija ne ovisi nužno linearno o jakosti elektromagnetskog polja. Općenita polarizacija u jednoj dimenziji se može napisati kao red potencija električnog polja:

$$P(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t) + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(t) + \dots \quad (2.1)$$

Konstante  $\chi^{(n)}$  su električne susceptibilnosti n-tog reda i opisuju jačinu odgovora materijala na interakciju n-tog reda. Prvi član u sumi (2.1) opisuje linearnu interakciju, a ostali nelinearnu interakciju pa se suma može pisati na sljedeći način:

$$P(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t) + P^{NL}(t) \quad (2.2)$$

U pravilu se nelinearni članovi, zbog malih iznosa električne susceptibilnosti višeg reda, mogu zanemariti. Ti članovi dolaze do izražaja pri velikim iznosima električnog polja. Ako se nelinearna interakcija ograniči na kvadratni član, nelinearna polarizacija postaje:

$$P^{NL}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) = 2\epsilon_0 d_{eff} E^2(t) \quad (2.3)$$

U zadnjem izrazu jednadžbe (2.3)  $d_{eff}$  je efektivni nelinearni optički koeficijent. Vrijednosti tog koeficijenta se mogu dobiti za određene geometrije s fiksnim smjerovima polarizacije i propagacije elektromagnetskih valova.

### 2.1 Tenzor nelinearne susceptibilnosti

Jednadžba (2.1) opisuje interakciju za medije bez gubitaka i disperzije jer pretpostavlja trenutni odziv materijala na vanjsko električno polje elektromagnetskog zračenja. Za opis sustava s gubiticima i disperzijom razmatra se općenitiji slučaj u kojem se dozvoljava da susceptibilnost bude kompleksna veličina [1]. Električno polje se može zapisati kao suma frekventnih komponenti,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \mathbf{E}(\omega_n, \mathbf{r}) e^{-i\omega_n t}, \quad (2.4)$$

gdje se sumira po pozitivnim i negativnim vrijednostima od  $n$ . Za frekvencije s negativnim indeksom vrijedi  $\omega_{-n} = -\omega_n$ . Prikladno je zapisati prostornu ovisnost električnog polja u aproksimaciji sporovarirajuće amplitude

$$\mathbf{E}(\omega_n, \mathbf{r}) = \mathbf{A}(\omega_n) e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.5)$$

Nakon uvrštavanja prostorne ovisnosti električnog polja u izraz (2.4) slijedi konačan izraz za električno polje

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \mathbf{A}(\omega_n) e^{i(\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r} - \omega_n t)}. \quad (2.6)$$

Nelinearna polarizacija se također može napisati u sličnom obliku kao i električno polje

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \mathbf{P}(\omega_n, \mathbf{r}) e^{-i\omega_n t}, \quad (2.7)$$

gdje se sumacija proteže preko svih pozitivnih i negativnih cijelih brojeva.

Dane prostorne komponente nelinearne polarizacije i električnog polja povezuje komponenta tenzora nelinearne susceptibilnosti. U slučaju nelinearnosti drugog reda to su komponente tenzora ranga dva  $\chi_{ijk}^{(2)}$ . Komponenta polarizacije je dana sljedećim izrazom

$$P_i(\omega_n + \omega_m) = \epsilon_0 \sum_{jk} \sum_{(nm)} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m). \quad (2.8)$$

Indeksi  $i, j, k$  označuju prostornu komponentu, a oznaka  $(nm)$  označuje uvjet da se frekventne komponente zbrajaju uz uvjet konstantnog iznosa zbroja  $\omega_n + \omega_m$ . Kako uz električno polje  $E_j(\omega_n)$  dolazi faktor  $e^{-i\omega_n t}$ , može se primijetiti da će nelinearna polarizacija oscilirati s frekvencijom  $\omega_n + \omega_m$  što odgovara stvaranju zračenja koje titra frekvencijom zbroja ulaznih frekvencija te s frekvencijom  $\omega_n - \omega_m$  što odgovara stvaranju zračenja frekvencije koja odgovara razlici ulaznih frekvencija. Izvrednjavanjem sume u prošloj jednadžbi, za jednostavnije kolinearne sustave, može se dobiti jednadžba (2.3). Za dane frekvencije  $\omega_1, \omega_2$  i  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  u sustavu postoje 12 različitih tenzora susceptibilnosti od kojih svaki ima  $3 \cdot 3 \cdot 3 = 27$  različite komponente. Za potpun opis sustava je potrebno poznavati 324 kompleksna broja. Restrikcije koje dolaze iz simetrija umanjuju taj broj.

## 2.2 Valna jednadžba za nelinearni optički medij

Prisustvo električnog polja velikog intenziteta u nelinearnom mediju dovodi do nelinearne polarizacije koja oscilira s frekvencijama koje nisu početno prisutne u mediju. Isto tako nelinearna polarizacija djeluje kao izvor električnih oscilacija na novim frekvencijama. Maxwellove jednadžbe pružaju opis stvaranja i vezanja frekventnih komponenti električnog polja. Maxwellove jednadžbe u mediju su oblika:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f, \quad (2.9a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.9b)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (2.9c)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_f + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \quad (2.9d)$$

Rješenje se traži u mediju bez slobodnih nosioca naboja i slobodnih struja pa su  $\rho_f = 0$  i  $\mathbf{J}_f = 0$ . Također gleda se medij za koji vrijedi  $\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}$ , odnosno  $\mu_r = 1$ . Primjenjivanjem operatora rotacije na jednadžbu (2.9c) dobije se jednadžba

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} = -\frac{\partial}{\partial t}(\nabla \times \mathbf{B}). \quad (2.10)$$

U aproksimaciji sporovarirajuće amplitude, prvi član u jednadžbi (2.10) se može zanemariti. Uvrštavanjem izraza  $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$  i izraza (2.9d) u jednadžbu (2.10) dobije se

$$-\nabla^2 \mathbf{E} + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}. \quad (2.11)$$

Vrijedi relacija za električni pomak

$$\mathbf{D} = \epsilon^{(1)} \cdot \mathbf{E}, \quad (2.12)$$

gdje je  $\epsilon^{(1)}$  kompleksni dielektrični tenzor koji je u slučaju nedisipativnog medija realna veličina, a u slučaju izotropnog medija je skalarna veličina. Nadalje, polarizacija

se može rastaviti na linearan i nelinearan dio

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{NL}, \quad (2.13)$$

a slično se može napraviti i za električni pomak.

Valna jednačba sada ima oblik

$$-\nabla^2 \mathbf{E} + \epsilon^{(1)} \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{NL}}{\partial t^2}. \quad (2.14)$$

Jednačba (2.14) ima oblik tjerane valne jednačbe u kojoj nelinearna polarizacija djeluje kao izvor tjeranja. Za disperzivni medij, treba se razmatrati posebno svaka frekventna komponenta što se može postići rastavljanjem polarizacije i električnog polja na frekventne komponente prema izrazima (2.4) i (2.7). Uvrštavanjem ovih izraza i provođenjem parcijalne derivacije dobije se konačna valna jednačba nelinearne optike u aproksimaciji sporovarirajuće amplitude [1]:

$$-\nabla^2 \mathbf{E}_n(\mathbf{r}) - \omega_n^2 \epsilon^{(1)}(\omega_n) \mu_0 \cdot \mathbf{E}_n(\mathbf{r}) = \mu_0 \omega_n^2 \mathbf{P}_n^{NL}(\mathbf{r}). \quad (2.15)$$

U nastavku je dan primjer rješavanja ove jednačbe za sustav u kojem postoje tri vala koja se propagiraju duž z-osi. Frekvencije koje postoje u sustavu su redom  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  i  $\omega_3$  uz uvjet  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  [2].

Električno polje je jednako

$$E(z, t) = \sum_{j=1}^3 \frac{1}{2} A_j(z) e^{-i(k_j z - \omega_j t)} + c.c., \quad (2.16)$$

gdje je  $A_j(z)$  sporovarirajuća amplituda. Valni vektor je dan relacijom  $k_j = n_j \omega_j / c$ , pri čemu je  $n_j = (\epsilon^{(1)}(\omega_j))^{1/2}$  indeks loma materijala. Korištenjem izraza (2.3) dobije se ukupna nelinearna polarizacija

$$\begin{aligned} P(z, t) = & \epsilon_0 d_{eff} A_2^*(z) \cdot A_3(z) e^{-i[(k_3 - k_2)z - \omega_1 t]} + \\ & \epsilon_0 d_{eff} A_1^*(z) \cdot A_3(z) e^{-i[(k_3 - k_1)z - \omega_2 t]} \\ & + \epsilon_0 d_{eff} A_1(z) \cdot A_2(z) e^{-i[(k_1 + k_2)z - \omega_3 t]} + c.c. . \end{aligned} \quad (2.17)$$

Uvrštavanjem pojedinih komponenti u valnu jednačbu dobiju se tri vezane jed-

nadžbe sličnih oblika. Za amplitudu  $A_1$  oblik je sljedeći:

$$\frac{d^2 A_1(z)}{dz^2} - 2ik_1 \frac{dA_1(z)}{dz} = -2\mu_0 \epsilon_0 d_{eff} \omega_1^2 A_2(z)^* \cdot A_3(z) e^{-i(k_3 - k_2 - k_1)z}. \quad (2.18)$$

U aproksimaciji sporovarirajuće amplitude vrijedi uvjet

$$\left| \frac{d^2 A_j(z)}{dz^2} \right| \ll \left| k_j \frac{dA_j(z)}{dz} \right| \quad (2.19)$$

pa se prvi član u jednadžbi (2.18) može zanemariti. Vezani sustav jednadžbi sada ima oblik

$$\frac{dA_1}{dz} = -i \frac{d_{eff} \omega_1}{n_1 c} A_2^* A_3 \cdot e^{-i\Delta k z}, \quad (2.20a)$$

$$\frac{dA_2}{dz} = -i \frac{d_{eff} \omega_2}{n_2 c} A_1^* A_3 \cdot e^{-i\Delta k z}, \quad (2.20b)$$

$$\frac{dA_3}{dz} = -i \frac{d_{eff} \omega_3}{n_3 c} A_1 A_2 \cdot e^{i\Delta k z}. \quad (2.20c)$$

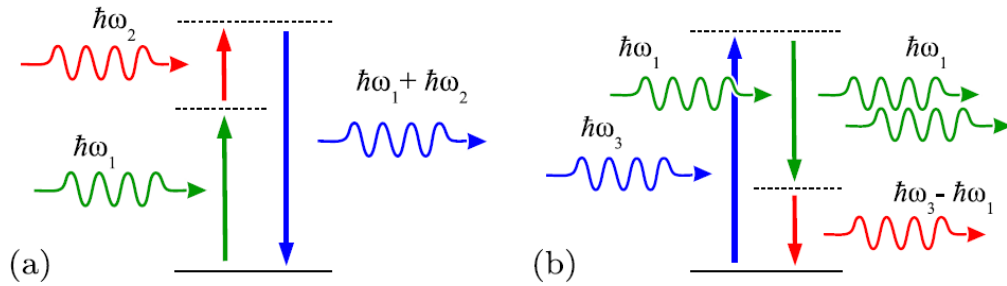
Uvedena je pokrata za neslaganje valnih vektora (eng. *wave vector mismatch*)  $\Delta k = k_3 - k_2 - k_1$  koje određuje prijenos energije između polja različitih frekvencija. Forma prve dvije jednadžbe je jednaka što ukazuje na istu ulogu frekvencija  $\omega_1$  i  $\omega_2$ . Prema iznosima rubnih uvjeta  $A_j(0)$  mogući su različiti procesi. Ako su početno prisutna polja  $A_1(0)$  i  $A_2(0)$  radi se o stvaranju zračenja koje titra frekvencijom jednakom zbroju ulaznih frekvencija (eng. *Sum Frequency Generation*, SFG) kod koje interakcija ulaznih polja stvara zračenje na frekvenciji  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ . Poseban slučaj SFG-a je stvaranje drugog harmonika (eng. *Second Harmonic Generation*, SHG) kada su ulazne frekvencije jednake  $\omega_1 = \omega_2$  pa je nova frekvencija jednaka  $\omega_3 = 2\omega_1$ . Kod stvaranja razlike frekvencija (eng. *Difference frequency generation*, DFG) početno su prisutna polja  $A_3(0)$  i  $A_1(0)$ , a javlja se titranje na novoj frekvenciji  $\omega_2 = \omega_3 - \omega_1$ . Mehanizam sličan stvaranju razlike frekvencija je optičko parametarsko pojačanje. Razlika se očituje u početnim jačinama polja pa tako polja koja odgovaraju frekvencijama  $\omega_1$  i  $\omega_3$  imaju približno iste intenzitete kod stvaranje razlike frekvencija, a kod optičkog parametarskog pojačanja polje s frekvencijom  $\omega_1$  je puno slabije.

Dodatnom manipulacijom jednadžbi (2.20) i korištenjem izraza za intenzitet zračenja,

$I_j = \frac{1}{2}\epsilon_0 n c |A_j|^2$ , mogu se dobiti Manley-Rowe jednadžbe:

$$\frac{d}{dz} \left( \frac{I_1}{\omega_1} \right) = \frac{d}{dz} \left( \frac{I_2}{\omega_2} \right) = \frac{d}{dz} \left( \frac{I_3}{\omega_3} \right) \quad (2.21)$$

Manley-Rowe jednadžbe opisuju tok energije između tri različita polja za nelinearnu interakciju drugog reda. Na primjeru SFG-a može se kazati da dva polja frekvencija  $\omega_1$  i  $\omega_2$  nelinearnom interakcijom stvaraju treće polje frekvencije  $\omega_3$  ili gledajući fotone, dva fotona frekvencija  $\omega_1$  i  $\omega_2$  zbroje se u jedan foton frekvencije  $\omega_3$ . Shematski je taj proces prikazan na Slici 2.1(a) preko apsorpcije i emisije fotona iz virtualnih nivoa materijala. Na Slici 2.1(b) je pokazana slična shema za optičko parametarsko pojačanje kod koje foton pumpe pobudi virtualni nivo materijala. Pobuđeni nivo se zatim relaksira emisijom dva fotona. Taj proces je stimuliran fotonom signala frekvencije  $\omega_1$ .



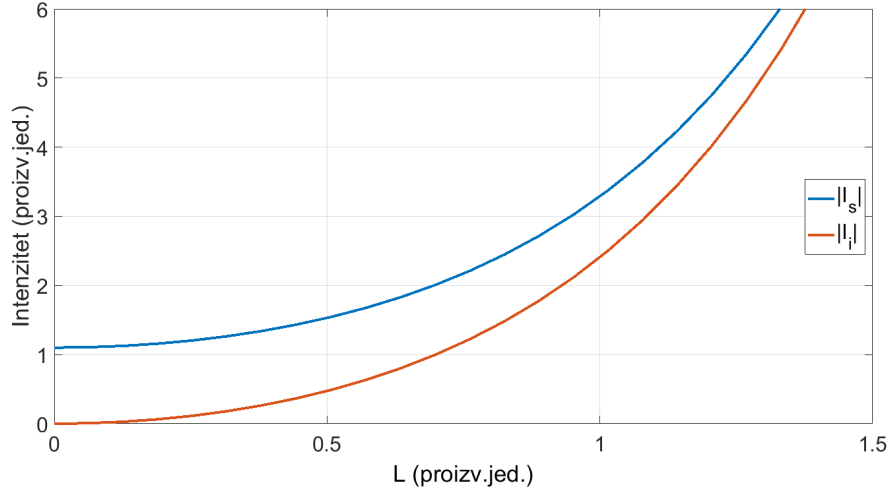
Slika 2.1: Shematski prikaz nelinearne interakcije drugog reda preko virtualnih nivoa za (a) stvaranje zbroja frekvencija (b) optičko parametarsko pojačanje. Preuzeto iz [2].

### 2.3 Rješenje valne jednadžbe za optičko parametarsko pojačanje

Kao što je već spomenuto, kod optičkog parametarskog pojačanja polje frekvencije  $\omega_1$  je slabijeg intenziteta. Energija prelazi iz polja frekvencije  $\omega_3 = \omega_p$  (pumpa) u polje frekvencije  $\omega_1 = \omega_s$  (signal) i tako se signal pojačava. Pritom nastaje i polje frekvencije  $\omega_2 = \omega_i$  (idler). Neka vrijedi  $\omega_p > \omega_s > \omega_i$ , a pretpostavka rješavanja je konstantna amplituda pumpe ( $A_p \approx const.$ ) te da u početku nema polja idlera ( $A_i(0) = 0$ ) [2]. Jednadžba za amplitudu signala sada ima sljedeći oblik

$$\frac{d^2 A_s}{dz^2} = -i\Delta k \frac{dA_s}{dz} + \Gamma A_s, \quad (2.22)$$





Slika 2.2: Ovisnost intenziteta signala i idlera o interakcijskoj duljini.

gdje je uvedena pokrata  $\Gamma = 2d_{eff}\omega_s\omega_i I_p / (c^3 \epsilon_0 n_s n_i n_p)$ . Sličan oblik jednadžbe (2.22) se može dobiti i za amplitudu idlera. Rješenja za intenzitete signala i idlera nakon interakcijske duljine  $L$  su sljedeća:

$$I_s(L) = I_{s0} \left\{ 1 + \left[ \frac{\Gamma}{g} \sinh gL \right]^2 \right\}, \quad (2.23a)$$

$$I_i(L) = I_{s0} \frac{\omega_i}{\omega_s} \left[ \frac{\Gamma}{g} \sinh gL \right]^2, \quad (2.23b)$$

pritom je definirana veličina

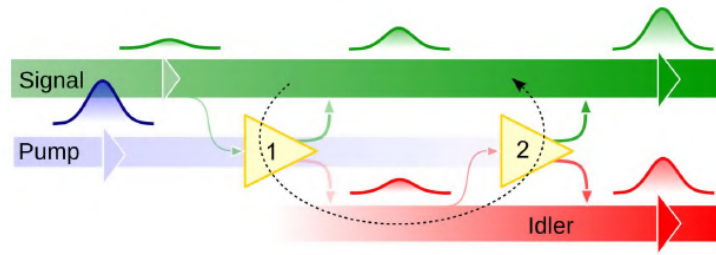
$$g = \sqrt{\Gamma^2 - \frac{\Delta k}{4}}. \quad (2.24)$$

Rješenja su prikazana na Slici 2.2. U limesu velikog pojačanja ( $gL \gg 1$ ) rješenja su

$$I_s(L) \approx I_{s0} \left( \frac{\Gamma}{g} \right) \frac{e^{2gL}}{4}, \quad (2.25a)$$

$$I_i(L) \approx I_{s0} \frac{\omega_s}{\omega_i} \left( \frac{\Gamma}{g} \right) \frac{e^{2gL}}{4}. \quad (2.25b)$$

Intenziteti signala i idlera rastu eksponencijalno s interakcijskom duljinom. Eksponencijalni rast je ograničen kada se u obzir uzme da se intenzitet pumpe smanjuje, a u slučaju kratkih pulseva pojačanje je dodatno ograničeno početnom energijom pumpnog pulsa i vremenskim preklapanjem pumpe i signala. U procesima poput stvaranja signala koji oscilira zbrojem frekvencija ili u procesu stvaranja drugog harmonika,



Slika 2.3: Mehanizam eksponencijalnog pojačavanja signala i idlera. Preuzeto iz [2].

intenzitet signala raste kvadratno s interakcijskom duljinom što je puno sporiji rast nego u slučaju optičkog parametarskog pojačavanja. Eksponencijalni rast optičkog parametarskog pojačala proizlazi iz simetrije signala i idlera. Početno polje signala stimulirano potiče stvaranje fotona signala i idlera. Stvoreni fotoni idlera također stimulirano potiču stvaranje fotona signala i idlera čime se stvara pozitivna petlja u kojoj se pojačavaju oba polja. Ovaj mehanizam je shematski prikazan na Slici 2.3.

## 2.4 Usklađivanje faza

Tok energije iz pumpne zrake i pojačanje signala ovisi o parametru  $g$  koji pak ovisi o neslaganju valnih vektora  $\Delta k$ . Maksimalno od  $g$  se postiže uz uvjet  $\Delta k = 0$  što se naziva usklađivanjem faza.

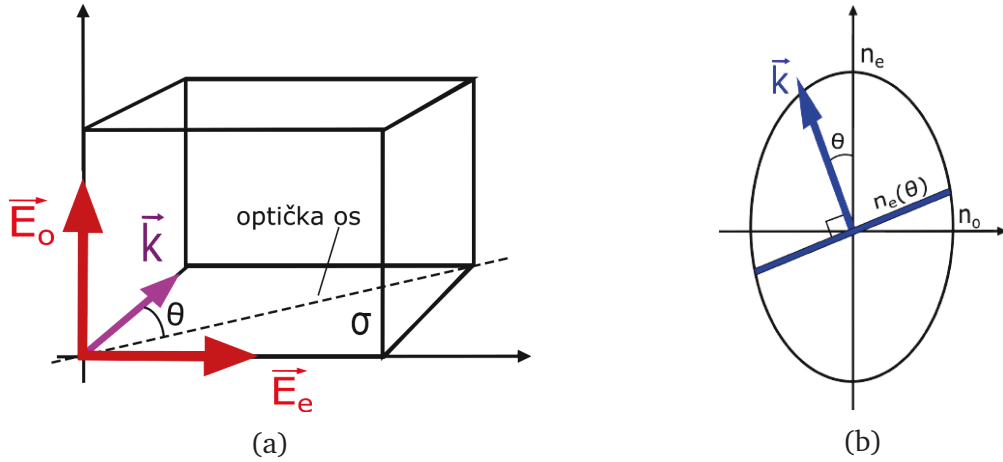
Nelinearnom interakcijom se lokalno, uzduž materijala (kristala), stvaraju polja koja titraju novim frekvencijama. Stvorene frekvencije se dalje propagiraju kroz kristal vlastitom faznom brzinom. Kako se proces stvaranja i propagacije događa uzduž cijelog kristala, stvorena polja interferiraju i to uglavnom destruktivno pa je ukupni nelinearni efekt zanemariv. Uvjet usklađivanja faza opisuje slučaj kada dolazi do konstruktivne interferencije što dovodi do makroskopskog efekta. Uvjet usklađivanja faza se može pogledati i u čestičnoj slici gdje nelinearne interakcije predstavljaju sudare fotona. Uvjet  $\Delta k = 0$  tada opisuje očuvanje impulsa tijekom tih sudara:

$$\hbar k_p = \hbar k_i + \hbar k_s. \quad (2.26)$$

Jednadžba (2.26) omogućava jednostavan prijelaz na nekolinearni slučaj, stoga njen vektorski oblik,

$$\hbar \mathbf{k}_p = \hbar \mathbf{k}_i + \hbar \mathbf{k}_s, \quad (2.27)$$

daje opis interakcije valova različitih smjerova propagacije. Uz to, valja uzeti u obzir



Slika 2.4: (a) Prikaz ordinarnog i ekstraordinarnog smjera u kristalu. (b) Određivanje indeksa loma različitih polarizacija za dvolomni kristal.

polarizaciju valova. Analiza će biti ograničena na jednoosne kristale u kojima indeks loma ovisi o polarizaciji (dvolomni kristal). Primjer jednoosnog dvolomnog kristala je BBO kristal (barijev borat) koji se koristi u izradi optičkog parametarskog pojačala. Kao što je prikazano na Slici 2.4 (a), os kristala i smjer propagacije  $k$  određuju ravninu polarizacije  $\sigma$  i dva okomita smjera polarizacije, ordinarni (o) i ekstraordinarni (e) (eng. *ordinary and extraordinary*). Prema polarizacijama pumpe, signala i idlera interakcije se razvrstavaju u tri tipa. Ako sve tri zrake imaju istu polarizaciju radi se o tipu 0. Kod tipa I, signal i idler imaju istu polarizaciju koja je okomita na polarizaciju pumpe, a kod tipa II, pumpa i jedna od ostalih zraka imaju istu polarizaciju koja je okomita na polarizaciju preostale zrake.

Uvrštavanjem izraza za valni vektor  $k_j = \omega_j n_j / c$  u kolinearni uvjet usklađivanja faza se dobije izraz koji povezuje indekse loma pojedinih zraka

$$n_p \omega_p - n_i \omega_i - n_s \omega_s = 0, \quad (2.28)$$

ili zapisano na drugačiji način

$$\omega_p (n_p - n_s) = \omega_i (n_i - n_s). \quad (2.29)$$

Za izotropni medij s pozitivnom disperzijom ( $\partial n / \partial \omega > 0$ ) vrijedi  $n_i < n_s < n_p$  što povlači  $(n_p - n_s) > 0$  i  $(n_i - n_s) < 0$  pa se ne može postići uvjet usklađivanja faze, a isti zaključak vrijedi i za izotropni medij s negativnom disperzijom. Usklađivanje faza omogućuje medij u kojem indeks loma ovisi o polarizaciji te korištenje zraka različitih

polarizacija. U takvom mediju indeks loma koji odgovara ordinarnoj polarizaciji iznosi  $n_o$ , a za ekstraordinarnu zraku indeks loma  $n_e(\theta)$  ovisi o kutu između optičke osi kristala i smjera propagacije elektromagnetskog vala kao što je to prikazano na Slici 2.4 (b). Za indeks loma  $n_e(\theta)$  vrijedi [3]:

$$\frac{1}{n_e(\theta)} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2}. \quad (2.30)$$

Biranjem kuta između optičke osi kristala i smjera propagacije elektromagnetskog vala moguće je zadovoljiti uvjet usklađivanja faze za dani kristal. Kut za koji je ispunjen taj uvjet se označava s  $\theta_m$ .

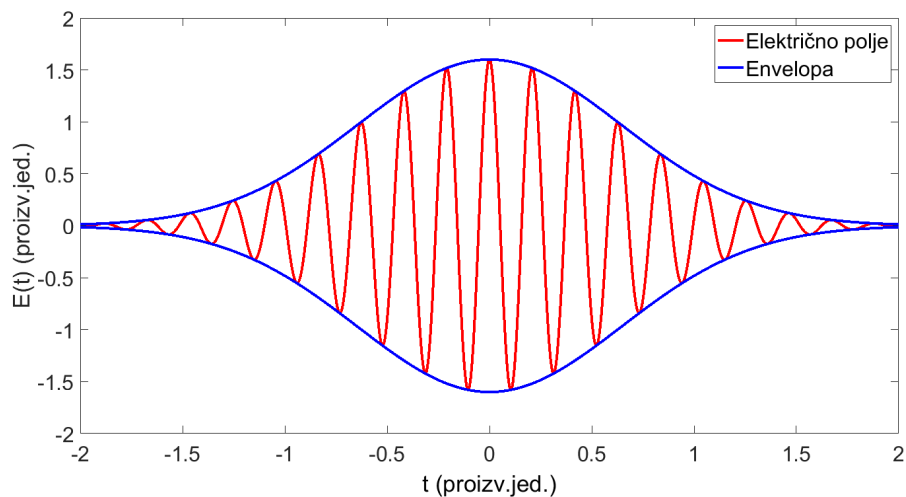
U Dodatku A je opisano stvaranje zračenja frekvencije drugog harmonika i dan je uvjet faznog usklađivanja za SHG.

### 3 Ultrakratki pulsevi

Pod ultrakratke laserske pulseve ubrajaju se pulsevi čije je trajanje kraće od pikosekunde ( $ps = 10^{-12}$  s). Najkraći dostupni pulsevi mogu biti trajanja ispod sto atosekundi ( $as = 10^{-18}$  s) [4], dok su pulsevi korišteni u svrhu ovog rada imali trajanje reda veličine stotinjak femtosekundi ( $fs = 10^{-15}$  s). Ultrakratki pulsevi imaju veliku primjenu zbog svojeg kratkog trajanja, velike prostorne rezolucije i zbog dostupnosti velikih intenziteta [5]. Femtosekundni pulsevi se dobivaju tehnikom spreznjanja modova u kojoj se konstruktivno zbrajaju fazno usklađeni modovi laserskog rezonatora [6]. Femtosekundni laser na izlazu daje niz kratkih pulseva s određenom repeticijom. Vremenska ovisnost električnog polja kratkog pulsa u vakuumu se može opisati izrazom

$$E(t) = Ae^{-t^2/2\tau^2} e^{i\omega_0 t} + c.c. \quad (3.1)$$

Envelopa električnog polja je Gaussova funkcija, a prikazana je na Slici 3.1 zajedno s ukupnim brzooscilirajućim električnim poljem. Osnovna (centralna) frekvencija pulsa je označena s  $\omega_0$ . Trajanje pulsa  $\Delta t$  se definira preko pune širine na pola maksi-



Slika 3.1: Ovisnost električnog polja ultrakratkog pulsa o vremenu.

muma (FWHM) envelope intenziteta pulsa, a može se povezati s parametrom  $\tau$  iz izraza (3.1):  $\Delta t = 2\sqrt{2 \ln 2} \cdot \tau$ . Spektralna širina pulsa je jednaka  $\Delta \nu = \sqrt{2 \ln 2} / (\pi \tau)$ . Za općeniti puls gausijanskog oblika, umnožak trajanja pulsa i spektralne širine poštuje nejednakost:

$$\Delta t \Delta \nu \geq \frac{2 \ln 2}{\pi} \approx 0.441. \quad (3.2)$$

Kao posljedica Fourierovih transformacija, da bi puls bio što kraći, njegova spektralna širina mora biti što veća. Za pulseve za koje vrijedi jednakost u izrazu (3.2) se kaže da su ograničeni transformacijom (eng. *transform-limited*). Jednakost se narušava kada nisu sve frekvencije kratkog pulsa u fazi što može biti posljedica propagacije pulsa kroz disperzivan ili nelinearan medij.

### 3.1 Propagacija femtosekundnih pulseva

U disperzivnom mediju propagacija valova je različita za monokromatske valove koji imaju različite frekvencije  $\omega$ . Ultrakratki laserski puls u sebi sadrži velik raspon frekvencija čije će se komponente različito propagirati kroz medij što dovodi do promjene nekih karakteristika ultrakratkog pulsa.

Električno polje pulsa u linearnom mediju s indeksom loma  $n(\omega)$ , se može zapisati kao [7]

$$E(\omega, z) = E_0(\omega)e^{-ik(\omega)z}, \quad (3.3)$$

gdje je  $z$  duljina propagacije pulsa u mediju. Spektralna faza pulsa se definira na sljedeći način:

$$\phi(\omega) = k(\omega)z = \frac{n(\omega)\omega z}{c}. \quad (3.4)$$

Ovisnost spektralne faze o  $n(\omega)$  uzrokuje disperziju pulsa. Valni broj  $k(\omega)$  se može razviti u red oko centralne frekvencije  $\omega_0$ :

$$k(\omega) = k(\omega_0) + \left. \frac{dk}{d\omega} \right|_{\omega_0} (\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2k}{d\omega^2} \right|_{\omega_0} (\omega - \omega_0)^2 + \dots \quad (3.5)$$

Prvi član u razvoju se može povezati s faznom brzinom,

$$v_\phi(\omega_0) = \left( \frac{\omega}{k} \right)_{\omega_0}, \quad (3.6)$$

koja opisuje koliku fazu dobije centralna frekvencija nakon propagacije  $z$  kroz medij. Nadalje, grupna brzina  $v_g$ , odnosno brzina gibanja envelope se može povezati s derivacijom u drugom članu razvoja:

$$v_g(\omega_0) = \left( \frac{d\omega}{dk} \right)_{\omega_0}. \quad (3.7)$$

Brzina propagacije pulsa se mijenja nakon ulaska u medij, a grupno kašnjenje pos-

tignuto nakon propagacije duljine  $z$  je jednako  $GD = z/v_g$ . Druga derivacija valnog broja po frekvenciji  $k''$  se povezuje s disperzijom grupne brzine ( $GVD$ ),

$$\left(\frac{d^2k}{d\omega^2}\right) = \frac{d}{d\omega} \left(\frac{1}{v_g}\right), \quad (3.8)$$

koja dovodi do različitih grupnih brzina za različite frekventne komponente pulsa. Koristeći parametar disperzije grupnog kašnjenja  $GDD = k''z$  može se izračunati trajanje pulsa nakon što je puls prošao duljinu  $z$  kroz medij:

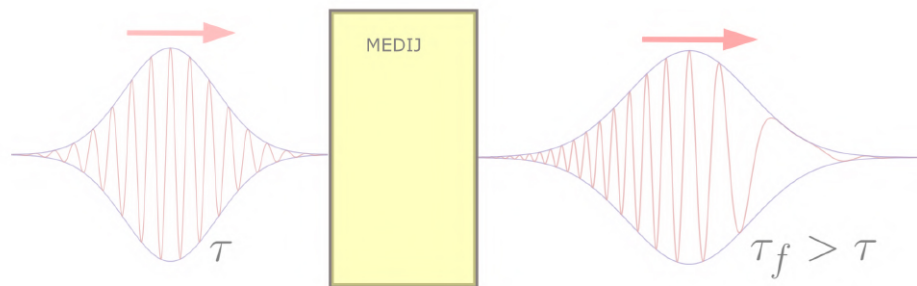
$$\tau_f = \tau \sqrt{1 + \left(\frac{GDD}{\tau^2}\right)^2} \quad (3.9)$$

Vrijeme trajanja pulsa nakon što je putovao kroz medij je veće od ulaznog pulsa pa se može zaključiti da disperzija grupne brzine produžuje trajanje pulsa.

Kako prilikom propagacije kroz medij različite frekventne komponente putuju različitim brzinama, brže komponente će se premjestiti u vodeće krilo pulsa, a sporije u prateće krilo pulsa. Za takve pulseve se kaže da posjeduju cvrkut (eng. *chirp*). U većini materijala disperzija je normalna ( $k'' > 0$ ) pa oni pretvaraju puls bez cvrkuta u puls s pozitivnim cvrkutom kod kojeg su u vodećem krilu niže frekvencije (crveni dio spektra), a u pratećem krilu više frekvencije (plavi dio spektra). Formalno, za puls se kaže da posjeduje cvrkut ako trenutna frekvencija ima vremensku ovisnost,

$$\omega(t) = \omega_0 - \frac{d\phi}{dt}, \quad (3.10)$$

odnosno ako je drugi član u prethodnom izrazu različit od nule. Promjena pulsa prilikom prolaska kroz medij prikazana je na Slici 3.2. Prikazani ulazni puls ne posjeduje



Slika 3.2: Promjena karakteristika ultrakratkog pulsa nakon propagacije kroz medij.

cvrkut, a nakon propagacije kroz medij, puls se proširi i dobije pozitivan cvrkut.

Viši redovi disperzije mogu dodatno mijenjati karakteristike pulsa pa tako disperzija trećeg reda (*TOD*) narušava simetričan oblik envelope ultrakratkog pulsa. Viši redovi disperzija se uglavnom mogu zanemariti, a dolaze do izražaja pri visokim intenzitetima pulseva.

### 3.2 Optičko parametarsko pojačalo s ultrakratkim pulsevima

Vezani sustav jednadžbi (2.20), koji opisuje monokromatske valove, mijenja se u slučaju ultrakratkih pulseva. Električno polje pulsa se može zapisati kao

$$E(z, t) = \frac{1}{2}A(z, t)e^{-i(kz-\omega t)} + c.c., \quad (3.11)$$

stoga vezani sustav jednadžbi za pulseve postaje [2]:

$$\frac{\partial A_s}{\partial z} + \frac{1}{2i}GVD_s \frac{\partial^2 A_s}{\partial \tilde{t}^2} + \delta_{sp} \frac{\partial A_s}{\partial \tilde{t}} = -i \frac{d_{eff}\omega_s}{n_s c} A_i^* A_p \cdot e^{-i\Delta kz}, \quad (3.12a)$$

$$\frac{\partial A_i}{\partial z} + \frac{1}{2i}GVD_i \frac{\partial^2 A_i}{\partial \tilde{t}^2} + \delta_{ip} \frac{\partial A_i}{\partial \tilde{t}} = -i \frac{d_{eff}\omega_i}{n_i c} A_s^* A_p \cdot e^{-i\Delta kz}, \quad (3.12b)$$

$$\frac{\partial A_p}{\partial z} + \frac{1}{2i}GVD_p \frac{\partial^2 A_p}{\partial \tilde{t}^2} = -i \frac{d_{eff}\omega_p}{n_p c} A_s A_i \cdot e^{i\Delta kz}. \quad (3.12c)$$

Jednadžbe su napisane u vremenskom sustavu pumpnog pulsa ( $\tilde{t} = t - z/v_{g_p}$ ). Uvedena je veličina  $\delta_{ij}$  koja opisuje neslaganje grupnih brzina između dva pulsa:

$$\delta_{ij} = \frac{1}{v_{g_i}} - \frac{1}{v_{g_j}} \quad (3.13)$$

Sustav jednadžbi (3.12) se rješava numeričkim metodama, ali za dobivanje određenih svojstva optičkog parametarskog pojačala nije potrebno poznavati rješenje sustava. Kao što je spomenuto na početku poglavlja, ultrakratki pulsevi se mogu gledati kao superpozicija monokromatskih valova pa su rezultati iz Poglavlja 2, uz određene popravke, primjenjivi na ultrakratke pulseve. Prema rezultatima (2.23), intenziteti zraka signala i idlera se pojačavaju eksponencijalno u ovisnosti o interakcijskoj duljini. Neslaganje grupnih brzina stavlja ograničenje na maksimalnu interakcijsku duljinu. Duljina nakon koje pumpni puls trajanja  $\Delta t$  nije više preklapljen sa signalom



ili idlerom je dana s izrazom

$$l_{p3} = \left| \frac{\Delta t}{\delta_{p3}} \right|, \quad j = s, i, \quad (3.14)$$

iz kojeg se može vidjeti da je  $l_{jp}$  manja za kraće pulseve i za veće neslaganje grupnih brzina. Za interakcijske duljine manje od  $l_{jp}$  neslaganje grupnih brzina i disperzija grupnih brzina se mogu zanemariti.

Ultrakratki pulsevi su opisani spektralnom širinom  $\Delta\omega = 2\pi\Delta\nu$ . Da bi signalni puls na izlazu optičkog parametarskog pojačala bio što kraći, njegova spektralna širina mora biti što veća, odnosno pumpna zraka mora pojačati što širi spektar frekvencija oko frekvencije  $\omega_s$ . Posljedično, poželjno je imati što manje neslaganje valnih vektora  $\Delta k$  na velikom spektralnom pojasu. Kako valni vektori ovise o frekvencijama, uvjet fazne usklađenosti,

$$\Delta k = k(\omega_p) - k(\omega_i) - k(\omega_s) = 0, \quad (3.15)$$

može biti ispunjen samo za jednu trojku frekvencija  $(\omega_s, \omega_i, \omega_p)$ . Ako se pretpostavi da trojka  $(\omega_s, \omega_i, \omega_p)$  ispunjava uvjet fazne usklađenosti, može se pokazati da spektralna širina pojačanog signala ovisi o neslaganju grupnih brzina između signala i idlera. Za povećanje frekvencije signala  $\omega_s + \Delta\omega$ , iz očuvanja energije, slijedi smanjenje frekvencije idlera  $\omega_i - \Delta\omega$ . Neslaganje valnih vektora u prvom redu razvoja se može zapisati kao:

$$\Delta k \approx \frac{\partial k_s}{\partial \omega_s} \Delta\omega + \frac{\partial k_i}{\partial \omega_i} \Delta\omega = \left( \frac{1}{v_{g_i}} - \frac{1}{v_{g_s}} \right) \Delta\omega = \delta_{is} \Delta\omega. \quad (3.16)$$

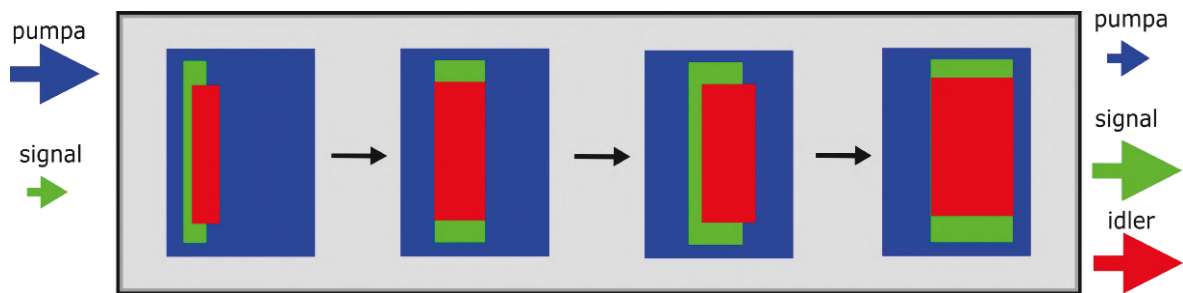
U limesu velikog pojačanja ( $gL \gg 1$ ) može se dobiti izraz za spektralnu širinu pojačanja [8],

$$\Delta\nu \approx \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\pi} \sqrt{\frac{\Gamma}{L} \frac{1}{|\delta_{is}|}}, \quad (3.17)$$

iz kojeg se vidi da je spektralna širina koja se može pojačati, obrnuto proporcionalna neslaganju grupnih brzina signala i idlera. U slučaju  $v_{g_i} \approx v_{g_s}$  neslaganje valnih vektora iz izraza (3.16) se mora razviti do drugog reda da bi se dobio izraz za spektralnu širinu:

$$\Delta\nu \approx \frac{2\sqrt[4]{\ln 2}}{\pi} \sqrt{\frac{\Gamma}{L} \frac{1}{\sqrt{|GVD_s + GVD_i|}}}. \quad (3.18)$$

U optičkom parametarskom pojačalu neslaganje grupnih brzina dovodi do vremenskog produljenja izlaznog signala (uz pretpostavku  $v_{g_i} > v_{g_s} > v_{g_p}$ , koja vrijedi za interakcije tipa I). Princip produljenja signala je prikazan na Slici 3.3. Pumpa preklopljena u kristalu sa signalom stvara idler čija je grupna brzina veća od grupne brzine signala. Puls idlera stoga putuje prema prednjem dijelu pumpnog pulsa brže nego signalni puls. Kao što fotoni pumpe stimuliraju stvaranje fotona idlera, tako i fotoni idlera stimuliraju stvaranje fotona signala pa se signal pojavljuje u prednjem dijelu pumpne zrake iako signal nije još tamo doputovao. Efekt se nastavlja sve dok su pulsevi preklopljeni u kristalu. Time se povećava prostorna, ali i vremenska dimenzija pulseva. U Poglavlju 5 je pokazano kako nelinearna geometrija može dovesti do veće spektralne širine i kraćih pulseva signala i idlera.

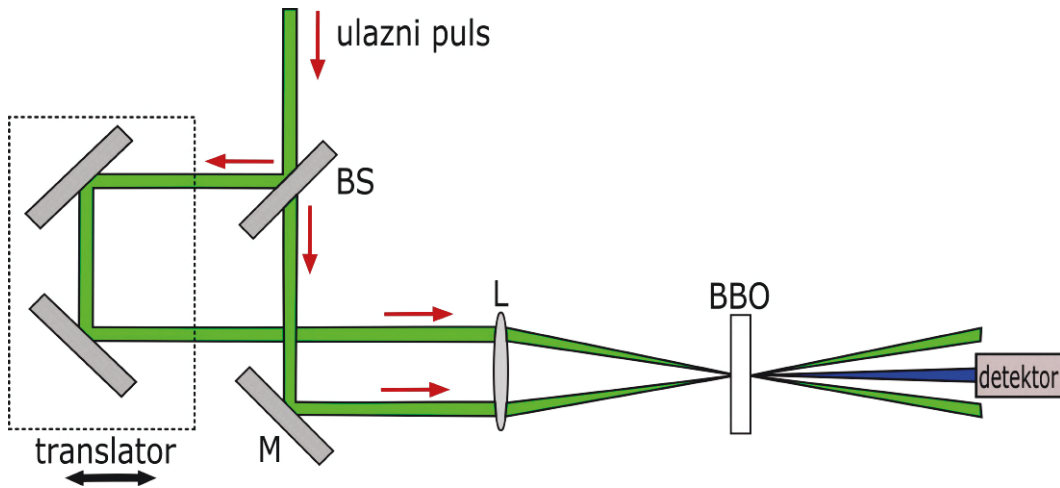


Slika 3.3: Utjecaj neslaganja grupnih brzina pulseva na duljinu pulseva u optičkom parametarskom pojačalu.

### 3.3 FROG

Korištenje ultrabrzih pulseva u eksperimentu zahtjeva poznavanje nekih karakteristika pulseva kao što su vršna snaga, pohranjena energija, trajanje i oblik pulsa, spektar pulsa itd. Neke od ovih karakteristika je teže odrediti za ultrakratke pulseve nego za ostale pulsne ili kontinuirane laserske zrake. Primjer toga je određivanje trajanja pulsa jer fotodetektor, koji se koristi pri karakterizaciji dužih pulseva, često nemaju nužnu vremensku razlučivost da izmjere trajanje ultrakratkog pulsa.

Jedna od dostupnih metoda određivanja trajanja ultrakratkog pulsa je FROG (*Frequency Resolved Optical Gating*). FROG je metoda koja omogućava potpuno poznavanje električnog pulsa čime se dobije informacija o intenzitetu pulsa u vremenskoj i spektralnoj domeni te pripadajućim fazama koje su povezane s cvrkutom pulsa. Princip FROG-a se zasniva na nelinearnoj interakciji pulsa s replikom tog istog pulsa koja ima određeno vremensko kašnjenje. Postav za FROG je prikazan na



Slika 3.4: Eksperimentalni postav za FROG. BS je oznaka za djeliteľ snopa, L za leću, a M za zrcalo.

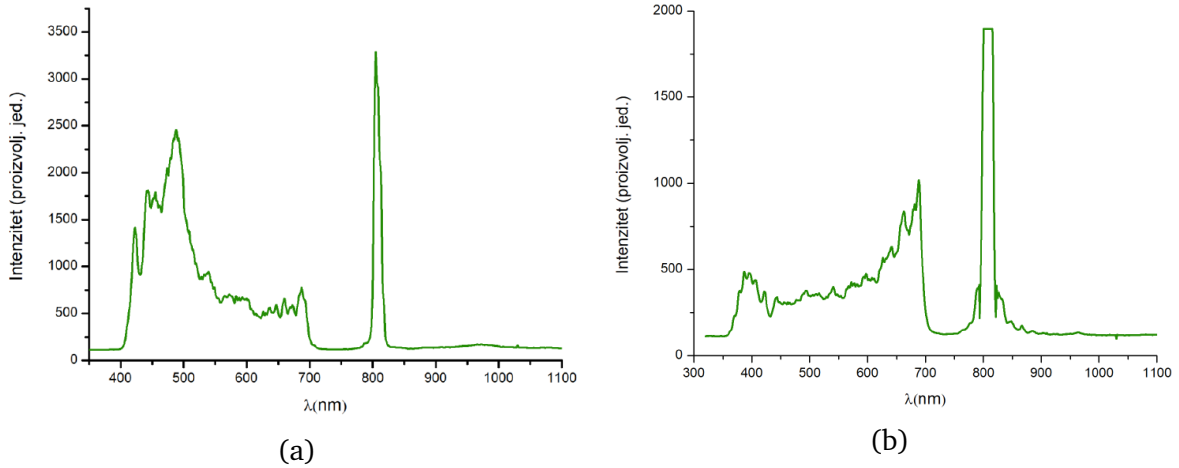
Slici 3.4. Prolaskom pulsa kroz djeliteľ snopa (eng. *beam splitter*) se stvara replika pulsa, a vremensko kašnjenje se postiže tako da se jednom od pulseva produlji optički put. Optički put se mijenja pomoću translatora pa se tako parametrizacija u vremenskoj domeni dobije mjerenjima za različite optičke puteve, odnosno različita vremena kašnjenja  $\tau$ . Pulsevi se zatim fokusiraju i preklope u nelinearnom kristalu. Tip nelinearne interakcije korišten pri izradi ovog rada je bilo stvaranje drugog harmonika (tzv. SHG FROG) u BBO kristalu. Nastalo zračenje se spektralno razlaže i šalje na detektor čime se dobije spektrogram,

$$I_{FROG}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E(t)E(t - \tau)e^{-i\omega t} dt \right|^2 \quad (3.19)$$

koji opisuje intenzitet zračenja u ovisnosti o vremenu kašnjenja  $\tau$  i frekvenciji  $\omega$ . Iz spektrograma je moguće izvući karakteristike početnog pulsa. Amplituda i faza početnog polja  $E(t)$  se mogu dobiti korištenjem iterativnih algoritama [5].

## 4 Superkontinuum

Laserski puls koji je značajno spektralno proširen naziva se supekontinuum. Spektar superkontinuum, ovisno o centralnoj valnoj duljini samog lasera te o mediju u kojemu dolazi do nelinearne interakcije, može biti izvan vidljivog spektra svjetlosti, odnosno od infracrvenog do ultraljubičastog dijela spektra elektromagnetskog zračenja. Proširivanje pulsa je posljedica niza nelinearnih efekta koji su prisutni prilikom propagacije ultrakratkog pulsa visokog intenziteta kroz nelinearni medij. Neki od medija povoljnih za stvaranje supekontinuum su safir, kalcijev fluorid ( $\text{CaF}_2$ ), kvarc te optička vlakna. Tijekom propagacije kroz medij, pulsu se uz spektar mijenja vremenski i prostorni profil. Brojni nelinearni efekti omogućuju stvaranje superkontinuum, a neki od njih će biti objašnjeni u ovom poglavlju. Na Slici 4.1. su prikazana dva primjera generiranih superkontinuum.



Slika 4.1: Spektar superkontinuum nastao propagacijom pulsa trajanja 100 fs i valne duljine 800 nm kroz: (a) safirnu pločicu debljine 3 mm, (b) pločicu kalcijevog fluorida debljine 3 mm. Spektri su djelomično odrezani u blizini valne duljine ulazne zrake na 800 nm zbog korištenja apsorpcijskog filtera kako bi se izbjegla saturacija detektora ulaznim zračenjem puno većeg intenziteta. Preuzeto iz [9].

### 4.1 Kerr efekt

Kerr efekt je posljedica nelinearne interakcije trećeg reda. Polarizacija trećeg reda uz pretpostavku postojanja jednog polja u mediju, ima sljedeći oblik:

$$P_{NL}^{(3)}(t) = 3\epsilon_0\chi^{(3)}(\omega_0)|E(t)|^2E(t)e^{-i\omega_0t} + \epsilon_0\chi^{(3)}E(t)^3e^{-i3\omega_0t}. \quad (4.1)$$

Drugi član nelinearne polarizacije oscilira frekvencijom  $3\omega_0$  i može se prepoznati kao izvor električnih oscilacija na frekvenciji trećeg harmonika. Taj član se može zanemariti jer su vrijednosti susceptibilnosti trećeg reda uglavnom malog iznosa, a efekt je dodatno umanjen kada nije ispunjen uvjet faznog usklađivanja. Ukupna polarizacija se može napisati kao zbroj linearne polarizacije i polarizacije trećeg reda [10]:

$$P_{NL}(z, t) = \epsilon_0(\chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|E(t)|^2) \cdot E(t). \quad (4.2)$$

Polarizacija trećeg reda modificira susceptibilnost pa se za efektivnu susceptibilnost može napisati izraz:

$$\chi_{eff} = \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|E(t)|^2 \quad (4.3)$$

Korištenjem izraza za ukupni indeks loma  $n^2 = 1 + \chi_{eff}$ , linearni indeks loma  $n_0^2 = 1 + \chi^{(1)}$  i intenzitet elektromagnetskog vala  $I = 2cn_0\epsilon_0|E|^2$ , može se dobiti sljedeći izraz za indeks loma:

$$n = n_0 \sqrt{1 + \frac{3\chi^{(3)}}{2n_0^2\epsilon_0c} I}. \quad (4.4)$$

Drugi član pod korijenom je puno manji od 1 pa se korijen može razviti u red,

$$n \approx n_0 + n_2 I, \quad (4.5)$$

čime indeks loma postaje linearno ovisan o intenzitetu pulsa. Konstanta  $n_2 = 3\chi^{(3)}/(4n_0\epsilon_0c)$  označuje nelinearni dio indeksa loma. Ovisnost indeksa loma o intenzitetu se naziva optički Kerr efekt.

Jedna od posljedica Kerr efekta je samofokusiranje laserske zrake. Samofokusiranje dolazi do izražaja kada poprečni presjek zrake nema konstantan intenzitet. Ako je intenzitet zrake opisan Gaussovom funkcijom, intenzitet je najveći u središtu presjeka zrake, a smanjuje se prema rubu zrake pa će tako središte zrake imati veći indeks loma nego rubni dio zrake. Medij će djelovati kao konvergentna leća, a zraka će se fokusirati.

Samofazna modulacija je posljedica Kerr efekta, a očituje se širenjem frekventnog spektra oko centralne frekvencije. Nakon propagacije kroz medij duljine  $L$ , zbog Kerr efekta, faza ultrakratkog pulsa se promjeni za [11]:

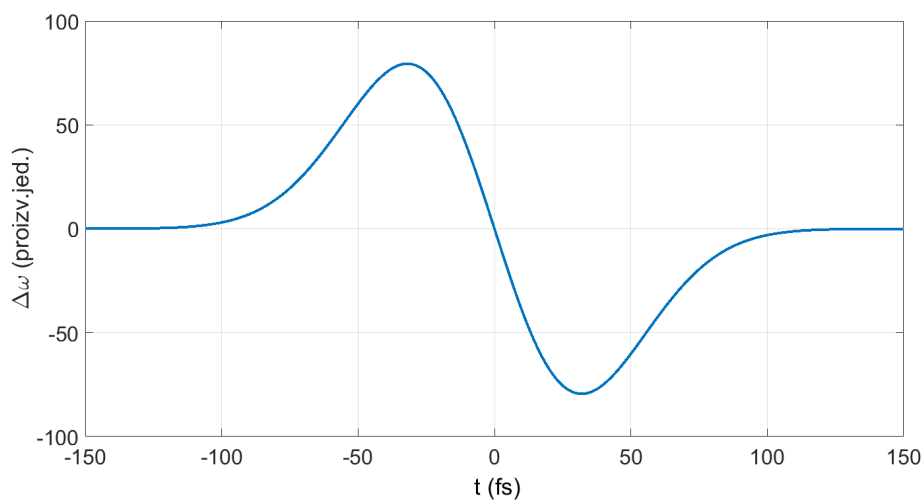
$$\Delta\phi(t) = -k_0 n_2 I(t) L \quad (4.6)$$

Prema izrazu (3.10) Kerr efekt daje cvrkut pulsu,

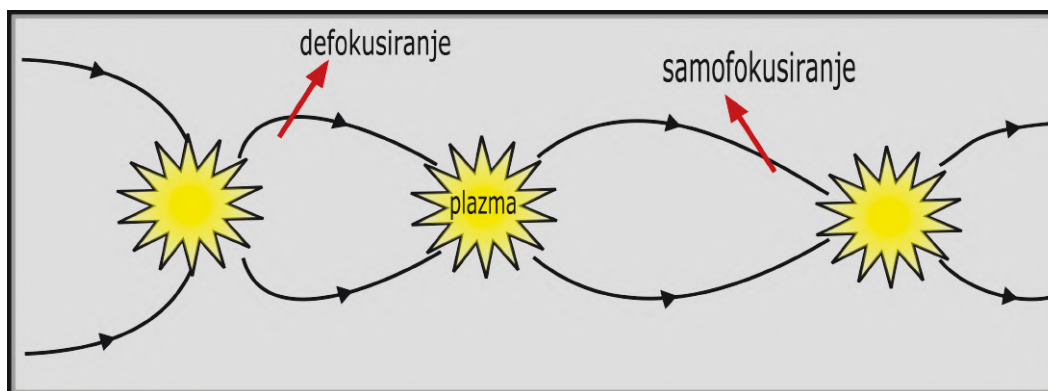
$$\Delta\omega(t) = \frac{d(\Delta\phi(t))}{dt} = -k_0 n_2 L \frac{dI(t)}{dt}, \quad (4.7)$$

te ga spektralno proširi. Kako je promjena frekvencija proporcionalna negativnoj derivaciji intenziteta po vremenu, u vodećem krilu pulsa će se stvarati frekvencije manje od centralne frekvencije, a u pratećem krilu frekvencije veće od centralne frekvencije. Promjena frekvencije je antisimetrična u odnosu na vremensko središte pulsa, a prikazana je na Slici 4.2.

Širenje spektra ultrakratkog pulsa može doći od tzv. samoustrmljenja, koje je isto posljedica Kerr efekta. Puls gledan u vremenskoj domeni ima veći intenzitet u središtu, a manji u krilima, odnosno središnji dio pulsa će inducirati veći nelinearni indeks loma nego krila pulsa. Grupna brzina ovisi o indeksu loma, a posljedično i o intenzitetu, stoga će središnji dio pulsa putovati sporije od krila pulsa. Zbog samoustrmljenja će se puls nagnjati prema naprijed čime se mijenja oblik intenziteta u vremenu što mijenja samofaznu modulaciju. Promjena frekvencije u odnosu na središnju frekvenciju će biti veća tamo gdje je intenzitet strmiji što znači da će samoustrmljenje uzrokovati asimetričnu promjenu frekvencije.



Slika 4.2: Promjena frekvencije ultrakratkog pulsa uzrokovana samofaznom modulacijom.



Slika 4.3: Filamentacija uzorka nastala periodičkim samofokusiranjem (Kerr efekt) i defokusiranjem (stvaranje plazme).

## 4.2 Filamentacija medija

Kao što je spomenuto ranije, posljedica Kerrovog efekta je samofokusiranje laserske zrake. Zraka neće kolapsirati u jednu točku nego će visok intenzitet svjetlosti stvoriti elektronsku plazmu koja će defokusirati zraku. Nakon defokusiranja, zbog promijenjenog indeksa loma, zraka se opet može fokusirati nakon čega se procesi defokusiranja i fokusiranja mogu periodički ponavljati. Takva struktura u mediju se naziva filamentacija i prikazana je na Slici 4.3.

Plazma se stvara višefotonskom ionizacijom pri čemu zraka predaje energiju vezanim elektronima. Nakon ionizacije, zraka može predati energiju elektronima plazme i time ih ubrzati. Elektroni mogu zatim dalje ionizirati materijal pri čemu se stvara još elektrona koji mogu uzeti energiju laserskoj zraci. Gubitkom energije pada intenzitet zrake pa će samofokusiranje biti manje izraženo, a filamentacija se može prekinuti. Plazma defokusira zraku jer se njezinim formiranjem mijenja indeks loma prema izrazu [12]

$$n \approx n_0 - \frac{\rho(r, t)}{2\rho_c}, \quad (4.8)$$

gdje  $\rho(r, t)$  označuje gustoću slobodnih elektrona, a  $\rho_c$  je kritična vrijednost gustoće plazme iznad koje je ona neprozirna. Promjena indeksa loma daje dodatan cvrkut

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{\omega_0 x}{2n_0 \rho_c c} \frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t}, \quad (4.9)$$

čime se širi spektar pulsa prema višim frekvencijama [11].

## 5 Nekolinaro optičko parametarsko pojačalo

Svrha optičkog parametarskog pojačala je iz ulaznog pulsa dobiti pojačani puls kojemu se može birati valna duljina. Nekolinarne izvedbe optičkog parametarskog pojačala dodaje novi stupanj slobode, kut  $\Omega$  između smjerova propagacije signala i idlera. Takva geometrija pruža uvjete za stvaranje kraćih izlaznih pulseva veće spektralne širine. Veća spektralna širina se dobije ispunjavanjem uvjeta faznog usklađivanja za širok pojas frekvencija:

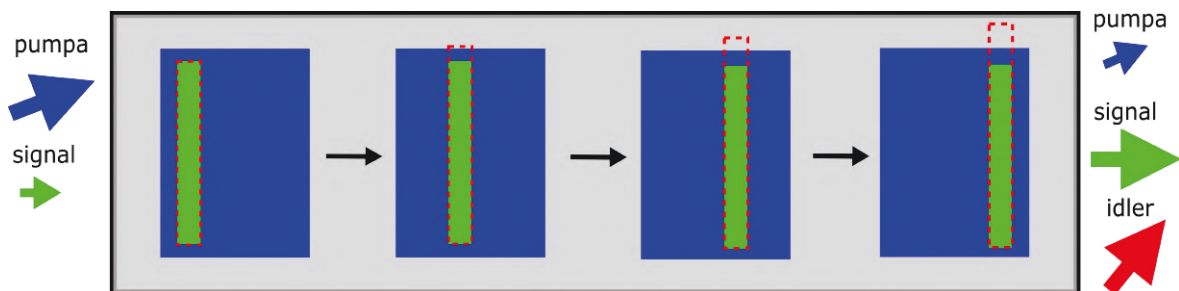
$$v_{gs} = v_{gi} \cos \Omega. \quad (5.1)$$

Uvjet (5.1) je izveden u Dodatku B. Kao što je spomenuto u Poglavlju 3, veća spektralna širina se dobije kada su grupne brzine signala i idlera što bliže po iznosu. U nekolinearnoj izvedbi se izjednačuju grupna brzina signala i projekcija grupne brzine idlera na smjer propagacije signala. Time nestaje neslaganje grupnih brzina u tom smjeru. Na Slici 5.1. je shematski prikazana propagacija pulseva kroz medij. Kako vrijedi uvjet (5.1), signal i idler su uvijek vremenski preklopljeni u mediju pa se signal i idler vremenski ne proširuju kao što je to slučaj u kolinearnoj geometriji prikazanoj na Slici 3.3.

Za realizaciju faznog usklađivanja, umjesto kuta  $\Omega$  između pumpe i idlera, praktičnije je poznavati kut  $\alpha$  između pumpe i signala koji je dan s izrazom [8]:

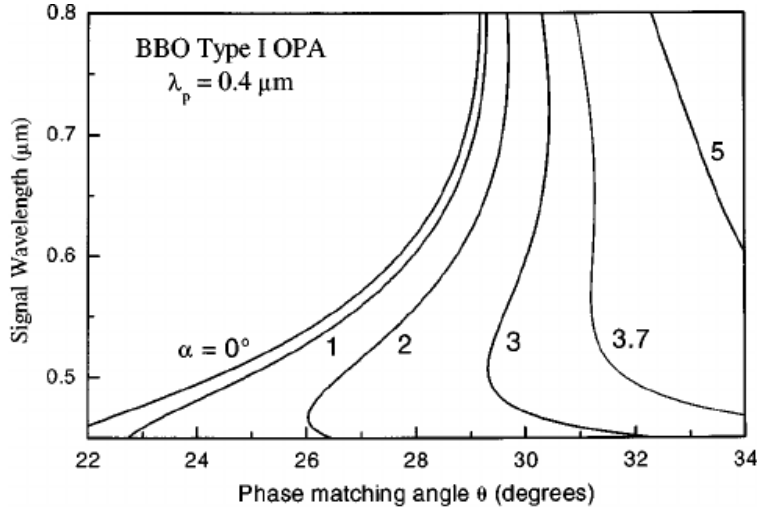
$$\alpha = \arcsin \left( \frac{1 - v_{gs}^2/v_{gi}^2}{1 + 2v_{gs}n_s\lambda_i/v_{gi}n_i\lambda_s + n_s^2\lambda_i^2/n_i^2\lambda_s^2} \right)^{1/2}. \quad (5.2)$$

Ovisnost valne duljine signala o kutu  $\theta$  (između pumpe i optičke osi) koji zadovoljava uvjet faznog usklađivanja je dan na Slici 5.2. Krivulje su prikazane za različite kuteve  $\alpha$  koji odgovaraju faznom usklađivanju za širok pojas frekvencija. Može se



Slika 5.1: Propagacija signala kroz medij u nekolinearnom optičkom parametarskom pojačalu s ispunjenim uvjetom podudaranja grupne brzine signala i projekcije grupne brzine idlera na grupnu brzinu signala.





Slika 5.2: Krivulje faznog usklađivanja za BBO kristal interakcije tipa I i valne duljine signala od 400 nm. Preuzeto iz [8].

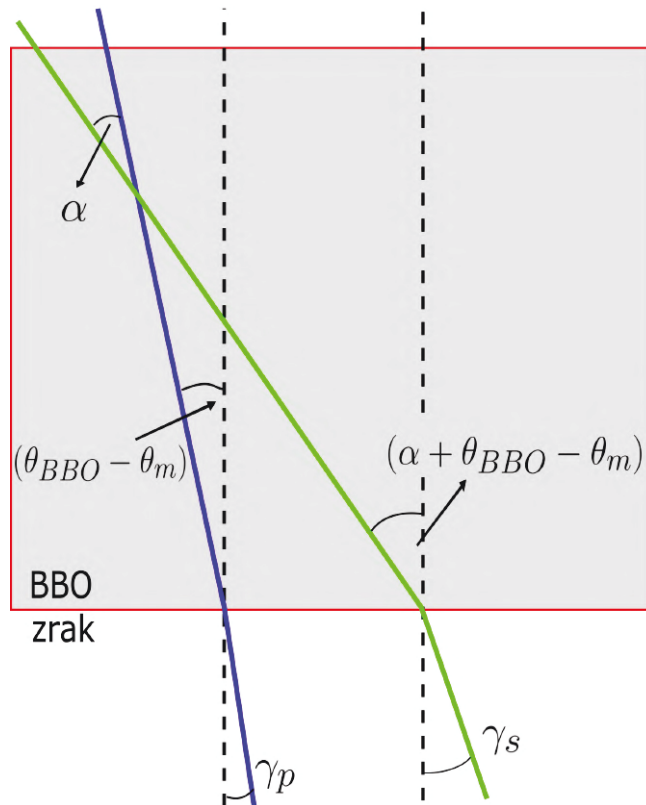
primijetiti da za kolinearni slučaj ( $\alpha = 0$ ) postoji snažna ovisnost valne duljine signala o kutu  $\theta$ , a kako se povećava kut  $\alpha$ , ta ovisnost slabi pa tako za kut  $\alpha = 3.7^\circ$  i kut  $\theta = 31.3^\circ$  uvjet fazne usklađenosti je ispunjen za pojas valnih duljina od otprilike 250 nm. Ovakva situacija je povoljna u eksperimentu jer tada za promjenu valne duljine signala nisu potrebne velike promjene u parametrima eksperimentalnog postava.

Zbog razlike u indeksu loma između zraka i nelinearnog kristala dolazi do loma upadnih zraka prilikom upada na nelinearni kristal. U eksperimentu se može kontrolirati kut  $\beta$  između pumpe i signala prije ulaska u nelinearni kristal. Kut  $\beta$  se može povezati s kutevima faznog usklađivanja pomoću Snellovog zakona. Na Slici 5.3 su skicirani relevantni kutevi za BBO nelinearni kristal. Za kut  $\beta = \gamma_s - \gamma_p$  vrijedi:

$$\beta = \arcsin\left(\frac{n_o^{BBO}(\lambda_s)}{n^{zrak}} \sin(\alpha + \theta_{BBO} - \theta_m)\right) - \arcsin\left(\frac{n_e^{BBO}(\lambda_p)}{n^{zrak}} \sin(\theta_{BBO} - \theta_m)\right). \quad (5.3)$$

## 5.1 Eksperimentalna realizacija

U svrhu izrade ovog diplomskog rada izrađena je NOPA koja daje izlazni signal u vidljivom dijelu spektra elektromagnetskog zračenja. Ulazni puls NOPA-e je ultrakratki puls trajanja stotinjak fs, repeticije 1 kHz i energije 200  $\mu\text{J}$  iz Ti:safir laserskog pojačala. Valna duljina ulaznog pulsa je 800 nm (bliski infracrveni dio spektra). Za pumpni puls se koristio drugi harmonik osnovne frekvencije ulaznog pulsa na 400 nm. Puls koji se pojačavao (*seed* puls) je bio superkontinuum bijele svjetlosti dobiven



Slika 5.3: Geometrija upadnih zraka na BBO nelinearni kristal. Kutevi  $\alpha$  i  $\theta_m$  odgovaraju kutevima faznog usklađivanja,  $\theta_{BBO}$  je kut pod kojim je odrezan kristal, a  $\gamma_p$  i  $\gamma_s$  su upadni kutevi pumpe i signala.

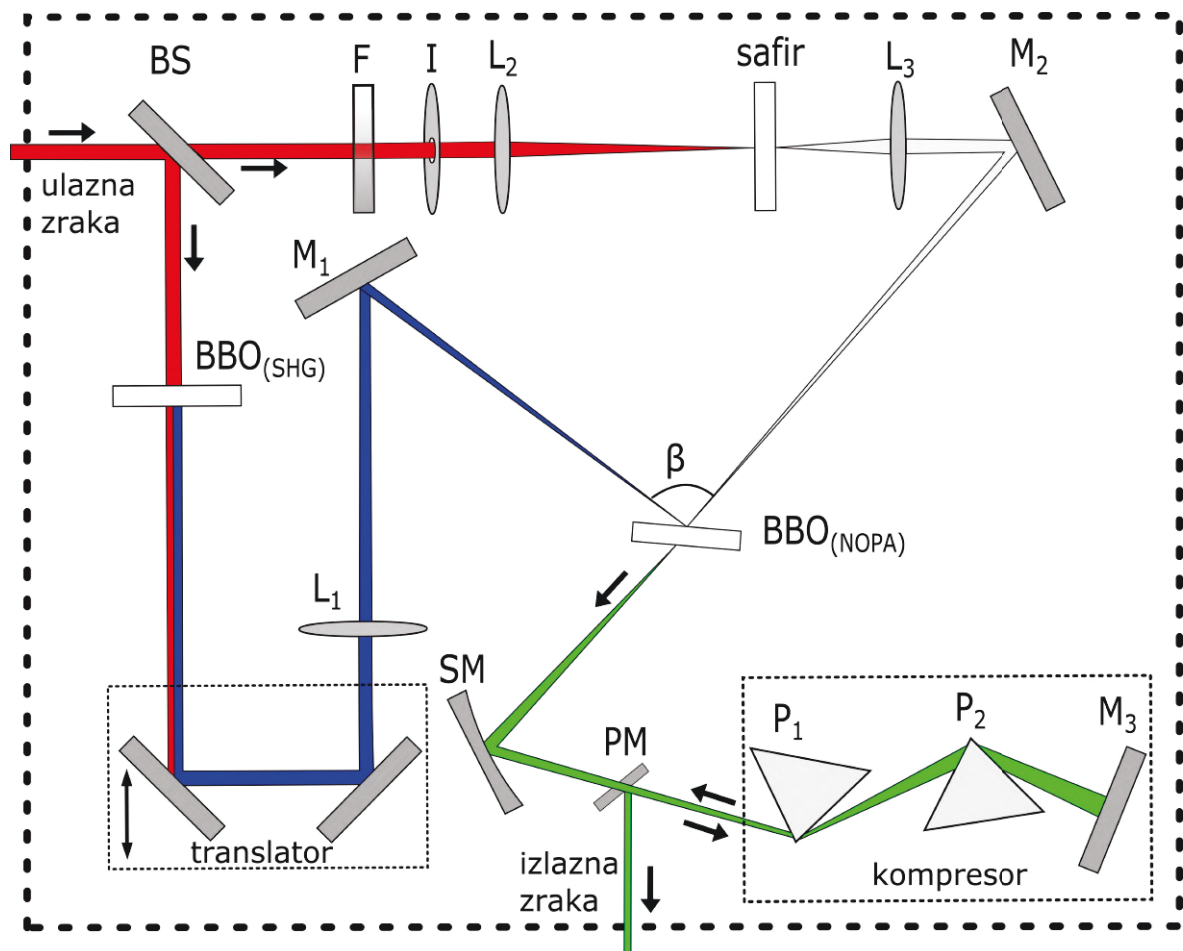
iz ulaznog pulsa u safirnoj pločici. Skraćivanje trajanja izlaznog pulsa na vrijednost koju podržava njegova spektralna širina, tj. odgovara limitu određenom Fourierovim transformacijama ostvaruje se uz pomoć optičkog prizmenog kompresora.

Na Slici 5.4. je prikazana shema NOPA-e. Ulazna zraka iz Ti:safir laserskog pojačala je prikazana crvenom bojom. Prvi optički element u pojačalu je djelitelj snopa (BS) koji razdvaja ulaznu zraku na dvije zrake čiji je omjer intenziteta 1:9. Zraka slabijeg intenziteta se koristi za dobivanje *seed* pulsa bijele svjetlosti, a zraka jačeg intenziteta za dobivanje pumpne zrake parametarskog pojačala.

Nakon djelitelja snopa, zraka jačeg intenziteta nailazi na nelinearni kristal gdje se stvara zračenje drugog harmonika osnovne frekvencije, odnosno iz zrake valne duljine iznosa 800 nm se dobije zračenje valne duljine od 400 nm što odgovara zračenju plave boje. Zračenje od 400 nm se koristi kao pumpni puls u pojačalu da bi izlazni signal mogao imati valne duljine u vidljivom dijelu spektra (od  $\approx 450$  nm do 800 nm). Apsorpcija idlera u kristalu ograničava dostupnost manjih valnih duljina izlaznog signala [13]. Nelinearni kristal odabran za SHG je BBO (barijev borat, kemijske formule  $BaB_2O_4$ ) debljine 1mm. BBO je jednoosni dvolomni kristal s velikim efek-

ktivnim nelinearnim koeficijentom, a proziran je za zračenja u području od 190 nm do 3500 nm [14]. Kristal je odrezan pod kutem od  $29.2^\circ$  čime je ispunjen uvjet faznog usklađivanja za stvaranje drugog harmonika za valnu duljinu od 800 nm (izraz (A.5)), a finije podešavanje kuta se može postići rotacijom kristala. U zraku koja izlazi iz  $\text{BBO}_{(\text{SHG})}$  kristala nalazi se zračenje osnovne frekvencije i frekvencije drugog harmonika jer iskoristivost SHG procesa nije potpuna. Iskoristivost je u pravilu ispod 30%. Za odjeljivanje zračenja osnovnog i drugog harmonika korištena visokoreflektivna zrcala za valne duljine oko 400 nm. Ova zrcala, koja su postavljena na translatoru, efikasno propuštaju valne duljine oko 800 nm pa pumpna zraka nakon prolaska kroz translator sadrži samo zračenje valnih duljina oko 400 nm.

Translator se sastoji od dva zrcala postavljena na pomično postolje, a služi za manipulaciju duljine optičkog puta pumpne zrake. Nakon translatora, pumpna zraka se fokusira pomoću leće  $L_1$  žarišne duljine 75 cm, a pomoću zrcala  $M_1$  se usmjerava u  $\text{BBO}_{(\text{NOPA})}$  kristal. Fokus pumpne zrake se nalazi nešto ispred samog kristala da se



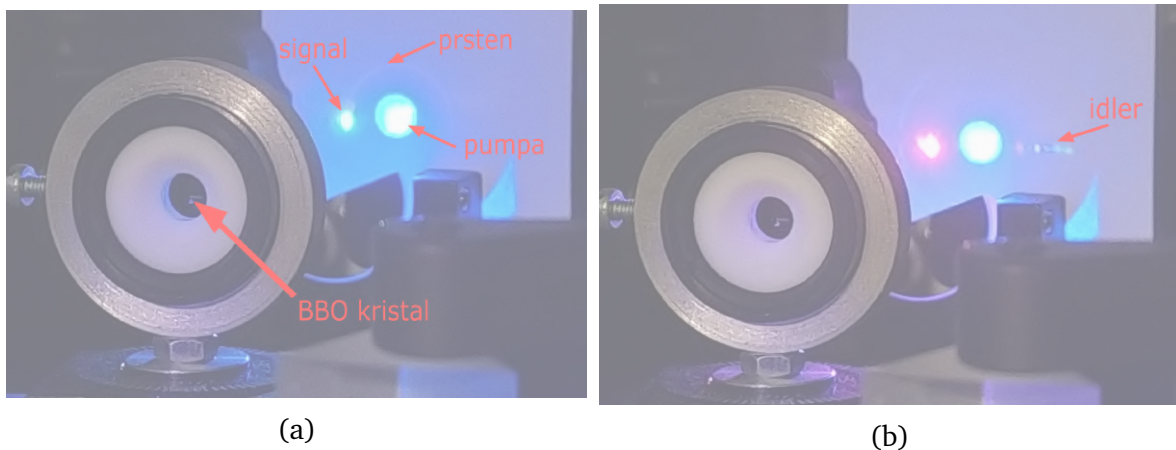
Slika 5.4: Shematski prikaz nekolinearnog optičkog parametarskog pojačala.

izbjegne oštećenje kristala usred prevelike snage fokusirane zrake.

Superkontinuum bijele svjetlosti se stvara u safirnoj pločici debljine 2 mm u koju se fokusira zraka slabijeg intenziteta po izlasku iz djelitelja snopa. Fokusira se pomoću leće  $L_2$  žarišne duljine 10 cm. Za stvaranje stabilnog superkontinuuma potrebno je voditi računa o intenzitetu fokusirane zrake. Preveliki intenzitet može stvoriti više filamenata u pločici te može oštetiti kristal. Intenzitet zrake koja se fokusira na safirnu pločicu se može regulirati filterom s promjenjivom transmitivnosti (F) i irisom (I) koji određuje veličinu poprečnog presjeka zrake. Optimizacija superkontinuum se postiže regulacijom transmitivnosti filtra, regulacijom otvora irisa i micanjem fokusa zrake unutar safirne pločice. Zraka bijele svjetlosti se defokusira po izlasku iz safirne pločice. Akromatska leća  $L_3$  žarišne duljine 7.5 cm nalazi se na nešto većoj udaljenosti od žarišne duljine da bi se zraka naknadno fokusirala. Zrcalo  $M_2$  usmjerava zraku iz leće prema  $BBO_{(NOPA)}$  kristalu gdje se superkontinuum koristi kao *seed* puls koji se pojačava.

Debljina  $BBO_{(NOPA)}$  kristala je takva da otprilike odgovara duljini za koju su pumpni puls i *seed* puls preklapljeni u kristalu, a iznosi 1 mm. Nelinearna interakcija pojačanja je interakcija tipa I kod kojeg su polarizacije signala i idlera ordinarne, a polarizacija pumpe je ekstraordinarna, tj. okomita na polarizaciju signala i idlera. Ekstraordinarna polarizacija pumpe je posljedica SHG procesa. Kao i za proces SHG, BBO kristal je odrezan pod određenim kutem ( $32^\circ$ ) da bi se ispunio uvjet fazne usklađenosti, a finija podešavanja se mogu raditi rotacijom  $BBO_{(NOPA)}$  kristala. Uvjet (5.1) se može ispuniti pravilnim namještanjem kuta  $\beta$  sa Slike 5.4, a namještanje kuta se vrši pomoću zrcala  $M_1$  i  $M_2$ .

Uvjet fazne usklađenosti se može ostvariti eksperimentalno. Nakon prolaska pumpne zrake kroz  $BBO_{(NOPA)}$  kristal, na zaslonu postavljenom nakon kristala, može se vidjeti superfluorescentni prsten koji okružuje izlaznu pumpnu zraku. Superfluorescentni prsten je posljedica parametarskog pojačanja vakuumskih fluktuacija, a može se gledati kao dvofotonska spontana emisija iz virtualnog energetskog nivoa pobuđenog poljem pumpe [15]. Rotacijom kristala se može mijenjati intenzitet i veličina toga prstena. Optimalna orijentacija kristala u odnosu na smjer prostiranja pumpne zrake odgovara slučaju kada je intenzitet prstena maksimalan. Nadalje, puštanjem *seeda* kroz  $BBO_{(NOPA)}$  kristal, na zaslonu se uočava izlazna zraka *seeda*. Uvjet faznog usklađivanja se postiže kada su pumpa i *seed* prostorno preklapljeni u



Slika 5.5: Fotografije BBO<sub>(NOPA)</sub> kristala i izlaznih zraka za dvije različite valne duljine izlaznog signala. Pod (a) se može primijetiti superfluorescentni prsten i nešto slabiji signal nego pod (b). Za valnu duljinu signala pod (b) kutevi ulaznih zraka i kut kristala točnije ispunjavaju uvjet faznog usklađivanja što se može vidjeti po jačem signalu, iščezavanju superfluorescentnog prstena i prisutnosti idlera.

kristalu, a istovremeno su preklapljeni superfluorescentni prsten i izlazna zraka *seeda* na zaslonu. Ako početni kut  $\beta$  ne ispunjava uvjet fazne usklađenosti, točni kut se može dobiti iterativnim namještanjem upadnog kuta pumpe pomoću zrcala  $M_1$  tako da se preklope superfluorescentni prsten i zraka *seeda* te rotacijom zrcala  $M_2$  čime se ponovo uspostavlja prostorni preklop zrake u kristalu. Nakon što je dobiven odgovarajući kut  $\beta$ , pomoću translatora se uspostavlja vremenski preklop pulseva te se zraka *seeda* na zaslonu pretvori u pojačani signal određene boje. Boja, odnosno valna duljina signala se mijenja finijim promjenama na translatoru. Intenzitet superfluorescentnog prstena se smanjuje za valne duljine za koje je ispunjen uvjet fazne usklađenosti jer se energija pumpe, koja je stvarala prsten, preusmjeri na pojačanje signala. Na Slici 5.5 se mogu vidjeti dobiveni signali za dvije različite valne duljine. Iskoristivost procesa pojačanja signala je manja od 20% [16].

Puls superkontinuumu koji se pojačava ima vrlo širok spektar (Slika 4.1 (a)), a propagacijom kroz safirnu pločicu vremensko trajanje pulsa se povećava nekoliko puta i pritom puls dobiva pozitivan cvrkut. *Seed* puls je dulji od pumpnog pulsa pa oni mogu biti samo djelomično vremenski preklapljeni. Stoga se mogu pojačati samo oni dijelovi *seeda* koji su preklapljeni s pumpnim pulsom. Npr. ako je pumpni puls preklapljen s vodećim krilom *seeda*, pojačavat će se crveni dio spektra pa će centralna valna duljina signala biti valna duljina koja odgovara crvenoj boji. Nije poželjno da pumpni puls bude jako vremenski kratak jer se tada pojačava manji dio spektra

*seeda*. Spektralna širina signala tako ovisi o faznom usklađivanju, cvrkutu i spektru *seeda*, vremenu trajanja pumpnog pulsa i o interakcijskoj duljini. Da bi pulsevi bili preklapljeni u kristalu u istom trenutku, elementi u NOPA-i su postavljeni tako da pumpna zraka i zraka *seeda* imaju isti optički put. Pomoću translatora se kontrolira vremenski razmak i područje preklapanja između pumpnog pulsa i *seeda*. Mijenjanje položaja translatora predstavlja glavni način promjene valne duljine izlaznog pulsa.

Nakon izlaska iz kristala, zrake idlera i pumpe se blokiraju, a signalna zraka putuje do sfernog zrcala (SM) koje služi za kolimaciju zrake. Sferno zrcalo se koristi umjesto leće da se izbjegne produljenje pulsa zbog dodatne disperzije kolimacijske leće. Puls signala posjeduje pozitivan cvrkut koji je posljedica cvrkuta *seeda*, ali i propagacije kroz  $\text{BBO}_{(\text{NOPA})}$  kristal i propagacije kroz zrak. Optički kompresor kompenzira pozitivnu linearnu disperziju grupnog kašnjenja i skraćuje trajanje pulsa. Princip rada optičkog kompresora opisan je u Dodatku C. Kompresor se sastoji od dvije prizme ( $P_1$  i  $P_2$ ) i zrcala  $M_3$ . Iznos disperzije grupnog kašnjenja koje dobije puls propagacijom kroz kompresor ovisi o materijalu od kojeg su izrađene prizme zbog razlika u indeksu loma za pojedinu valnu duljinu. Zbog različitih disperzija grupnog kašnjenja, geometrije kompresora, ali i disperzije viših redova, za kompresiju pulseva različitih karakteristika pogodni su različiti materijali. Za dobivanje najkraćih pulseva u vidljivom dijelu spektra u pravilu se koriste prizme od kvarcnog stakla [17]. U eksperimentu su korištene dvije dostupne vrste prizmi, kvarcne prizme i prizme od stakla SF10. Staklo SF10 je pogodnije za kompresiju nešto duljih pulseva, ali zbog većeg indeksa loma, udaljenost između prizmi potrebna za kompresiju je puno manja nego udaljenost između kvarcnih prizmi. Nakon prolaska kroz prizme, zrcalo  $M_3$  spušta zraku i vraća ju nazad kroz prizme. Visina zrake se spušta kako bi ona mogla pasti na tzv. *pickoff* zrcalo (PM) koje je na nižoj visini od ostalih elementa u NOPA-i. *Pickoff* zrcalo usmjerava zraku izvan pojačala.

Za mjerenja tranzijentne apsorpcije molekula rodamina B se koristio puls valne duljine od 550 nm (zelena boja) pa su se uvjeti faznog usklađivanja odredili za tu valnu duljinu izlaznog pulsa. Iz izraza (5.2) i (5.3) dobiveni su kutevi  $\alpha = 3.47^\circ$  i kut  $\beta = 5.95^\circ$ . Zbog preglednosti shematskog prikaza NOPA-e na Slici 5.4, kut  $\beta$  je povećan, a neki elementi su pojednostavljeni.

## 6 Tranzijentna apsorpcija

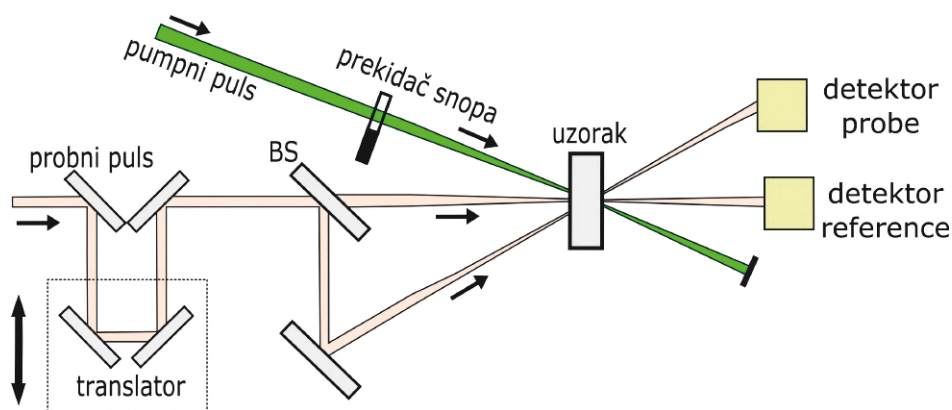
Tranzijentna apsorpcija je tehnika koja koristi ultrakratke pulseve za proučavanje dinamike na vrlo kratkim vremenskim skalama, a spada pod nelinearnu spektroskopiju trećeg reda. Eksperiment tranzijentne apsorpcije koristi dvije laserske zrake, pumpnu zraku i probnu zraku te se one šalju na uzorak čija se svojstva žele ispitati. Interakcija dva ulazna pulsa stvara treći koherentan puls čiji je smjer propagacije jednak smjeru propagacije probnog pulsa [18].

Svrha pumpne zrake je dovesti molekule uzorka u pobuđeno (tranzijentno) stanje. Molekule uzorka prelaze u pobuđeno stanje apsorpcijom fotona iz pumpne zrake koja je fokusirana u uzorku. Pumpni puls ima spektar takav da može rezonantno pobuditi molekule uzorka, odnosno njegov spektar je unutar apsorpcijskog spektra uzorka. Zbog vremenske razlučivosti eksperimenta poželjno je imati što kraći pumpni puls. Probni puls se koristi za ispitivanje pobuđenog (tranzijentnog) stanja uzorka. U eksperimentu se mjere vremenski i spektralno ovisne promjene intenziteta probnog pulsa koje nastaju propagacijom probnog pulsa kroz dio uzorka koji je pobuđen pumpnim pulsom. Poželjno je da probni puls ima širok spektar da bi se mogla dobiti informacija o tranzijentnom stanju na što većoj spektralnoj domeni. Stoga se u eksperimentu najčešće kao probni puls koristi superkontinuum bijele svjetlosti. Kako je probni puls dobiven generacijom superkontinuum, puls će posjedovati pozitivan cvrkut. Vremenska ovisnost se dobije mjerenjima za različita vremena kašnjenja probnog pulsa u odnosu na pumpni puls. Kašnjenje između dva pulsa se dobije korištenjem translatora koji mijenja optički put probnoj zraki. Vremenska rezolucija je određena međukorelacijom dvaju ulaznih pulseva čije je trajanje, na danoj valnoj duljini, puno kraće od trajanja probnog pulsa zbog čega nije nužno komprimirati probni puls.

Veličina koja se određuje iz dobivenog signala je promjena optičke gustoće, a računa se prema izrazu:

$$\Delta OD(\lambda, \tau) = -\log \left( \frac{I_{on}(\lambda, \tau)}{I_{off}(\lambda, \tau)} \cdot \frac{I_{on}^{ref}(\lambda, \tau)}{I_{off}^{ref}(\lambda, \tau)} \right). \quad (6.1)$$

Intenzitet  $I_{on}(\lambda, \tau)$  opisuje probnu zraku nakon što je prošla kroz uzorak u tranzijentnom stanju (*pump on* zraka), a intenzitet  $I_{off}(\lambda, \tau)$  opisuje probnu zraku koja



Slika 6.1: Shematski prikaz eksperimentalnog postava tranzijentne apsorpcije.

je prošla kroz uzorak kada nije bio pobuđen pumpnom zrakom (*pump off* zraka). Omjer tih dviju zraka daje informaciju o promjeni koja se dogodi prilikom prolaska kroz pobuđeni uzorak. *Pump off* zraka se dobije pomoću prekidača zrake koji može prekidati pulseve određenom frekvencijom. Da bi se uklonio utjecaj fluktuacija u intenzitetu pulseva koje su se dogodile u vremenskom razmaku između prolaska *pump on* i *pump off* zrake kroz uzorak, koristi se dodatna probna zraka koja se naziva referentna zraka. Na Slici 6.1 se može vidjeti eksperimentalni postav za tranzijentnu apsorpciju. Referentna zraka se dobije prolaskom probne zrake kroz djelitelj snopa. Transmitirani dio probne zrake predstavlja referentnu zraku, a reflektirani dio predstavlja probnu zraku preko koje se ispituje uzorak. Referentna zraka dolazi do uzorka prije pumpne zrake pa tako uvijek prolazi kroz uzorak u nepobuđenom stanju. Omjer intenziteta referentne *pump on*  $I_{on}^{ref}(\lambda, \tau)$  i *pump off* zrake  $I_{off}^{ref}(\lambda, \tau)$  daje korekciju zbog fluktuacije intenziteta probnog pulsa u izrazu (6.1). Probne zrake se spektralno razlažu u prostoru i šalju na detektor koji mjeri njihov intenzitet.

Signal promjene optičke gustoće može biti pozitivan i negativan. Ako se zanemare fluktuacije intenziteta, prema izrazu (6.1) pozitivan signal se dobije ako se smanji intenzitet probne zrake prolaskom kroz pobuđeni uzorak što odgovara apsorpciji. Ako se intenzitet *pump on* zrake poveća u odnosu na *pump off* zraku, dobit će se negativan signal. Do negativnog signala može doći zbog izbjeljivanja osnovnog stanja uzorka (eng. *ground state bleach*) ili zbog stimulirane emisije. Izbjeljivanje osnovnog stanja je posljedica smanjene populacije molekula u osnovnom stanju koje mogu apsorbirati fotone iz probne zrake. Pumpna zraka će pobuđivanjem molekula smanjiti broj molekula u osnovnom stanju pa će fotone iz *pump on* zrake apsorbirati manja populacija molekula od populacije molekula koja apsorbira fotone iz *pump off*



zrake. Time će intenzitet  $I_{off}(\lambda, \tau)$  manji od  $I_{on}(\lambda, \tau)$  na valnim duljinama koje su unutar apsorpcijskog spektra osnovnog stanja te će signal biti negativan.

Osim promjene intenziteta probne zrake zbog foto-induciranih procesa u uzorku, dodatno se mogu pojaviti i neželjeni signali, tzv. koherentni artefakti, koji se superponiraju na tranzijent u vremenima u kojima su zrake vremenski preklapljene što otežava interpretaciju početne dinamike. Najznačajniji koherentni artefakti su: dvofotonska apsorpcija, međufazna modulacija (eng. *cross-phase modulation, XPM*) i stimulirano Ramanovo raspršenje. U uzorku, otapalu ili kiveti može doći do dvofotonske apsorpcije pri čemu jedan foton dolazi iz pumpne zrake, dok je drugi iz probne zrake. Stimulirano Ramanovo raspršenje se javlja kada su energije fotona pumpe i energije fotona probe bliske po iznosu, a njihova razlika odgovara nekom od vibracijskih nivoa molekula otapala [19]. Do međufazne modulacije dolazi zbog Kerr efekta pri čemu pumpni puls zbog visokog intenziteta mijenja indeks loma medija i fazu probnog pulsa. Posljedica međufazne modulacije je promjena spektralnog profila probne zrake. Promjena u optičkoj gustoći uzrokovana međufaznom modulacijom je dana izrazom [20]

$$\Delta OD \approx A \exp \left[ -\frac{(t_d + t_0(\omega_2))^2}{\tau_1^2} \right] \cdot \sin \left[ \frac{1}{2\beta\tau_1^2} - \frac{(t_d + t_0(\omega_2))^2}{\beta\tau_1^4} - \frac{t_0(\omega_2)(t_d + t_0(\omega_2))}{\beta\tau_2^2\tau_1^2} \right], \quad (6.2)$$

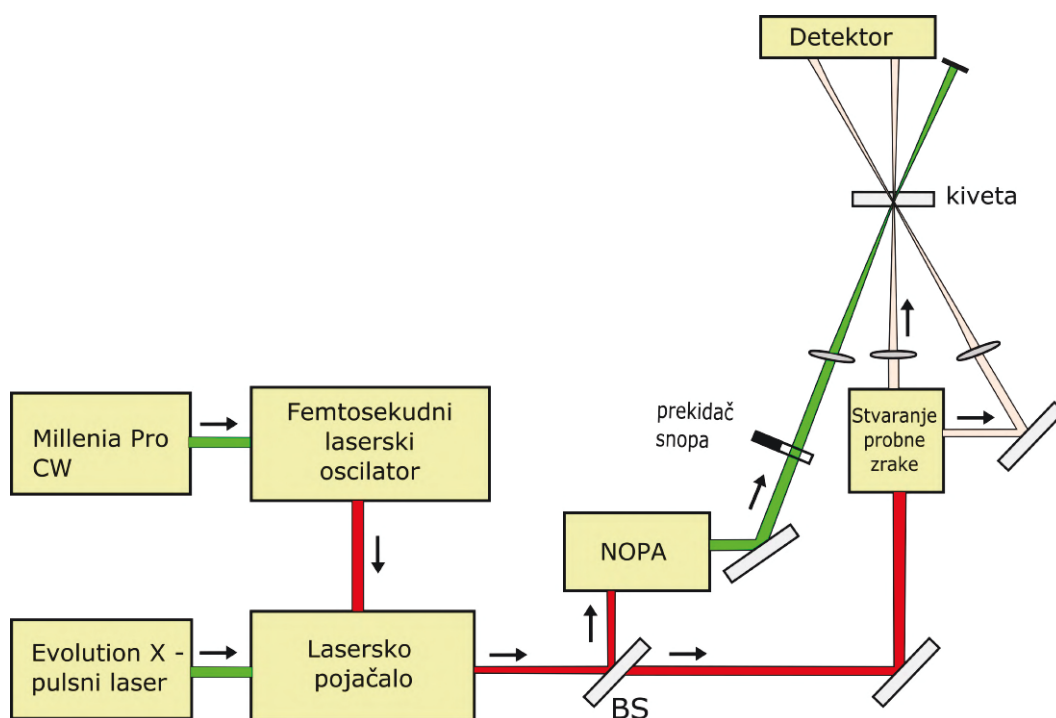
gdje su  $\tau_1$  i  $\tau_2$  koeficijenti trajanja pulseva definirani prema izrazu (3.1),  $t_d$  je vrijeme kašnjenja probnog pulsa u odnosu na pumpni puls. Pretpostavka je linearni cvrkut probnog pulsa s parametrom cvrkuta  $\beta$ . Vrijeme  $t_0(\omega_2)$  opisuje kašnjenje između pumpnog pulsa i frekvencije  $\omega_2$  koja pripada probnom puls.

Na dobiveni signal utječu i polarizacije pumpne i probne zrake. Pumpa će rezonantno pobuđivati samo dio molekula, ovisno o njihovoj orijentaciji u odnosu na polarizaciju pumpe. Pobuđeni dio molekula će se prostorno reorijentirati s određenim karakterističnim vremenom. Proba će međudjelovati s uzorkom koji će biti različito pobuđen za različite polarizacije i vremena kašnjenja pumpe. Da se izbjegnu reorijentacijski efekti, međusobne polarizacije pumpe i probe trebaju biti pod kutem od  $54.7^\circ$  ("magični" kut) [5].

## 7 Eksperimentalni postav

Eksperimentalni postav tranzijentne apsorpcije je prikazan na Slici 7.1. Sastoji se od laserskog sustava u kojem nastaju i u kojem se pojačavaju ultrakratki pulsevi, sustava za stvaranje probne, referentne i pumpne zrake te detektora koji mjeri intenzitet probne i referentne zrake nakon prolaska kroz uzorak.

Pumpna zraka nastaje u nekolineranom optičkom parametarskom pojačalu koje je opisano u Poglavlju 5.



Slika 7.1: Ukupni eksperimentalni postav tranzijentne apsorpcije.

### 7.1 Laserski sustav

#### 7.1.1 Laserski oscilator

Pomoću laserskog oscilatora *Spectra-Physics Tsunami* se dobivaju ultrakratki pulsevi korišteni u eksperimentu. Aktivni medij za proizvodnju laserskog zračenja je nelinearni kristal Ti:safir ( $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ), kod kojeg elektronski prijelazi iona titana ( $\text{Ti}^{3+}$ ) daju emisijski spektar u intervalu frekvencija od 600 nm do 1000 nm [21]. Izlazni spektar je ograničen na interval od 670 nm do 1000 nm zbog preklopa emisijskog i apsorpcijskog spektra. Laserski oscilator je pumpan pomoću kontinuirane laserske zrake valne duljine 532 nm iz *Millenia Pro* lasera, snage 4.5 W. Izlazni pulsevi su tra-

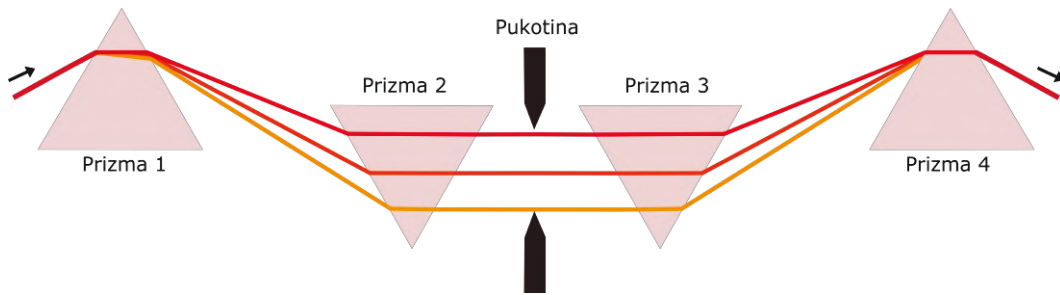
janja stotinjak femtosekundi, energije od oko 9 nJ te izlazne repeticije od 80 MHz. Za potrebe eksperimenta je odabrana centralna valna duljina iznosa 800 nm i spektralna širina iznosa oko 10 nm.

Femtosekundni pulsevi se dobiju metodom zaključavanja modova koja može biti aktivna i pasivna. Zaključavanje modova se postiže usklađivanjem faza modova titranja laserskog rezonatora. Za ultrakratke pulseve poželjno je uskladiti faze za što veći broj modova da bi se dobilo što kraće trajanje valnog paketa laserskih pulseva.

Pasivno zaključavanje modova se dobije pomoću samofokusiranja zrake uzrokovanog Kerr efektom. Različiti intenziteti pulsnog i kontinuiranog moda titranja dovode do različitih karakteristika zraka (npr. veličina zrake unutar rezonatora). Rezonator je napravljen tako da uvodi gubitke laserskim zrakama na način da pogoduje pulsnom modu čime se postiže zaključavanje modova.

Aktivno zaključavanje modova u *Spectra-Physics Tsunami* laserskom oscilatoru se postiže pomoću akusto-optičkog modulatora (AOM) koji omogućava stabilno stvaranje ultrakratkih pulseva. AOM se nalazi unutar rezonatora laserskog oscilatora, a sastoji se od prozirnog kristala (npr. kvarc) i piezoelektrika koji određenom frekvencijom stvara stojne akustične valove unutar kristala. Stojni valovi utječu na indeks loma kristala pa on postaje vremenski ovisan. Takav kristal onda djeluje kao difrakcijska rešetka okomita na smjer propagacije laserske zrake. Kada postoji rešetka, dolazi do difrakcije svjetlosti koja putuje kroz kristal pa ona može skrenuti izvan rezonatora. Time se stvara vremenski ovisan signal u rezonatoru. Vremenskom modulacijom signala u rezonatoru dolazi do promjene frekvencija zračenja za iznos jednak frekvenciji pojavljivanja rešetke. Ako frekvencija pojavljivanja rešetke odgovara razmaku između dva susjedna moda rezonatora, dobiveni modovi su u fazi. Oscilacijom laserske zrake kroz takav rezonator dobiju se zaključani modovi, odnosno ultrakratki pulsevi.

U laserskom oscilatoru se nalazi sustav od četiri prizme pomoću kojeg se kompenzira pozitivna disperzija grupne brzine pulseva. Sustav je prikazan na Slici 7.2. Prolaskom kroz prizme, puls s pozitivnim cvrkutom na izlazu postaje puls bez cvrkuta. Pomoću sustava prizmi i pukotine se može birati centralna valna duljina pulsa. Nakon što prva prizma spektralno razloži zraku u prostoru, a druga prizma ju kolimira, zraka dolazi do pukotine. Pukotina blokira dio zrake, odnosno određene valne duljine. Pomicanjem pukotine se mogu odabrati željene valne duljine, a promjenom



Slika 7.2: Sustav četiri prizme s pukotinom za odabir centralne valne duljine i spektralne širine pulseva te kompenzaciju pozitivne disperzije grupne brzine

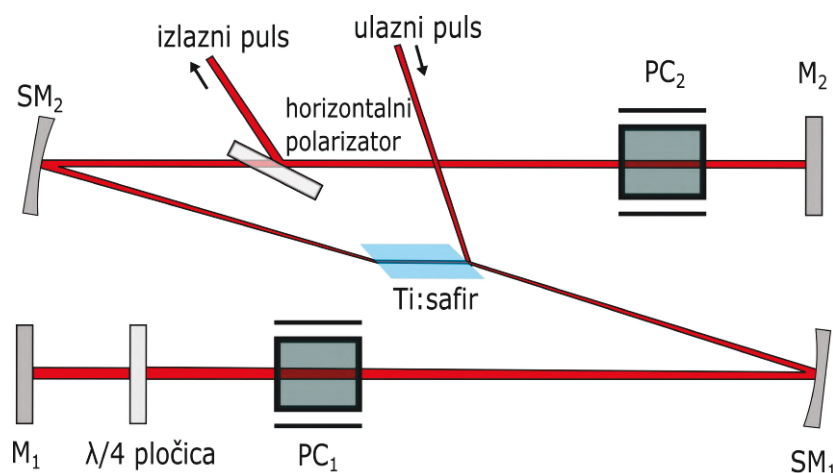
veličine pukotine se odabire spektralna širina zrake. Treća prizma sužuje zraku, a četvrta prizma ju kolimira nakon koje zraka izlazi iz oscilatora.

### 7.1.2 Lasersko pojačalo

Lasersko pojačalo *Spectra-Physics Spitfire* služi za pojačavanje femtosekundnih pulseva. Ulazni puls je onaj dobiven u laserskom oscilatoru. Naziv tehnike pojačanja je CPA (eng. *chirped pulse amplification*), a služi za dobivanje visokih energija pulseva. Aktivni medij kod pojačala je Ti:safir kristal koji se pumpa pomoću pulseva valne duljine 527 nm, iz nanosekundnog lasera *Evolution X*, snage 6.5 W i repeticije od 1 kHz koja odgovara i izlaznoj repeticiji pojačanih pulseva.

Kod pojačavanja ultrakratkih pulseva na visoke energije dolazi do oštećenja medija u kojem se pojačava. Da bi se izbjeglo oštećenje, pulsevi se prije pojačanja rastegnu u vremenu čime se smanjuje njihova vršna snaga. Pulsevi se rastežu u tzv. *stretcheru* uz korištenje optičkih rešetki u takvoj izvedbi da se dobije efekt suprotan optičkom kompresoru. Rastegnuti pulsevi se zatim pojačavaju bez opasnosti od oštećenja medija. Pulsevi se poslije pojačavanja natrag sužuju pomoću kompresora napravljenog od optičke rešetke identične onoj koja se nalazi u *stretcheru* pa im je trajanje približno jednako trajanju ulaznog pulsa, a energija im je značajno veća od energije početnog pulsa. Pomoću CPA tehnike moguće je postići pojačanja i do  $10^6$ .

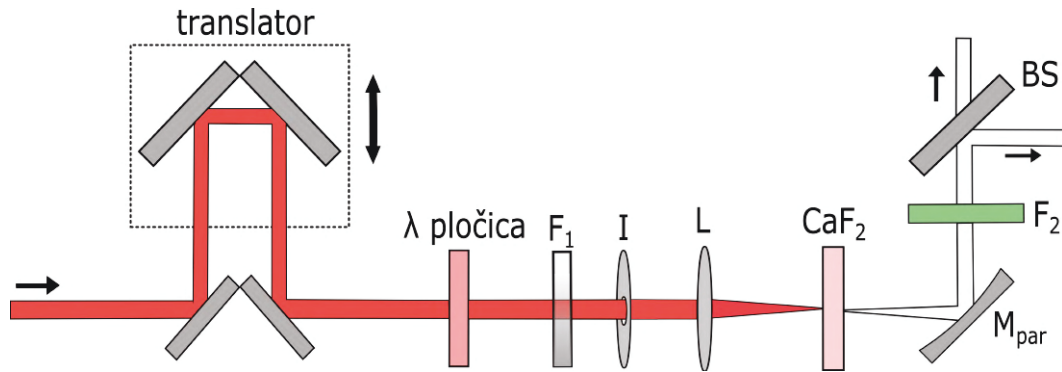
Pulsevi se pojačavaju u rezonatoru za regenerativno pojačanje prikazanom na Slici 7.3. Pulsevi stižu u rezonator repeticijom od 80 MHz, ali samo neki od tih pulseva će se pojačati. Izlazna repeticija pulseva odgovara repeticiji od 1 kHz pumpnog lasera *Evolution X*. Puls koji će se pojačati prvo se mora zatočiti unutar rezonatora. Rezonator je napravljen tako da u njemu ostaje puls horizontalne polarizacije, a pulsevi vertikalne polarizacije se izbacuju izvan rezonatora refleksijom od Ti:safir



Slika 7.3: Shema rezonatora za regenerativno pojačanje.

kristala koji je odrezan pod Brewsterovim kutem što omogućuje kristalu da propušta samo horizontalno polarizirane pulseve. U rezonatoru se može mijenjati polarizacija pulseva, pasivno uz pomoć  $\lambda/4$  pločice i aktivno uz pomoć Pockels ćelije (PC). Ako puls prođe dva puta kroz  $\lambda/4$  pločicu, ravnina polarizacije pulsa se promijeni za  $90^\circ$ , odnosno polarizacija pulsa se promijeni iz vertikalne u horizontalnu ili obrnuto. Isti efekt se postiže kada puls dva puta prođe kroz upaljenu Pockels ćeliju na kojoj je primijenjen odgovarajući visoki napon kako bi imala svojstva  $\lambda/4$  pločice. Ako je Pockels ćelija ugašena, polarizacija pulsa se ne promijeni prolaskom kroz ćeliju.

Ulazni pulsevi su vertikalno polarizirani. Ako je ugašena Pockels ćelija 1, puls se promijeni polarizacija dvostrukim prolaskom kroz  $\lambda/4$  pločicu. Nakon prolaska kroz rezonator, ponovo mu se promijeni polarizacija u vertikalnu dvostrukim prolaskom kroz  $\lambda/4$  pločicu i takav puls se izbacuje izvan rezonatora u smjeru ulaznih pulseva. Ako se Pockels ćelija 1 upali nakon što se ulaznom pulsom promijeni polarizacija u horizontalnu, takav puls će ostati u rezonatoru jer dvostruki prolazak kroz  $\lambda/4$  pločicu i upaljenu Pockels ćeliju 1 ne mijenja polarizaciju pulsa. Svaki sljedeći puls koji ulazi u rezonator se izbacuje izvan rezonatora jer mu polarizacija ostaje vertikalna zbog upaljene Pockels ćelije 1. Prilikom svakog prolaska kroz Ti:safir kristal, puls koji je zatočen u rezonatoru će se pojačati. Nakon dvadesetak prolaza kroz rezonator uključuje se Pockels ćelija 2 koja promijeni polarizaciju pulsa te ga horizontalni polarizator šalje izvan rezonatora, prema kompresoru i prema izlazu iz pojačala. Izlazni pulsevi imaju vršnu snagu od oko 10 GW i energiju od 1 mJ. Centralna valna dužina i spektralna širina izlaznih pulseva se poklapa s izlaznim pulsevima iz laserskog oscilatora.



Slika 7.4: Shematski prikaz dobivanja probne zrake.

## 7.2 Stvaranje probne zrake

Kao probna zraka se koristi superkontinuum bijele svjetlosti dobiven fokusiranjem zrake iz laserskog pojačala, valne duljine 800 nm, u pločicu kalcijevog fluorida ( $\text{CaF}_2$ ) debljine 2 mm. Spektar koji se dobije je prikazan na Slici 4.1 (b), a shema dobivanja probne zrake je prikazana na Slici 7.4. Translator služi za kontrolu optičkog puta, a time i za kontrolu vremena kašnjenja probne zrake u odnosu na pumpnu zraku. Za dobivanje "magičnog" kuta polarizacije probne zrake u odnosu na pumpnu zraku se koristi  $\lambda/2$  pločica. Zraka se fokusira u kristal pomoću akromatske leće žarišne duljine 30 mm. Filter ( $F_1$ ) i iris (I) služe za kontrolu energije dovedene u pločicu kalcijevog fluorida. Dodatno, da se izbjegne oštećenje, kristal je postavljen na translator okomit na smjer propagacije zrake čime se kontinuirano mijenja položaj fokusa zrake unutar pločice. Zraka se kolimira pomoću paraboličnog zrcala žarišne duljine 50.6 mm, a prolaskom zrake kroz filter  $F_2$ , blokiraju se valne duljine iznad 700 nm kako bi se eliminirao ostatak ulaznog pulsa čija je energija znatno veća od energije stvarenog superkontinuumu te kako bi dodatni, treći puls mogao utjecati na promatrane procese. Nakon kolimacije i filtera, zraka dolazi do djelitelja snopa pomoću kojeg se dobiju probna i referentna zraka za eksperiment tranzijentne apsorpcije.

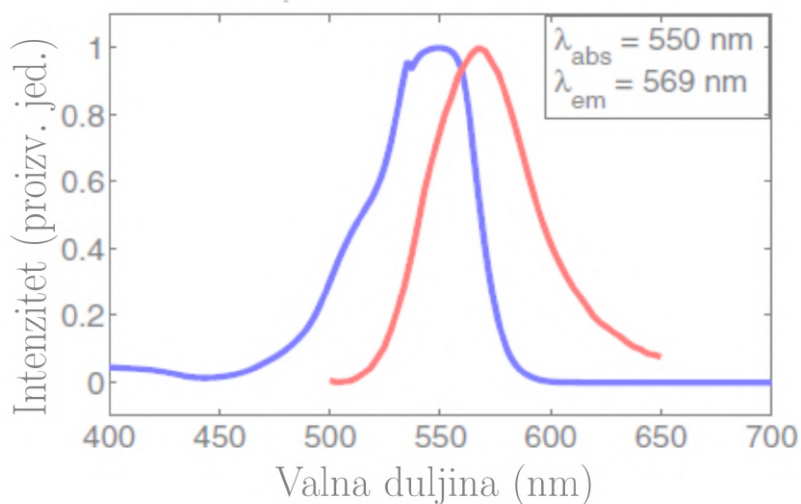
## 7.3 Uzorak i detektor

Pumpna zraka iz NOPA-e i probna zraka iz postava za dobivanje superkontinuumu fokusiraju se unutar kivete u kojoj se nalazi uzorak. Promjer pumpne zrake je nešto veći od promjera probne zrake da se osigura polazak probne zrake kroz dio uzorka koji je pobuđen pumpnom zrakom. Kut između probne i pumpe zrake je minimiziran da se dobije što dulji prostorni preklop pulseva unutar uzorka te da se smanji utje-

caj geometrije preklapanja zraka na vremensku rezoluciju eksperimenta. Vremenski preklop se osigurava jednakim optičkim putevima zraka od djelatitelja snopa, prikazanog na Slici 7.1, do preklopa unutar kivete. Svaki drugi puls u pumpnoj zruci prekida se pomoću prekidača snopa koji je sinkroniziran s repeticijom laserskog pojačala.

Korištena je kvarcna kiveta s duljinom optičkog puta kroz otopinu od 1 mm. Uzorak na kojem su se provodila mjerenja su bile molekule rodamina B, koncentracije  $5 \cdot 10^{-5}$  M, otopljene u metanolu. Rodamin B je organska laserska boja crvene boje, kemijske formule  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ . Emisijski i apsorpcijski spektar rodamina B je prikazan na Slici 7.5. Centralna valna duljina apsorpcijskog spektra je na 550 nm zbog čega su korišteni pumpni pulsevi centrirani na toj valnoj duljini.

Nakon prolaska kroz uzorak, pumpna zraka se blokira, a probna i referentna zraka se kolimiraju i šalju na prizmeni spektrometar. Različite spektralne komponente padaju na različiti dio detektora (na različite piksele) pa se intenzitet može mjeriti u ovisnosti o valnim duljinama. Korištena su dva *Hamamatsu S7030-1006* detektora od 1024 piksela. Detektori mogu snimati do tisuću spektara u sekundi uz 16 bitnu rezoluciju.



Slika 7.5: Apsorpcijski i emisijski spektar rodamina B otopljenog u metanolu. Centralna valna duljina apsorpcije iznosi 550 nm, a centralna valna duljina emisije iznosi 570 nm. Preuzeto iz [22].

## 8 Rezultati

### 8.1 Mjerenje tranzijentne apsorpcije

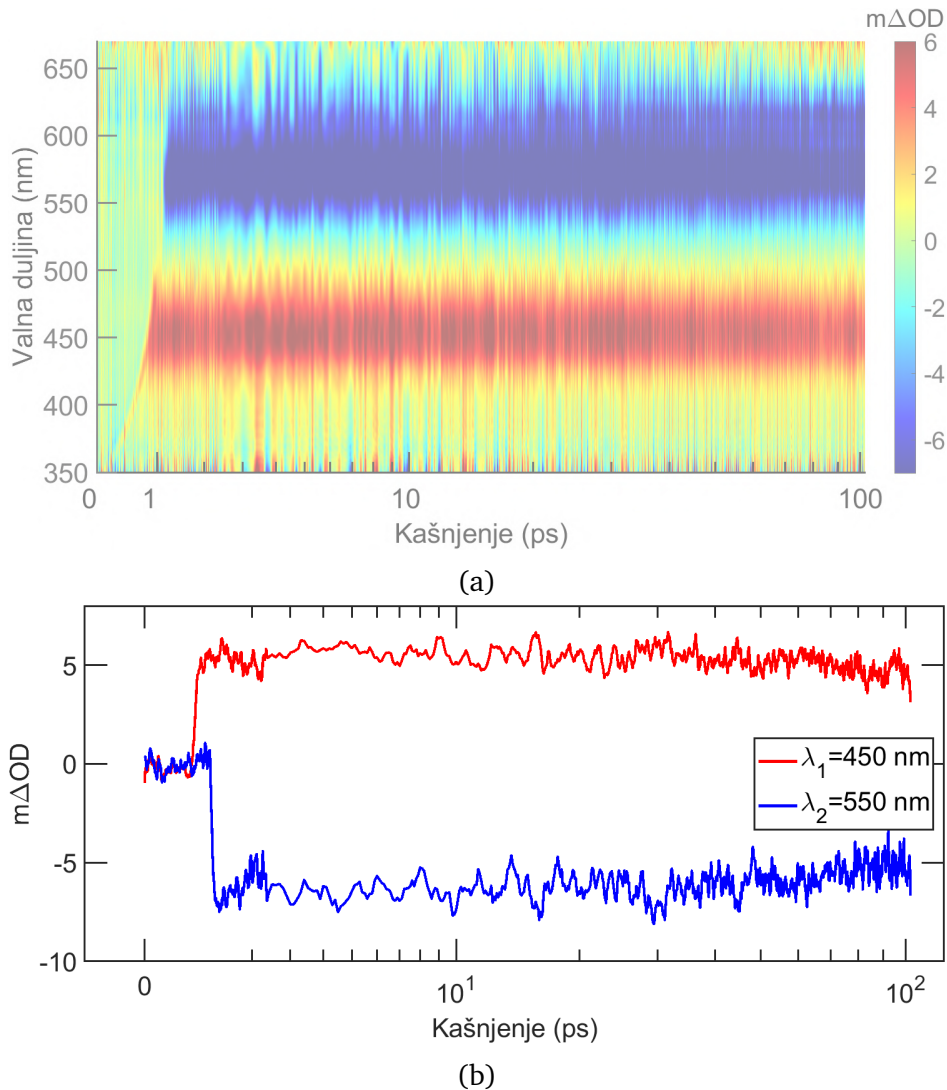
Iako je fotokemija molekula rodamin B već detaljno istražena metodama ultrabrze spektroskopije [24], u ovom radu ta činjenica je iskorištena kako bi se na poznatom sustavu testirao novi postav za tranzijentnu apsorpciju u kojemu se pumpni pulsevi dobivaju iz nekolinearnog optičkog pojačala što bi trebalo dovesti do veće vremenske rezolucije i do većeg izbora dostupnih energija pobude. Osnovna ideja mjerenja predstavljenih u ovom poglavlju je bila odrediti vremensku rezoluciju eksperimentalnog postava analizom brzine kojom nastaje tranzijentni signal te iz dobivenih vrijednosti vremenskih rezolucija, indirektno doći i do vrijednosti vremenskog trajanja samog NOPA pulsa.

Rezultat početnog mjerenja tranzijentne apsorpcije molekula rodamina B je prikazano na Slici 8.1. Ovo mjerenje je rađeno bez kompresora u nekolinearnom optičkom parametarskom pojačalu. Vremenski korak kašnjenja pumpe i probe je iznosio 100 fs, osim za prvih 1200 fs, gdje su mjerenja rađena s vremenskim korakom od 10 fs da se dobije bolji opis početne dinamike sustava. Na svakom koraku kašnjenja usrednjen je intenzitet 500 pulseva, a cjelokupna mjerenja su ponovljena nekoliko puta i na kraju usrednjena.

Slika 8.1. (a) prikazuje tranzijentnu apsorpciju za valne duljine od 350 nm do 670 nm u ovisnosti o vremenima kašnjenja probe u odnosu na pumpu do 100 ps. Na dijagramu tranzijentne apsorpcije su uočljiva dva pojasa, plavi pojas negativnih promjena optičke gustoće te crveni pojas pozitivnih promjena optičke gustoće. Pozitivan signal dolazi od apsorpcije tranzijentnog stanja. Prema Slici 7.5, apsorpcijski spektar rodamina B se proteže od 450 nm do 580 nm pa se na tim valnim duljinama očekuje izbjeljivanje osnovnog stanja. Taj efekt može objasniti dio pojasa negativnog signala do 580 nm. Na valnim duljinama od 450 nm do 500 nm izbjeljivanje osnovnog stanja se ne primjećuje zbog preklapanja s pozitivnim signalom apsorpcije tranzijentnog stanja. Negativni signal na valnim duljinama većim od 580 nm se može objasniti pomoću stimulirane emisije jer se taj interval poklapa s emisijskim spektrom rodamina B sa Slike 7.5.

Pogledom na početni signal tranzijentne apsorpcije može se uočiti da se signal pojavljuje kasnije na većim valnim duljinama. To je posljedica pozitivnog cvrkuta





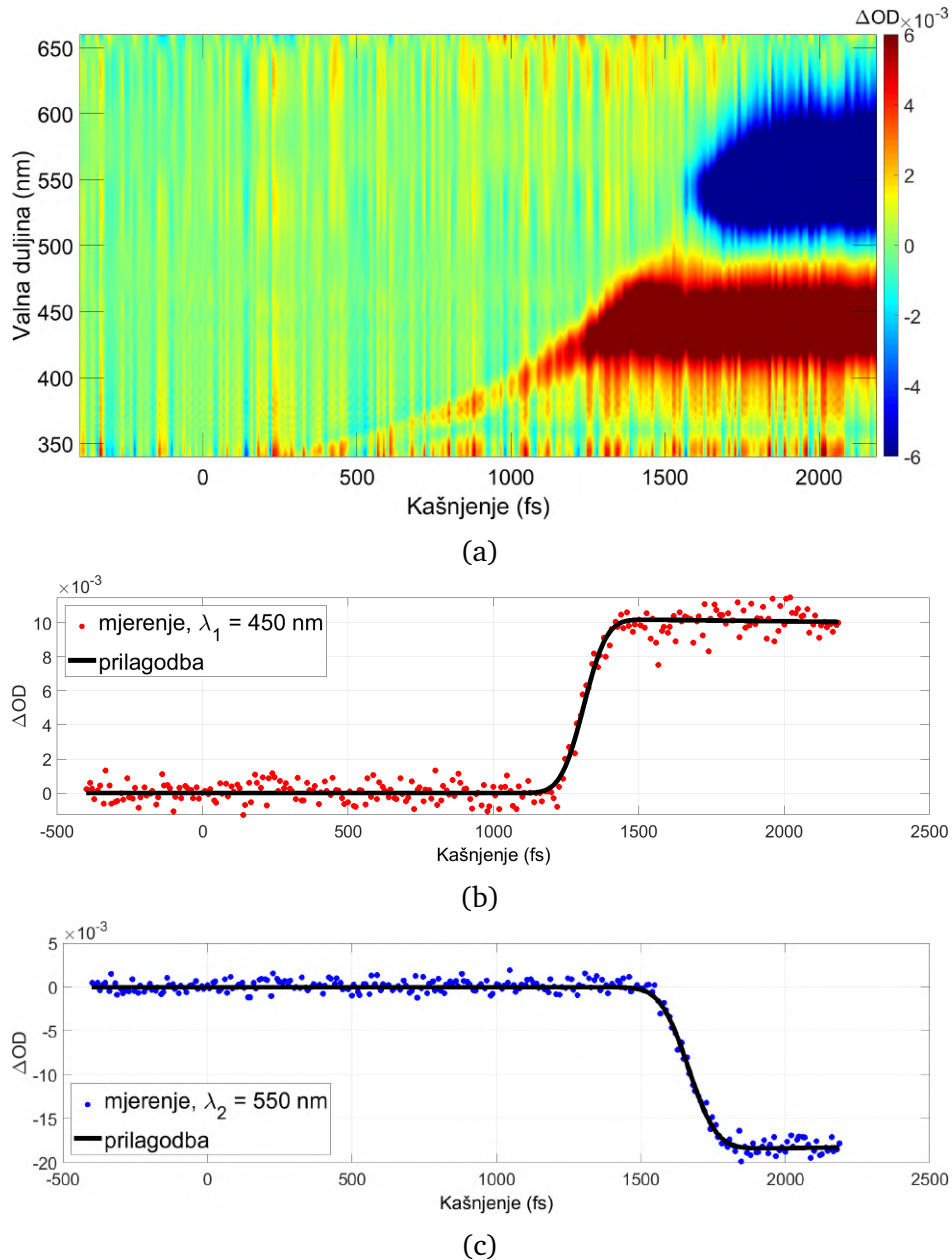
Slika 8.1: Tranzijentna apsorpcija rodamina B bez korištenja kompresora za pumpni puls. (a) Tranzijentna apsorpcija. (b) Promjena optičke gustoće za valne duljine  $\lambda_1 = 450$  nm i  $\lambda_2 = 550$  nm. Vremenska skala predstavljena je u logaritamskom mjerilu kako bi početna dinamika bila uočljivija

probnog pulsa kod kojeg su veće valne duljine u vodećem dijelu pulsa pa se preklapaju s pumpnim pulsom za veća vremena kašnjenja. Kašnjenje signala na većim valnim duljinama se može uočiti i na Slici 8.1 (b) koja prikazuje ovisnost promjene optičke gustoće o vremenu kašnjenja probe za dvije valne duljine. Može se primijetiti da signali polako trnu prema nuli. Maksimalna vremena kašnjenja koja se mogu mjeriti su ograničena dimenzijama translatora, a kako signal tranzijentne apsorpcije traje preko jedne nanosekunde [23], mjerenja tog tipa se nisu izvodila u ovom eksperimentu. Maksimalni iznos pozitivnog signala je oko 7  $m\Delta OD$ , negativnog oko -8  $m\Delta OD$ , a iznos šuma je ispod 1  $m\Delta OD$ . Šum dolazi od fluktuacija intenziteta probne i pumpne zrake, a posljedica je stvaranja superkontinuumu bijele svjetlosti.

Ocjena vremenske razlučivosti se može dobiti prilagodbom konvolucije Gaussove funkcije i eksponencijalne padajuće funkcije na dobivene podatke mjerenja [25]. Konvolucija je dana izrazom

$$f(t; t_0, \tau, \sigma) = A \exp \left[ -\frac{1}{\tau} \left( t - t_0 - \frac{\sigma^2}{2\tau} \right) \right] \cdot \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{t - t_0 - (1/\tau)\sigma^2}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right], \quad (8.1)$$

gdje je  $t$  kašnjenje,  $t_0$  je vremenski pomak Gaussove funkcije. Eksponencijalna pa-

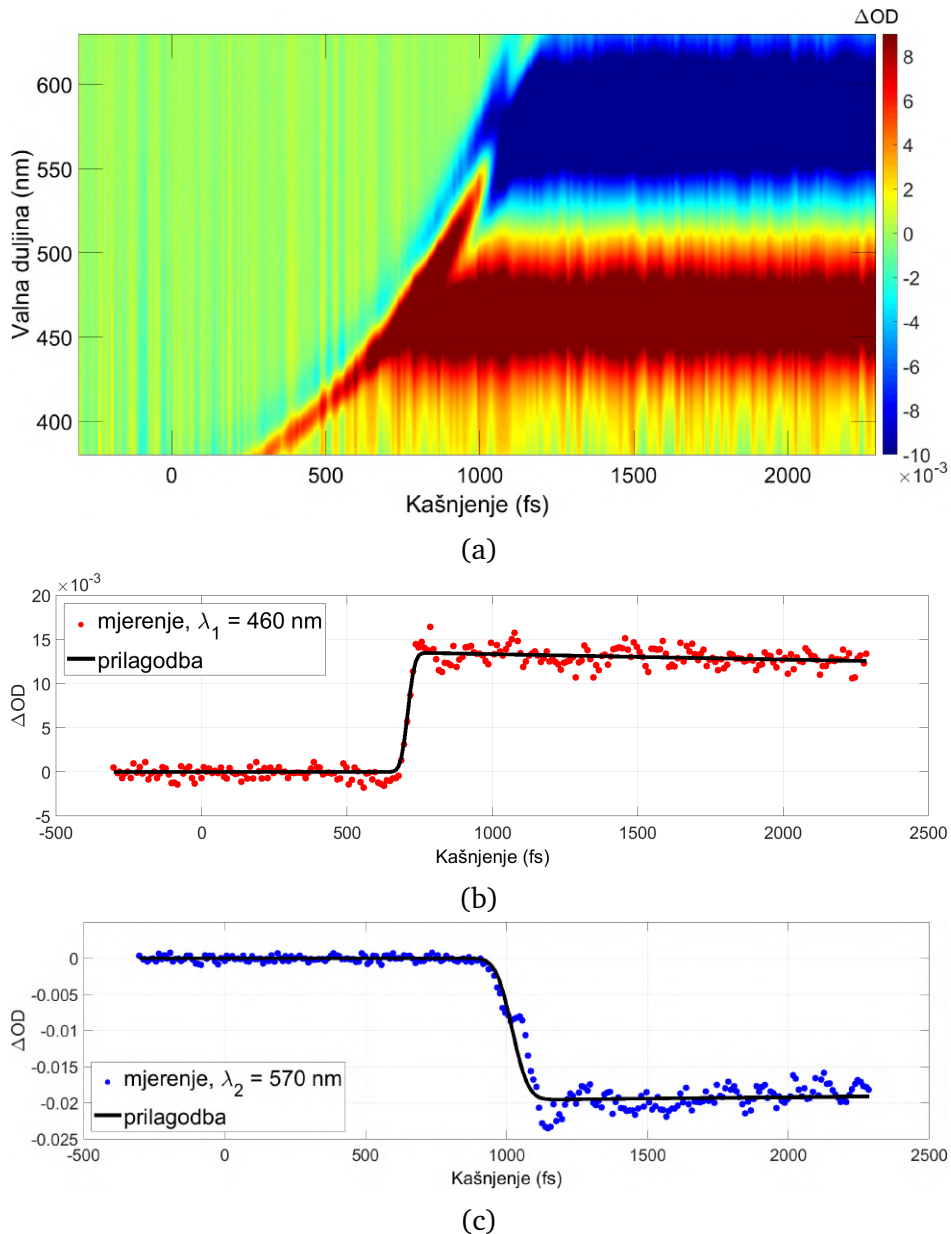


Slika 8.2: Tranzijentna apsorpcija rodamina B bez korištenja kompresora za pumpni puls. (a) Tranzijentna apsorpcija. Promjena optičke gustoće za (b) valnu duljinu  $\lambda_1 = 450$  nm i (c) valnu duljinu  $\lambda_2 = 550$  nm te prilagodba konvolucije. Dobivene vremenske rezolucije su:  $\Delta t_1 = 145$  fs,  $\Delta t_2 = 179$  fs.

dajuća funkcija opisuje trnjenje signala preko parametra  $\tau$ , a Gaussova funkcija opisuje međukorelaciju probnog i pumpnog pulsa te daje ograničenje preciznosti eksperimenta zbog konačnog trajanja pulseva. Puna širina na pola maksimuma te Gaussove funkcije daje trajanje međukorelacije,  $\Delta t = 2\sqrt{2 \ln 2} \sigma$ . Mjerenje tranzijentne apsorpcije za kraći interval kašnjenja probe je prikazano na Slici 8.2. Pumpni pulsevi za ovo mjerenje također nisu prolazili kroz kompresor, a korak kašnjenja između dva mjerenja je 10 fs (kao i na ostalim mjerenjima koja će biti prikazana). Na Slici 8.2 (b) i 8.2 (c) su prikazani signali promjene optičke gustoće za valne duljine  $\lambda_1 = 450$  nm i  $\lambda_2 = 550$  nm te prilagodbe konvolucije Gaussove funkcije i eksponencijalne padajuće funkcije. Pune širine na pola maksimuma trajanja prilagođene krivulje iznose  $\Delta t_1 = 145$  fs i  $\Delta t_2 = 179$  fs i daju informaciju o vremenskoj rezoluciji eksperimenta.

Na Slici 8.2 može se uočiti trag pozitivnog signala koji se pojavljuje prije signala tranzijentne apsorpcije i oblikom odgovara cvrkutu probnog pulsa. Trag se javlja nekoliko stotina femtosekundi prije pojave pozitivnog tranzijenta povezanog s apsorpcijom pobuđenog stanja molekula rodamin B, a javlja se prvotno na manjim valnim duljinama. Taj signal je posljedica koherentnih artefakta opisanih u Poglavlju 6, a u nastavku će biti opisani nešto detaljnije. Napomena: nula vremenske skale odgovara određenom položaju translatora i nije nužno povezana s početkom signala.

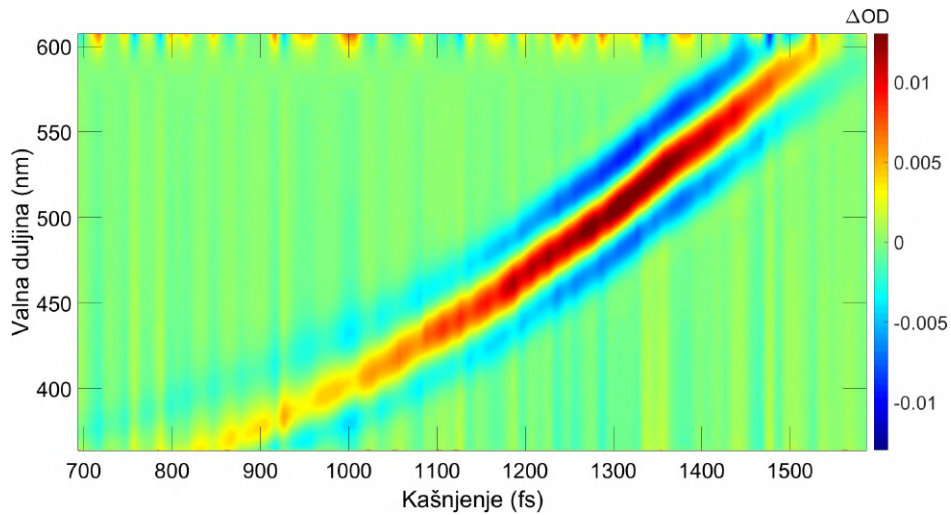
Mjerenje prikazano na Slici 8.3 je rađeno s pumpnim pulsevima koji su prolazili kroz kompresor od prizmi napravljenih od SF10 stakla. Udaljenost između prizmi je iznosila 13.4 cm. Na spektrogramu se može uočava izraženiji signal koherentnih artefakta, a glavni doprinos je od međufazne modulacije. Izraženiji signal međufazne modulacije ukazuje na skraćivanje pumpnog pulsa u odnosu na mjerenja bez kompresora jer je prosječna snaga pulsa ostala gotovo identična. Prisutnost ovog signala smanjuje točnost parametara dobivenih prilagodbom konvolucije jer se promijenio oblik signala za trenutke kašnjenja koji odgovaraju pojavi signala, odnosno početnom rastu u slučaju pozitivnog signala i početnom padu u slučaju negativnog signala. Prilagodbe konvolucije za valne duljine  $\lambda_1 = 460$  nm i  $\lambda_2 = 570$  nm su prikazane na Slici 8.3 (b) i Slici 8.3 (c), a dobivene vremenske rezolucije su  $\Delta t_1 = 45$  fs i  $\Delta t_2 = 106$  fs. Može se uočiti da su se vremenske rezolucije kraće nego za slučaj kada se nije koristio kompresor pa se može zaključiti da je bolja rezolucija posljedica kraćeg trajanja pumpnog pulsa. Neslaganje između  $\Delta t_1$  i  $\Delta t_2$  dolazi zbog signala međufazne modulacije. Vremenska rezolucija dobivena za negativni signal se povećava u odnosu



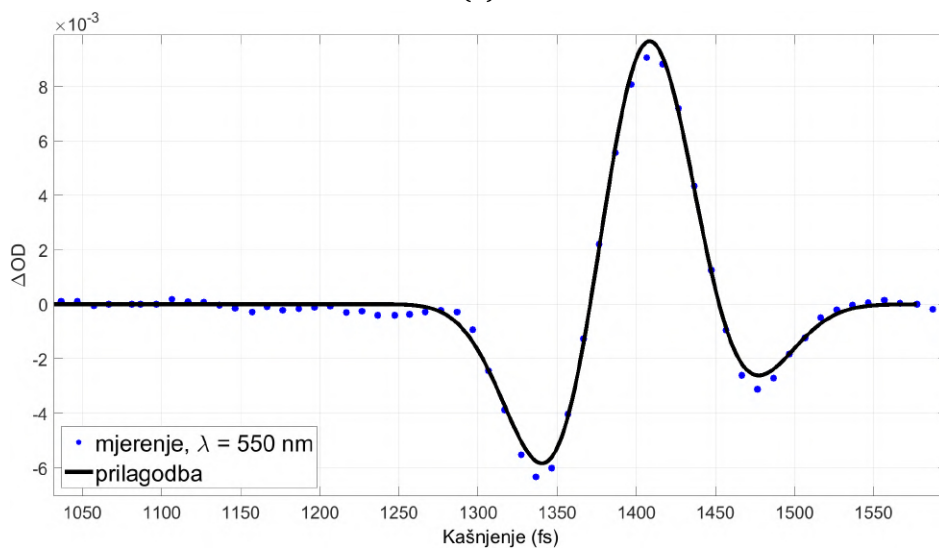
Slika 8.3: Tranzijentna apsorpcija rodamina B, pumpni puls je komprimiran u kompresoru sa SF10 prizmama koje su razmaknute  $L = 13.4$  cm. (a) Tranzijentna apsorpcija. Promjena optičke gustoće za (b) valnu duljinu  $\lambda_1 = 460$  nm i (c) valnu duljinu  $\lambda_2 = 570$  nm te prilagodba konvolucije. Dobivene vremenske rezolucije su:  $\Delta t_1 = 45$  fs i  $\Delta t_2 = 106$  fs.

na pozitivni signal jer se pozitivni dio signala međufazne modulacije, koji je na nešto većem vremenskom koraku, zbroji sa signalom izbjeljivanja osnovnog stanja i stimulirane emisije.

Izgled signala međufazne modulacije se može vidjeti na Slici 8.4 na kojoj je prikazano mjerenje u otapalu (metanol). Prilikom ovog mjerenja razmak između prizmi je iznosio 15 cm. Dobiveni signal je većeg iznosa i uži za valne duljine koje su bliže centralnoj valnoj duljini pumpnog pulsa. Na Slici 8.4 (b) je prikazana promjena optičke



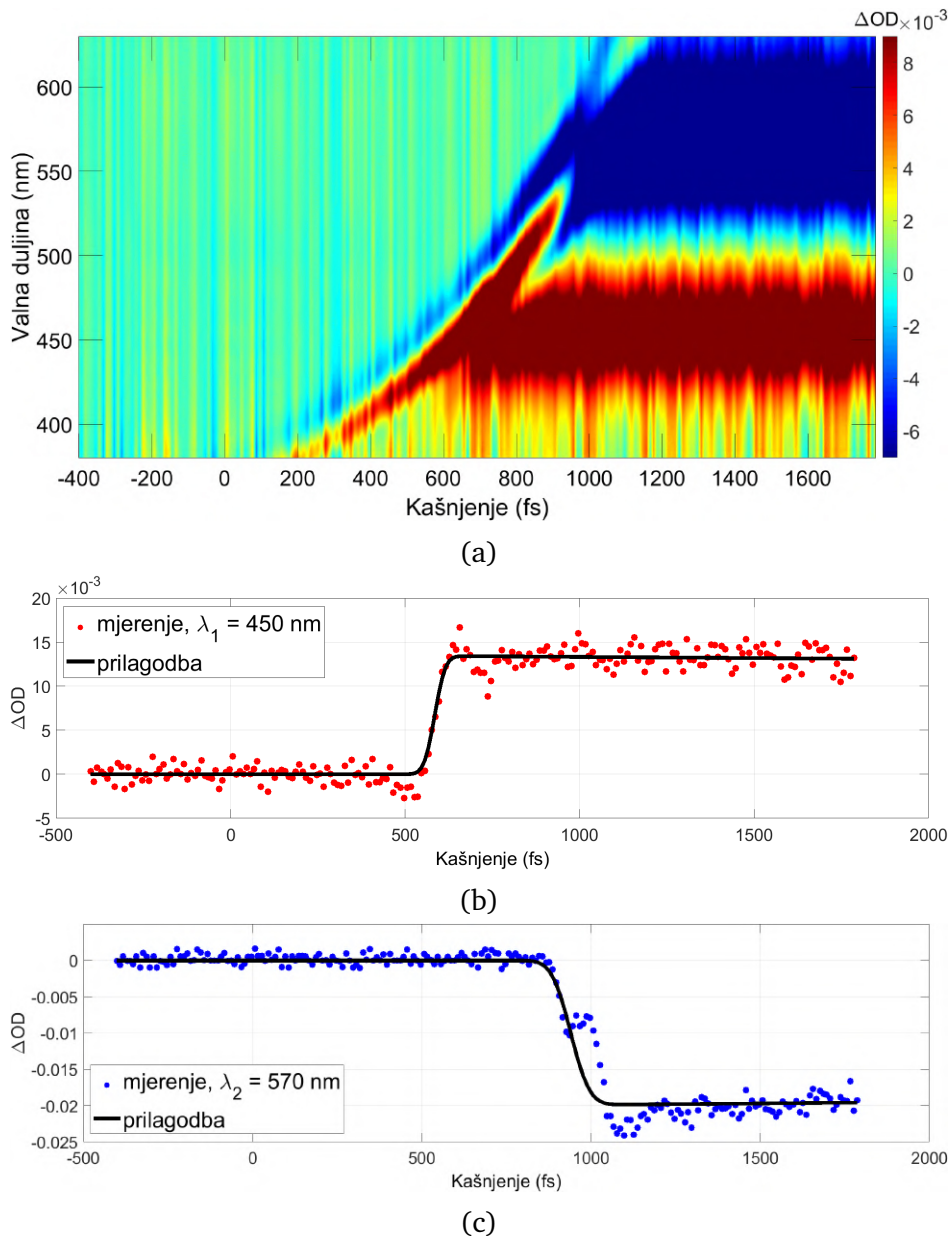
(a)



(b)

Slika 8.4: Mjerenje međufazne modulacije u metanolu, pumpni puls je komprimiran u kompresoru sa SF10 prizmama koje su razmaknute  $L = 15$  cm. (a) Tranzijentna apsorpcija, (b) promjena optičke gustoće za valnu duljinu  $\lambda = 550$  nm te prilagodba međufazne modulacije. Dobiveno trajanje pumpnog pulsa iznosi 132 fs.

gustoće za valnu duljinu pumpe te je napravljena prilagodba na izraz (6.2) koji opisuje promjenu optičke gustoće uzrokovane međufaznom modulacijom. Iz prilagodbe izraza (6.2) se dobilo trajanje pumpnog pulsa od 132 fs koje daje grubu procjenu vremenske rezolucije. Ova procjena se može usporediti s vremenskim rezolucijama dobivenim mjerenjem tranzijentne apsorpcije rodamina B za isti položaj prizmi kompresora (Slika 8.5). Te vremenske rezolucije su jednake:  $\Delta t_1 = 55$  fs i  $\Delta t_2 = 104$  fs. Jedan od razloga dobivene lošije vremenske rezolucije kod mjerenja u otapalu je taj što je moguće da signal nije samo posljedica međufazne modulacije. Drugi artefakti mogu izmijeniti ukupni signal, a signal može doći i od efekata u kivetu. Nadalje, izraz



Slika 8.5: Tranzijentna apsorpcija rodamina B, pumpni puls je komprimiran u kompresoru sa SF10 prizmama koje su razmaknute  $L = 15$  cm. (a) Tranzijentna apsorpcija. Promjena optičke gustoće za (b) valnu duljinu  $\lambda_1 = 450$  nm i (c) valnu duljinu  $\lambda_2 = 570$  nm te prilagodba konvolucije. Dobivene vremenske rezolucije su:  $\Delta t_1 = 55$  fs i  $\Delta t_2 = 104$  fs.

prilagodbe je aproksimativan i ne uzima u obzir različitu disperziju probnog i pumpnog pulsa koja dovodi do različitih brzina propagacije valnih duljina. Različite brzine propagacije su uzrok širenja signala za manje valne duljine, gdje se signal počinje razdvajati na dva signala. Signal je uzak prema valnim duljinama bliskim centralnoj valnoj duljini pumpe jer te valne duljine imaju sličnu disperziju u otapalu. Još jedan razlog neslaganja je, već spomenuti, utjecaj međufazne modulacije na točnost prilagodbe konvolucije za mjerenja tranzijentne apsorpcije rodamina B. Signal međufazne

modulacije bi se mogao ukloniti iz mjerenja tranzijentne apsorpcije rodamina B oduzimanjem mjerenja u čistom otapalu od mjerenja tranzijentne apsorpcije rodamina B. Takva metoda se nije koristila zbog toga što se nisu mogli postići identični uvjeti za ta dva mjerenja. Vraćanje kivete na postolje nakon promijene uzorka može promijeniti položaj kivete u odnosu na područje preklapanja zraka što rezultira različitim signalima. Dodatno, prolaskom pumpe kroz otopinu dolazi do značajne apsorpcije pa izmjereni signal nema istu amplitudu i oblik pa oduzimanje signala neće biti idealno.

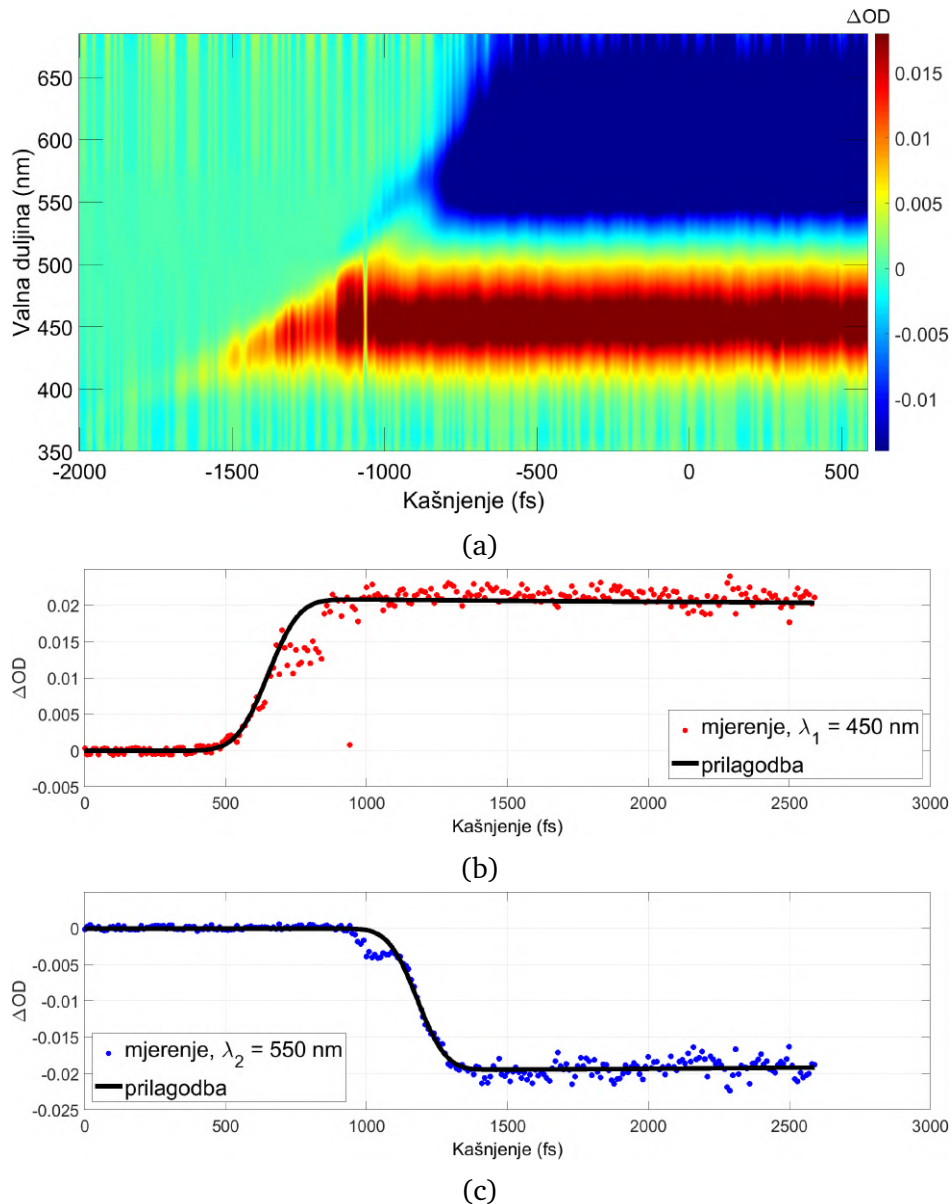
U Dodatku D su prikazana dodatna mjerenja tranzijentne apsorpcije rodamina B sa SF10 prizmama u kompresoru za razmake između prizmi od 12 cm (Slika D.1) i 14.1 cm (Slika D.2). Vremenske rezolucije za mjerenje prikazano na Slici D.1 iznose  $\Delta t_1 = 212$  fs i  $\Delta t_2 = 212$  fs te se može zaključiti da je udaljenost između prizmi premala da se kompenzira pozitivna vrijednost disperzije grupnog kašnjenja pa se pulsevi ne skraćuju. Na spektrogramu Slici D.1 (a) se može uočiti da je signal međufazne modulacije slab, što je posljedica duljeg trajanja pumpnog pulsa. Vremenske rezolucije za mjerenje kada je udaljenost između prizmi bila 14.1 cm iznose  $\Delta t_1 = 45$  fs i  $\Delta t_2 = 99$  fs, a signal je sličnog izgleda kao mjerenja za udaljenosti od 13.4 cm i 15 cm.

Mjerenja su rađena i s pumpnim pulsevima koji su komprimirani pomoću kvarcnih prizmi. Na Slici 8.6 je prikazano mjerenje tranzijentne apsorpcije rodamina B za udaljenost prizmi od 61 cm. Dobivene vremenske rezolucije iznose  $\Delta t_1 = 188$  fs,  $\Delta t_2 = 177$  fs. Promjene optičke gustoće prikazane na Slici 8.6 (b) i Slici 8.6 (c) pokazuju da artefakti prisutni za vremena kašnjenja oko pojave signala utječu na točnost prilagodbe konvolucije i, posljedično, na dobivene vremenske rezolucije. Može se primijetiti da je iznos signala u ovom mjerenju nešto veći nego za ranija mjerenja. Jačina signala ovisi o intenzitetima pumpe i probe, ali i o kutu pod kojim su preklapljene te zrake. Različiti uvjeti mjerenja dolaze od određenih modifikacija u eksperimentalnom postavu (npr. promjena duljine između prizmi i optičkog puta) i različitih karakteristika korištenih zraka (npr. fluktuacije intenziteta).

U Dodatku D su prikazana mjerenja tranzijentne apsorpcije rodamina B za udaljenost kvarcnih prizmi od 36.8 cm (Slika D.3) i 49.5 cm (Slika D.4). Dobivene vremenske rezolucije su  $\Delta t_1 = 163$  fs,  $\Delta t_2 = 117$  fs za mjerenje prikazano na Slici D.3 te  $\Delta t_1 = 174$  fs,  $\Delta t_2 = 183$  fs za mjerenje prikazano na Slici D.4. Iako su ovi podaci bliski podacima dobivenim za udaljenost prizmi od 61 cm, promatranjem sig-

nala promjene optičke gustoće može se uočiti da za vremena pojave signala se ne uočava prisutnost signala međufazne modulacije koja bi mijenjala vremensku rezoluciju pa se može zaključiti da su vremena trajanja pumpnih pulseva za mjerenja s udaljenostima prizmi od 36.8 cm i 49.5 cm nešto duža od mjerenja gdje je udaljenost prizmi iznosila 61 cm.

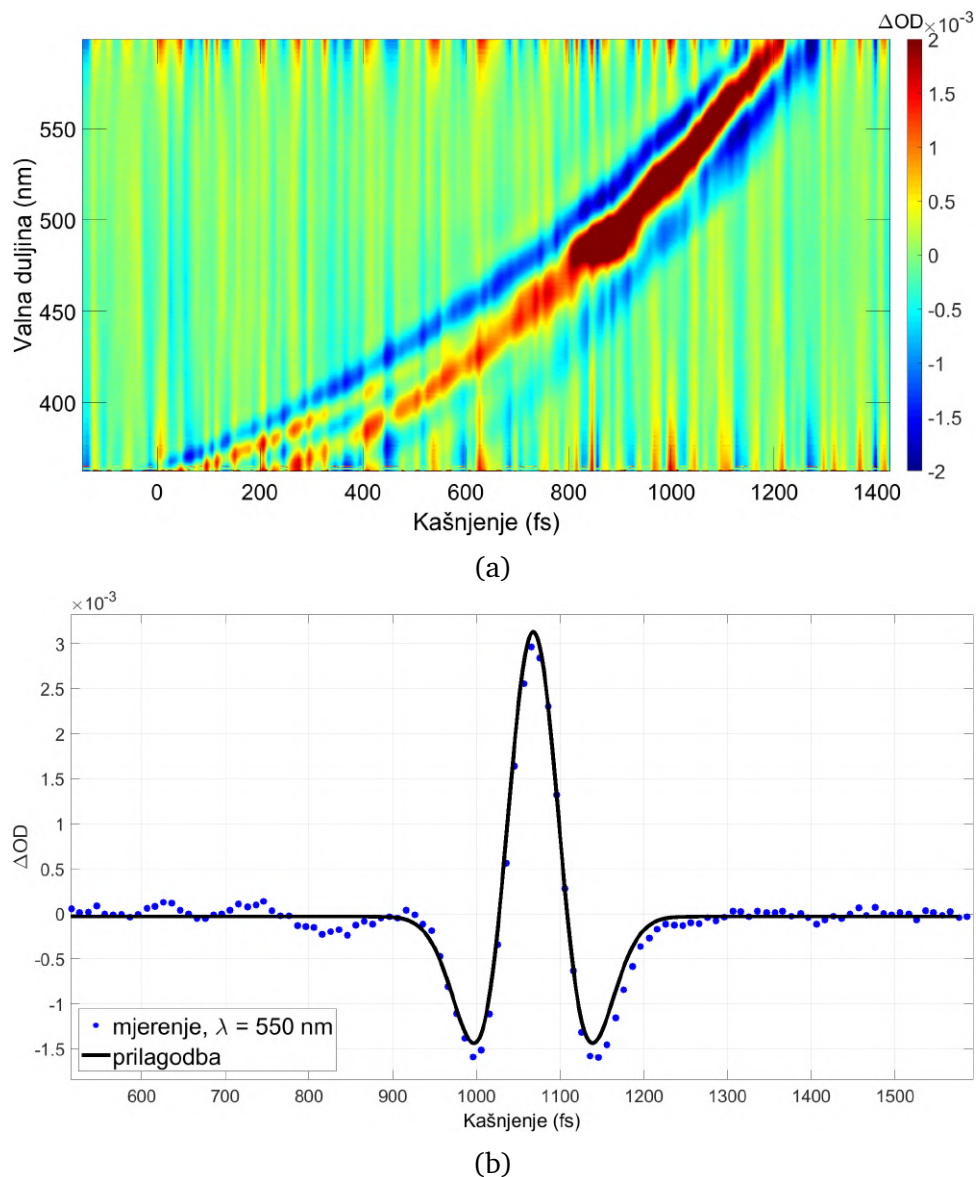
Za udaljenost kvarcnih prizmi od 61 cm izmjerena je signal međufazne modulacije u otapalu te je on prikazan na Slici 8.7. Može se primijetiti sužavanje signala na



Slika 8.6: Tranzijentna apsorpcija rodamina B, pumpni puls je komprimiran u kompresoru s kvarcnim prizmama koje su razmaknute  $L = 61$  cm. (a) Tranzijentna apsorpcija. Promjena optičke gustoće za (b) valnu duljinu  $\lambda_1 = 450$  nm i (c) valnu duljinu  $\lambda_2 = 550$  nm te prilagodba konvolucije. Dobivene vremenske rezolucije su:  $\Delta t_1 = 188$  fs,  $\Delta t_2 = 177$  fs.



većim valnim duljinama. Na nižim valnim duljinama se može uočiti razdvajanje signala što je posljedica disperzije pulseva. Na Slici 8.7. (b) dana je prilagodba izraza (6.2) iz kojeg se dobije trajanje pumpnog pulsa od 137 fs što je približno jednako mjerenju signala otapala kod kojeg su se koristile prizme od SF10 stakla. U Tablici 8.1 su prikazane sve vrijednosti vremenskih rezolucija prikazanih mjerenja kod kojih se koristio kompresor od prizmi napravljenih od SF10 stakla, a u Tablici 8.2 su vrijednosti za mjerenja s kvarcnim prizmama.



Slika 8.7: Mjerenje međufazne modulacije u metanolu, pumpni puls je komprimiran u kompresoru s kvarcnim prizmama koje su razmaknute  $L = 61$  cm. (a) Tranzijentna apsorpcija, (b) promjena optičke gustoće za valnu duljinu  $\lambda = 550$  nm te prilagodba međufazne modulacije. Dobiveno trajanje pumpnog pulsa iznosi 137 fs.

$L(\text{cm})$	$\Delta t_1(\text{fs})$	$\Delta t_2(\text{fs})$
12	212	212
13.4	45	106
14.1	45	99
15	55	104

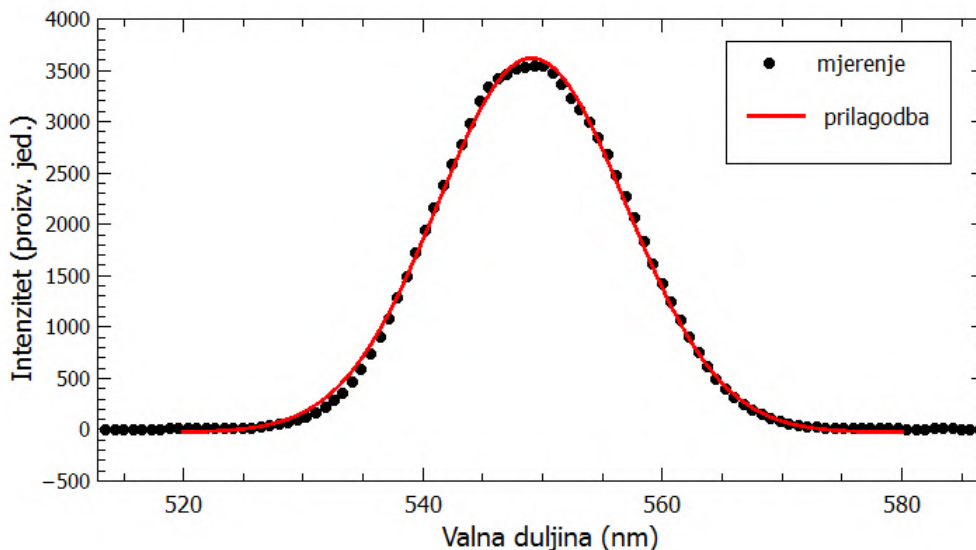
Tablica 8.1: Vremenske rezolucije dobivene za mjerenja tranzijentne apsorpcije sa SF10 prizmama za različite udaljenosti među prizmama.

$L(\text{cm})$	$\Delta t_1(\text{fs})$	$\Delta t_2(\text{fs})$
36.8	163	117
49.5	174	183
61	188	177

Tablica 8.2: Vremenske rezolucije dobivene za mjerenja tranzijentne apsorpcije s kvarcnim prizmama za različite udaljenosti među prizmama.

## 8.2 Mjerenje karakteristika pulseva

Odabir valne duljine izlaznog pulsa iz NOPA-e se vršio pomoću spektrometra koji daje spektar pulseva u realnom vremenu. Spektar pulsa se mjerio neposredno nakon izlaska pulsa iz  $\text{BBO}_{\text{NOPA}}$  kristala. Takav spektar je prikazan na Slici 8.8 zajedno s prilagodbom Gaussove funkcije. Iz prilagodbe se dobije centralna valna duljina iznosa  $\lambda = 549 \text{ nm}$  te puna širina na pola maksimuma  $\Delta\lambda = 18.6 \text{ nm}$ .

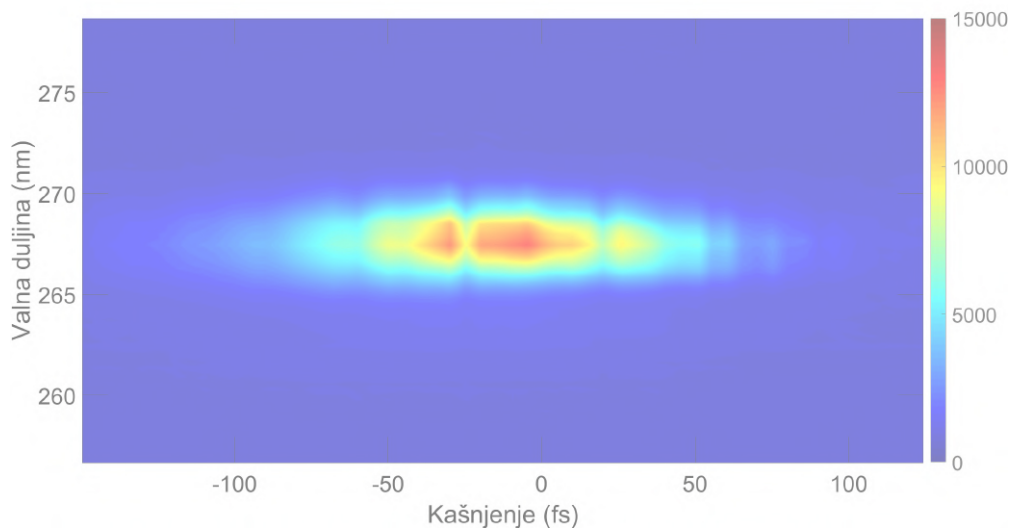


Slika 8.8: Spektar izlaznog signala iz nekolinearnog optičkog parametarskog pojačala bez kompresora te prilagodba Gaussove funkcije. Iz prilagodbe dobivene su vrijednosti centralne valne duljine  $\lambda = 549 \text{ nm}$  i spektralne širine  $\Delta\lambda = 18.6 \text{ nm}$ .

Kako bismo provjerali vremensko trajanje NOPA pulsa i usporedili ga s parame-

trima koji se dobivaju iz prilagodbi kinetičkih profila za kraj je izrađen jednostavan autokorelator za FROG mjerenja. Korišten je najtanji u laboratoriju dostupan BBO kristal čija je debljina od  $100 \mu\text{m}$  ograničavala fazno usklađeni spektralni pojas na  $6.8 \text{ nm}$ , što je određivalo donju granicu vremenskog trajanja pulseva koji se mogu točno izmjeriti, a ona iznosi  $65.5 \text{ fs}$ .

Na Slici 8.9 je prikazan spektrogram izlaznog signala iz NOPA-e dobiven FROG tehnikom mjerenja. Mjerali su se pulsevi koji su prošli kroz kompresor napravljen od kvarcnih prizmi udaljenih  $61 \text{ cm}$ . Vremenski korak kašnjenja između dvije replike pulseva je iznosio  $5 \text{ fs}$ . Dobiven je iznos trajanja pulsa od  $88 \text{ fs}$ , a njegova spektralna širina iznosi  $8.15 \text{ nm}$ . Dobiveno vrijeme trajanja se može usporediti s vremenom trajanja pumpnog pulsa dobivenog mjerenjem signala međufazne modulacije otapala koje iznosi  $137 \text{ fs}$  (Slika 8.7). Oba mjerenja su rađena za istu udaljenost kompresora. Veće vrijeme trajanja dobiveno mjerenjem signala međufazne modulacije se može objasniti time što je izraz za koji se radila prilagodba aproksimativan jer disperzija pulseva nije uzeta u obzir, a izraz je dobiven uz pretpostavku slabog signala međufazne modulacije. Dodatno, kao što je spomenuto ranije, signal dobiven mjerenjem u otapalu nije isključivo signal međufazne modulacije metanola.



Slika 8.9: FROG spektrogram izlaznog signala iz nekolinearnog optičkog parametarskog pojačala. Dobiveno vrijeme trajanja pulsa iznosi  $88 \text{ fs}$ , a spektralna širina iznosi  $8.15 \text{ nm}$ .

## 9 Zaključak

U ovom diplomskom radu proučavala se ultrabrza tranzijentna apsorpcija molekula rodamina B. Probni puls se dobio stvaranjem superkontinuuma bijele svjetlosti u pločici kalcijevog fluorida. Pumpni puls valne duljine 550 nm se dobio u nekolinarnom optičkom parametarskom pojačalu te je komprimiran u optičkom prizmenom kompresoru. Prikazani su rezultati tranzijentne apsorpcije, a za pojedine valne duljine prilagođena je krivulja konvolucije Gaussove funkcije i eksponencijalne padajuće funkcije. Iz parametra prilagodbe određena je vremenska razlučivost mjerenja. Zaključeno je da se ovom metodom točnije mogu dobiti vremenske razlučivosti za duže pumpne pulseve jer kod kraćih pumpnih pulseva dolazi do pojave signala od koherentnih artefakta, prvenstveno međufazne modulacije čiji se signal javlja kada su preklapljeni pumpni i probni puls. Signal koherentnih artefakta se mjerio posebno i u čistom otapalu. Mjerenja tranzijentne apsorpcije su rađena za dvije vrste prizmi u kompresoru te za različite udaljenosti između prizmi, a dobivena mjerenja su uspoređena i s mjerenjima dobivenim u slučaju kada pulsevi nisu prolazili kroz kompresor. Iz dobivenih rezultata je vidljiva razlika u vremenskim razlučivostima između pojedinih konfiguracija. Vremenske razlučivosti dobivene mjerenjem tranzijentne apsorpcije su se kretale između 45 fs i 212 fs.

Prikazano je i mjerenje spektra pumpnog pulsa prije kompresora iz čega se dobila centralna valna duljina pulsa i spektralna širina. Dodatno je provedeno mjerenje duljine trajanja komprimiranog pumpnog pulsa pomoću FROG metode te je prikazan spektrogram mjerenja.

Postav za tranzijentnu apsorpciju koji je optimiziran kroz izradu ovog rada može se koristiti za daljnja mjerenja tranzijentne apsorpcije, a zbog mogućnosti promjene valne duljine pumpnog pulsa za širok spektar valnih duljina vidljivog dijela svjetlosti, može se koristiti za pobudu različitih fotoaktivnih sustava (molekule, kristali, nanočestice) te npr. mjerenja ovisnosti fotodinamike određenog sustava o energiji pobude.

# Dodaci

## Dodatak A Stvaranje drugog harmonika

Stvaranje drugog harmonika je poseban slučaj stvaranja zbroja frekvencije kod kojeg su ulazne frekvencije jednake. Za ulazno polje frekvencije  $\omega_1$ , nelinearna interakcija u materijalu stvara zračenje na frekvenciji  $\omega_2 = 2\omega_1$ . Električno polje u materijalu u slučaju sporovarirajuće amplitude se može zapisati kao [1]:

$$E(z, t) = A_1(z)e^{-i(k_1z - \omega_1t)} + A_2(z)e^{-i(k_2z - \omega_2t)} + c.c., \quad (\text{A.1})$$

a ukupna polarizacija kao

$$P^{NL}(z, t) = 4\epsilon_0 d_{eff} A_1^*(z) A_2(z) e^{i[(k_1 - k_2)z - \omega_1t]} + 2\epsilon_0 d_{eff} A_1^2(z) e^{i(2k_1z - \omega_2t)} + c.c. . \quad (\text{A.2})$$

Uvrštavanjem u valnu jednadžbu (2.15) i primjenjivanjem uvjeta (2.19) dobiju se dvije jednadžbe koje opisuju prostorno ponašanje amplituda zračenja osnovne frekvencije i drugog harmonika:

$$\frac{dA_1}{dz} = \frac{2i\epsilon_0\mu_0\omega_1^2 d_{eff}}{k_1} A_1^* A_2 e^{-i\Delta kz}, \quad (\text{A.3a})$$

$$\frac{dA_2}{dz} = \frac{i\epsilon_0\mu_0\omega_2^2 d_{eff}}{k_2} A_1^2 e^{i\Delta kz}. \quad (\text{A.3b})$$

Definirana je veličina  $\Delta k = 2k_1 - k_2$  koja predstavlja neslaganje valnih vektora u slučaju stvaranja drugog harmonika. Rješenje u slučaju konstantne amplitude ulaznog zračenja se dobije direktnom integracijom izraza (A.3b). Intenzitet nakon interakcijske duljine  $L$  je jednak:

$$I_2(L) = \frac{2\omega^2 d_{eff}}{\epsilon_0 n_2 n_1^2 c^3} L^2 I_1^2 \frac{\sin(\Delta k L/2)}{\Delta k L/2} \quad (\text{A.4})$$

Uvjet faznog usklađivanja  $\Delta k = 2k_1 - k_2 = 0$  se može zapisati preko indeksa loma:

$$n(\omega_1) = n(2\omega_1). \quad (\text{A.5})$$

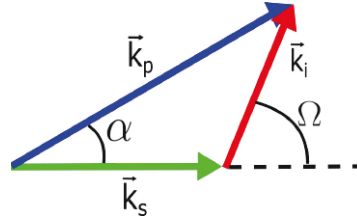
Kako za većinu materijala indeks loma je monotona (padajuća) funkcija valne dužine, takvi materijali ne mogu zadovoljiti uvjet usklađivanja faze. Za ispunjavanje uvjeta faznog usklađivanja biraju se dvolomni materijali, a indeks loma ovisno o kutu između propagacije vala i optičke osi se može dobiti iz relacije (2.30).

## Dodatak B Fazno usklađivanje nekolinernog optičkog parametarskog pojačala

Uvjet fazne usklađenosti u nekolinearnom slučaju dan je vektorskom jednadžbom,

$$\Delta \mathbf{k}(\omega) = \mathbf{k}_p(\omega) - \mathbf{k}_i(\omega) - \mathbf{k}_s(\omega) = 0, \quad (\text{B.1})$$

a geometrijski odnos valnih vektora prikazan je na Slici B.1.



Slika B.1: Prikaz valnih vektora pumpe, signala i idlera u nekolinearnoj geometriji.

Raspisan po komponentama paralelnih i okomitih na valni vektor signala, uvjet faznog usklađivanja glasi:

$$\Delta k_{\parallel} = k_p \cos \alpha - k_s - k_i \cos \Omega = 0, \quad (\text{B.2a})$$

$$\Delta k_{\perp} = k_p \sin \alpha - k_i \sin \Omega = 0. \quad (\text{B.2b})$$

Ako su uvjeti (B.2a) i (B.2b) ispunjeni za valne vektore  $k_p(\omega_p)$ ,  $k_s(\omega_s)$  i  $k_i(\omega_i)$ , za povećanje frekvencije signala za  $\Delta\omega$  i za smanjenje frekvencije idlera za isti iznos, komponente neslaganja valnih vektora u prvom redu razvoja imaju sljedeći oblik:

$$\Delta k_{\parallel} \approx -\frac{\partial k_s}{\omega_s} \Delta\omega + \frac{\partial k_i}{\omega_i} \cos \Omega \Delta\omega - k_i \sin \Omega \frac{\partial \Omega}{\partial \omega_i} \Delta\omega, \quad (\text{B.3a})$$

$$\Delta k_{\perp} \approx \frac{\partial k_i}{\omega_i} \sin \Omega \Delta\omega + k_i \cos \Omega \frac{\partial \Omega}{\partial \omega_i} \Delta\omega. \quad (\text{B.3b})$$

Da bi se postiglo fazno usklađivanje za frekventni pojas  $\Delta\omega$ , komponente neslaganja valnih vektora  $\Delta k_{\parallel}$  i  $\Delta k_{\perp}$  moraju iščezavati. Množenjem izraza (B.3a) s  $\cos \Omega$  i izraza

(B.3b) sa  $\sin \Omega$ , dobije se uvjet

$$\frac{\partial k_i}{\partial \omega_i} - \cos \Omega \frac{\partial k_s}{\partial \omega_s}, \quad (\text{B.4})$$

odnosno, napisan preko grupnih brzina:

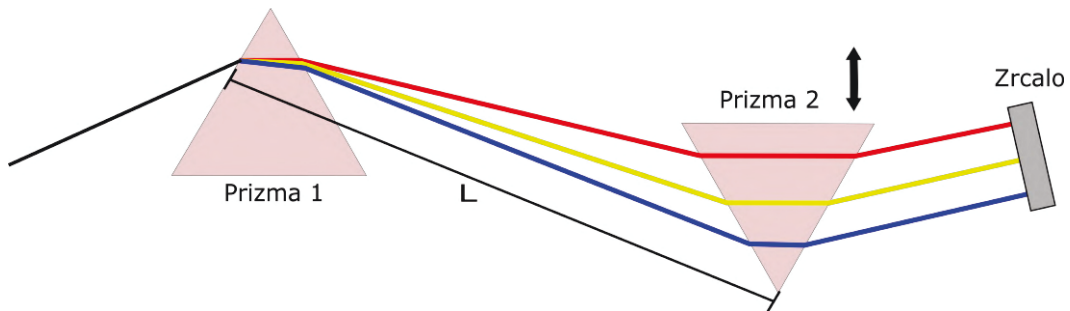
$$v_{gs} = v_{gi} \cos \Omega. \quad (\text{B.5})$$

Uvjet usklađivanja faza za širok frekventni spektar je ispunjen u slučaju podudaranja brzine signala i projekcije brzine idlera (na vektor brzine signala).



## Dodatak C Optički kompresor

Optički kompresor se koristi za kompenzaciju cvrkuta dobivenog propagacijom ultrakratkih pulseva kroz medij s normalnom disperzijom. Najpopularnije izvedbe koriste dvije ili četiri prizme ili optičke rešetke. Za skraćivanje pulseva iz optičkih parametarskih pojačala najčešće se koriste prizme. Optičke rešetke omogućavaju veću kompenzaciju za isti prostorni raspored, ali uvode veće energetske gubitke. U ovom dodatku je opisan kompresor s dvije prizme, a prikazan je na Slici C.1.



Slika C.1: Optički kompresor s dvije prizme.

Kod pulsa s pozitivnim cvrkutom, odnosno s pozitivnom disperzijom grupnog kašnjenja ( $GDD$ ), veće valne duljine su u vodećem dijelu pulsa. Skraćivanje trajanja pulsa se može postići spektralnom dekompozicijom pulsa u prostoru i propagacijom različitih spektralnih dijelova različitim optičkim putevima. Ako je optički put za veće valne duljine dulji nego za manje valne duljine, ponovnim skupljanjem pulsa u prostoru, nakon propagacije kroz kompresor, može se postići negativna disperzija čime će se puls skratiti u vremenu. Pravilnim postavom kompresora moguće je dobiti pulseve koji su gotovo ograničeni transformacijom.

Spektralno širenje pulsa u prostoru se postiže prolaskom pulsa kroz prvu prizmu. Druga prizma kolimira puls i šalje ga na zrcalo koje vraća puls na drugu prizmu. Druga prizma zatim prostorno sužuje puls koji se vraća na prvu prizmu gdje se puls ponovo kolimira. Optički put je različiti za niže i više valne duljine zbog različitih duljina propagacije u zraku i kroz prizme.

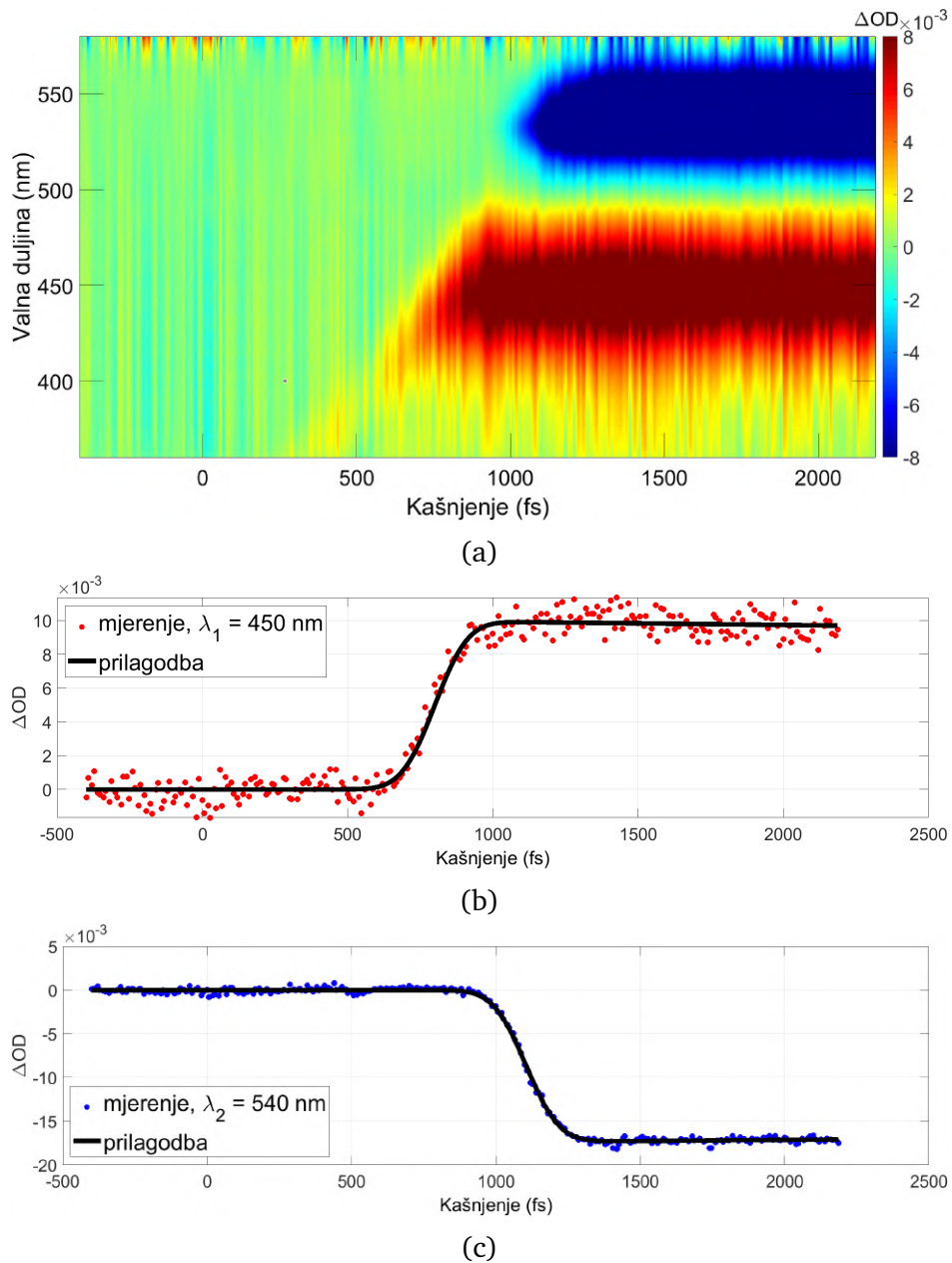
Disperzija grupnog kašnjenja koju dobije puls prolaskom kroz par prizmi, uz uvjet malih kuteva disperzije, je dana s izrazom [26]

$$GDD = \frac{4\lambda^3}{\pi c} \left[ -L \left( \frac{dn}{d\lambda} \right)^2 + D_{1/e^2} \frac{d^2n}{d\lambda^2} \right], \quad (C.1)$$

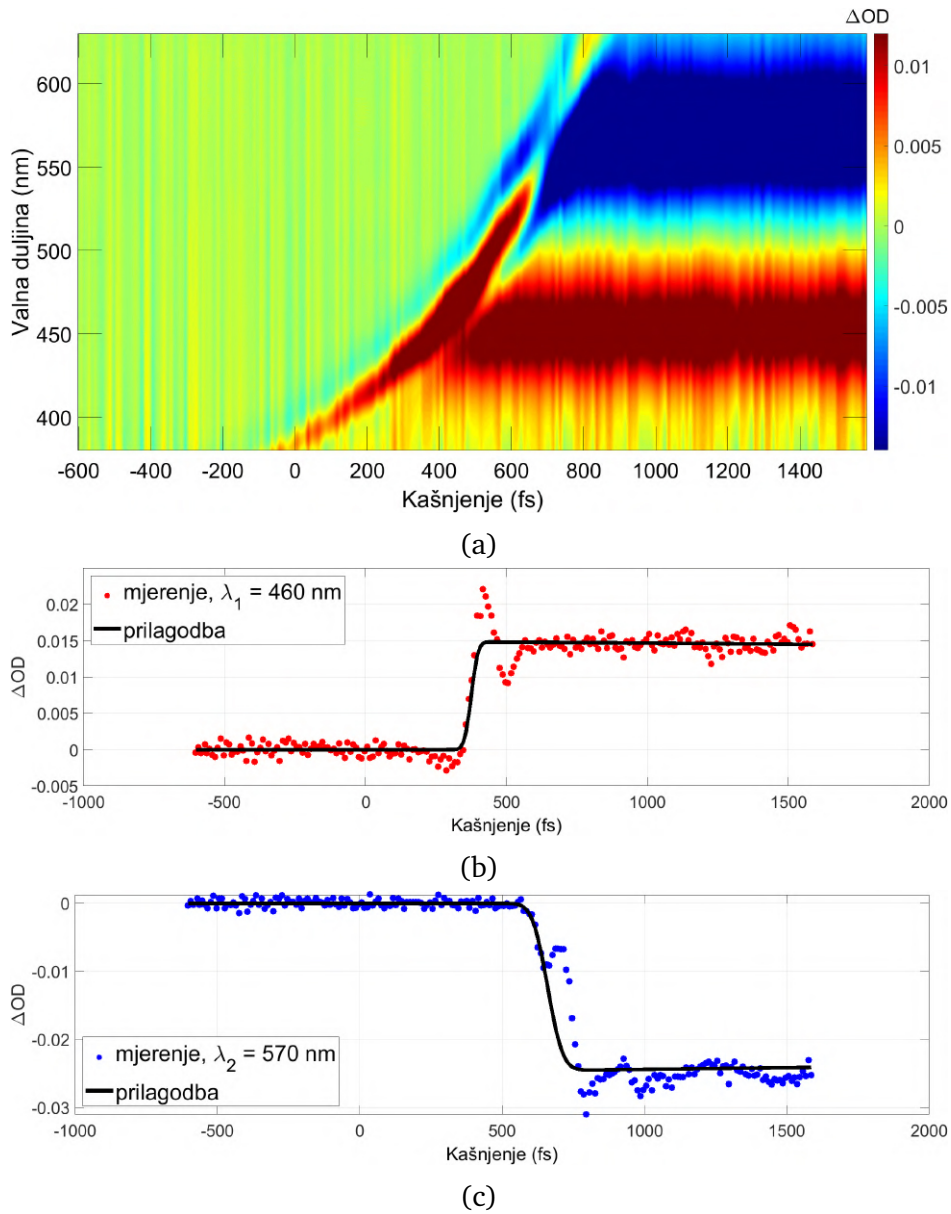
gdje je  $D_{1/e^2}$  promjer zrake na  $1/e^2$  intenziteta. Prvi član je negativan i ovisi o udaljenosti između prizmi, a drugi član je pozitivan i ovisi o putu zrake kroz prizme. Variranjem udaljenosti između prizmi i odabirom dijela prizme kroz koji će putovati zraka može se mijenjati predznak i iznos disperzije grupnog kašnjenja. Na Slici C.1 je pokazan smjer micanja druge prizme koji utječe na drugi član izraza (C.1).

Ulazni kut zrake i geometrija prizmi se odabire tako da se ispuni uvjet minimalne devijacije zrake koja izlazi iz prizme te Brewsterov kut upada koji omogućuje minimalne gubitke intenziteta.

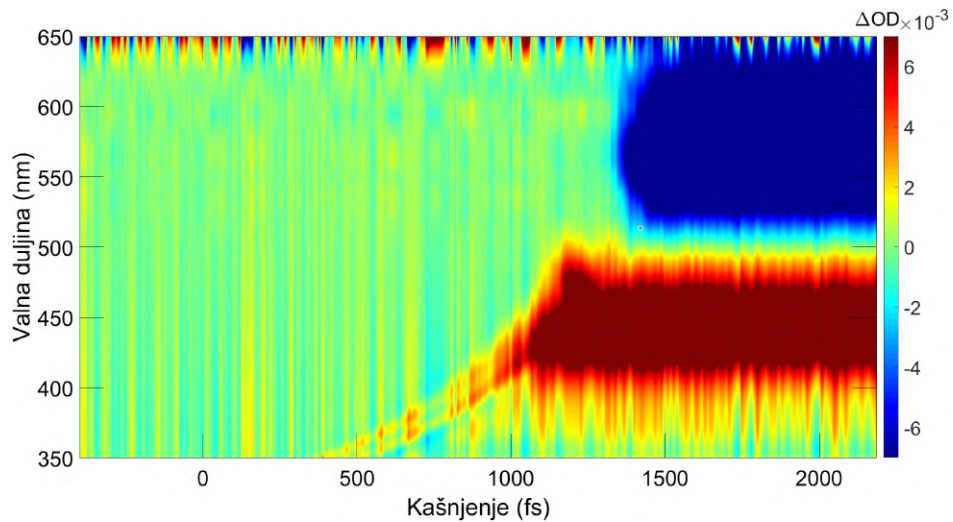
## Dodatak D Dodatni rezultati



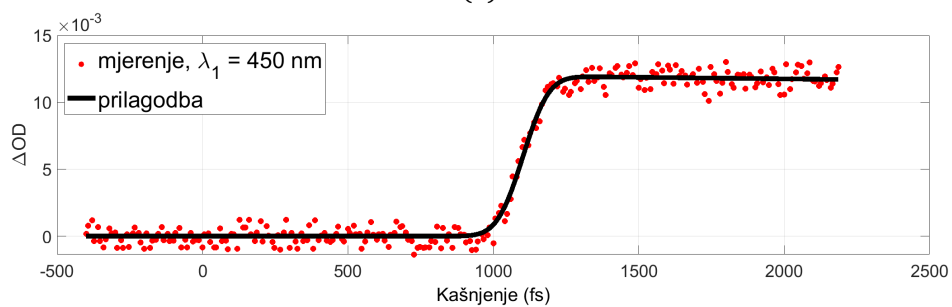
Slika D.1: Tranzijentna apsorpcija rodamina B, pumpni puls je komprimiran u kompresoru sa SF10 prizmama koje su razmaknute  $L = 12$  cm. (a) Tranzijentna apsorpcija. Promjena optičke gustoće za (b) valnu dužinu  $\lambda_1 = 460$  nm i (c) valnu dužinu  $\lambda_2 = 540$  nm te prilagodba konvolucije. Dobivene vremenske rezolucije su:  $\Delta t_1 = 212$  fs i  $\Delta t_2 = 212$  fs.



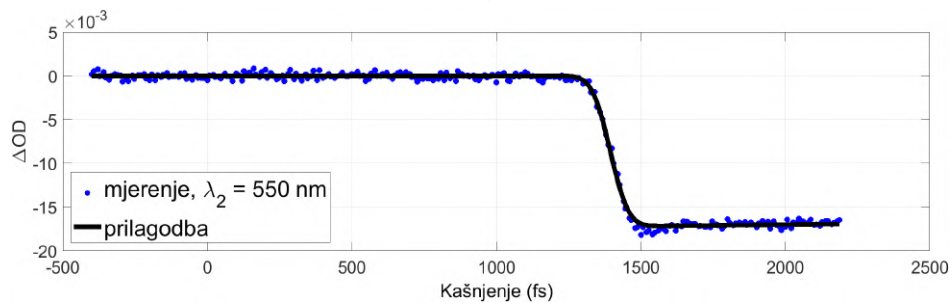
Slika D.2: Tranzijentna apsorpcija rodamina B, pumpni puls je komprimiran u kompresoru sa SF10 prizmama koje su razmaknute  $L = 14.1$  cm. (a) Tranzijentna apsorpcija. Promjena optičke gustoće za (b) valnu duljinu  $\lambda_1 = 460$  nm i (c) valnu duljinu  $\lambda_2 = 570$  nm te prilagodba konvolucije. Dobivene vremenske rezolucije su:  $\Delta t_1 = 45$  fs i  $\Delta t_2 = 99$  fs.



(a)

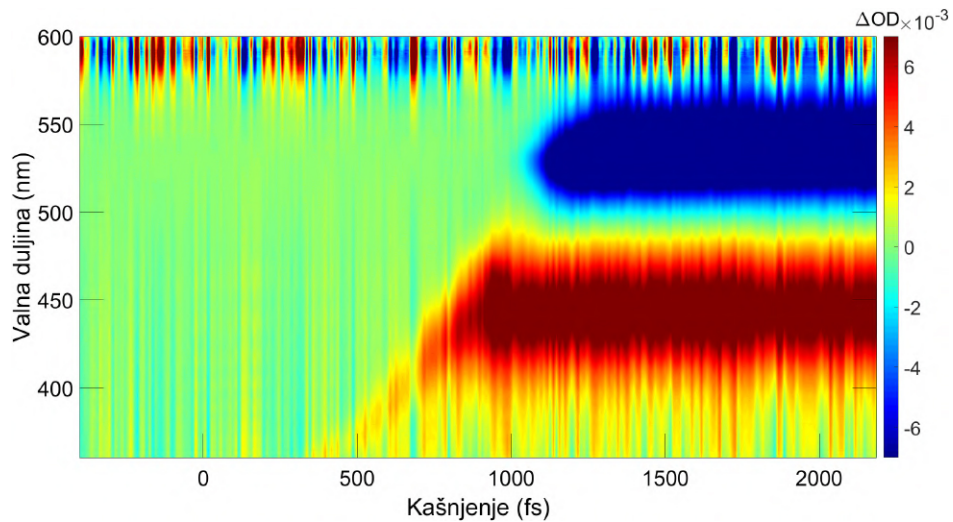


(b)

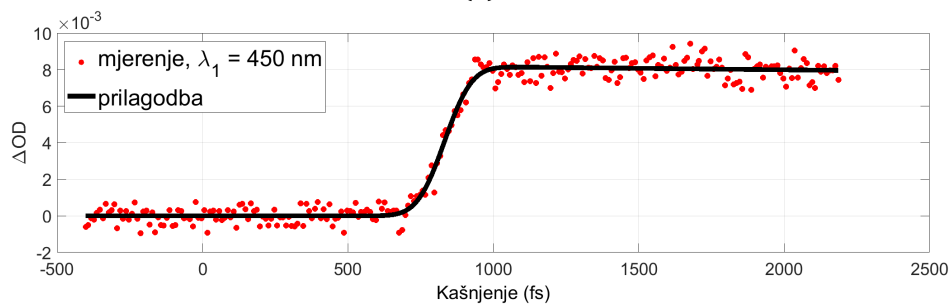


(c)

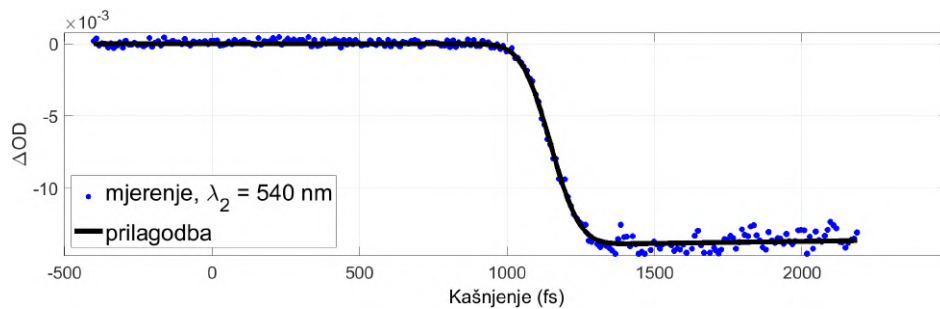
Slika D.3: Tranzijentna apsorpcija rodamina B, pumpni puls je komprimiran u kompresoru s kvarcnim prizmama koje su razmaknute  $L = 36.8$  cm. (a) Tranzijentna apsorpcija. Promjena optičke gustoće za (b) valnu duljinu  $\lambda_1 = 450$  nm i (c) valnu duljinu  $\lambda_2 = 550$  nm te prilagodba konvolucije. Dobivene vremenske rezolucije su:  $\Delta t_1 = 163$  fs i  $\Delta t_2 = 117$  fs.



(a)



(b)



(c)

Slika D.4: Tranzijentna apsorpcija rodamina B, pumpni puls je komprimiran u kompresoru s kvarcnim prizmama koje su razmaknute  $L = 49.5$  cm. (a) Tranzijentna apsorpcija. Promjena optičke gustoće za (b) valnu duljinu  $\lambda_1 = 450$  nm i (c) valnu duljinu  $\lambda_2 = 540$  nm te prilagodba konvolucije. Dobivene vremenske rezolucije su:  $\Delta t_1 = 174$  fs,  $\Delta t_2 = 183$  fs.

## Bibliography

- [1] Boyd, R. W. Nonlinear Optics. 2nd ed. San Diego : Elsevier Science, 2003.
- [2] Mazoni, C.; Cerullo, G. Design criteria for ultrafast optical parametric amplifiers. // J. Opt. 18 (2016), 103501
- [3] Zernike, F.; Midwinter, J. E. Applied Nonlinear Optics. New York : Wiley, 1973.
- [4] Gaumnitz, T.; Jain, A.; Pertot, Y.; Huppert, M.; Jordan, I.; Ardana-Lamas, F. Streaking of 43-attosecond soft-X-ray pulses generated by a passively CEP-stable mid-infrared driver. // Opt. Express 25, (2017), str. 27506-27518
- [5] Weiner, A. Ultrafast Optics (Wiley Series in Pure and Applied Optics). New York : Wiley, 2011.
- [6] Milonni P. W.; Eberly J. H. Laser Physics. New Jersey : Wiley, 2010.
- [7] Rulliere, C. Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments. 2nd ed. New York : Springer, 2005.
- [8] Cerullo, G.; De Silvestri, S. Ultrafast optical parametric amplifiers. // Rev. Sci. Instrum. 74, 1 (2003)
- [9] Forjan, M. Ultrabrza tranzijentna apsorpcija fotokemijskih reakcija. Diplomski rad. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 2018.
- [10] Li, C. Nonlinear Optics. Singapore : Springer, 2017.
- [11] Wittmann, E. Taming Optical Parametric Amplification: Stable few cycle pulses at 210 to 10000 nm from Ti:Sapphire and Yb-based lasers. Doktorski rad. München : der Ludwig-Maximilians-Universität, 2018.
- [12] Couaron, A.; Mysyrowicz, A. Femtosecond filamentation in transparent media. // Physics reports, Vol. 441, (2007), str. 47-189.
- [13] Homann, C. Optical parametric processes to the extreme: From new insights in first principles to tunability over more than 4 octaves. Doktorski rad. München : der Ludwig-Maximilians-Universität, 2012.

- [14] Fedorov, P. P.; Kokh, A. E.; Kononova, N. G. Barium borate  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a material for nonlinear optics. // Russ. Chem. Rev, 71 (8), (2002), str. 651-670.
- [15] Harris, S. E.; Oshman, M. K.; Byer, R. L. Observation of tunable optical parametric fluorescence. // Phys. Rev: Lett. 18, (1967), str. 732-734.
- [16] The McCamat Group, femtosecond spectroscopy of ultrafast photochemistry : Guide to NOPAs. University of Rochester, [http://www.sas.rochester.edu/chm/groups/mccamat/assets/pdf/documents\\_nopa.pdf](http://www.sas.rochester.edu/chm/groups/mccamat/assets/pdf/documents_nopa.pdf)
- [17] Spectra Physics, Technology and Applications Center: Application Note 29 - Prism Compressor for Ultrashort laser Pulses , [https://www.newport.com/medias/sys\\_master/images/images/hfb/hdd/9520061349918/DS-11065-Apps-Note-29-new-temp.pdf](https://www.newport.com/medias/sys_master/images/images/hfb/hdd/9520061349918/DS-11065-Apps-Note-29-new-temp.pdf)
- [18] Tokmakoff Group : Nonlinear spectroscopy. The University of Chicago, [http://home.uchicago.edu/~tokmakoff/NLS/Notes/11.1.-4.\\_Nonlinear\\_Spectroscopy\\_4-09.pdf](http://home.uchicago.edu/~tokmakoff/NLS/Notes/11.1.-4._Nonlinear_Spectroscopy_4-09.pdf)
- [19] Lorenc, M.; Ziolk, M.; Naskrecki, R.; Karolczak, J.; Kubicki, J.; Maciejewski, A. Artifacts in femtosecond transient absorption spectroscopy. // Appl. Phys. B 74, (2002), str. 19-27.
- [20] Kovalenko, S. A.; Dobryakov, A. L.; Ruthmann, J.; Ernsting, N. P. Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing. // Phys. Rev. A 59, 3 (1999), str. 2369-2384.
- [21] Tsunami, Mode-locked Ti:Sapphire Laser: User's Manual. Part Number 000-232A, Rev. D, June 2002.
- [22] 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. 24, (2014), str. 1015-1024.
- [23] Malý, P.; Ravensbergen, J.; Kennis, J. T. M.; van Grondlle, R.; Croce, R.; Mančal, T.; van Oort, B. Polarization-controlled optimal scatter suppression in transient absorption spectroscopy. // Sci. Rep. 7, (2017), 43484.



- [24] Catone, D.; O’Keeffe, P.; Satta, M.; Paladini, A.; Ciavardini, A.; Toschi, F.; Turcchini, S.; Avaldi, L. A combined theoretical and experimental study of the ultrafast photophysics of Rhodamine B. // *Mol. Phys.* 116, (2018), str. 2162-2171.
- [25] van Stokkum, I. H. M.; Larsen, S. D.; van Grondelle, R. Global and target analysis of time-resolved spectra. // *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* 1657, (2004) str. 82-104.
- [26] Fork, R. I.; Martinez, O. E.; Gordon, J. P. Negative dispersion using pairs of prisms. // *Opt. Lett.* 9, (1984) str. 150-152.