

WYKŁAD 6

Techniki specjalne w spektroskopii Ramana (SRS, SERS, rozpraszanie hiperramanowskie, CARS)

1

Prof. Dr Halina Abramczyk
Technical University of Lodz, Faculty of Chemistry
Institute of Applied Radiation Chemistry
Poland, 93-590 Lodz, Wroblewskiego 15
Phone:(+ 48 42) 631-31-88; fax:(+ 48 42) 684 00 43
[E-mail:abramczy@mitr.p.lodz.pl](mailto:abramczy@mitr.p.lodz.pl), <http://mitr.p.lodz.pl/evu>, <http://mitr.p.lodz.pl/raman>

6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

2

- Jeżeli na ośrodek działa kilka słabych pól elektrycznych (np. kilka wiązek laserowych), to w liniowym przybliżeniu polaryzacja elektryczna jest sumą polaryzacji od poszczególnych pól:

$$P(r,t) = P_1(r,t) + P_2(r,t) + P_3(r,t) + \dots$$

- Oznacza to, że słabe pola elektryczne spełniają zasadę superpozycji, według której fale elektromagnetyczne rozchodzą się w ośrodku niezależnie, bez wzajemnego oddziaływania. Wszystkie zjawiska optyczne podlegające tej zasadzie nazywamy *liniowymi zjawiskami optycznymi* wchodzącymi w zakres badań optyki liniowej. Jeżeli pola elektryczne są silne, nie można zakładać, że działają one na układ niezależnie. Pola elektryczne nie spełniają już zasady superpozycji, gdyż oddziałują na siebie. Wszystkie zjawiska optyczne, w których zasada superpozycji pól elektrycznych nie jest spełniona, nazywamy *nieliniowymi zjawiskami optycznymi*. Przykładem zjawisk nieliniowych jest zależność współczynnika załamania światła n od natężenia światła. Dla małych natężeń światła współczynnik załamania światła jest wielkością stałą. Jeżeli jednak na ośrodek pada światło o dużym natężeniu pola elektrycznego E , okaże się to nieprawdą. Badania Kerr'a wykazały, że współczynnik załamania jest proporcjonalny do E^2 , ciecz zaś staje się dwójłomna, podobnie jak kryształ jednoosiowy. Przykładem zjawisk liniowych jest absorpcja spełniająca prawo Lamberta i Beera

6.1.Optyka liniowa i nieliniowa

3

- Słabe pola elektryczne E promieniowania wywołują indukcję elektryczną D ,

$$D = E + 4\pi P$$

- która zależy od polaryzacji ośrodka P . Dla małych natężeń światła polaryzacja zależy liniowo od natężenia pola elektrycznego E :

$$P = \chi^{(1)} E$$

gdzie $\chi^{(1)}$ nosi nazwę podatności elektrycznej.

6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

4

- Wzór powyższy wynika z faktu, że polaryzacja ośrodka P jest sumą polaryzacji orientacyjnej P^{orient} ($P^{\text{orient}} = N \frac{\mu^2}{3kT} E$) i polaryzacji indukowanej P^{ind} ($P^{\text{ind}} = N\alpha E$) .

Gdy natężenie pola elektrycznego E wzrasta, polaryzacja ośrodka przestaje zależeć liniowo od E i wyraża się wzorem

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

Ponieważ podatność elektryczna nie jest w ogólności wielkością skalarną lecz tensorem, bardziej poprawny jest zapis

$$P_i = \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots$$

Dla powtarzających się indeksów występujących przy χ i natężeniu pola E należy wykonać sumowanie po składowych natężenia pola.

6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

5

- Wszystkie zjawiska optyczne, w których zasada superpozycji pól elektrycznych nie jest spełniona, nazywamy *nieliniowymi zjawiskami optycznymi*. Przykładem zjawisk nieliniowych jest zależność współczynnika załamania światła n od natężenia światła. Dla małych natężeń światła współczynnik załamania światła jest wielkością stałą. Jeżeli jednak na ośrodek pada światło o dużym natężeniu pola elektrycznego E , okaże się to nieprawdą. Badania Kerra wykazały, że współczynnik załamania jest proporcjonalny do E^2 . Przykładem zjawisk liniowych jest absorpcja spełniająca prawo Lamberta i Beera

$$T = I / I_0 = \exp(-\alpha cl)$$

$$A = \ln \frac{1}{T} = \alpha cl$$

- gdzie T jest transmisją układu i wyraża stosunek natężenia wiązki I , która przeszła przez ośrodek, do natężenia wiązki padającej I_0 , α jest współczynnikiem absorpcji, c - stężeniem substancji absorbującej światło, l zaś - długością drogi optycznej. W zakresie optyki liniowej współczynnik absorpcji nie zależy od natężenia światła. Dla większych natężeń światła współczynnik absorpcji zaczyna zależeć od tego natężenia.

6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

6

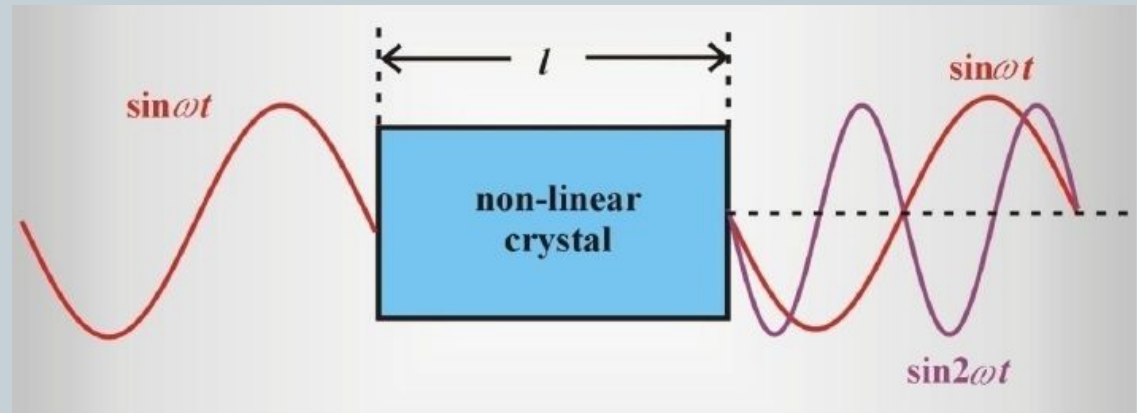
- **Zjawiska nieliniowe drugiego rzędu**

SHG (ang. Second Harmonic Generation)

Zjawiska nieliniowe drugiego rzędu opisane są drugim członem równania

$$P_i = \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad \text{czyli:}$$

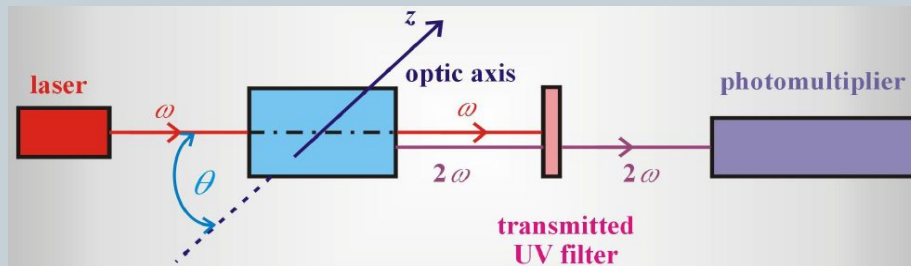
$$P_i = \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k$$



6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

7

- Po raz pierwszy generowanie drugiej harmonicznej zostało zaprezentowane w roku 1961 z wykorzystaniem lasera rubinowego. Światło lasera rubinowego o długości fali 694,3 nm skierowano na kryształ nieliniowy. Zmieniając kąt między kierunkiem wiązki laserowej i kierunkiem osi optycznej, przy pewnym kącie zauważymy, że wiązka światła laserowego, która wyszła z kryształu, ma dwie składowe: 694,3 nm oraz $694,3 \text{ nm}/2 = 347,15 \text{ nm}$. Tak więc obok składowej fundamentalnej, która nie zmienia swej częstości po przejściu przez kryształ, pojawia się dodatkowa składowa, zwana drugą harmoniczną o częstości 2 razy większej od częstości podstawowej. Proces generacji drugiej harmonicznej nazywany jest również procesem **SHG** (od angielskiego skrótu **Second Harmonic Generation**).



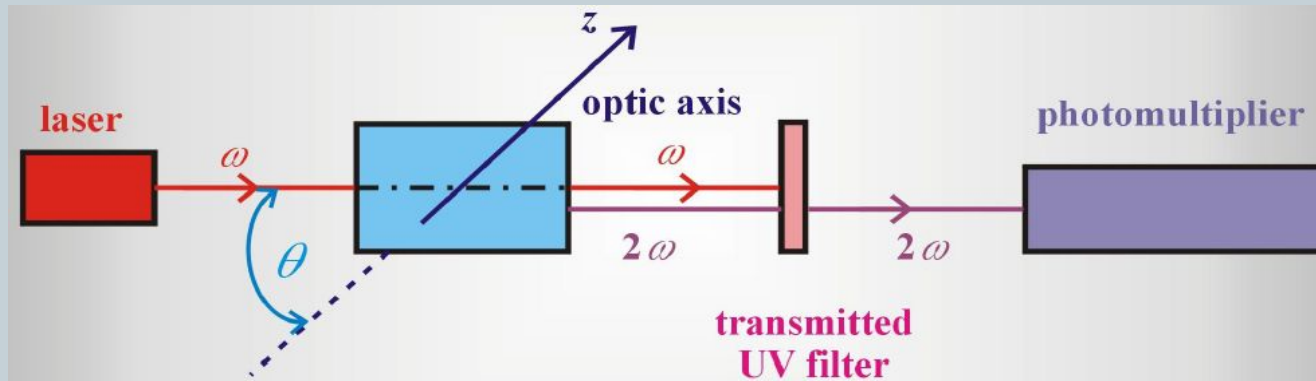
$$P_i^{(2)}(r, t) = \chi_{ijk}^{(2)} E_j(r, t) E_k(r, t) \\ = \chi_{ijk}^{(2)} E_0^2 \cos^2(k_1 r - \omega_1 t)$$

$$\cos^2 x = \frac{1 + \cos 2x}{2}$$

$$P_i^{(2)}(r, t) = \chi_{ijk}^{(2)}(0) \frac{E_0^2}{2} + \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)}(2\omega_1, 2k_1) E_0^2 \cos 2(k_1 r - \omega_1 t)$$

6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

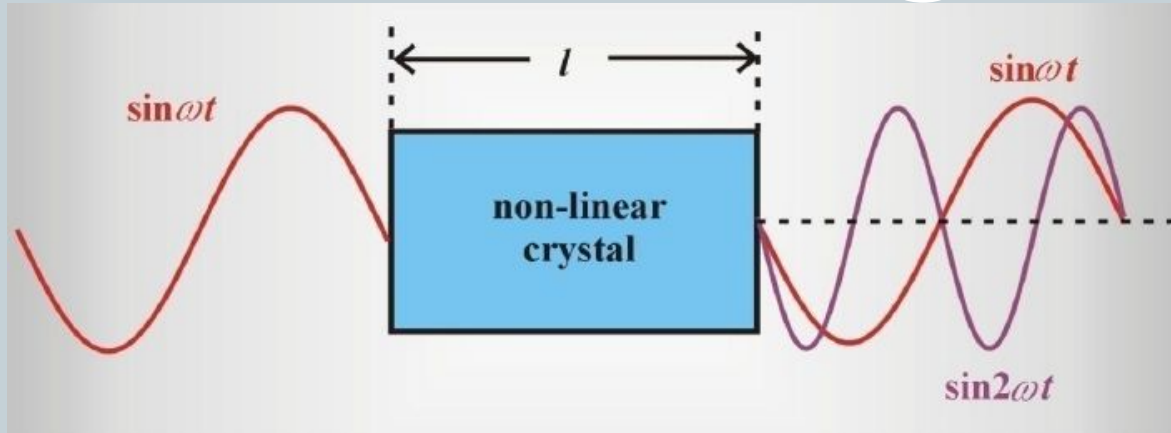
8



- Tak więc polaryzacja wywołana oddziaływaniem dwóch fal o częstości ω_1 każda składa się z dwóch członów: polaryzacji stałej, niezależnej od czasu, i polaryzacji zmieniającej się z częstością $2\omega_1$.
- Polaryzacja stała $\frac{1}{2}\chi_{ijk}^{(2)}(0)E_0^2$ (zwana efektem DC) jest wykorzystywana do pomiaru mocy wiązki lasera. Polaryzacja o częstości $2\omega_1$ powstająca w różnych punktach próbki, daje mikroskopowe przyczynki pochodzące od pojedynczych cząsteczek znajdujących się w różnych miejscach kryształu r.

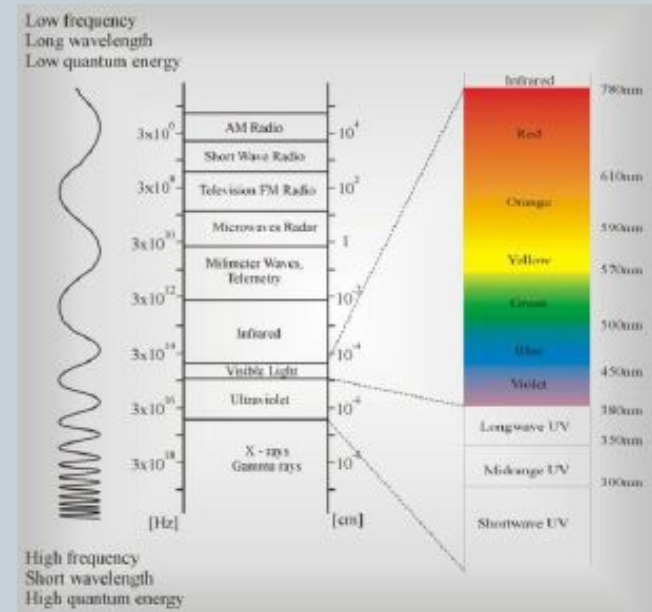
6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

9



Zjawiska nieliniowe drugiego rzędu opisane są równaniem

$$P_i = \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k$$



6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

10

Dopasowanie fazowe (ang. *phase matching*)

- Dlaczego dopasowanie fazowe (ang. **phase matching**) jest tak istotne w generowaniu drugiej harmonicznej? Otóż fala wymuszająca charakteryzowana przez częstość ω_1 i wektor falowy k_1 , generuje falę polaryzacyjną o częstości $2\omega_1$ i wektorze falowym $2k_1$. Polaryzacja ta powoduje wypromieniowanie fali świetlnej o częstości $\omega_2=2\omega_1$ i wektorze falowym k_2 , który w ogólności nie musi być równy $2k_1$. Oznacza to, że faza fali wywołującej polaryzację ($2k_1$) jest w ogólności różna od fazy fali wytworzonej (k_2). Warunek dopasowania fazowego zostanie spełniony, gdy:

$$k_2(2\omega_1) = k_1(\omega_1) + k_1(\omega_1)$$

- lub ogólnie

$$k_3(\omega_3) = k_1(\omega_1) + k_2(\omega_2)$$

- albo

$$\Delta k = k_3(\omega_3) - k_1(\omega_1) - k_2(\omega_2) = 0$$

6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

11

- Warunek ten należy rozumieć jako zasadę zachowania pędu dla układu 3 fotonów uczestniczących w procesie mieszania częstości, wektor falowy k bowiem związany jest z pędem fotonu p następująco: $p = \hbar k$. Gdy wszystkie wiązki rozchodzą się współliniowo można zapisać, że:

$$n_3 \omega_3 = n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2$$

- Dla drugiej harmonicznej, tzn. gdy $\omega_1 = \omega_2$ oraz $\omega_3 = 2\omega$ wzór przybiera postać

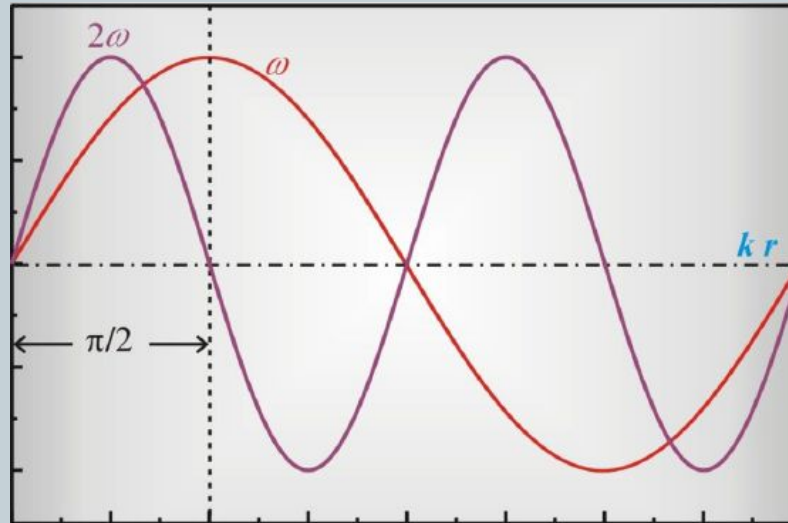
$$n(2\omega_1) = n(\omega_1)$$

- Oznacza to, że druga harmoniczna może być wygenerowana z dużą wydajnością tylko wtedy, gdy współczynnik załamania dla częstości $2\omega_1$ jest równy współczynnikowi załamania dla częstości ω_1 . Jest to w większości przypadków niemożliwe, bo spełnienie warunku $n(2\omega) = n(\omega)$ oznaczałoby, że ośrodek nie wykazuje własności dyspersyjnych.
- Pokażemy, że dopasowanie fazowe jest możliwe w kryształach dwójłomnych, które mają dwa współczynniki załamania: n_o - współczynnik załamania promienia zwyczajnego i n_e - współczynnik załamania promienia nadzwyczajnego.

6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

12

Warunki dopasowania fazowego



$$\Delta k = 0 \quad I(2\omega) = \chi^{(2)} l^2 \left(\frac{\sin(\Delta k l / 2)}{\Delta k l / 2} \right)^2 I_0^2(\omega)$$

gdzie: l jest długością kryształu, $I_0(\omega)$ - natężeniem promieniowania padającego o częstotliwości ω .

6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

13

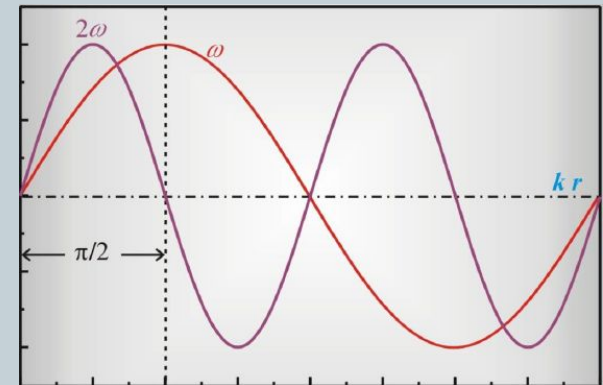
• Jak osiągnąć wysoką wydajność SHG ?

Natężenie SHG można zwiększyć przez:

- stosowanie impulsów laserowych o dużym natężeniu I_0 dla wiązki padającej na materiał nieliniowy, w którym wytwarzana jest druga harmoniczna; wartości I_0 są jednak ograniczone przez próg uszkodzenia kryształu,
- używanie materiałów silnie nieliniowych, wykazujących duże wartości podatności elektrycznej drugiego rzędu $\chi^{(2)}$,
- spełnienie warunku dopasowania fazowego $\Delta \mathbf{k} = 0$, $I(2\omega) = \chi^{(2)} l^2 \left(\frac{\sin(\Delta k l / 2)}{\Delta k l / 2} \right)^2 I_0^2(\omega)$
- zwiększanie grubości materiału nieliniowego l .

Natężenie drugiej harmonicznej zwiększa się wraz z grubością kryształu l tylko do pewnej krytycznej wartości $l_{spój}$, zwanej **długością spójności**. Po przebyciu drogi równej długości spójności w kryształach, fale o częstości podstawowej i fala drugiej harmonicznej przestają być zgodne w fazie i rozpoczyna się interferencja destruktywna, która zmniejsza amplitudę drugiej harmonicznej

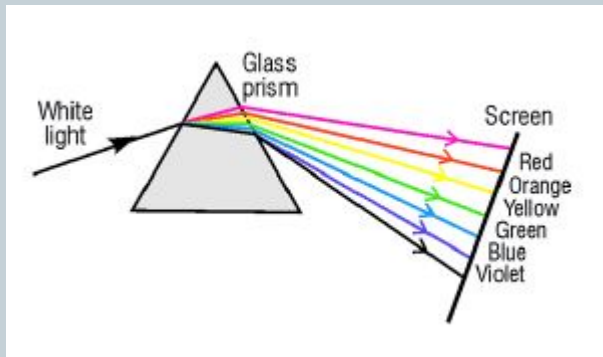
$$\Delta k \cdot l_{spój} = \frac{\pi}{2} \quad l_{spój} = \frac{\pi}{2\Delta k} = \frac{\lambda}{4(n(2\omega) - n(\omega))}$$



6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

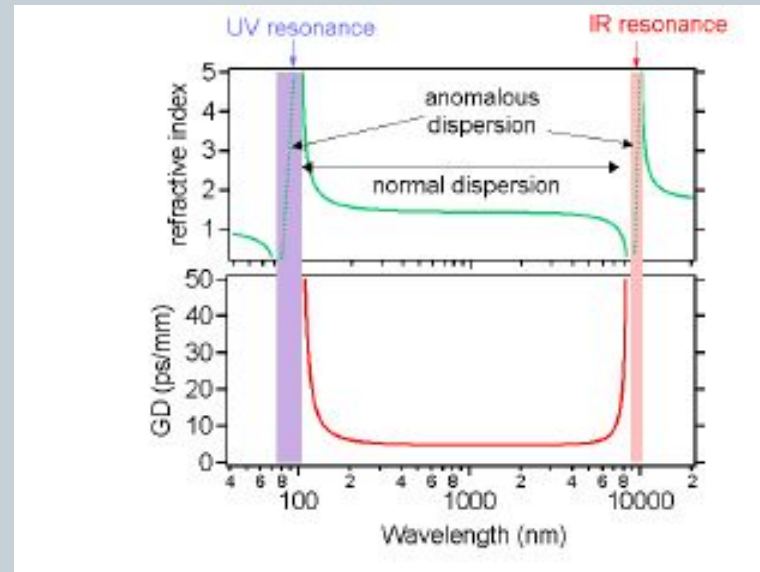
14

- Jak osiągnąć warunek dopasowania fazowego w procesie SHG w ośrodkach dyspersyjnych?



$$n(2\omega_1) = n(\omega_1)$$

dwójłomność

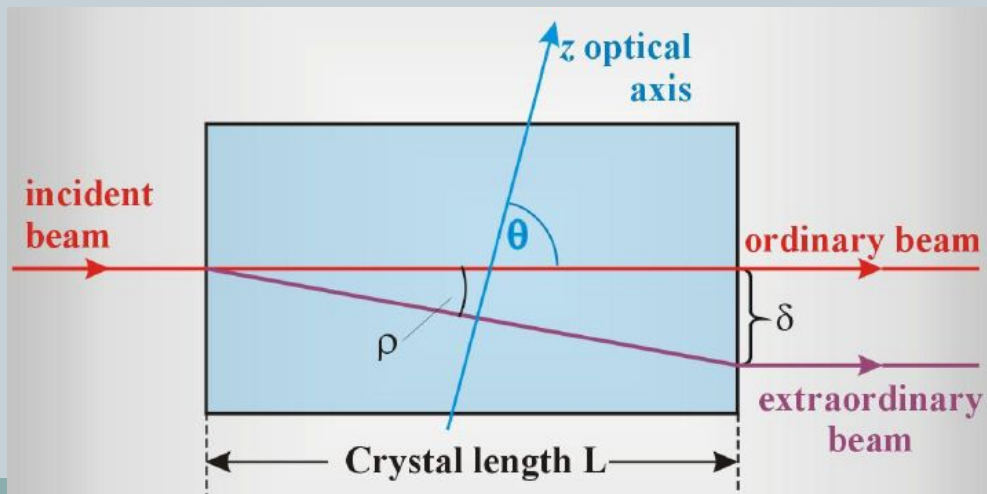


6.1.Optyka liniowa i nieliniowa

15

KRYSZTŁY DWÓJŁOMNE

- Zjawisko dwójłomności obserwujemy przepuszczając światło przez niektóre kryształy (kalcyt, lód, kwarc, mika, cukier), które są anizotropowe i mają uprzywilejowane osie optyczne. Wiązka światła, ulegając załamaniu, rozszczepia się na dwa promienie. Zjawisko to zwane *zjawiskiem podwójnego załamania* lub *dwójłomności* odkrył Bartholinus i Huygens. Stwierdzili, że oba promienie są spolaryzowane liniowo w płaszczyznach wzajemnie prostopadłych. Ośrodki izotropowe (ciecze, gazy, szkliva) mają tylko jeden współczynnik załamania. W kryształach dwójłomnych (ang. *birefringent crystal*) wiązki promienia zwyczajnego i nadzwyczajnego mają różne prędkości i różne współczynniki załamania



Promień zwyczajny spełnia prawo Snelliusa:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_1}{n_2}$$

gdzie α jest kątem padania na powierzchnię kryształu, β - kątem załamania, n_1 i n_2 są współczynnikami załamania ośrodka, z którego pada światło na kryształ, i kryształu.

Promień nadzwyczajny nie spełnia tego wzoru

6.2. Optyka liniowa i nieliniowa

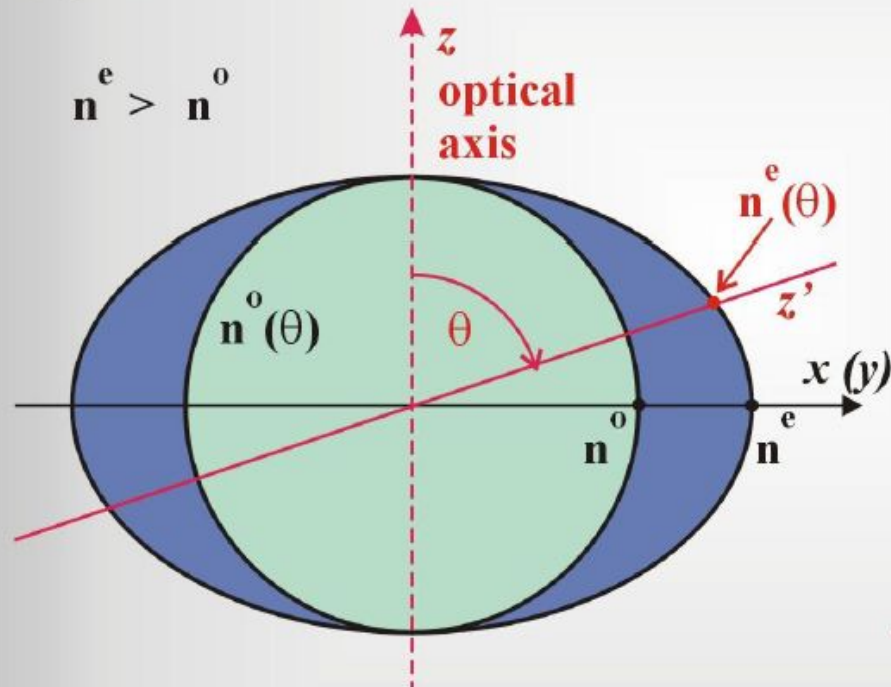
16

- KRYSZTŁY DWÓJŁOMNE

Uniaxial birefringent crystals

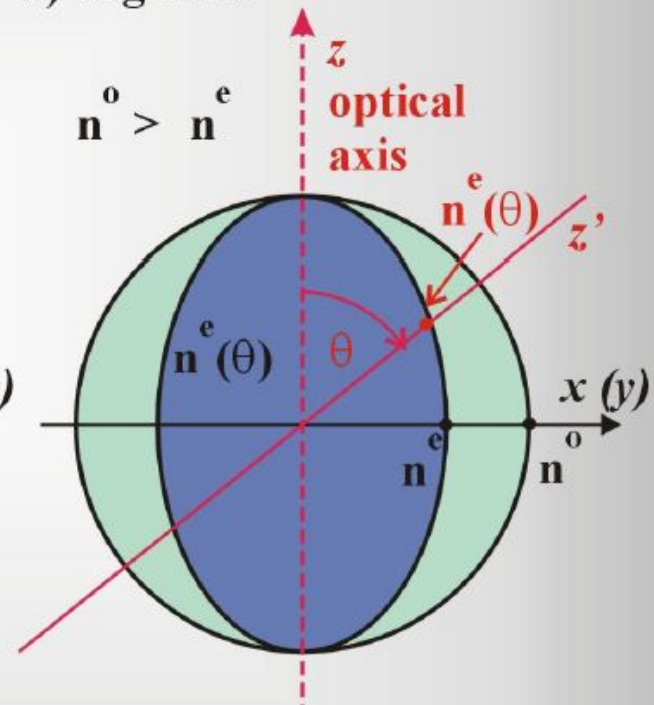
a) positive

$$n^e > n^o$$



b) negative

$$n^o > n^e$$



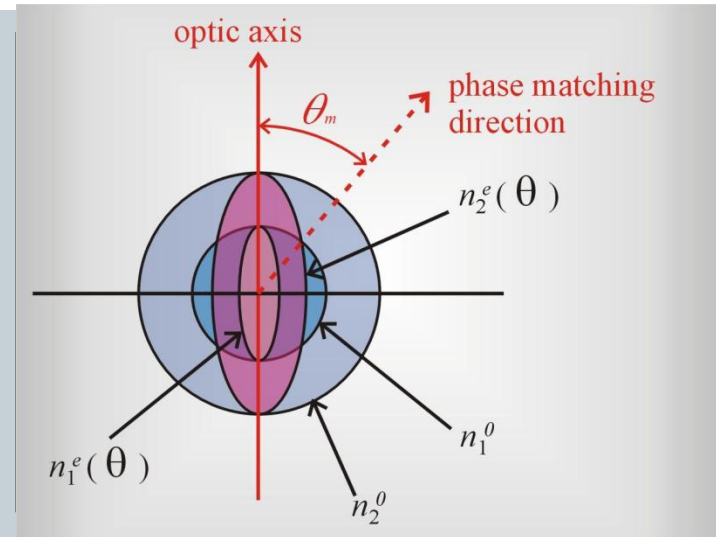
6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

17

Metody dopasowania fazowego-wykorzystanie dwójłomności

$$n(2\omega_1) = n(\omega_1)$$

$$n_1^o(\omega) = n_2^e(2\omega)$$



Widzimy, że w kryształach dwójłomnych istnieje taki kierunek, wzdłuż którego współczynnik załamania promienia zwyczajnego wiązki podstawowej i współczynnik załamania promienia nadzwyczajnego wiązki są takie same. Jest to kierunek tworzący kąt θ z osią optyczną, dla którego powierzchnie współczynników załamania n_1^o i n_2^e przecinają się. Oznacza to, że dla kierunku określonego na rysunku przez kąt θ warunek dopasowania fazowego został spełniony. Obracając nieliniowy kryształ dwójłomny, można znaleźć taki kierunek θ , dla którego spełniony jest warunek dopasowania fazowego $\Delta k = 0$. Kierunek θ wyznacza optymalny kierunek równoczesnej propagacji fali podstawowej i fali drugiej harmonicznej. Natężenie drugiej harmonicznej obserwowane wzdłuż tego kierunku w kryształach jest o kilka rzędów większe od natężenia wzdłuż innych kierunków. Metoda, która polega na obrocie kryształu nieliniowego w celu znalezienia kąta θ nosi nazwę metody *dopasowania fazowego* lub metody *dopasowania współczynników załamania* (ang. *index matching technique*).

6.1.Optyka liniowa i nieliniowa

18

- Rozróżniamy dwa typy dopasowania fazowego. Jeżeli mieszające się fale o częstości ω_1 i ω_2 mają tę samą polaryzację, to częstość sumacyjna $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ (SFG) spolaryzowana jest w płaszczyźnie prostopadłej do ich płaszczyzny polaryzacji. W tym wypadku mówimy o dopasowaniu fazowym I typu. W jednoosiowych kryształach ujemnych dopasowanie fazowe I typu – to spełnienie warunku

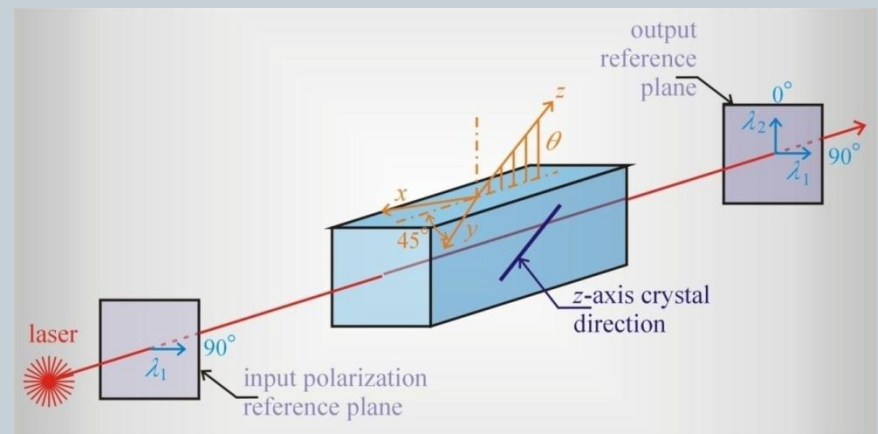
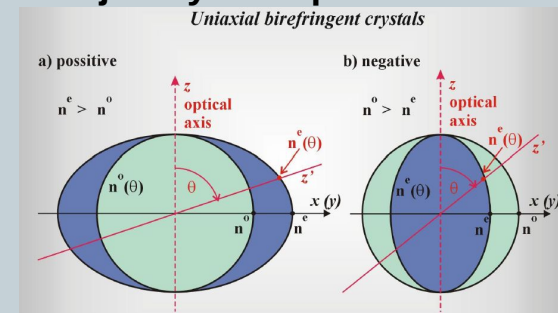
$$k_1^0 + k_2^0 = k_3^e(\theta)$$

(oznaczamy je jako dopasowanie fazowe „ooe” lub oddziaływanie „ooe”),

w jednoosiowych kryształach dodatnich zaś – to spełnienie warunku

$$k_1^e(\theta) + k_2^e(\theta) = k_3^0$$

(oznaczamy je jako dopasowanie fazowe „eeo” lub oddziaływanie „eeo”)



6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

19

- Jeżeli mieszające się fale ω_1 i ω_2 mają ortogonalne polaryzacje, realizowany jest przypadek dopasowania fazowego II typu. Dla kryształów jednoosiowych ujemnych spełniony jest warunek

$$\mathbf{k}_1^0 + \mathbf{k}_2^e(\theta) = \mathbf{k}_3^e(\theta)$$

zwany dopasowaniem fazowym „oeo”, lub

$$\mathbf{k}_1^e(\theta) + \mathbf{k}_2^0 = \mathbf{k}_3^e(\theta)$$

zwany dopasowaniem fazowym „eoe”.

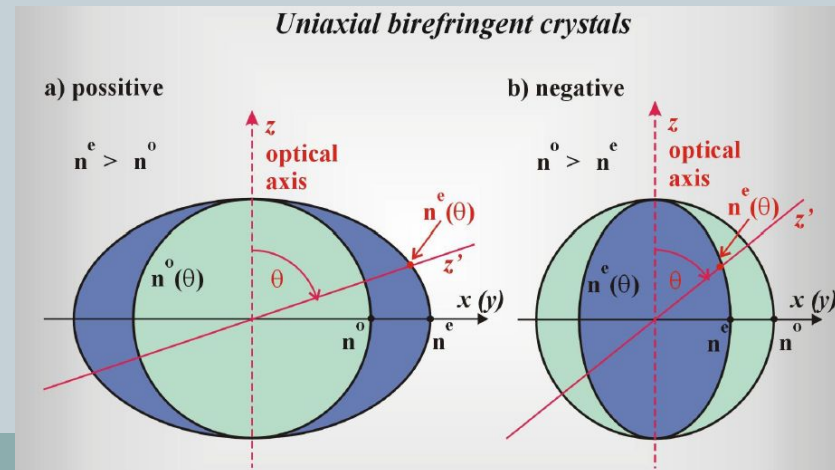
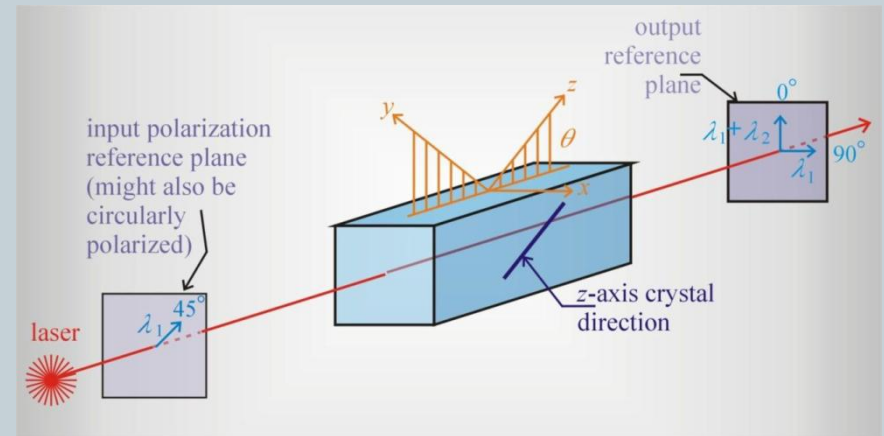
Dla kryształów jednoosiowych dodatnich dopasowanie II typu spełnia warunki

$$\mathbf{k}_1^0 + \mathbf{k}_2^e(\theta) = \mathbf{k}_3^0$$

(dopasowanie fazowe „oeo”) lub

$$\mathbf{k}_1^e(\theta) + \mathbf{k}_2^0 = \mathbf{k}_3^0(\theta)$$

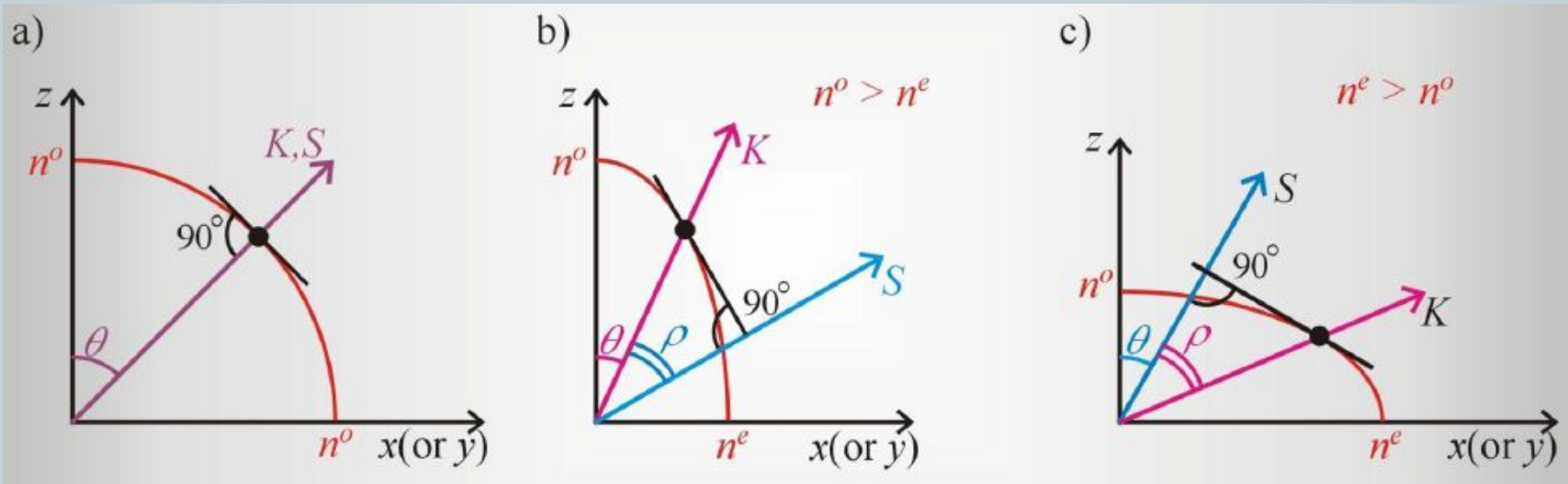
(dopasowanie fazowe „eoo”).



6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

20

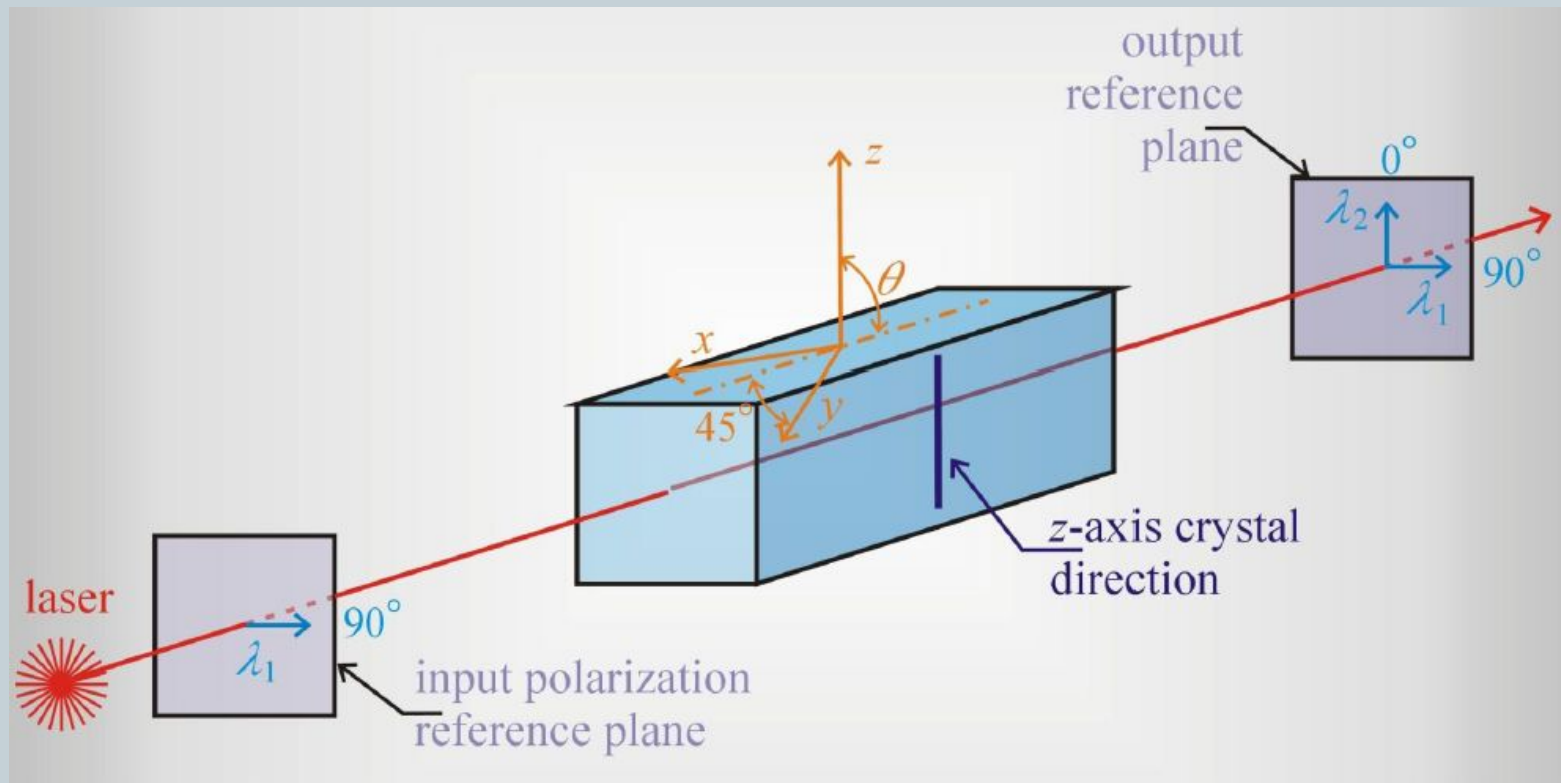
- Dodatkowy problem w procesie generowania II harmonicznej wiąże się to z tym, że w kryształach dwójłomnych kierunek rozchodzenia się wektora falowego k generalnie nie pokrywa się z kierunkiem wektora s (wektora Poyting'a). Kierunek wektora Poyting'a jest wyznaczany przez styczną w punkcie przecięcia wektora k i płaszczyzny wyznaczonej przez współczynnik n .



6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

21

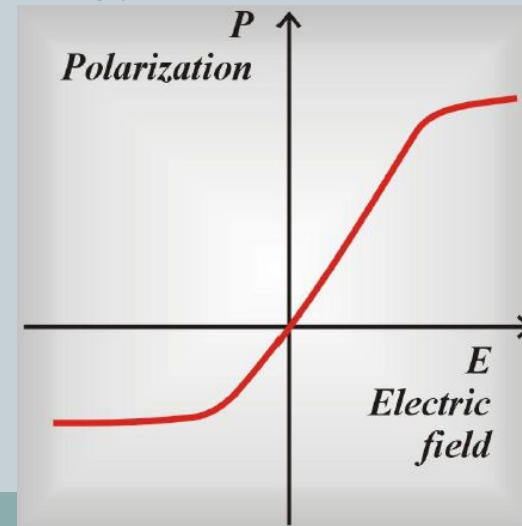
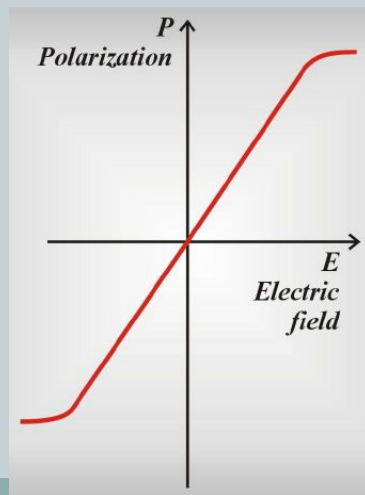
- **Dopasowanie fazowe pod kątem 90° .**



6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

22

- W układach mających makroskopowy środek inwersji (ciecze, gazy, kryształy pewnych klas) nie można generować drugiej harmonicznej. Rzeczywiście, jeżeli układ ma środek inwersji, to polaryzacja $P = f(E)$ jest nieparzystą funkcją natężenia pola elektrycznego. Oznacza to, że człon $\chi^{(2)}E^2$ znika, gdyż w czasie 1 okresu drgania pola elektrycznego polaryzacja się zeruje. Aby ośrodek wytwarzał drugą harmoniczną, wykres $P = f(E)$ musi mieć na przykład postać przedstawioną na poniższym rysunku, czyli nie może mieć makroskopowego środka inwersji. Generacja drugiej harmonicznej ogranicza się więc do:
- kryształów pewnych klas (które nie mają środka inwersji),
- powierzchni,
- układów gazowych lub ciekłych, w których symetria inwersji, czyli izotropowość ośrodka, została zburzona przez pole elektrostatyczne lub gradient gęstości.



6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

23

Material	Phase-matching type	Effective nonlinear coefficient* [10^{-12} m/V]	index of refraction $n_0(\omega)$	Damage threshold [GW/cm ²]	Absorption [cm ⁻¹]	Phase matching angle	Walk-off angle
KD*P	II	0.37	1.49	0.5	0.005	53.7°	1.45°
KTP	II	3.18	1.74	0.5	0.010	24.3°	0.26°
LBO	I	1.16	1.56	2.5	0.005	-	-
BBO	I	1.94	1.62	1.5	0.005	22.8°	3.19°
LiNbO ₃ (5%MgO)	I	4.7	2.23	0.10	0.002	90° (1)	0°

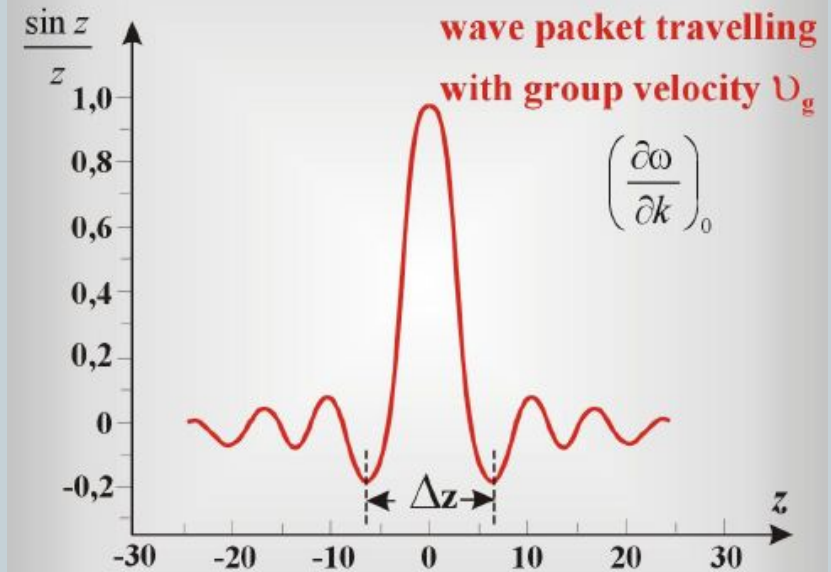
* For 1064 nm to 532 nm second-harmonic generation, (1) at $T = 107^\circ\text{C}$

6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

24

Mechanizm generowania drugiej harmonicznej za pomocą laserów femtosekundowych jest taki sam jak omówiony poprzednio. Jednak w przypadku tak krótkich impulsów należy uwzględnić dodatkowe efekty, które są zaniebawane w przypadku impulsów dłuższych lub przy pracy ciągłej. Krótki impuls odpowiada dużej szerokości widmowej $\Delta\omega$. Dla wygenerowania krótkich impulsów, warunek dopasowania fazowego powinien być więc spełniony nie tylko dla centrum linii widmowej ω_0 , ale także dla całego rozkładu widmowego z zakresu. W przeciwnym razie wygenerowana druga harmoniczna będzie wąska widmowo, czyli czasowy impuls drugiej harmonicznej ulegnie wydłużeniu. Tak więc, przy generowaniu drugiej harmonicznej za pomocą impulsów femtosekundowych ważne są nie tylko własności nieliniowe kryształów $\chi^{(2)}$, ale również ich własności dyspersyjne.

prędkość grupowa



$$v_{ph} = \frac{\omega}{k} = \frac{c}{n(\omega)}$$

6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

25

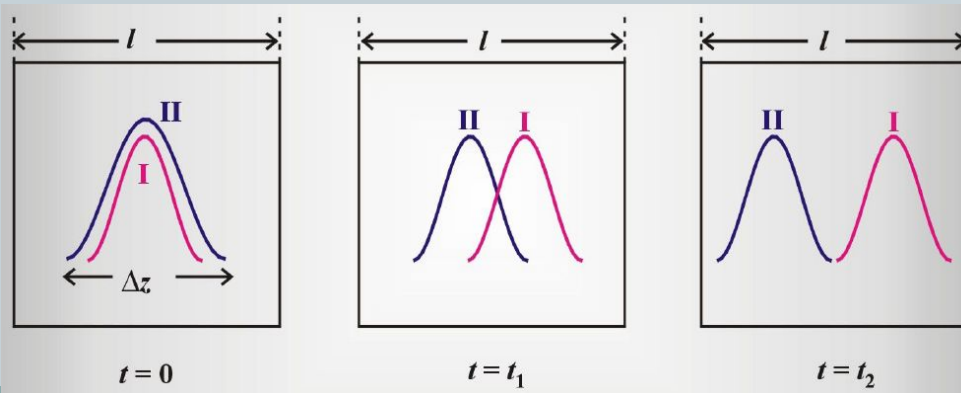
Inne parametry ważne dla impulsów ultrakrótkich związane z własnościami dyspersyjnymi- opóźnienie grupowe

załóżmy że druga harmoniczna jest generowana zgodnie z warunkami dopasowania fazowego w kryształ o długości l prze impulsy o czasie trwania t_p . W tym przypadku prędkości fazowe wiązki fundamentalnej i drugiej harmonicznej są równe dla danych składowych

$$v_{ph}(\omega) = v_{ph}(2\omega)$$

$$v_{ph} = \frac{\omega}{k} = \frac{c}{n(\omega)}$$

Nie znaczy to jednak, że równe są prędkości grupowe. Prędkości grupowe wiązki fundamentalnej i drugiej harmonicznej są różne z powodu własności dyspersyjnych kryształu. W konsekwencji czasy przejścia t_g przez kryształ o długości l wiązki fundamentalnej i drugiej harmonicznej są różne.



Paczka falowa drugiej harmonicznej jest opóźniona w stosunku do paczki falowej fundamentalnej o Δt .

6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

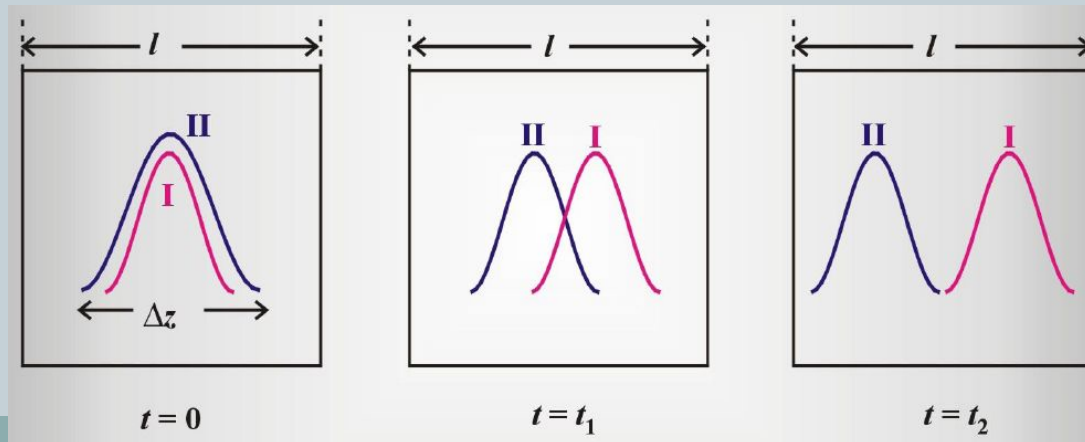
26

- SHG dla impulsów Pico- i Femtosekundowych

- Im większe opóźnienie grupowe $\Delta t = t_g^2 - t_g^1$, tym krótszy czas oddziaływania między wiązkami: fundamentalną i druga harmoniczna
- Długość obszaru oddziaływania jest ograniczona warunkiem

$$\Delta t \leq t_p$$

Warunek ten określa efektywną długość kryształu. Dalsza część rzeczywistej długości l kryształu jest nieefektywna, bo wiązki przestają się nakładać i proces SHG przestaje zachodzić.

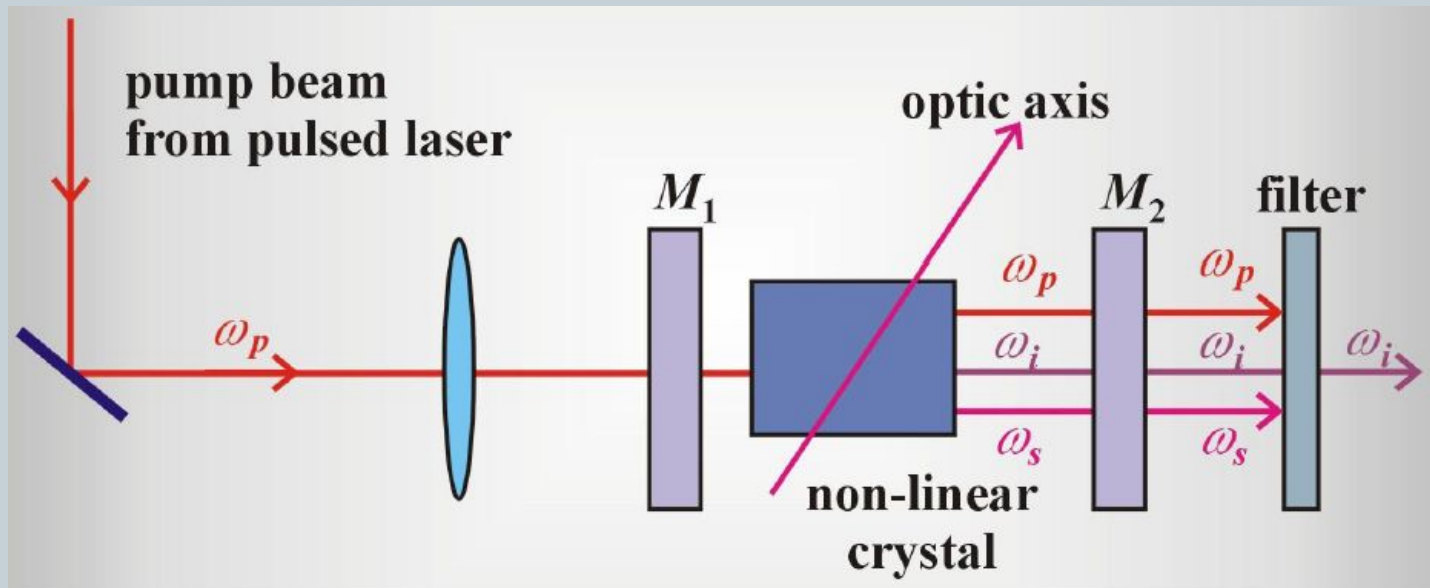


6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

27

OPO - optyczny oscylator parametryczny

Zjawiska nieliniowe 2 rzędu wykorzystane są również w urządzeniu zwanym *oscylatorem parametrycznym*. Schemat oscylatora parametrycznego (ang. *optical parametric oscillator* - OPO) pompowanego wiązką z lasera impulsowego lub wzmacniacza o częstotliwości ω_p przedstawiono na rysunku.



6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

28

Nieelastyczne rozproszenie fotonu światła pompującego na cząsteczce kryształu powoduje wygenerowanie 2 fotonów: $\hbar\omega_s$ i $\hbar\omega_i$.

Składowa o częstości ω_i nosi nazwę składowej biernej (ang. *idler component*) a składowa ω_s - składowej sygnałowej. Ze względu na zasadę zachowania energii musi być spełniony warunek

$$\omega_p = \omega_i + \omega_s$$

Podobnie jak w przypadku generacji drugiej harmonicznej, fotony o częstości ω_i i oraz ω_s , które powstają w procesie generacji parametrycznej, mogą uczestniczyć w generacji fal makroskopowych, o ile spełniony jest warunek dopasowania fazowego

$$\mathbf{k}_p = \mathbf{k}_i + \mathbf{k}_s$$

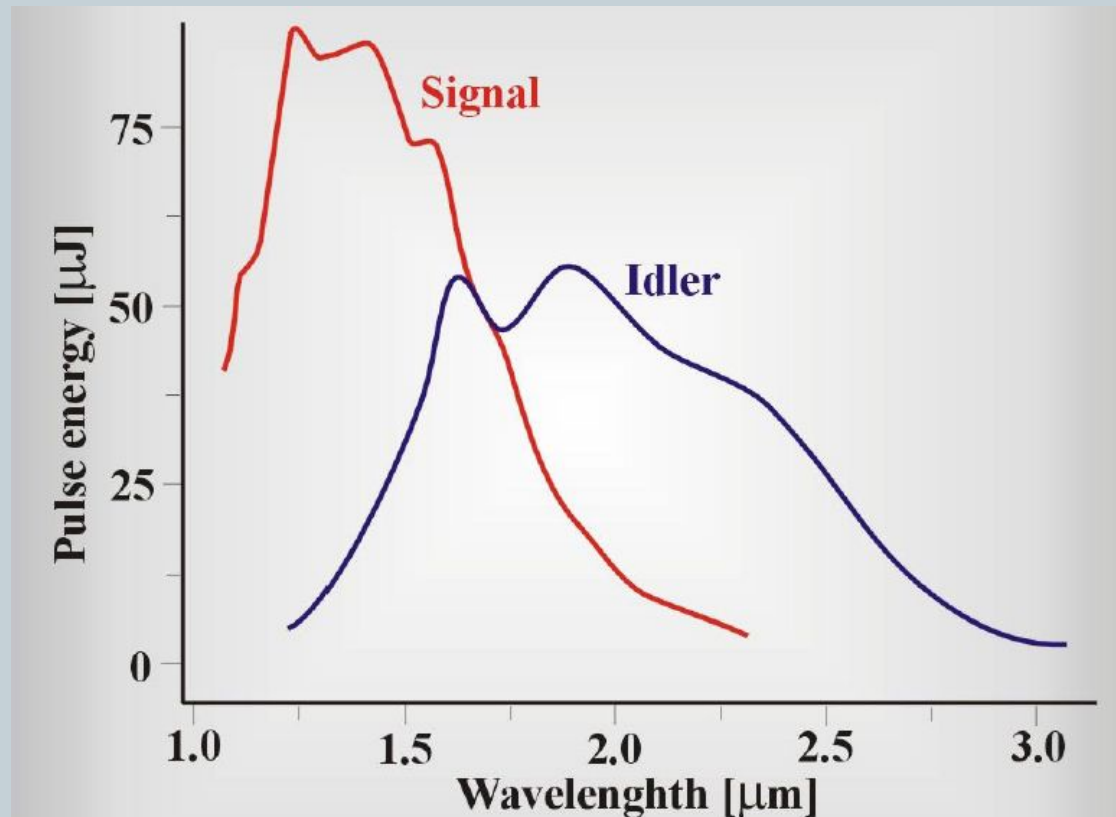
lub

$$\Delta k = \mathbf{k}_p - \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s = 0$$

6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

29

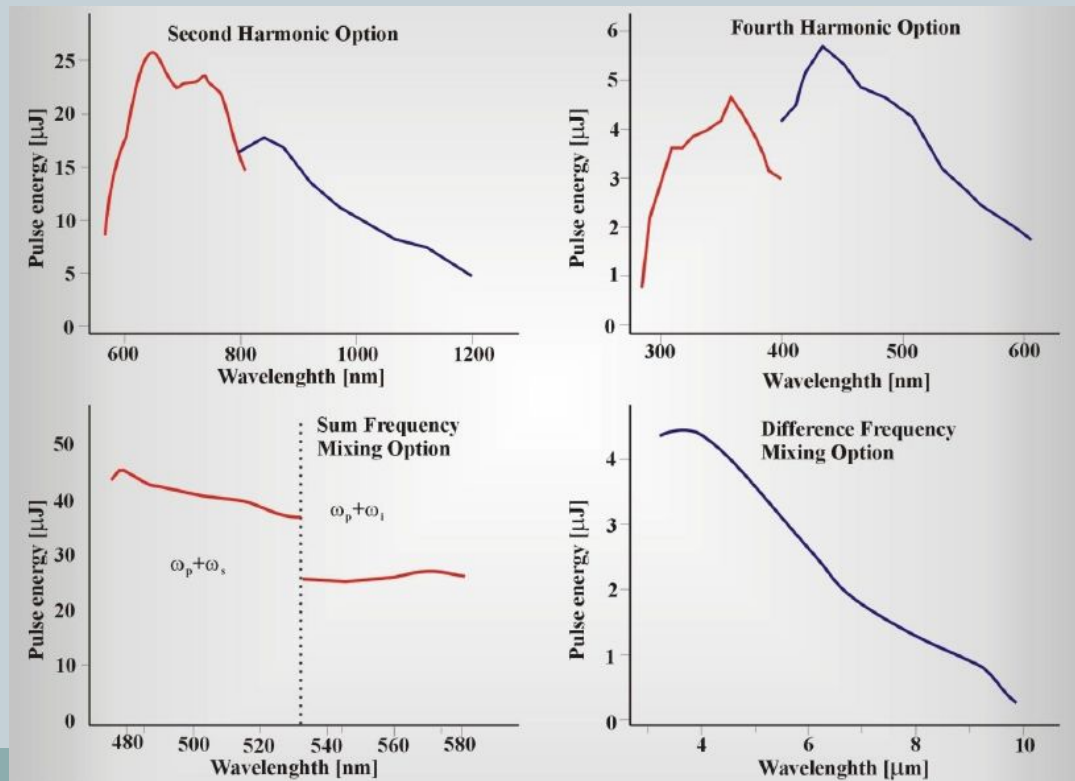
Typowe femtosekundowe układy OPA wykorzystują kryształy BBO i oferują przestrajalność od $1.1\ \mu\text{m}$ do $1.6\ \mu\text{m}$ (składowa sygnałowa) i $1.6\ \mu\text{m}$ do $3.0\ \mu\text{m}$ (składowa bierna). Impulsy wyjściowe mają czasy trwania poniżej 130 fs i energie około $100\ \mu\text{J}$.



6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

30

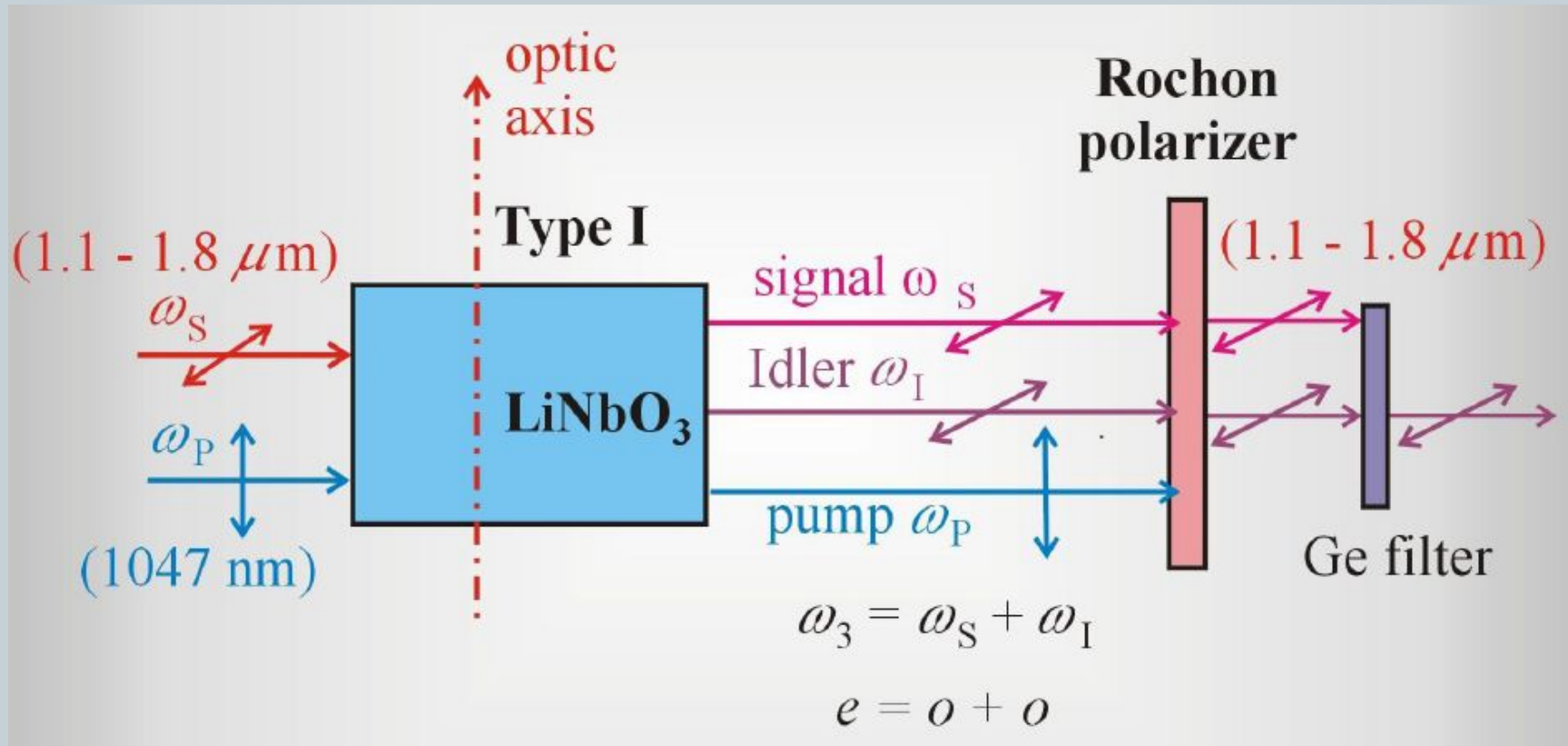
Zakres spektralny może być poszerzony <300nm do >10 μm poprzez generowanie harmoniczných, sumowanie częstości lub ich odejmowania. Zakres między 480 a 580 nm można osiągać stosując sumowanie częstości, 3-10 μm stosując odejmowanie częstości, zakres 600-1200 nm generując II harmoniczną wiązki sygnałowej i biernej a zakres 300-600 nm generując IV harmoniczną wiązki sygnałowej i biernej



6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

31

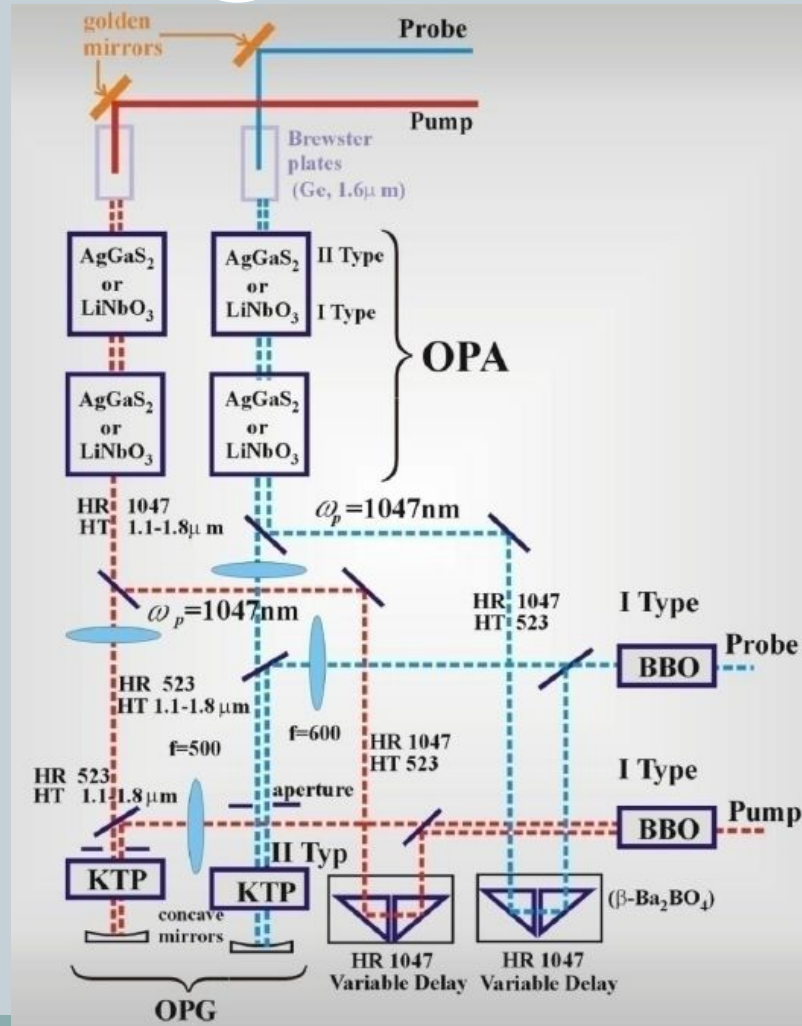
- OPA- wzmacniacz parametryczny



6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

32

- OPO, OPA, OPG

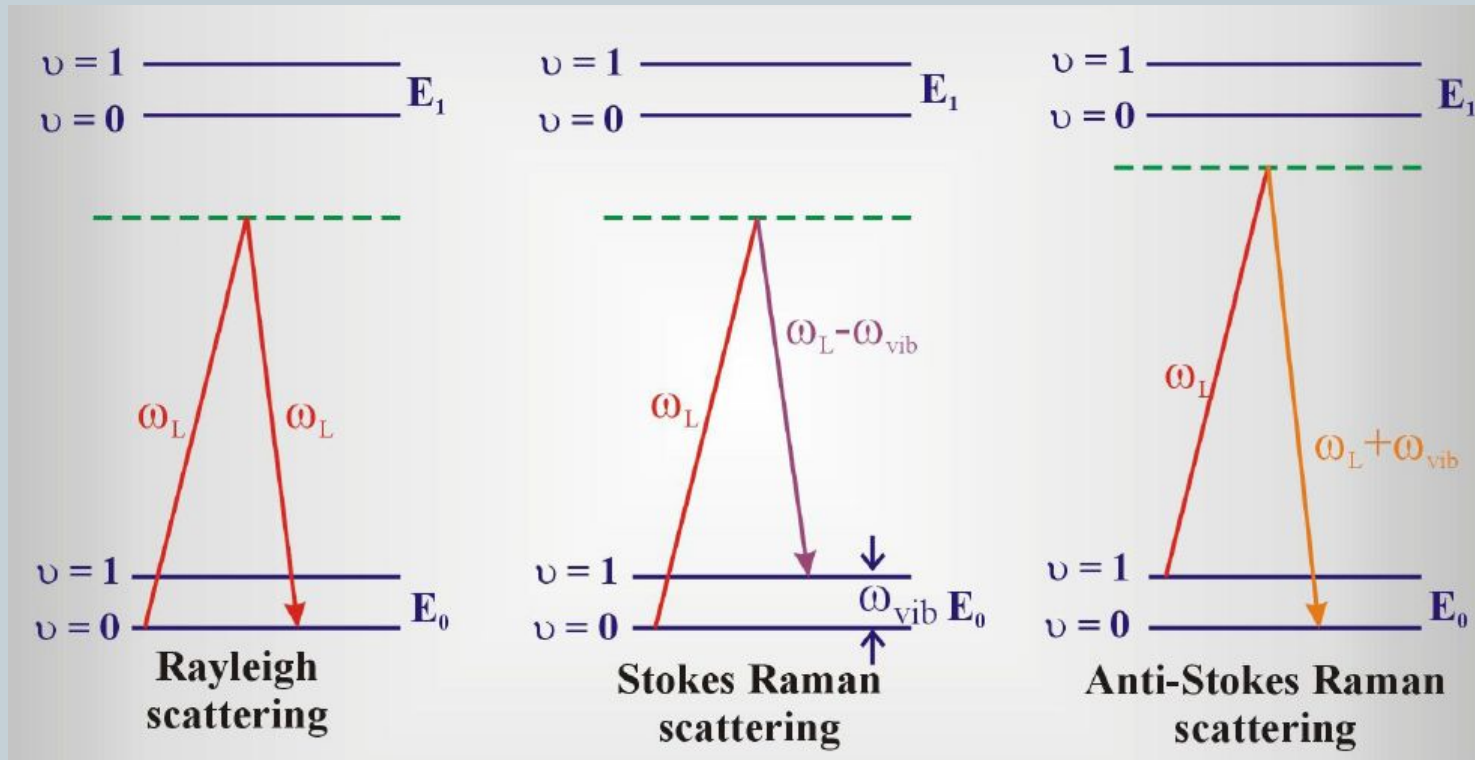


6.1. Optyka liniowa i nieliniowa

33

- Procesy nieliniowe 3 rzędu**

$$P_i = \chi_{ij}^{(1)} E + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l$$

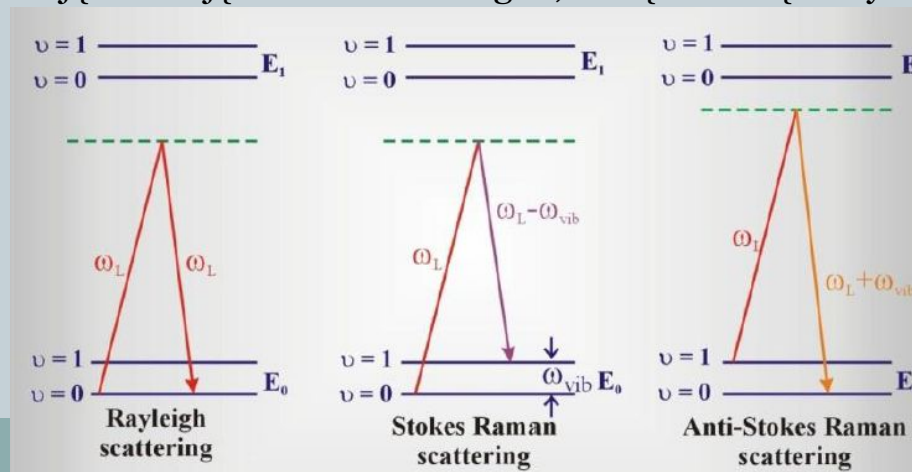


6.2. Wymuszone rozpraszanie Ramana (SRS), rozpraszanie hiperramanowskie, CARS)

34

• Spontaniczne rozpraszanie Ramana (SRS)

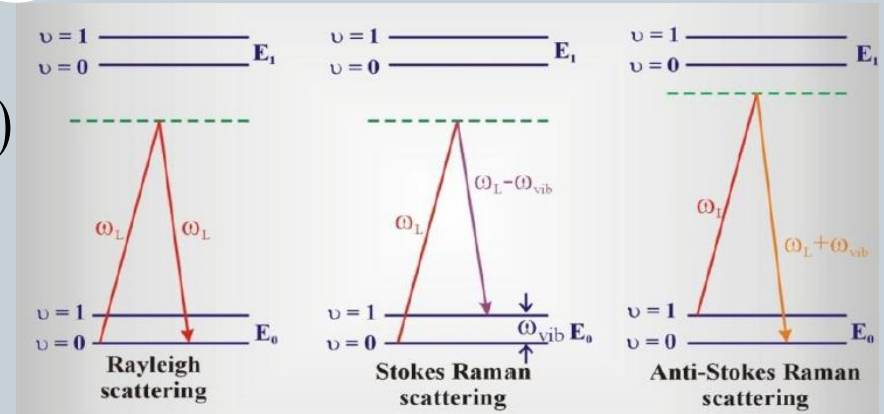
- Poziomy E_0 i E_1 oznaczają poziomy elektronowe; poziomy numerowane liczbą kwantową ν oznaczają kolejne poziomy wibracyjne. Jeżeli na cząsteczkę pada foton o energii, która jest mniejsza od energii rezonansowej, ulega on rozproszeniu elastycznemu lub nieelastycznemu. Rozproszenie elastyczne nosi nazwę *rozpraszania Rayleigha*, rozpraszanie nieelastyczne zaś - *rozpraszania Ramana*.
- Foton pada na cząsteczkę znajdującą się w stanie elektronowym E_0 i podstawowym stanie wibracyjnym ($\nu = 0$), przenosząc ją do stanu wirtualnego o energii E spełniającej warunek $E_0 < E < E_1$. Na poziomie wirtualnym cząsteczka żyje niezwykle krótko, po czym wraca do: a) tego samego stanu początkowego, emitując foton o energii (rozpraszanie Rayleigha), b) wzbudzonego stanu wibracyjnego emitując foton o energii (stokesowskie rozpraszanie Ramana), lub jeżeli foton o energii pada na cząsteczkę znajdującą się w stanie elektronowym E_0 i wzbudzonym stanie wibracyjnym $\nu = 1$, to c) wraca do stanu powodując emisję fotonu o energii, zwiększa się antystokesowskie rozpraszanie Ramana).



6.2. Wymuszone rozpraszanie Ramana (SRS), rozpraszanie hiperramanowskie, CARS)

35

Proces rozpraszania można opisać klasycznie. Zmienne pole elektryczne o natężeniu $E_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_L t)$ wywołuje polaryzację elektronową P ośrodka modulowaną w czasie z częstotliwością ω_L . Z kolei zmieniająca się w czasie polaryzacja ośrodka (czyli drgające dipole indukowane) wywołuje wypromieniowanie fali elektromagnetycznej o tej samej częstotliwości ω_L (gdy drgania dipola nie są modulowane przez drgania cząsteczki) lub częstotliwości $\omega_L \pm \omega_{\text{vib}}$ (gdy drgania dipola są modulowane dodatkowo przez drgania cząsteczki z częstotliwością ω_{vib}).



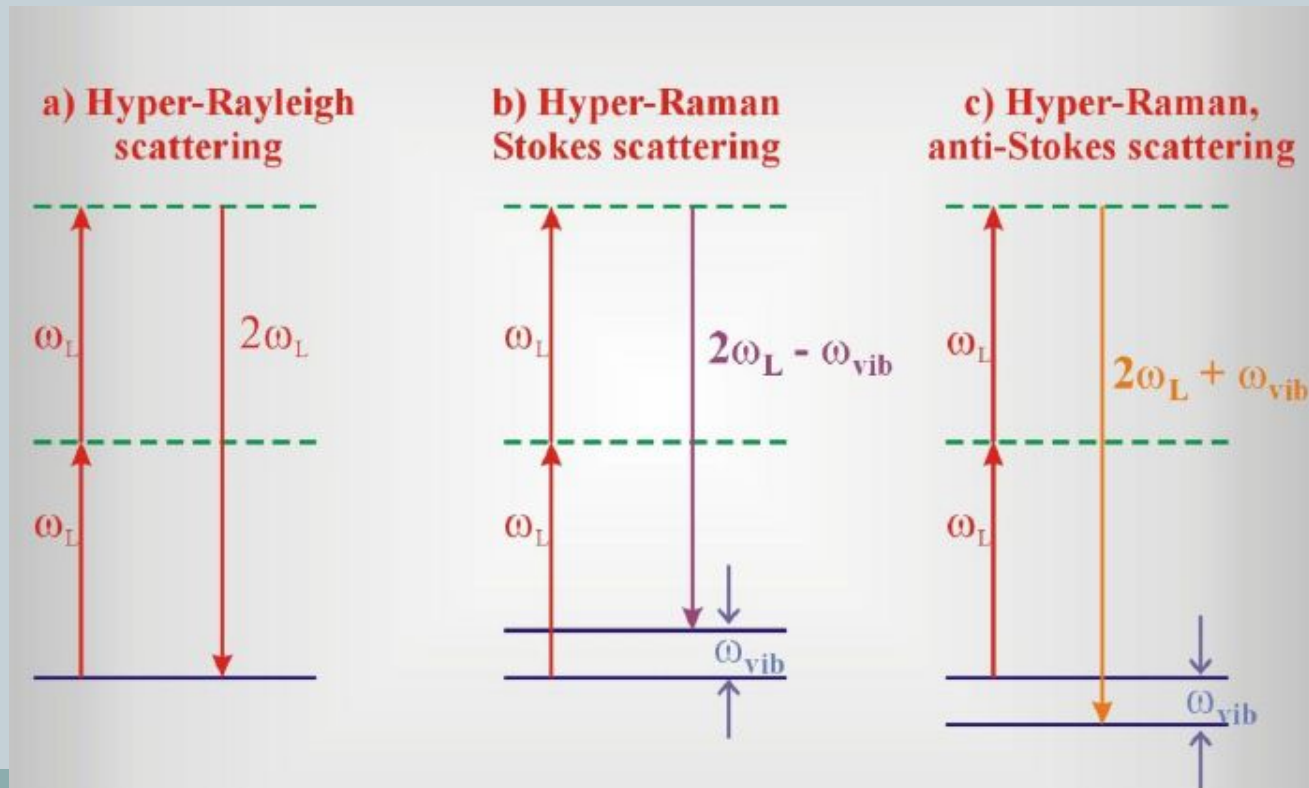
W pierwszym przypadku, gdy częstotści promieniowania padającego i promieniowania rozproszonego są takie same i wynoszą ω_L , mówimy o rozpraszaniu Rayleigha. W drugim przypadku częstotść promieniowania rozproszonego jest mniejsza lub większa od częstotści promieniowania padającego. Promieniowanie rozproszone o częstotści $\omega_L - \omega_{\text{vib}}$ nazywamy *stokesowskim rozpraszaniem Ramana*, a o częstotści $\omega_L + \omega_{\text{vib}}$ - *antystokesowskim rozpraszaniem Ramana*.

6.2. Wymuszone rozpraszanie Ramana (SRS), rozpraszanie hiperramanowskie, CARS)

36

HiperRaman HiperRayleigh

Gdy natężenie padającego promieniowania wzrasta, zwiększa się również prawdopodobieństwo, że w rozpraszaniu Ramana i Rayleigha uczestniczą dwa fotony. Takie zjawiska zwane są rozpraszaniem hiper Ramana lub *Rayleigha*.



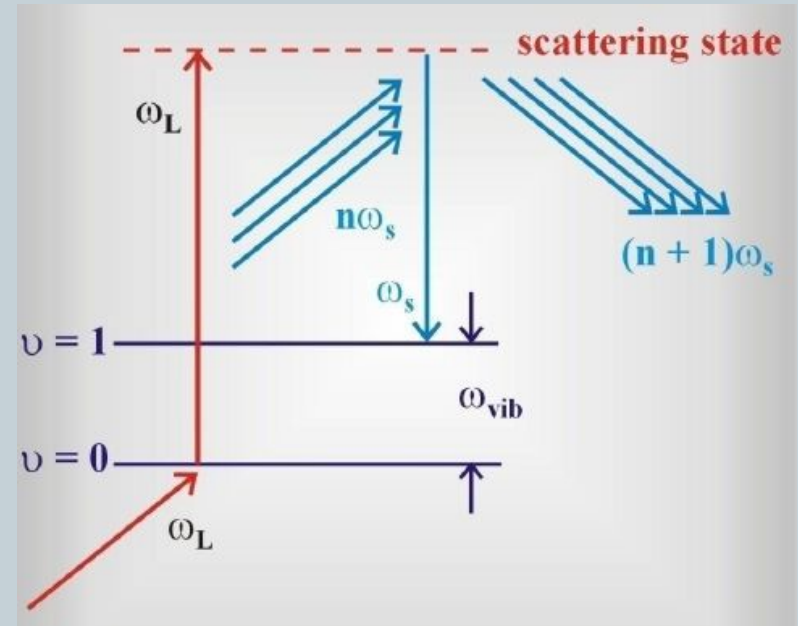
6.2. Wymuszone rozpraszanie Ramana (SRS), rozpraszanie hiperramanowskie, CARS)

37

- **Wymuszone rozpraszanie Ramana**

Jeśli padająca wiązka laserowa o częstotliwości ω_L ma duże natężenie i zostaje wygenerowana silna wiązka stokesowska o częstotliwości $\omega_s = \omega_L - \omega_{\text{vib}}$. Wiązka stokesowska z kolei wymusza dodatkowe rozproszenie stokesowskie na stanie wirtualnym o energii E . Jest tutaj pełna analogia dla zjawisk emisji spontanicznej i wymuszonej. Różnica polega

na tym, że poprzednio rozważane poziomy energetyczne były stacjonarnymi stanami kwantowymi, między którymi zachodziła absorpcja, emisja spontaniczna i emisja wymuszona, natomiast w tym wypadku mamy stan wirtualny, na którym zachodzi rozpraszanie.



6.2. Wymuszone rozpraszanie Ramana (SRS), rozpraszanie hiperramanowskie, CARS)

38

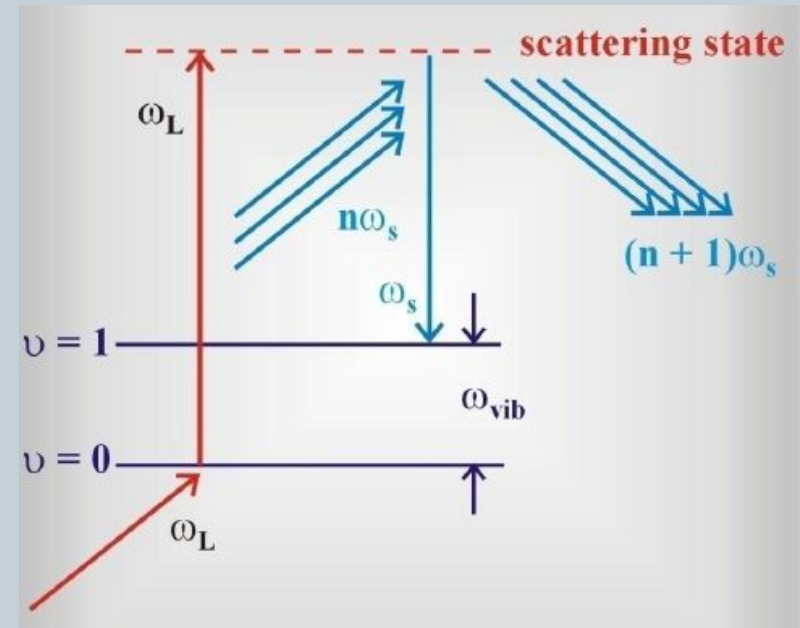
- Wymuszone rozpraszanie Ramana**

W warunkach dużego natężenia światła padającego i światła rozproszonego mamy dwie wiązki ω_L i ω_s , które jednocześnie działają na cząsteczki układu.

To jednoczesne oddziaływanie cząsteczek z wiązkami o częstości ω_L i ω_s prowadzi do wywołania drgań spójnych w fazie o częstości $\omega_{vib} = \omega_L - \omega_s$.

Oznacza to, że wszystkie cząsteczki układu drgają

w takiej samej fazie z częstością ω_{vib} , gdyż efekty oddziaływań międzycząsteczkowych lub wewnątrzcząsteczkowych zaburzające tę spójność są zanedbywalnie małe w porównaniu z silnymi oddziaływaniami między cząsteczką a polami elektrycznymi wiązek o częstości ω_L i ω_s .



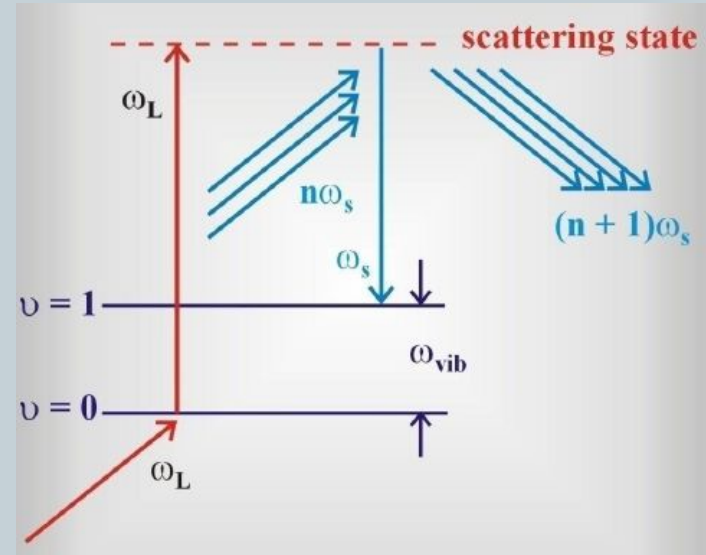
6.2. Wymuszone rozpraszanie Ramana (SRS), rozpraszanie hiperramanowskie, CARS)

39

- **Wymuszone rozpraszanie Ramana**

W podobny sposób generowane jest wymuszone rozpraszanie antystokesowskie. W spontanicznym efekcie Ramana natężenie rozpraszania antystokesowskiego jest słabe, bo obsadzanie wibracyjnych poziomów wzbudzonych jest niewielkie, zgodnie z

rozkładem Boltzmann. Oświetlenie układu silną wiązką o częstotliwości powoduje, że boltzmannowski rozkład obsadzeń zostaje naruszony. Powstaje wymuszone rozpraszanie antystokesowskie o dużym natężeniu. Wymuszone rozpraszanie Ramana jest szczególnym przypadkiem oddziaływania czterech fotonów (ang. *four - wave interaction*):



6.2. Wymuszone rozpraszanie Ramana (SRS), rozpraszanie hiperramanowskie, CARS)

40

Wymuszone rozpraszanie Ramana jest szczególnym przypadkiem oddziaływania czterech fotonów (ang. *four - wave interaction*):

$$\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 \pm \omega_3 \qquad \Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \pm \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4 = 0$$

$$I_S^w = \text{const} \cdot (\chi^{(3)}) I_L^2 I_S l^2 \left(\frac{\sin \Delta k l / 2}{\Delta k l / 2} \right)^2$$

dla wymuszonego rozpraszania stokesowskiego warunek dopasowania fazowego ma następującą postać

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \pm \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4 = 0$$

czyli spełniony jest zawsze, dla dowolnych kierunków propagacji wymuszonego rozpraszania stokesowskiego.

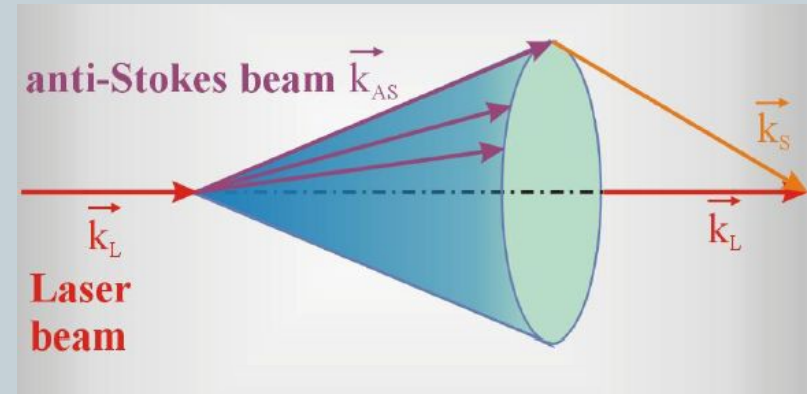
6.2. Wymuszone rozpraszanie Ramana (SRS), rozpraszanie hiperramanowskie, CARS)

41

Kierunek propagacji fali wymuszonego rozpraszania antystokesowskiego ograniczony jest do powierzchni stożka, którego oś jest równoległa do kierunku padającej wiązki laserowej

wymuszone rozpraszanie
antystokesowskie można opisać jako
następujące oddziaływanie czterofotonowe

$$\omega_{AS} = \omega_L + \omega_{wib} = \omega_L + (\omega_L - \omega_s)$$



$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_L + \mathbf{k}_L - \mathbf{k}_S - \mathbf{k}_{AS} = 2\mathbf{k}_L - \mathbf{k}_S - \mathbf{k}_{AS}$$

warunek dopasowania fazowego jest spełniony tylko dla takich kierunków, dla których spełniona jest zależność

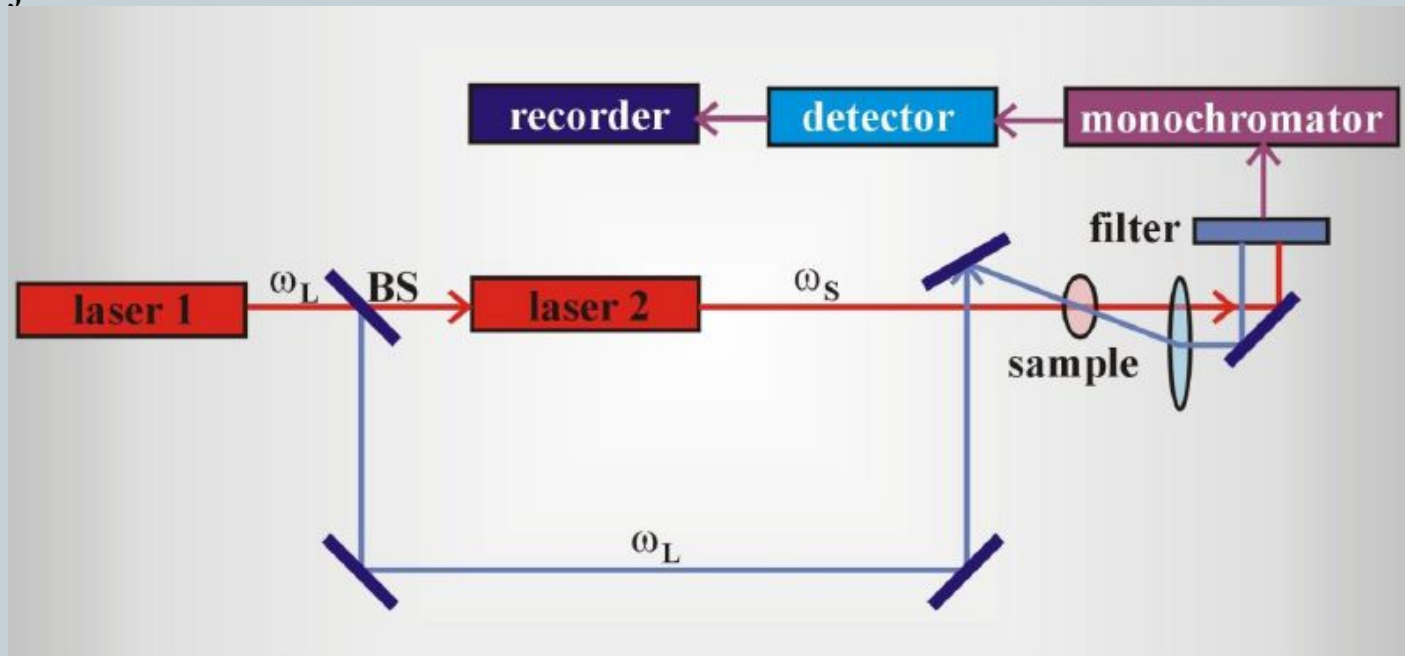
$$\mathbf{k}_{AS} = 2\mathbf{k}_L - \mathbf{k}_S$$

6.2. Wymuszone rozpraszanie Ramana (SRS), rozpraszanie hiperramanowskie, CARS)

42

- **Wymuszone antystokesowskie rozpraszanie Ramana (CARS)**

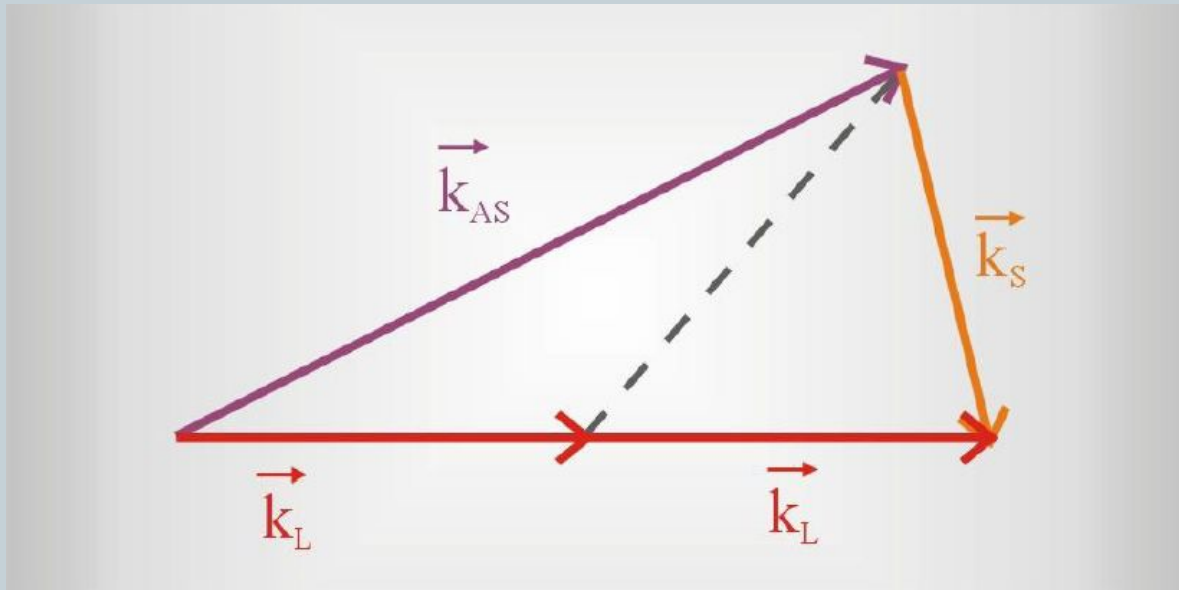
CARS i CSRS są technikami bazującymi na wymuszonym rozpraszaniu Ramana (SRS stimulated raman scattering) które wykorzystują dwie wiązki ω_L i ω_s celem wzbudzenia próbki. Sygnały CARS są bardzo silne. Dobierając częstości ω_L lub ω_s tak by była rezonansową z częstością drgań własnych cząsteczki $\omega_L - \omega_s = \omega_{vib}$ możliwym jest wzbudzenie większej liczby drgań niż w SRS dla którego można obserwować jedynie najsilniejsze linie.



6.2. Wymuszone rozpraszanie Ramana (SRS), rozpraszanie hiperramanowskie, CARS)

43

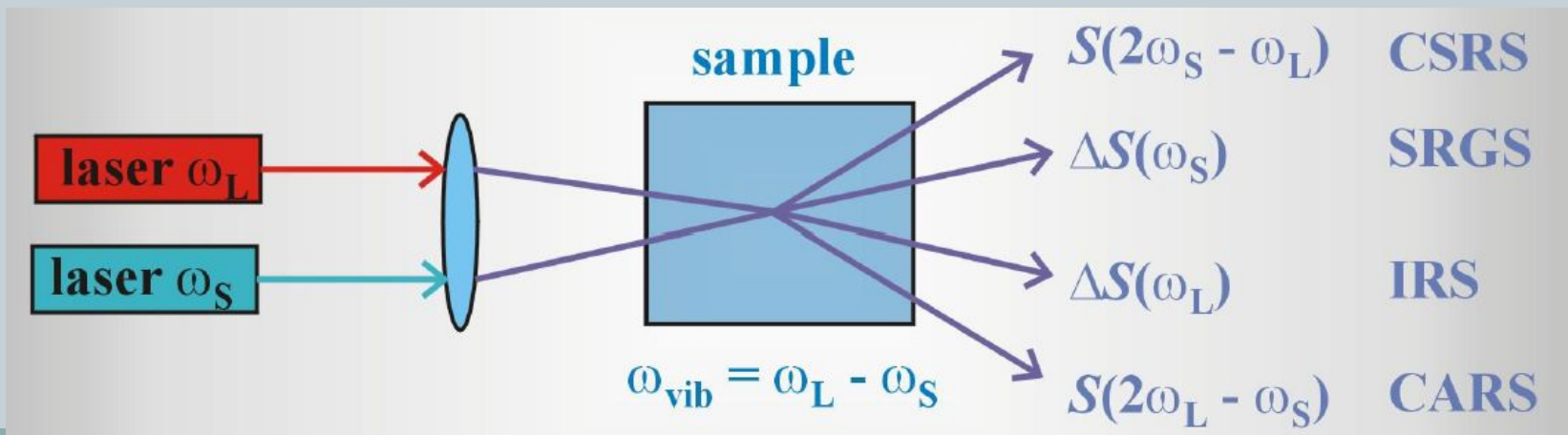
Wymuszone rozpraszanie antystokesowskie, generowane za pomocą jednej wiązki o częstotliwości ω_L , obserwowane jest na powierzchni stożka o osi równoległej do wektora falowego. Gdy stosujemy metodę CARS, w której na układ padają dwie wiązki: o częstotliwości ω_L i ω_s częstotliwości stokesowskiej, wymuszone rozpraszanie antystokesowskie obserwujemy tylko w jednym kierunku wyznaczonym przez płaszczyznę, w której leżą wektory $\vec{k}_L$ i $\vec{k}_s$.



6.2. Wymuszone rozpraszanie Ramana (SRS), rozpraszanie hiperramanowskie, CARS)

44

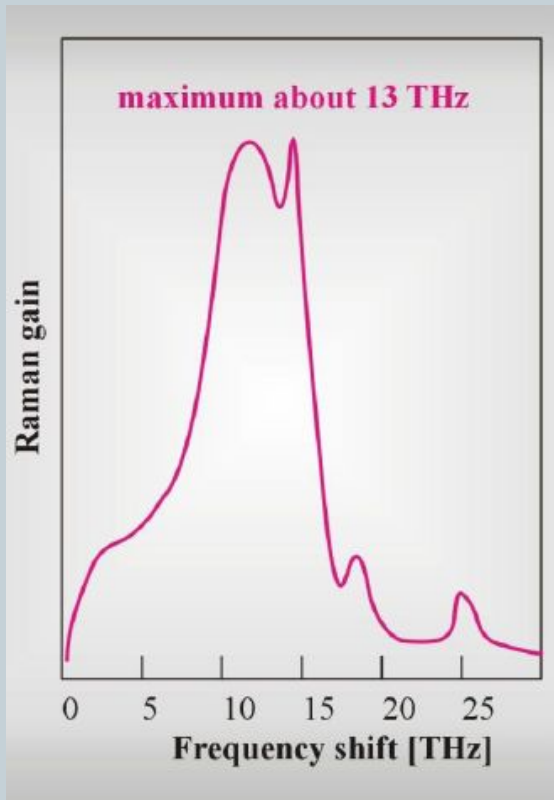
Obok wymuszonego rozpraszania Ramana antystokesowskiego (CARS) i stokesowskiego (CSRS) znane są inne metody wymuszonego rozpraszania Ramana wykorzystujące czterofotonowe oddziaływania. Najpopularniejsze z nich to metody SRGS (*Stimulated Raman Gain Spectroscopy*) oraz IRS (*Inverse Raman Scattering*). Nieliniowe oddziaływania czterofotonowe wiązek padających, o częstościach ω_L lub ω_S z polem elektrycznym pochodzącym od spójnych wibracji cząsteczek o częstości ω_{vib} mogą spowodować, że oprócz wzmocnienia przy częstościach $2\omega_S - \omega_L$ (CSRS) i $2\omega_L - \omega_S$ (CARS) obserwujemy wzmocnienie składowej Stokesa lub utratę mocy wiązki padającej. Metoda związana ze wzmocnieniem składowej stokesowskiej nosi nazwę metody SRGS, a metoda bazująca na pomiarze obniżenia natężenia wiązki padającej - IRS.



6.2. Wymuszone rozpraszanie Ramana (SRS), rozpraszanie hiperramanowskie, CARS)

45

- Wzmacniacze Ramanowskie



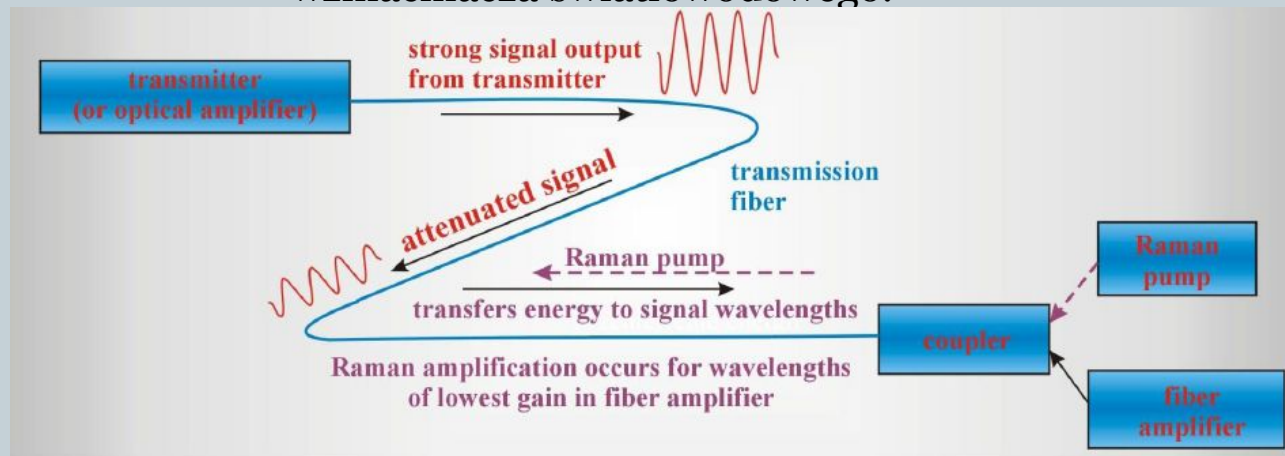
Technika wymuszonego rozpraszania Ramana jest nieoceniona w szybkiej transmisji światłowodowej na duże odległości. Wymuszone rozpraszanie Ramana wzmacnia sygnał wejściowy w światłowodzie tak jak emisja wymuszona związana z atomami Erbu jest wykorzystywana w domieszkowanych Erbom wzmacniaczach światłowodowych. Najistotniejsza różnica polega na tym, że wzmocniony sygnał ramanowski jest przesunięty w stronę wyższych długości fal w stosunku o wiązki pompującej $\omega_s = \omega_p - \omega_{\text{vib}}$. ω_{vib} jest częstością drgań cząsteczek światłowodu- szkła lub domieszki. Przekrój czynny dla wymuszonego rozpraszania ramanowskiego w krzemionce wykazuje przesunięcie pasma przy częstości 13 THz o około 100 nm w oknie 1550 nm.

6.2. Wymuszone rozpraszanie Ramana (SRS), rozpraszanie hiperramanowskie, CARs)

46

Wzmacniacz Ramanowski oparty na technologii światłowodowej.

W typowej konfiguracji wzmocnienie Ramanowskie występuje w końcowej części światłowodu przed odbiornikiem lub wzmacniaczem światłowodowym. Wiązki sygnałowa i pompująca poruszają się w przeciwnych kierunkach. Element sprzęgający kieruje wiązkę pompującą do światłowodu transmitującego, a wiązka sygnałowa dociera do odbiornika lub wzmacniacza światłowodowego.



Wzmocnienie ramanowskie wzmacnia sygnał przechodzący przez światłowód w kablu transmisyjnym poprzez przeniesienie energii od silnej wiązki pompującej do mniej energetycznych fal sygnałowych.

6.3. Optyka liniowa i nieliniowa (c.d)

47

Zjawiska dyspersji nieliniowej wpływające na czas trwania impulsów piko- i femtosekundowych.

Własności dyspersyjne ośrodka czynnego stają się bardzo istotne dla impulsów ultrakrótkich o czasie trwania poniżej 100 fs. Ważna są również własności dyspersyjne elementów optycznych z jakich zbudowany jest rezonator. Co więcej wiązka emitowana przez laser przechodzi przez liczne elementy optyczne – zwierciadła, pryzmaty, kryształy, filtry itp. zanim dotrze do detektora.

Dwa główne zjawiska wpływające na czas trwania impulsu to: **dyspersja prędkości grupowej (GVD) i automodulacja fazy (SPM)**

Metody kompensacji GVD:

1. Układ pryzmatów
2. Interferometr Gires-Tournois
3. Układ siatek dyfrakcyjnych
4. Zwierciadła chirped

Optyka liniowa i nieliniowa

48

Idelna synchronizacja modów

(ang. perfect modelocking)

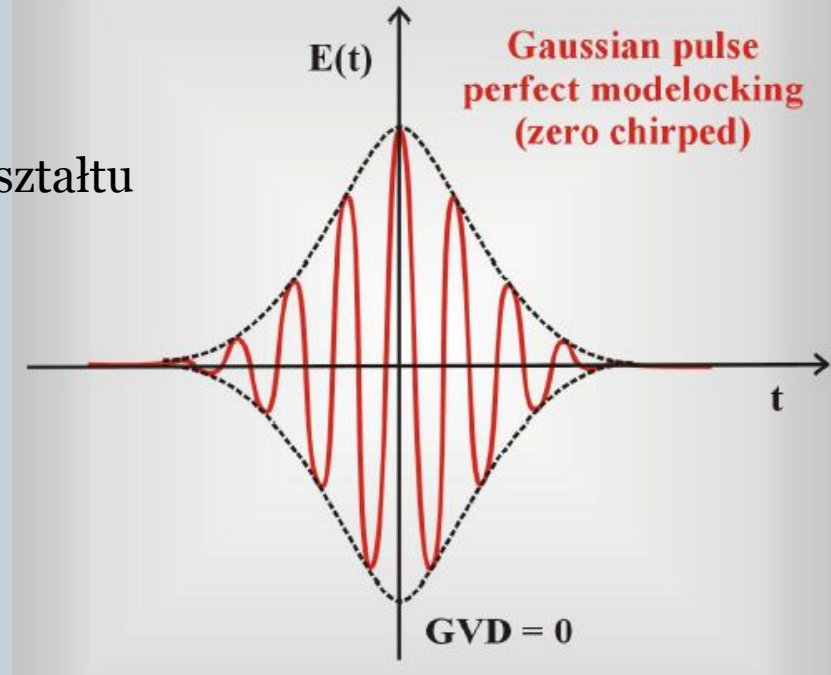
Wielkość iloczynu $\Delta t^* \Delta E$ zależy od czasowego kształtu impulsu. Jeśli kształt może być opisany funkcją Gaussa

$$E(t) = \frac{E_0}{\tau} e^{-t^2/2\tau^2}$$

To widmo w domenie częstości może być wyznaczone z tranformaty Fouriera

$$E(\omega) = 1/2\pi \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{-i\omega t} dt = E_0 / 2\pi \exp[-\tau^2/2(\omega - \omega_0)^2]$$

Dla impulsu Gauowskiego wyrażenie $\Delta t^* \Delta E$ jest równe $\Delta t_{FWHH}^* \Delta \nu_{FWHH} = 0,441$

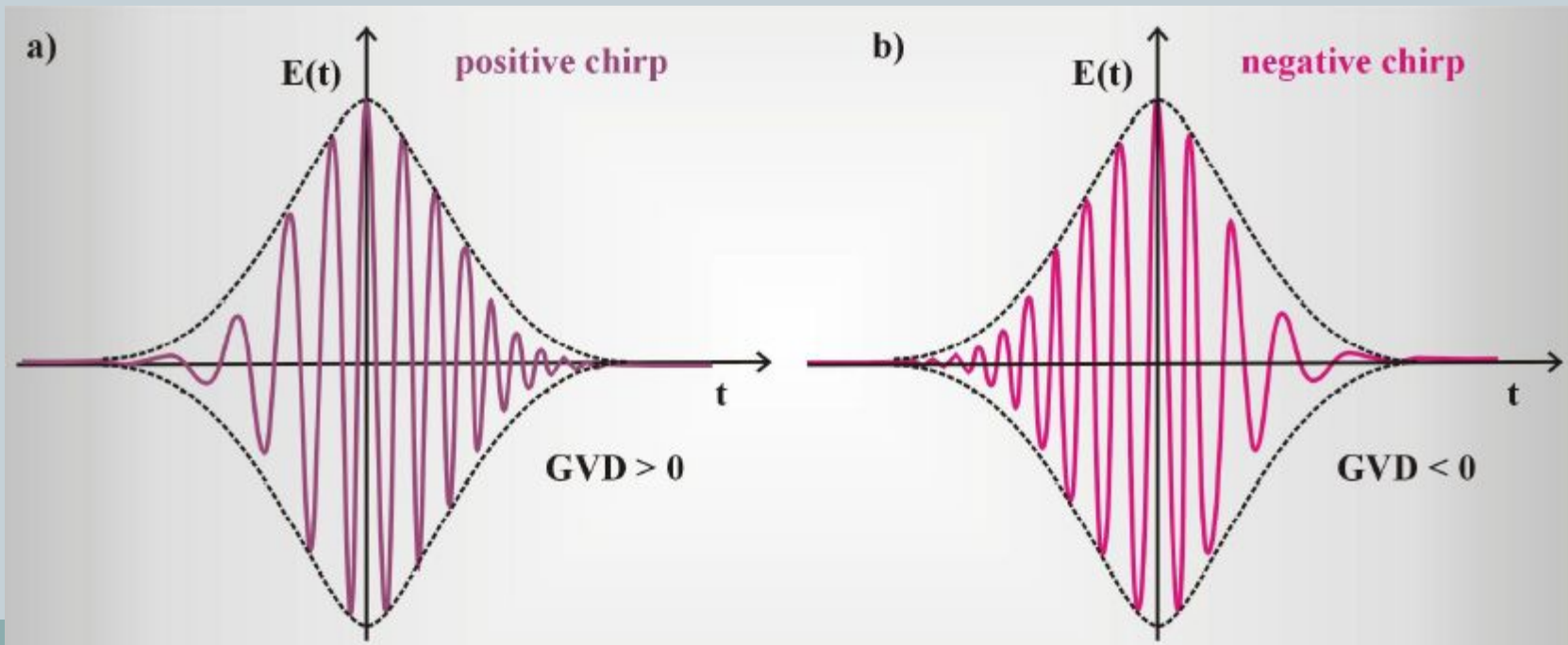


Optyka liniowa i nieliniowa

49

- **Sytuacja rzeczywista. Dyspersja**

Aby impulsy były jak najkrótsze z możliwych dyspersja obserwowana w rezonatorze musi być kompresowana przez wprowadzenie dodatkowych elementów optycznych: par siatek dyfrakcyjnych, pryzmatów specjalnych zwierciadeł lub światłowodów optycznych.

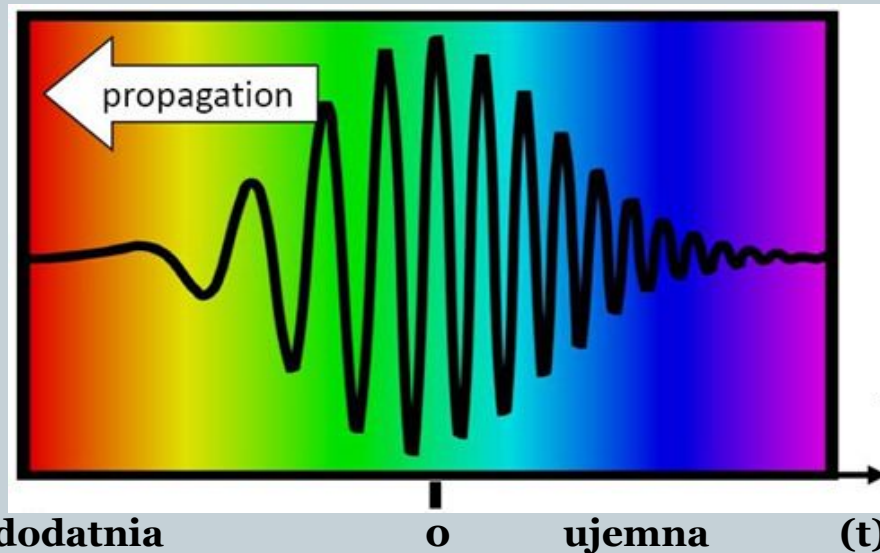


Optyka liniowa i nieliniowa

50

- **MODULOWANIE IMPULSÓW (ang. chirp)**
- Faza przestrzenna $\Phi(t)$ zawiera informacje dotyczące zależności częstości od czasu dla danego impulsu.
- Chwilowa częstoćliwość kątowna impulsu może być zdefiniowana jako:

$$\omega_{inst}(t) \equiv \omega_0 - \frac{d\phi}{dt}$$

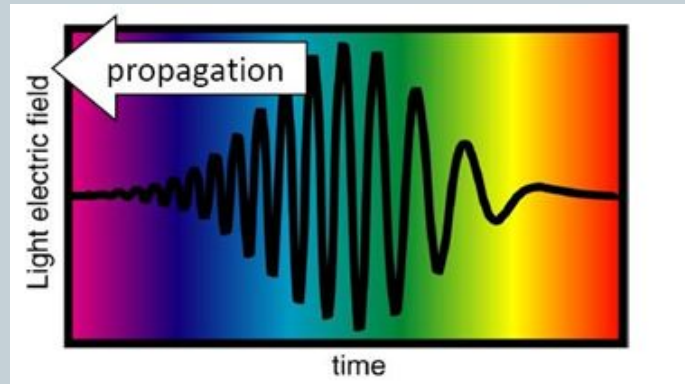


- Impuls charakteryzuje zwiększająca się liniowo z czasem częstoćliwość (w kierunku od składowych czerwonych do niebieskich). Analogicznie jak dla **świergotu ptaków**. **Impuls jest modulowany dodatnio *ang. positively chirped*.**

Optyka liniowa i nieliniowa

51

- Impuls jest modulowany ujemnie gdy: częstość impulsu maleje z czasem.



- współczynnik β jest ujemny

$$E(t) = \text{Re } E_0 \exp\left[-(t/\tau_G)^2\right] \exp\left[i(\omega_0 t + \beta t^2)\right]$$

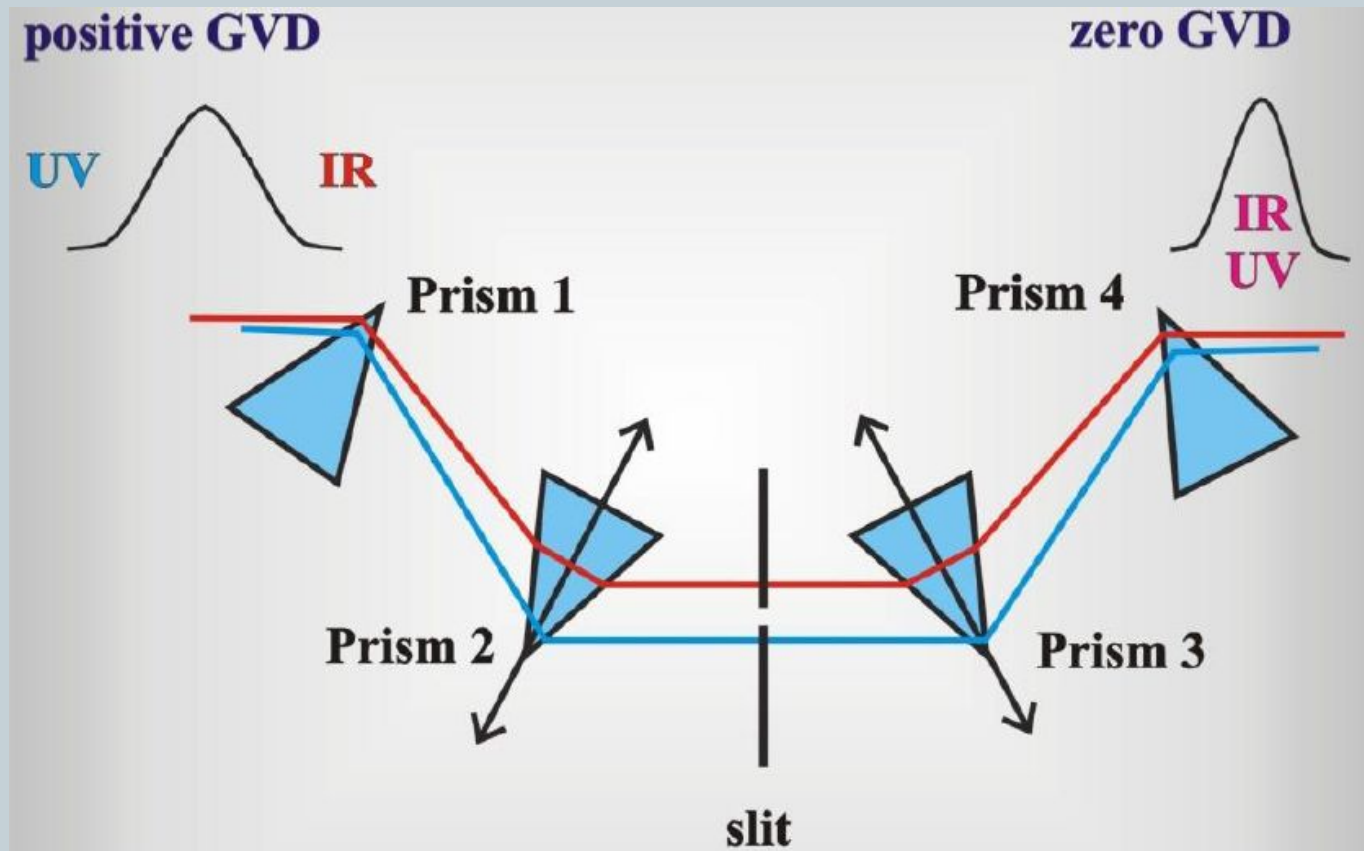
- Chwilowa częstość kątowna maleje z czasem

$$\omega_{inst}(t) = \omega_0 + 2\beta t = \omega_0 - 2|\beta|t$$

Optyka liniowa i nieliniowa

52

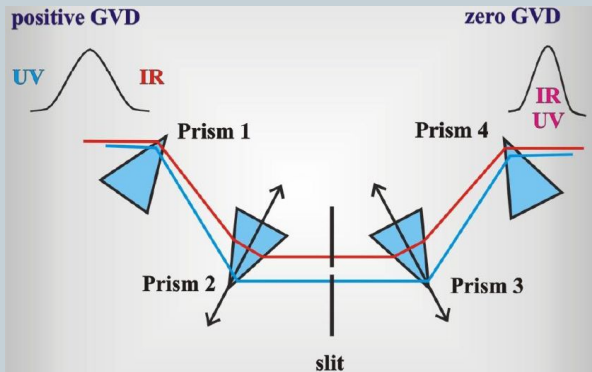
- Jakie rozwiązanie należy zastosować aby zlikwidować GVD?



Optyka liniowa i nieliniowa

53

- **Jakie rozwiązanie należy zastosować aby zlikwidować GVD?**



Impuls o dodatniej prędkości grupowej wygenerowany we wnętrzu rezonansowej lasera pada na pryzmat P_1 , na którym różne składowe widmowe impulsu ulegają rozszczepieniu. Rozszczepiona wiązka pada na pryzmaty P_2 i P_3 pod kątem Brewstera (w celu uniknięcia strat). Ponieważ szkło pryzmatów wykazuje dodatnią GVD,

promieniowanie o większej długości fali rozchodzi się z większą prędkością grupową niż promieniowanie o mniejszej długości. Należy jednak zauważyć, że promieniowanie o większej długości fali przechodzi w pryzmatach dłuższą drogę niż promieniowanie o mniejszej długości. Wsuwając lub wysuwając pryzmaty P_3 i P_4 w kierunku prostopadłym do ich podstawy, można wybrać taką długość drogi optycznej, dla której dyspersja prędkości grupowej zostanie skompensowana. W konsekwencji wszystkie składowe widmowe impulsu docierają do pryzmatu P_4 w tym samym czasie, czyli impuls docierający do pryzmatu P_4 wykazuje zerowy efekt GVD. Pryzmat P_4 likwiduje rozszczepienie widmowe i wychodzący impuls czasowy jest krótszy niż impuls padający na pryzmat P_1 oraz ma idealny, powtarzalny kształt.

Optyka liniowa i nieliniowa

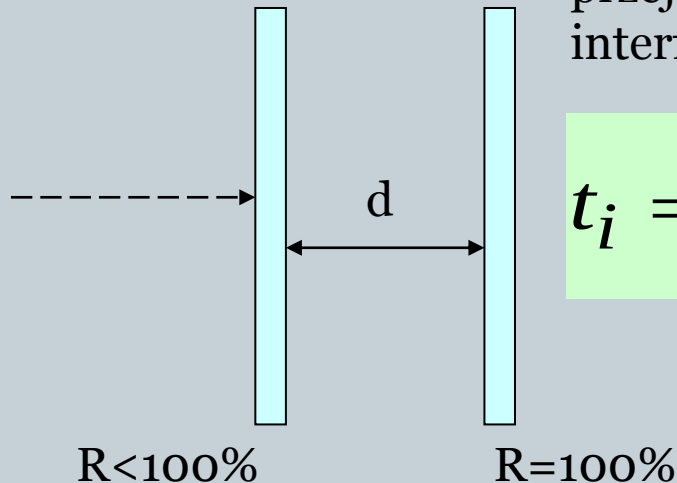
54

- **Jak dokonać kompresji GVD dla laserów pikosekundowych?**

Interferometr Gires-Tournois

Czas podwójnego
przejścia przez
interferometr

$$t_i = \frac{2d}{c}$$

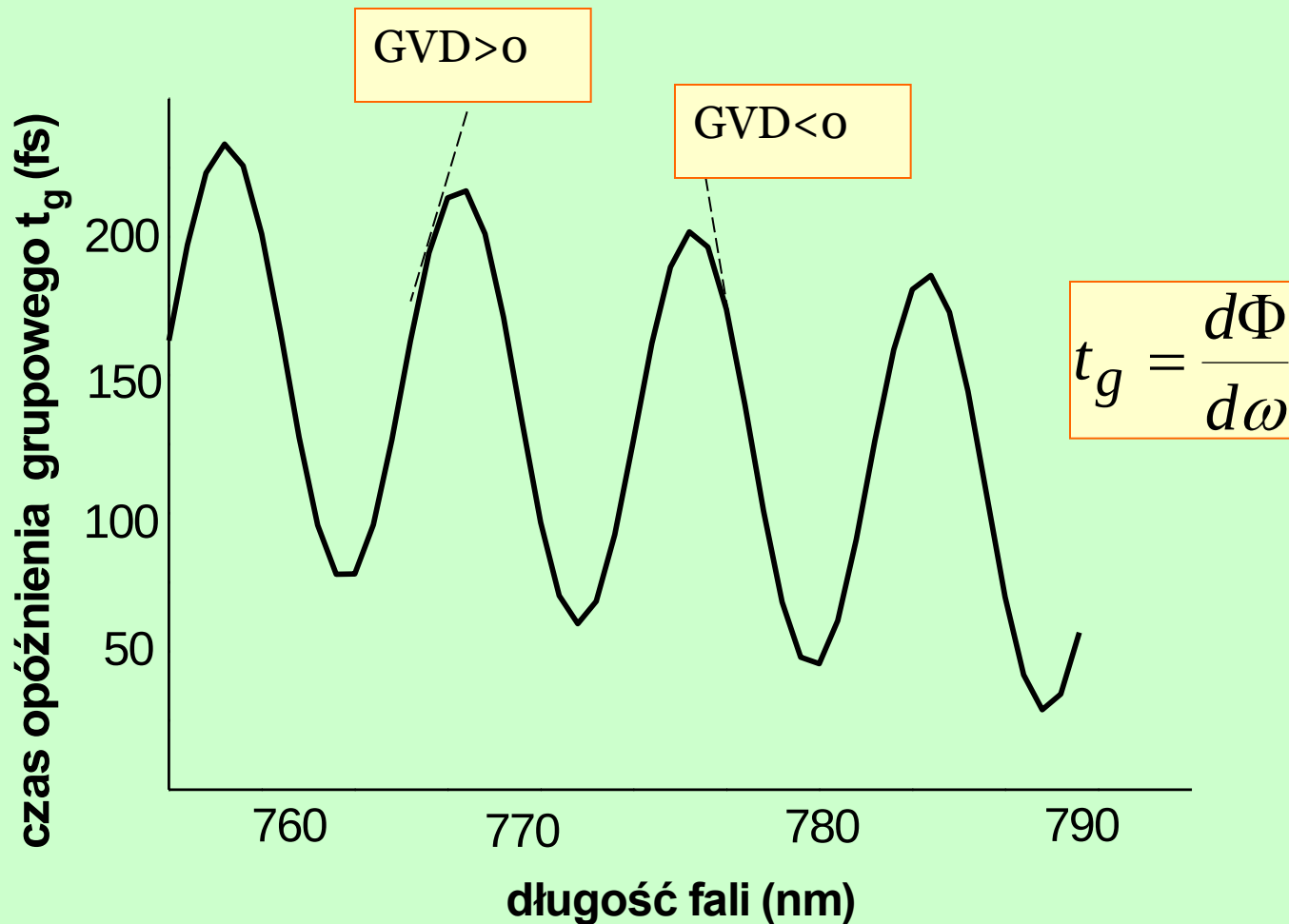


$d = \mu\text{m}$ (mikrometry)

Dla laserów pikosekundowych stosowane są inne rozwiązania. Kompensacji dyspersji grupowej dokonuje się za pomocą interferometru Gires-Tournois. Interferometr Giresa-Tournoisa składa się z dwóch równoległych powierzchni, rozsuniętych na odległość d , przy czym jedna z nich częściowo odbija światło (współczynnik odbicia $r \ll 100\%$), a druga w 100%. Typowe odległości są rzędu kilkudziesięciu mikrometrów, a współczynnik odbicia r jest rzędu kilku procent.

Optyka liniowa i nieliniowa

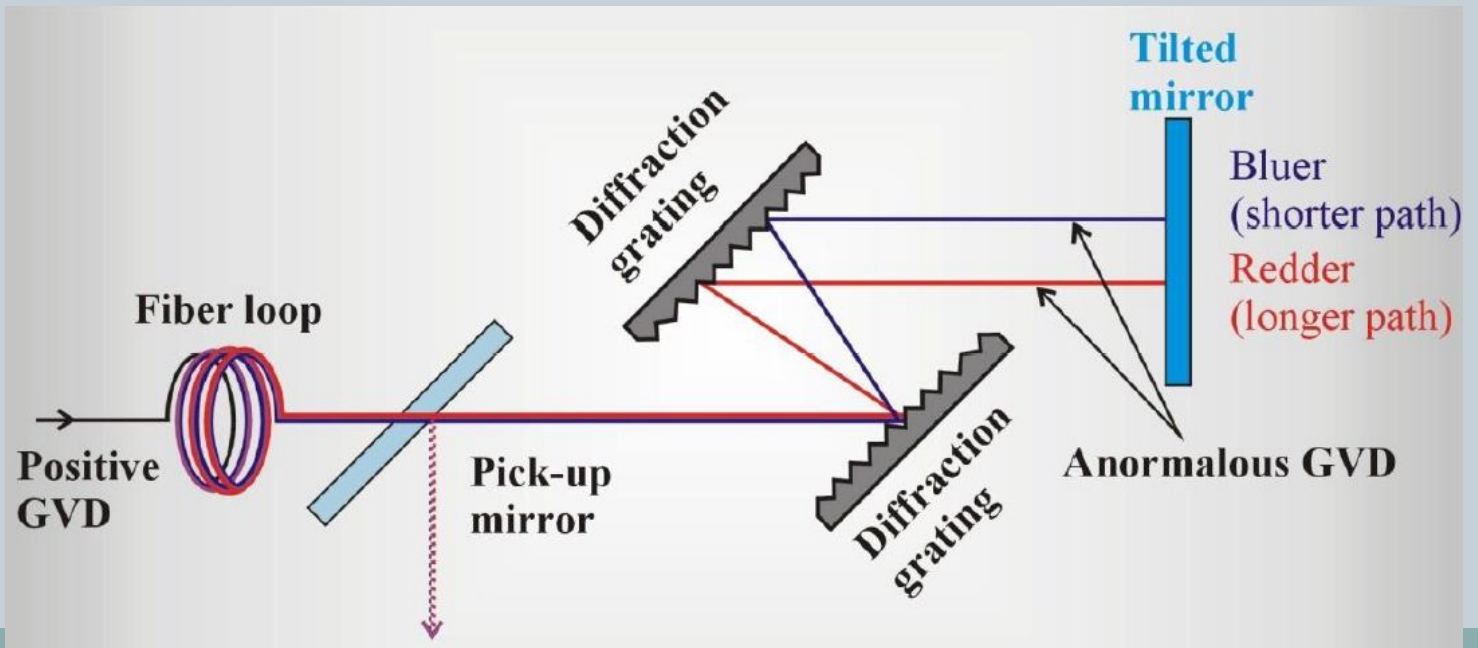
55



Optyka liniowa i nieliniowa

56

Podczas przejścia przez światłowód impuls poddawany jest działaniu GVD i SPM. Czas trwania impulsu ulega wydłużeniu z znaczącym dodatnim modulowaniem (chirp). Impuls jest następnie kierowany na układ dwóch siatek zadaniem, których jest wytworzenie ujemnego GVD, droga składowych czerwonych jest dłuższa niż składowych niebieskich i ostatecznie wszystkie składowe poruszają się z taką samą prędkością. Impuls wychodzący wykazuje zerową GVD i jest krótszy niż impuls początkowy.



Optyka liniowa i nieliniowa

57

- Zwierciadła chirped.



Zwierciadła CHIRPED są typem zwierciadeł dielektrycznych. Przestrzenie Chirped o różnej głębokości zaprojektowane są do odbijania różnych długości fal między warstwami dielektrycznymi. Zwierciadła te znajdują zastosowanie do odbijania szerszych zakresów długości fal niż zwykle zwierciadła i do kompensowania dyspersji pojawiającej się na skutek oddziaływania wiązki z różnymi elementami optycznymi.