

## Rozdział 11

### Elektro-optyczny i optyczno-optyczny efekt Kerra

Kamil Polok

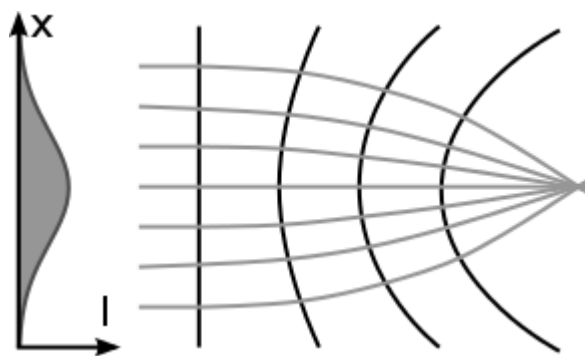
#### 11.1. Część teoretyczna

##### 11.1.1. Wstęp

**Efekt Kerra**, jest to proces nieliniowy 3 rzędu, polegający na zmianie współczynnika załamania światła przez przyłożone do ośrodka pole elektryczne. Może to być zarówno stacjonarne pole wytworzone na przykład w kondensatorze (**elektro-optyczny efekt Kerra**, zwany dalej **elektrycznym**), jak i składowa elektryczna fali elektromagnetycznej (**optyczno-optyczny efekt Kerra**, zwany dalej **optycznym**). Warto tu wspomnieć, że istnieje również **magneto-optyczny efekt Kerra**, w którym zmiana współczynnika załamania jest indukowana polem magnetycznym. Ponieważ wpływ pola elektrycznego na współczynnik załamania światła spolaryzowanego w kierunkach równoległym i prostopadłym do kierunku pola może się różnić, możliwe jest uzyskanie **indukowanej dwójłomności** (różnicy współczynników załamania dla różnych polaryzacji) w próbce początkowo **izotropowej**, a więc takiej, której właściwości są identyczne we wszystkich kierunkach.

**Elektryczny efekt Kerra** został odkryty w 1875 roku przez szkockiego fizyka Johna Kerra i znalazł później zastosowanie w migawkach stosowanych na przykład w szybkiej fotografii. Czas przełączenia takiej migawki może wynosić zaledwie 1 ns.

**Optyczny efekt Kerra** został zaobserwowany niemal wiek później, gdy pojawiły się źródła promieniowania laserowego o dostatecznie dużej mocy. W wyniku tego efektu wiązka laserowa może modyfikować współczynnik załamania ośrodka, w którym się propaguje. Na przykład dla wiązki o gaussowskim rozkładzie natężenia promieniowania w przekroju poprzecznym, przedstawionej na rys. 11.1, wartość



Rys. 11.1: Wiązka laserowa o gaussowskim rozkładzie poprzecznym natężenia promieniowania (przedstawionym na wykresie po lewej), propagująca się w prawą stronę w ośrodku o współczynniku załamania zależnym od natężenia promieniowania (równ. (11.9)), ulegająca samo-ogniskowaniu (efekt soczewki kerrowskiej). Czarne linie odpowiadają frontom falowym.

współczynnika załamania jest inna po środku wiązki i na jej obrzeżach, ze względu na zależność współczynnika załamania od natężenia promieniowania [patrz równ. (11.9)]. W przypadku, gdy współczynnik załamania rośnie ze wzrostem natężenia promieniowania, środek wiązki porusza się wolniej niż jej obrzeża, co powoduje zagięcie się **frontu falowego** (powierzchni stałej fazy) fali elektromagnetycznej. Ponieważ fale rozchodzą się prostopadle do frontu falowego, dochodzi do **samoogniskowania** wiązki laserowej. Jest to **efekt soczewki kerrowskiej**, zilustrowany na rys. 11.1. Dla danej mocy promieniowania, efekt ten jest silniejszy w przypadku impulsów laserowych (większe chwilowe natężenie promieniowania), co jest wykorzystywane w konstrukcji femtosekundowego lasera szafirowego, zwanego też **oscylatorem szafirowym**, którego wnęka zapewnia mniejsze straty w czasie pracy impulsowej niż w czasie pracy ciągłej. Ponieważ widmo impulsu laserowego w zakresie częstości ma niezerową szerokość (patrz rys. 11.7), a współczynnik załamania zależy od częstości (**dyspersja współczynnika załamania światła**), w trakcie propagacji impulsu w ośrodku, dochodzi do jego wydłużenia. Efekt ten jest tym większy im krótszy jest impuls. Zmiana współczynnika załamania, generowana przez propagujący się w ośrodku impuls laserowy (o odpowiednio dobranym kształcie, a więc rozkładzie natężenia promieniowania w czasie), może zostać wykorzystana do skompensowania tego zjawiska. Wyeliminowanie efektu wydłużania się impulsów laserowych ma w przyszłości pozwolić na szybsze przesyłanie danych światłowodami na duże odległości (odstęp między kolejnymi impulsami mogą być tym krótsze im krótsze są impulsy).

Optyczny efekt Kerra jest również często wykorzystywany w spektroskopii laserowej. Z jednej strony może być on wykorzystany do konstrukcji ultraszybkich migawek sterowanych impulsem laserowym. Na przykład w trakcie femtosekundowych pomiarów fluorescencji, jeden impuls laserowy jest odpowiedzialny za wzbudzenie próbki, drugi zaś impuls, opóźniony w czasie względem pierwszego o  $\tau$ , otwiera migawkę kerrowską, dzięki czemu do detektora dociera tylko promieniowanie fluorescencji wyemitowane po czasie  $\tau$  od wzbudzenia (z dokładnością ograniczoną przez czas trwania impulsu sterującego migawką). Z drugiej strony optyczny efekt Kerra może zostać wykorzystany jako niezależna technika spektroskopowa, ponieważ w przypadku większości substancji dwójłomność wywołana silnym impulsem laserowym nie znika od razu, lecz wykazuje ewolucję czasową w skali od femtosekund po dziesiątki pikosekund, a w niektórych przypadkach nawet nanosekund. Ewolucja ta jest zależna od drgań własnych i rotacji cząsteczek oraz drgań struktur międzymolekularnych. Na podstawie sygnału kerrowskiego można uzyskać **zdepolaryzowane widmo ramanowskie**. Atutem tej techniki jest możliwość obserwowania drgań o bardzo niskich częstościach ze względu na brak **linii Rayleigha** w otrzymanym widmie. Inną zaletą to możliwość dopasowania sygnału w zakresie czasu, co pozwala na precyzyjniejszy pomiar czasu **spójności (koherencji)** oscylacji w sygnale.

### 11.1.2. Podstawy

**Współczynniki załamania światła**  $n_i$  w ośrodku są zdefiniowane przez wartości własne **tensora względnej przenikalności elektrycznej**  $\hat{\epsilon}$  (tensor  $\hat{\epsilon}$  jest reprezentowany przez macierz diagonalną w układzie współrzędnych zdefiniowanym przez jego **wektory własne**, gdzie na przekątnej znajdują się **wartości własne**):

$$n_i^2 = \epsilon_{ii}, \quad (11.1)$$

$$\hat{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{bmatrix}. \quad (11.2)$$

Tensor  $\hat{\epsilon}$  można przedstawić graficznie w postaci **elipsoidy**, której półosie leżą na kierunkach wektorów własnych i mają długości równe wartościom własnym (analogiczna elipsoida dla tensora polaryzowalności  $\hat{\alpha}$  została przedstawiona na rys. 11.4).

Tensor względnej przenikalności elektrycznej jest związany z tensorem **podatności elektrycznej**  $\hat{\chi}$ :

$$\hat{\epsilon} = \hat{I} + \hat{\chi}, \quad (11.3)$$

gdzie  $\hat{I}$  oznacza macierz jednostkową. Tensor  $\hat{\chi}$  wiąże ze sobą **polaryzację ośrodka**  $\vec{P}$  oraz przyłożone pole elektryczne  $\vec{E}$ :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \hat{\chi} \vec{E}. \quad (11.4)$$

Wielkości takie, jak  $\hat{\epsilon}$ ,  $n$ ,  $\hat{\chi}$  należą do **stałych materiałowych** i ich zgodność z wzorcem (wartościami zmierzonymi dla próbki substancji o wysokiej jakości) może być miarą czystości substancji. Jednakże, gdy czynnik zewnętrzny, taki jak pole  $\vec{E}$ , jest odpowiednio silny, uwidacznia się zależność parametrów materiałowych od wielkości zaburzenia. Zależność tę możemy przybliżyć fenomenologicznie, rozwijając  $\hat{\chi}$  we wzorze (11.4) w szereg Maclaurina względem zaburzenia:

$$P_i = \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij}(\vec{E}) E_j = \epsilon_0 \sum_j \left[ \chi_{ij}^{(1)} + \sum_k \chi_{ijk}^{(2)} E_k + \sum_{k,l} \chi_{ijkl}^{(3)} E_k E_l + \dots \right] E_j, \quad (11.5)$$

gdzie  $P_i$  jest  $i$ -tą składową wektora polaryzacji,  $i, j, k, l \in \{x, y, z\}$ ,  $\hat{\chi}^{(i)}$  jest tensorem podatności elektrycznej, odpowiadającym  $n$ -temu rzędowi polaryzacji.  $\hat{\chi}^{(1)}$  jest podatnością elektryczną pierwszego rzędu, niezależną od pola,  $\hat{\chi}^{(2)}$  odpowiada za **procesy nieliniowe drugiego rzędu**, takie jak **mieszanie trzech fal** (np. **generacja drugiej harmonicznej**), **efekt hiperramanowski** czy też **efekt Pockelsa**, natomiast  $\hat{\chi}^{(3)}$  odpowiada za **procesy nieliniowe**

trzeciego rzędu, takie jak **mieszanie czterech fal** (np. **generacja trzeciej harmonicznej**), **efekt Kerra**, czy też **wymuszone rozpraszanie ramanowskie**.

W przypadku ośrodka o **symetrii inwersyjnej** (a więc także ośrodka izotropowego)  $\hat{\chi}^{(2)}$  znika. Można to łatwo pokazać, biorąc pod uwagę fakt, że przy oddziaływaniu z pojedynczym polem  $\vec{E}$  symetria inwersyjna wymaga zmiany zwrotu wektora  $\vec{P}$  przy zmianie zwrotu wektora  $\vec{E}$ , co jest możliwe tylko w przypadku członów  $\hat{\chi}^{(i)}$  zawierających nieparzystą liczbę mnożeń przez pole.

W przypadku gdy rozważamy efekt Kerra wywołany w substancji izotropowej, gdzie podatność elektryczna (a więc również współczynnik załamania światła) została zmodyfikowana przez pole elektryczne  $\vec{E}_p$  (**pole pompujące** – wywołujące efekt), przyłożone w kierunku  $x$ , równanie (11.5) można zapisać w postaci:

$$P_i = \epsilon_0 [\chi^{(1)} + \chi_{iixx}^{(3)} |E_p|^2] E_i, \quad (11.6)$$

gdzie  $E_p$  oznacza długość wektora  $\vec{E}_p$ . Został tu wykorzystany fakt, że dla substancji izotropowej tylko składowe  $\chi_{iii}^{(3)}$ ,  $\chi_{ijj}^{(3)}$ ,  $\chi_{ijj}^{(3)}$  i  $\chi_{jij}^{(3)}$  mogą być niezerowe oraz  $\hat{\chi}^{(1)} = \chi^{(1)} \hat{I}$ , czyli  $\chi_{ij}^{(1)} = \chi^{(1)} \delta_{ij}$ . Na podstawie równań (11.1), (11.3) i (11.6) można otrzymać równania opisujące współczynnik załamania światła w przypadku polaryzacji równoległej i prostopadłej do kierunku przyłożonego pola pompującego:

$$n_{\parallel} = \sqrt{1 + \chi^{(1)} + \chi_{xxxx}^{(3)} |E_p|^2} \approx n_0 + \frac{\chi_{xxxx}^{(3)}}{2n_0} |E_p|^2, \quad (11.7)$$

$$n_{\perp} = \sqrt{1 + \chi^{(1)} + \chi_{yyxx}^{(3)} |E_p|^2} \approx n_0 + \frac{\chi_{yyxx}^{(3)}}{2n_0} |E_p|^2, \quad (11.8)$$

gdzie  $n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)}}$  to współczynnik załamania światła ośrodka pod nieobecność zewnętrznego pola, natomiast  $\chi_{yyxx}^{(3)} = \chi_{zzxx}^{(3)}$ . Druga równość we wzorach (11.7) i (11.8) wynika z założenia, że zmiana względnej przenikalności elektrycznej wywołana polem, jest niewielka w stosunku do jej wartości przy zerowym polu (współczynnik załamania można rozwinąć w szereg Maclaurina względem

$\chi^{(NL)} = \chi^{(3)} |E_p|^2$ ,  $n = \sqrt{n_0^2 + \chi^{(NL)}} = n_0 + \frac{1}{2n_0} \chi^{(NL)} + \dots$ ). Gdy  $\vec{E}_p$  jest składową elektryczną fali

elektromagnetycznej, równania (11.7) i (11.8) zapisuje się w następującej postaci:

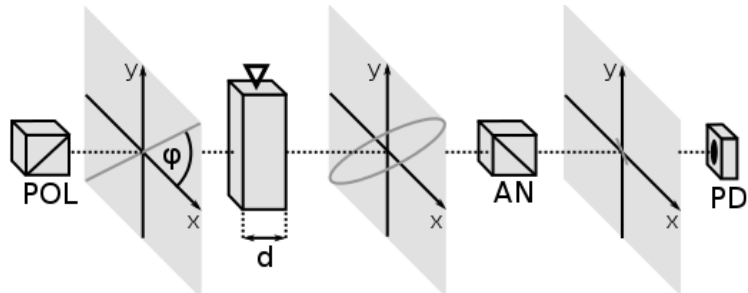
$$n_{\parallel} \approx n_0 + n_{2\parallel} I_p, \quad (11.9)$$

$$n_{\perp} \approx n_0 + n_{2\perp} I_p, \quad (11.10)$$

gdzie  $n_{2\parallel} = \frac{\chi_{xxxx}^{(3)}}{n_0^2 c \epsilon_0}$ ,  $n_{2\perp} = \frac{\chi_{yyxx}^{(3)}}{n_0^2 c \epsilon_0}$ , natomiast  $I = \frac{n_0 c \epsilon_0}{2} |E_p|^2$  jest **natężeniem promieniowania** (  $c$

stanowi prędkość światła).

Występująca w ośrodku różnica współczynników załamania światła dla różnych polaryzacji to **dwójłomność** próbki, której miarą jest  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ . Można ją zmierzyć, przepuszczając przez taki ośrodek wiązkę lasera, zwaną **próbującą**. W tym celu umieszczamy ośrodek pomiędzy skrzyżowanymi polaryzatorami (patrz rys. 11. 2). Pierwszy z nich



Rys. 11.2: Zmiana polaryzacji z liniowej na eliptyczną przy przejściu przez próbkę wykazującą dwójłomność, gdzie  $x$  i  $y$  odpowiadają kierunkom o współczynnikach załamania  $n_{\parallel}$  oraz  $n_{\perp}$ , POL-polaryzator, AN-analizator, PD-fotodioda. Na rysunku nie zaznaczono pola pompującego.

ustala kierunek polaryzacji wiązki sondującej przed wejściem do próbki. Jeśli przechodząca przez ośrodek fala elektromagnetyczna ma składowe polaryzacji w kierunkach odpowiadających  $n_{\parallel}$  oraz  $n_{\perp}$ , składowe te ulegają przesunięciu w fazie w trakcie propagacji. Przesunięcie to powoduje w ogólnym przypadku zmianę polaryzacji wiązki sondującej z liniowej na eliptyczną. Polaryzacja eliptyczna posiada niezerową składową w kierunku prostopadłym do kierunku wejściowej polaryzacji liniowej. Składowa ta jest przepuszczana przez końcowy polaryzator (analyzer), a jej wielkość zależy od wielkości dwójłomności próbki.

### 11.1.2.1. Detekcja homodynowa

Sformalizujmy teraz to co zostało wyżej powiedziane. Składową elektryczną fali elektromagnetycznej spolaryzowanej w płaszczyźnie  $xy$  (patrz rys. 11. 2), a więc rozchodzącej się w kierunku  $z$ , można zapisać jako:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - kz)}, \quad (11.11)$$

gdzie  $\vec{E}_0$  opisuje amplitudę oscylacji oraz stan polaryzacji,  $\omega$  jest częstotliwością promieniowania,

$k = \frac{n\omega}{c}$  jest długością **wektora falowego**  $\vec{k}$  dla fali rozchodzącej się w ośrodku o współczynniku załamania  $n$ . Jej składowe polaryzacji w kierunkach odpowiadających różnym współczynnikom załamania możemy zapisać dla pozycji na wejściu do próbki ( $z_0$ ) w postaci:

$$E_x = E_0 \cos(\varphi) e^{i(\omega t - k_0 z_0)}, \quad (11.12)$$

$$E_y = E_0 \sin(\varphi) e^{i(\omega t - k_0 z_0)}, \quad (11.13)$$

gdzie  $k_0 = \frac{\omega}{c}$ , natomiast  $\varphi$  jest kątem pomiędzy kierunkiem polaryzacji i kierunkiem osi  $x$ . Po przejściu przez próbkę o grubości  $d$  te składowe przyjmują postać:

$$E_x = E_0 \cos(\varphi) e^{i(\omega t - k_0 z_0 - n_{\parallel} k_0 d)}, \quad (11.14)$$

$$E_y = E_0 \sin(\varphi) e^{i(\omega t - k_0 z_0 - n_{\perp} k_0 d)}. \quad (11.15)$$

Powstałe przesunięcie fazowe pomiędzy składowymi pola wiązki próbkującej  $E_x$  i  $E_y$  powoduje zmianę jej polaryzacji z liniowej na eliptyczną, co zostało pokazane na rys. 11.2. W efekcie pojawia się składowa pola w kierunku prostopadłym do kierunku polaryzacji pola wejściowego, dana następującym wzorem:

$$E_t = E_y \cos(\varphi) - E_x \sin(\varphi) = \frac{1}{2} E_0 \sin(2\varphi) e^{i(\omega t - k_0 z_0 - n_{\parallel} k_0 d)} [e^{i \Delta n k_0 d} - 1]. \quad (11.16)$$

Składowa ta zostanie przepuszczona przez końcowy polaryzator (analyzer). Gdy następnie zostanie ona skierowana na detektor kwadratowy, jakim jest np. fotodioda, uzyskujemy następującą postać sygnału:

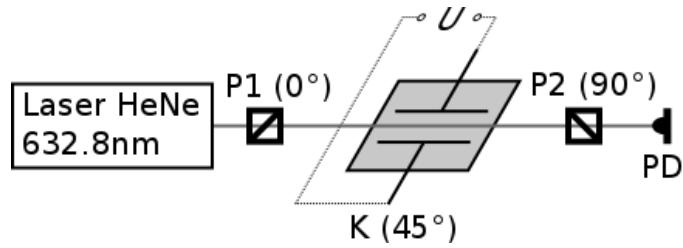
$$S \propto |E_t|^2 = \frac{1}{2} |E_0|^2 \sin^2(2\varphi) [1 - \cos(\Delta n k_0 d)] \approx \frac{1}{4} |E_0|^2 \sin^2(2\varphi) (\Delta n k_0 d)^2, \quad (11.17)$$

gdzie w zastosowanym przybliżeniu został wykorzystany fakt, że zazwyczaj  $\Delta n \ll \frac{\pi}{k_0 d}$ , dzięki czemu można za cosinus podstawić pierwsze dwa człony jego rozwinięcia w szereg Maclaurina ( $\cos(x) = 1 - 0.5x^2 + \dots$ ). Jak widać, uzyskany sygnał ma największą amplitudę, gdy kąt pomiędzy kierunkiem pola indukującego dwójłomność i kierunkiem polaryzacji wiązki próbkującej wynosi  $45^\circ$ . Z równ. (11.17) wynika, że otrzymany sygnał jest zależny od kwadratu różnicy współczynników załamania. Jest to tzw. **sygnał homodynamiczny**.

### 11.1.3. Elektryczny efekt Kerra

W elektrycznym efekcie Kerra dwójłomność jest indukowana przez statyczne pole elektryczne. Schemat układu do pomiarów **elektrycznego efektu Kerra** jest przedstawiony na rys. 11.3. W przedstawionym układzie **ciągła, monochromatyczna** wiązka z **lasera helowo-neonowego** jest przepuszczana przez układ skrzyżowanych polaryzatorów, pomiędzy którymi znajduje się kondensator z badaną próbką. Kąt pomiędzy kierunkiem polaryzacji wiązki lasera za pierwszym polaryzatorem

oraz kierunkiem pola elektrycznego w kondensatorze wynosi  $45^\circ$ . Za ostatnim polaryzatorem (analizatorem) znajduje się fotodioda, służąca do pomiaru natężenia światła przechodzącego przez drugi z polaryzatorów. Ponieważ przyłożone pole elektryczne jest stałe,  $|E_p| = E_p$ .



Rys. 11.3: Schemat układu do pomiaru elektrycznego efektu Kerra. P1, P2 – polaryzatory, K – kondensator, PD - fotodioda

W przypadku elektrycznego efektu Kerra definiuje się **stałą Kerra**  $B_\lambda$  (zależną od długości fali promieniowania próbującego  $\lambda$ ):

$$B_\lambda = \frac{1}{\lambda} \frac{\Delta n}{E_p^2}. \quad (11.18)$$

Na podstawie równań (11.17) i (11.18) oraz faktu, że pole w kondensatorze płaskim dane jest wzorem:

$$E_p = \frac{U}{d_o}, \quad (11.19)$$

w którym  $U$  i  $d_o$  oznaczają napięcie przyłożone do okładek kondensatora i odległość między nimi, stałą Kerra można opisać wyrażeniem:

$$B_\lambda = \frac{d_o^2}{\pi U^2 d} \sqrt{\frac{I_s}{I_0}}, \quad (11.20)$$

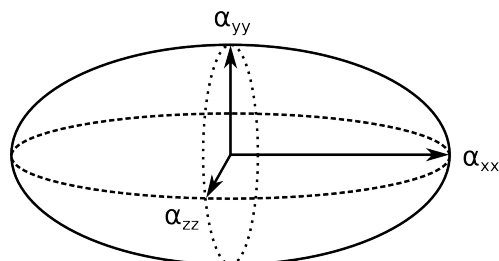
w którym  $I_s$  oznacza natężenie promieniowania docierającego do detektora przy skrzyżowanych polaryzatorach, a  $I_0$  - natężenie promieniowania padającego na detektor gdy do próbki nie przyłożono pola, analizator zaś ustawiono tak, aby przepuszczał promieniowanie o takiej samej polaryzacji, co pierwszy polaryzator.

### 11.1.3.1. Wpływ pola pompującego na próbkę

W elektrycznym efekcie Kerra źródłem dwójłomności jest orientowanie się anizotropowych cząsteczek, a także deformacja chmury elektronowej oraz układu jąder atomowych w cząsteczce przez pole elektryczne. W przypadku **efektu orientacyjnego** przyłożone pole elektryczne oddziałuje z całkowitym momentem dipolowym cząsteczki, który można zapisać jako:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \vec{\mu}_{ind} = \vec{\mu}_0 + \hat{\alpha} \vec{E}_p, \quad (11.21)$$

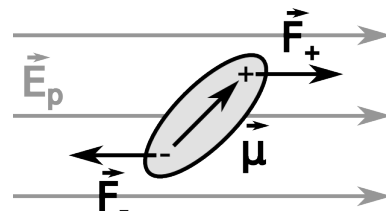
gdzie  $\vec{\mu}_0$  jest **trwałym momentem dipolowym**, natomiast  $\vec{\mu}_{ind}$  jest **indukowanym momentem dipolowym**, wytworzonym przez oddziaływanie pola zewnętrznego  $\vec{E}_p$  z **polaryzowalnością** cząsteczki  $\hat{\alpha}$ . Tensor polaryzowalności można przedstawić graficznie w postaci **elipsoidy polaryzowalności** (rys. 11.4). Należy pamiętać, że gdy polaryzowalność cząsteczki jest anizotropowa (zależna od kierunku), indukowany moment dipolowy może nie być równoległy do przyłożonego pola. W jednorodnym polu elektrycznym na moment dipolowy działa **moment siły** dany wzorem:



Rys. 11.4: Reprezentacja tensora polaryzowalności  $\hat{\alpha}$  za pomocą elipsoidy polaryzowalności. Wartości własne tensora znajdują się na jej osiach. Dla cząsteczek izotropowych  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$  i współrzędne tensora polaryzowalności nie zależą od wyboru układu współrzędnych (izotropowy tensor polaryzowalności)

$$\vec{M} = \vec{\mu} \times \vec{E}_p \quad (11.22)$$

Zostało to zobrazowane na rys. 11.5, gdzie zostały zaznaczone siły działające na ładunki dipola. Związany z nimi wypadkowy moment siły dąży do zorientowania momentu dipolowego zgodnie z kierunkiem pola (położenie równowagi), gdzie energia potencjalna oddziaływania dipola z polem  $V = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_p$  osiąga wartość minimalną. Izolowana cząsteczka wykonuje w takim przypadku oscylacje orientacyjne wokół położenia równowagi. W przypadku cieczy cząsteczka oddziałuje również z fluktuującym otoczeniem (innymi cząsteczkami). W takiej sytuacji trudno jest mówić o regularnych oscylacjach, mamy tu raczej do czynienia ze stopniowym pojawianiem się średniej orientacji fluktuujących cząsteczek, związanej z minimum energii oddziaływania z polem. Oczywiście cząsteczki nie zostają w pełni zorientowane, przy danej wartości pola **efekt orientacyjny** jest tym silniejszy im mniejsze są fluktuacje w próbce, a więc obniżenie temperatury powinno skutkować wzrostem stałej Kerra.



Rys. 11.5: Moment dipolowy  $\vec{\mu}$  w polu elektrycznym  $\vec{E}_p$ .  $\vec{F}_-$ ,  $\vec{F}_+$  - siły działające na ładunki dipola.

Warto tu nadmienić, że jeżeli cząsteczkę posiadającą anizotropową polaryzowalność oraz trwały moment dipolowy umieścimy w szybkozmiennym polu elektrycznym, co ma miejsce w przypadku elektrycznej składowej fali elektromagnetycznej o częstościach optycznych, efekt orientacyjny wynika wyłącznie z indukowanych momentów dipolowych. Jest to spowodowane bardzo szybkimi, w porównaniu z czasem potrzebnym na obrót cząsteczki, zmianami zwrotu wektora momentu siły, działającego na trwały moment dipolowy. Ponieważ indukowany moment dipolowy zmienia swój



zwrot razem z polem, wynikowy wektor momentu siły zmienia swoją długość, ale nie zwrot [patrz równania (11.21) i (11.22)]. Z sytuacją taką mamy do czynienia w przypadku optycznego efektu Kerra, opisanego w podrozdziale 11.1.4.

### 11.1.3.2. Związek orientacji cząsteczek i dwójłomności próbki

Rozważmy teraz jaki jest związek pomiędzy orientacją anizotropowych cząsteczek, wywołaną polem pompującym, a dwójłomnością próbki, badaną przez pole sondujące. **Polaryzacja ośrodka**  $\vec{P}$  jest zdefiniowana jako sumaryczny moment dipolowy na jednostkę objętości:

$$\vec{P} = \frac{\sum_{\sigma} \vec{\mu}_{\sigma}}{V} = \frac{\sum_{\sigma} \vec{\mu}_{0,\sigma}}{V} + \frac{\sum_{\sigma} \vec{\mu}_{ind,\sigma}}{V}, \quad (11.23)$$

gdzie  $\sigma$  numeruje wszystkie cząsteczki w objętości  $V$ . Gdy **sondujące** promieniowanie elektromagnetyczne, o częstościach optycznych, oddziałuje z ośrodkiem, powoduje ono drgania indukowanych momentów dipolowych oraz związanej z nimi polaryzacji z częstością fali elektromagnetycznej. Zakładamy tutaj, że pole to jest na tyle słabe, że jego wpływ na wspomniany wcześniej efekt orientacyjny jest zanedbywalny. Trwałe momenty dipolowe nie dają wkładu do polaryzacji ośrodka przy częstościach optycznych ze względu na bezwładność cząsteczek. Polaryzację ośrodka przy częstości wejściowej fali elektromagnetycznej  $\omega$  można więc opisać wyrażeniem:

$$\vec{P}(\omega) = \frac{\sum_{\sigma} \vec{\mu}_{ind,\sigma}(\omega)}{V} = \epsilon_0 \frac{1}{V} \sum_{\sigma} \hat{\alpha}_{\sigma}(\omega) \vec{E}(\omega), \quad (11.24)$$

w którym zostało również uwzględnione to, że polaryzowalności cząsteczek zależą od częstości promieniowania. Ponieważ  $\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \hat{\chi}(\omega) \vec{E}(\omega)$  widzimy, że dla częstości optycznych **podatność elektryczna**  $\hat{\chi}$  ośrodka jest wyrażona przez sumę polaryzowalności cząsteczek:

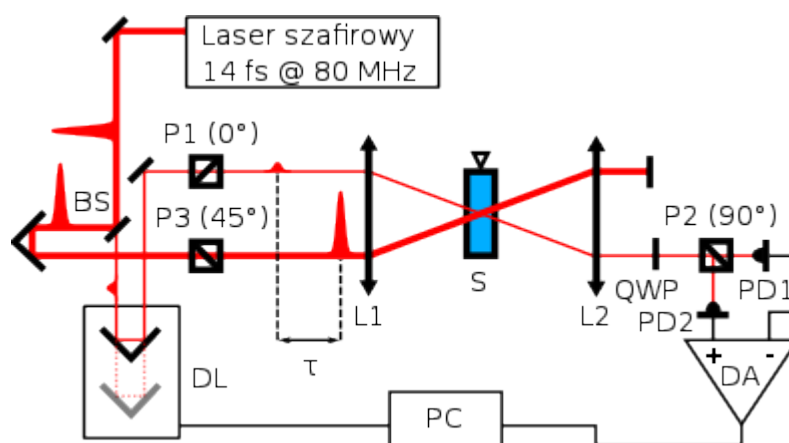
$$\hat{\chi}(\omega) = \frac{1}{V \epsilon_0} \sum_{\sigma} \hat{\alpha}_{\sigma}(\omega) \quad (11.25)$$

Wektor polaryzacji  $\vec{P}$ , będący sumą oscylujących momentów dipolowych jest źródłem fali elektromagnetycznej, która przez interferencję z falą indukującą polaryzację ośrodka powoduje zmianę prędkości propagacji, co jest źródłem różnego od jedności **współczynnika załamania**. Ponadto jeśli kierunek drgań wektora  $\vec{P}$  nie pokrywa się z kierunkiem drgań wektora  $\vec{E}$ , dochodzi do zmiany stanu polaryzacji promieniowania przechodzącego przez ośrodek. W tym celu musi istnieć anizotropia podatności elektrycznej  $\hat{\chi}$ . Jeżeli próbka zawiera cząsteczki izotropowe, lub cząsteczki anizotropowe o losowej orientacji, suma ich polaryzowalności  $\hat{\alpha}$  skutkuje izotropowym tensorem

$\hat{\chi}$ . Jeżeli natomiast anizotropowe cząsteczki zostaną zorientowane, wynikowy tensor  $\hat{\chi}$  jest anizotropowy, co powoduje dwójłomność układu, opisaną w podrozdziale 11.1.2. Powyższy opis oddziaływania sondującej fali elektromagnetycznej z ośrodkiem jest poprawny niezależnie od obecności efektu Kerra. Pozwala on jednak zrozumieć, jak zmiany wywołane przez pole pompujące wpływają na dwójłomność badaną za pomocą pola sondującego.

#### 11.1.4. Optyczny efekt Kerra

W przypadku **optycznego efektu Kerra** dwójłomność próbki jest indukowana przez składową elektryczną promieniowania elektromagnetycznego. W celu obserwacji ultraszybkiej dynamiki w badanym ośrodku, wykorzystuje się **impulsy laserowe** o czasie trwania rzędu femtosekund (im krótszy impuls laserowy, tym lepsza rozdzielczość czasowa pomiaru). Dwójłomność



Rys. 11.6: Schemat uproszczonego układu do pomiaru optycznego efektu Kerra z detekcją heterodynową. BS – płytka światłodzieląca, DL – linia opóźniająca, kontrolująca opóźnienie  $\tau$  impulsu sondującego względem pompującego, P1, P2, P3 – polaryzatory, L1, L2 – soczewki, S – próbka, QWP – płytka ćwierćfalowa, PD1, PD2 – fotodiody, DA – wzmacniacz różnicowy, PC – komputer

wyindukowana przez taki impuls wykazuje często ewolucję w skali czasu od femtosekund po setki pikosekund. Prosty schemat układu kerrowskiego jest przedstawiony na rys. 11.6. W przedstawionym układzie impuls laserowy jest rozdzielany na **płytkę światłodzielącej** (BS) na dwa impulsy – silny **pompujący** i słaby **sondujący**. Kąt pomiędzy kierunkami polaryzacji impulsów pompującego i sondującego jest ustawiony na 45°. Impuls pompujący przechodzi przez ośrodek, indukując w nim dwójłomność optyczną, a następnie jest blokowany za próbką. Impuls sondujący przechodzi przez układ skrzyżowanych polaryzatorów, pomiędzy którymi została umieszczona próbka. Na drodze wiązki sondującej znajduje się ruchomy układ zwierciadeł, pozwalający na kontrolę **różnicy dróg optycznych** obu impulsów, czyli ich **względne opóźnienia czasowe** w próbce. Dzięki temu możliwe jest próbkowanie ewolucji wyindukowanej dwójłomności dla różnych opóźnień czasowych pomiędzy impulsami pompującym i sondującym.

Gdy rozważamy efekty zależne od czasu, tensor podatności elektrycznej  $\hat{\chi}$  zapisuje się w domenie

częstości, natomiast w domenie czasu mówimy o **funkcji odpowiedzi ośrodka**  $\hat{R}$ , związanej z  $\hat{\chi}$  transformatą Fouriera. W związku z tym zależna od czasu dwójłomność ośrodka  $\Delta n(\tau)$  może zostać wyrażona jako (zobacz też równania (11.9) i (11.10)):

$$\Delta n(\tau) = (n_{\parallel}(\tau) - n_{\perp}(\tau)) I_p = \frac{1}{n_0^2 c \epsilon_0} (R_{xxxx}(\tau) - R_{yyyy}(\tau)) I_p = \frac{1}{n_0^2 c \epsilon_0} R_{eff}(\tau) I_p. \quad (11.26)$$

Warto zwrócić uwagę, że w porównaniu z przedstawionym wcześniej (rys. 11.3) układem do pomiaru elektrycznego efektu Kerra, część detekcyjna (za próbką) jest bardziej złożona. W układzie przedstawionym na rys. 11.3 składa się ona z analizatora i fotodiody, a otrzymany **sygnał homodynamiczny**, jest zależny od kwadratu różnicy współczynników załamania. W przypadku optycznego efektu Kerra pomiar sygnału homodynamicznego jest niewygodny z dwóch powodów. Po pierwsze jest on zazwyczaj słaby i trudny do zmierzenia, po drugie, kwadratowa zależność sygnału od funkcji odpowiedzi ośrodka znacząco utrudnia analizę danych. W związku z tym stosuje się metodę **detekcji heterodynamicznej**, przedstawioną na rys. 11.6 i objaśnioną w punkcie 11.1.4.3.

#### 11.1.4.1. Składowe sygnału

Aby zrozumieć, co składa się na funkcję odpowiedzi  $R_{eff}(\tau)$ , wygodnie jest posłużyć się **przybliżeniem Borna-Oppenheimera**, które zakłada, że ze względu na znaczną różnicę bezwładności jąder i elektronów, skale czasu odpowiadające ich ruchom znacząco się różnią, przez co ruch elektronów można rozpatrywać niezależnie od ruchu jąder. W takim przypadku funkcję odpowiedzi ośrodka można rozdzielić na sumę odpowiedzi jądrowej i elektronowej:

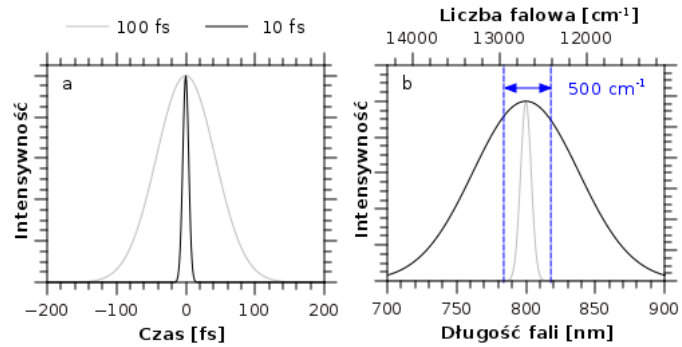
$$R_{eff}(\tau) = R_{el}(\tau) + R_{nucl}(\tau). \quad (11.27)$$

Gdy wykorzystywane promieniowanie laserowe nie znajduje się w rezonansie z żadnym z przejść w badanym układzie, odpowiedź elektronowa, wynikająca z odkształcenia chmury elektronowej przez impuls pompujący,  $R_{el}(\tau)$  jest funkcją delta, a więc w sygnale  $S_{het}(\tau)$  przyjmuje ona kształt funkcji korelacji krzyżowej impulsów pompującego i sondującego (patrz część 11.1.4.2). Informacje na temat ultraszybkiej dynamiki w badanym układzie zawarte są natomiast w odpowiedzi jądrowej  $R_{nucl}(\tau)$ .

W podrozdziale dotyczącym elektrycznego efektu Kerra zostało wspomniane, że pole pompujące o częstościach optycznych może zorientować anizotropowe cząsteczki przez oddziaływanie z wyindukowanymi przez to pole momentami dipolowymi, podczas gdy trwałe momenty dipolowe są tu bez znaczenia (w przeciwieństwie do elektrycznego efektu Kerra). Należy tutaj również mieć na uwadze to, że w elektrycznym efekcie Kerra czas oddziaływania ośrodka z polem jest długi i zostaje osiągnięty pewien stan stacjonarny ze względu na orientację cząsteczek. W przypadku optycznego

efektu Kerra impuls pompujący jest bardzo krótki, przez co cząsteczki doznają tylko bardzo krótkiego „szarpnięcia”, które powoduje ich nieznaczne zorientowanie się. Ta niewielka orientacja anizotropowych cząsteczek jest źródłem dwójłomności, która następnie zanika w czasie w wyniku **reorientacji cząsteczek**.

Jednak oddziaływanie z femtosekundowym impulsem pompującym powoduje nie tylko orientację cząsteczek, lecz także pobudza je do **koherentnych** (zsynchronizowanych w fazie) drgań wewnątrz- i międzymolekularnych. Jest to związane z budową impulsów femtosekundowych, które to uzyskuje się przez zsumowanie fal



Rys. 11.7: Związek między czasem trwania impulsu (a), a jego szerokością widmową (b), gdzie została również pokazana przykładowa odległość składowych widmowych  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

elektromagnetycznych o różnych częstościach, zsynchronizowanych w fazie. Zgodnie z **zasadą nieoznaczoności Heisenberga**, czas trwania impulsu i szerokość rozkładu energii zawartych w nim fotonów muszą spełniać relację:

$$\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \quad (11.28)$$

Powyższą zależność można zapisać dla czasu trwania impulsu  $\Delta t$  i szerokości odpowiadającego mu

widma  $\Delta \omega = \frac{\Delta E}{\hbar}$ , jako:

$$\Delta t \Delta \omega \geq \frac{1}{2} \quad (11.29)$$

Na rys. 11.7 zostały przedstawione przykładowe impulsy laserowe i odpowiadające im widma. Aby zilustrować mechanizm pobudzenia cząsteczek do synchronicznych drgań, rozważymy oddziaływanie cząsteczki z polem pompującym, którego składowe o różnych częstościach  $\omega$  zapisujemy w postaci:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0(t) \cos(\omega t) = \frac{1}{2} \vec{E}_0(\omega) [e^{i\omega t} + c.c.] \quad (11.30)$$

gdzie *c.c.* oznacza sprzężenie zespolone (ang. complex conjugate). W powyższej konwencji  $e^{iA} + c.c. = e^{iA} + e^{-iA}$ . Moment dipolowy wyindukowany w cząsteczce przez pole o częstości  $\omega_a$  ma postać:

$$\vec{u}_{ind} = \hat{\alpha} \vec{E}_0(\omega_a) \frac{1}{2} [e^{i\omega_a t} + c.c.] \quad (11.31)$$

Energia potencjalna takiego dipola w polu o częstotliwości  $\omega_b$  ma postać:

$$U = -\vec{u}_{ind} \cdot \vec{E}_0(\omega_b) = -[\hat{\alpha} \vec{E}_0(\omega_a)] \vec{E}_0(\omega_b) \frac{1}{4} [e^{i(\omega_a + \omega_b)t} + e^{i(\omega_a - \omega_b)t} + c.c.], \quad (11.32)$$

Siłę działającą wzdłuż współrzędnej  $q$  danego drgania normalnego wyznaczamy jako:

$$F = -\frac{\partial}{\partial q} U = \left[ \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial q} \vec{E}_0(\omega_a) \right] \vec{E}_0(\omega_b) \frac{1}{4} [e^{i(\omega_a + \omega_b)t} + e^{i(\omega_a - \omega_b)t} + c.c.]. \quad (11.33)$$

Siła ta jest siłą wymuszającą dla danego drgania normalnego. Człon o częstotliwości  $\omega_a + \omega_b$  jest odpowiedzialny za **absorpcję dwukwantową**, natomiast człon  $\omega_a - \omega_b$  odpowiada za **wymuszone rozpraszanie ramanowskie**. Ponieważ rozważane tutaj impulsy laserowe mają składowe widmowe o częstotliwościach znacznie większych od częstotliwości omawianych drgań, rozważane dalej będzie tylko zjawisko wymuszonego rozpraszania Ramana. Drgania cząsteczki oddziałującej z impulsem można zapisać w postaci tłumionego oscylatora harmonicznego z siłą wymuszającą:

$$\ddot{q} + \gamma \dot{q} + \omega_0^2 q = \frac{F}{m_r} = \frac{1}{m_r} \left[ \left( \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial q} \right)_{q=0} \vec{E}_0(\omega_a) \right] \vec{E}_0(\omega_b) \frac{1}{4} [e^{i(\omega_a - \omega_b)t} + c.c.], \quad (11.34)$$

gdzie  $\gamma$ ,  $m_r$ ,  $\omega_0$  to odpowiednio stała tłumienia, masa zredukowana i częstotliwość własna dla danego drgania normalnego. W równaniu (11.34) zostało przyjęte przybliżenie małych wychyleń, gdzie polaryzowalność można wyrazić za pomocą pierwszych dwóch członów rozwinięcia w szereg Maclaurina względem wychylenia  $q$ :

$$\frac{\partial}{\partial q} \hat{\alpha} = \frac{\partial}{\partial q} \left[ \hat{\alpha}_0 + \left( \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial q} \right)_{q=0} q \right] = \left( \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial q} \right)_{q=0}. \quad (11.35)$$

Rozwiązaniem równania różniczkowego (11.34) jest następująca postać współrzędnej drgania normalnego:

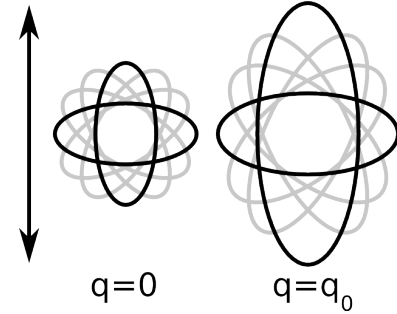
$$q = \frac{1}{m_r} \left[ \left( \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial q} \right)_{q=0} \vec{E}_0(\omega_a) \right] \vec{E}_0(\omega_b) \frac{1}{4} \left[ \frac{1}{\omega_0^2 - (\omega_a - \omega_b)^2 + i(\omega_a - \omega_b)\gamma} e^{i(\omega_a - \omega_b)t} + c.c. \right]. \quad (11.36)$$

Jak widać, pobudzone drgania muszą być **aktywne w widmie Ramana**, a więc posiadać niezerowy tensor ramanowski  $\hat{\alpha}' = \left( \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial q} \right)_{q=0} \neq 0$ . Gdy różnica częstotliwości składowych widmowych impulsu, stanowiąca częstotliwość siły wymuszającej jest w **rezonansie** z drganiem własnym cząsteczki  $\omega_a - \omega_b = \omega_0$ , współrzędna drgania normalnego przyjmuje postać:

$$q = \frac{1}{m_r} \left[ \left( \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial q} \right)_{q=0} \vec{E}_0(\omega_a) \right] \vec{E}_0(\omega_b) \frac{1}{4} \frac{1}{\gamma(\omega_a - \omega_b)} \left[ e^{i[(\omega_a - \omega_b)t - \frac{\pi}{2}]} + c.c. \right], \quad (11.37)$$

gdzie amplituda drgania wymuszonego jest maksymalna, a jego faza przesunięta o  $\pi/2$  względem fazy siły wymuszającej. Jeśli teraz uwzględnimy zbiór cząsteczek w objętości znacznie mniejszej od długości fali, to zauważymy, że wszystkie będą drgały w tej samej fazie (czyli ich drgania będą **koherentne**). Na rys. 11.7 pokazane zostały impulsy o czasie trwania 10 fs i 100 fs oraz odpowiadające im widma. Jak widać, drganie o częstości  $500 \text{ cm}^{-1}$  można pobudzić tylko w przypadku krótszego impulsu. Gdy siła

wymuszająca związana z impulsem laserowym znika, oscylacje cząsteczek można opisać modelem oscylatora harmonicznego tłumionego. Uzyskane w ten sposób **koherentne drgania** cząsteczek powodują modulację współczynnika załamania. W przypadku drgań, którym odpowiada izotropowy **tensor ramanowski**  $\alpha'_{ij} = \alpha' \delta_{ij}$ , modulacja współczynnika załamania jest taka sama dla wszystkich kierunków [patrz rów. (11.1)-(11.4) i (11.24)], a amplituda pobudzonego drgania nie zależy od orientacji cząsteczki [patrz równ. (11.37)]. W przypadku drgań o anizotropowym tensorze ramanowskim zmiana współczynnika załamania byłaby identyczna we wszystkich kierunkach, dla zbioru losowo zorientowanych cząsteczek o identycznej



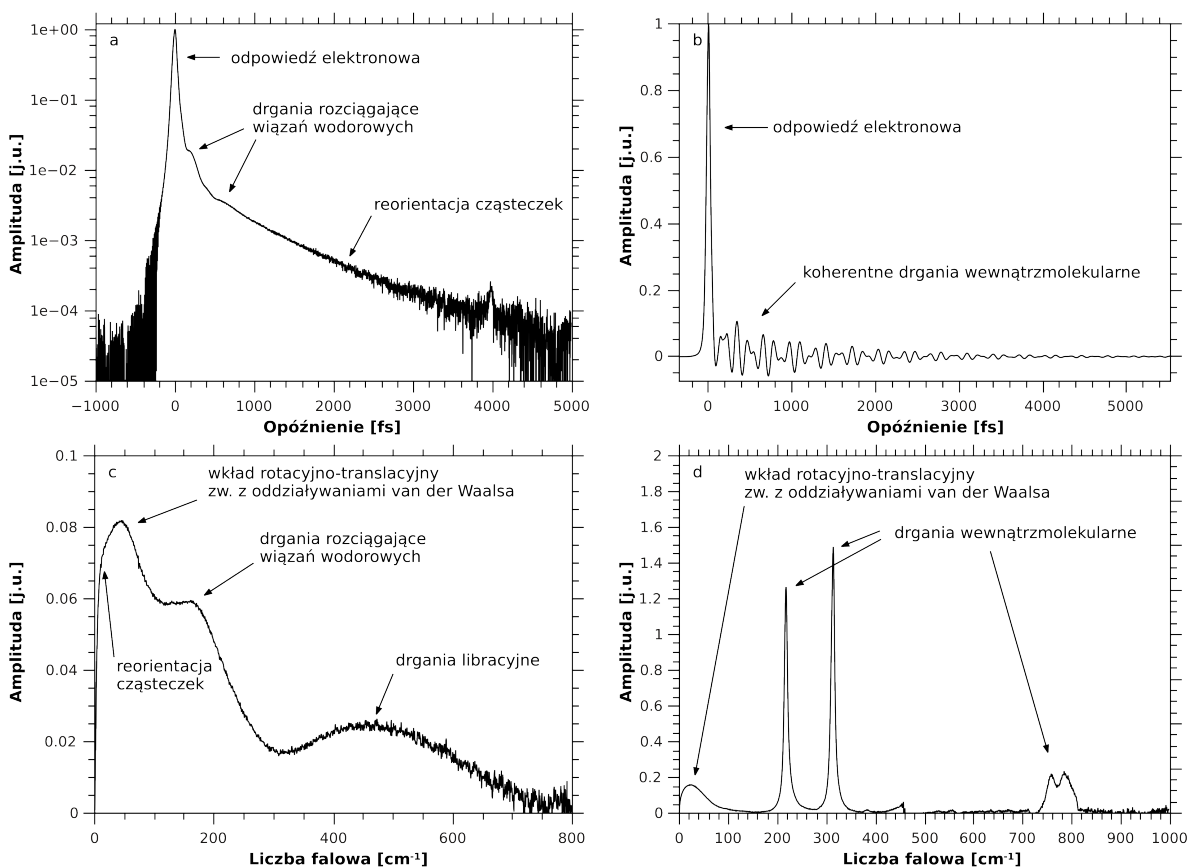
Rys. 11.8: Modulacja polaryzowalności losowo zorientowanych cząsteczek spowodowana koherentnym pobudzeniem drgań o anizotropowym tensorze ramanowskim (założono tu współliniowość długich osi elipsoid tensorów  $\hat{\alpha}$  i  $\hat{\alpha}'$ ). Kierunek polaryzacji impulsu pompującego oznaczony strzałką,  $q_0$  odpowiada maksymalnej amplitudzie drgań.

amplitudzie drgania. Z równ. (11.37) wynika jednak, że dla anizotropowych cząsteczek amplituda pobudzonych drgań zależy od orientacji – jest największa w przypadku cząsteczek zorientowanych długą osią elipsoidy tensora ramanowskiego (por. rys. 11.4) w kierunku polaryzacji pola pompującego. Przedstawiona zależność od orientacji cząsteczek będzie skutkowałą różną amplitudą modulacji współczynnika załamania dla kierunków równoległego i prostopadłego do kierunku polaryzacji pola pompującego. Zostało to zobrazowane na rys. 11.8. W efekcie również różnica tych współczynników (**dwójłomność** próbki) będzie zmodulowana. W sygnale kerrowskim można więc zobaczyć tylko oscylacje aktywne w **zdepolaryzowanym widmie Ramana**.

Stałą czasową opisującą zanik modulacji dwójłomności  $\tau_d$  można rozbić na 3 składowe:

$$\frac{1}{\tau_d} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_\phi}, \quad (11.38)$$

gdzie  $\tau_0$  jest czasem życia oscylacji pojedynczej cząsteczki,  $\tau_r$  - czasem związanym z reorientacją



Rys. 11.9: Sygnały kerrowskie (a, b) oraz otrzymane na ich podstawie widma niskoczęstotliwościowe (c, d) dla wody (a, c) i czterochlorku węgla (b, d). Sygnał wody jest przedstawiony w skali logarytmicznej.

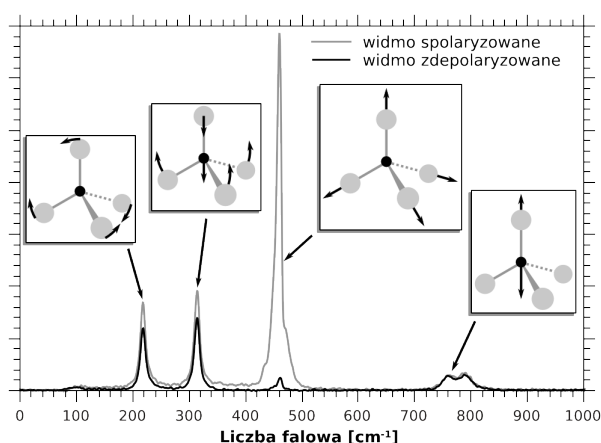
cząsteczek (czasem potrzebnym cząsteczkom o równej amplitudzie wzbudzonych oscylacji na uzyskanie losowej orientacji), natomiast  $\tau_\varphi$  odpowiada zanikowi **koherencji** (rozfazowaniu) drgań cząsteczek. Zazwyczaj najmniejszą wartość, a więc największy wpływ na  $\tau_d$  mają  $\tau_r$  oraz  $\tau_\varphi$ . Źródłem zaniku koherencji drgań mogą być zarówno zderzenia cząsteczek, jak i zaburzenia częstości drgań wywołane przez lokalne środowisko cząsteczki. W wyniku zderzeń dochodzi do przeskoków faz drgań pojedynczych cząsteczek, natomiast oddziaływanie z sąsiednimi cząsteczkami powoduje modyfikację powierzchni energii potencjalnej drgań wewnątrzcząsteczkowych, przez co dochodzi do przesunięcia ich częstości. Ponieważ otoczenia różnych cząsteczek nie są identyczne oraz ewoluują w czasie, powstają drobne różnice częstości drgań cząsteczek, prowadzące do rozfazowania drgań. Rozumowanie przedstawione dla pojedynczych cząsteczek można uogólnić na drgania struktur międzymolekularnych, dla których to czas życia zmian dwójłomności jest dodatkowo zależny od czasu życia tych struktur.

Na rys. 11.9 pokazane są przykładowe **sygnały kerrowskie** dla wody i czterochlorku węgla wraz z odpowiadającymi im **widmami niskoczęstotłowymi**. W obu sygnałach widoczny jest

charakterystyczny pik w okolicy zerowego opóźnienia, stanowiący **odpowiedź elektronową**. W przypadku sygnału wody najwolniejszą składową sygnału jest zanik wykładniczy, wyraźnie widoczny w zakresie opóźnień 1-5 ps. Wynika on z **reorientacji** cząsteczek wody, a więc relaksacji **anizotropii próbki** spowodowanej zorientowaniem **anizotropowych cząsteczek** przez pole impulsu pompującego, oddziałującego z wyindukowanymi przezeń momentami dipolowymi. W przypadku cząsteczki czterochloru węgla tensor polaryzowalności jest **izotropowy**, tak więc efekt orientacyjny nie jest obserwowany. Dla obu rozważanych cząsteczek, odpowiedź jądrowa zawiera tłumione oscylacje, najwyraźniej widoczne w przypadku czterochloru węgla. Oscylacje w sygnale  $\text{CCl}_4$  są wynikiem wymuszonej impulsem pompującym częściowej synchronizacji faz (**koherencji**) drgań wewnątrzmolekularnych (modulujących polaryzowalności cząsteczek). Zanik oscylacji w sygnale wynika głównie z **rozfazowania (dekoherencji)** drgań pojedynczych cząsteczek oraz ich rotacji (patrz tekst wcześniej oraz rys. 11.8) i nie należy go mylić z czasem życia drgania pojedynczej cząsteczki.

W przedstawionym wcześniej opisie zostało powiedziane, że w sygnale kerrowskim obserwowane są tylko te drgania, które są obecne w **zdepolaryzowanym widmie ramanowskim**, a ich częstość mieści się w **szerokości widmowej impulsu**. Ten ostatni warunek sprawia, że maksymalna częstość drgań możliwych do zarejestrowania z reguły nie przekracza  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Czterochlorek węgla ma dziewięć wewnątrzmolekularnych drgań normalnych, o częstościach 214 (2-krotnie zdegenerowane), 313 (3-krotnie zdegenerowane), 460 i  $780\text{ cm}^{-1}$  (3-krotnie zdegenerowane), z których wszystkie są aktywne w widmie Ramana (patrz rys. 11.10). Drganie o częstości  $460\text{ cm}^{-1}$  jest w pełni symetryczne, a jego tensor ramanowski jest izotropowy, przez co nie jest ono obserwowane w sygnale kerrowskim.

Oscylacje sygnału obserwowane w przypadku wody mają częstość ok.  $170\text{ cm}^{-1}$ . W przeciwieństwie do cząsteczki czterochloru węgla, drgania obserwowane w przypadku wody to drgania międzymolekularne, wynikające z rozciągania wiązań wodorowych. W tym przypadku czas życia takiego drgania w zarejestrowanym sygnale niesie w sobie informację o czasie życia struktur międzymolekularnych opartych na tych wiązaniach. Gdy drgające koherentnie struktury się rozpadają (np. poprzez zrywanie wiązań wodorowych), powstałe w ich miejsce nowe struktury drgają już w zupełnie innej fazie, co prowadzi do rozfazowania drgań.



Rys. 11.10: Widmo Ramana czterochloru węgla



### 11.1.4.2. Funkcja odpowiedzi a sygnał dla niezerowego czasu trwania impulsu

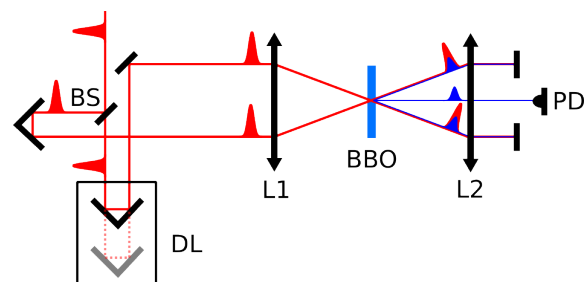
Należy pamiętać, że odpowiedź ośrodka opisana funkcją odpowiedzi  $\hat{R}$ , przedstawia ewolucję wywołaną nieskończenie krótkim impulsem, a więc o kształcie funkcji delta. Aby uwzględnić niezerową szerokość impulsów, należy zsumować przyczynki do zmiany współczynnika załamania wynikające ze wszystkich chwil oddziaływania impulsu pompującego z ośrodkiem, a następnie w analogiczny sposób uwzględnić oddziaływanie różnych fragmentów impulsu sondującego z ewoluującym ośrodkiem w różnych momentach czasu. Uzyskany w ten sposób sygnał jest wyrażony przez **splot** funkcji odpowiedzi ośrodka oraz **funkcji korelacji krzyżowej**  $G(\tau)$  obwiedni czasowych natężeń impulsów pompującego  $I_p(t)$  i sondującego  $I_s(t)$ :

$$S_{het}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} R_{eff}(t) G(\tau - t) dt = R_{eff}(\tau) * G(\tau), \quad (11.39)$$

$$G(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I_p(t') I_s(t' + \tau) dt'. \quad (11.40)$$

W przypadku gdy impuls pompujący i sondujący są identyczne (np. są wynikiem podziału tego samego impulsu i propagują się przez identyczne elementy optyczne), mówimy o **funkcji autokorelacji**.

Funkcję korelacji krzyżowej  $G(\tau)$  można zmierzyć, wstawiając w miejsce próbki kryształ BBO ( $\beta$ -boran baru,  $BaB_2O_4$ ), w którym może zachodzić proces **generacji drugiej harmonicznej**. Ze względu na zasadę zachowania pędu fotonów, wiązka drugiej harmonicznej będzie widoczna w kierunku każdej wiązki podstawowej oraz, w przypadku przekrywania się impulsów w próbce, w kierunku dwusiecznej kąta pomiędzy wiązkami podstawowymi. Zostało to zobrazowane na rys. 11.10. W przypadku wiązki w kierunku dwusiecznej, każdy foton drugiej harmonicznej powstaje z pary fotonów należących do różnych wiązek podstawowych. Zależność natężenia tej wiązki od opóźnienia pomiędzy impulsami pompującym i sondującym jest właśnie funkcją  $G(\tau)$ . Alternatywną metodą uzyskania tej funkcji jest pomiar efektu Kerra w próbce wykazującej tylko odpowiedź elektronową lub takiej, dla której odpowiedź jądrowa jest łatwa do oddzielenia (np. kryształ  $CaF_2$  ma tylko jedno aktywne ramanowsko drganie własne, dla którego amplituda odpowiedzi jest zależna od orientacji kryształu).



Rys. 11.11 Układ do pomiaru funkcji autokorelacji impulsu. BBO – kryształ  $\beta$  boranu baru, reszta jak na rysunku 11.6

Gdy funkcja  $G(\tau)$  jest znana, funkcję odpowiedzi  $R_{eff}(\tau)$  można wyznaczyć, korzystając z

**twierdzenia o splocie**, które mówi, że splotowi dwóch funkcji w domenie czasu odpowiada w domenie częstości widmo będące iloczynem widm odpowiadających wspomnianym funkcjom. Tak więc  $\tilde{S}_{het}(\omega) \propto \tilde{R}_{eff}(\omega) \tilde{G}(\omega)$ , gdzie  $\tilde{S}_{het}(\omega)$ ,  $\tilde{R}_{eff}(\omega)$  oraz  $\tilde{G}(\omega)$  oznaczają transformaty Fouriera funkcji  $S_{het}(\tau)$ ,  $R_{eff}(\tau)$  oraz  $G(\tau)$ . Część urojona  $\tilde{R}_{eff}(\omega)$  odpowiada zdepolaryzowanemu widmu ramanowskiemu próbki:

$$\chi_{Raman}(\omega) = \Im[\tilde{R}_{eff}(\omega)] \propto \Im\left[\frac{\tilde{S}_{het}(\omega)}{\tilde{G}(\omega)}\right], \quad (11.41)$$

Ponieważ w domenie częstości funkcja  $\tilde{G}(\omega)$  dąży do zera ze wzrostem częstości, w uzyskanym na podstawie danych doświadczalnych widmie ramanowskim szum rośnie ze wzrostem częstości. W związku z powyższym, do analizy nadaje się tylko widmo w zakresie częstości od 0 do ok.  $1000 \text{ cm}^{-1}$  (dla impulsów o czasie trwania rzędu 20 fs), zwane **widmem niskoczęstotliwościowym**.

#### 11.1.4.3. Detekcja heterodynowa

Impuls sondujący, po przejściu przez próbkę, ma polaryzację nieznacznie eliptyczną (patrz też rys. 11.5), którą można rozłożyć na dwie, przesunięte w fazie o  $\pi/2$  polaryzacje liniowe, odpowiadające kierunkom osi elipsy. Długa oś elipsy jest równoległa do kierunku polaryzacji impulsu sondującego przed próbką. Składowa, odpowiadająca krótkiej osi elipsy, zwana **polem sygnału**, ma niewielką amplitudę, zależną od opóźnienia i jest opisana równaniem (11.16). Ponieważ krótka oś elipsy jest z reguły kilka rzędów wielkości krótsza od długiej osi, można założyć, że amplituda składowej odpowiadającej długiej osi elipsy jest niezależna od opóźnienia. W **detekcji heterodynowej** miesza się pole sygnału z tzw. **polem lokalnego oscylatora** (LO, uzyskanym z pola odpowiadającego długiej osi elipsy) w postaci:

$$E_{LO} = a E_0 e^{i(\omega t - k_0 z_0 - n_1 k_0 d \pm \frac{\pi}{2})}. \quad (11.42)$$

W efekcie uzyskany sygnał ma postać:

$$S \propto |E_t + E_{LO}|^2 = |E_t|^2 + |E_{LO}|^2 + 2\Re[E_t E_{LO}^*] = |E_t|^2 + a^2 |E_0|^2 \pm a |E_0|^2 \sin(\Delta n k_0 d). \quad (11.43)$$

Sygnały odpowiadające obu fazom lokalnego oscylatora można zmierzyć jednocześnie, jeżeli polaryzacja prostopadła do przepuszczanej przez analizator jest z niego wypuszczana drugim wyjściem. W tym celu wstawia się przed analizatorem płytkę półfalową ustawioną osią optyczną pod kątem  $45^\circ$  w stosunku do kierunku polaryzacji wiązki przepuszczanej przez analizator (patrz

rysunek 11.10). W tym przypadku w równaniu (11.39)  $a = \frac{1}{\sqrt{2}}$ . Odejmując uzyskane w ten sposób

sygnały otrzymujemy sygnał różnicowy w postaci:

$$S_{het} \propto \sqrt{2} |E_0|^2 \sin(\Delta n k_0 d) \approx \sqrt{2} |E_0|^2 \Delta n k_0 d = 2 \sqrt{2} \frac{k_0 d}{n_0^3 c^2 \epsilon_0^2} I_s I_p \hat{R}_{eff}. \quad (11.44)$$

Uzyskany sygnał **heterodynowy** jest liniowo zależny od dwójłomności próbki, a ponadto jest znacznie silniejszy niż sygnał **homodynowy** wyrażony równaniem (11.17), ponieważ  $\Delta n k_0 d \ll 1$ .

## 11.2. Część doświadczalna

### 11.2.1. Wykonanie ćwiczenia

#### 11.2.1.1. Elektryczny efekt Kerra:

1. Sprawdzić poprawność ustawienia elementów optycznych w układzie, wyzerować offset fotodiody oraz odczytać temperaturę pomieszczenia laboratoryjnego.
2. Dla każdego z dostępnych filtrów wykonać pomiar, pozwalający znaleźć jego absorbancję. W tym celu należy przekręcić analizator do pozycji, w której sygnał na fotodiodzie osiągnie wartość  $I_{ref} = 1V$ , a następnie wstawić filtr na wyjściu z lasera i odczytać wysokość sygnału z fotodiody  $I$ .
3. Po wypełnieniu kondensatora badaną cieczą, stopniowo otwierać analizator, dokładając kolejne filtry na wyjściu lasera w celu zapobieżenia wysyceniu detektora. Kontynuować aż do osiągnięcia położenia maksimum transmisji, a następnie zmierzyć natężenie promieniowania, padającego na detektor przy zerowej różnicy potencjałów przyłożonej do okładek kondensatora. Otrzymana wartość natężenia odpowiada natężeniu  $I_0$ , osłabionemu przez wstawione filtry.
4. Dla skrzyżowanych polaryzatorów zmierzyć natężenie promieniowania  $I_s(U)$ , padającego na detektor, przy różnych wartościach napięcia na okładkach kondensatora. Zakres i krok zmian napięcia zostaną podane przez prowadzącego ćwiczenie.
5. Punkty 3. i 4. wykonać dla każdej z badanych cieczy: czterochlorek węgla ( $CCl_4$ ), czterochloroetylen ( $C_2Cl_4$ ), chloroform ( $CHCl_3$ ).

#### 11.2.1.2. Optyczny efekt Kerra:

1. Zarejestrować sygnały kerrowskie dla  $CCl_4$ ,  $C_2Cl_4$  i  $CHCl_3$  w temperaturze pomieszczenia laboratoryjnego.
2. Zarejestrować sygnały kerrowskie dla  $CCl_4$  oraz  $C_2Cl_4$  w temperaturach -5, 15, 35, 55 i 70°C.
3. Zarejestrować sygnał kerrowski dla dwóch orientacji kryształu  $CaF_2$ , odpowiadających różnym amplitudom oscylacji w odpowiedzi jądrowej.

4. Wykorzystać dostępne oprogramowanie do wyznaczenia widm niskoczęstotliwościowych badanych cieczy:
  - Uzyskać odpowiedź elektronową, jako kombinację liniową zmierzonych sygnałów dla  $\text{CaF}_2$ .
  - W celu pozbycia się szumu, dopasować odpowiedź elektronową, dobierając funkcję modelową zgodnie z poleceniami prowadzącego ćwiczenie, a następnie utworzyć plik zawierający wartości funkcji modelowej w zakresie od -1000 do 1000 fs z krokiem 1 fs.
  - Uzyskane dopasowanie odpowiedzi elektronowej, odpowiadającej funkcji korelacji krzyżowej natężenia impulsów pompującego i sondującego, należy wprowadzić do programu wykonującego dekonwolucję. Wykorzystać następnie program do wyznaczenia widm niskoczęstotliwościowych  $\text{CCl}_4$  i  $\text{CHCl}_3$ .
5. Zarejestrować widma Ramana  $\text{CCl}_4$  oraz  $\text{CHCl}_3$ .
6. Wykorzystując oprogramowanie do obliczeń kwantowo-mechanicznych, wyznaczyć i zobrazować drgania własne cząsteczek  $\text{CCl}_4$  i  $\text{CHCl}_3$ .

## 11.2.2. Opracowanie wyników

### 11.2.2.1. Elektryczny efekt Kerra:

1. Wyznaczyć absorbancje  $A$  użytych filtrów  $I/I_{ref} = 10^{-A}$
2. Zebrać w tabeli zarejestrowane wyniki, gdzie w pierwszej kolumnie podać napięcie przykładane do kondensatora, a w kolejnych wartości napięcia z fotodiody dla kolejnych próbek.
3. Dla każdej badanej próbki znaleźć wartość  $I_0$ , a następnie wykreślić zależność  $\sqrt{\frac{I_s}{I_0}}$  od  $U^2$ . Zgodnie z wzorem (11.20) wykreślona zależność powinna mieć postać funkcji liniowej:

$$\sqrt{\frac{I_s}{I_0}} = \frac{\pi d B_{\lambda}}{d_o^2} U^2 = a U^2, \quad (11.45)$$

Należy dopasować funkcję liniową, a następnie na podstawie uzyskanego parametru  $a$  oraz rozmiarów kondensatora wyznaczyć stałą Kerra dla badanej próbki.

4. Zebrać w tabeli uzyskane stałe Kerra.
5. Dla każdej z rozważanych cieczy krótko wytłumaczyć jakie zmiany na poziomie molekularnym zachodzą pod wpływem pola elektrycznego, skutkując dwójłomnością próbki.
6. Moment dipolowy  $\text{CHCl}_3$  wynosi 1.01 D, uzyskana z obliczeń polaryzowalność w kierunku wiązania C-H wynosi  $6.9 \text{ \AA}^3$ , a w kierunku do niego prostopadłym  $9.3 \text{ \AA}^3$ , zaś stężenie

molowe cząsteczek wynosi  $12.5 \text{ mol/dm}^3$ . Obliczona polaryzowalność  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  w płaszczyźnie cząsteczki wynosi  $13.6 \text{ \AA}^3$  (dla ułatwienia pominięto fakt, że osie elipsoidy polaryzowalności leżące w płaszczyźnie cząsteczki różnią się o ok.  $0.9 \text{ \AA}^3$  i przyjęto wartość średnią), a w kierunku do niej prostopadłym  $8.0 \text{ \AA}^3$ , zaś stężenie molowe cząsteczek wynosi  $10.3 \text{ mol/dm}^3$ . Wyjaśnić różnicę w wielkości efektu orientacyjnego w  $\text{CHCl}_3$  i  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ , korzystając z powyższych danych.

#### 11.2.2.2. Porównanie efektu orientacyjnego w optycznym i elektrycznym efekcie Kerra:

1. Wykreślić na wspólnym wykresie, zmierzone w temperaturze pomieszczenia laboratoryjnego sygnały kerrowskie  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  i  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  w skali logarytmicznej na osi Y (zakres od  $1e-5$  do 1) w pełnym zakresie opóźnień.
2. Które z badanych cząsteczek wykazują efekt orientacyjny?
3. Dla cząsteczek wykazujących efekt orientacyjny dopasować zanik wykładniczy w sygnale dla opóźnień powyżej 6 ps. Na podstawie dopasowania oszacować amplitudę składowej sygnалу wynikającej z orientacji cząsteczek dla opóźnienia 20 fs, co mniej więcej odpowiada sytuacji tuż po przejściu impulsu pompującego. Czy w obu eksperymentach efekt orientacyjny jest największy dla tej samej substancji? Wytłumaczyć przyczynę zaobserwowanej różnicy.

#### 11.2.2.3. Optyczny efekt Kerra w $\text{CCl}_4$ i $\text{CHCl}_3$ :

W tej części należy korzystać z pomiarów w temperaturze pomieszczenia laboratoryjnego

1. Obliczenia
  - Wykorzystać teorię grup w celu wyznaczenia symetrii drgań normalnych cząsteczek  $\text{CCl}_4$  i  $\text{CHCl}_3$ , ich stopnia degeneracji oraz aktywności w widmach IR i Ramana.
  - Sprawdzić, czy wyniki uzyskane na podstawie teorii grup są zgodne z wynikami obliczeń kwantowo-mechanicznych, a następnie zebrać w tabeli wszystkie drgania normalne cząsteczek  $\text{CCl}_4$  i  $\text{CHCl}_3$ , podając ich symetrię, częstość, intensywność w widmie Ramana oraz w widmie IR. Dla drgań widocznych w widmie Ramana podać również stopień depolaryzacji.
  - Zaprezentować obrazki wizualizujące drgania cząsteczek  $\text{CCl}_4$  i  $\text{CHCl}_3$ .
2. Identyfikacja składowych sygnału kerrowskiego  $\text{CCl}_4$ 
  - Wykreślić sygnał kerrowski  $\text{CCl}_4$  w zakresie opóźnień od -1000 fs do 5000 fs.
  - Wyjaśnić, skąd pochodzi wysoki pik w okolicy opóźnienia 0 fs i występujące po nim modulacje sygnału?
  - Zaprezentować wyznaczone z sygnału widmo  $\text{CCl}_4$  w zakresie częstości  $0-1000 \text{ cm}^{-1}$ .
  - Wykreślić na wspólnym wykresie widma ramanowskie  $\text{CCl}_4$  dla polaryzacji równoległej i

prostopadłej w zakresie 0-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

- Drgania o jakich częstościach (w  $\text{cm}^{-1}$ ) są obserwowane w widmie Ramana i sygnale kerrowskim  $\text{CCl}_4$ ? Czy uzyskane wyniki zgadzają się z wynikami obliczeń?
  - Czy względne amplitudy składowych widmowych sygnału kerrowskiego są zgodne z widmem Ramana uzyskanym dla polaryzacji równoległej, czy prostopadłej. Wyjaśnić z czego to wynika?
  - Dlaczego jedna ze składowych widmowych wykazuje znaczące różnice amplitudy dla widm Ramana uzyskanych dla różnych polaryzacji?
3. Porównanie sygnałów kerrowskich  $\text{CCl}_4$  i  $\text{CHCl}_3$ .
- Wykreślić na wspólnym wykresie sygnały  $\text{CCl}_4$  i  $\text{CHCl}_3$  w zakresie opóźnień od -1000 fs do 5000 fs (skala liniowa na obu osiach).
  - Wykreślić na sąsiednich wykresach sygnały  $\text{CCl}_4$  i  $\text{CHCl}_3$  w pełnym zakresie opóźnień ze skalą logarymiczną na osi Y (zakres od  $1e-4$  do 1).
  - Jaka nowa składowa pojawiła się w sygnale  $\text{CHCl}_3$  i dlaczego występuje ona dla  $\text{CHCl}_3$ , a dla  $\text{CCl}_4$  nie?
  - Zaprezentować na wspólnym wykresie wyznaczone z sygnałów  $\text{CCl}_4$  i  $\text{CHCl}_3$  widma w zakresie 0-1000  $\text{cm}^{-1}$ .
  - Wykreślić na wspólnym wykresie widma ramanowskie dla polaryzacji prostopadłej dla  $\text{CHCl}_3$  i  $\text{CCl}_4$  w zakresie 0-3500  $\text{cm}^{-1}$ .
  - Wykreślić na wspólnym wykresie widma ramanowskie dla polaryzacji równoległej dla  $\text{CHCl}_3$  i  $\text{CCl}_4$  w zakresie 0-3500  $\text{cm}^{-1}$ .
  - Co jest przyczyną obserwowanych różnic częstości drgań w cząsteczkach  $\text{CCl}_4$  i  $\text{CHCl}_3$ ?
  - Jakie drganie odpowiada pikowi powyżej 3000  $\text{cm}^{-1}$  widocznemu w widmie Ramana  $\text{CHCl}_3$  i dlaczego nie możemy go zaobserwować w widmie uzyskanym z sygnału kerrowskiego?
  - Dlaczego oscylacje w sygnale  $\text{CCl}_4$  wykazują bardziej złożoną strukturę niż w sygnale  $\text{CHCl}_3$ ?

#### 11.2.2.4. Analiza wpływu temperatury na sygnały kerrowskie $\text{CCl}_4$ i $\text{C}_2\text{Cl}_4$ .

1. Wykreślić na wspólnym wykresie sygnały kerrowskie  $\text{CCl}_4$  dla wszystkich rozważanych temperatur w zakresie opóźnień od -100 fs do 5000 fs (skala liniowa na obu osiach). Skalę na osi Y dopasować tak, aby odpowiadała amplitudzie oscylacji (pik w okolicy 0 zostanie przycięty).
2. Wykreślić na wspólnym wykresie sygnały kerrowskie  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  dla wszystkich rozważanych temperatur w pełnym zakresie opóźnień ze skalą logarymiczną na osi Y (zakres od  $1e-4$  do

- 1).
3. Wykreślić uzyskane z dopasowania czasu życia koherentnych drgań w sygnale  $\text{CCl}_4$  w funkcji temperatury.
4. Wykreślić zależność czasu reorientacji cząsteczek  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  od temperatury.
5. Jak zmienia się czas życia koherentnych oscylacji w sygnale  $\text{CCl}_4$  oraz czas reorientacji cząsteczek  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  przy zmianie temperatury? Podać przyczyny wspomnianych zmian.
6. Wykreślić na wspólnym wykresie znormalizowane widma, wyznaczone ze wspomnianych wyżej sygnałów  $\text{CCl}_4$  (w zakresie  $0-1000\text{ cm}^{-1}$ ). Normalizację wykonać przez przeskalowanie widm w taki sposób, żeby amplituda pików w okolicy  $315\text{ cm}^{-1}$  była równa 1.
7. Szerokość pików w widmie jest odwrotnie proporcjonalna do czasu życia drgania w sygnale. Jak zmieniają się szerokości pików pod wpływem temperatury? Czy uzyskany wynik jest zgodny ze wspomnianą zależnością czasu życia i szerokości pików?

### 11.3. Wymagania do kolokwium

Informacje podane w części teoretycznej, rozpraszanie Rayleigha i Ramana, transformata Fouriera, trwałe i indukowany moment dipolowy, tensor polaryzowalności, pole elektryczne dipola elektrycznego, moment dipolowy w polu elektrycznym jako wahadło fizyczne, oscylator harmoniczny tłumiony, współczynnik załamania światła, prędkość światła w ośrodku, wektor polaryzacji ośrodka, podatność elektryczna, składanie drgań w 2 wymiarach (krzywe Lissajous).

### 11.4. Literatura

- [1] Z. Kęcki „Podstawy spektroskopii molekularnej”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 1998.
- [2] P.W. Atkins „Chemia fizyczna”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2003.
- [3] W. Kołos, J. Sadlej „Atom i cząsteczka” WNT Warszawa 1998.
- [4] J. Sadlej „Spektroskopia molekularna” WNT Warszawa 1998.
- [5] D. Halliday, R. Resnick „Fizyka”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 1998.
- [6] A. Piekara „Nowe oblicze optyki”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 1976.
- [7] W. Demtröder „Spektroskopia laserowa”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 1993.
- [8] H. Abramczyk „Wstęp do spektroskopii laserowej”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2000.