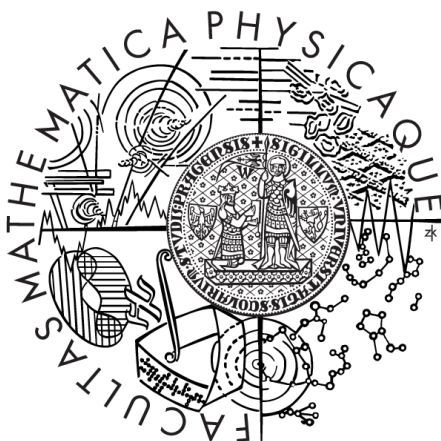


Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Martin Brajer

### Studium nových materiálů pro generování druhé harmonické frekvence

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Petr Němec, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: FOF

Praha 2012

Děkuji vedoucímu mé bakalářské práce doc. RNDr. Petru Němcovi, Ph.D. za užitečné rady a seznámení s postupy vědecké práce.

Další poděkování patří RNDr. Nadě Tesařové za pomoc při měření.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V ..... dne .....

Podpis autora

Název práce: Studium nových materiálů pro generování druhé harmonické frekvence

Autor: Martin Brajer

Katedra: Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Petr Němec Ph.D., Katedra chemické fyziky a optiky

Abstrakt: V této bakalářské práci se zabýváme studiem optických vlastností materiálů cíleně připravovaných pro účinné generování druhé harmonické frekvence (SHG) pro použití v optoelektronice. Konkrétně jde o měření první hyperpolarizibility. Využívat budeme nekoherentního jevu, hyper-Rayleighova rozptylu. Vzhledem k nekoherentnosti tohoto jevu je efekt velmi slabý. Je třeba použít silný zdroj světla, pulzní laser a citlivé detekční zařízení, fotonásobič. Vzorky se připravují ve spolupracujících chemických laboratořích Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Dále nás bude zajímat zastoupení dvoufotonové fluorescence ve výsledné intenzitě, kvůli zaměnitelnosti s SHG.

Klíčová slova: nelineární optika, generování druhé harmonické frekvence, hyper-Rayleighův rozptyl

Title: Investigation of new materials for second harmonic generation

Author: Martin Brajer

Department: Department of Chemical Physics and Optics

Supervisor: doc. RNDr. Petr Němec Ph.D., Department of Chemical Physics and Optics

Abstract: In these bachelor thesis optical properties of materials are studied. This materials are purposefully prepared for effective second harmonic generation (SHG) and for its usage in optoelectronics. Specifically we will measure the first hyperpolarizibility. Non-coherent phenomenon of hyper-Rayleigh scattering will be used. Considering its incoherence, the effect is very weak. It's necessary to use a strong source of light, pulse laser and a sensitive detection device, photomultiplier. Samples are prepared in cooperating chemical laboratories of Faculty of Science of Charles University in Prague. Additionally, we will discuss participation of two-photon fluorescence in output intensity because of its interchangeability with SHG.

Keywords: nonlinear optics, second harmonic generation, hyper-Rayleigh scattering

# Obsah

Úvod	1
<b>1 Teoretický úvod</b>	<b>2</b>
1.1 Nelineární optika . . . . .	2
1.2 Nelineární optické jevy druhého řádu . . . . .	4
1.2.1 Elektrooptický jev . . . . .	4
1.2.2 Třívlnový proces . . . . .	5
1.2.3 Generování druhé harmonické . . . . .	6
1.3 Nelineární optické jevy třetího řádu . . . . .	7
1.3.1 Optický Kerrův jev . . . . .	7
1.4 Symetrie . . . . .	8
1.5 Měření velikostí nelineárního koeficientu $\beta$ . . . . .	9
1.5.1 EFISHG . . . . .	9
1.5.2 Hyper-Rayleighův rozptyl . . . . .	9
<b>2 Měření</b>	<b>12</b>
2.1 Použitá aparatura . . . . .	12
2.2 Generace druhé harmonické frekvence v močovíně . . . . .	15
2.3 Generace druhé harmonické frekvence v 2-aminopyrimidinu . . . . .	19
2.4 Spektrální závislost SHG . . . . .	22
<b>Závěr</b>	<b>24</b>
<b>Seznam použité literatury</b>	<b>25</b>

# Úvod

Jev generování druhé harmonické frekvence lze využít pro určení nelineárního koeficientu druhého řádu. Z molekulárního náhledu tedy první hyperpolarizibility. Tyto experimenty je vhodné provádět na monokrystalu, protože se signál konstruktivní interferencí zesílí a účinnost může být i 40% . Příprava monokrystalu je ale náročná, proto se často měření provádí ve zředěném roztoku, například vodném. Vzhledem k náhodné orientaci a vzájemné poloze molekul nelze pozorovat koherentní SHG. Využívá se nekoherentního hyper-Rayleighova rozptylu. První změříme močovinu, jejíž vlastnosti jsou známé, abychom ověřili funkčnost aparatury. Poté budeme měřit 2-aminopyrimidin, vyrobený na Přírodovědecké fakultě UK speciálně pro účinné generování druhé harmonické frekvence.

Dále budeme měřit spektrální závislost intenzity generované druhé harmonické frekvence. Z toho chceme odhadnout, jestli k výsledné intenzitě výrazně přispívá i jev dvoufotonové fluorescence, nebo je-li tento jev zanedbatelný.

# 1. Teoretický úvod

V této bakalářské práci se budeme zajímat o nelineární odezvu materiálu na dopadající elektromagnetickou optickou vlnu. Speciálně o generování druhé harmonické frekvence, tedy optického nelineárního jevu druhého řádu. Nastíníme tedy tento mechanismus. V této kapitole jsem čerpal z [1], [2].

## 1.1 Nelineární optika

Místo studia celé elektromagnetické vlny, budeme studovat pouze její elektrickou složku  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ . Pro magnetickou složku platí analogické vztahy, ale její silové působení je vůči elektrické složce zanedbatelné. Odezva materiálu se makroskopicky popisuje pomocí veličiny polarizace  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$  jako funkce vnějšího pole.

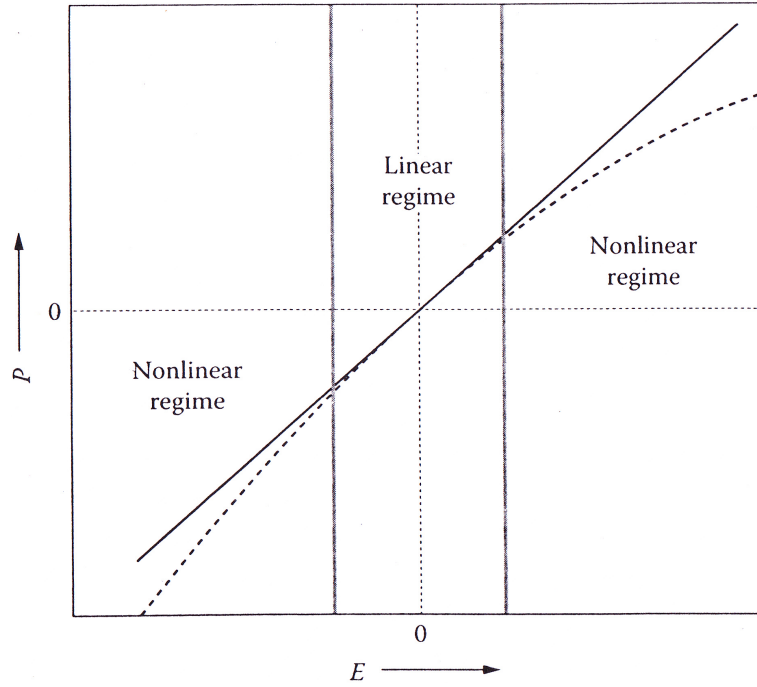
$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}(\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)) \quad (1.1)$$

Pro zjednodušení situace budeme uvažovat homogenní, izotropní a nedisperzní prostředí. Problém pak můžeme vyšetřovat nezávisle pro každou složku, tedy skalárně. Pokud je intenzita vnějšího elektrického pole mnohem menší než pole uvnitř atomů vyšetřovaného materiálu, tj.  $E \ll E_{at} \approx 10^{11} \text{ Vm}^{-1}$ , můžeme vztah považovat za lineární. Všechny běžné zdroje světla tuto podmínku splňují.

S lasery lze dosáhnout intenzit  $10^9 \text{ Vm}^{-1}$ , které jsou už dostatečné k pozorování nelineárních jevů. Nelinearita prostředí bývá obvykle malá, viz *Obr. 1.1*, a je tedy možné vztah (1.1) rozvinout v Taylorovu řadu kolem  $E = 0$  a uvažovat pouze několik prvních členů.

$$P = \epsilon_0 \chi E + 2dE^2 + 4\chi^{(3)}E^3 + \dots \quad (1.2)$$

První člen vyjadřuje lineární část závislosti polarizace na vnějším poli, kde  $\epsilon_0$  je permitivita vakua a  $\chi$  lineární susceptibilita. Další členy potom nelineární část, souhrnně je označíme  $P_{NL}$ .



Obr. 1.1: Typická závislost polarizace  $P$  na intenzitě elektrického pole  $E$  (čárkovaně); linearizovaná tatož závislost (plnou čarou) [2].

Na problematiku lze pohlížet také mikroskopicky pomocí molekulární polarizace  $\mathbf{p}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{p}(\mathbf{E}(\mathbf{r}, t))$ . Tento vztah opět rozvineme kolem  $E = 0$  v Taylorovu řadu.

$$p = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (1.3)$$

kde  $\alpha$  je lineární polarizibilita a  $\beta$ ,  $\gamma$  se označují jako polarizibility prvního a druhého řádu nebo první a druhá hyperpolarizibilita. Oba přístupy jsou ekvivalentní, a tedy jejich příslušné koeficienty si jsou přímo úměrné (např.  $\alpha \approx \chi$ ). Tyto koeficienty jsou tenzory. Příslušné dvojice mají stejnou symetrii.

Velikost koeficientů jednotlivých členů Taylorova rozvoje  $P$  rychle klesá, a tedy normálně, při dostatečné intenzitě, stačí uvažovat nelineární koeficient druhého řádu. Tedy

$$P_{NL} = 2dE^2 \quad (1.4)$$

Pro materiály se středovou symetrií musí být kvadratický koeficient roven nule. Potom je nejnižší nenulová nelinearita třetího řádu.

Pro šíření světla nelineárním prostředím lze z vlnové rovnice a s použitím vztahů mezi lineární susceptibilitou, relativní permitivitou a indexem lomu odvodit následující rovnici

$$\Delta E - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = -S \quad (1.5)$$

$$S = -\mu_0 \frac{\partial^2 P_{NL}}{\partial t^2} \quad (1.6)$$



kde  $\mu_0$  je permeabilita vakua a  $c$  rychlost světla v daném prostředí. Na veličinu  $S$  lze pohlížet jako na zdrojový člen vlnové rovnice (1.5). Tu potom řešíme iteračně. Jako nultou iteraci uvažujeme dopadající vlnu. Jednotlivé iterace se označují jako Bornovy aproximace (první Bornova aproximace, atd.). Ve většině případů je první Bornova aproximace dostatečná. Jako kritérium je možné uvažovat pokles dopadajícího pole při průchodu materiálem. Pokud je zeslabení zanedbatelné, je použití první Bornovy aproximace oprávněné.

## 1.2 Nelineární optické jevy druhého řádu

V necentrosymetrických materiálech a pro intenzity dopadající elektromagnetické vlny dostatečné k pozorování nelineárních jevů, ale takové, že je dostatečná přesnost řádu  $E^2$ , platí rovnice (1.4). Budeme předpokládat platnost první Bornovy aproximace. Nastíníme některé jevy z toho vyplývající. Budeme uvažovat dopadající harmonické monochromatické pole na frekvenci  $\omega$ .

$$E(t) = \text{Re} \{E(\omega)\exp(j\omega t)\} \quad (1.7)$$

kde  $E(\omega)$  je jeho komplexní amplituda,  $j$  komplexní jednotka a  $t$  čas.

### 1.2.1 Elektrooptický jev

Uvažujme kromě optického pole navíc konstantní pole orientované kolmo na směr šíření světelné vlny.

$$E(t) = E(0) + \text{Re} \{E(\omega)\exp(j\omega t)\} \quad (1.8)$$

Pokud je toto konstantní pole mnohem silnější než optické, tj.

$$|E(\omega)^2| \ll |E(0)^2| \quad (1.9)$$

můžeme zanedbat druhou harmonickou složku (viz dále) a pro nelineární polarizaci na frekvenci  $\omega$  dostaneme lineární vztah s  $E(\omega)$ .

$$P_{NL}(\omega) = 4dE(0)E(\omega) \quad (1.10)$$

To odpovídá lineárnímu prostředí s indexem lomu  $n'$ , takzvanému Pockelsonovu jevu.

$$n' = n + \frac{2d}{n\epsilon_0}E(0) \quad (1.11)$$

kde  $n$  je lineární index lomu. Tento výsledek je kvalitativně správný, ale pro kvantitativně správné výsledky je třeba započítat vliv disperze. Pro spektrální vzdálenost obou polí je tato odchylka značná.

### 1.2.2 Třívlnový proces

Nyní uvažujme dvě dopadající vlny o frekvencích  $\omega_1$  a  $\omega_2$ . Tedy

$$E(t) = \text{Re} \{E(\omega_1)\exp(j\omega_1 t) + E(\omega_2)\exp(j\omega_2 t)\} \quad (1.12)$$

Nelineární část polarizace  $P_{NL}$  potom obsahuje složky na frekvencích  $0$ ,  $2\omega_1$ ,  $2\omega_2$ ,  $\omega_1 + \omega_2$  a  $|\omega_1 - \omega_2|$ . Aby se tyto vlny opravdu generovaly, respektive posilovaly konstruktivní interferencí, je třeba splnit jednak frekvenční, ale také fázovou podmínku. Frekvenční podmínka svazuje frekvence. Například pro generování součtové frekvence  $\omega_3$  má tvar

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \quad (1.13)$$

Obdobně musí vlnové vektory  $\mathbf{k}$  všech tří vln splňovat fázovou podmínku

$$\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \quad (1.14)$$

Splnění těchto dvou podmínek zajistí, že vlny budou prostorově i časově svázány a budou spolu moci dlouho interagovat.

Na podmínky (1.13), (1.14) lze nahlížet i z částicového pohledu. Pokud obě rovnice vynásobíme redukovanou Planckovou konstantou  $\hbar$ , dostaneme zákony zachování energie a hybnosti pro fotony účastníci se interakce.

Pokud do materiálu vstupují dvě vlny podle (1.12) a je splněna fázová podmínka pro generování součtové frekvence, vzniká nová vlna na součtové frekvenci  $\omega_3$ . Potom jsou ale splněny podmínky pro vznik vlny na rozdílové frekvenci  $\omega_2 = \omega_3 - \omega_1$ . Obdobně pro vlnu na frekvenci  $\omega_1$ . Všechny tři vlny jsou tedy vzájemně provázány.

Tohoto efektu lze využít například pro vzestupnou, respektive sestupnou, konverzi frekvence, parametrický zesilovač nebo parametrický oscilátor. Více o tomto tématu je uvedeno v [1].

### 1.2.3 Generování druhé harmonické

Nechť na materiál dopadá optické pole o frekvenci  $\omega$  a komplexní amplitudě  $E(\omega)$ . Potom bude podle (1.4) nelineární polarizace následující.

$$P_{NL} = P_{NL}(0) + Re \{P_{NL}(2\omega)exp(j\omega t)\} \quad (1.15)$$

kde

$$P_{NL}(0) = dE(\omega)E^*(\omega) \quad (1.16)$$

$$P_{NL}(2\omega) = dE(\omega)E(\omega) \quad (1.17)$$

Prostředí tedy kromě stejnosměrného pole kolmého na směr šíření dopadající vlny vyzařuje na frekvenci  $2\omega$ . Účinnost generování druhé harmonické frekvence  $\eta$  je přímo úměrná podílu výkonu dopadající vlny  $P$  a průřezu jejího svazku  $A$ .

$$\eta \cong \frac{P}{A} \quad (1.18)$$

Vysokého špičkového výkonu lze dosáhnout pomocí pulzních laserů. Pro prostorové omezení svazku (ve smyslu průřezu) na dlouhých vzdálenostech lze využít optická vlákna.

Na proces generování druhé harmonické frekvence lze nahlížet jako na degenerovaný třívlňový proces, kde mají dopadající vlny stejnou frekvenci  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$  a šíří se stejným směrem. Musí platit také podmínka sfázování (1.14)

$$k_3 = 2k_1 \quad (1.19)$$

Podle disperzního zákona a zákona zachování energie (1.13) rovnici přepíšeme

$$n(\omega) = n(2\omega) \quad (1.20)$$

Tato podmínka je obtížně splnitelná. Lze využít anizotropie některých látek, kdy pro vhodnou polarizaci vln a vhodné natočení krystalu ucítí každá vlna jiný index lomu (jedna řádný a druhá mimořádný). Tuto podmínku mohou statisticky splnit práškové vzorky. Pokud není podmínka sfázování splněna, tedy  $\Delta k = |k_3 - 2k_1| \neq 0$ , platí pro intenzitu druhé harmonické frekvence  $I_{SHG}$  následující

$$I_{SHG} = I_0 sinc^2 \left( \frac{\Delta k L}{2\pi} \right) \quad (1.21)$$

kde  $I_0$  je intenzita pro splněnou fázovou podmínku a  $L$  je délka interakční oblasti.

## 1.3 Nelineární optické jevy třetího řádu

V této části budeme předpokládat, že se neprojeví nelineární efekty druhého řádu (například v centrosymetrických materiálech). Pro nelineární polarizaci tedy platí

$$P_{NL} = 4\chi^{(3)}E^3 \quad (1.22)$$

Budeme uvažovat dopadající optickou vlnu na frekvenci  $\omega$  jako v předešlé kapitole, viz (1.7).

Vzhledem k faktu, že se tato bakalářská práce zabývá generováním druhé harmonické frekvence, nebudeme zde rozebírat jednotlivé nelineární optické jevy třetího řádu, protože v podmínkách úlohy hrají malou roli. Ale vzhledem k fokusaci velké intenzity v místě vzorku je možné, že se projeví Kerrovska změna indexu lomu zkoumaného roztoku a část intenzity bude ztracena následnou defokusací svazku.

### 1.3.1 Optický Kerrův jev

Nelineární část polarizace obsahuje složku na frekvenci  $\omega$

$$P_{NL}(\omega) = 3\chi^{(3)}|E(\omega)|^2E(\omega) \quad (1.23)$$

Toto odpovídá změně susceptibility  $\chi$  na frekvenci  $\omega$

$$\epsilon_0\Delta\chi = \frac{P_{NL}(\omega)}{E(\omega)} \cong I \quad (1.24)$$

kde  $I$  je intenzita dopadajícího záření. Susceptibilita je spojená s indexem lomu. Prostředí se potom chová jako lineární, ale jeho index lomu  $n'$  je funkcí intenzity.

$$n'(I) = n + n_2I \quad (1.25)$$

kde  $n$  označíme lineární index lomu a  $n_2$  je v této aproximaci konstanta přímo úměrná nelineární susceptibilitě třetího řádu  $\chi^{(3)}$ .

Lasery často generují Gaussovský svazek. Na jeho ose je největší intenzita a směrem dál od osy monotónně klesá. Stejně se podle (1.25) chová i index lomu. Materiál tedy funguje jako gradientní čočka, jejíž mohutnost je závislá na intenzitě světla.

## 1.4 Symetrie

V této části se budeme zabývat první hyperpolarizibilitou  $\beta$ , respektive susceptibilitou druhého řádu  $\chi^2$ , tedy koeficienty popisujícími reakci materiálu na druhou mocninu intenzity dopadajícího pole. Pokud zanedbáme nelineární polarizaci vyšších řádů, platí pro složky vektoru nelineární polarizace

$$P_{NL\ i} = \beta_{ijk} E_j E_k \quad (1.26)$$

kde  $E_j$ ,  $E_k$  jsou složky vektorů intenzit dopadajících optických polí. Tato pole mohou být obecně rozdílná. Pokud se budeme zabývat speciálním procesem generování druhé harmonické frekvence, jedná se o totéž pole. Výraz  $E_j E_k$  můžeme považovat za tenzor druhého řádu symetrický ve složkách  $j$ ,  $k$ . Potom se z tenzoru  $\beta$  projeví pouze část symetrická v tých složkách. Protože vztah (1.26) můžeme považovat za definiční, uvažujeme tuto symetrii pro tenzor  $\beta$ .

Zvláštní případ nastává pro materiály se středovou symetrií, nebo chaoticky uspořádané materiály, tedy jejichž geometrie (respektive všechny vlastnosti) je invariantní vůči transformaci

$$\mathbf{r} \longrightarrow -\mathbf{r} \quad (1.27)$$

Protože polarizace a intenzita elektrického pole jsou vektory, platí pro ně

$$\mathbf{P}(-\mathbf{r}) = -\mathbf{P}(\mathbf{r}) \quad (1.28)$$

$$\mathbf{E}(-\mathbf{r}) = -\mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (1.29)$$

Dosažením těchto vztahů do vektorové verze rovnice (1.26) dostáváme

$$-\mathbf{P}_{NL} = \chi^2(-\mathbf{E})(-\mathbf{E}) \quad (1.30)$$

kde  $\chi^2 = 2d$ . Porovnáním s netransformovaným tvarem dostáváme

$$\chi^2 = -\chi^2 \quad (1.31)$$

Tenzor  $\chi^2$  vyhovuje tomuto vztahu pouze pokud je nulový (tedy všechny jeho komponenty jsou rovny nule). Materiál tedy nevykazuje nelineární chování v druhém řádu.

Pokud jsou všechna pole daleko od rezonance, můžeme uvažovat za platnou aproximaci Kleinmanovy symetrie.

$$\beta_{ijk} = \beta_{kji} \quad (1.32)$$

Tenzor  $\beta$  musí být také invariantní vůči operaci symetrie, vůči které je invariantní příslušná molekula. Potom z obecně 27 nezávislých komponent tenzoru první hyperpolarizability může být mnoho závislých, nebo nulových. Konkrétně pro případ generování druhé harmonické frekvence jsou tyto vztahy uvedeny v [2]. Uvedeme zde, *Tab.* 1.1, příklad pro důležitou symetrii  $C_{2v}$ , která je relevantní například pro vodu, kterou budeme používat jako rozpouštědlo při měření hyper-Rayleighova rozptylu.

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \text{xzx} & \text{xxz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \text{yyz} & \text{yzy} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{zxx} & \text{zyy} & \text{zzz} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Tabulka 1.1: Složky tenzoru  $\beta$  pro molekulu symetrie  $C_{2v}$  [2]

## 1.5 Měření velikostí nelineárního koeficientu $\beta$

Pro materiály se středovou symetrií, nebo pro náhodně uspořádané materiály (zředěný roztok) nelze měřit molekulární hyperpolarizabilitu přímo. Jednou možností je měřit na filmech vzorku, respektive na povrchu vzorku, kde je symetrie porušena. Symetrie se dá také porušit pomocí vnějšího pole metodou EFISHG [3], případně metodou využívající hyper-Rayleighův rozptyl [3], který na ni není citlivý.

### 1.5.1 EFISHG

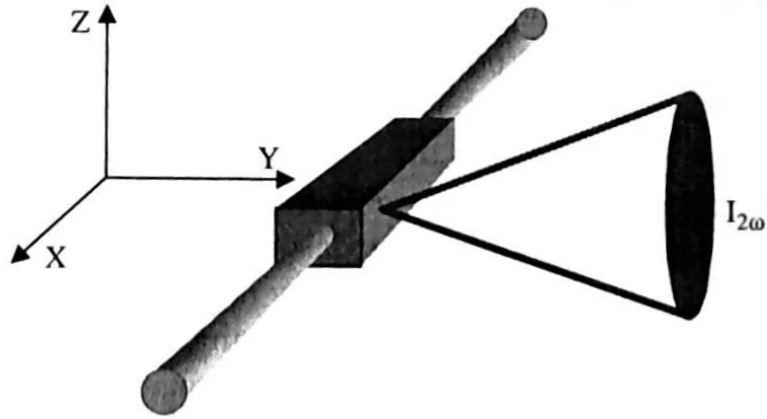
Elektrickým polem buzené generování druhé harmonické frekvence (EFISHG) je metoda využívající interakci permanentního dipólového momentu molekul  $\mu$  s vnějším stejnosměrným elektrickým polem  $\mathbf{E}$ . V zahřátém vzorku se částečně stočí dipólové momenty molekul, které si natočení po vystydnutí vzorku zachovají. Nevýhodou této metody je, že kvůli vnějšímu poli není možné měřit ionty a není možné použít polární rozpouštědlo. Navíc je třeba znát dipólový moment molekul vyšetřovaného materiálu. Posouváním klínovitého vzorku se efektivně mění jeho tloušťka a porovnáním průběhu intenzity s referencí se určí příslušná polarizabilita.

### 1.5.2 Hyper-Rayleighův rozptyl

Často využívaná metoda určení hodnot polarizibilit je hyper-Rayleighův rozptyl (HRS). Jelikož nevyužívá vnější pole, neplatí pro tuto metodu omezení jako pro výše uvedenou EFISHG. Navíc je středová symetrie narušena fluktuacemi orientace molekul. Nevýhodou této metody je, že jde o nekoherentní rozptyl. Účinnost

generování druhé harmonické frekvence je tedy malá. Kvůli nekoherenci této techniky je obtížné odlišit HRS od vícefotonové fluorescence, jejíž intenzita se přidává k intenzitě světla o druhé harmonické frekvenci. Obě totiž závisejí kvadraticky na intenzitě dopadající vlny a tudíž se těžko rozlišují.

HRS se provádí na roztoku. Svazek světla z laseru o frekvenci  $\omega$  dopadá na vzorek. Ve směru kolmém na směr šíření dopadajícího paprsku měříme intenzitu rozptýleného světla na dvojnásobné frekvenci. Geometrii techniky uvádí Obr. 1.2.



Obr. 1.2: Geometrie měření HRS [3].

Předpokládáme, že jednotlivé molekuly spolu neinteragují a jsou náhodně orientované. Roztok je tedy izotropní prostředí. Efekt generování druhé harmonické frekvence je pozorovatelný, protože díky nekoherenci jevu nás zajímá okamžitá symetrie. Ta je ale v každém okamžiku porušena náhodnými fluktuacemi. Pro intenzitu světla rozptýleného na jedné molekule  $I_{2\omega,m}$  platí [3]

$$I_{2\omega,m} = \frac{32\pi^2}{c_0\epsilon_0^3\lambda^2r^2} \langle \beta_{HRS}^2 \rangle I_\omega^2 \quad (1.33)$$

kde  $\lambda$  je střední vlnová délka,  $r$  vzdálenost molekuly,  $c_0$  rychlost světla ve vakuu a  $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle$  je tenzor hyperpolarizibility vystředovaný přes všechny orientace. Protože jde o nekoherentní jev, je výsledná intenzita dána součtem dílčích intenzit od jednotlivých molekul. Pokud označíme  $N$  koncentraci molekul a  $f_\omega$ ,  $f_{2\omega}$  opravy na lokální pole, platí pro celkovou intenzitu  $I_{2\omega}$

$$I_{2\omega} = \frac{32\pi^2}{c\epsilon_0^3\lambda^2r^2} N f_\omega f_{2\omega} \langle \beta_{HRS}^2 \rangle I_\omega^2 \quad (1.34)$$

Vyšetřované molekuly jsou rozptýleny v roztoku. Konkrétně budeme využívat vodný roztok. Protože voda také generuje druhou harmonickou frekvenci, bude

registrovaná intenzita daná jejich součtem. Pokud konstantní prefaktor v rovnici (1.34) označíme  $G$  [4], dostaneme pro výslednou intenzitu

$$I_{2\omega} = G \left( N_{H_2O} \langle \beta_{H_2O}^2 \rangle + N \langle \beta^2 \rangle \right) I_{\omega}^2 \quad (1.35)$$

kde indexy  $H_2O$  označují vodu a neindexované veličiny vyšetřovanou látku. Směrnici závislosti (1.35) jako funkci koncentrace zkoumané látky označíme  $a = a(N)$ .

$$a(N) = G \left( N_{H_2O} \langle \beta_{H_2O}^2 \rangle + N \langle \beta^2 \rangle \right) \quad (1.36)$$

Budeme uvažovat světlo šířící se ve směru osy  $X$ . Rozptýlené světlo může být polarizované (lze ho do těchto polarizací rozložit) ve směru osy  $Z$ , nebo  $X$  (v laboratorní soustavě). Budou nás tedy zajímat vystředované hodnoty  $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$  a  $\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle$ . Pro výše uvedenou geometrii platí [3]

$$\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle = \frac{1}{7} \sum_i \beta_{iii}^2 + \frac{6}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{9}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{ijj}^2 + \frac{6}{35} \sum_{ijk, cyclic} \beta_{ijj} \beta_{jkk} + \frac{12}{35} \beta_{ijk}^2 \quad (1.37)$$

$$\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle = \frac{1}{35} \sum_i \beta_{iii}^2 - \frac{2}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{11}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{ijj}^2 - \frac{2}{105} \sum_{ijk, cyclic} \beta_{ijj} \beta_{jkk} + \frac{8}{35} \beta_{ijk}^2 \quad (1.38)$$

Pokud nebudu měřit intenzitu HRS signálu polarizačně citlivě, bude dán koeficient  $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle$  součtem jednotlivých příspěvků.

$$\langle \beta_{HRS}^2 \rangle = \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle + \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle \quad (1.39)$$

Konkrétně pro výše připomínanou symetrii  $C_{2v}$  [5] platí

$$\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle = \frac{1}{7} \beta_{yyy}^2 + \frac{6}{35} \beta_{yyy} \beta_{yxx} + \frac{9}{35} \beta_{yxx}^2 \quad (1.40)$$

$$\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle = \frac{1}{35} \beta_{yyy}^2 - \frac{2}{105} \beta_{yyy} \beta_{yxx} + \frac{11}{105} \beta_{yxx}^2 \quad (1.41)$$

$$\langle \beta_{C_{2v}}^2 \rangle = \frac{6}{35} \beta_{yyy}^2 + \frac{16}{105} \beta_{yyy} \beta_{yxx} + \frac{38}{105} \beta_{yxx}^2 \quad (1.42)$$

Pokud navíc předpokládáme, že platí

$$\beta_{yyy} \gg \beta_{yxx}, \beta_{yzz} \quad (1.43)$$

dostáváme

$$\langle \beta_{C_{2v}}^2 \rangle \approx \frac{6}{35} \beta_{yyy}^2 \quad (1.44)$$



## 2. Měření

Konkrétním tématem bakalářské práce bylo změřit první hyperpolarizibility  $\beta$  pro močovinu, 2-aminopyrimidin a vodu. Vodu proto, že byla v obou případech použita jako rozpouštědlo a tedy tvoří pozadí.

Dále jsme proměřili závislost intenzity generování druhé harmonické frekvence na vlnové délce použitého světla při konstantní intenzitě dopadající vlny. Smyslem měření je pokusit se odhadnout podíl SHG a dvoufotonové fluorescence.

### 2.1 Použitá aparatura

Jako zdroj světla jsme použili pulzní, titan-safírový laser Mai Tai HP. Všechna měření (kromě spektrální závislosti) jsme prováděli na vlnové délce  $\lambda = 800 \text{ nm}$ . Délka jednotlivého pulzu je přibližně  $100 \text{ fs}$ .

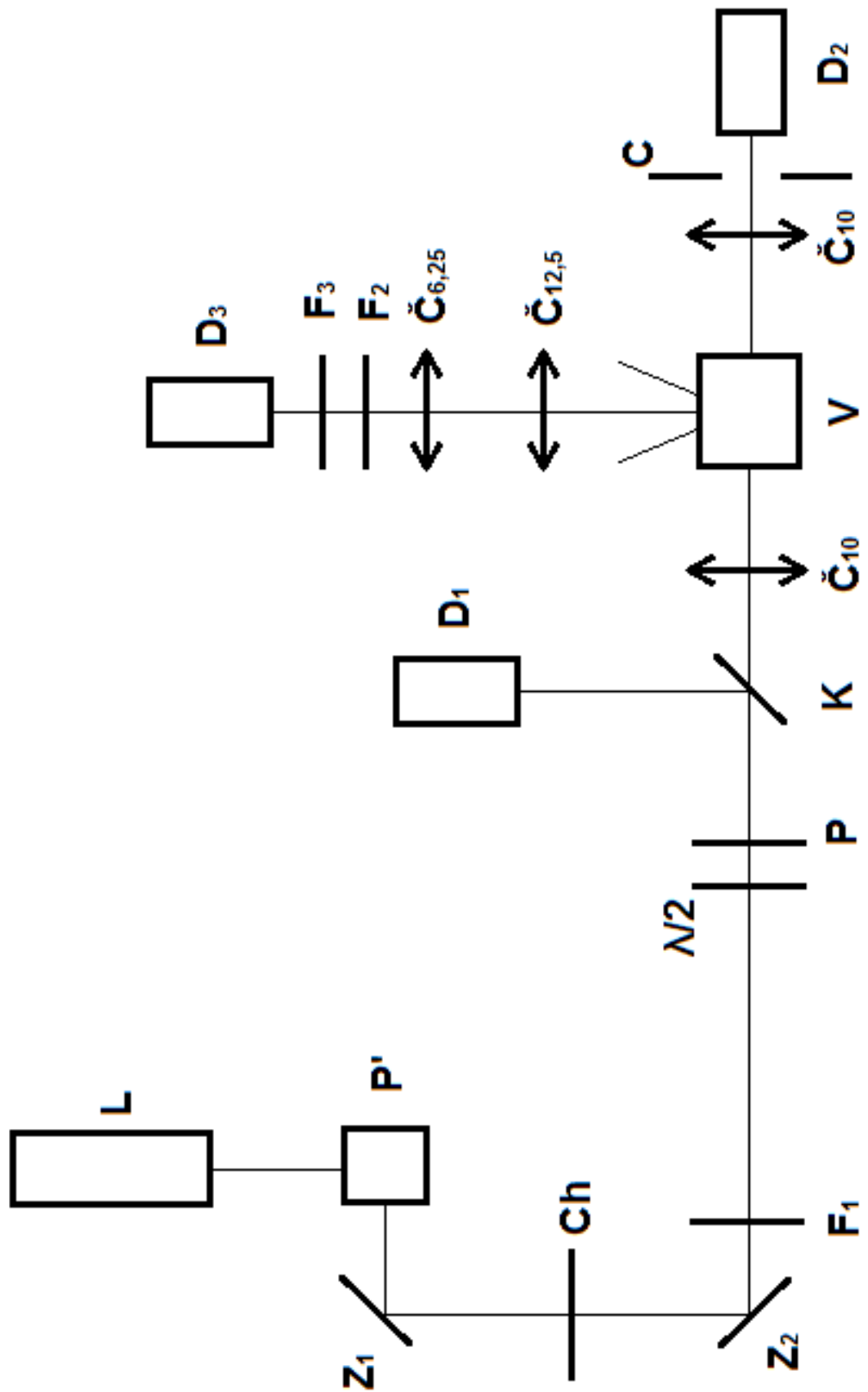
Použitá aparatura viz *Obr. 2.1* a *Obr. 2.2*. Z laseru  $L$  vystupuje svazek horizontálně lineárně polarizovaného světla. Prvek  $P'$  je soustava dvou zrcadel, která otáčí rovinu polarizace na vertikální. Výhoda tohoto řešení je v jeho nezávislosti na vlnové délce.  $Z_1, Z_2$  značí zrcadla. Pomocí přerušovače svazku  $Ch$  se do signálu vnese frekvence pro odlišení signálu od vnějšího, nechtěného světla. Filtr  $F_1$  propouští pouze dlouhé vlnové délky. Následně upravíme intenzitu svazku soustavou půlvlnné destičky  $\lambda/2$  a polarizátoru  $P$ , který propouští vertikální polarizaci. Klínovou destičkou  $K$  se svazek rozdělí na dvě části. Jedna je vedena do křemíkového detektoru  $D_1$ . Signál odsud se zpracuje fázově citlivým zesilovačem (lockinem). Tento výstup není kalibrován, dává informaci o proudu vyvolaném dopadajícím světlem, který je úměrný dopadající intenzitě. Druhá část svazku je od klínové destičky  $K$  zaostřena čočkou  $\check{C}_{10}$  na vzorek do místa  $V$ . Index  $u$  značení čoček odkazuje na jejich optickou mohutnost v dioptriích. Vzhledem k faktu, že jev SHG je velice slabý, a vzhledem k neabsorbujícímu materiálu kyvety (křemenné sklo), můžeme intenzitu za vzorkem přibližně položit rovnu intenzitě před ním. Další čočkou  $\check{C}_{10}$  vytvoříme opět rovnoběžný svazek. Clonou  $C$  budeme prostorově omezovat svazek, který dále detekujeme pyrometrickým detektorem  $D_2$ , který měří přímo výkon dopadajícího světla. Takto detekovaný signál je středovaný přes čas, a tedy kvůli přerušovací svazku ukazuje poloviční výkon oproti tomu, který vyvolává SHG.

V místě  $V$  je svazek rozptylován ve vzorku. Kolmo na směr šíření původního svazku je rozptýlená část usměrněna čočkami  $\check{C}_{12,5}$  a  $\check{C}_{6,25}$ , tedy s ohniskovými vzdálenostmi  $8 \text{ a } 16 \text{ cm}$ . Protože je rozptylováno i světlo o vlnové délce dopadající vlny, následují dva filtry. První,  $F_2$ , propouští pouze krátké vlnové délky. Druhý,

$F_3$ , interferenční, propouští pouze interval vlnových délek o středu  $400 \text{ nm}$  a šířce  $70 \text{ nm}$ . Signál je zachycován fotonásobičem  $D_3$ . Hyper-Rayleighův rozptyl je velice slabý jev, a tedy je třeba takto citlivý detektor.

Vztah mezi proudem detekovaný na detektoru  $D_1$  a výkonem detekovaným na  $D_2$  předpokládáme lineární. Jako kalibraci jsme použili hodnotu pro nejvyšší výkon, kdy proudu v detektoru  $D_1$   $163 \text{ mV}$  odpovídal výkon  $P = 1,4 \text{ W}$  na vzorku (tedy kvůli přerušovači svazku  $0,7 \text{ W}$  na  $D_2$ ).

Clonu  $C$  jsme nastavili tak, aby ořízla polovinu výkonu svazku. Pokud se svazek defokusuje v důsledku Kerrova optického jevu, uvidíme pokles, nebo nárůst výkonu na detektoru  $D_2$ .



Obr. 2.1: Použitá aparatura;  $L$  titan-safírový laser,  $P'$  zrcadlový polarizační rotátor,  $Z$  zrcadla,  $Ch$  přerušovač svazku,  $F$  filtry,  $\lambda/2$  půlvlnná destička,  $P$  polarizátor,  $K$  klínová destička,  $D$  detektory,  $\check{C}_\varphi$  čočky o optické mohutnosti  $\varphi$ ,  $V$  vzorek,  $C$  clona



Obr. 2.2: Fotografie hlavní části použité aparatury;  $\lambda/2$  půlvlnná destička,  $P$  polarizátor,  $K$  klínová destička,  $D$  detektory,  $\check{C}_\varphi$  čočky o optické mohutnosti  $\varphi$ ,  $V$  vzorek,  $C$  clona

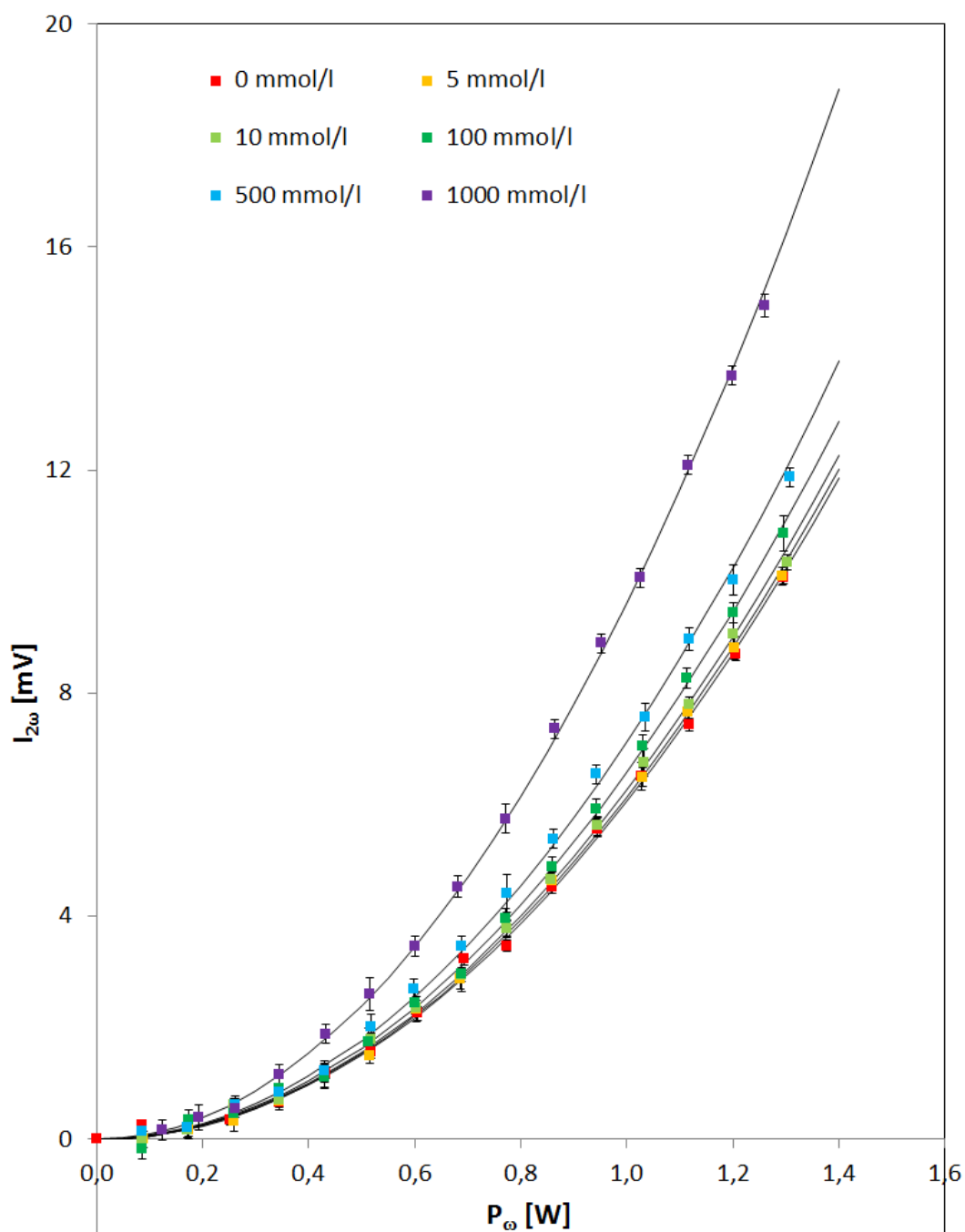
## 2.2 Generace druhé harmonické frekvence v močovíně

Začali jsme proměřením močoviny (karbonyldiamid), jejíž schopnost generovat druhou harmonickou frekvenci je známá. Pro různé koncentrace jsme proměřili závislost intenzity druhé harmonické  $I_{2\omega}$  na intenzitě dopadajícího světla  $I_\omega$ . Vzhledem k malým koncentracím můžeme považovat koncentraci vody za konstantní:  $N_{H_2O} = 55,56 \text{ mol/l}$  [4]. Budeme vycházet z rovnice (1.35) s tím rozdílem, že detektor  $D_2$  měří dopadající výkon a detektorem  $D_3$  měříme proud, který je přímo úměrný dopadající intenzitě, a tedy místo  $G$  bude na tomtéž místě vystupovat přeškálovaný koeficient  $G'$ . Výsledek výpočtu první hyperpolarizibility na  $G$  nezávisí. Hodnota první hyperpolarizibility vody na vlnové délce  $800 \text{ nm}$  je  $\beta_{H_2O} = 0,23 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$  [6]. V uvažovaném případě je směrnice závislosti (1.35) lineární funkcí koncentrace  $N$  (viz rovnice (1.36)). Pokud změříme směrnicí  $k$  této

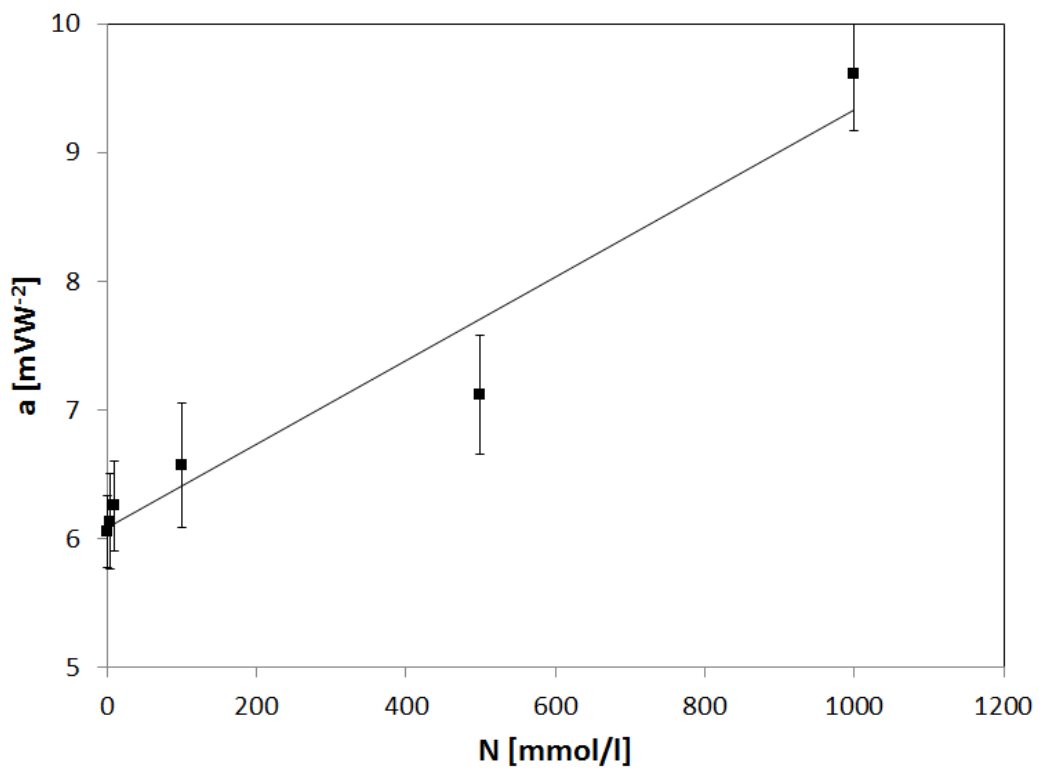
závislosti, můžeme vypočítat hodnotu hyperpolarizibility podle vztahu

$$\beta_{vzorek} = \sqrt{\frac{kN_{H_2O}}{a(0)}} \beta_{H_2O} \quad (2.1)$$

Závislost intenzity generování SHG na výkonu dopadajícího světla pro samotnou vodu a pro různě koncentrované roztoky močoviny uvádí *Obr. 2.3* a závislost (1.36) *Obr. 2.4*. Konečná hodnota první hyperpolarizibility je  $\beta_{močovina} = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-30} \text{ esu}$ .



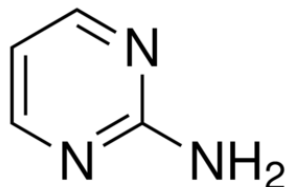
Obr. 2.3: Závislost intenzity SHG na výkonu dopadajícího světla pro různě koncentrované roztoky močoviny ve vodě (body); čáry odpovídají fitu kvadratickou funkcí  $I_{2\omega}(P_{\omega}) = a(N)P_{\omega}$ , hodnoty  $a$  pro různé koncentrace jsou vyneseny v Obr. 2.4; různé koncentrace jsou označeny barevně.



Obr. 2.4: Závislost směrnice závislosti (1.35) na koncentraci roztoku močoviny. Body jsou určeny fitováním dat v Obr. 2.4 a čára je fit pomocí rovnice  $a(N) = kN$ , kde  $k = 3,25 \text{ mVW}^{-2}\text{mol}^{-1}$ .

## 2.3 Generace druhé harmonické frekvence v 2-aminopyrimidinu

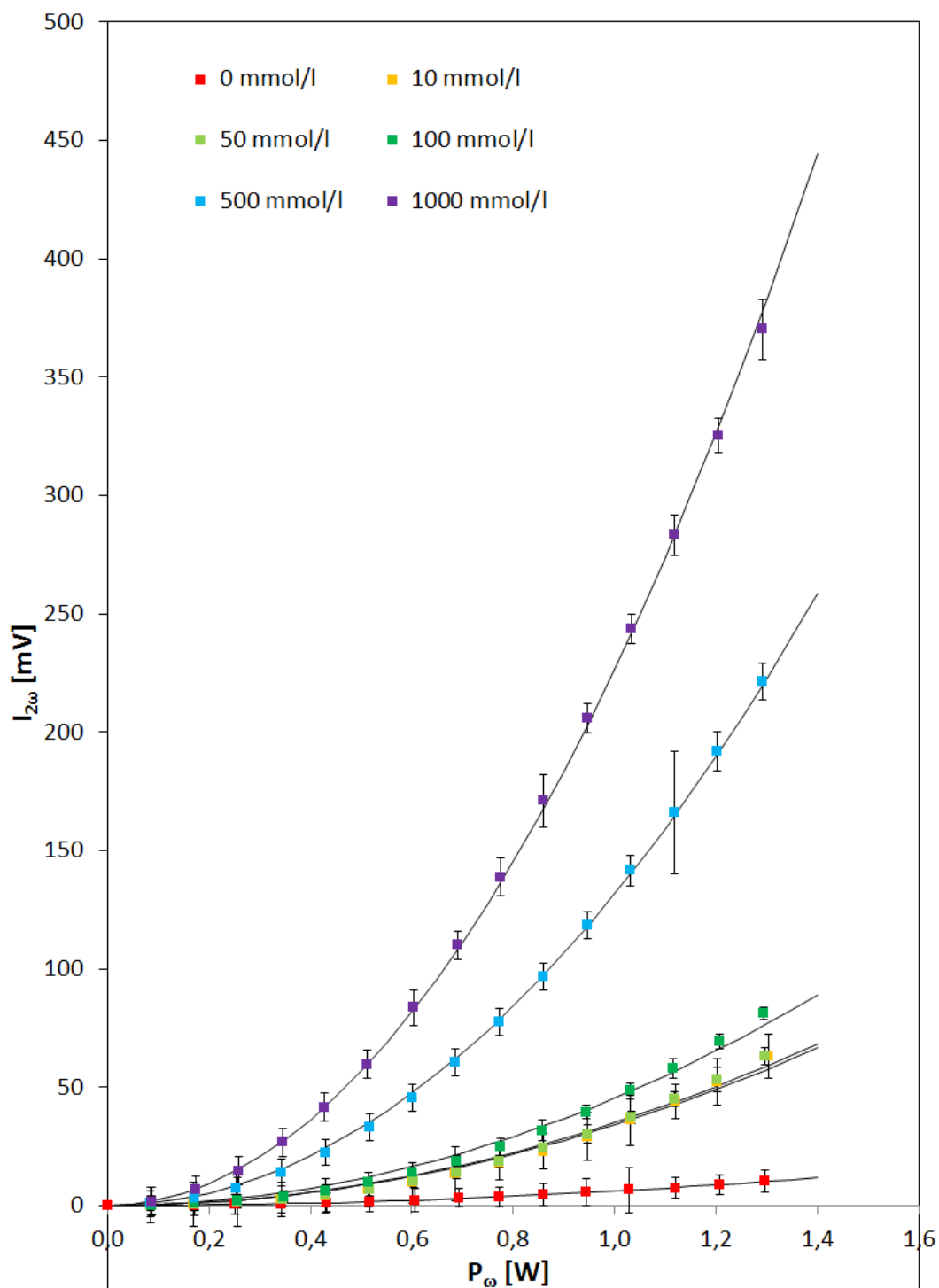
Dále jsme měřili schopnost generování druhé harmonické frekvence 2-aminopyrimidinu (*Obr. 2.5*), připraveného v laboratořích Přírodovědecké fakulty UK.



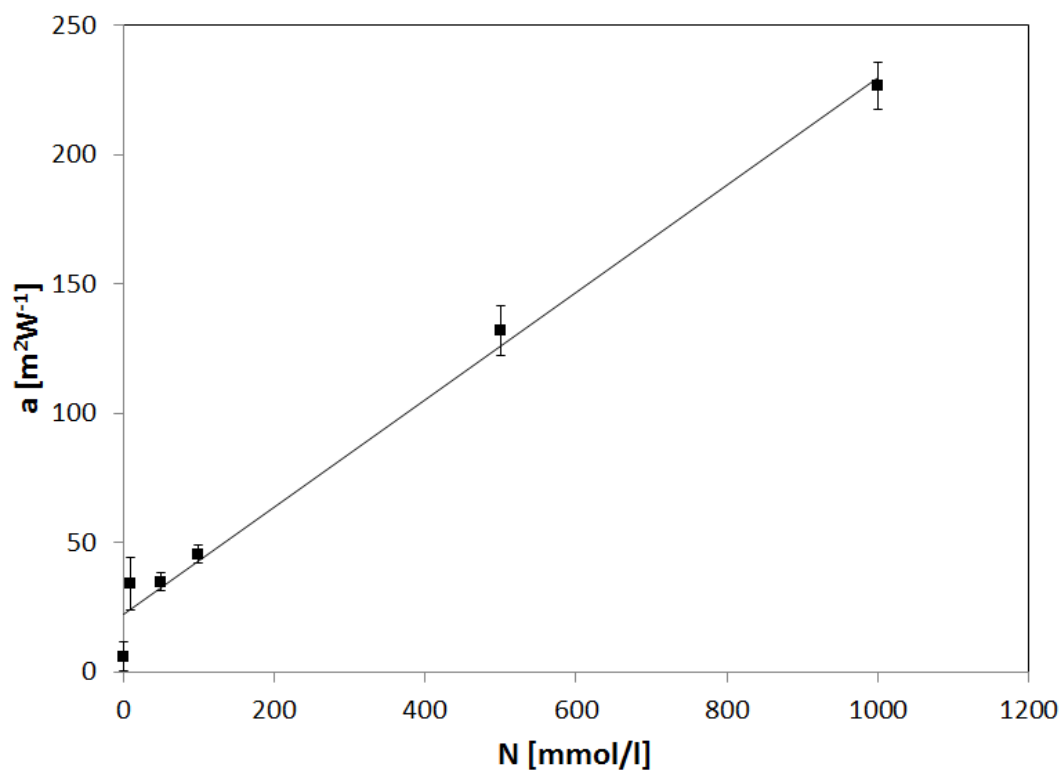
Obr. 2.5: Chemická struktura 2-aminopyrimidinu.

Závislost intenzity generování SHG na výkonu dopadajícího světla pro samotnou vodu a pro různě koncentrované roztoky 2-aminopyrimidinu uvádí *Obr. 2.6* a závislost (1.36) *Obr. 2.7*. Hodnota první hyperpolarizibility pro 2-aminopyrimidin je  $\beta_{2\text{-aminopyrimidin}} = (10 \pm 2) \cdot 10^{-30} \text{ esu}$ .





Obr. 2.6: Závislost intenzity SHG na výkonu dopadajícího světla pro různě koncentrované roztoky 2-aminopyrimidinu ve vodě (body); čáry odpovídají fitu kvadratickou funkcí  $I_{2\omega} = a(N)P(W)$ , hodnoty  $a$  pro různé koncentrace jsou vyneseny v Obr. 2.7; různé koncentrace jsou označeny barevně.

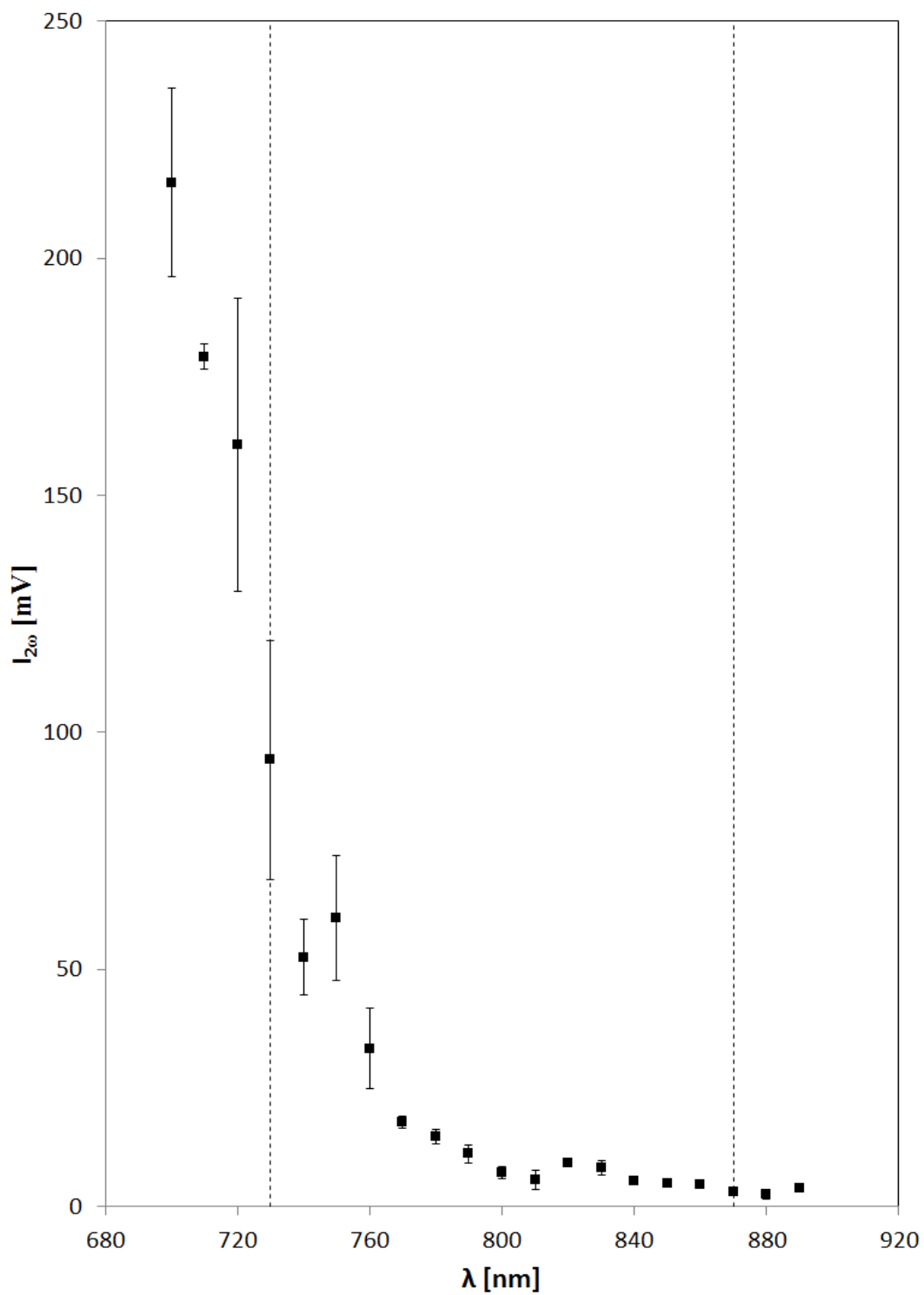


Obr. 2.7: Závislost směrnice závislosti (1.35) na koncentraci roztoku 2-aminopyrimidinu. Body jsou určeny fitováním dat v Obr. 2.6 a čára je fit pomocí rovnice  $a(N) = kN$ , kde  $k = 208 \text{ mVW}^{-2}\text{mol}^{-1}$ .

## 2.4 Spektrální závislost SHG

Jev generování druhé harmonické frekvence je úměrný kvadrátu vstupní intenzity. Stejnou závislost vykazuje i jev dvoufotonové fluorescence, a tedy se od sebe těžko rozlišují. Vzhledem k faktu, že neměříme pouze vybranou vlnovou délku, ale detektor  $D_3$  integruje přes spektrální interval daný spektrální propustností interferenčního filtru  $F_3$ , jejíž šířka je  $70\text{ nm}$ , může být vliv pozadí tvořeného dvoufotonovou fluorescencí významný. Pokud by byl příspěvek k intenzitě od dvoufotonové fluorescence zanedbatelný, budeme detekovat nenulový signál pouze, pokud budeme vzorek osvětlovat světlem o vlnových délkách dvojnásobných ke spektrální propustnosti filtru.

Naměřená data jsou zobrazena v *Obr. 2.8*. Ve spektrální oblasti dané filtrem  $F_3$  jsme nenaměřili výrazný nárůst intenzity způsobený SHG, a tedy je třeba podíl dvoufotonové fluorescence podrobněji vyšetřit. Každopádně se zdá značně pravděpodobné, že ke změřenému signálu přispívá podstatným způsobem také fluorescence. Problém se dá řešit volbou filtru s užší spektrální propustností, což bude provedeno v následujících experimentech.



Obr. 2.8: Spektrální závislost intenzity generování SHG a dvoufotonové fluorescence v 2-aminopyrimidinu; čárkovaně jsou vyznačeny krajní vlnové délky spektrální propustnosti filtru  $F_3$ , tj.  $730\text{ nm}$  a  $870\text{ nm}$

# Závěr

V rámci této bakalářské práce jsme úspěšně realizovali stavbu experimentálního uspořádání pro měření hyper-Rayleighova rozptylu. Podařilo se nám změřit hodnotu hyperpolarizibility pro močovinu, což nám ukázalo, že jsme takto slabý jev schopni detekovat. Pokud předpokládáme, že veškerá detekovaná intenzita světla odpovídá druhé harmonické frekvenci generované vlivem hyper-Rayleighova rozptylu, tak pro močovinu je  $\beta_{močovina} = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-30} \text{ esu}$ . Dále jsme měřili vzorek 2-aminopyrimidinu speciálně připraveného na PŘF UK, který, jak se ukázalo, generuje druhou harmonickou frekvenci přibližně osmkrát účinněji. Za stejného předpokladu jako u močoviny je hodnota první hyperpolarizibility  $\beta_{2\text{-aminopyrimidin}} = (10 \pm 2) \cdot 10^{-30} \text{ esu}$ .

Ze spektrálního měření nicméně vyplynulo, že pozadí tvořené dvoufotonovou fluorescencí na 2-aminopyrimidinu je významné a pro podrobnější analýzu je třeba ho odstínit. Toto je možné řešit interferenčním filtrem  $F_3$  s užší spektrální propustností. Výše uvedené hodnoty  $\beta$  jsou tedy zatížené značnou systematickou chybou a jsou tedy pouze orientační.

# Seznam použité literatury

- [1] B. Saleh, M. C. Teich. *Základy fotoniky 4*. 1. vydání. Matfyzpress, Praha, 1996., kap. 19
- [2] T. Verbiest, K. Clays, V. Rodrigues. *Second-Order Nonlinear Optical Characterization Techniques*. CRC Press, 2009., str. 8-19
- [3] M. Papadopoulos, A. Sadlej, J. Leszczynski. *Non-linear Optical Properties of Matter*. Volume 1, Chapter 14, Springer, 2006.
- [4] J. Duboisset a kolektiv. *First Hyperpolarizability of the Natural Acids Tryptophan, Tyrosine, and Phenylalanine and the Tripeptide Lysine-Tryptophan-Lysine Determined by Hyper-Rayleigh Scattering*. J. Phys. Chem. B 114, 13861-13865 (2010)
- [5] J. Zyss, I. Ledoux. *Nonlinear Optics in Multipolar Media: Theory and Experiments*. Chem. Rev. 94, 77-105 (1994)
- [6] J. Campo, F. Desmet, W. Wenseleers, E. Goovaerts. *Highly sensitive setup for tunable wavelength hyper-Rayleigh scattering with parallel detection and calibration data for various solvents*. Opt. Express 17, 4587 (2009)