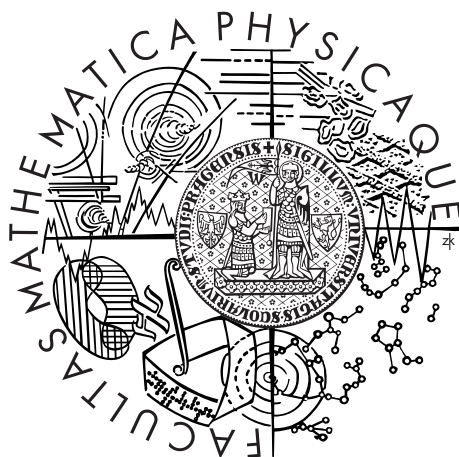


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



František Pásztor

Optická charakterizace nových materiálů pro nelineární optiku

Katedra chemické fyziky a optiky

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

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: FOF

Praha 2014

Ďakujem vedúcemu bakalárskej práce doc. RNDr. Petrovi Němcovi, Ph.D. za užitočné rady a zoznámenie sa s postupmi vedeckej práce.

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: Optická charakterizace nových materiálů pro nelineární optiku

Autor: František Pásztor

Katedra: Katedra chemické fyziky a optiky

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

Abstrakt: Pomocou hyper-Rayleighovho rozptylu sme schopný odmerať hodnotu hyperpolarizibility skúmanej látky vďaka tomu, že látka vykazuje nelineárne optické chovanie. Konkrétne sa jednalo o generáciu druhej harmonickej frekvencie spôsobenej rozptylom laserového pulzu vstupujúceho z pulzného laseru vo vodnom roztoku skúmanej látky. Rozptyl je nekoherentný a preto detekovaný signál bol veľmi slabý. Na tento experiment sme použili CCD kameru, ktorá je schopná detekovať slabé svetelné signály. Avšak jav generácie druhej harmonickej nie je jediný, vyskytovala sa aj multifotónová fluorescencia. Pomocou použitej experimentálnej metódy a spôsobu spracovania údajov sme dokázali tieto dve javy od seba rozlíšiť a tak určiť hodnotu hyperpolarizibility.

Klíčová slova: Generacia druhej harmonickej, Hyper-Rayleighov rozptyl, Hyperpolarizibilita.

Title: Optical characterization of new materials for nonlinear optics

Author: František Pásztor

Department: Department of Chemical Physics and Optics

Supervisor: doc. RNDr. Petr Němec, Ph.D.

Abstract: Hyper-Rayleigh scattering is a method used to measure the value of hyperpolarizibility of the examined substance, which has a nonlinear optical response. The phenomenon which we observed is the generation of second harmonic frequency caused by the scattering of ultrashort laser pulse in the aqueous solution of the investigated substance. It's a noncoherent scatter and therefore the detected signal was very weak. We used a CCD camera for this experiment, which enables to detect small amounts of light. However the phenomenon of generation of second harmonic frequency was not the only one, multiphoton fluorescence was also present. Thanks to the experimental and processing methods we were able to separate these two phenomena from each other and therefore determine the value of hyperpolarizibility.

Keywords: Second harmonic generation, Hyper-Rayleigh scattering, Hyperpolarizibility.

Obsah

1	Teoretický úvod	2
1.1	Uvod	2
1.2	Nelineárna optika	2
1.2.1	Princíp generácie druhej harmonickej frekvencie	4
1.2.2	Stredová symetria	4
1.2.3	Nelineárny kryštál a sfázovanie	5
1.3	NLO materiály pre SHG a metódy detekcie SHG	7
1.3.1	NLO materiály	7
1.3.2	Metódy detekcie SHG	8
1.3.3	Porovnanie	9
1.4	Meranie hyperpolarizability Hyper-Rayleighovým rozptylom	10
1.4.1	Hyper-Rayleighov rozptyl podruhé	10
1.4.2	Interná referenčná metóda	11
1.4.3	Hyperpolarizabilita β	12
2	Meranie	15
2.1	Experimentálne usporiadanie	15
2.2	Optické filtre	17
2.3	Identifikácia SHG signálu a pozadia	17
2.4	2-aminopyrimidín	19
2.5	Modifikovaný 2-aminopyrimidín	22
2.6	Polarizačná závislosť HRS	25
3	Záver	28
	Literatúra	29

1. Teoretický úvod

1.1 Uvod

V druhej polovici 20. storočia, nedávno po zostrojení prvého laseru Theodorom Maimanom v roku 1960, demonštroval Peter Franken a jeho kolegovia prvý krát generáciu druhej harmonickej frekvencie. Od toho času nastal rýchli rozvoj v tomto obore, ktorý nazvali nelineárnou optikou. Podmienkou na tieto nelineárne javy je veľký výkon laserov, pri ktorých veľkosť elektrickej intenzity poľa dosahuje $\approx 10^7$ V/cm. Existuje veľa nelineárnych javov ako napríklad generácia súčtovej a rozdielov frekvencie, automodulácia fázy, autofokusácia zväzku V tejto práci sa zameriame na jav generácie druhej harmonickej frekvencie (SHG) v nelineárnych materiáloch a podmienky za ktorých je tento jav badateľný.

1.2 Nelineárna optika

V tejto kapitole som čerpal z [1] a [2]. Polarizácia látky \vec{P} môže byť obecnou zložitou funkciou elektrického poľa \vec{E}

$$\vec{P} = \vec{P}(\vec{E}) , \quad (1.1)$$

kde

$$\vec{E} = \vec{E}(\vec{r}, t) . \quad (1.2)$$

Obecný vzťah (1.1) môžeme rozvinúť do mocninnej rady ak svetlo nie je v rezonancii s energetickými prechodmi v látke a látka má okamžitú odozvu [1].

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(2)}\vec{E}^2 + \chi^{(3)}\vec{E}^3 \dots) = \vec{P}^L + \vec{P}^{NL} , \quad (1.3)$$

kde

$$\vec{P}^L = \varepsilon_0\chi^{(1)}\vec{E} \quad (1.4)$$

je lineárna časť polarizácie a

$$\vec{P}^{NL} = \varepsilon_0(\chi^{(2)}\vec{E}^2 + \chi^{(3)}\vec{E}^3 + \dots) \quad (1.5)$$

je nelineárna časť polarizácie. Prvá zložka v (1.5) vyjadruje nelinearitu druhého rádu, $\chi^{(2)}$ je susceptibilita druhého rádu a druhá zložka vyjadruje nelinearitu tretieho rádu, $\chi^{(3)}$ je susceptibilita tretieho rádu.

Takto sme vyjadrili makroskopickú polarizáciu látky. Podobne môžeme popísať aj mikroskopickú polarizáciu p molekuly [2]

$$\vec{p} = \alpha\vec{E} + \beta\vec{E}^2 + \gamma\vec{E}^3 + \dots , \quad (1.6)$$

kde α je lineárna polarizibilita, β je molekulárna hyperpolarizibilita prvého rádu reprezentujúca napríklad generáciu druhej harmonickej frekvencie a γ je molekulárna hyperpolarizibilita druhého rádu reprezentujúca generáciu tretej harmonickej frekvencie. Porovnaním vzťahu (1.3) a (1.6) vyplíva ekvivalencia veličín

$$\begin{aligned}
\varepsilon_0\chi^{(1)} &\Leftrightarrow \alpha, \\
\varepsilon_0\chi^{(2)} &\Leftrightarrow \beta, \\
\varepsilon_0\chi^{(3)} &\Leftrightarrow \gamma, \\
&\vdots
\end{aligned}$$

Vzťah (1.6) sa redukuje na vzťah

$$\vec{p} = \alpha\vec{E}, \quad (1.7)$$

ak veľkosť intenzity dopadajúceho elektrického poľa bude porovnateľná s denným svetlom ($\approx 10^{-2}$ V/cm). Pre intenzity elektrického poľa blížiacim sa intenzitám coulombických síl v prostredí ($\approx 10^7$ V/cm) bude odpoveď materiálu nelineárna a oscilácie vybudené elektrickým poľom začnú vykazovať anharmonicitu. Lineárna aproximácia polarizácie (1.7) už nie je postačujúca a musíme ju doplniť o ďalšie členy ako to je v (1.6).

Podme si teraz odvodiť vlnovú rovnicu pre nelineárne prostredie. Použijeme na to príslušné Maxwellove rovnice v izotropnom, nevodivom prostredí bez náboja. Ich tvar je [1]

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (1.8)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (1.9)$$

$$\nabla \vec{B} = 0, \quad (1.10)$$

$$\nabla \vec{D} = 0, \quad (1.11)$$

a príslušné materiálové vzťahy

$$\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P}, \quad (1.12)$$

$$\vec{B} = \mu\vec{H}. \quad (1.13)$$

Použitím operátoru rotácie na (1.8) a (1.9) a dosadením (1.9) do (1.8), pričom využijeme materiálový vzťah (1.13), dostávame

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \mu \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}. \quad (1.14)$$

Aby sme zakomponovali nelineárnu polarizáciu do vlnovej rovnice tak dosadíme rovnicu (1.3) do materialového vzťahu (1.12) a dostávame

$$\vec{D} = \varepsilon_0(1 + \chi^{(1)})\vec{E} + \vec{P}^{NL}, \quad (1.15)$$

kde $\varepsilon_0(1 + \chi^{(1)})$ označíme ako ε , známa aj ako susceptibilita, ktorá má obecné tenzorové charakter. Dosadením (1.15) do (1.14) využitím vektorovej identity (1.16)

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} \quad (1.16)$$

a odhadom toho, že člen $\nabla \cdot \vec{E}$ je zanedbateľne malý, konečne dostávame vlnovú rovnicu v tvare.

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu \frac{\partial^2 \vec{P}^{NL}}{\partial t^2} = \vec{S}(\vec{E}) . \quad (1.17)$$

\vec{P}^{NL} je nelineárna polarizácia, ktorá je nelineárnou funkciou elektrického poľa, μ je permeabilita vákua. Na pravú stranu rovnice môžeme pozerať ako na zdrojovú časť. Tým pádom dopadajúce elektrické pole \vec{E}_0 vytvorí zdroj $\vec{S}(\vec{E}_0)$, ktorý vyžaruje pole \vec{E}_1 . Keďže \vec{S} je nelineárnou funkciou \vec{E}_0 dochádza ku generácii nových frekvencií.

1.2.1 Princíp generácie druhej harmonickej frekvencie

Ak dopadá elektromagnetická vlna s frekvenciou ω na látku, ktorá nemá stred symetrie, tak kvôli vyššie popísanému javu vyvolá táto vlna polarizáciu, ktorá je zdrojom frekvencií 2ω . Ukážeme to pomocou (4). Polarizácia v danom bode je vyvolaná dopadajúcou vlnou, ktorej časová závislosť je

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) = \frac{1}{2} E_0 [\exp(-i\omega t) + \exp(i\omega t)] . \quad (1.18)$$

Pri zanedbaní anizotropie a predpokladu, že vlny sú súhlasne polarizované, je polarizácia druhého rádu rovná

$$P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \frac{1}{4} E_0^2 [\exp(-i\omega t) + \exp(i\omega t)]^2 , \quad (1.19)$$

teda

$$P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \frac{1}{4} E_0^2 [\exp(-i2\omega t) + \exp(i2\omega t) + 2] , \quad (1.20)$$

$$P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \frac{1}{2} E_0^2 \cos(2\omega t) + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \frac{1}{2} E_0^2 . \quad (1.21)$$

To znamená, že v materiáli vzniká polarizácia druhého rádu, ktorá má dve zložky. Zložka ktorá odpovedá statickej polarizácii a druhá zložka, ktorá odpovedá oscilácií na frekvencií 2ω a vzniká druhá harmonická (SHG).

1.2.2 Stredová symetria

Hlavný predpoklad na generáciu SHG je skúmaný materiál bez stredovej symetrie. V tomto odseku stručne overíme toto tvrdenie. Kvôli anizotropným materiálom je dôležité brať v úvahu vektorové vyjadrenie. Pre i -tú komponentu vektoru polarizácie druhého rádu platí [1]

$$P_i = \varepsilon_0 \sum_{j,k=1,2,3} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k . \quad (1.22)$$

Susceptibilita druhého rádu je vyjadrená tenzorom 3. rádu a má obecné 27 komponentov. Avšak podľa symetrie sa tento počet môže redukovať. Prevedme teraz inverziu súradníc

$$\begin{aligned}x &\longrightarrow -x \\y &\longrightarrow -y \\z &\longrightarrow -z\end{aligned}$$

pričom vieme, že pri inverzii súradníc sú všetky vlastnosti danej látky nemenné. Vektory pri inverzii menia znamienka, preto musí platiť

$$P_i = \varepsilon_0 \sum_{j,k=1,2,3} \chi_{ijk}^{(2)}(-E_j)(-E_k) = \sum_{j,k=1,2,3} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k . \quad (1.23)$$

Pravé strany vzťahov (1.22) a (1.23) sú si rovné, rovnosť ľavých strán znamená, že pre každú komponentu platí

$$P_i^{(2)} = -P_i^{(2)} , \quad (1.24)$$

čo je možné len ak

$$P_i^{(2)} = 0 . \quad (1.25)$$

Všetky komponenty susceptibility druhého rádu musia byť nulové, tým pádom nelineárne javy druhého rádu nenastávajú v látkach zo stredom symetrie.

1.2.3 Nelineárny kryštál a sfázovanie

Pozrime sa na to, že čo sa stane zo svetlom pri prechode nelineárnym kryštálom a z akého materiálu tento kryštál musí byť vyrobený. Majme svetlo šíriace v smere osy z s frekvenciou ω a vlnovým vektorom k_1 nelineárnym kryštálom dĺžky L . Vlnový vektor druhej harmonickej označme ako k_2 . Dopadajúca vlna má tvar

$$E(z, t) = \frac{1}{2} E_0 \{ \exp[-i(\omega t - k_1 z)] + c.c. \} , \quad (1.26)$$

kde *c.c.* znamená komplexne združené. Príspevok k druhej harmonickej frekvencii $\Delta E^{(2)}$ vyvolaný polarizáciou v danom mieste je [1]

$$\Delta E^{(2)} \approx P^{(2)} \approx E_0^2 \exp[-i2(\omega t - k_1 z)] . \quad (1.27)$$

Ako bude vyzeráť vlna SHG na konci kryštálu s takýmto príspevkom? Na výstupe bude mať vlna fázu danú šírením sa v kryštále od miesta z do miesta L

$$\Delta E^{(2)}(L) \approx E_0^2 \exp[-i2(\omega t - k_1 z)] \exp[ik_2(L - z)] + c.c. \quad (1.28)$$

Celkovú amplitúdu SHG v mieste L dostaneme sčítaním všetkých príspevkov, v tomto prípade integráciou (1.28). Výsledok integrácie je amplitúda SHG, ktorá je bez fázových členov, úmerná

$$E^{(2)}(L) \approx E_0^2 L \frac{\sin\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)}{\frac{\Delta k L}{2}} , \quad (1.29)$$

kde $\Delta k = 2k_1 - k_2$. Pre intenzitu SHG dostávame

$$I^{(2)} = BI^2L^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta kL}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta kL}{2}\right)^2}, \quad (1.30)$$

kde B je konštanta, I je intenzita dopadajúceho svetla. V praxi môže byť efektivita generácie SHG až 40 %. Zo vzorca (1.30) teda vyplíva, že intenzita má priebeh funkcie $\left(\frac{\sin x}{x}\right)^2$. Táto funkcia nadobúda svojho maxima ak je argument rovný nule, čiže ak

$$\Delta k = 0 \implies k_2 = 2k_1. \quad (1.31)$$

Spomenme si na to, ako vlnový vektor závisí na indexe lomu. Pre rovnicu (1.31) dostávame potom

$$\frac{2\omega}{c_0}n^{(2\omega)} = 2\frac{\omega}{c_0}n^{(\omega)}, \quad (1.32)$$

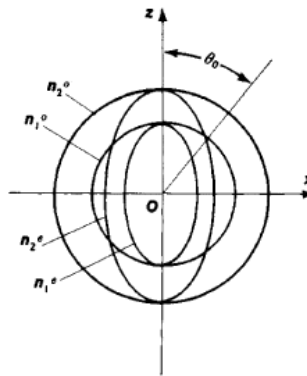
čo znamená, že

$$n^{(2\omega)} = n^{(\omega)}. \quad (1.33)$$

Toto je veľmi dôležitý záver. Pozrime sa na rovnicu (1.33) lepšie. Pre izotropný materiál s normálnou disperziou nie je možné túto podmienku za žiadnych okolností splniť. No tejto rovnosti vyhovujú anizotropné materiály a podmienka (1.33) sa nazýva sfázovanie.

Ako teda nájsť podmienku sfázovania v anizotropnom kryštále? Využijeme na to optickú indikatrix (OI). Je to útvar pomocou ktorého môžeme grafickou metódou určiť index lomu v anizotropnom kryštáli a je ekvivalentná riešeniu Fresnelových rovníc. OI je obecné elipsoid, ale jej tvar závisí na konkrétnej symetrii materiálu. Napr. pre jednoosý kryštál to je rotačný elipsoid a pre izotropný materiál to je sféra.

Nájdime graficky podmienku sfázovania pre jednoosý nelineárny kryštál (OI je rotačný elipsoid). Keďže je nelineárny tak predpokladajme, že bude vykazovať len SHG. Teraz už len musíme nájsť také natočenie kryštálu aby indexy lomov pre dopadajúce vlnenie a SHG sa rovnali, konkrétne chceme aby platila podmienka (1.33) Na obr. 1



Obr. 1.1: Grafický náčrt podmienky sfázovania pre SHG v jednoosom kryštáli. θ_0 je uhol natočenia kryštálu pod ktorým nastane sfázovanie.

1.3 NLO materiály pre SHG a metódy detekcie SHG

V tejto kapitole som čerpal z [2]. Teraz už máme všetky potrebné podmienky aby sme vyrobili nelineárny kryštál vykazujúci SHG. No rast monokryštálov rozumnej veľkosti je náročný a drahý. Nehovoriac o tom, že množstvo materiálov vykazuje SHG a my si potrebujeme vybrať, ktorý má najlepšiu efektivitu. Potrebujeme metódu ktorá je rýchlo realizovateľná a nie je náročná.

1.3.1 NLO materiály

Ako sme spomínali, existuje rada materiálov, ktoré vykazujú SHG. Doposiaľ skúmané látky vykazujúce tento jav sa dajú rozdeliť do troch skupín

- Anorganické soli a oxidy

Klady : vysoký bod topenia, vyššia tvrdosť a široká oblasť priepustnosti žiarenia až do UV oblasti.

Zápory : malé hodnoty nelineárnych koeficientov, obmedzený dvojlom, nižšia optická odolnosť a slabá priepustnosť v IR oblasti.

Uvediem pár materiálov z tejto skupiny. Prvé komerčne používané materiály sú dihydrogénfosforečnan amónny (tzv. ADP) a dihydrogénfosforečnan draselný (tzv. KDP). Ich príprava je ľahká a majú širokú priepustnosť (200 - 1500 nm). Aktuálny je β -diboritan bárnatý (tzv. BBO). Používa sa hlavne kvôli jej širokej priepustnosti (200 - 3000 nm), vysokej tepelnej odolnosti (až do 925 °C) a šesťkrát vyššej účinnosti generácie SHG voči KDP. Najbežnejšie používaným je niobičan lítny (LiNbO_3) zo širokou priepustnosťou (400 - 5000 nm) a efektivitou generácie SHG o dva rády vyššou ako KDP.

- Organické a organometalické molekuly

Klady : vysoké hodnoty nelineárnych koeficientov molekulárnej hyperpolarizability, priepustnosti pre zvolené vlnové dĺžky, vysoká odolnosť voči optickému poškodeniu, syntetická modifikovanosť, malý optický rozptyl.

Zápory : vysoká hodnota nelineárnych koeficientov hyperpolarizability β implikuje vysokú hodnotu dipólového momentu, ktorý vedie k tvorbe centrosymetrických dimérov s nulovou hodnotou β .

Zástupcom tejto skupiny materiálov je napríklad *p*-nitroalanín s vysokou hodnotou hyperpolarizability

- Vhodné organické molekuly

Je to úspešný produkt kryštálového inžinierstva, pretože materiály majú klady oboch predošlých skupín. Zástupcom je celá rada dihydrogénfosforečnanov. Jedna z prvých pripravených solí - LAP vykazuje vysokú účinnosť generácie SHG (2 až 3 krát väčšiu ako KDP). A rada ďalších molekúl, no chceme dostať len stručný prehľad a preto nezachádzam hlbšie do tejto problematiky.

1.3.2 Metódy detekcie SHG

Od 60-tich rokov 20-teho storočia sa vyvinulo niekoľko metód na detekciu SHG. Každá z nich má svoje výhody aj nevýhody a nie všetky sú presné. Pracuje sa s rôznymi fázami daného materiálu. V tomto odstavci sa budeme venovať stručnému popisu rôznych metód v závislosti na fáze materiálu.

- Kvapalná fáza

EFISHG

(electric field-induced second-harmonic generation) je najviac rozšírená metóda na meranie nelineárnych optických vlastností. Bola objavená N. Bloembergen v roku 1967 [2], pomocou tejto metódy vieme odmerať makromolekulárnu polarizibilitu druhého rádu. Princíp tohto usporiadania je meranie SHG signálu v roztoku, na ktoré je aplikované statické elektrické pole. Cieľom aplikácie statického poľa je narušenie izotropickej symetrie kvapaliny. No je potrebné vedieť dipólový moment skúmanej molekuly a neni možné použiť rozpúšťadlo

Hyper-Rayleighiov rozptyl (HRS)

Pri tejto metóde sa meria rozptýlené svetlo. Neni za potreba vonkajšie elektrické pole a preto neplatia pre ňu obmedzenia ako pre EFISHG. Stredová symetria je porušená fluktuáciou molekúl a ani nepotrebujeme vedieť dipólový moment skúmanej molekuly. Nevýhodou je, že sa jedná o nekoherentný rozptyl a preto detegujeme slabý SHG signál. Kvôli nekoherenciám nevieme odlíšiť SHG signál od viacfotónovej fluorescence (MPF), čo značne môže ovplyvniť experiment.

- Pevná fáza

Prášková metóda

Táto metóda meria makroskopické nelineárne vlastnosti. Princípom je porovnanie týchto makroskopických nelineárnych vlastností zo štandardom. Používa sa od roku 1968, keď ju prvý krát popísali Kurtz a Perry [2] následne ju roku 1992 Kiguchi vylepšil aby dávala presnejšie výsledky. Intenzita SHG signálu závisí na veľkosti častíc podľa toho či nastáva fázový synchronizmus. Ak nastane fázový synchronizmus, tak je signál SHG voči zväčšujúcej sa veľkosti zrn konštantný. Nevýhodou tejto metódy je, to že hodnota SHG bude mať len rádový odhad.

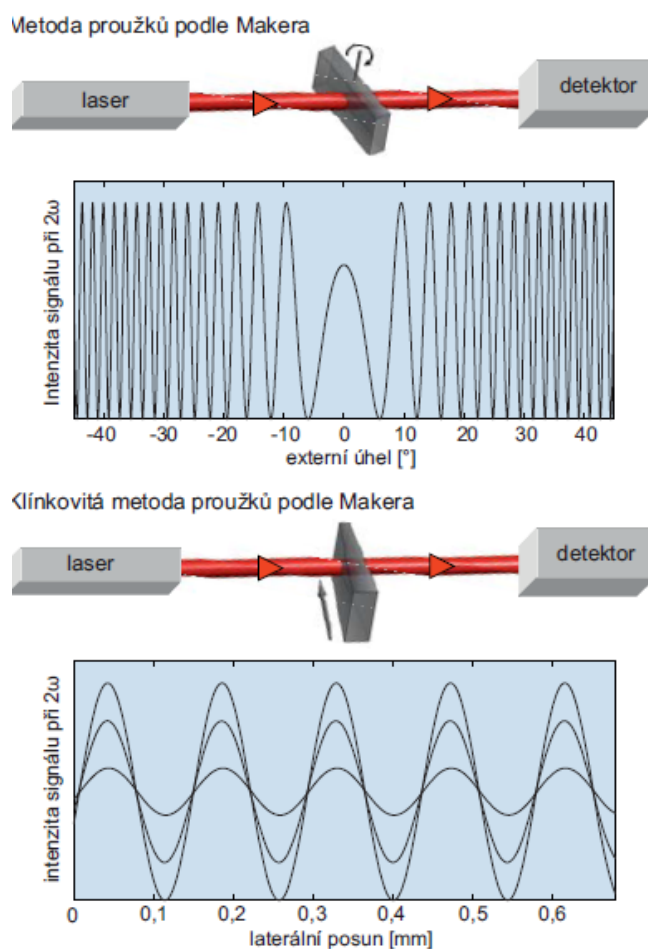
Metóda prúžkov podľa Makera

Je to veľmi rozšírená metóda, ktorá sa ľahko modifikuje. Táto metóda je vhodná pre kryštalické materiály, ktoré sa ľahko štiepia a lešia. Princípom je sledovať osciláciu SHG signálu v závislosti na rotácií vzorku. Planárny vzorok je uchytený tak, aby sa mohol rotovať okolo vertikálnej osy, pričom svetlo dopadajúce a prešlé detegujeme v horizontálnej rovine.

Klínovitá metóda

Je podobná predošlej metóde, ale namiesto planárneho vzorku používame vzorok v tvare klínu. Týmto klínom nerotujeme, ale laterálne

posúvame. Tým pádom je signál SHG závislý na laterálnom posune. Klady spočívajú vtom, že nemusíme uvažovať napr. viacnásobné odrazy. V nasledujúcom obrázku je porovnanie dvoch predošlých metód.



Obr. 1.2: Porovnanie metódy prúžkov podľa Makera a klínovitej metódy [2]

- Plyná fáza Výhodou plynnej fáze je že vo vzorku nie su medzi moelkulami žiadne interakcie, no aj napriek tomu je experiment v tejto fáze časovo náročný a ťažko realizovateľný a preto sa v praxi používa len výnimočne.

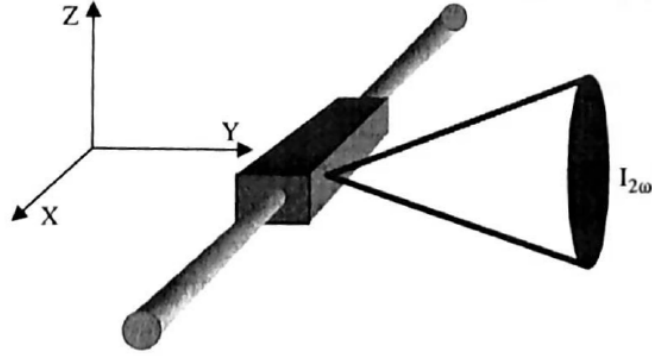
1.3.3 Porovnanie

Uviedol som stručné delenie NLO materiálov, ktoré sa v praxi využívajú pri skúmaní generácie SHG. Popísal som aj príslušné metódy akými môžeme tento signál detegovať. Teraz nám už len zostáva si vybrať, ktorú z metód použijeme. Rozhodli sme sa za Hyper-Rayleighov rozptyl aj napriek nekoherentnému rozptylu. Veľkou výhodou je, že nepotrebujeme vedieť dipólový moment skúmanej molekuly. A vyhodnotenie experimentu je realizovateľné v rozumnom čase. V [7], Koen Clays a André Persoons došli k záveru, že Hyper-Rayleighov rozptyl v kvapalinách je voči EFISHG jednoduchšie prevediteľný experiment na meranie hyperpolarizability pre rozličné NLO materiály.

1.4 Meranie hyperpolarizability Hyper-Rayleighovým rozptylom

1.4.1 Hyper-Rayleighov rozptyl podruhé

Ako sme už vyššie spomínali HRS je pomerne bežná metóda, ktorá sa používa v praxi na určenie hyperpolarizability prvého rádu. Meriame intenzitu nekoherentného rozptýleného zväzku, ktorý má dvojnásobnú frekvenciu, generovaný silným laserom, pričom zväzok dopadá na izotropný roztok.



Obr. 1.3: Experimentálne usporiadanie Hyper-Rayleighovho rozptylu [3]

Intenzita zväzku rozptýleného od jednej molekuly je daná [4]

$$I_{2\omega} = \frac{23\pi^2}{c\varepsilon_0^3\lambda^4r^2} \langle \beta_{HRS}^2 \rangle I_\omega^2, \quad (1.34)$$

kde zátvorky znamenajú stredovanie cez všetky orientácie, λ je vlnová dĺžka dopadajúceho zväzku, r je vzdialenosť molekuly, c je rýchlosť svetla vo vákuu ($c = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$) a ε_0 je permitivita vákuua ($\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$).

Roztok sa samozrejme skladá z množstva takýchto molekúl. Predpokladajme, že tieto molekuly v roztoku sú navzájom nezávislé (zatiaľ nebol nájdený žiadny dôvod, aby molekuly v roztoku mali byť korelované [4]) tak celková intenzita je úmerná súčtu intenzít od jednotlivých molekúl :

$$I_{2\omega} = \frac{23\pi^2}{c\varepsilon_0^3\lambda^4r^2} N f_\omega^4 f_{2\omega}^2 \langle \beta_{HRS}^2 \rangle I_\omega^2, \quad (1.35)$$

kde N je koncentrácia vzorku v roztoku, f_ω a $f_{2\omega}$ sú korekcie na lokálne pole. Tieto korekcie zahrňujú efekt dipólu indukovaného elektrickou polarizáciou a sú známe ako Lorentz-Lorenzove faktory. Ich tvar je [4]

$$f_\omega = \frac{n_\omega^2 + 2}{3}, \quad (1.36)$$

$$f_{2\omega} = \frac{n_{2\omega}^2 + 2}{3}. \quad (1.37)$$

Štandardným postupom je, že sa vzorok zmieša z rozpúšťadlom a vytvorí sa roztok. Samozrejme musíme započítať aj vplyv rozpúšťadla do vzorca (1.35). V prípade, že budeme mať roztok tvorený z dvoch komponent (vzorok a rozpúšťadlo) tak intenzita SHG bude rovná

$$I_{2\omega} = G(N_s \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_s + N_x \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_x) I_\omega^2, \quad (1.38)$$

kde G zahŕňa všetky konštanty a faktory ako to je v (1.35) a indexy s a x sa vŕhajú k rozpúšťadlu a vzorku.

Hodnotu $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle_x$ určíme nasledovne. Vzťah (1.38) prepíšeme na tvar

$$I_{2\omega} = q(N) I_\omega^2 \quad (1.39)$$

kde $q(N)$ predstavuje smernicu. Stačí už len meniť koncentráciu vzorku v roztoku aby sme zistili výraz $q(N)$ a následne z neho určiť hodnotu $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle_x$.

1.4.2 Interná referenčná metóda

Faktor G v (1.38) má tvar

$$G = \frac{23\pi^2}{c\varepsilon_0^3 \lambda^4 r^2} \left(\frac{n_\omega^2 + 2}{3} \right) \left(\frac{n_{2\omega}^2 + 2}{3} \right). \quad (1.40)$$

Jej hodnota sa mení v závislosti na použitých roztokoch a rozpúšťadiel v experimente. Samozrejme, že by sme jej hodnotu dokázali vypočítať numericky, ale bolo by to obtiažne vzhľadom k tomu, že indexy lomov n_ω a $n_{2\omega}$ nie su presne určené lebo pracujeme s novými materiálmi. Tým pádom by sme nevedeli ani presne určiť hodnotu hyperpolarizability β . Preto použijeme internú referenčnú metódu

Interná referenčná metóda využíva fakt, že skúmame neznámu látku rozpustenú v rozpúšťadle, ktorej vlastnosti sú známe (v našom prípade je rozpúšťadlom voda). Vo vzorci (1.39) má smernica $q(N)$ tvar

$$q(N) = G(N_s \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_s + N_x \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_x). \quad (1.41)$$

Zaveďme si lineárnu funkciu

$$y(N_x) = y_0 + sN_x. \quad (1.42)$$

Porovnaním (1.41) a (1.42) dostávame

$$y_0 = GN_s \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_s \implies G = \frac{y_0}{N_s \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_s}, \quad (1.43)$$

$$s = GN_x \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_x, \quad (1.44)$$

a dosadením (1.43) do (1.44), preznačením $y_0 = q(0)$, dostávame

$$\langle \beta_{HRS} \rangle_x = \sqrt{\frac{sN_s}{q(0)}} \langle \beta_{HRS} \rangle_s. \quad (1.45)$$

Tým pádom vieme určiť hodnotu hyperpolarizability pomocou analýzy nameraných dát, bez toho aby sme museli explicitne počítať hodnotu faktoru G .

1.4.3 Hyperpolarizibilita β

Cieľom tejto práce je určiť nelineárny koeficient prvej hyperpolarizability skúmanej molekuly. Meranie realizujeme pomocou metódy nekoherentného rozptylu HRS. To čo detegujeme je vystredovaná hodnota hyperpolarizability $\langle\beta_{HRS}^2\rangle$ cez všetky orientácie, no to nám poskytuje len celkový obraz toho, aká je hodnota hyperpolarizability skúmanej molekuly. V tejto kapitole ukážeme vzťah medzi vystredovanou hodnotou meranej veličiny $\langle\beta_{HRS}^2\rangle$ a zložkami tenzoru hyperpolarizability.

Na obrázku (1.3) je načrtnutá geometria experimentu. Svetelný zväzok sa šíri v smere X a je lineárne polarizovaný v smere Z . Sledujeme signál rozptýlený v smere Y . Detektor umiestnime kolmo na smer šírenia sa svetelného zväzku (na os Y) a budeme detekovať rozptýlený zväzok, ktorý lineárne polarizovaný v smere Z aj X . Výsledná intenzita bude rovná [5]

$$I_{2\omega} = G(\langle\beta_{ZZZ}^2\rangle + \langle\beta_{XZZ}^2\rangle)I_{\omega}^2 \quad (1.46)$$

Hyperpolarizabilita prvého rádu β je obecné tenzor 3. rádu, čiže má tým pádom má 3×3 členov, ktorej zložky závisia od symetrie molekuly a polarizácií dopadajúceho svetelného zväzku. Pri našom experimentálnom usporiadaní nám treba odvodiť ako závisia zložky tenzoru hyperpolarizability pre vystredované členy $\langle\beta_{ZZZ}^2\rangle$ a $\langle\beta_{XZZ}^2\rangle$. My meriame vystredované hodnoty v laboratórnej sústave (označené ako X, Y, Z), členy tohto tenzoru majú v sústave spojennej s molekulou indexy označené ako x, y, z . Ak sa nad tým zamyslíme tak nám treba vyjadriť hodnoty vystredovaných koeficientov v závislosti na zložkách tenzoru β

Obecný postup na vyjadrenie členov $\langle\beta_{IJK}^2\rangle$ je v [6]. Podobným postupom môžeme vyjadriť členy $\langle\beta_{ZZZ}^2\rangle$ a $\langle\beta_{XZZ}^2\rangle$ pričom tieto dva členy budú lineárnou kombináciou z nasledujúcich kvadratických polynómov, závislé na β_{ijk} . Ich tvar je:

$$\sum_i \beta_{ijk}^2, \quad \sum_{i \neq j} \beta_{iii}^2 \beta_{ijj}^2, \quad \sum_{i \neq j} \beta_{iij}^2, \quad \sum_{cycl} \beta_{ijj}^2 \beta_{jkk}^2, \quad \beta_{ijk}^2,$$

kde štvrtý člen zodpovedá cyklickej sumácii a je daná

$$\beta_{xxy}\beta_{yyz} + \beta_{yyz}\beta_{zxx} + \beta_{zxx}\beta_{xyy}.$$

Výraz týchto členov závisí na konkrétnej symetrii skúmanej molekuly, my budeme skúmať molekulu ktorá má C_{2v} symetriu tj. pomocou tabuliek 1.1 a 1.2 odvodíme tvar vystredovaných hodnôt hyperpolarizibilit. Ich tvar je:

$$\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle = \frac{1}{7} \beta_{yyy}^2 + \frac{9}{35} \beta_{yxx}^2 + \frac{6}{35} \beta_{yyy} \beta_{yxx} , \quad (1.47)$$

$$\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle = \frac{1}{35} \beta_{yyy}^2 + \frac{11}{105} \beta_{yxx}^2 - \frac{2}{105} \beta_{yyy} \beta_{yxx} , \quad (1.48)$$

↓

$$\langle \beta_{HRS}^2 \rangle = \langle \beta_{C_{2v}}^2 \rangle = \frac{6}{35} \beta_{yyy}^2 + \frac{38}{105} \beta_{yxx}^2 + \frac{16}{105} \beta_{yyy} \beta_{yxx} . \quad (1.49)$$

Pokiaľ ešte predpokladáme, že

$$\beta_{yxx}, \beta_{yzz} \ll \beta_{yyy} , \quad (1.50)$$

tak konečne dostávame

$$\langle \beta_{C_{2v}}^2 \rangle \approx \frac{6}{35} \beta_{yyy}^2 . \quad (1.51)$$

	D_3	D_{3h}	C_{2v}	T_d
$\sum_i \beta_{ijk}^2$	β_{yyy}^2	β_{yyy}^2	β_{yyy}^2	0
$\sum_{i \neq j} \beta_{iii}^2 \beta_{ijj}^2$	$\beta_{yyy}(\beta_{yzz} - \beta_{yyy})$	$-\beta_{yyy}^2$	$\beta_{yyy}\beta_{yxx}$	0
$\sum_{i \neq j} \beta_{ijj}^2$	$\beta_{yyy}^2 + 2\beta_{yzz}^2$	β_{yyy}^2	β_{yxx}^2	0
$\sum_{cycl} \beta_{ijj}^2 \beta_{jkk}^2$	$-\beta_{yyy}\beta_{yzz}$	0	0	0
β_{ijk}^2	β_{xyz}^2	0	0	β_{xyz}^2

Tabuľka 1.1: Členy kvadratických polynómov pre $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$ a $\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle$ v závislosti na grupovej symetrií

	D_3	D_{3h}	C_{2v}	T_d
β_{yyy}^2	$\frac{8}{35}, \frac{16}{105}, \frac{8}{21}$	$\frac{8}{35}, \frac{16}{105}, \frac{8}{21}$	$\frac{1}{7}, \frac{1}{35}, \frac{6}{35}$	0
β_{yxx}^2	0	0	$\frac{9}{35}, \frac{11}{105}, \frac{38}{105}$	0
$\beta_{yyy}\beta_{yxx}$	0	0	$\frac{6}{35}, -\frac{2}{105}, \frac{16}{105}$	0
β_{yxx}^2	$\frac{18}{35}, \frac{22}{105}, \frac{76}{105}$	0	0	0
β_{xyz}^2	$\frac{12}{35}, \frac{8}{35}, \frac{4}{7}$	0	0	$\frac{12}{35}, \frac{8}{35}, \frac{4}{7}$

Tabuľka 1.2: Prefaktory vystredovaných výrazov $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$, $\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle$ a $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle = \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle + \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle$ (prvý, druhý a tretí člen v každom políčku) v termíne molekularnej hyperpolarizability pre rôzne grupy symetrií

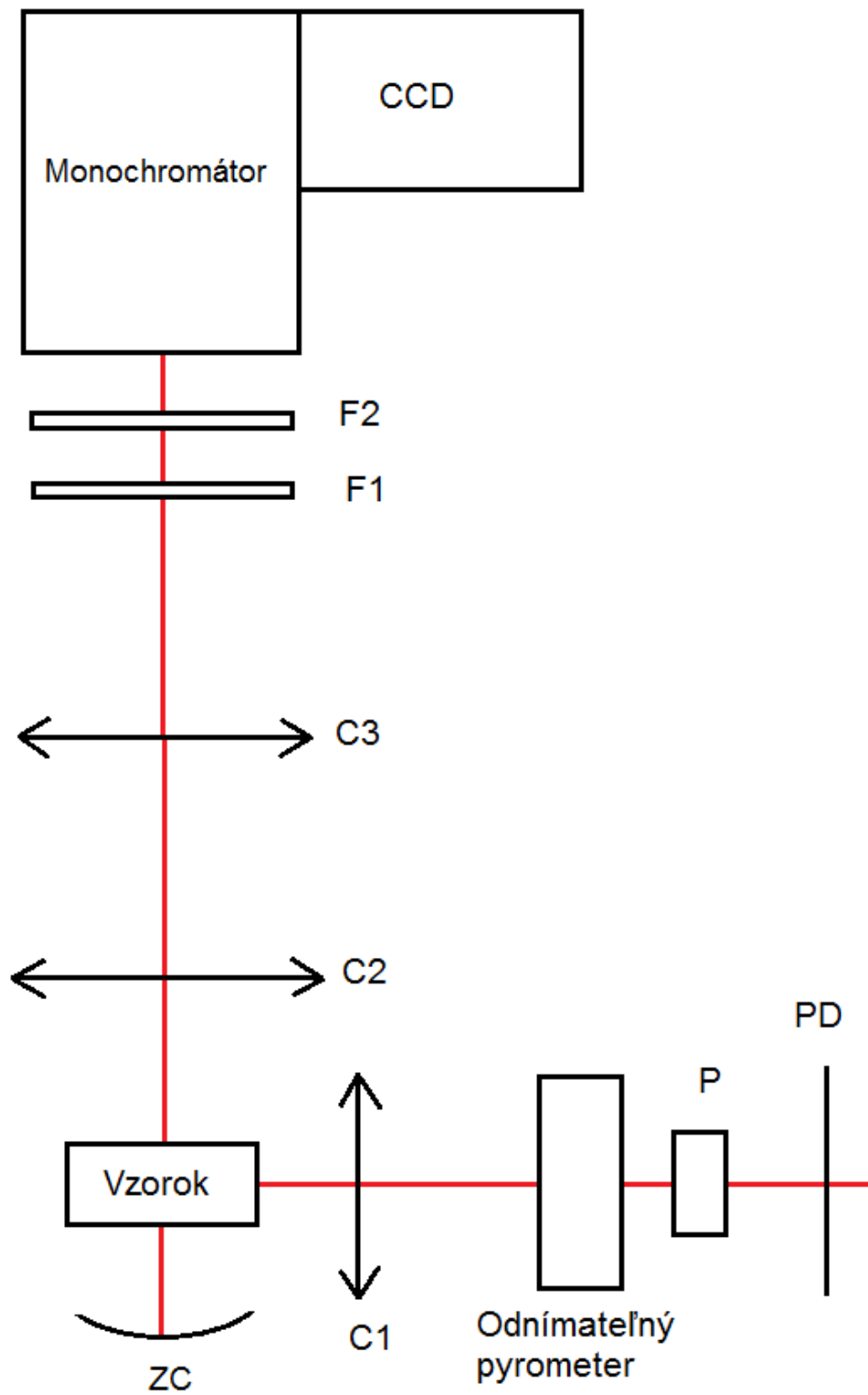
2. Meranie

Cieľom tejto bakalárskej práce je určiť hodnotu prvej hyperpolarizability β pre 2-aminopyrimidin a modifikovaný 2-aminopyrimidin. Voda bola použitá ako rozpúšťadlo.

2.1 Experimentálne usporiadanie

Zdrojom svetla je pulzný, titán-zafírový laser Mai Tai HP. Väčšinu meraní sme merali pri vlnovej dĺžke $\lambda = 810$ nm, pričom dĺžka pulzu trvala približne 100 fs.

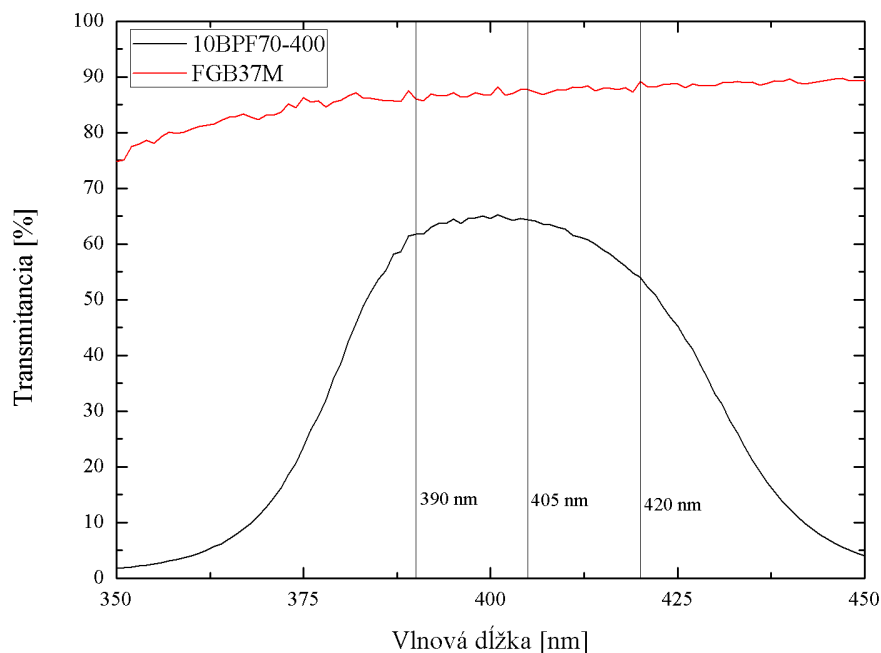
Na obr. 2.1 je naše experimentálne usporiadanie. Z laseru vystupuje zväzok lineárne polarizovaného svetla, do experimentálneho usporiadania nám vstupuje vertikálne lineárne polarizované svetlo. Zväzok postupuje do pólvlňovej doštičky PD a polarizátoru P , ktorý prepúšťa vertikálnu polarizáciu. Pomocou pólvlňovej doštičky PD vieme modulovať intenzitu zväzku. Následne vložíme do cesty zväzku vynímateľný pyrometrický detektor PD , ktorý nám meria intenzitu zväzku pred dopadom na vzorok, pri meraní je tento detektor odstránený z cesty zväzku. Zväzok potom prechádza šošovkou $C1$ s optickou mohutnosťou 10 dioptrií, ktorá zaostruje zväzok na vzorok. Sledujeme svetlo, ktoré je rozptýlené kolmo na smer šírenia sa zväzku. Aby sme zaznamenali čo najviac svetla tak rozptýlené svetlo na opačnej strane vzorku je odrazené konkávnym zrkadlom ZC s ohniskovou vzdialenosťou 25 mm. Následne zväzok prejde šošovkou $C2$ (s optickou mohutnosťou 6,25), ktorý ho zpraví rovnobežným a šošovkou $C3$ (s optickou mohutnosťou 12,5) ktorý ho sfokusuje. Sfokusovaný zväzok potom prejde filtermi F_1 a F_2 a dopadne do monochromátoru, na ktorého výstup je pripojená CCD kamera. Monochromátor rozloží svetlo do jednotlivých spektrálnych zložiek, ktoré potom dopadnú na CCD kameru a tá vertikálne sčíta príspevky od daných pixelov. Výstupom tohto experimentu je spektrum, ktoré má na vertikálnej ose intenzitu dopadajúceho svetla v počtoch dopadov na detektor (count), no pre nás sú to len arbitrárne jednotky (a.u.).



Obr. 2.1: Schéma experimentálneho usporiadania

2.2 Optické filtre

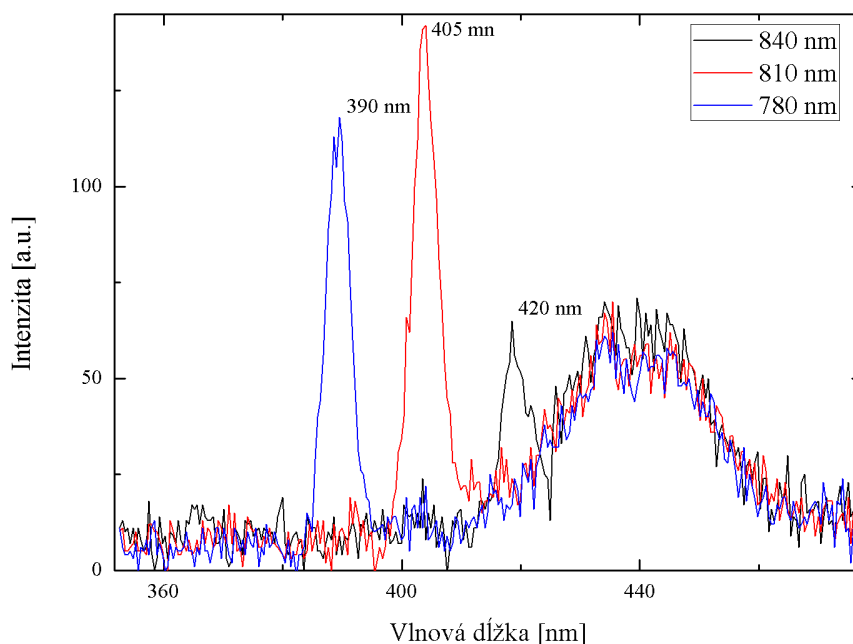
Pri tomto experimente budeme používať dve optické filtre, aby sme odstránili nepotrebné svetlo. Na tento účel použijeme jeden širokospektrálny filter *FGB37M* a jeden úzkospektrálny filter *10BPF70-400*. Ich optická transparentnosť je zobrazená na obr. 2.2. Preto nás nezaujíma absolútna veľkosť danej hodnoty ale relatívna, preto aj využívame internú referenčnú metódu. Ak si pozrieme obr. 2.3 a 2.12 tak vidíme, že sa veľkosť HRS signálu mení v závislosti na vlnovej dĺžke, to je spôsobené aplikáciou týchto filtrov.



Obr. 2.2: Transparentnosť použitých filtrov

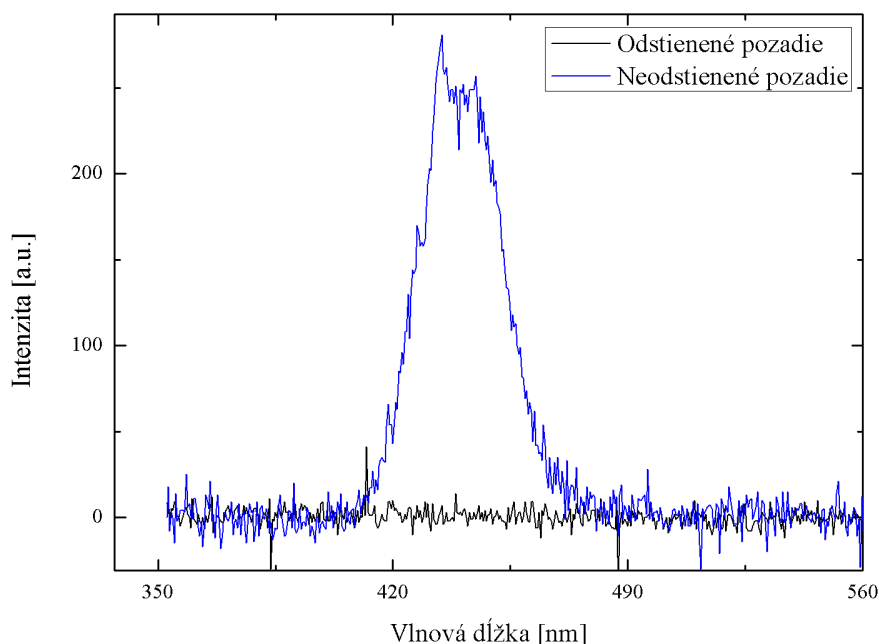
2.3 Identifikácia SHG signálu a pozadia

V prvej rade musíme identifikovať signál druhej harmonickej. Ako vzorok použijeme vodu, pričom vieme, že generuje druhú harmonickú. Na tento experiment sme použili laser s výkonom 2 W. Prevedenie bolo nasledujúce: menili sme vlnovú dĺžku dopadajúceho zväzku a sledovali sme odozvu v rozptýlenom zväzku. Na nameranom spektre (obr. 2.3) môžeme vidieť posun signálu HRS generovanej vo vode pri premennej vlnovej dĺžke dopadajúceho svetla. Signál HRS má požadovanú odozvu t.j. poloha maxím zodpovedá polovici vlnovej dĺžky dopadajúceho svetla.



Obr. 2.3: Na tomto grafe vidíme ako sa nám Signál HRS generovaný vo vode posúva v závislosti na vlnovej dĺžke dopadajúceho svetla

V druhej rade si musíme uvedomiť, že pri experimente nemáme úplnú tmú v laboratóriu, to je spôsobené samotnými meracími prístrojmi a bezpečnostnými prvkami v laboratóriu. Zdrojom boli hlavne notebook, displej pyrometra a monitor počítača, čo aj zodpovedá signálu vo viditeľnej časti spektra (obr. 2.4, modrá). Tým pádom budeme vedieť rozoznať signál druhej harmonickej, mutli-fotónovú fluorescenciu a pozadie pri spracovaní nasledujúcich dát. Odseparovať pozadie nemá veľký zmysel ak nebudeme merať polarizačné zložky lebo pri spracovaní vieme odlíšiť signál druhej harmonickej od ostatných signálov. Pri meraní polarizačných zložiek sme experimentálne usporiadanie odtienili od okolitého svetla (obr. 2.4, čierna).

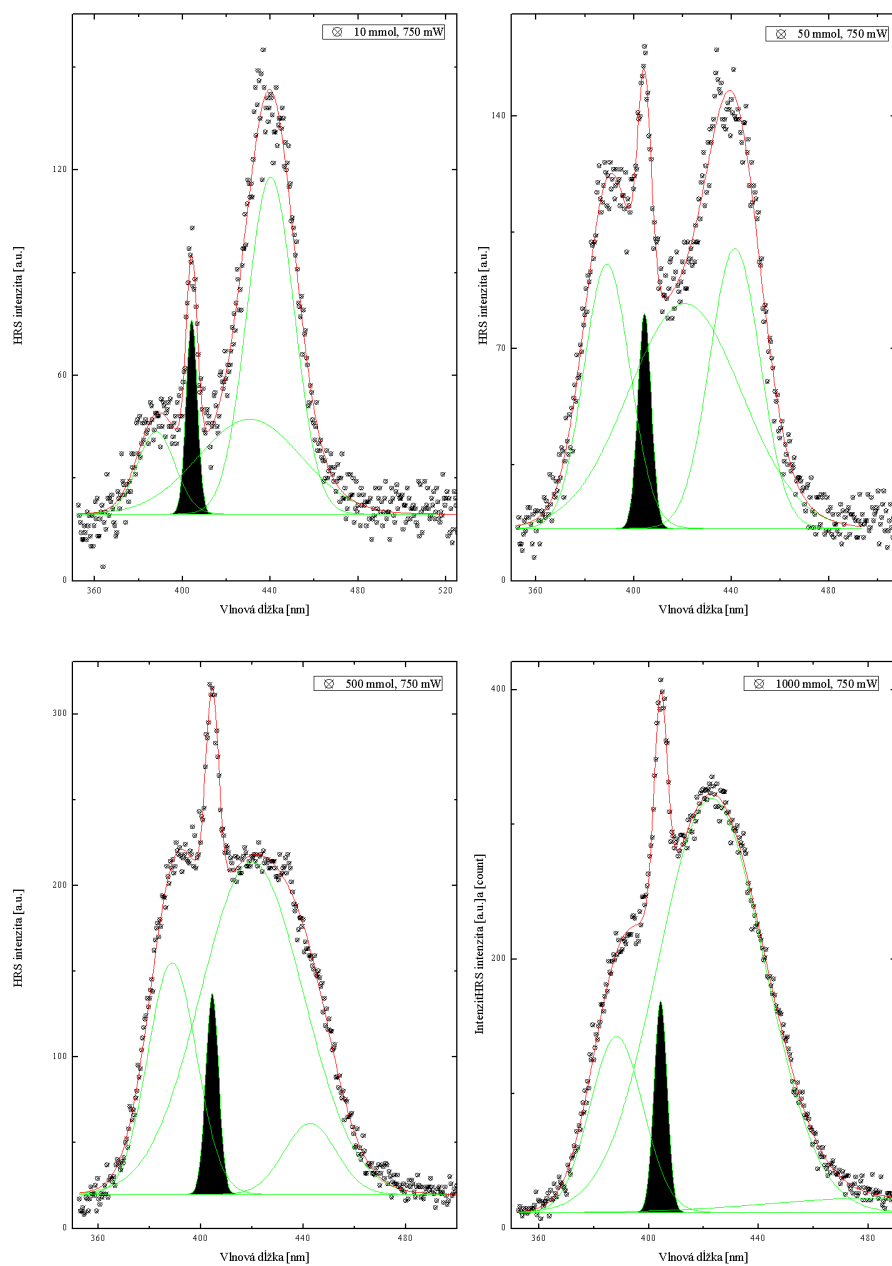


Obr. 2.4: Nameraný signál pozadia, 50 sekundové snímanie a 6-krát priemerované

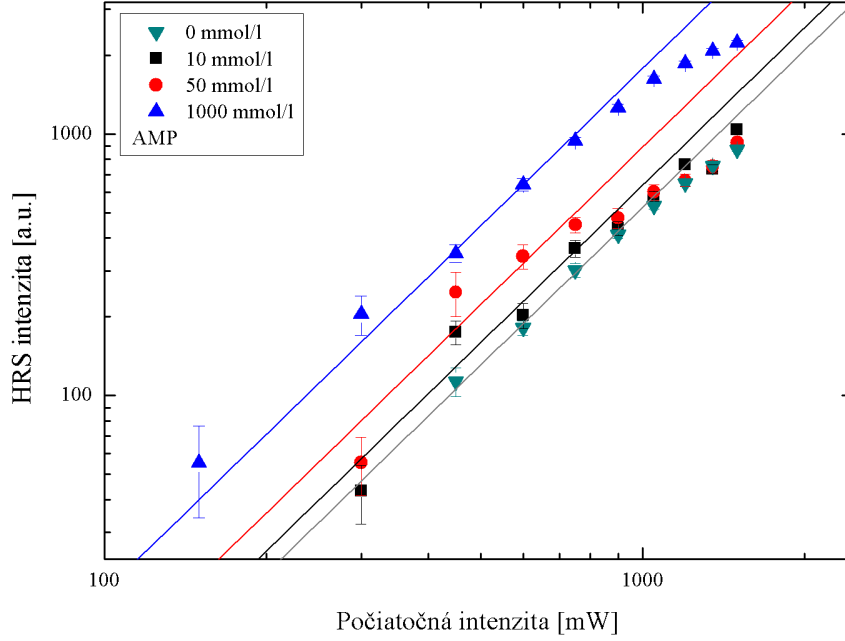
2.4 2-aminopyrimidín

Ako prvú látku sme namerali vodu, tj. rozpúšťadlo. Rozsah intenzít bol od 150 mW do 1500 mW s krokom 150 mW. V obr. 2.6 sú namerané hodnoty pre vodu pri nulovej koncentrácii 2-aminopyrimidínu.

Ako druhú látku sme merali 2-aminopyrimidín (AMP, obr 2.8). AMP bol rozpustený vo vode a to v piatich rôznych koncentráciách (10, 50, 100, 500, 1000 mmol/l). Pričom pre každú koncentráciu sme mali rozsah intenzity dopadajúceho laserového zväzku v rozmedzí od 150 mW do 1500 mW s krokom 150 mW. Namerané spektrá (obr 2.5) obsahujú signál druhej harmonickej (SHG), multifotónovej fluoreescencie a pozadia. Namerané hodnoty sme preložili gaussovskými funkciami a z týchto funkcií sme vybrali signál SHG, následne sme zistili veľkosť jeho plochy (obr 2.5, čierna plocha) čo zodpovedá intenzite daného signálu. Z toho vyplýva že pre každú koncentráciu dostaneme závislosť intenzity signálu SHG od intenzity dopadajúceho svetla. Táto závislosť je popísaná vzorcom (1.39). Na obr. 2.6 sme namerané dáta preložili kvadratickou krivkou podľa (1.39). Potom sme určili hodnotu smernice $q(N)$ pre každú koncentráciu (obr. 2.7).



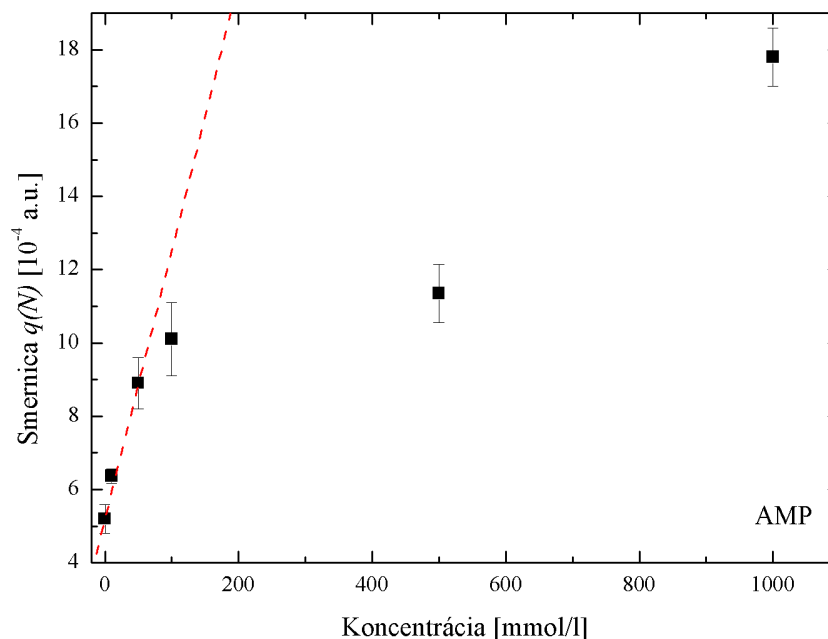
Obr. 2.5: Namerané spektrum pre AMP pri výkone 750 mW a pre štyri rôzne koncentrácie a pri vlnovej dĺžke dopadajúceho svetla 810 nm. Namerané hodnoty (body) sú preložené gaussovskými funkciami (červená krivka). Pri separácii signálov (zelené krivky) sme čiernou plochou označili signál SHG.



Obr. 2.6: Graf závislosti intenziti signálu HRS na intenzite dopadajúceho laserového zväzku v logaritmickej škále pre AMP (body). Tieto hodnoty sme preložili kvadratickou závislosťou (čiary), ktorá je popísaná vzorcom (1.39). Na grafe vidno, že pri intenzitách vyšších ako 900 mW začínajú byť hodnoty saturované.

Na obr. 2.6 vidíme saturáciu hodnôt signálu SHG pre výkony väčšie ako 750 mW, preto sme na spracovanie použili len dáta do 750 mW. Na obr. 2.7 nastáva saturácia pre vyššie koncentrácie, preto sme na spracovanie použili dáta do 100 mmol. Následne nám zostáva pomocou internej referenčnej metódy určiť hodnotu hyperpolarizability AMP, použijeme na to vzorec (1.45), pričom koncentrácia vody je konštantná a jej hodnota je $N_{H_2O} = 55,56 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ [7], a hodnota hyperpolarizability vody $\beta_{H_2O} = 0,23 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$ [8]. Výsledná hodnota hyperpolarizability pre AMP je

$$\beta_{AMP} = (6,3 \pm 2,4) \cdot 10^{-30} \text{ esu}.$$



Obr. 2.7: Graf závislosti smernice $q(N)$ na koncentrácii pre AMP. Hodnoty (body) sme preložili lineárnou závislosťou (čiara), ktorá je popísaná vzorcom (1.41). Na grafe vidíme, že hodnoty pre koncentráciu vyššiu ako 100 mmol/l sa začínajú saturovať.

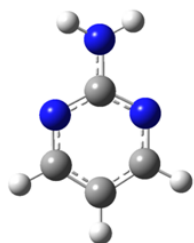
2.5 Modifikovaný 2-aminopyrimidín

Ako tretiu látku sme merali modifikovaný 2-aminopyrimidín (CIAMP). CIAMP (obr. 2.8) je pripravená zmiešaním AMP a HCl, výsledná látka je rozpustená vo vode, kde sa disociuje, tj. nabije sa kladne. Jej grupová symetria je C_s .

2-aminopyrimidín

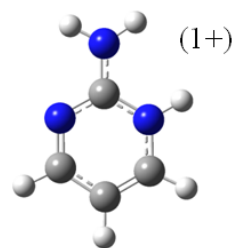
nenabitá molekula:

označenie AMP
symetria C_{2v}



kladne nabitá molekula:

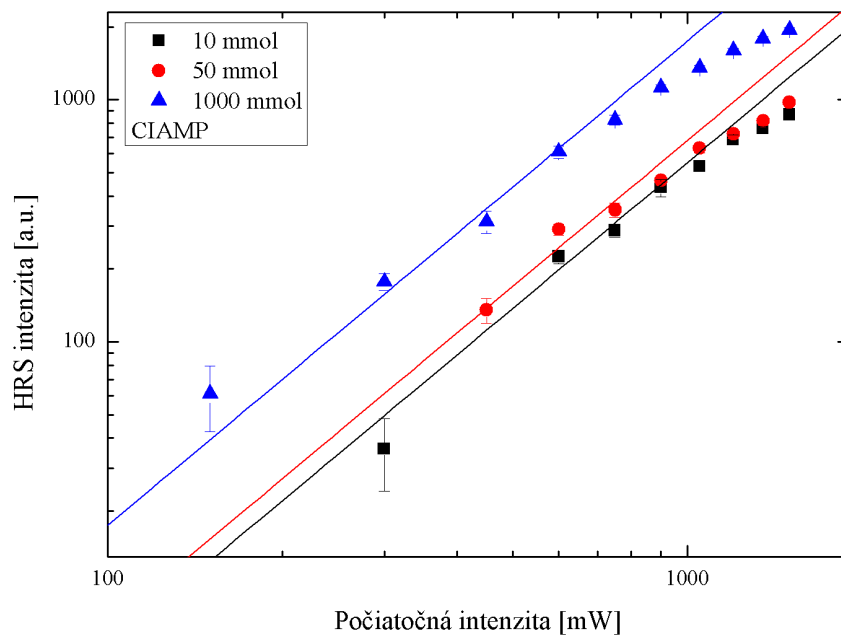
označenie CIAMP
symetria C_s



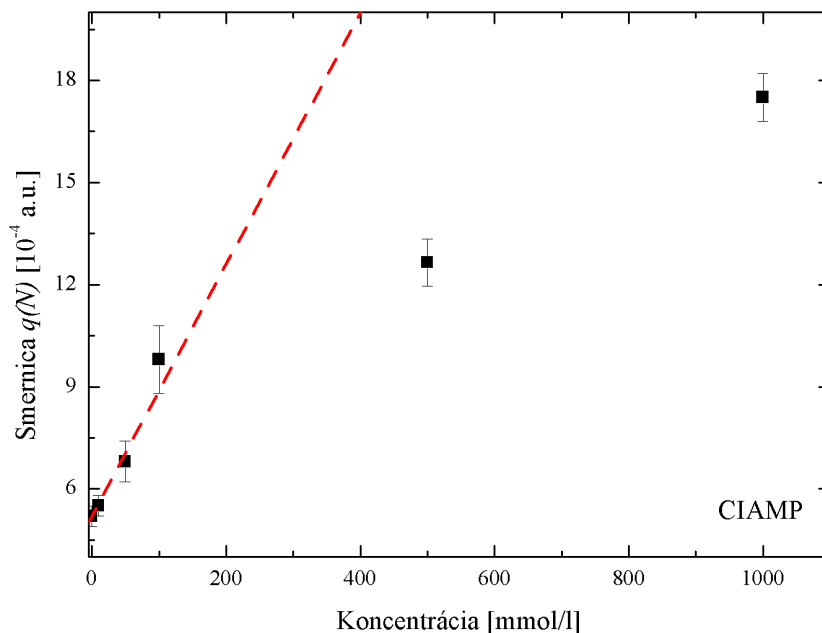
Obr. 2.8: Porovnanie chemickej štruktúry AMP a CIAMP. Modré guľičky označujú atómy dusíku, sivé ozn. atómy uhlíku a biele ozn. vodík.

CIAMP bol tiež rozpustený vo vode v piatich rôznych koncentráciách ako AMP. Celé meranie prebiehalo rovnakým spôsobom ako v prípade AMP. Na obr. 2.9 a obr. 2.10 nastali tiež podobné saturácie ako v prípade AMP. Rovnakým postupom, ako v prípade AMP, sme určili hodnotu hyperpolarizability ako

$$\beta_{CIAMP} = (4,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-30} \text{ esu.}$$



Obr. 2.9: Graf závislosti intenzity signálu HRS na intenzite dopadajúceho laserového zväzku v logaritmickej škále pre CIAMP (body). Tieto hodnoty sme preložili kvadratickou závislosťou (čiar), ktorá je popísaná vzorcom (1.39). Na grafe vidno, že pri intenzitách vyšších ako 750 mW začínajú byť hodnoty saturované.



Obr. 2.10: Graf závislosti smernice $q(N)$ na koncentrácii pre CIAMP. Hodnoty (body) sme preložili lineárnou závislosťou (čiara), ktorá je popísaná vzorcom (1.41). Na grafe vidíme, že hodnoty vyššie ako 100 mmol/l sa začínajú saturovať.

2.6 Polarizačná závislosť HRS

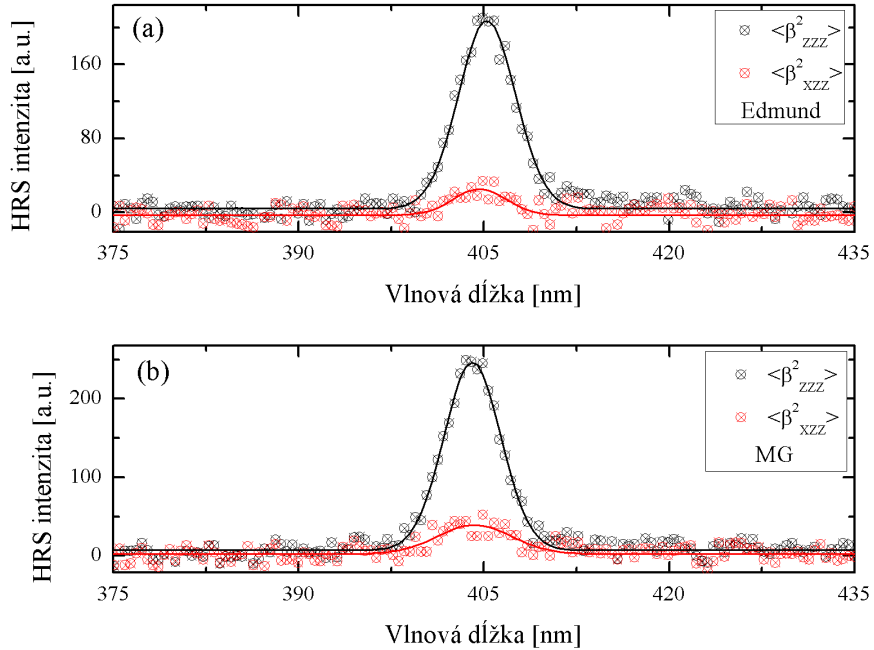
Ako posledné sme odmerali zložky tenzoru hyperpolarizability, konkrétnejšie sme merali zložky, ktoré sa vyskytujú vo vzťahu (1.46). To sme previedli takým spôsobom, že sme dali polarizátor, ktorý prepúšťa lineárne polarizované svetlo, do cesty rozptýleného zväzku. Pre získanie lepšieho signálu sme odtienili väčšinu okolitého svetla, ako sme spomínali vyššie (obr. 2.4).

Pri tomto experimente sme mali na výber medzi dvoma polarizátormi a to polarizátorom od firmy *Edmund* a polarizátorom od firmy *Melles – Griot (MG)*. V obr. 2.11 je porovnaný detekovaný signál HRS generovaný vo vode pri použití oboch polarizátorov. Pre vodu, ktorá patrí do grupovej symetrie C_{2v} , platí, že zložka polarizovaná vo vertikálnom smere ($\langle\beta_{ZZZ}^2\rangle$) má päťkrát väčšiu odozvu ako zložka polarizovaná horizontálne ($\langle\beta_{XZZ}^2\rangle$) za predpokladu (1.50). Pomer vertikálnej a horizontálnej zložky pre vodu pri použití oboch polarizátorov je

$$\left(\frac{\langle\beta_{ZZZ}^2\rangle}{\langle\beta_{XZZ}^2\rangle}\right)_{Edmund} = 8 ,$$

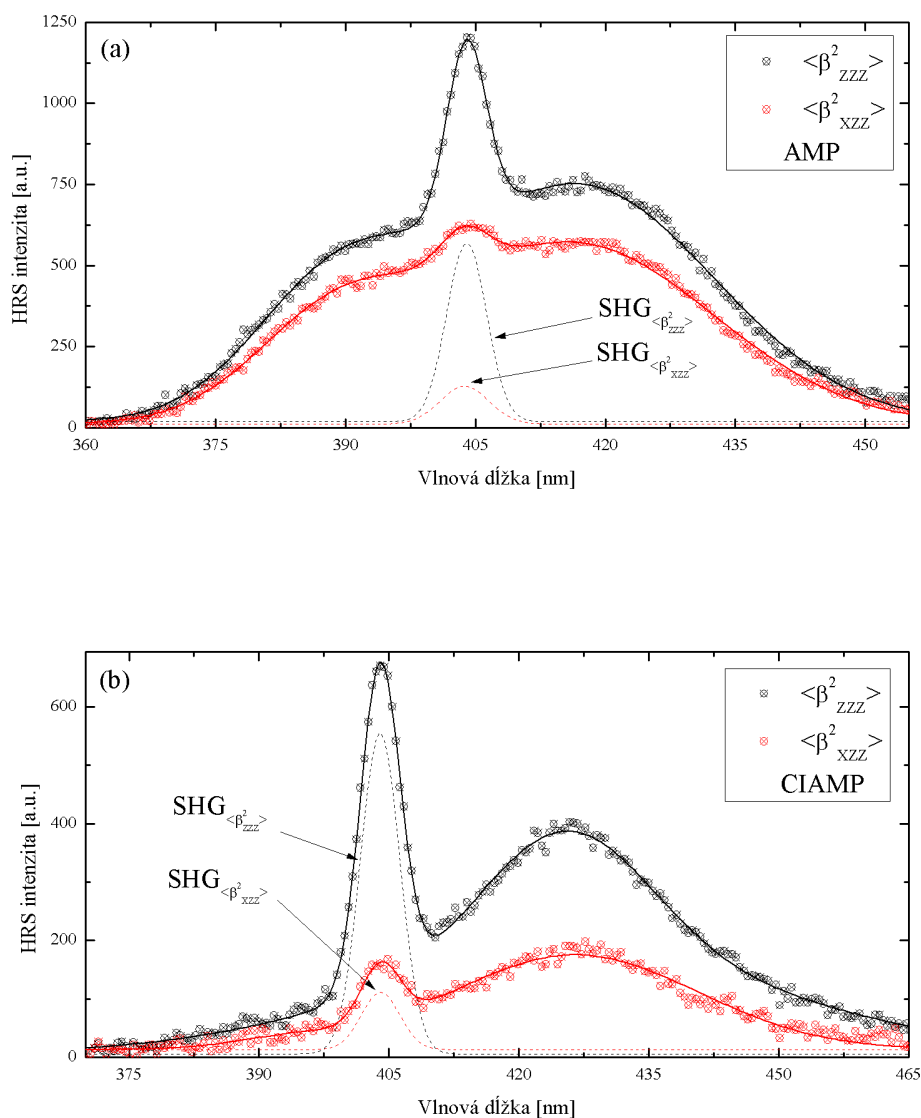
$$\left(\frac{\langle\beta_{ZZZ}^2\rangle}{\langle\beta_{XZZ}^2\rangle}\right)_{MG} = 5 .$$

Tým pádom sme sa rozhodli pre polarizátor od firmy *MG*, ktorý sa v ďalších experimentoch bude používať.



Obr. 2.11: Na tomto grafe sú zobrazené hodnoty intenzity HRS signálu (body) generovanej vo vode pre zložky $\langle\beta_{ZZZ}^2\rangle$ a $\langle\beta_{XZZ}^2\rangle$ pre (a) polarizátor *Edmund* a (b) polarizátor *MG*. Hodnoty sú namerané pri výkone 1500 mW, vlnovej dĺžke dopadajúceho zväzku 810 nm a preložené gaussovskou krivkou .

Ako ďalšie sme odmerali signál HRS pre AMP a pre CIAMP. Obe látky boli rozpustené v koncentrácii 1000 mmol/l a obe boli osvetlené laserovým zväzkom o výkone 1500 mW a vlnovej dĺžke 810 nm. V obr. 2.12 sú uvedené namerané hodnoty pričom vďaka odtienenému pozadiu je možné pozorovať jav SHG a multifotónovej fluorescencie.



Obr. 2.12: Na tomto grafe sú zobrazené hodnoty intenzity HRS signálu (body) generovanej v (a) AMP a v (b) CIAMP pre zložky $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$ a $\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle$. Hodnoty sú preložené fitovanou krivkou a signál SHG je separovaný (prerušovaná krivka). Obe látky boli v koncentrácii 1000 mmol/l, intenzita dopadajúceho zväzku bola v oboch prípadoch 1500 mW a vlnová dĺžka dopadajúceho zväzku bola 810 nm.

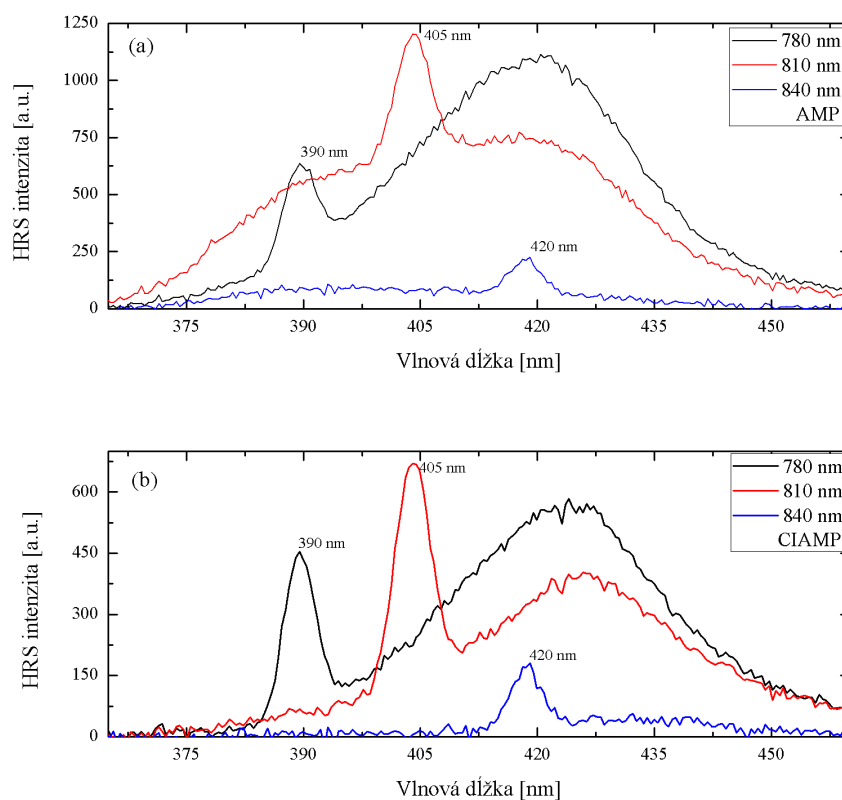
Po analýze dát, metódou akú sme použili pri AMP či CIAMP, je pomer zložiek pre skúmané látky rovný

$$\left(\frac{\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle}{\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle} \right)_{AMP} = 4 ,$$

$$\left(\frac{\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle}{\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle} \right)_{CIAMP} = 6 .$$

Berúc v úvahu to, že koncentrácia pri oboch látkach bola 1000 mmol/l a výkon dopadajúceho zväzku 1500 mW, tak sú tieto hodnoty zaťažené značnou chybou kvôli saturácii.

Nakoniec sme odmerali spektrálnu závislosť HRS signálu pre danú zložku tenzoru hyperpolarizibility pre AMP a CIAMP, konkrétne sa jednalo o zložku $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$. Koncentrácia oboch látok bola opäť 1000 mmol/l a výkon dopadajúceho zväzku v oboch prípadoch bol 1500 mW. Namerané dáta sú uvedené na obr. 2.13



Obr. 2.13: Na tomto grafe je zobrazená spektrálna závislosť HRS signálu pre (a) AMP a (b) CIAMP. Obe látky boli rozpustené v koncentrácii 1000 mmol/l a intenzita dopadajúceho svetla bola 1500 mW. Maximá majú požadovanú odozvu, t.j. poloha maxima má polovičnú vlnovú dĺžku dopadajúceho svetla a tým pádom vieme, že detekovaný signál je signál SHG.

3. Záver

Cieľom tejto bakalárskej práce bolo určiť hodnotu hyperpolarizibility skúmaných látok a to AMP a CIAMP pomocou hyper-Rayleighovho rozptylu. Tieto látky boli rozpustené vo vode, pre ktorú jav generácie druhej harmonickej je známi. Podarilo sa nám určiť hodnotu hyperpolarizibilit oboch látok, ich hodnota je

$$\beta_{AMP} = (6, 3 \pm 2, 4) \cdot 10^{-30} \text{ esu} ,$$
$$\beta_{CIAMP} = (4.6 \pm 1, 3) \cdot 10^{-30} \text{ esu} .$$

Veľká chyba je spôsobená tým, že nastala saturácia ako pri vyšších intenzitách tak aj pri vyšších koncentráciách. Tým pádom sme dáta, ktoré boli saturované vôbec nezapočítali. Tak isto musíme započítať fakt, že tento rozptyl je nekoherentný a preto aj ťažko detekovateľný pri nižších intenzitách. Riešením tohto problému by bolo merať odozvu HRS pri menších výkonoch (do 900 mW) a miešať roztoky do koncentrácií najviac 100 mmol/l. Pre lepšiu detekciu by bolo lepšie použiť aj citlivejšiu kameru.

Odmerali sme aj zložky tenzoru hyperpolarizibility a to konkrétne zložky $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$ a $\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle$ pre vodu, AMP a CIAMP. Pre vodu sme potvrdili, že pomer $\frac{\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle}{\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle} = 5$, tým sme overili správnosť našej experimentálnej zostavy. Následne sme určili pomer týchto zložiek pre AMP a CIAMP, ktorých pomer je rovný

$$\left(\frac{\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle}{\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle} \right)_{AMP} = 4 ,$$
$$\left(\frac{\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle}{\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle} \right)_{CIAMP} = 6 .$$

Tieto hodnoty sú zaťažené značnou chybou, keďže sa merali pri výkonoch a koncentráciách, ktoré viedli k saturácii. Nakoniec sme odmerali spektrálnu závislosť signálu HRS v AMP a CIAMP a potvrdili sme, že pri definovanej polarizácii, výkone a koncentrácii sme ozaj detekovali signál SHG.

Pre presnejšie výsledky sa musí experiment zopakovať a to pre nižšie výkony dopadajúceho svetla (nanajvýš 900 mW), nižšie koncentrácie (nanajvýš 100 mmol) a za použitia citlivejšej kamery.

Literatúra

- [1] Malý P. *Optika*. Vyd. 1. Praha: Karolinum, 361 ISBN 978-80-246-1342-0 (2008).
- [2] Matulková I., Neměc I. a Němec P. *Materiály pro generování druhé harmonické frekvence*. Čs. čas. fyz. 61, 76-84 (2011).
- [3] Brajer M. *Studium nových materiálů pro generování druhé harmonické frekvence*. Bakalárska práce, Praha (2012).
- [4] Papadopoulos M. G., Sadlej A. J. a Leszczynski J. *Non-linear optical properties of matter: from molecules to condensed phases*. 676, ISBN 14-020-4850-5 (2006).
- [5] Zyss J. a Ledoux I. *Nonlinear Optics in Multipolar Media: Theory and Experiment*. Chem. Rev. 94, 77-105 (1994).
- [6] Cyvin, S. J., Rauch J. E. a Decius J. C. *Theory of Hyper-Raman Effects (Nonlinear Inelastic Light Scattering): Selection Rules and Depolarization Ratios for the Second-Order Polarizability*. J. Chem. Phys. 43, 4083-4095 (1965).
- [7] Duboisset J. a kol. *First Hyperpolarizability of the Natural Acids Tryptophan, Tyrosine, and Phenylalanine and the Tripeptide Lysine-TryptophanLysine Determined by Hyper-Rayleigh Scattering*. J. Phys. Chem. B 114, 13861-13865 (2010).
- [8] Campo J., Desmet F., Wenseleers W., Goovaerts W. *Highly sensitive setup for tunable wavelength hyper-Rayleigh scattering with parallel detection and calibration data for various solvents*. Opt. Express 17, 4587-4604 (2009).