ЛЕКЦИЯ 5

Нелинейная восприимчивость третьего порядка и четырехволновые взаимодействия

Основы взаимодействия излучения с веществом

$\alpha(Q)$ - поляризуемость

$$\alpha(Q) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 Q + \ldots$$

$$P = N\alpha(Q)E$$

$$P = N\alpha_0 E + N\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 QE$$

Энергия взаимодействия молекулы со световой волной

$$H = -pE = -\alpha(Q)E^2$$

Сила воздействия на молекулярные колебания

$$F = -\frac{\partial H}{\partial Q} = \frac{\partial \alpha}{\partial Q} E^2$$

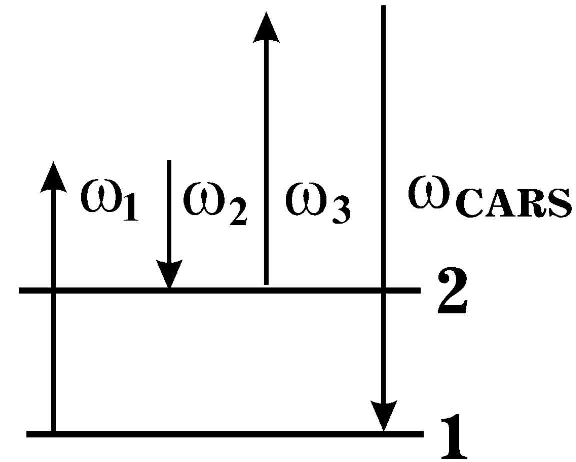
Элементарная модель гармонического осциллятора

$$\frac{d^2Q}{dt^2} + 2\gamma\frac{dQ}{dt} + \omega_0^2 Q = \frac{1}{2M}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 E^2$$

$$Q = \frac{1}{M}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 E^{(1)}E^{(2)*}\frac{\exp\left[-i(\omega_1-\omega_2)t + i(k_1-k_2)r\right]}{\omega_0^2-(\omega_1-\omega_2)^2-2i\gamma(\omega_1-\omega_2)}$$

Элементарная модель гармонического осциллятора

Выражение для наведенного дипольного момента с частотой



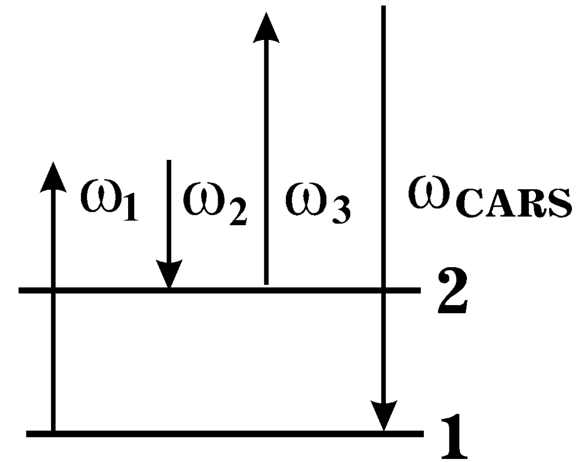
$$\omega_4 = \omega_{CARS} = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$$

$$P^{(3)}(r,t) = P^{(3)}(\omega_4)\exp\left[-i\omega_4 t + i(k_3 + k_1 - k_2)r\right] =$$

$$= \frac{N}{4M}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0^2 \frac{E^{(3)}E^{(1)}E^{(2)*}}{\omega_0^2 - (\omega_1 - \omega_2)^2 - 2i\gamma(\omega_1 - \omega_2)}\exp\left[-i\omega_4 t + i(k_3 + k_1 - k_2)r\right]$$

Элементарная модель гармонического осциллятора

Решение укороченного уравнения с нулевыми граничными условиями



$$\frac{n(\omega_4)}{c}\frac{\partial E^{(4)}}{\partial t}+\frac{\partial E^{(4)}}{\partial z}=i\frac{2\pi\omega_4}{cn(\omega_4)}P^{(nl)}(\omega_4)\exp(ik_4 z)$$

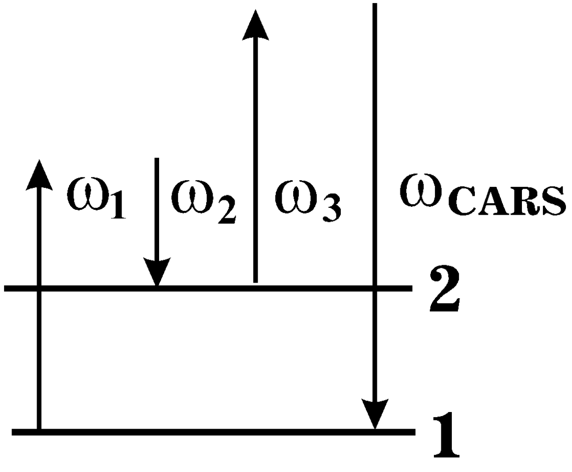
$$E^{(4)}(z)=i\frac{\pi\omega_4 N}{2cn(\omega_4)M}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0^2\frac{E^{(3)}E^{(1)}E^{(2)*}}{\omega_0^2-(\omega_1-\omega_2)^2-2i\gamma(\omega_1-\omega_2)}\times$$

$$\times\frac{\sin(\Delta kz/2)}{\Delta k/2}\exp\left[-i\Delta kz/2\right]$$

Стационарная спектроскопия

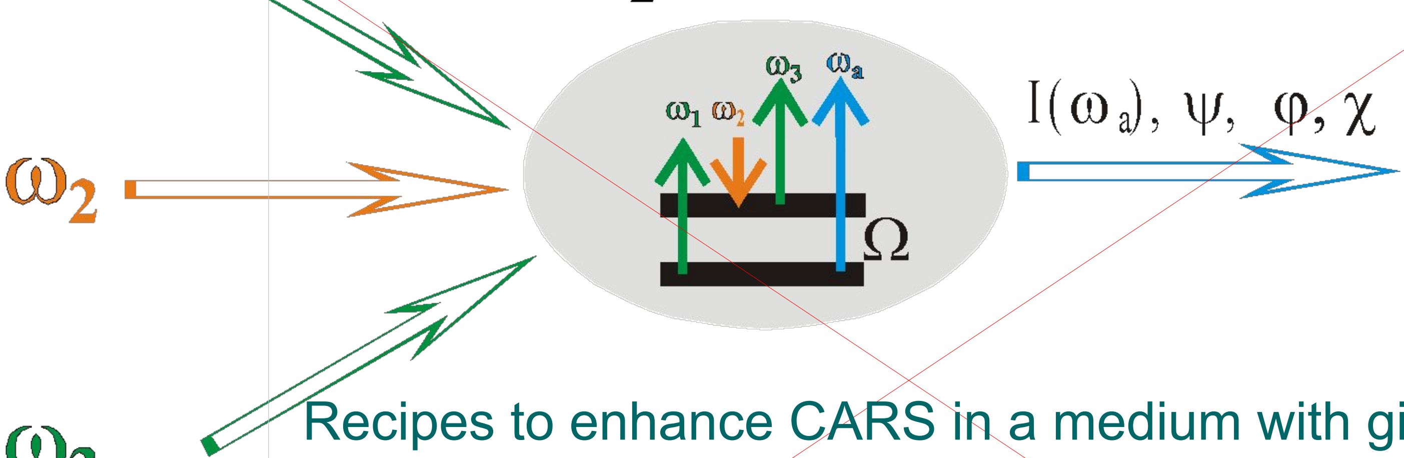
$$\chi^{(3)}(\omega_4;\omega_1,-\omega_2,\omega_3)=\frac{1}{4}\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\infty \chi(t_1,t_2,t_3)\exp\left[i(\omega_1 t_1-\omega_2 t_2+\omega_3 t_3)\right]dt_1 dt_2 dt_3$$

$$I(\omega_4)\propto\left|\chi^{(3)}(\omega_a;\omega_1,-\omega_2,\omega_3)\right|^2\left|E_1E_2^*E_3\right|^2$$



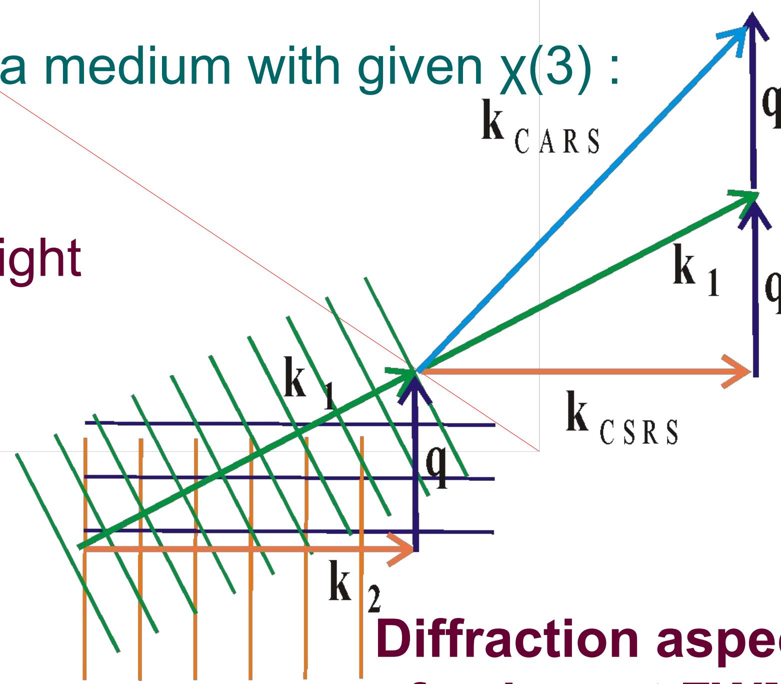
Coherent Anti-Stokes Raman Scattering: Basic Principles

$$P_i(\omega_{\mathrm{CARS}}) = \frac{3}{2}\chi_{ijkl}(\omega_{\mathrm{CARS}}, \omega_1, \omega_1, -\omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_1) E_l^*(\omega_2)$$

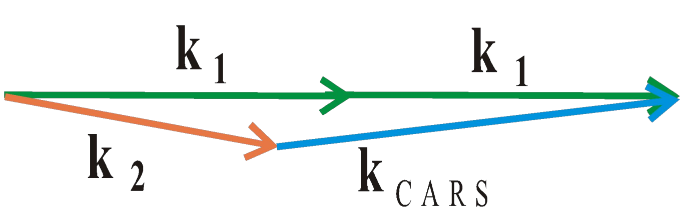


Recipes to enhance CARS in a medium with given χ(3) :

- Improve phase matching
- Mix guided waves
- Reduce the group velocity of light

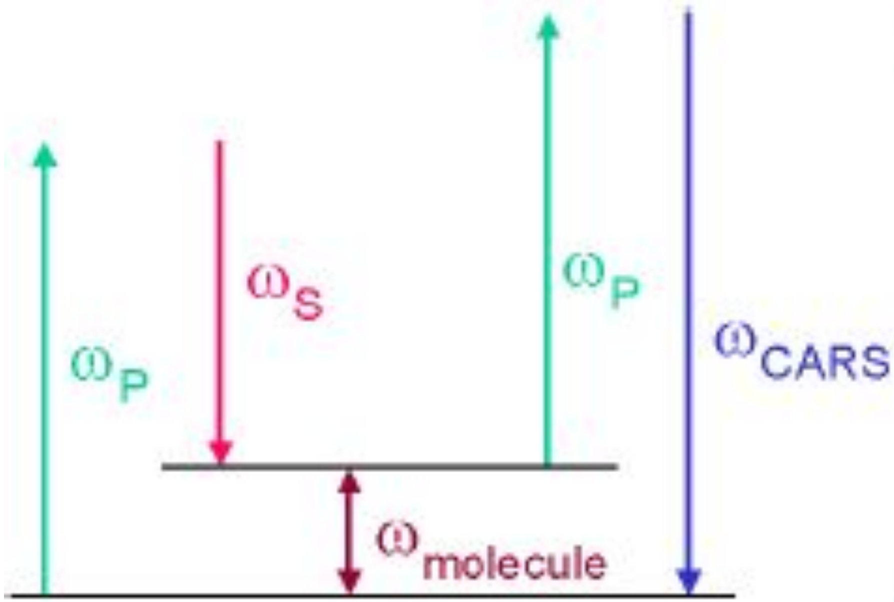


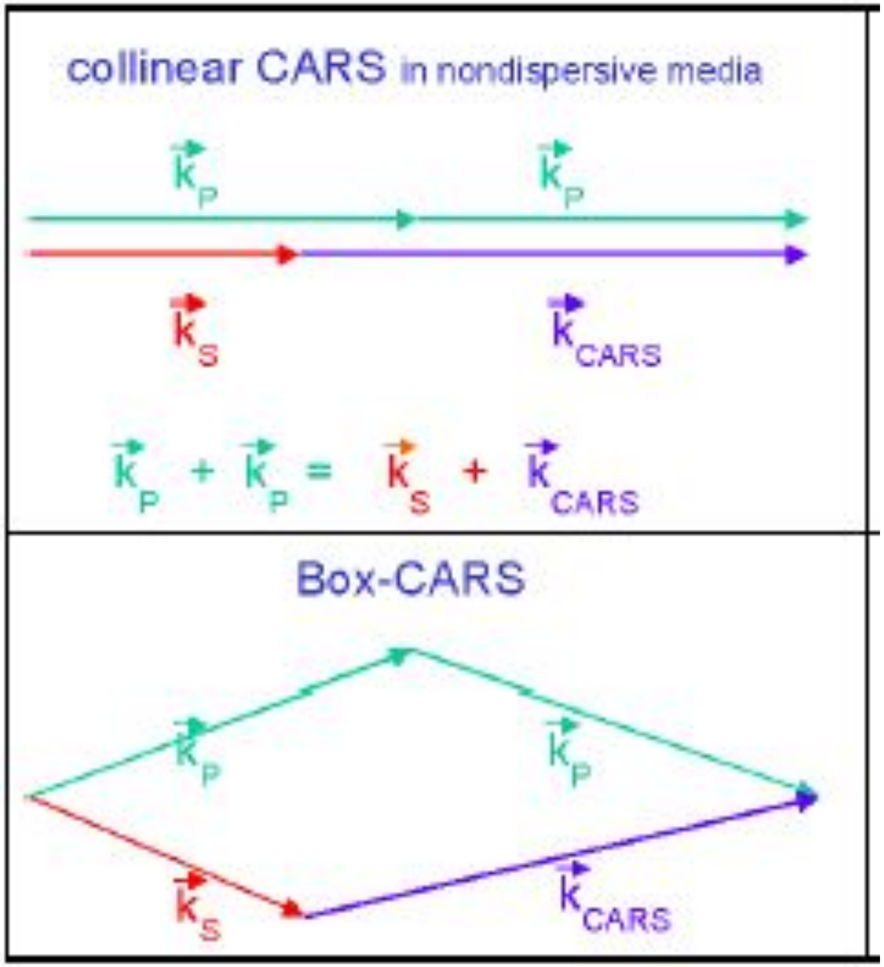
Phase matching in FWM



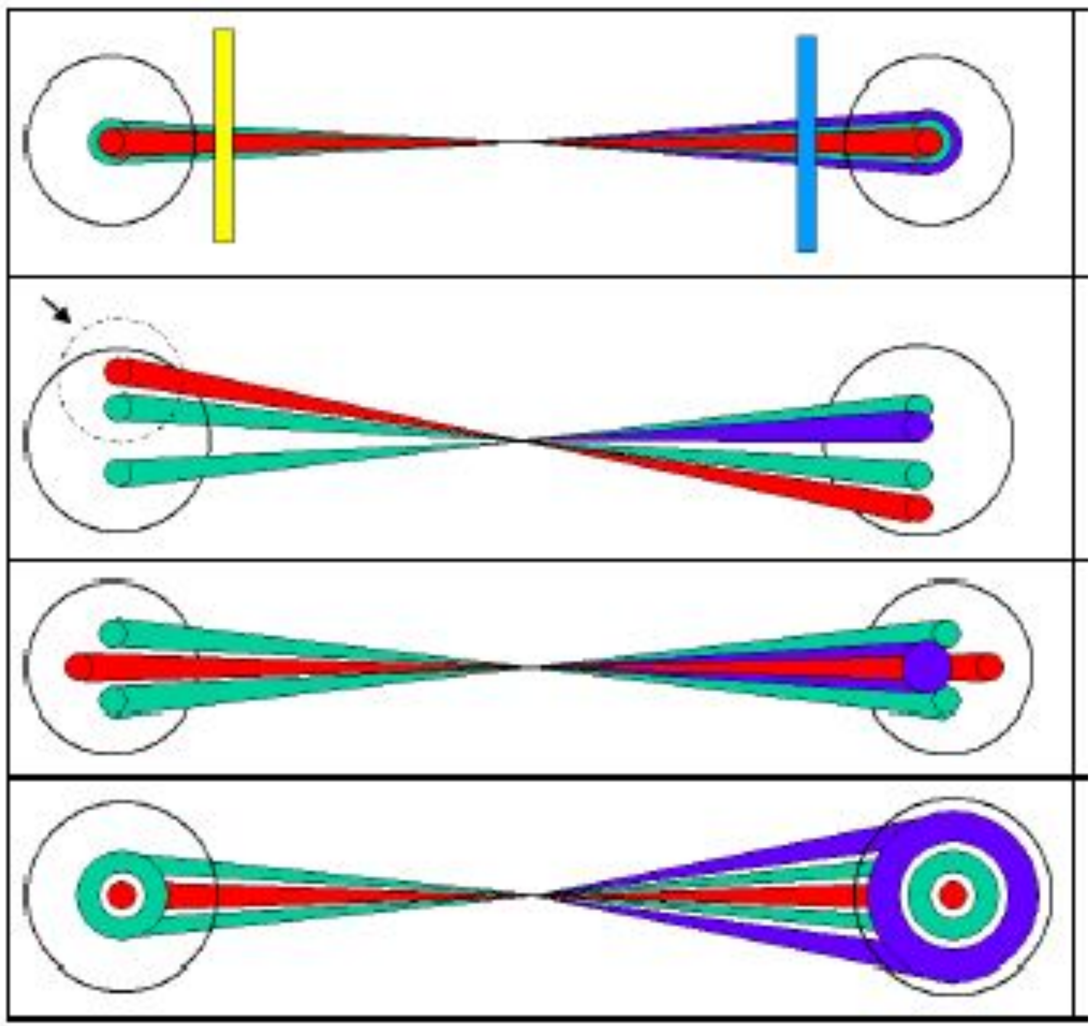
Diffraction aspect of coherent FWM

КАРС: сохранение энергии и импульса

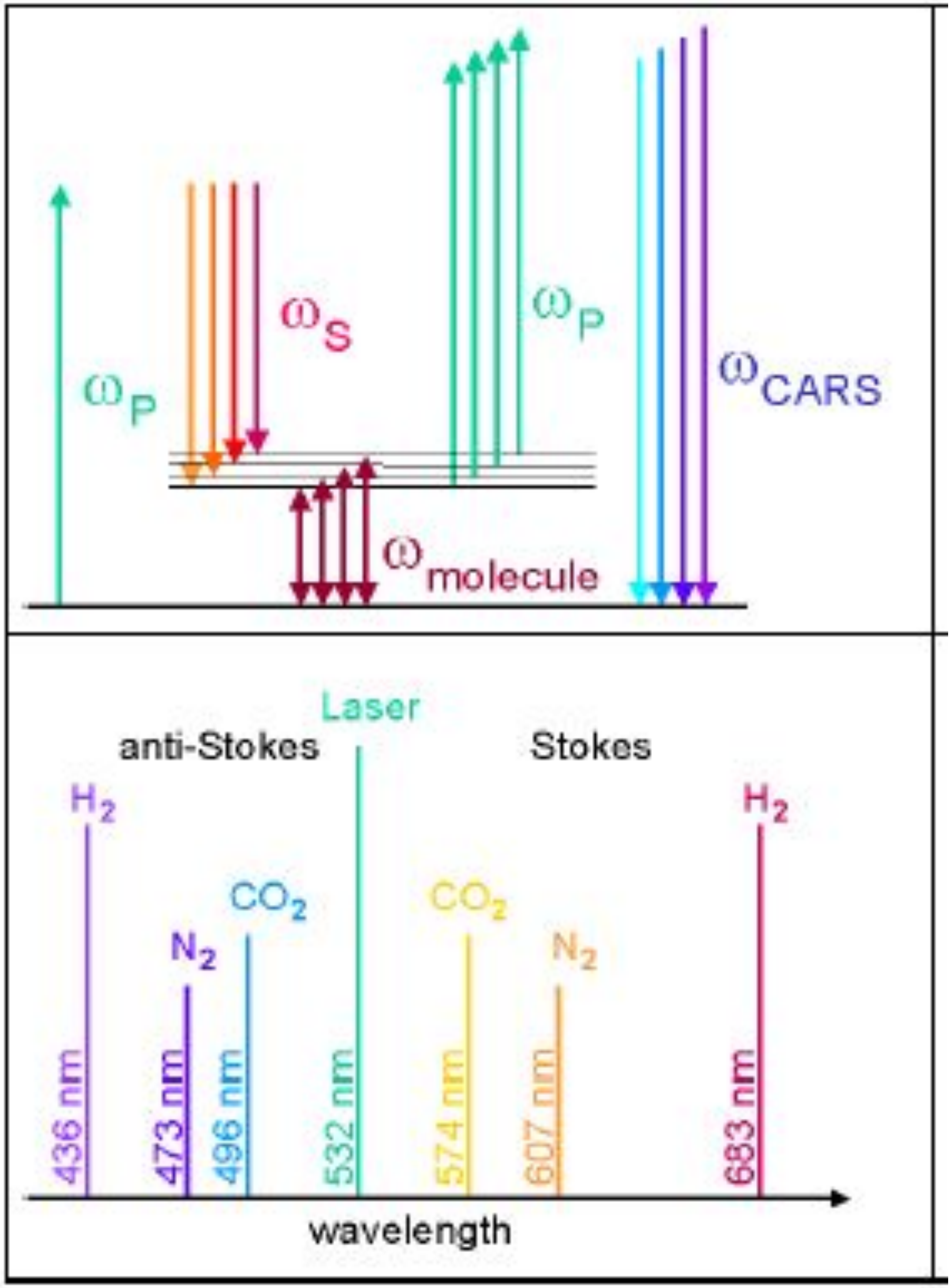




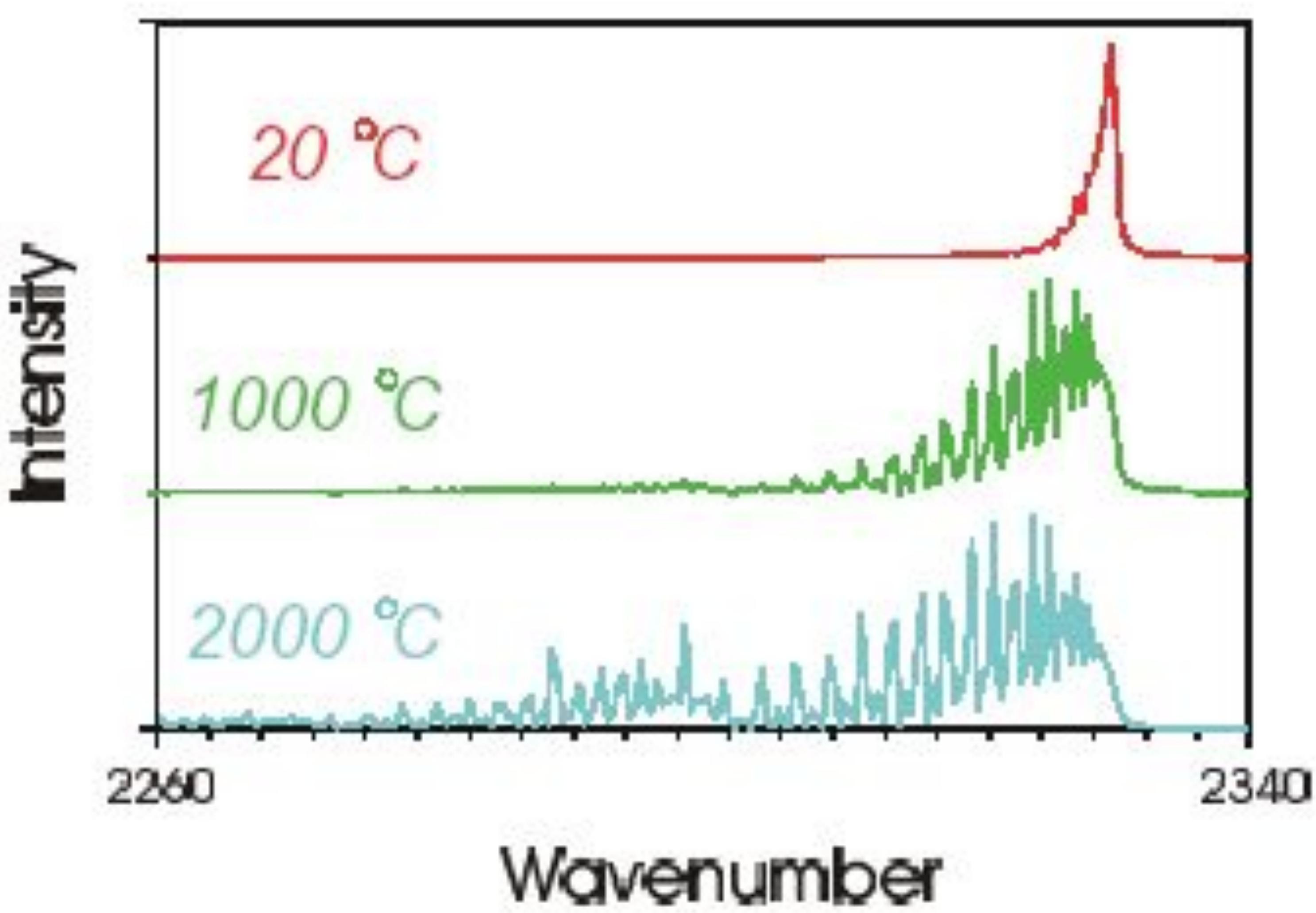
Схемы КАРС



Мультиплексный КАРС



КАРС: измерение температуры



Влияние нерезонансного фона

$$P^{(3)}(r,t) = P^{(3)}(\omega_4)\exp\left[-i\omega_4 t + i(k_3 + k_1 - k_2)r\right] =$$

$$= \frac{N}{4M}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0^2 \frac{E^{(3)}E^{(1)}E^{(2)*}}{\omega_0^2 - (\omega_1 - \omega_2)^2 - 2i\gamma(\omega_1 - \omega_2)} \exp\left[-i\omega_4 t + i(k_3 + k_1 - k_2)r\right]$$

$$P^{(3)}(\omega_4) = 6\chi^{(3)NR}E^{(3)}E^{(1)}E^{(2)*}$$

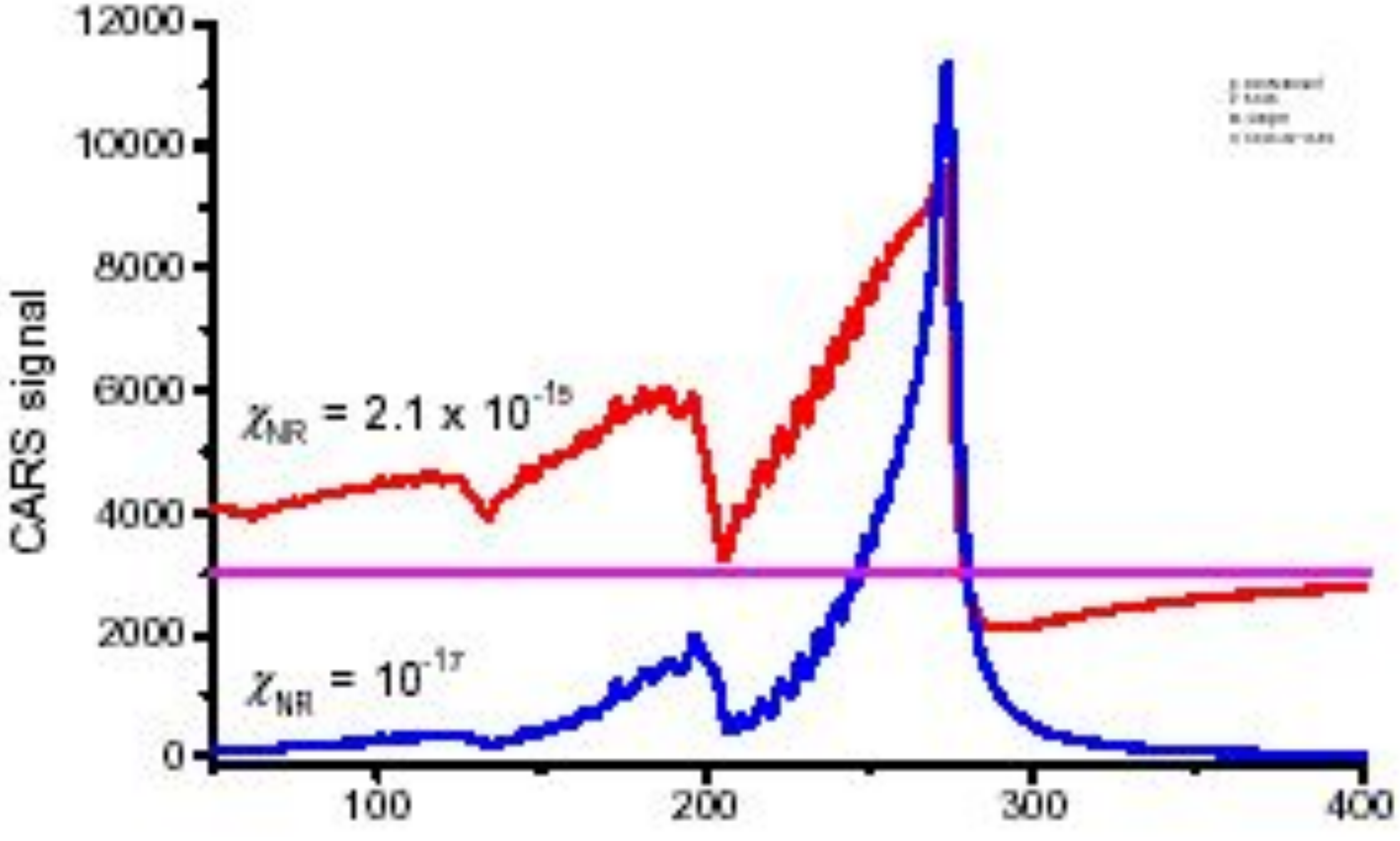
$$\chi_{nr}^{(3)R} = \frac{N}{24M}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0^2 \frac{1}{\omega_0^2 - (\omega_1 - \omega_2)^2 - 2i\gamma} \approx \frac{\overline{\chi}^{(3)R}}{-i - \Delta}$$

$$\overline{\chi}^{(3)R} = \frac{N}{48M}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0^2, \qquad \Delta = \frac{\omega_1 - \omega_2 - \omega_0}{\gamma}$$

$$P^{(3)}(\omega_4) = 6(\chi^{(3)NR} + \chi^{(3)NR})E^{(3)}E^{(1)}E^{(2)*}$$

Влияние нерезонансного фона

$$I_{CARS} \propto \left| \chi_r^{(3)} + \chi_{nr}^{(3)} \right|^2 I_1 I_2 I_3$$



Материальные уравнения нелинейной среды

$$\vec{P} = \vec{P}(\vec{E})$$

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

$$\vec{P} = \vec{P}_l + \vec{P}_{nl}$$

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \frac{4\pi}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{P}_l}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{P}_{nl}}{\partial t^2}$$

$$P_\alpha(t) = \int_0^\infty \kappa_{\alpha\beta}(\tau) E_\beta(t-\tau)\,d\tau +$$

$$+\int_0^\infty\int_0^\infty \chi^{(2)}_{\alpha\beta\gamma}(\tau_1,\tau_2) E_\beta(t-\tau_1) E_\gamma(t-\tau_2)\,d\tau_1 d\tau_2 +$$

$$+\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\infty \chi^{(3)}_{\alpha\beta\gamma\delta}(\tau_1,\tau_2,\tau_3) E_\beta(t-\tau_1) E_\gamma(t-\tau_2) E_\delta(t-\tau_3)\,d\tau_1 d\tau_2\, d\tau_3$$

Тензорные свойства $\chi^{(3)}$: изотропная среда

$$T_{ijkl} = a\delta_{ij}\delta_{kl} + b\delta_{ik}\delta_{jl} + c\delta_{il}\delta_{jk}$$

$$T_{1111} = T_{2222} = T_{3333} = a + b + c$$

$$T_{1122} = T_{1133} = T_{2211} = T_{2233} = T_{3311} = T_{3322} = a$$

$$T_{1221} = T_{1331} = T_{2112} = T_{2332} = T_{3113} = T_{3223} = c$$

$$T_{1212} = T_{1313} = T_{2121} = T_{2323} = T_{3131} = T_{3232} = b$$

$$T_{1111} = T_{1122} + T_{1221} + T_{1212}$$

81 компонента, 21 отличны от нуля,
4 различны, 3 независимы

Перестановочная симметрия и соотношения Клейнмана

Перестановочная симметрия

$$\chi^{(n)*}_{ll_1l_2\ldots l_n}(\omega;\omega_1,\omega_2,\ldots,\omega_n)=\chi^{(n)}_{l_1l_2\ldots l_nl}(\omega_1;-\omega_2,\ldots,-\omega_n,\omega)=$$

$$=\ldots=\chi^{(n)}_{l_nll_1\ldots l_{n-1}}(\omega_n;\omega,-\omega_1,\ldots,-\omega_{n-1})$$

Соотношения Клейнмана для $\chi^{(3)}$ в изотропной среде

$$\omega_a=\omega+\omega_1-\omega_2$$

$$\chi^{(3)}_{1111}(\omega_a;\omega,\omega_1,-\omega_2)=3\chi^{(3)}_{1122}(\omega_a;\omega,\omega_1,-\omega_2)=$$

$$=3\chi^{(3)}_{1221}(\omega_a;\omega,\omega_1,-\omega_2)=3\chi^{(3)}_{1212}(\omega_a;\omega,\omega_1,-\omega_2)$$

Нелинейная поляризация третьего порядка для изотропной среды

$$\omega_a = \omega + \omega_1 - \omega_2 \qquad \chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2)$$

$$\vec{P}^{(3)}(\omega_a) = D\left[\chi_{1122}^{(3)}\vec{E}\left(\vec{E}_1\vec{E}_2^*\right) + \chi_{1212}^{(3)}\vec{E}_1\left(\vec{E}\vec{E}_2^*\right) + \chi_{1212}^{(3)}\vec{E}_2^*\left(\vec{E}\vec{E}_1\right)\right]$$

$$\frac{\vec{P}^{(3)}(\omega_a)}{EE_1E_2} = \vec{P}^{(3)R} + \vec{P}^{(3)NR}$$

Нелинейная поляризация: резонансная и нерезонансная составляющие

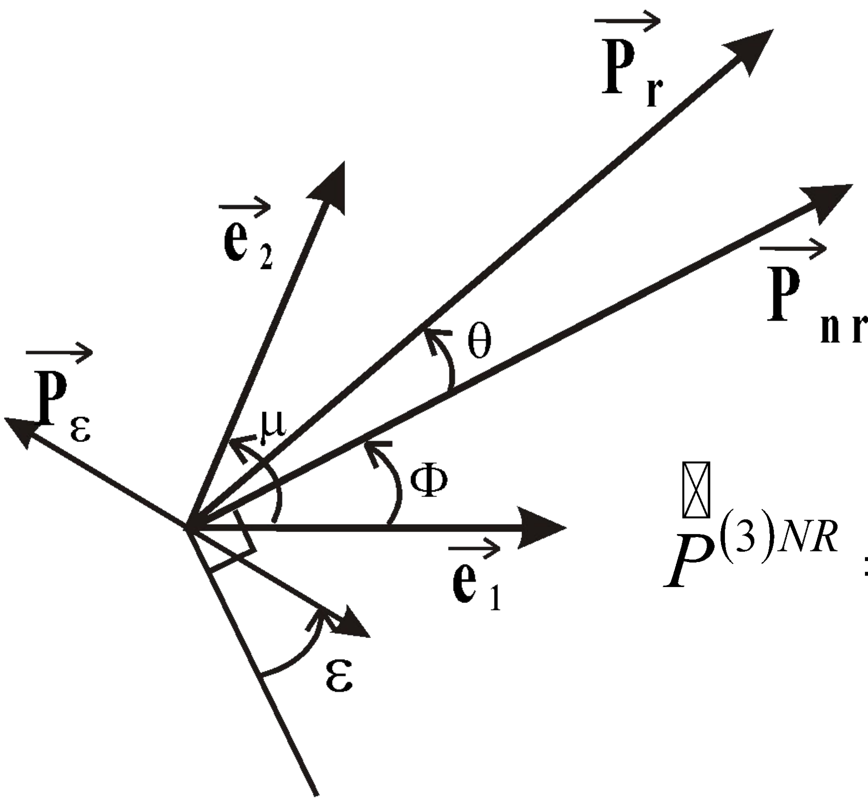
$$\vec{P}^{(3)R} = D\chi_{1111}^{(3)R}\left[\overline{\rho}\left(\vec{e}_1\vec{e}\right)\vec{e}_2^{\,*} + \rho\left(\vec{e}_2^{\,*}\vec{e}\right)\vec{e}_1 + \left(1-\rho-\overline{\rho}\right)\left(\vec{e}_2^{\,*}\vec{e}_1\right)\vec{e}\right]$$

$$\overline{\rho} = \frac{\chi_{1221}^{(3)R}}{\chi_{1111}^{(3)R}} \qquad \rho = \frac{\chi_{1212}^{(3)R}}{\chi_{1111}^{(3)R}}$$

$$\vec{P}^{(3)NR} = \frac{D}{3}\chi_{1111}^{(3)NR}\left[\left(\vec{e}_1\vec{e}\right)\vec{e}_2^{\,*} + \left(\vec{e}_2^{\,*}\vec{e}\right)\vec{e}_1 + \left(\vec{e}_2^{\,*}\vec{e}_1\right)\vec{e}\right]$$

Двухчастотное КАРС

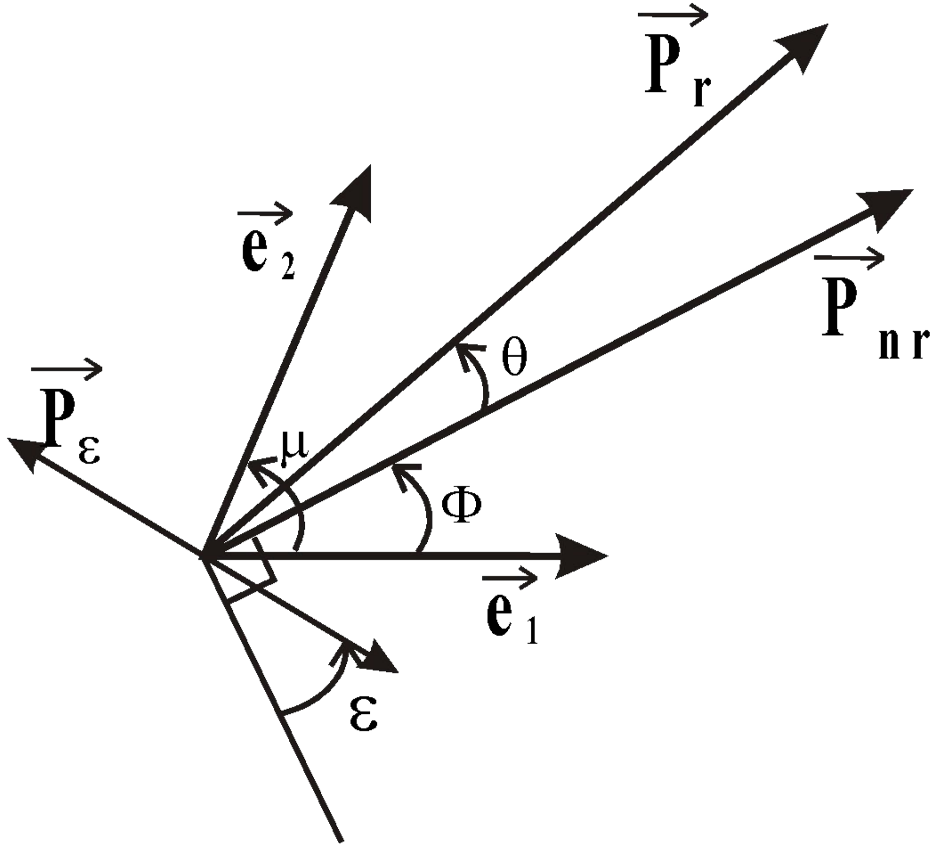
$$\vec{P}^{(3)R} = D\chi_{1111}^{(3)R}\left[\bar{\rho}\left(\vec{e}_1\vec{e}_1\right)\vec{e}_2^{\,*} + \left(1-\bar{\rho}\right)\left(\vec{e}_2^{\,*}\vec{e}_1\right)\vec{e}_1\right]$$



$$\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$$

$$\vec{P}^{(3)NR} = \frac{D}{3}\chi_{1111}^{(3)NR}\left[\left(\vec{e}_1\vec{e}_1\right)\vec{e}_2^{\,*} + 2\left(\vec{e}_2^{\,*}\vec{e}_1\right)\vec{e}_1\right]$$

Поляризация нерезонансной составляющей КАРС



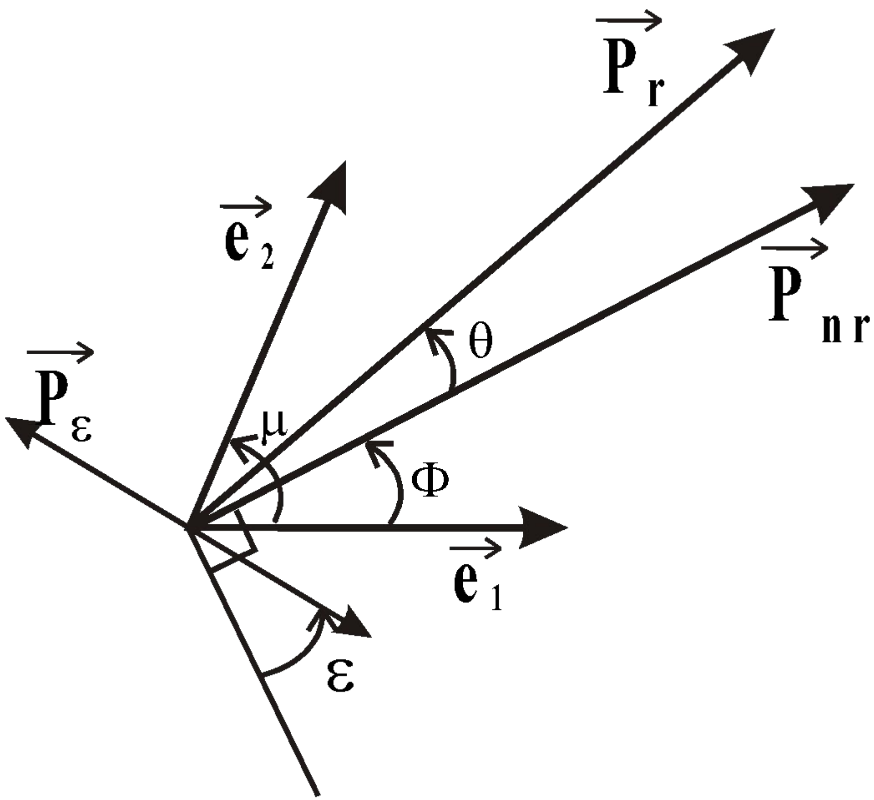
$$P_x^{(3)NR} = \frac{D}{3}\chi_{1111}^{(3)NR}\left(\cos\mu + 2\cos\mu\right)$$

$$P_y^{(3)NR} = \frac{D}{3}\chi_{1111}^{(3)NR}\sin\mu$$

$$\mathrm{tg}\Phi = \frac{1}{3}\mathrm{tg}\mu$$

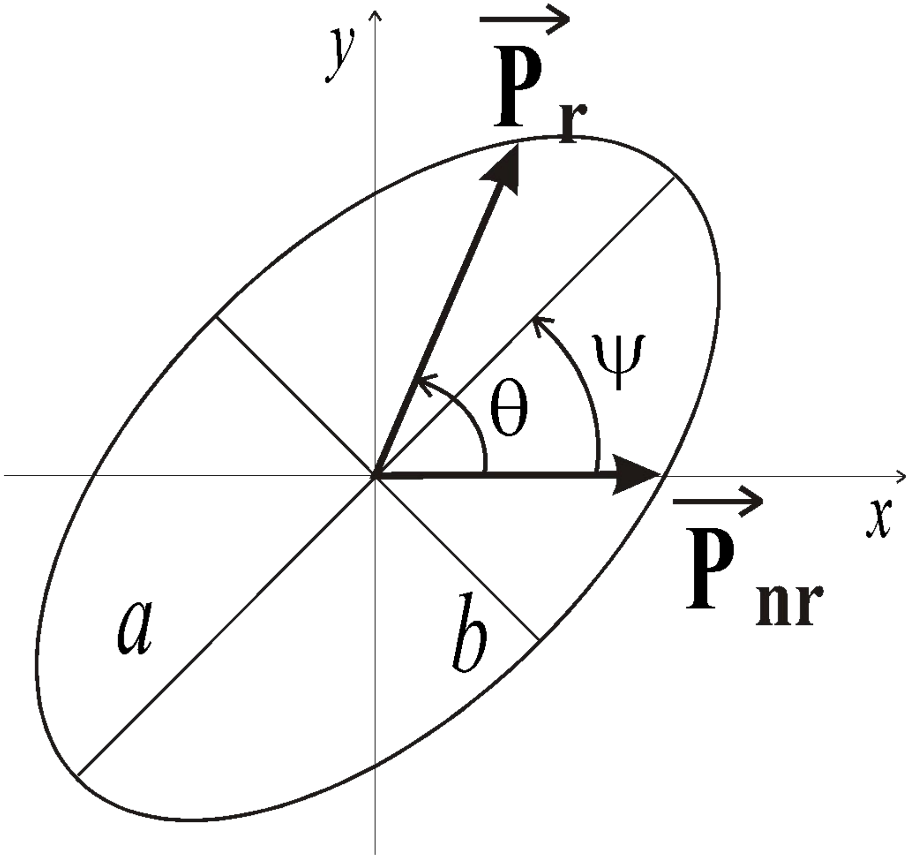
Поляризация резонансной составляющей КАРС

$$\vec{P}^{(3)R} = D\chi_{1111}^{(3)R}\left[\overline{\rho}\left(\vec{e}_1\vec{e}_1\right)\vec{e}_2^{\,*} + \left(1-\overline{\rho}\right)\left(\vec{e}_2^{\,*}\vec{e}_1\right)\vec{e}_1\right]$$



$$tg\theta = \frac{3\overline{\rho} - 1}{3 + \overline{\rho}\,\mathrm{tg}^2\mu}\,\mathrm{tg}\mu$$

Основы когерентной эллипсометрии



$$P_x = P_{nr} + P_r e^{i\varphi}\cos(\theta)$$

$$P_y = P_r e^{i\varphi}\sin(\theta)$$

$$I \propto |P_x|^2 + |P_y|^2$$

$$tg(2\psi) = tg(2\beta)\cos(\delta)$$

$$\sin(2\chi) = \sin(2\beta)\sin(\delta)$$

$$tg(\beta) = \left|\frac{P_y}{P_x}\right|$$

$$\delta = \arg(P_y) - \arg(P_x)$$

$$\chi = \pm\mathrm{arctg}\frac{b}{a}$$

Уединенный комбинационный резонанс

$$\chi^{(3)R}_{1111} = \frac{\overline{\chi}_{1111}}{-i-\Delta} \qquad \Delta = \frac{\omega_1 - \omega_2 - \Omega}{\Gamma}$$

$$\mathrm{tg}\,\delta = \frac{1}{\alpha\cos\theta - \Delta} \qquad \alpha = \frac{|P_R|}{|P_{NR}|}\frac{|\overline{\chi}_{1111}|}{\left|\chi^{(3)NR}_{1111}\right|}$$

$$\vec{P}_R = 3\left[\overline{\rho}\left(\vec{e}_1\vec{e}_1\right)\vec{e}_2^{\,*} + \left(1-\overline{\rho}\right)\left(\vec{e}_2^{\,*}\vec{e}_1\right)\vec{e}_1\right]$$

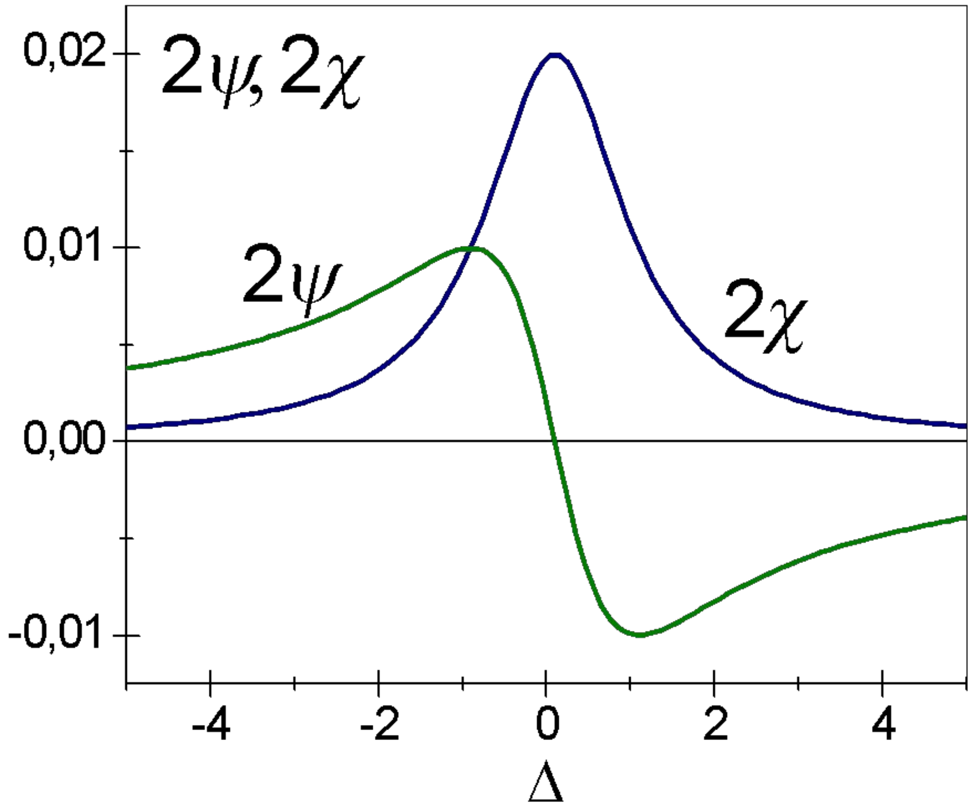
$$\vec{P}_{NR} = \left(\vec{e}_1\vec{e}_1\right)\vec{e}_2^{\,*} + 2\left(\vec{e}_2^{\,*}\vec{e}_1\right)\vec{e}_1$$

Параметры эллипса поляризации

$$\sin\left[2\chi(\Delta)\right] = \frac{2\alpha\sin\theta}{\left[(\Delta-\alpha\cos\theta)^2+1+\alpha^2\sin^2\theta\right]}$$

$$\mathrm{tg}\left[2\psi(\Delta)\right] = -\frac{2\alpha\sin\theta(\Delta-\alpha\cos\theta)}{\left[(\Delta-\alpha\cos\theta)^2+1-\alpha^2\sin^2\theta\right]}$$

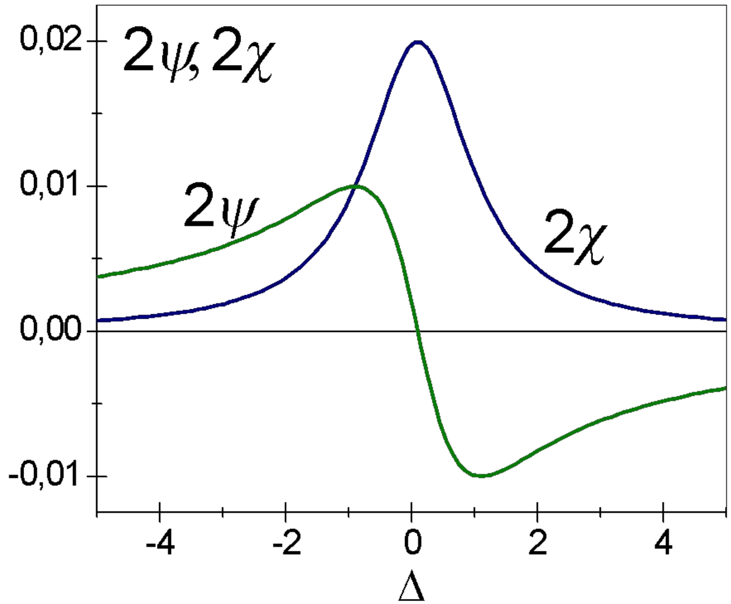
Что дает измерение параметров эллипса поляризации



$$\Delta_{\chi_{\max}} = \alpha\cos\theta$$

$$\left|\omega_{\psi_{\max}} - \omega_{\psi_{\min}}\right| = 2\Gamma\left(1-\alpha^2\sin^2\theta\right)^{1/2}$$

Измерение действительной и мнимой части нелинейной восприимчивости



$$\left|\alpha\sin\theta\right| << 1 \qquad \sin 2\chi \approx 2\chi$$

$$\mathrm{tg}2\psi \approx 2\psi \qquad \Delta' = \Delta - \alpha\cos\theta$$

$$\mathrm{Re}\left[\chi^{(3)}\right] = \frac{-\overline{\chi}\Delta}{1+\Delta^2}$$

$$\chi \approx \alpha\sin\theta\frac{1}{1+(\Delta')^2} \propto \mathrm{Im}\left[\chi^{(3)}\right]$$

$$\mathrm{Im}\left[\chi^{(3)}\right] = \frac{\overline{\chi}}{1+\Delta^2}$$

$$\psi \approx -\alpha\sin\theta\frac{\Delta'}{1+(\Delta')^2} \propto \mathrm{Re}\left[\chi^{(3)}\right]$$