Nem-lineáris rezgési spektroszkópia

Kvantummechanika posztulátumai

(5) A $\Psi(\mathbf{r},t)$ hullámfüggvényt mint az idő függvényét az időtől függő Schrödinger egyenlet határozza meg, amelyben $\hat{\mathbf{H}}$ a rendszer Hamilton operátora, vagyis a teljes energia operátora

$$\hat{\mathbf{H}}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

ha Hamilton operátor nem függ az időtől: $\Psi(\mathbf{r},t) = \psi(\mathbf{r})\, e^{-iEt/\hbar}$

időtől független Schrödinger egyenlet

$$\hat{\mathbf{H}}\psi = E\psi$$

stacionárius állapotok

Időtől függő perturbációszámítás

időtől függő Schrödinger egyenlet

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(t)}{\partial t}=\Psi(t)$$

időtől független Hamilton operátor esetén $\left|\Psi(t)\right\rangle = U\left(t,t_0\right)\left|\Psi(t_0)\right\rangle$

$U\left(t,t_0\right)=e^{-i\hat{\mathrm{H}}(t-t_0)/\hbar}$ evolúciós operátor

időtől függő Hamilton operátor esetén $\hat{\mathrm{H}}=\mathrm{H}_0+V(t)$

$\mathrm{H}_0\left|n\right\rangle = E_n\left|n\right\rangle$ kezdeti állapot

$$\left|\Psi(t)\right\rangle = e^{-i\hat{\mathrm{H}}(t-t_0)/\hbar}U_{\mathrm{I}}\left(t,t_0\right)\left|\Psi(t_0)\right\rangle$$

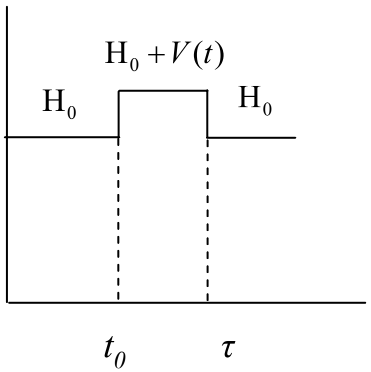
$$U_{\mathrm{I}}\left(t,t_0\right)=1+\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n\int_{t_0}^{t}dt_1\int_{t_0}^{t_1}dt_2\ldots\int_{t_0}^{t_{n-1}}dt_n\,V_{\mathrm{I}}(t_1)V_{\mathrm{I}}(t_2)\ldots V_{\mathrm{I}}(t_n)$$

$$V_{\mathrm{I}}\left(t\right)=e^{i\hat{\mathrm{H}}(t-t_0)/\hbar}V\left(t\right)e^{-i\hat{\mathrm{H}}(t-t_0)/\hbar}$$

0. rend $$U_{\mathrm{I}}(t,t_0)^{(0)} = 1$$

1. rend $$U_{\mathrm{I}}(t,t_0)^{(1)} = \frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t} dt_1\, V_{\mathrm{I}}(t_1)$$

2. rend $$U_{\mathrm{I}}(t,t_0)^{(2)} = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2\, V_{\mathrm{I}}(t_1) V_{\mathrm{I}}(t_2)$$



$$|i\rangle \to |f\rangle$$

$$P_{fi}(t) = \left|\langle f | U_{\mathrm{I}}(t,t_0) | i\rangle\right|^2$$ megtalási valószínűség

0. rend $$P_{fi}(t)^{(0)} = 0$$

1. rend $$P_{fi}(t)^{(1)} = \left|\langle f | V | i\rangle\right|^2 \frac{\left| e^{i(E_f - E_i)(t-t_0)/\hbar} - 1\right|^2}{\left(E_f - E_i\right)^2}$$

folytonos spektrum

állapotsűrűség

$$P_{total}(t)^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | V | i \rangle \right|^2 (t - t_0)\, \rho_f$$

időegysegre eső átmenetek száma

1. rend
$$\Gamma = \frac{d P_{total}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | V | i \rangle \right|^2 \rho_f$$
Fermi aranyszabály

2. rend
$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_n \frac{\langle f | V | n \rangle \langle n | V | i \rangle}{(E_i - E_n)} \right|^2 \rho_f$$

mátrixelemek

1. rend
$$M_{fi}^{(1)} = \langle f | V | i \rangle$$

2. rend
$$M_{fi}^{(2)} = \sum_n \frac{\langle f | V | n \rangle \langle n | V | i \rangle}{(E_i - E_n)}$$

Kölcsönhatás elektromágneses sugárzással

$$\mathbf{E}(\omega) = \mathbf{E}_0 (e^{-i(\omega t - \mathrm{k}z)} + e^{i(\omega t - \mathrm{k}z)}) \cong \mathbf{E}_0 (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t})$$

molekuláris méretek << hullámhossz

perturbáció Hamilton operátora

$$V(t) = -\mathbf{E}(\omega) \sum_j q_i \mathbf{r}_i = -\hat{\mathbf{d}}\, \tfrac{1}{2} \mathbf{E}_0 (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t})$$

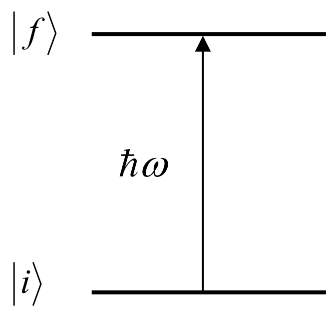
dipólusmomentum

elektromos dipól közelítés

1. rend

Egyfoton abszorpció

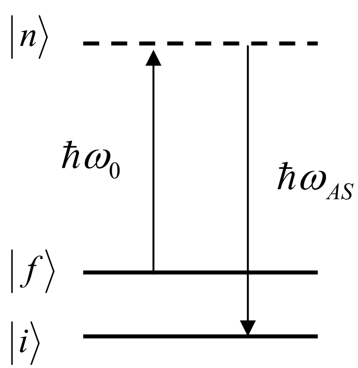
$$M_{fi}^{(1)} = \langle f | V | i \rangle \quad \rightarrow \quad M_{fi}^{(1)} = \langle f | \boldsymbol{\varepsilon}\,\boldsymbol{\mu} | i \rangle$$ átmeneti momentum



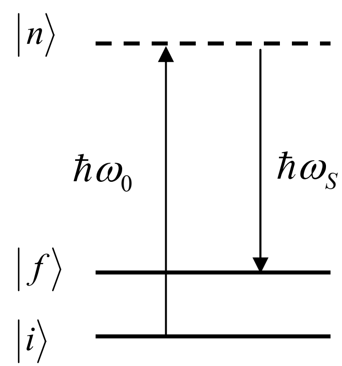
2. rend

Raman-szórás

$$M_{fi}^{(2)} = \sum_n \left\{ \frac{\langle f|\boldsymbol{\varepsilon}_s\, \boldsymbol{\mu}|n\rangle\langle n|\boldsymbol{\varepsilon}_0\, \boldsymbol{\mu}|i\rangle}{\hbar(\omega_0-\omega_{ni})} - \frac{\langle f|\boldsymbol{\varepsilon}_0\, \boldsymbol{\mu}|n\rangle\langle n|\boldsymbol{\varepsilon}_s\, \boldsymbol{\mu}|i\rangle}{\hbar(\omega_s+\omega_{ni})} \right\}$$



anti-Stokes



Stokes

$$\left\{ \dots M_{fi} = \langle f|\hat{\mathbf{p}}|i\rangle = \langle f|\boldsymbol{\alpha}\,\mathrm{E}|i\rangle = \mathrm{E}\langle f|\boldsymbol{\alpha}|i\rangle \dots \right\}$$

$$M_{fi}^{(2)} \Leftrightarrow \boldsymbol{\alpha}^{(1)}$$

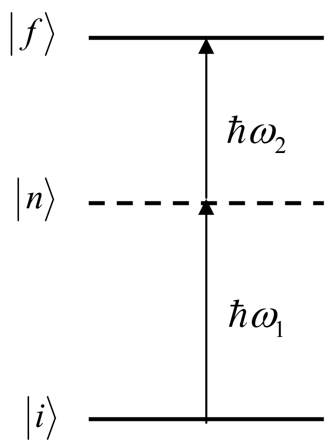
indukált dipólusmomentum polarizálhatóság

$$\Gamma \propto \mathrm{I}(\omega_0)\,\omega_0\,\omega_s^3 \left|M_{fi}^{(2)}\right|^2$$

2. rend

Kétfoton abszorpció

$$M_{fi}^{(2)} = \sum_n \left\{ \frac{\langle f | \boldsymbol{\varepsilon}_2 \boldsymbol{\mu} | n \rangle \langle n | \boldsymbol{\varepsilon}_1 \boldsymbol{\mu} | i \rangle}{\hbar(\omega_1 - \omega_{ni})} + \frac{\langle f | \boldsymbol{\varepsilon}_1 \boldsymbol{\mu} | n \rangle \langle n | \boldsymbol{\varepsilon}_2 \boldsymbol{\mu} | i \rangle}{\hbar(\omega_2 - \omega_{ni})} \right\}$$



$$\Gamma \propto I(\omega_1) I(\omega_2) \left| M_{fi}^{(2)} \right|^2 \rho_f$$

Nemlineáris optikai folyamat

Lineáris optikai jelenségek

az indukált dipólusmomentum arányos a gerjesztő elektromos térerősséggel

$$\mu = \mu^{(0)} + \mu^{(1)} = \mu^{(0)} + \alpha^{(1)} : \mathbf{E}$$

polarizálhatóság

kondenzált fázis - egységnyi térfogatra eső dipólusmomentum, polarizáció

$$\mathbf{P}(\mathbf{E}) = \mathbf{P}^{(0)} + \mathbf{P}^{(1)} = \mathbf{P}^{(0)} + \varepsilon_0 \chi^{(1)} : \mathbf{E}$$

szuszceptibilitás

tenzormennyiség

$$\chi_{ij}^{(1)} = N \sum_{a,b,c} \left\langle (\hat{i} \cdot \hat{a})(\hat{j} \cdot \hat{b}) \right\rangle \alpha_{ab}^{(1)}$$

Nemlineáris optikai jelenségek

nagy elektromos térerősség - a molekulákban lévő elektronok válasza nem harmonikus, a dipólusmomentum kifejezésében magasabb rendű tagokat is figyelembe kell vennünk

$$\mu = \mu^{(0)} + \mu^{(1)} + \mu^{(2)} + \mathbf{...} = \mu^{(0)} + \alpha^{(1)} \mathbf{:E} + \alpha^{(2)} \mathbf{:EE} + \alpha^{(3)} \mathbf{:EEE} + \mathbf{...}$$

hiperpolarizálhatóság

$$\mathbf{P(E)} = \mathbf{P}^{(0)} + \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{...} = \mathbf{P}^{(0)} + \varepsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{:E} + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{:EE} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{:EEE} + \mathbf{...}$$

n-ed rendű szuszceptibilitás

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N \sum_{a,b,c} \left\langle (\hat{i} \cdot \hat{a})(\hat{j} \cdot \hat{b})(\hat{k} \cdot \hat{c}) \right\rangle \alpha_{abc}^{(2)}$$

Three-wave mixing (TWM) $\chi^{(2)}$

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega)=\varepsilon_0\chi^{(2)}(\omega):\left(\mathbf{E}_1(\omega_1)+\mathbf{E}_2(\omega_2)\right)^2$$

$$\mathbf{E}_1(\omega_1)=\mathbf{E}_1^0(e^{-i\omega_1 t}+e^{i\omega_1 t})$$
$$\mathbf{E}_2(\omega_2)=\mathbf{E}_2^0(e^{-i\omega_2 t}+e^{i\omega_2 t})$$

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega)=\varepsilon_0\chi^{(2)}(\omega):\left\{\begin{aligned}&\left(\mathbf{E}_1^0\right)^2+\left(\mathbf{E}_2^0\right)^2\\&+\frac{1}{2}\mathbf{E}_1^0\mathbf{E}_2^0\left(e^{-i(\omega_1-\omega_2)t}+e^{i(\omega_1-\omega_2)t}\right)\\&+\frac{1}{2}\mathbf{E}_1^0\mathbf{E}_2^0\left(e^{-i(\omega_1+\omega_2)t}+e^{i(\omega_1+\omega_2)t}\right)\\&+\left(\mathbf{E}_1^0\right)^2\left(e^{-i2\omega_1 t}+e^{i2\omega_1 t}\right)+\left(\mathbf{E}_2^0\right)^2\left(e^{-i2\omega_2 t}+e^{i2\omega_2 t}\right)\end{aligned}\right\}$$

optikai egyenirányítás

különbségifrekvencia-keltés

összegfrekvencia-keltés

másodharmonikus keltés

$$P_i^{(2)}(\omega=\omega_1+\omega_2)=\frac{1}{2}\varepsilon_0\sum_{j,k=1}^{3}\chi_{ijk}^{(2)}E_{1j}(\omega_1)E_{2k}(\omega_2)$$
$$=\frac{1}{2}\varepsilon_0\sum_{j,k=1}^{3}\chi_{ijk}^{(2)}E_{1j}^0(\omega_1)E_{2k}^0(\omega_2)\left(e^{-i(\omega_1+\omega_2)t}+e^{i(\omega_1+\omega_2)t}\right)$$

Másodrendű nemlineáris optikai folyamat

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(\omega) : \mathbf{E}_1(\omega_1)\mathbf{E}_2(\omega_2)$$

inverziós szimmetria - centroszimmetrikus közeg $\hat{i}\chi^{(2)} = \chi^{(2)}$

$$\hat{i}\,\underline{\mathbf{v}} = -\underline{\mathbf{v}}$$

$$\hat{i}\,\underline{\mathbf{E}} = -\underline{\mathbf{E}}, \qquad \hat{i}\,\underline{\mathbf{P}} = -\underline{\mathbf{P}} \qquad \Rightarrow \qquad \hat{i}\chi^{(2)} = -\chi^{(2)}$$

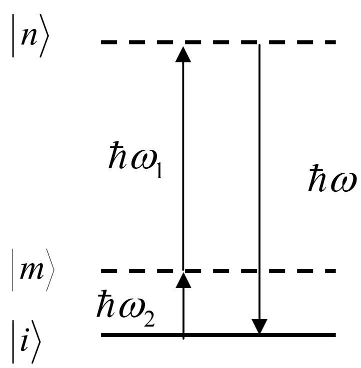
$$\chi^{(2)} \equiv 0$$

inverziós szimmetriával rendelkező rendszerben elektromos dipól közelítésben a másodrendű nemlineáris optikai folyamatok tiltottak

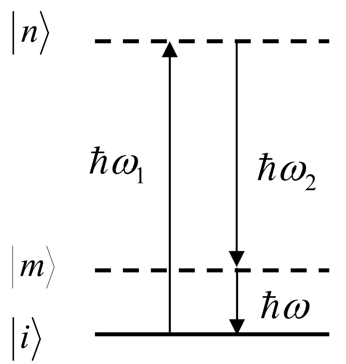
Összeg- és különbségifrekvencia-keltés

$$\chi^{(2)}(\omega;\omega_1,\omega_2)=\chi^{(2)}(\omega_1\pm\omega_2;\omega_1,\omega_2)$$

$$M_{fi}^{(3)}=\sum_{m,n}\left\{\left(\frac{\langle i|\varepsilon\,\boldsymbol{\mu}|n\rangle\langle n|\varepsilon\,\boldsymbol{\mu}|m\rangle\langle m|\varepsilon\,\boldsymbol{\mu}|i\rangle}{\hbar^2(\omega-\omega_{ni})(\omega_2-\omega_{mi})}-\frac{\langle i|\varepsilon\,\boldsymbol{\mu}|n\rangle\langle n|\varepsilon\,\boldsymbol{\mu}|m\rangle\langle m|\varepsilon\,\boldsymbol{\mu}|i\rangle}{\hbar^2(\omega_1+\omega_{ni})(\omega_2-\omega_{mi})}\right)+\dots\right\}$$



SFG

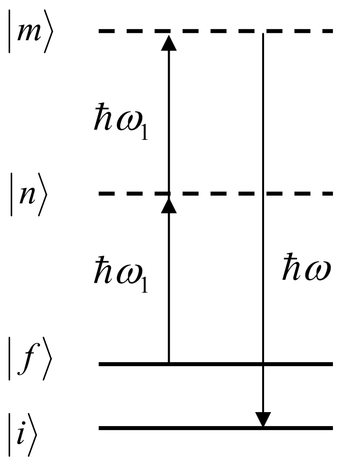


DFG

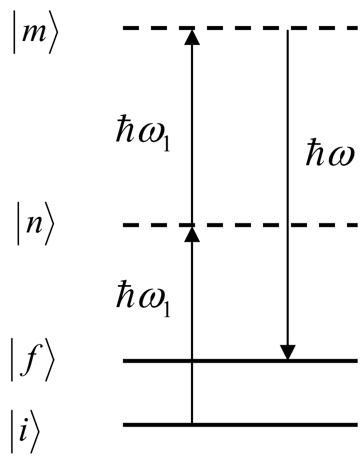
Hiper Raman-szórás

$$\chi^{(2)}(\omega;\omega_1,\omega_2)=\chi^{(2)}(\omega;2\omega_1)$$

$$M_{fi}^{(3)}=\sum_{n,m}\left\{\frac{\langle f|\boldsymbol{\varepsilon}_1\boldsymbol{\mu}|n\rangle\langle n|\boldsymbol{\varepsilon}_1\boldsymbol{\mu}|m\rangle\langle m|\boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{\mu}|i\rangle}{\hbar^2(\omega_{mi}-2\omega)(\omega_{ni}-\omega)}+\ldots\right\}$$



anti-Stokes



Stokes

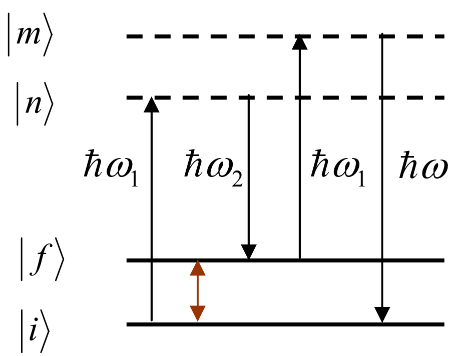
Four-wave mixing (FWM)

$\chi^{(3)}$

Koherens Raman-szórás

$$\chi^{(3)}(\omega;\omega_1,-\omega_2,\omega_1)$$

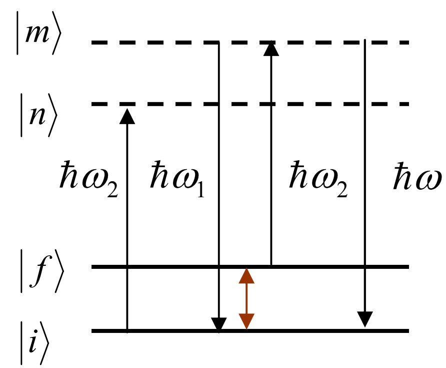
$$\chi^{(3)}(2\omega_1-\omega_2;\omega_1,-\omega_2,\omega_1)$$



CARS

$$\omega = 2\omega_1-\omega_2 = \omega_1 + \underbrace{(\omega_1-\omega_2)}_{\omega_{if}}$$

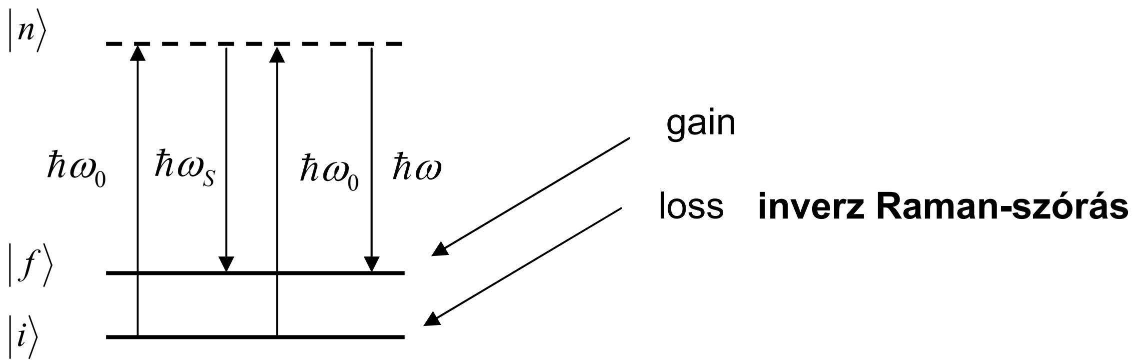
$$\chi^{(3)}(2\omega_2-\omega_1;\omega_1,-\omega_2,\omega_1)$$



CSRS

$$\omega = 2\omega_2-\omega_1 = \omega_2 - \underbrace{(\omega_1-\omega_2)}_{\omega_{if}}$$

Stimulált Raman-szórás



$$\omega = \omega_0 - (\omega_{AS} - \omega_0) = \omega_{AS}$$

Fázisillesztés

$$\chi^{(3)}(\omega;\omega_1,-\omega_2,\omega_1)$$

$$\vec{k} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_1$$

$$\Delta\vec{k} = \vec{k} - (\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_1)$$

phase mismatch