

### III. 2 inhomogene Linienbreite

Proben die untersucht werden  
bestehen aus vielen Nanosystemen oder Molekülen

Erster Gedanke: Toll! Stärkeres Signal,  
die sind ja alle gleich!

z.B. Moleküle sind alle gleich, wenn der Chemiker  
ordentlich arbeitet:

ABER: 1) Lösungsmittelmoleküle lagern sich unterschiedlich  
an, führt zur Variation der Übergangsenergie.

2) Langsam Konformationsänderung, ändert  
Übergangsenergie.

Dann künstlich Nanostrukturen: kein Lösungsmittel.  
keine Konformationsänderungen. Also eigentlich ident.

ABER: Wachstum hat Abweichungen, führt zu  
unterschiedlichen Übergangsenergien

Wichtig Alle diese Abweichungen sind quasi statisch  
gegenüber dem Experiment.

Beispiel:

1) Polarisation von Molekül

$$P(t) \propto e^{i\omega_{\text{gap}} t - \gamma t} + \text{c. c.}$$

2.) Wir haben  $N$  Moleküle und jedes hat eine Abweichung von  $\omega_{gap}$  ( $\Delta\omega_n$ ), also

$$P(t) \propto \sum_n |d_n|^2 e^{i(\omega_{gap} + \Delta\omega_n)(t-t_0) - \gamma(t-t_0)} + c.c.$$

Verteilungsfkt

$$D(\Delta\omega) = \sum_n |d_n|^2 \delta(\Delta\omega - \Delta\omega_n)$$

$$P(t) \propto \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta\omega D(\Delta\omega) e^{i(\omega_{gap} + \Delta\omega)(t-t_0) - \gamma(t-t_0)} + c.c.$$

Als Annahme

$$D(\Delta\omega) = A e^{-\frac{\sigma \Delta\omega^2}{2}}$$

Fouriertrf

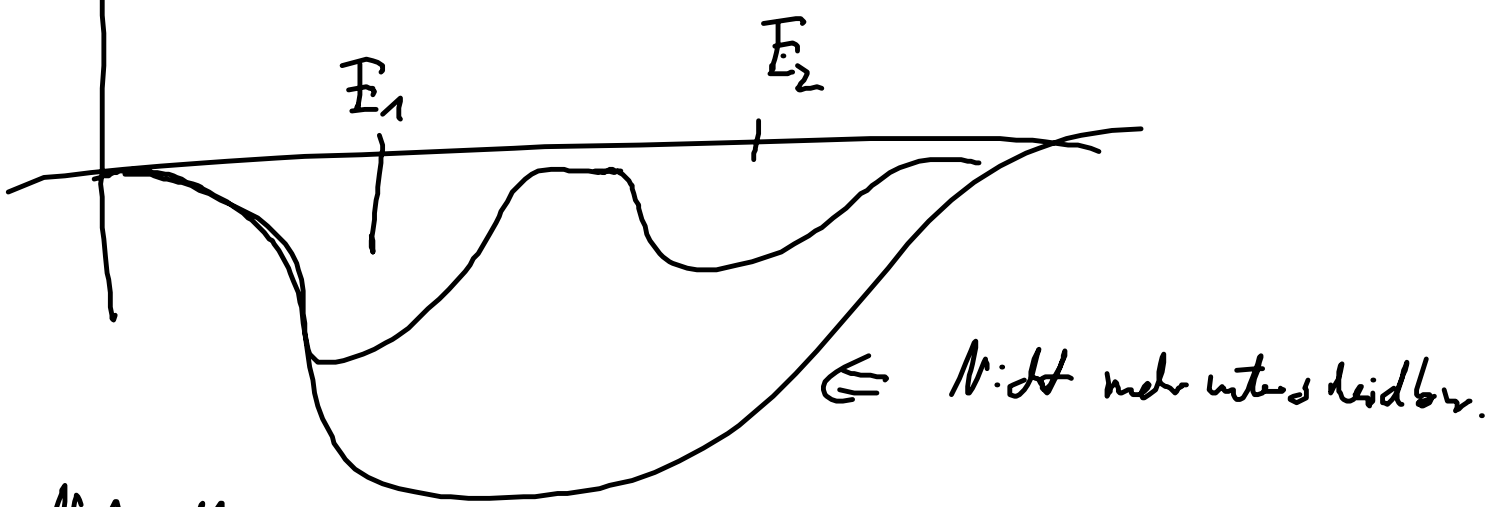
$$P(t) \propto e^{i\omega_{gap}(t-t_0) - \gamma(t-t_0) - \frac{\hbar^2 t^2}{2\sigma}}$$



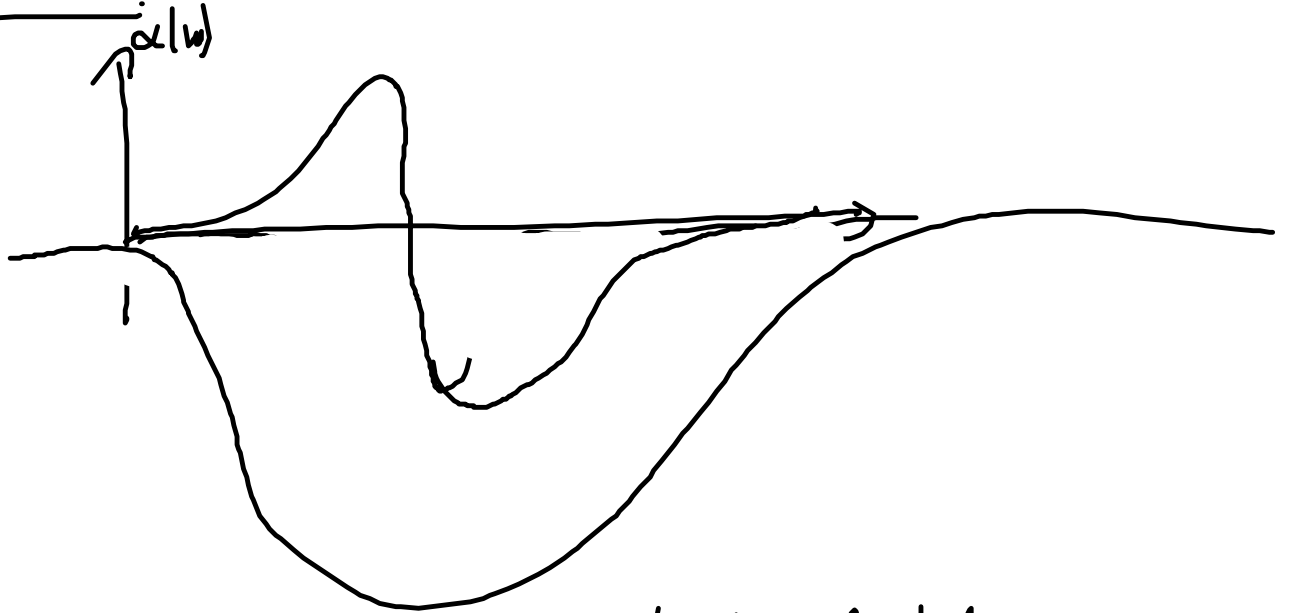
Inhomogene Verteilung verdeckt sehr viel.

Zurück zum Pump-Proble Beispiel

$\alpha(\omega)$



Nahschmieren:



Die Inhomogene Verbreiterung zerstört viele Informationen.

Lsg.: Einzelmolekülspektroskopie (Adity Signal / Rauschverhältnis)

Wichtig hier zeitl. Wiederholungen wenn Einzelmolekül sich ändert. (Ergodenhypothese)

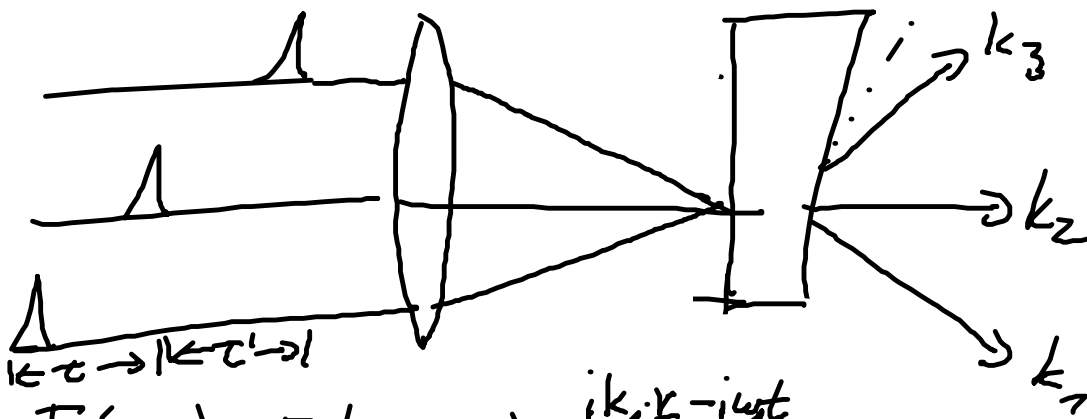
Tricks: Andere Spektroskopische Verfahren (z.B. Photonecho)

IV Vierwellenmischexperimente

Engl. "Four Wave Mixing"

Experimenteller Aufbau

→  $k_5$  Detektor



$$\underline{E}(\underline{r}, t) = \underline{E}_1(t + \tau + \tau') e^{i\underline{k}_1 \cdot \underline{r} - i\omega_1 t} + \underline{E}_2(t + \tau) e^{i\underline{k}_2 \cdot \underline{r} - i\omega_2 t} + \underline{E}_3(t) e^{i\underline{k}_3 \cdot \underline{r} - i\omega_3 t}$$

Pump-Probe ist Spezialfall  $\tau' = 0$  und  $\underline{k}_1 = \underline{k}_2$

Vorteil: Signale werden durch Propagationsrichtung selektiert (Induziertes Streuen)

#### IV.1 Räumliche Separation durch induziertes Streuen

Simulation für n-Wellenmischen

$$\underline{E}(\underline{r}, t) = \sum_{j=1}^n (\underline{E}_j(\underline{r}, t) e^{i\underline{k}_j \cdot \underline{r} - i\omega_j t} + \underline{E}_j^*(\underline{r}, t) e^{-i\underline{k}_j \cdot \underline{r} + i\omega_j t})$$

Wichtig: das erzeugte Licht soll kein von Medien absorbiert werden.

$$\left\| \epsilon(\omega_j) = \epsilon(\underline{k} = 0, \omega_j) = n_j^2 \right\|$$

Erinnern an die Wellengleichung:

$$\text{Avo I a) } \parallel \Delta \underline{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \underline{E}}{\partial t^2} = N_0 \frac{\partial^2 \underline{P}}{\partial t^2} \parallel$$

Wir teilen  $\underline{P}$  auf

$$\underline{P} = \underline{P}_{\text{lin}} + \underline{P}_{\text{NL}}$$

^ Nichtlineare Anteil

Aufteilung des nichtlinearen Anteils der Polarisation in  
Annahme Störtheorie jedes Feld um  $\lambda_x$ :

$$P_{\text{NL}}(\underline{r}, t) = \sum_{n=2,3,\dots} \sum_s P_s^{(n)}(t) e^{i\underline{k}_s \cdot \underline{r} - i\omega_s t}$$

Dabei ist

$$\underline{k}_s = \pm \underline{k}_1 \pm \underline{k}_2 \pm \underline{k}_3 \dots \pm \underline{k}_n$$

$$\omega_s = \pm \omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3 \dots \pm \omega_n$$

} <sup>5</sup> Alle Möglichkeiten!

Probe  
ist Scheibe  
"slab"



Wichtig Probe muß Dicke gegenüber Wellenlänge sein,

also  $k_s \cdot l \gg 1$

~~Wir wählen  $k_s$  in z-Richtung~~

$$k'_s := \frac{\omega_s}{c} n_s \quad | \quad k_s \neq k'_s |$$

Achtung ist anders da  $k_s$  durch Vektoraddition zustande kommt und  $\omega_s$  durch normale Summe.

Also Lösung

$$\underline{E}_s(\underline{r}, t) = \underline{E}_s(z, t) e^{-i\omega_s t + i \underline{k}'_s \cdot \underline{r}} + c. c.$$

Meist  $\underline{k}_s \approx \underline{k}'_s$

Wir beschränken uns auf

$$P_{NL}(r, t) = P_s(t) e^{i k_s z - i \omega_s t}$$

eine einzelne Komponente.

Setzen wir das in die Wellengl

$$\| (\Delta - \frac{1}{c^2} \partial_t^2) \underline{E}(r, t) = \mu_0 \partial_t^2 \epsilon_0^2 \underline{E}(r, t) + \mu_0 \partial_t^2 P_{NL} \|$$

⇓ Fouriertransformieren und  $\underline{E}$

$$\| (\Delta + \frac{n_s^2 \omega_s^2}{c^2}) \underline{E}_s(r, t) = -\mu_0 \omega_s^2 P_s(t) e^{i \underline{k}'_s \cdot \underline{r}} \|$$

Hier würde angenommen das  $P_s$  sich nur langsam in der

Zeit verändert

$$\begin{aligned} \text{also } \partial_t^2 (P_s(t) e^{i k_s z - i \omega_s t}) \\ = e^{i k_s z - i \omega_s t} (-\omega_s^2 - i \omega_s \partial_t + \partial_t^2) P_s(t) \\ \approx -\omega_s^2 e^{i k_s z - i \omega_s t} \end{aligned}$$

<sup>1</sup> SVEA  
 Slowly varying temporal envelope approximation

$$\left| \frac{\partial}{\partial t} P_S(t) \right| \ll \omega_S P_S(t)$$

Sojanz algebra  $\underline{E}_S(\underline{r}, t) = e^{i\mathbf{k}_S^i \cdot \underline{r}} \underline{E}_S(z, t) e^{-i\omega_S t}$

$$\Delta \underline{E}_S(\underline{r}, t) = \partial_z^2 \underline{E}_S(\underline{r}, t) = [(-k_S^i)^2 + 2ik_S^i \partial_z + \partial_z^2] \underline{E}_S(z, t) e^{i\mathbf{k}_S^i \cdot \underline{r}} e^{-i\omega_S t}$$

Damit gilt

$$ik_S^i \frac{\partial \underline{E}_S(z)}{\partial z} \approx -N_0 \frac{\omega_S^2}{c^2} P_S(t) e^{i\Delta k \cdot z}$$

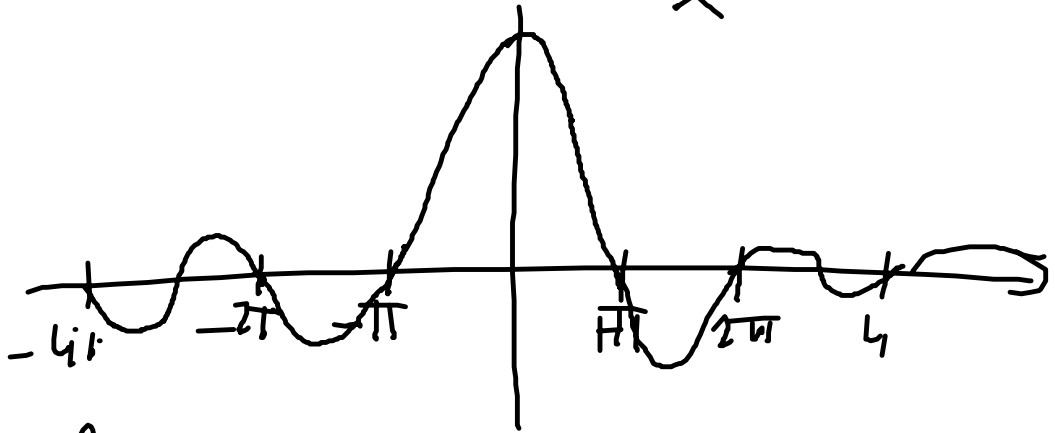
$$\Delta k \equiv k_S - k_S^i$$

⇒ Gleichung integrieren von  $z=0$  bis  $z=l$

über beide Seiten  
 mit  $\underline{E}_S(0) = 0$  ergibt Lsg.

$$\| \underline{E}_S(l, t) \approx \frac{N_0}{2n(\omega_S)} \frac{\omega_S}{c} l P_S(t) \text{sinc} \left( \Delta k \frac{l}{2} \right) e^{i\Delta k \frac{l}{2}}$$

$$\text{sinc } x = \frac{\sin x}{x}$$



$$l \rightarrow \infty$$

$$l \text{sinc} \left( \frac{\Delta k l}{2} \right) \rightarrow (2\pi)^3 \delta(\Delta k l)$$

$\Delta k \cdot l \ll \pi$  ) Phase matching condition

Bei antireflexen Vorwelle sind zwei Punkte identisch  
ist die antireflex. bed. erfüllt.

Ausgangsintensität

$$I_s(t) = \frac{\epsilon_0 \omega_s}{2} |E_s|^2$$

$$= 4 \frac{1}{n_s} \frac{\omega_s^2}{c^2}$$

Aussehen

$$\ll \int |P_s(t)|^2 \operatorname{sinc}^2\left(\frac{\Delta k l}{2}\right)$$

maßschwach gegenüber dem  
Ausgangsfeld sei

$$E_s \ll E_i$$