

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, ändern
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

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

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

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

Verteilerfkt

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

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

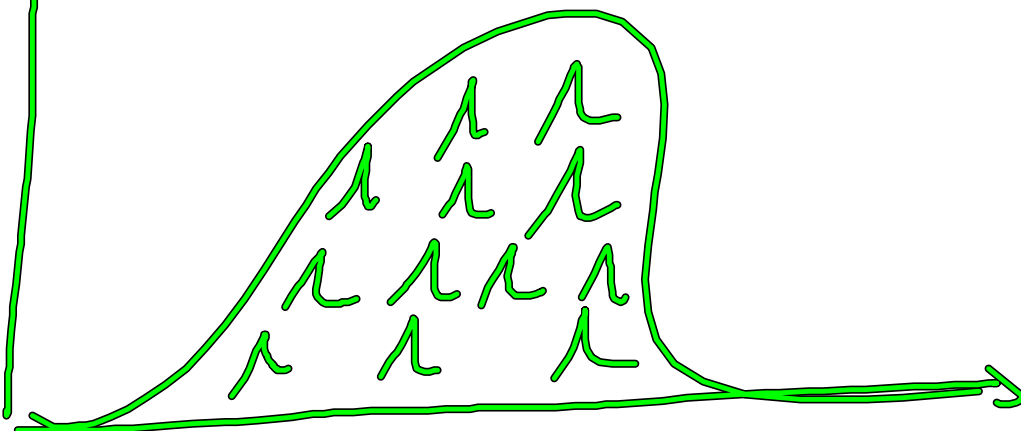
Als Annahme

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

Fouriertrick

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

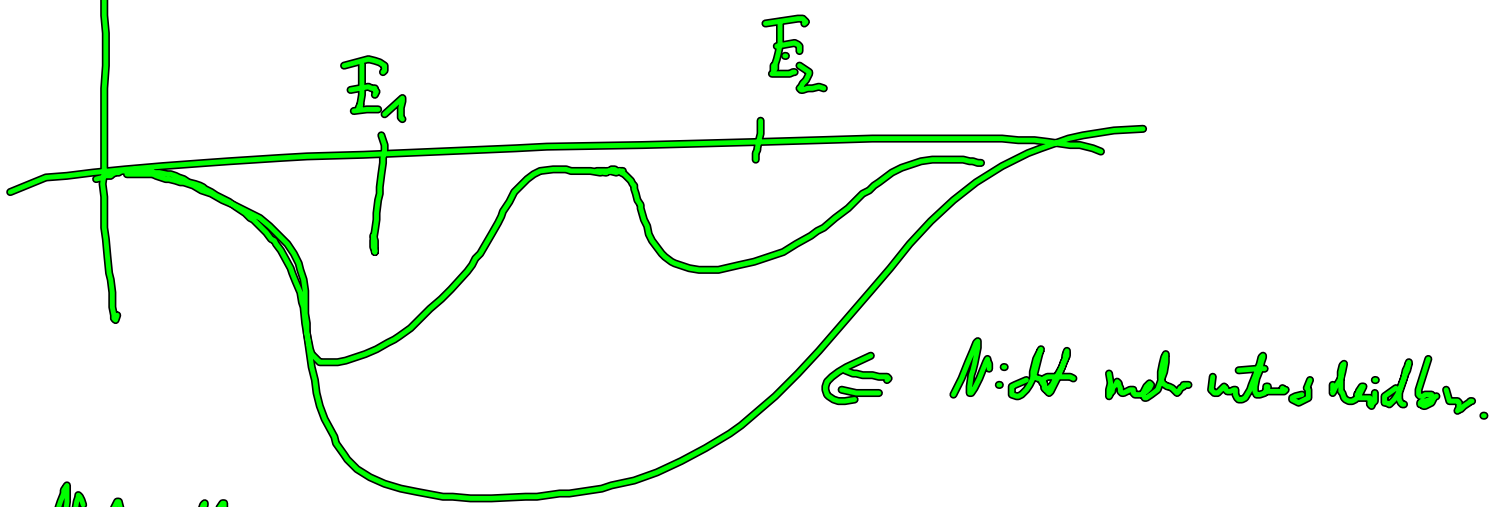
$\propto(t)$



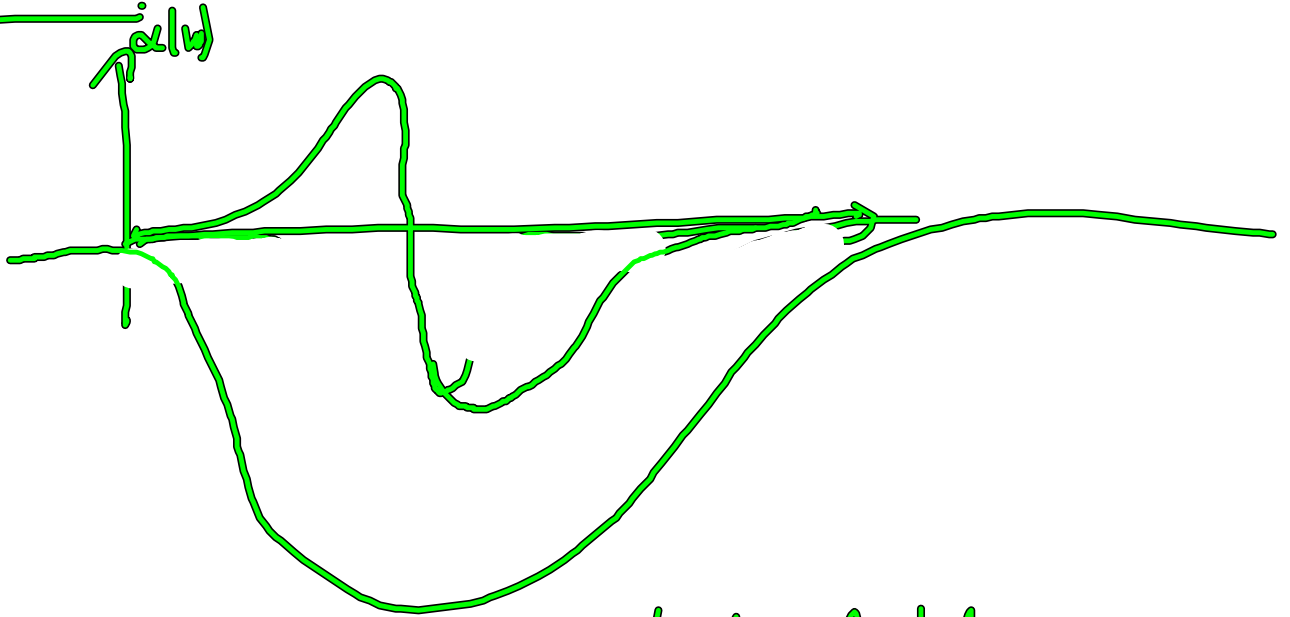
In homogenen Verbindung verdeckt sehr viel.

Zurück zum Pump-Probe Beispiel

$\propto(t)$



Nachdem:



Die Inhomogene Verteilung zerstört viele Informationen.

Lsg: Einzelmolekülspektroskopie (Adapt. Signal / Rauschverhältnis)

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

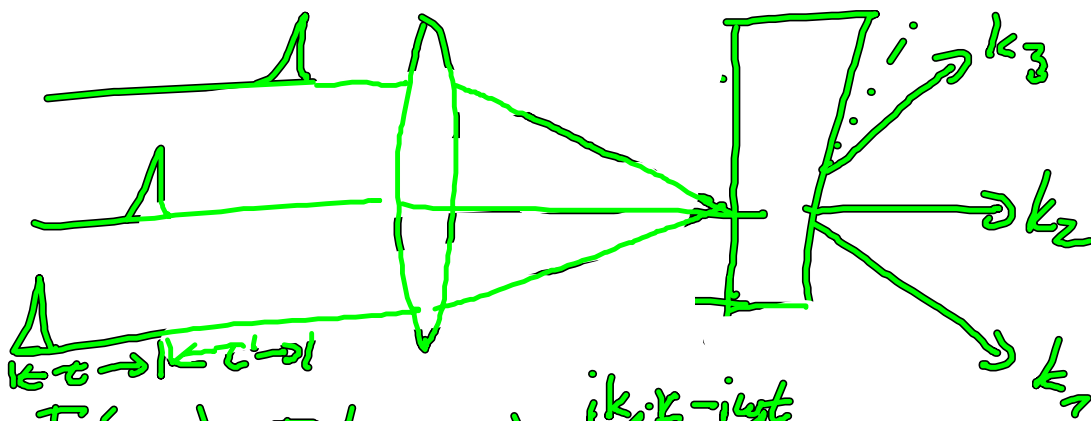
Tricks: Andere Spektroskopische Verfahren (z.B. Photoneuro)

IV Vierwellmischexperimente

Engl. "Four Wave Mixing"

Experimenteller Aufbau

→ k_5 Detektor



$$\underline{E}(r,t) = \underline{E}_1(t+\tau) e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - i\omega_1 t} + \underline{E}_2(t) e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - i\omega_2 t} + \underline{E}_3(t) e^{i\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r} - i\omega_3 t}$$

Pump-Probe ist Spezialfall $\tau' = 0$ und $\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_2$

Vorteil: Signale werden durch Propagationsrichtung selektiert (Induzierte Sitter)

IV.1 Räumliche Separation durch induzierte Sitter

Simulation für n -Wellenmischen

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

Wichtig: das erzeugte Licht soll keine von außen abstrahiert werden.

$$\| \underline{E}(\omega_j) = \tau(\mathbf{k}=\mathbf{0}, \omega_j) = n_j^2 \|$$

Erinnerung an die Wellengleichung:

Ans 1a) $\| \Delta \underline{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \underline{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \underline{P}}{\partial t^2} \|$

Wir teilen \underline{P} auf

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

↑ Nichtlinearer Anteil

Aufbau des nichtlinearen Anteils der Polarisation
 Annahme Störtheorie: jedes Feld um λ_x :

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

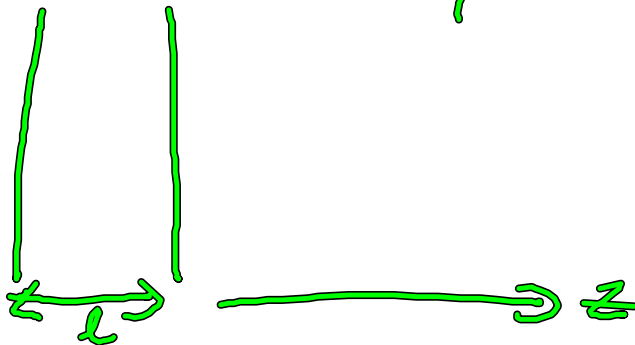
Dabei ist

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

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

} 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 ω_s durch rote Linie.

Also Lösung

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

heißt $k_s \approx k'_s$

Wir beschränken uns auf

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

eine einzelne Komponente.

Setzen wir das in die Wellengl.

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

↓ Fouriertransformieren und E

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

Hier würde angenommen das P_s sich nur langsam in der

Zeitverändert

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

SVEA
 Slowly varying temporal envelope approximation

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

Sojuz algebra $\underline{E}_S(z, t) = e^{ik'_S z} \underline{E}_S(z, t) e^{-i\omega_S t}$

$$\Delta \underline{E}_S(z, t) = \partial_z^2 \underline{E}_S(z, t) = (-k'_S{}^2 + 2ik'_S \partial_z + \cancel{\partial_z^2}) \underline{E}_S(z, t) e^{i k'_S z - i \omega_S t}$$

Damit gilt

$$ik'_S \frac{\partial \underline{E}_S(z, t)}{\partial z} \approx -N_0 \frac{\omega_S^2}{c^2} P_S(t) e^{i \Delta k z}$$

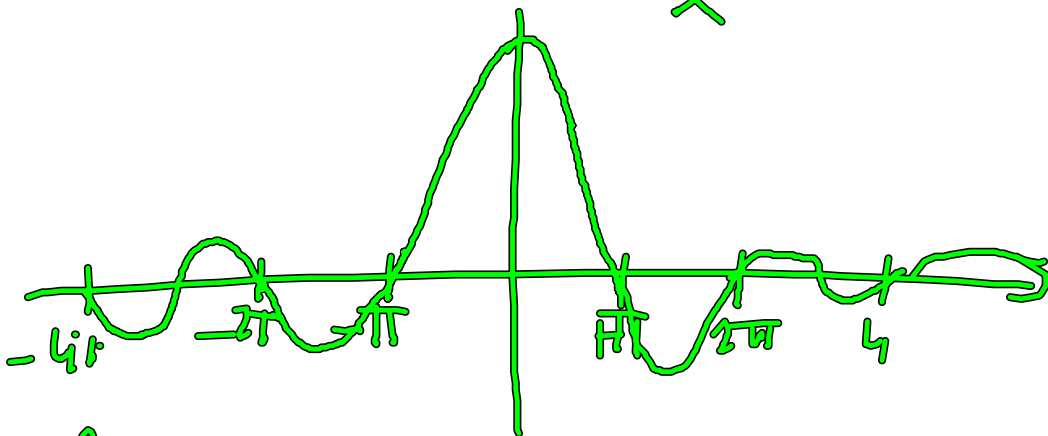
$$\Delta k \equiv k'_S - k'_S'$$

⇒ 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 antireflectiven Vierwellenmischen zwei Polarisationen ist die antireflective Bedingung ebenfalls erfüllt.

Ausgangsintensität

$$\begin{aligned} I_s(t) &= \frac{\epsilon_0 \omega_s}{2} |E_s|^2 \\ &= 4 \frac{1}{n_s} \frac{\omega_s^2}{c^2} l^2 |P_s(t)|^2 \operatorname{sinc}^2\left(\frac{\Delta k l}{2}\right) \end{aligned}$$

Aussehen

Abstand zwischen den Ausgängen

$$E_s \ll E_j$$