

Стрикционный ангармонизм

Задача о свободном электроне в поле ЭМ волны.

Сила Лоренца:

$$F_z^{(2)} = \left(\frac{e}{c}\right) \dot{x}^{(1)} E(\omega) = \left(\frac{1}{2}\right) k \operatorname{Im} \alpha \left(|E_1|^2 + E_1^2 e^{-i2\omega t} \right).$$

содержит постоянную компоненту.

(Ранее при рассмотрении генерации ВГ мы учитывали слагаемое $\propto \exp(i2\omega t)$)

Рассмотрим роль *статического* слагаемого в силе Лоренца:

- 1) случай пространственно однородного и
- 2) пространственно неоднородного ЭМ поля.

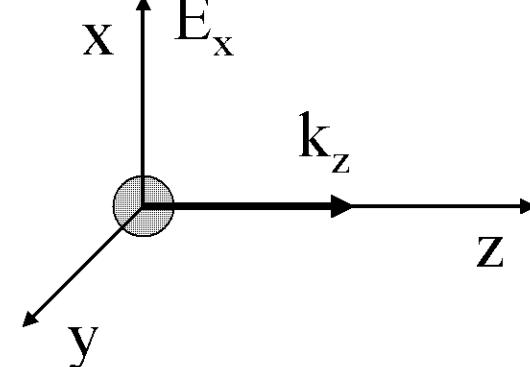
1. Ангармонизм свободного электрона

Пусть на электрон ($e < 0$) действует плоская монохроматическая волна, линейно поляризованная вдоль оси X и имеющая волновой вектор параллельный оси Z :

$$\vec{E} \rightarrow (E_x, 0, 0); \quad \vec{H} \rightarrow (0, H_y, 0) \quad E_x = H_y \equiv E$$

Тогда система уравнений движения электрона будет иметь вид:

$$\begin{cases} \ddot{x} + 2\gamma \dot{x} = \frac{e}{m_e} \left(E_x - \frac{1}{c} \dot{z} H_y \right) = \frac{e}{m_e} \left(1 - \frac{1}{c} \dot{z} \right) E, \\ \ddot{z} + 2\gamma \dot{z} = \frac{e}{m_e c} \dot{x} E \end{cases}$$



Первое приближение:

Получим уравнение для $x_1^{(1)}$, полагая $z_1^{(1)} = 0$.

Амплитуда для движения заряда вдоль оси X определяется выражением:

$$x_1^{(1)} = -\frac{e/m_e}{\omega^2 + 2i\omega\gamma} E_1 \quad .$$

И тензор линейной поляризуемости св. электрона: $\vec{d}^{(1)} = e\vec{r}^{(1)} = \hat{\alpha}E_1$

$$\alpha_{ij}(\omega) = -\frac{e^2}{m_e\omega(\omega + 2i\gamma)} \quad .$$

Второе приближение

на свободный электрон действует сила Лоренца:

$$\ddot{z}^{(2)} + 2\gamma\dot{z}^{(2)} = \frac{eE}{m_e c} \dot{x}^{(1)}$$

$$F_z^{(2)} = \left(\frac{e}{c}\right) \dot{x}^{(1)} E(\omega) = \left(\frac{1}{2}\right) k \operatorname{Im} \alpha \left(|E_1|^2 + E_1^2 e^{-i2\omega t} \right) \quad .$$

**2 случая: пространственно однородное и
неоднородное поле**

1. Случай пространственно однородного ЭМ поля

Если ЭМ волна однородна (плоская волна) =>

средняя по периоду сила Лоренца (статическая компонента) возникает только в случае неравенства нулю мнимой части линейной поляризуемости электрона $\alpha'' \neq 0$.

Тогда $F_0 = |F_z^{(2)}| \propto \left(\left(\frac{1}{2} \right) k \operatorname{Im} \alpha |E_1|^2 \right) \propto \alpha''$,

т.е. \propto рассеиваемой электроном мощности: $W = \omega \alpha'' |E_1|^2 / 2$

или сечению томpsonовского рассеяния $\sigma \equiv \frac{W}{I} = 4\pi k \alpha''$,

где $I = c |E_1|^2 / 8\pi$ интенсивность излучения в плоской ЭМ волне.

Т.о. *сила давления света* на свободный электрон:

$$F_0 = k\alpha'' |E_1|^2 / 2 = W/c = \sigma I/c.$$

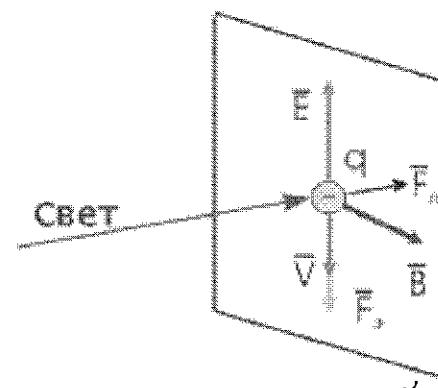
- ⇒ электрон ускоряется; однако при учете столкновений устанавливается постоянная дрейфовая скорость (электрон-фононные столкновения с решеткой в кристалле и/или электрон-электронные столкновения в плазме).
- ⇒ Дрейфовая скорость феноменологически определяется соотношением

$$\dot{z}_0 = \frac{F_0}{m \tilde{\gamma}},$$

где $\tilde{\gamma} = 1/\tau$, τ - время между столкновениями.

Отметим, что $\tilde{\gamma} \neq \gamma$ - скорости затухания колебательного движения электронов, которая может быть больше $\tilde{\gamma}$.

Под действием силы F_z *возникает ток в направлении распространения света* – его можно рассматривать как *эффект оптического выпрямления*.



При $\omega \gg \gamma$ (здесь γ - затухание осциллирующего движения электронов) из

$$\alpha_{ij}(\omega) = -\frac{e^2}{m_e \omega (\omega + 2i\gamma)} \quad \Rightarrow \quad \alpha'' = \frac{2\gamma e^2}{m \omega^3}.$$

Оценим величину статической силы в случае, когда основная причина затухания осциллирующего движения электронов - потери на излучение (т.н. радиационное трение). Из системы уравнений

$$\begin{cases} \ddot{x} + 2\gamma \dot{x} = \frac{e}{m_e} \left(E_x - \frac{1}{c} \dot{z} H_y \right) = \frac{e}{m_e} \left(1 - \frac{1}{c} \dot{z} \right) E \\ \ddot{z} + 2\gamma \dot{z} = \frac{e}{m_e c} \dot{x} E \end{cases}$$

следует, что введенная "руками" сила трения для демпфирования осциллирующего движения электронов в первом порядке пропорциональна скорости, $F_{dem} = -2\gamma m \dot{x}^{(1)}$. Умножая силу на скорость $\dot{x}^{(1)}$ и усредняя по периоду, находим мощность радиационных потерь:

$$W = \gamma m \omega^2 \left| \dot{x}_1^{(1)} \right|^2.$$

Можно использовать выражение для мощности излучения диполя

$$W = \frac{2 \langle \ddot{d}^2 \rangle}{3c^3} = \gamma m \omega^2 \left| \dot{x}_1^{(1)} \right|^2,$$

где d - дипольный момент, $\langle \rangle$ - усреднение по времени.

Тогда выражение $F_0 = k\alpha'' |E_1|^2 / 2 = W/c = \sigma I/c$

приобретает вид $F_0 = r_e^2 |E_1|^2 / 3,$

где $r_e \equiv \frac{e^2}{mc^2} \approx 3 \cdot 10^{-13}$ см - классический радиус электрона.

(Томpsonовское сечение для рассеяния на свободном электроне

$$\sigma_T = 8\pi r_e^2 / 3)$$

Сила давления света возникает в результате передачи электрону импульса поглощаемых фотонов и при последующем равновероятном (симметричном) его переизлучении во все стороны.

2. Пространственно неоднородное ЭМ поле

- средняя по периоду сила Лоренца возникает и при $\alpha'' = 0$..

В этом случае F_0 определяется величиной α' .

Итак, рассмотрим случай неоднородного ЭМ поля и $\alpha'' \ll \alpha'$, $\alpha' \neq 0$.

Средняя по периоду сила Лоренца $F_0 = < \frac{e}{c} [\vec{v} \vec{H}] >$.

Смещение электрона $R(t)$: дипольный момент $d = \alpha E = e R$
тогда $R = \frac{\alpha}{e} E(t)$, где поляризуемость $\alpha = -\frac{me^2}{\omega^2}$.

Отсюда при $v = \dot{R}(t)$ для средней силы Лоренца имеем:

$$\vec{F}_0 = \frac{\alpha [\dot{\vec{E}} \times \vec{H}]}{c} = \frac{k}{2} \operatorname{Im} \left(\alpha [E(\omega) \times H^*(\omega)] \right).$$

Пусть имеются две плоские ЭМ волны одинаковой частоты, распространяющиеся в различных направлениях (имеющие различные \vec{k}):

$$E = \frac{1}{2} E_1 e^{ik_1 R + i\varphi_1} + \frac{1}{2} E_2 e^{ik_2 R + i\varphi_2} + K.C. \text{ и } \vec{H}_n = [\vec{k}_n \times \vec{E}_n],$$

где $n = 1, 2.$

При $\alpha'' = 0$ в выражении для постоянной компоненты силы Лоренца остаются лишь перекрестные члены:

$$\begin{aligned} \vec{F}_0 &= \frac{1}{2} \alpha k \operatorname{Im} \left([\vec{E}_1 \times \vec{H}_2^*] - [\vec{E}_2^* \times \vec{H}_1] \right) e^{i\Psi} = \\ &= \frac{1}{2} \alpha \operatorname{Im} \left[-(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) (\vec{E}_1 \vec{E}_2^*) + \vec{E}_1 (\vec{E}_2^* \vec{k}_1) - \vec{E}_2^* (\vec{E}_1 \vec{k}_2) \right] e^{i\Psi}, \\ \text{где } \Psi &= (\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \vec{R} + (\varphi_1 - \varphi_2) \end{aligned}$$

$\Delta \vec{k} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2.$

Пусть $\Delta \vec{k} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2$, тогда $\vec{\nabla} e^{i \Delta \vec{k} \cdot \vec{R}} = \Delta \vec{k} e^{i \Delta \vec{k} \cdot \vec{R}}$.

Это означает, что первый член в выражении для F_0 можно представить как градиентную силу в потенциале

$$U = -\frac{\alpha' |E|^2}{2}.$$

Действительно, $\text{grad } U$ для потенциала дает первый член в выражении, трактуемый как сила

$$\vec{F}_M = \frac{\alpha'}{4} \vec{\nabla} |E(\omega)|^2,$$

которая называется *силой Миллера*.

Видно, что если $\vec{\nabla} = 0$, то α' не оказывает влияния на динамику заряженных частиц (электронов).

Стрикционный ангармонизм

Пусть частота возбуждающего поля лежит в области прозрачности и можно пренебречь дисперсией (считаем поляризуемость вещественной константой)

$$\alpha = \alpha^*.$$

Рассмотрим средние по времени величины.

Усредненный по времени потенциал $U = -\frac{\alpha \langle |E|^2 \rangle}{2}$

порождает среднюю (статическую) силу *Миллера*

$$\vec{F}_{M,0} = \frac{\alpha}{4} \vec{\nabla} \langle |E(\omega)|^2 \rangle.$$

В бегущей волне $\vec{\nabla} < |E(\omega)|^2 >$ не имеет постоянной составляющей \Rightarrow сила Миллера $F_{M,0} = 0$.

Однако!

в стоячей волне: $\vec{E} = 2\vec{E}_1 \cos(kz) \cdot \cos(\omega t)$

и появляется статическая сила, действующая на электрон

$$F_{z,0} = -\alpha k E_1^2 \sin(2kz)$$

\Rightarrow при $\alpha > 0$ заряженные частицы *будут группироваться в пучностях волны.*

В стационарных условиях плотность силы должна компенсироваться возрастанием давления Δp и плотности частиц ΔN в центральной части пучка.

Если появляется такая градиентная сила, соответствующая потенциалу

$$U = -\frac{\alpha \langle |E|^2 \rangle}{2},$$

меняющая давление и число частиц \Rightarrow

эти изменения параметров будут однозначно связаны с изменениями в *плотности энергии* в веществе.

Плотность энергии при плотности частиц N определяется соотношением $w = \left| \chi^{(1)} \langle E^2 \rangle / 2 \right|$, где $\chi^{(1)} \propto \alpha N$.

Тогда

$$|\Delta p| = |w| = \chi^{(1)} \langle E^2 \rangle / 2 \quad \text{и}$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{\Delta \rho}{\rho} = \beta_T \Delta p$$

где β_T - изотермическая сжимаемость вещества.

Таким образом, имеем изменение давления в веществе под действием поля, что и может быть интерпретировано как электрострикция в световом поле.

Приращение числа частиц \Rightarrow изменение восприимчивости:

$$\Delta\chi = \alpha \Delta N = \beta_T \left(\chi^{(1)} \right)^2 |E_1|^2 / 4.$$

С другой стороны

$$P_1^{(3)}(\omega) = \chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega) |E_1(\omega)|^2 E_1(\omega) = \Delta\chi E_1(\omega),$$

тогда

$$\chi^{(3)} = \beta_T \left(\chi^{(1)} \right)^2 / 4 .$$

характерное нелинейное поле для данного (коллективного) типа

$$E_{NL}^2 \equiv \frac{\chi^{(1)}}{\chi^{(3)}} = \frac{4}{\beta_T \chi^{(1)}}$$

ангармонизма:

Оценки для нелинейной восприимчивости и нелинейного поля.

Для жидкостей: $\chi^{(1)} \approx 0,1$ ($n \approx 1$); $\beta_T \approx 10^{-10}$ см/дин.

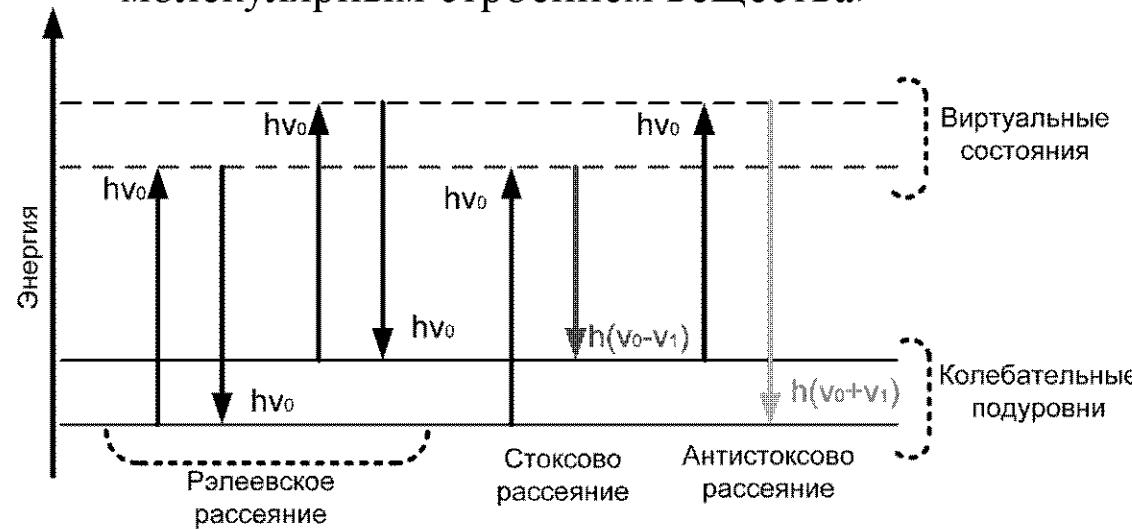
Тогда $\chi^{(3)} \approx 10^{-13}$ см/эрд и $E_{NL} \approx 10^{-6}$ Гс.

Лекция 4

Рамановский ангармонизм Вынужденные параметрические процессы

Рамановское рассеяние (комбинационное рассеяние света) – неупругое рассеяние света на молекулах вещества, при котором наблюдается изменение частоты излучения

- в спектре рассеянного излучения появляются спектральные компоненты, отсутствующие в возбуждающем излучении, и определяемые молекулярным строением вещества.



21 февраля 1928 г. Ландсберг и Мандельштам обнаружили эффект комбинационного рассеяния света (зарегистрировали новые линии спектра, возникшие в результате модуляции рассеянного света колебаниями атомов кристаллической решетки в оптическом диапазоне частот)

Раман, Нобелевская премия по физике, 1930¹⁶

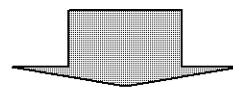
Рамановский ангармонизм

Спонтанное комбинационное рассеяние (спонтанный эффект Рамана)

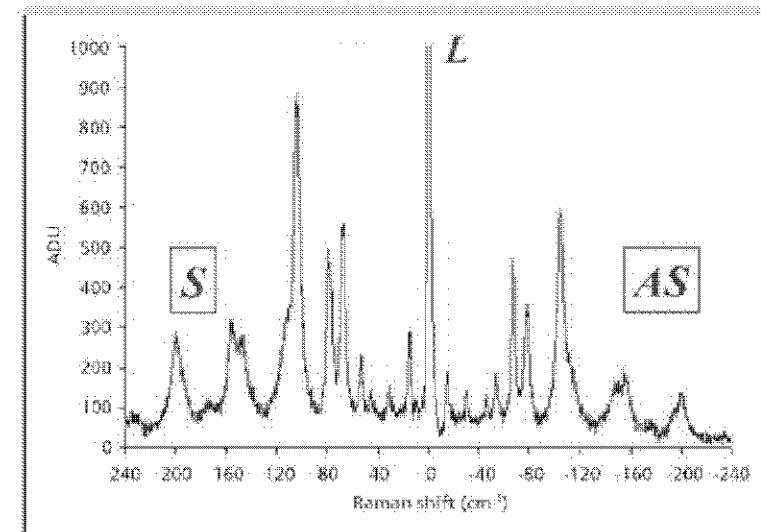
Модель: молекула находится в поле плоской монохроматической волны с частотой ω_1 (условно говоря, в видимом диапазоне). Оптический отклик молекулы, т.е. наведенный в ней дипольный момент:

$$d = \alpha_1 E_1 \cos \omega_1 t$$

Если линейная поляризуемость молекулы α_1 постоянна во времени, то молекула упруго рассеивает падающее излучение, т.е. переизлучает на основной частоте ω_1



Рэлеевское
рассеяние света



Молекула обладает внутренними степенями свободы.

Учтем молекулярные колебания - колебания ядер или ионов "остова" молекулы с частотой Ω_0

Ввиду большой разницы масс ионов остова и электронов (при выполнении условия $\Omega_0 \ll \omega_1 < \omega_0$, где ω_0 - частота электронного резонанса), *колебательное движение может быть отделено от электронного движения* и можно говорить о колебательной моде $Q(t)$.

Справка: $\frac{\omega_0}{2\pi c} \propto 10^4 \div 10^5 \text{ cm}^{-1}$ и $\frac{\Omega_0}{2\pi c} \propto 10^3 \text{ cm}^{-1}$

Модель Плачека

Колебательное движение ионов модулирует электронную поляризумость:

$$\alpha(t) = \frac{\partial\alpha}{\partial Q} Q(t) \quad (54)$$

В адиабатическом приближении при $\omega_0 \gg \Omega_0$ для электронного дипольного момента имеем:

$$d(t) = \left(\alpha_1 + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} Q_0 \cos \Omega_0 t \right) E_1 \cos \omega_1 t, \quad (55)$$

где Q_0 - амплитуда колебательного движения ядер.

Из выражения (55) видно, что кроме основной частоты в спектре рассеянного света должны появиться боковые полосы - комбинационные частоты:

стоксова компонента $\omega_{st} = \omega_1 - \Omega_0$;

антистоксова компонента $\omega_{anst} = \omega_1 + \Omega_0$

2. Вынужденные параметрические эффекты

Рассмотрим *вынужденные нелинейные эффекты*, обусловленные параметрической связью электронного движения и колебания ядер.

Модель Хохлова-Платоненко для двух связанных внутримолекулярных осцилляторов

Потенциал в этой модели двух связанных подсистем (двух связанных внутримолекулярных осцилляторов - электронного и ионного) задается как:

$$U(x, Q) = m \omega_0^2 \frac{x^2}{2} + M \Omega_0^2 \frac{Q^2}{2} - \eta x^2 Q - eEx, \quad (56)$$

где x - электронная координата, Q - координата колебательного движения ионов молекулы, параметр связи между этими осцилляторами (параметр ангармонизма)

$$\eta \propto \frac{\partial \alpha}{\partial Q}.$$

Тогда система уравнений движения для x и Q имеет вид:

$$\begin{cases} \ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = eE/m_e + 2\eta Qx/m_e \\ \ddot{Q} + 2\Gamma\dot{Q} + \Omega_0^2 Q = \eta x^2/M \end{cases} \quad (57)$$

Зададим бигармоническое поле накачки

$$E = \frac{1}{2}(E_{1,0}e^{-i\omega_1 t} + E_{2,0}e^{-i\omega_2 t} + K.C.) \text{ так, чтобы} \\ \omega_1 - \omega_2 \equiv \Omega \approx \Omega_0.$$

последнее предположение позволяет во втором уравнении для ионной координаты ожидать резонансную вынуждающую силу (пропорциональную квадрату электронного смещения) от электронного движения, раскачивающую колебательное движение.

Решаем методом последовательных приближений.

Первое приближение

Пусть ионный остов покойится: $Q^{(1)} = 0$. Тогда в *первом* приближении решение для электронного движения можно искать в следующем виде:

$$x^{(1)} = \frac{1}{2} \left(x_1^{(1)} e^{-i\omega_1 t} + x_2^{(1)} e^{-i\omega_2 t} + K.C. \right) \quad (58)$$

Подставив (58) в первое уравнение в системе (57), получим для Фурье компонент электронного смещения следующие решения:

$$x_1^{(1)} = \frac{e / m_e E_{1,0}}{\omega_0^2 - \omega_1^2 - i2\gamma\omega_1} = \frac{\frac{e}{m_e} E_{1,0}}{D_1} \quad \text{где} \quad D_1 = \omega_0^2 - \omega_1^2 - i2\gamma\omega_1,$$

и

$$x_2^{(1)} = \frac{e / m_e E_{2,0}}{\omega_0^2 - \omega_2^2 - i2\gamma\omega_2} = \frac{\frac{e}{m_e} E_{2,0}}{D_2}, \quad \text{где} \quad D_2 = \omega_0^2 - \omega_2^2 - i2\gamma\omega_2$$

Второе приближение

Во втором уравнении системы (57) для нелинейной силы ηx^2 оставим лишь резонансное слагаемое с частотой Ω_0 , которое пропорционально $x_1^{(1)}x_2^{(1)*}$.

Уравнение для колебательного движения имеет вид:

$$\ddot{Q} + 2\Gamma \dot{Q} + \Omega_0^2 Q = \frac{1}{M} \eta x_1^{(1)} x_2^{(1)*} \quad (59)$$

Его решение ищем в виде

$$Q = \frac{1}{2} (Q_\Omega e^{-i\Omega t} + K.C.) \quad (60)$$

Подставив (60) в (59), получим:

$$Q_\Omega^{(2)} = \frac{(1/M)\eta x_1^{(1)} x_2^{(1)*}}{2(\Omega_0^2 - \Omega^2 - i2\Gamma\Omega)} = \frac{(\eta/M)(e/m_e)^2 E_1 E_2^*}{2D_0 D_1 D_2^*}$$

Оптическое поле с подходящей разностью частот раскачивает *внутримолекулярные* колебания. Эти *когерентные с падающим светом* колебания ядер молекулы добавляются к равновесным тепловым и вызывают дополнительное когерентное рассеяние света на антистоксовой частоте

$$\omega_3 \equiv \omega_1 + \Omega = 2\omega_1 - \omega_2 \quad \text{и втором стоксе}$$

$$\omega_4 \equiv \omega_2 - \Omega = 2\omega_2 - \omega_1 \quad .$$

Третье приближение

Если взять кубический член в поляризации на частотах внешнего бигармонического ЭМ излучения $\omega_1 = \omega_2 + \Omega = \omega_2 + \omega_1 - \omega_2$ и $\omega_2 = \omega_1 - \Omega = \omega_1 - (\omega_1 - \omega_2)$, подставив в правую часть уравнения для поправки третьего порядка решения из предыдущей итерации $Q^{(2)}$ и $x_n^{(1)}$, получим:

$$\begin{aligned}\hat{D}_n x_n^{(3)} &= \frac{1}{m_e} x_n^{(1)} Q^{(2)} \\ x_1^{(3)} &= \frac{\eta x_2^{(1)} Q_\Omega}{m_e D_1} = \frac{\eta^2 (e^3 / 2) M m_e^4}{D_0 D_1^2 D_2 D_2^*} |E_2|^2 E_1 \\ x_2^{(3)} &= \frac{\eta x_1^{(1)} Q_\Omega^*}{m_e D_2} = \frac{\eta^2 (e^3 / 2) M m_e^4}{D_0 D_1 D_1^* D_2^2} |E_1|^2 E_2 \\ x_3^{(3)} &= \frac{\eta x_1^{(1)} Q_\Omega}{m_e D_3} = \frac{\eta^2 (e^3 / 2) M m_e^4}{D_0 D_1^2 D_2^* D_3} |E_1|^2 E_2^*\end{aligned}$$

Для перехода к восприимчивости третьего порядка имеем:

$$\chi^{(3)} = x_n^{(3)} eN.$$

Ограничимся случаем *нерезонансного* (в смысле электронных переходов) по спектральным компонентам падающего ЭМ излучения $\omega_n \ll \omega_0$,

тогда все знаменатели одинаковы и $D_n \approx \omega_0^{-2}$ и

$$\begin{aligned} \chi^{(3)}(\omega_1 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_2) &= \chi^{(3)*}(\omega_2 = \omega_2 - \omega_1 + \omega_1) = \\ &= \chi^{(3)}(\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2) = \frac{C}{[\Omega_0^2 - (\omega_1 - \omega_2)^2 - i2\Gamma(\omega_1 - \omega_2)]}, \quad (61) \\ \text{где } C &\equiv \frac{\eta^2 e^4 N}{M m_e^4 \omega_0^4} \end{aligned}$$

Эти нелинейности описывают соответственно следующие нелинейные эффекты:

1. $\chi^{(3)}(\omega_1 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_2)$ описывает *рамановское поглощение*:

$$\chi^{(3)}''(\omega_1) > 0 \quad \text{при } \omega_1 > \omega_2 .$$

2. $\chi^{(3)*}(\omega_2 = \omega_2 - \omega_1 + \omega_1)$ описывает *рамановское усиление*:

$$\chi^{(3)}''(\omega_2) < 0.$$

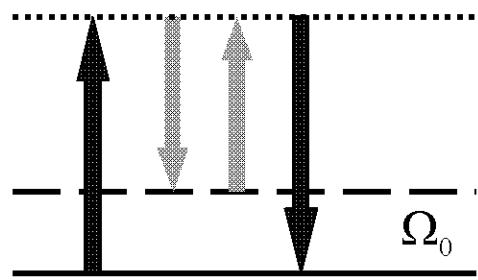
3. $\chi^{(3)}(\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2)$ описывает *когерентное антистоксово рассеяние света (KAPC)* с интенсивностью

$$I_{CARS} \propto |\chi^{(3)}(\omega_3)|^2 I_1 I_2 .$$

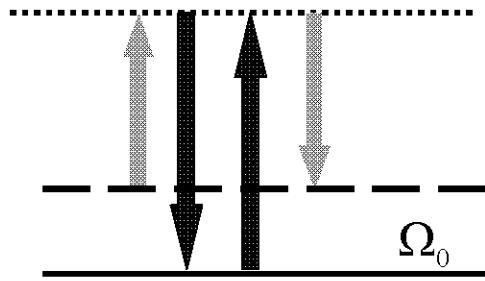
рамановское поглощение

$$\chi^{(3)}(\omega_1 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_2)$$

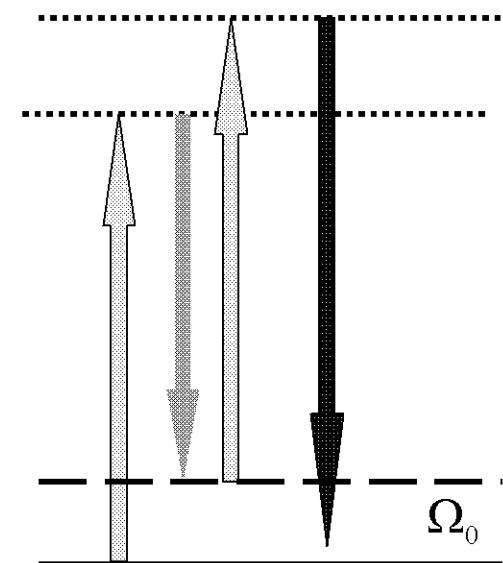
$$\omega_1 > \omega_2 \quad \chi^{(3)''}(\omega_1) > 0$$



*рамановское
усиление*



$$\chi^{(3)}(\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2)$$



$$\chi^{(3)*}(\omega_2 = \omega_2 - \omega_1 + \omega_1)$$

$$\chi^{(3)''}(\omega_2) < 0$$

*когерентное
антистоксово
рассеяние света*

Найдем связь между η и $\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$.

Подставим колебательную моду $Q(t) = Q_0 \cos \Omega_0 t$ в уравнение электронного смещения $\ddot{x} + 2\gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = eE / m_e + 2\eta Qx / m_e$.

В первом порядке по параметру η имеем

$$\hat{D}_2 x_2^{(2)} = \frac{2\eta}{m_e} x_1^{(1)} Q^{(2)}$$

и решение для смещения имеет вид $x_2^{(2)} = \frac{2\eta e E_{1,0} Q_0}{m_e^2 D_1 D_2}$.

Тогда, сравнивая с выражением для дипольного момента (55), получим соотношение:

$$\boxed{\frac{\partial \alpha}{\partial Q} = \frac{2e^2}{m_e^2 D_1 D_2} \approx \frac{2e^2}{m_e^2 \omega_0^4} \eta}, \quad (62)$$

связывающее плачековскую поляризуемость $\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$ с параметром ангармонизма.