

Wstęp do Optyki i Fizyki Materii Skondensowanej

Część I: Optyka, wykład 8

wykład: Piotr Fita
pokazy: Andrzej Wysmołek
ćwiczenia: Aneta Drabińska,
Barbara Piętka, Paweł Kowalczyk

Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

2016/17

Plan

- 1 Optyka nieliniowa
- 2 Cząsteczki chemiczne
 - Wiązanie chemiczne
 - Metoda orbitali molekularnych

Nieliniowa polaryzacja

oscylator
harmoniczny



oscylator
anharmoniczny



$$F(x) = -kx \quad F(x) = -k(x + a_2x^2 + a_3x^3 + \dots)$$

- Polaryzacja ośrodka pod wpływem elektrycznego:

$$P = \epsilon_0 \left(\chi E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \right) = P_1 + P_{NL}$$

- $\chi^{(m)}$ – podatność nieliniowa m -tego rzędu
- P_{NL} – polaryzacja nieliniowa

Generacja drugiej harmonicznej

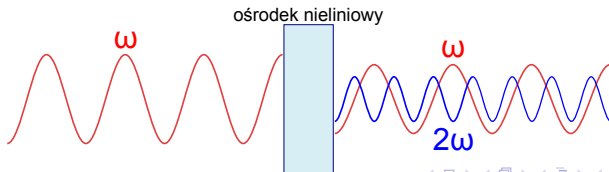
- Fala płaska o częstości ω_0

$$E(t) = E_0 \cos \omega_0 t = \frac{E_0}{2} (e^{i\omega_0 t} + e^{-i\omega_0 t})$$

- Polaryzacja nieliniowa drugiego rzędu

$$\begin{aligned} P_{NL} &= \epsilon_0 \chi^{(2)} E(t)^2 = \epsilon_0 \chi^{(2)} \frac{E_0^2}{4} (e^{2i\omega_0 t} + e^{-2i\omega_0 t} + 2) = \\ &= \epsilon_0 \chi^{(2)} \frac{E_0^2}{2} (\cos 2\omega_0 t + 1) \end{aligned}$$

- Polaryzacja nieliniowa oscyluje z częstością $2\omega_0$ – emisja fali E-M o podwojonej częstości



Generacja drugiej harmonicznej

Pierwsza obserwacja drugiej harmonicznej:

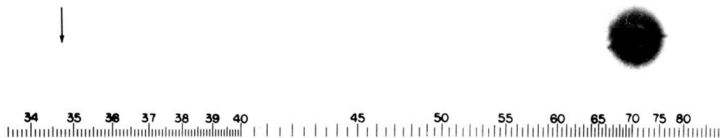
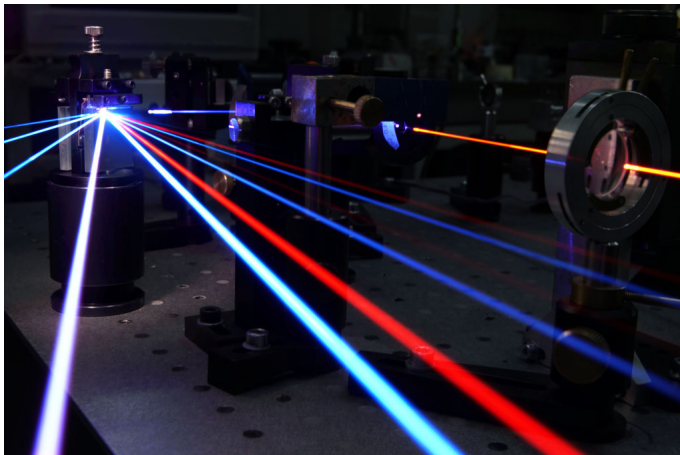


FIG. 1. A direct reproduction of the first plate in which there was an indication of second harmonic. The wavelength scale is in units of 100 Å. The arrow at 3472 Å indicates the small but dense image produced by the second harmonic. The image of the primary beam at 6943 Å is very large due to halation.

[P. Franken *et al.*, Phys. Rev. Lett. **7**, 118-120 (1961)]

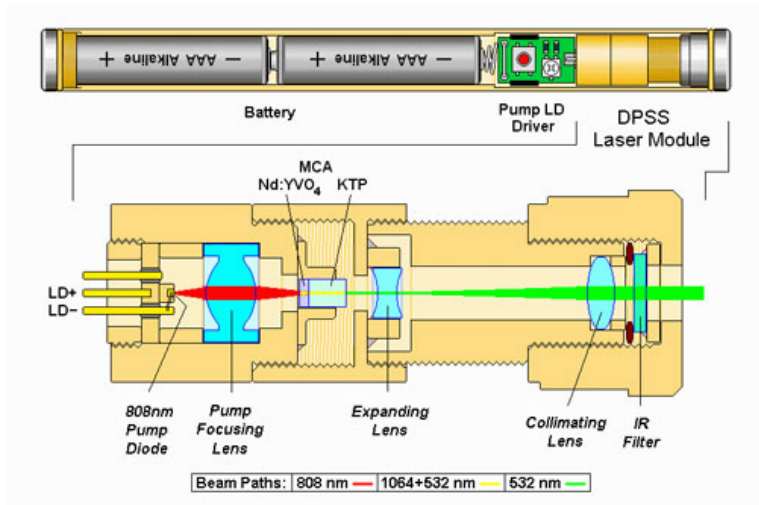
Generacja drugiej harmonicznej

Wiązka za kryształem nieliniowym rozszczepiona w siatce dyfrakcyjnej



Wskaźnik laserowy

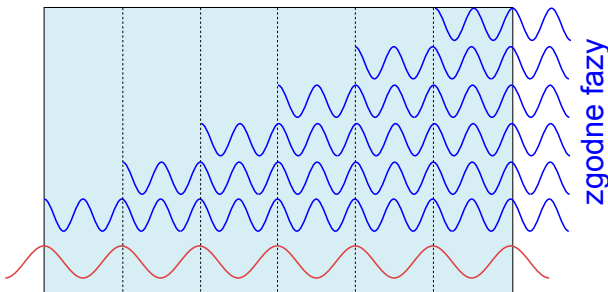
Wewnątrzrwnękowa generacja drugiej harmonicznej



Dopasowanie fazowe

na przykładzie generacji drugiej harmonicznej

Jeśli $n(\omega) = n(2\omega)$, to $\lambda_{2\omega} = \frac{1}{2}\lambda_{\omega}$

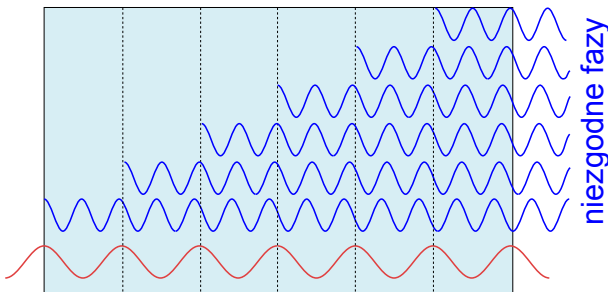


Proces generacji zachodzi wydajnie, bo przyczynki wygenerowane w różnych miejscach kryształu dodają się w fazie (**idealne dopasowanie fazowe**)

Dopasowanie fazowe

brak dopasowania

Zazwyczaj $n(\omega) < n(2\omega)$, czyli $\lambda_{2\omega} < \frac{1}{2}\lambda_{\omega}$



Proces generacji zachodzi z małą wydajnością, bo przyczynki wygenerowane w różnych miejscach kryształu znoszą się (**niedopasowanie fazowe**)

Dopasowanie fazowe

w ośrodkach dwójłomnych

Konieczne jest zapewnienie dopasowania fazowego, $n(\omega) = n(2\omega)$

W kryształach:

promień zwyczajny

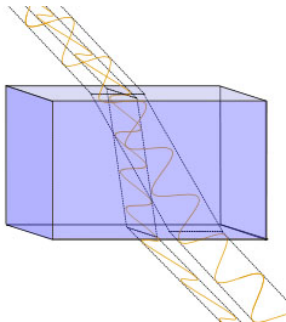
- polaryzacja \perp do osi optycznej
- $n_{\perp} = n_o$ – stałe

promień nadzwyczajny

- polaryzacja \parallel do osi kryształu
- n zależy od kąta θ pomiędzy kierunkiem wiązki a osią kryształu:

$$n_{\parallel}(\theta) = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_o^2 \sin^2 \theta + n_e^2 \cos^2 \theta}}$$

- n pomiędzy n_o a n_e



Dla odpowiedniego θ

$$n_{\perp}(\omega) = n_{\parallel}(2\omega)$$

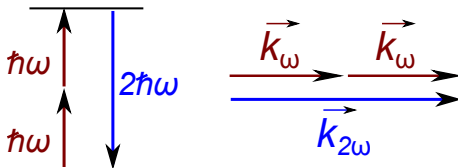
Dopasowanie fazowe

jako zasada zachowania pędu

- Pęd fotonu $\vec{p} = \hbar\vec{k}$
- Dla fotonu fundamentalnego $k_\omega = n_\omega \frac{\omega}{c}$
- Dla fotonu drugiej harmoniczej $k_{2\omega} = n_{2\omega} \frac{2\omega}{c}$
- W warunkach dopasowania fazowego $n_{2\omega} = n_\omega$:
(geometria współliniowa)

$$\vec{k}_{2\omega} = \vec{k}_\omega + \vec{k}_\omega$$

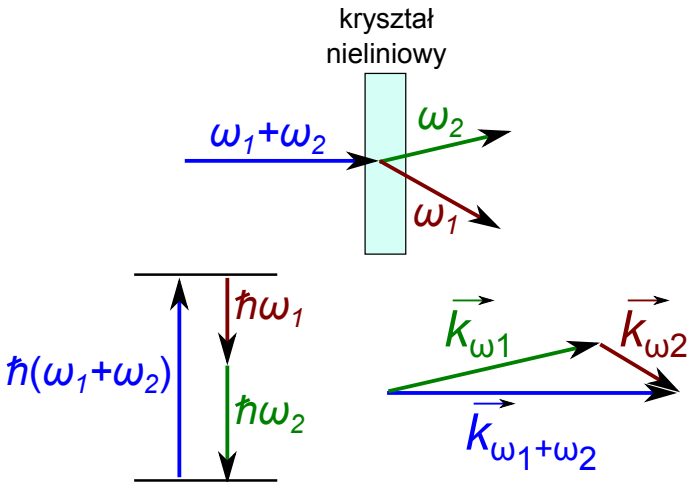
(zasada zachowania pędu)



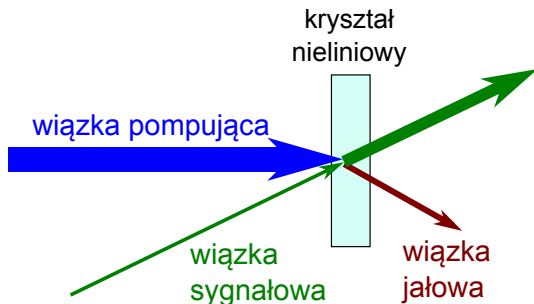
Procesy parametryczne

Parametryczna *downkowersja*

Z jednego fotonu powstają dwa o mniejszej energii



Wzmacniacz parametryczny

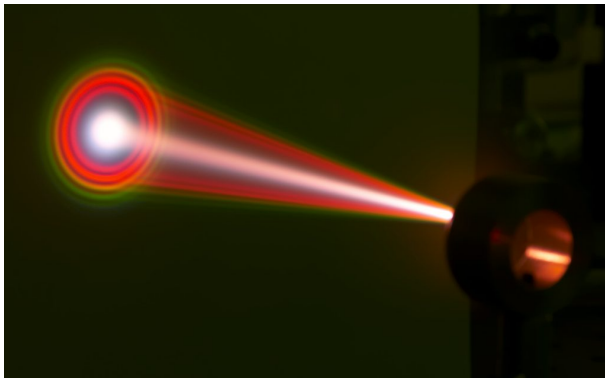


Szerokie pasmo wzmocnienia – umożliwia wzmacnianie (generację) impulsów ultrakrótkich oraz budowę układów przestrajalnych

Procesy wyższego rzędu

Generacja światła białego

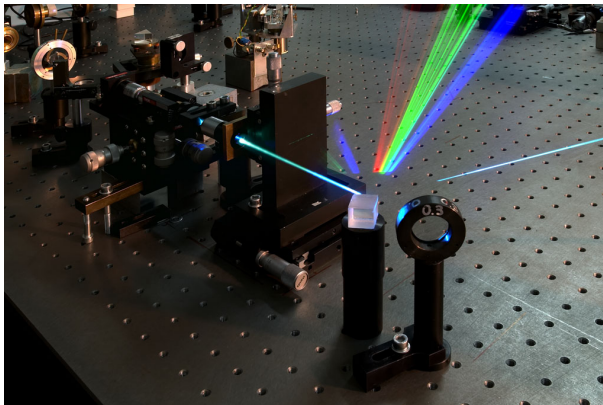
W 3 mm płytce szklanej, z wiązki impulsów 800 nm ze wzmacniacza szafirowego



Sposób na otrzymanie impulsów o bardzo szerokim widmie

Generacja światła białego w światłowodach

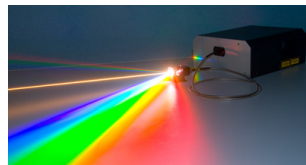
Natężenie światła wprost z lasera jest zbyt małe, by wygenerować światło białe w cienkiej płytce, ale możliwa jest generacja w światłowodach fotonicznych



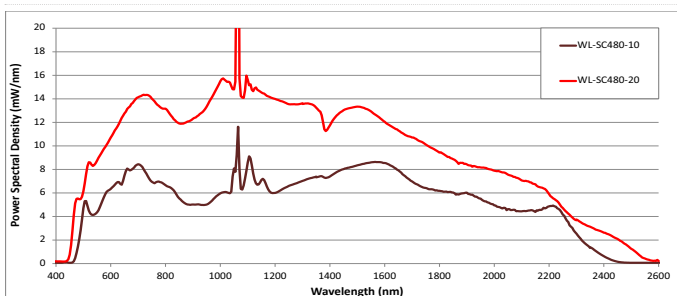
Komercyjne źródła światła białego

Fianium

Źródło światła białego w zakresie 450-2500 nm o własnościach wiązki laserowej (spójność, kolimacja)



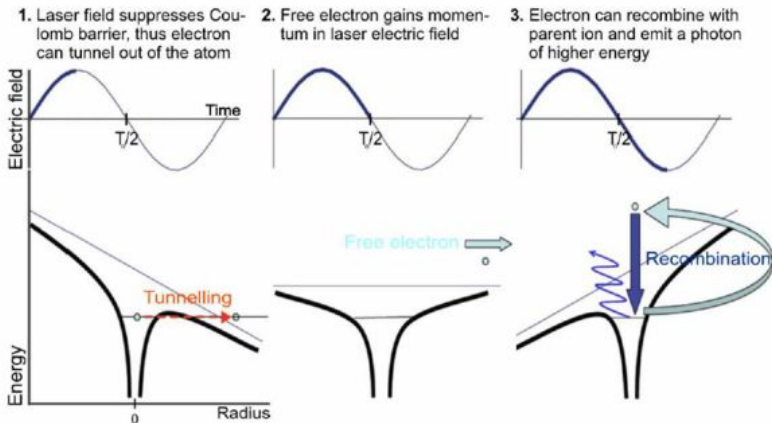
[www.photonicsonline.com]



[www.fianium.com]

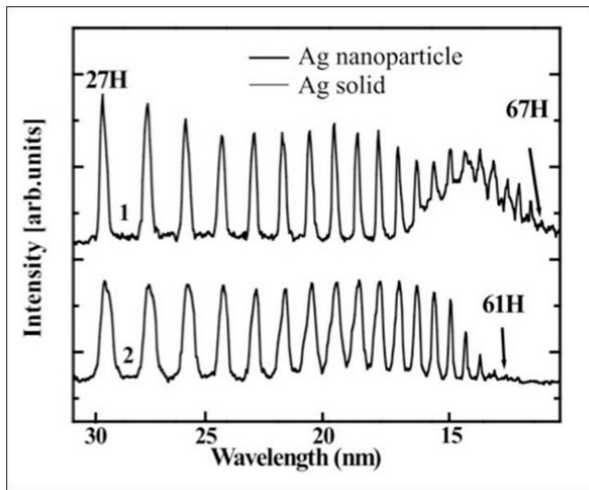
Generacja wysokich harmonicznych

Atom w polu silnego impulsu femtosekundowego



[swinburne.edu.au]

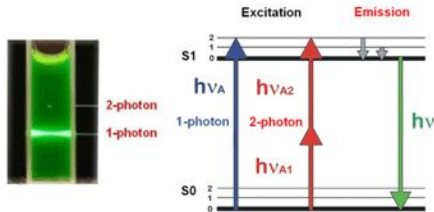
Widmo wysokich harmonicznych



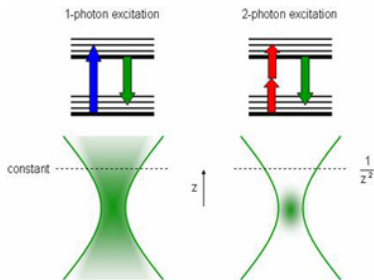
[www.intechopen.com]

Absorpcja dwufotonowa

- Możliwe jest wzbudzenie atomu (cząsteczki) przez jednoczesną absorpcję dwóch fotonów
- Prawdopodobieństwo absorpcji dwufotonowej jest proporcjonalne do kwadratu natężenia światła – wzbudzenie zachodzi tylko w ognisku wiązki



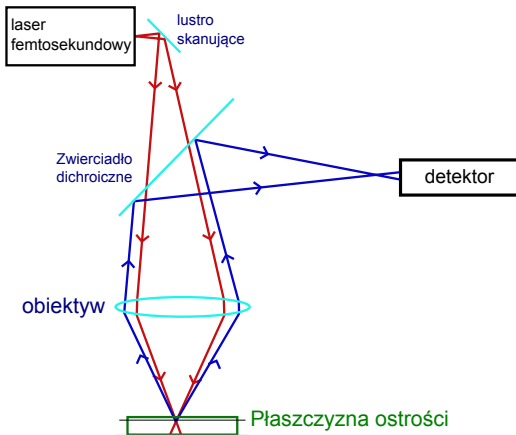
[www.setabiomedicals.com]



[www.tavernarakislab.gr]

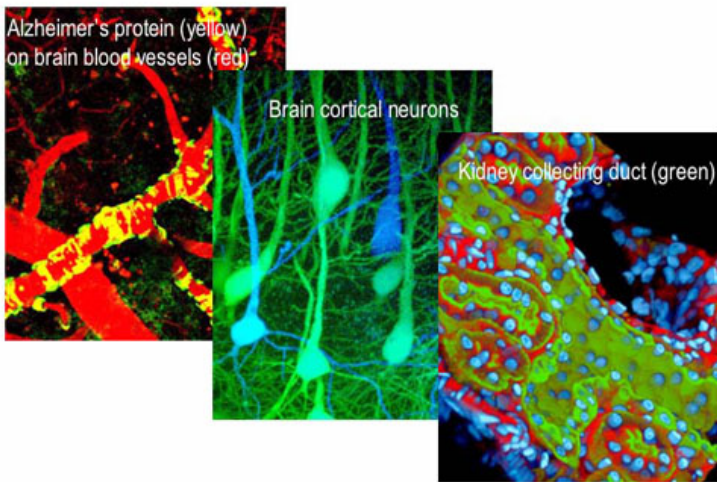
Mikroskop dwufotonowy

Umożliwia obserwację obrazu z rozdzielczością wyższą niż mikroskop jednofotonowy i bez tła pochodzącego z fluorescencji próbki poza płaszczyzną ostrości



[wikipedia.org]

Obrazy z mikroskopu dwufotonowego



[www.utoledo.edu]

Literatura

Literatura dotycząca struktury i spektroskopii cząsteczek chemicznych:

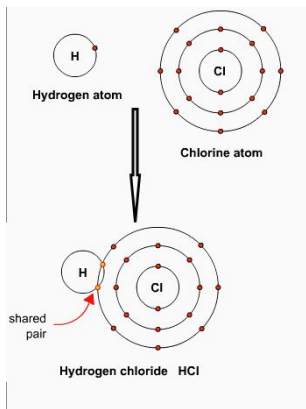
- Paweł Kowalczyk, *Fizyka cząsteczek*, PWN, Warszawa 2000
- Hermann Haken, Hans C. Wolf, *Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej*, PWN, Warszawa 1998

Pytania

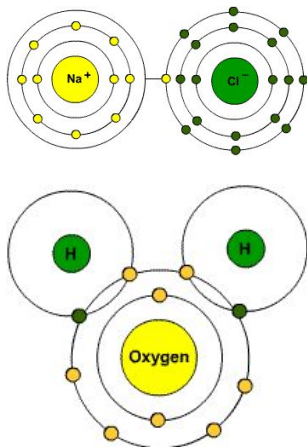
- Dlaczego atomy łączą się w cząsteczki?
(przecież są elektrycznie obojętne!)
- Jaka jest struktura energetyczna cząsteczek?
- Dlaczego jedne cząsteczki są bardziej trwałe od innych?
- W jaki sposób cząsteczki oddziałują ze światłem?

Dlaczego atomy tworzą wiązania chemiczne?

Quasi-fenomenologiczny opis chemiczny: atomy przekazują sobie lub współniągają elektrony, dążąc do zapełnienia powłok elektronowych

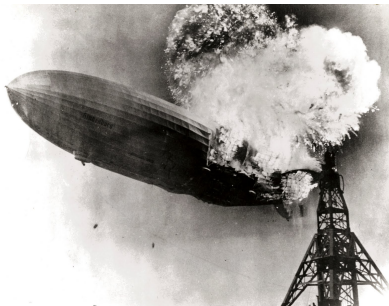


[www.yenka.com]



[www.school-for-champions.com]

Energia wiązań



Energia elektronów w cząsteczce

Hamiltonian elektronowy w polu nieruchomych jąder:

$$\mathcal{H} = \sum_i T_i + \sum_i V_i + \sum_{i<j} V'_{ij}$$

Energia kinetyczna i -tego elektronu:

$$T_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$$

Energia oddziaływania i -tego elektronu z jądrami:

$$V_i = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_N \frac{Z_N e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_N|}$$

Energia oddziaływania i -tego elektronu z j -tym:

$$V'_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Metoda pola samouzgodnionego

Aby uniknąć problemów wynikających z tego, że ruch jednego elektronu wpływa na wszystkie inne, wprowadzamy przybliżenie, mówiące że elektron porusza się w uśrednionym polu elektrostatycznym wszystkich innych elektronów

- Zastępujemy

$$\sum_{i < j} V'_{ij} \rightarrow \sum_i U_i$$

U_i – energia potencjalna i -tego elektronu w polu pozostałych

- Wtedy

$$\mathcal{H} = \sum_i T_i + \sum_i V_i + \sum_i U_i = \sum_i \mathcal{H}_i^0$$

\mathcal{H}_i^0 – hamiltonian jednoelektronowy

Rozwiązania jednoelektronowe

Równanie Schrödingera z pełnym hamiltonianem:

$$\mathcal{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i^0$ a \mathcal{H}_i^0 działają na różne zmienne, więc

$$|\Psi\rangle = \prod_i |\psi_i\rangle \quad E = \sum_i E_i$$

gdzie $|\psi_i\rangle$ i E_i są rozwiązaniami jednoelektronowych równań:

$$\mathcal{H}_i^0 |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle$$

$|\psi_i\rangle$ – orbitale molekularne

Czyli możemy się zająć tylko jednym elektronem – uff...

Orbitale molekularne

przybliżenie kombinacji liniowej orbitali atomowych

Elektron "przebywa częściowo" przy każdym z atomów tworzących wiązanie, więc możemy przybliżyć orbital molekularny kombinacją liniową orbitali atomowych $|\phi_A\rangle$:

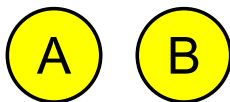
$$|\psi_i\rangle = \sum_A c_A^i |\phi_A\rangle$$

$|\phi_A\rangle$ są centrowane na odpowiednich atomach

Jest to przybliżenie, które nie daje dokładnych wyników liczbowych, ale wnioski są zgodne jakościowo i łatwe w interpretacji!

Metoda orbitali molekularnych

w zastosowaniu do cząsteczki dwuatomowej homojądrowej



$$|\psi\rangle = c_A|\phi_A\rangle + c_B|\phi_B\rangle$$

- Z symetrii $c_A = \pm c_B$
- Orbitale molekularne (unormowane, $\langle\psi|\psi\rangle = 1$):

$$|\psi_+\rangle = \frac{|\phi_A\rangle + |\phi_B\rangle}{\sqrt{2(1+S)}} \quad |\psi_-\rangle = \frac{|\phi_A\rangle - |\phi_B\rangle}{\sqrt{2(1-S)}}$$

- Całka nakrywania $S = \langle\phi_A|\phi_B\rangle$

(Szczegóły na tablicy)