

COMPLEX NONLINEAR OPTICS OF NONCENTROSYMMETRIC MATTER: EXTENDED SBHM MODEL FOR THEORETICAL DESCRIBING OF NONLINEAR HIGH-ORDER HARMONIC LIGHT-MATTER INTERACTION OF SURFACES

Peter Krampfl¹

¹ ©2008-2011, xxx, xxx, Germany

E-mail: p.krampfl@t-online.de (P. Krampfl).

Received xxxxxx

Accepted for publication xxxxxx

Published xxxxxx

Abstract.

In this work an improved Simplified bond hyperpolarizability model is presented, which until now has only been accessible experimentally and theoretically. The resulting surface spectra due to nonlinear material excitation are too imprecise and therefore an improved model formation is necessary in order to determine the surface signals exactly and to be able to separate them exactly from the surface signals, interface signals and bulk signals. For this purpose, a more powerful microscopic physical and mathematical model image for describing the SHG surface signals is shown, which is based on tensor or Fourier correction coefficients developed by standard phenomenological methods. For the first time, this model image provides analytical solutions for the pure nonlinear emission fields and nonlinear transmission fields, which are shown by way of example for the exact prediction of the SHG response at (111) Si-SiO₂ interfaces, which by comparison with previous data from Aspnes et. al. has been verified. With these analytical expressions the nonlinear emission (intensity) of rotating crystals could be described. The developed mathematical expressions make it possible to solve nonlinear systems based on dipole, quadrupole, octapole ... approximations in a purely nonlinear manner, regardless of their previously not separable linear field components. Based on the experimentally obtained non-linear SBHM spectra, the results show that complete phase adjustment is the essential prerequisite for non-linear field propagation in condensed matter. The success of this improved formulation implies the improved description of SHG without unnecessarily complicating the simplicity of the initial model. This makes it possible to make SHG spectra accessible by simulation and to make reliable predictions of SHG responses and, in addition, even higher harmonics, subharmonics and ultra-harmonics of even order for surfaces and interfaces of any substance class. In addition, one can obtain spectra equations for bulk and interface surface - bulk of any order analogous to the model formation presented. In addition, the exact nonlinear field absorption N.Z.S. Matter described, which for Z.S. Matter can be obtained analogously.

In dieser Arbeit wird ein verbessertes Simplified bond- hyperpolarizability model vorgestellt, welche bislang nur experimentell und theoretisch angenähert zugänglich sind. Die bislang daraus resultierenden Oberflächenspektren durch nichtlineare Materialanregung sind zu ungenau und deshalb ist eine verbesserte Modellbildung notwendig um die Oberflächensignale exakt zu bestimmen und von den Schnittstellensignalen und Bulksignalen exakt separieren zu können. Dazu wird ein leistungsfähigeres mikroskopisch physikalisches und mathematisches Modellbild zur Beschreibung der SHG Oberflächensignale gezeigt, welche auf Standard phänomenologischer Verfahren entwickelter Tensor bzw. Fourier Korrektur-Koeffizienten beruht. Dieses Modellbild liefert erstmals analytische Lösungen für die reinen nichtlinearen Emissionsfelder und nichtlinearen Transmissionsfelder welche zur exakten Vorhersage des SHG responses beispielhaft gezeigt an (111) Si- SiO₂ Schnittstellen, welche durch Vergleich mit den bisherigen Daten von Aspnes et. al. verifiziert wurden. Mit diesen analytischen Ausdrücken konnten darüberhinaus die nichtlineare Emission (Intensität) von rotierenden Kristallen beschrieben werden. Die entwickelten mathematischen Ausdrücke ermöglichen es nichtlineare Systeme, welche auf Dipol-, Quadrupol- Octapol-... -

Näherungen beruhen unabhängig ihrer bislang nicht separierbaren linearen Feldanteile rein nichtlinear zu lösen. Die Ergebnisse zeigen in Anlehnung an die experimentell gewonnenen nichtlinearen SBHM Spektren, dass vollständige Phasenanpassung die unabdingbare zentrale Voraussetzung für nichtlineare Feldpropagation in kondensierter Materie ist. Der Erfolg dieser verbesserten Formulierung impliziert die verbesserte Beschreibung von SHG ohne die Einfachheit des Ausgangsmodells unnötig zu verkomplizieren. Damit ist es möglich SHG Spektren simulationstechnisch zugänglich zu machen und zuverlässige Vorhersagen von SHG Antworten und darüberhinaus noch höherer Harmonischer und Subharmonischer bzw. Ultraharmonischer gerader Ordnung für Oberflächen und Schnittstellen beliebiger Stoffklassen zu machen. Darüberhinaus kann man damit analog der vorgestellten Modellbildung Spektrengleichungen für Bulk und Schnittstelle Oberfläche – Bulk beliebiger Ordnung erhalten. Zudem wurde die exakte nichtlineare Feldabsorption N.Z.S. Materie beschrieben, die analog dazu auch für Z.S. Materie erhalten werden kann.

Keywords: condensed matter, nonlinear optics, laser, SBHM, SHG, THG, higher and high harmonics, Subharmonics, light-matter interaction, structure of matter

1. INTRODUCTION.

Die Durchbrüche in Theorie und Praxis bestehen darin, dass es bislang in der nichtlinearen Physik nicht möglich war die nichtlinearen Anteile von den linearen Anteilen zu separieren. Dies ist bis heute ein grundlegendes Problem. Die grundlegende Problemlösung besteht darin die nur experimentell zugänglichen Spektren mathematisch zu formulieren. Für diese Probleme wurden in meinem Paper „[PKM2011] neue Strategien entwickelt. Diese werden zunächst aufgegriffen und danach auf das SBHM- Modell angewandt. Dazu wird das kollektive Verhalten der Oberflächenelektronen anhand des Si- SiO₂ Materialsystems untersucht und ein mathematisch- physikalisches Modell entwickelt. SHG und Hohe Harmonische im Si- SiO₂ Materialsystem kann an einer Schnittstellenregion, welche nur wenige Atomlagen dick ist, erzeugt werden, da dort aufgrund asymmetrisch angeordneter Bindungselektronen die Inversionssymmetrie gestört ist und sich so vom Bulk unterscheiden. Aus diesem Grund basiert der mathematische Formalismus für SHG und hohe Harmonische für NZS-Materie auf den Eigenschaften jedes einzelnen Bindungselektrons im asymmetrischen Potential. Die Generation von SHG und hohen Harmonischen kann vorteilhaft durch das vereinfachte Bindungs-Hyperpolarisations- Modell, engl. Simplified bond-hyperpolarizability model (SBHM) beschrieben werden. Der signifikante Vorteil dieses Modells liegt darin, dass die ganze NLO-Theorie auf Atomniveau formuliert wird, welche die Responses aus den Termen der Bindungs-Hyperpolarisationen und der Kristallsymmetrien unter

Einbeziehung der anisotropen Responses der Bindungsladung ergeben. Es werden die ursprünglichen vereinfachenden Annahmen von Powell et al für das SBHM zugrunde gelegt, welche hinreichend genau sind um SHG beschreiben zu können. Dabei ist für eine gegebene Bindung anzunehmen, dass die dazugehörige Ladungsbewegung entlang der Bindungsrichtung ist, welches die Annahme impliziert, dass die Bindungen rotationssymmetrisch sind. Weiters wird die Gültigkeit des mathematisch- physikalischen Modells durch Anwendung der experimentellen SHG Daten von Lübke et al. [1] für oxidierte vicinale (111) Si- Wafer beurteilt.

2. FORMALISM.

In diesem Abschnitt wird die mathematische Struktur nichtlinearer Teilstrahlen der nichtlinearen Licht- Materie Wechselwirkung gezeigt, sowie ihre zugrundeliegende physikalische Natur. Dazu wird zunächst das SBHM Modell exakt gelöst, welche die nichtlineare Licht- Materie Wechselwirkung hervorragend vorhersagt. Dazu betrachten wir das nichtlineare System mittels effizienter numerischer Lösungen von nichtlinearen Differentialgleichungen. Unser Ansatz ist insbesondere attraktiv für Probleme in welche die

- i. effiziente Simulation von nichtlinearen SBHM Spektren, sowie die zuverlässige Vorhersage des Verhaltens, auch im hoch nichtlinearen Regime, erforderlich ist,

- ii. das rein nichtlineare SBHM Subsystem vom dominierenden linearen System für hohe Felder betrachtet werden soll
- iii. das sogar noch kompliziertere lineare SBHM Subsystem entkoppelt vom dominierenden nichtlinearen System im extrem nichtlinearen Regime für hohe Felder betrachtet werden soll.

In dieser Arbeit wird zunächst vorrangig die Wechselwirkung nichtzentrosymmetrischer Systeme mit höheren bichromatischen photonischen Feldern der Form $\tilde{\mathbf{E}}(t) = \mathbf{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \mathbf{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c.$ unter dem Aspekt der Erweiterung auf höhere Harmonischen untersucht. Die Ergebnisse der genauen Untersuchung des Mechanismus zur exakten Beschreibung der Elektron-Multiphotonenwechselwirkung im nichtlinearen Regime wurde erstmals in unserer Publikation 1“ ” [PKM2011] dargestellt und werden dieser Arbeit zugrundegelegt und zur Erweiterung des SBHM- Modells benutzt.

Die gefundenen Lösungsstrukturen dieses nichtlinearen Problems basieren auf den gefundenen asymptotischen Singularitätsgleichungen mittels störungstheoretischer Betrachtung hoher Ordnung in λ der optischen nichtlinearen Differentialgleichung der Form $\left\{ d^2 \tilde{x} / dt^2 + 2\gamma d\tilde{x} / dt + \omega_0^2 \tilde{x} + \alpha \tilde{x}^2 \right\} = -e \lambda \mathbf{E}(t) / m_e$, wobei $(\tilde{x}, t) \in \mathbb{S}^1 \times \mathbb{S}^1$ ist, aber mit globalem \tilde{x} in \mathbb{S}^1 definiert ist und $\gamma \neq 0$ in dissipativer Umgebung. Die nichtlinearen Parameter $\alpha \in \mathbb{R}^1$ sind für Gase, Flüssigkeiten und kondensierte Materie klein. Der Treiberterm $-e \lambda \mathbf{E}(t) / m_e$ mit dem photonischen multichromatischen Feld $\mathbf{E}(t)$ ist hierbei eine \mathbb{C}^∞ Funktion mit 2π - Periodizität.

Das zugrundeliegende nichtlineare Potential $\hat{\mathcal{V}}(\tilde{x}) = -\int \tilde{F} d\tilde{x} = \underbrace{\frac{1}{2} m_e \omega_0^2 \tilde{x}^2 + \frac{1}{3} m_e \alpha \tilde{x}^3}_{\Delta \approx \tilde{x}}$ setzt sich aus dem harmonischen Potential und einem anharmonischen Korrekturterm zusammen. Es werden demnach gerade und ungerade Kräfte in \tilde{x} zugelassen. Dieses Modell beschreibt die Physik der Elektronenbewegung in realen Materialien, weil das aktuelle Potential, das die Elektronen spüren, nicht perfekt parabolisch ist. In realen Kristallen zeigt sich das Wechselwirkungspotential zwischen benachbarten Atomen unsymmetrisch um die Ruhelage und weist aufgrund des starken abstoßenden Potentials für kleine Abstände Asymmetrie auf, bei der der Schwerpunkt der Schwingungszustände wächst, während er bei einem ungestörten Parabelpotential unverändert bleibt und es keine Wechselwirkung zwischen den Phononen gibt. In einem

Kristall liegt nun eine Vielzahl von Eigenfrequenzen ω_j vor. Mit abnehmender Temperatur verbleibt eine immer größere Zahl dieser Oszillatoren im Grundzustand und deren Schwingungsfreiheitsgrade werden immer mehr ausgefroren.

3. MATHEMATICAL STRUCTURE FORMULATION.

A. EXTENDED SBHM- MODEL

Die originalen Annahmen des bisherigen SHBM Modells, welche bislang zufriedenstellend SHG, FHG and so on beschrieben haben sind 1. nur auf schwach nichtlineare Wechselwirkungen beschränkt, da sie approximierte Lösungen darstellen und 2. ist es damit nicht möglich die exakten nicht separierbaren nichtlinearen Spektrenanteile von den linearen Spektrenanteilen zuverlässig zu unterscheiden und zu spezifizieren. sind damit bislang die Spektrenanteile, die für den reinen Oberflächenresponse verantwortlich sind, nicht von den anderen Signalanteilen, die in anderen Regionen (z. B. Bulk) nichtzentrosymmetrischer Materie entstehen hinreichend genau zu unterscheiden und zu spezifizieren, was in der Nichtseparierbarkeit von nichtlinearen und linearen Wellenanteilen in der nichtlinearen Optik (NLO) begründet ist.

In diesem Abschnitt wird die Gültigkeit des in Paper 1 [PKM2011] gezeigten Modells durch Anwendung der experimentellen SHG Daten von Lübke et al. [LBD94] für oxidierte vicinale (111) Si- Wafer beurteilt. Wie man in PAPER (PAPER_1 THEORIE) sehen konnte, kann im Resonanzfall das Bindungselektron im anharmonischen Potential nicht mehr als reine komplexe Lorentzkurve zu einer bestimmten Energie E beschrieben werden. Deshalb wird die Multiresonanzform berechnet um höhere Energieresonanzen zu approximieren und wird auf das SBHM Modell für den SHG- Response für Oberflächenmoleküle angewendet.

Dazu wird für das verbesserte SBHM- Modell auf der Grundlage der nichtlinearen optischen Differentialgleichung folgender Ansatz vorgeschlagen, mit der man den rein nichtlinearen Anteile der Grundharmonischen und von der zweiten Harmonischen SHG bekommt.

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{SHG}^{(8)\alpha} = m\ddot{\mathbf{x}} = & q_j \left(\hat{\mathbf{E}} \hat{\mathbf{b}}_j \right) e^{-i\sigma t'} + q_j \left(\hat{\mathbf{E}} \hat{\mathbf{b}}_j \right) e^{-i2\sigma t'} \\ & - \left(\omega_{GHG}^\alpha \Delta x_{1j} e^{-i\sigma t'} + \omega_{SHG}^\alpha \Delta x_{2j} e^{-i2\sigma t'} \right) \\ & - \left(\omega_{GHG}^\alpha \Delta x_{1j} e^{-i\sigma t'} + \omega_{SHG}^\alpha \Delta x_{2j} e^{-i2\sigma t'} \right)^2 \\ & - b \frac{dx_{1j}}{dt} - b \frac{dx_{2j}}{dt} \end{aligned} \quad (1)$$

mit $\omega_{GHG}^\alpha(\tilde{b}) = \omega_0 + \omega_{\alpha, GHG}^{(8)}(\tilde{b})$ und $\omega_{SHG}^\alpha(\tilde{b}) = \omega_0 + \omega_{\alpha, SHG}^{(8)}(\tilde{b})$

wobei für die Näherung bis 8. Ordnung in λ für die Grundharmonische und für die Second harmonic Generation gilt:

$$\omega_{\alpha,SHG}^{(8)}(\tilde{b}) = \left(-\frac{5\alpha^2\tilde{b}^2}{12\omega_0^3} - \frac{55\alpha^4\tilde{b}^4}{192\omega_0^7} - \frac{8245\alpha^6\tilde{b}^6}{31104\omega_0^{11}} \right) + \mathcal{O}(\lambda^9) \quad (2)$$

$$\omega_{\alpha,SHG}^{(8)}(\tilde{b}) = \left(-1 + \frac{7\tilde{b}^2\alpha^2}{24\omega_0^4} + \frac{491\tilde{b}^4\alpha^4}{5184\omega_0^8} + \frac{985\tilde{b}^6\alpha^6}{23328\omega_0^{12}} \right) + \mathcal{O}(\lambda^{10}) \quad (3)$$

Ein angelegtes optisches Feld bewirkt mit den gewählten Randbedingungen $x = x_0$ eine Änderung der Position x der Partikelladung q . Für den nichzentrosymmetrischen Fall lässt sich \mathbf{x} als Reihenentwicklung in $e^{-i\omega t}$ gemäß $x = x_0 + \Delta x$ mit $\Delta x_j(t') = \Delta x_{j1}e^{-i\omega t'} + \sum_n \Delta x_{jn}e^{-i2n\omega t'} \quad \forall n \in \mathbb{N}^{n>1}$ schreiben.

Für SHG erhält man damit:

$$x = x_0 + \Delta x_{j1}e^{-i\omega t'} + \Delta x_{j2}e^{-i2\omega t'} \quad (4)$$

Mit den gemachten Annahmen für SBHM kann die Bewegung einer Bindungsladung q_j mit der eindimensionalen Bewegungsgleichung für die j -te Bindung berechnet werden in der Form

$$\mathbf{F}_{SHG}^{(8)\alpha} = m\ddot{x} = m \frac{d^2\Delta x_j(t')}{dt'^2} = m \frac{d^2(\Delta x_1e^{-i\omega t'} + \Delta x_2e^{-i2\omega t'})}{dt'^2} \quad (5)$$

und

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{SHG}^{(8)\alpha} &= m\ddot{x} = m \frac{d^2\Delta x_j(t')}{dt'^2} \\ &= m \frac{d^2(\Delta x_1e^{-i\omega t'} + \Delta x_2e^{-i2\omega t'})}{dt'^2} \\ &= q_j (\hat{\mathbf{E}}\hat{\mathbf{b}}_j) e^{-i\omega t'} \\ &\quad - (\omega_{GHG}^\alpha \Delta x_{1j} e^{-i\omega t'} + \omega_{SHG}^\alpha \Delta x_{2j} e^{-i2\omega t'}) \\ &\quad - (\omega_{GHG}^\alpha \Delta x_{1j} e^{-i\omega t'} + \omega_{SHG}^\alpha \Delta x_{2j} e^{-i2\omega t'})^2 \\ &\quad - b \frac{dx_{1j}}{dt} - b \frac{dx_{2j}}{dt} \end{aligned} \quad (6)$$

mit $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t') = \hat{\mathbf{E}}_1 e^{-i\omega t'} + \hat{\mathbf{E}}_2 e^{-i2\omega t'}$ als externes, zeitabhängiges optisches Feld und x als die Auslenkung der j -ten Ladung q_j , aus der Ruhelage x_0 , entlang der Bindungsrichtung $\hat{\mathbf{b}}_j$. Mit der Dämpfungskonstanten b wurde die dissipative Umgebung berücksichtigt. Die Lösungen zweiter und noch höherer Ordnungen $\Delta \mathbf{x}_{12\dots n}$ lassen sich über

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= q_j (\hat{\mathbf{E}}\hat{\mathbf{b}}_j) e^{-i\omega t'} + q_j (\hat{\mathbf{E}}\hat{\mathbf{b}}_j)^2 e^{-2i\omega t'} - (\omega_{GHG}^\alpha)^2 \Delta x_{j1}^2 e^{-i2\omega t'} \\ &= \Delta x_{1j} (-m\omega^2 e^{-i\omega t'} + \omega_{GHG}^\alpha e^{-i\omega t'} - bi\omega e^{-i\omega t'}) \\ &\quad + \Delta x_{2j} (-4m\omega^2 e^{-i2\omega t'} + \omega_{SHG}^\alpha e^{-i2\omega t'} - 2bi\omega e^{-i2\omega t'}) \\ &\quad + 2\omega_{GHG}^\alpha \omega_{SHG}^\alpha \Delta x_{j1} \Delta x_{j2} e^{-i3\omega t'} + \omega_{SHG}^\alpha \omega_{SHG}^\alpha \Delta x_{j2}^2 e^{-i4\omega t'} \end{aligned} \quad (7)$$

im Rahmen des EXTENDED SBHM- Modells für die Amplituden \tilde{b} der Grundharmonischen und SHG angeben zu:

$$\begin{aligned} \Delta x_{1j} &= \frac{q_j (\hat{\mathbf{E}}\hat{\mathbf{b}}_j) e^{-i\omega t'}}{(-m\omega^2 \Delta x_{j1} e^{-i\omega t'} + \omega_{GHG}^\alpha e^{-i\omega t'} - bi\omega e^{-i\omega t'})} \\ &= \frac{q_j (\hat{\mathbf{E}}\hat{\mathbf{b}}_j)}{(-m\omega^2 + \omega_{GHG}^\alpha - bi\omega \Delta x_1)} \end{aligned} \quad (8)$$

und

$$\begin{aligned}
\Delta x_{2j} &= \frac{-\omega_{GHG}^\alpha \omega_{GHG}^\alpha \Delta x_{1j}^2}{(\kappa_2 - 4m\omega^2 - 2bi\omega)} \\
&+ \frac{-\omega_{GHG}^\alpha \omega_{GHG}^\alpha \Delta x_{1j}^2}{\left(\underbrace{+2\omega_{SHG}^\alpha \Delta x_{1j} e^{-i\omega t'}}_{\text{THG COMPONENT}} + \underbrace{\omega_{SHG}^\alpha \Delta x_{2j}^1 e^{-i2\omega t'}}_{\text{FHG COMPONENT}} \right)} \\
&= \frac{-\omega_{GHG}^\alpha \omega_{GHG}^\alpha \alpha_{1j}^2 (\hat{\mathbf{E}} \hat{\mathbf{b}}_j)^2 \hat{\mathbf{b}}_j}{(-4m\omega^2 + \omega_{SHG}^\alpha - 2bi\omega)} \\
&= \frac{-\omega_{GHG}^\alpha \omega_{GHG}^\alpha q_j^2}{(\omega_{SHG}^\alpha - 4m\omega^2 - 2bi\omega)(\omega_{GHG}^\alpha - m\omega^2 - bi\omega)^2}
\end{aligned} \tag{9}$$

Damit ergibt sich mit der neuen Modellbildung für die Hyperpolarisation welche zusätzlich zur positiven SKEWNESS bzw. Skew nichtzentrosymmetrischer nichtlinearer Materie umgekehrt proportional ist. Dies erlaubt uns die lineare Polarisation und die nichtlinearen Hyperpolarisierbarkeiten der j-ten Bindung neu anzugeben.

$$\alpha_{1j} = \frac{\Delta x_{1j}}{(\hat{\mathbf{E}} \hat{\mathbf{b}}_j)^2 \hat{\mathbf{b}}_j} = \frac{q_j}{(\omega_{GHG}^\alpha - m\omega^2 - bi\omega)} \tag{10}$$

und

$$\begin{aligned}
\alpha_{2j}^{SHG} &= \frac{\Delta x_{2j}}{(\hat{\mathbf{E}} \hat{\mathbf{b}}_j)^2 \hat{\mathbf{b}}_j} = \frac{-\omega_{GHG}^\alpha \omega_{GHG}^\alpha \alpha_{1j}^2}{(\kappa_2 - 4m\omega^2 - 2bi\omega)} \\
&= \frac{-\omega_{GHG}^\alpha \omega_{GHG}^\alpha q_j^2}{(\omega_{SHG}^\alpha - 4m\omega^2 - 2bi\omega)(\omega_{GHG}^\alpha - m\omega^2 - bi\omega)^2}
\end{aligned} \tag{11}$$

wobei $(\alpha_j^{(2)}) = (\Delta x_{2j} / ((\hat{\mathbf{E}} \hat{\mathbf{b}}_j)^2 \hat{\mathbf{b}}_j))$ verwendet wurde, mit κ_1 als die skewnessbehaftete Polarisation der Grundharmonischen und $\omega_{GHG}^\alpha, \omega_{SHG}^\alpha$ als die nichtlinearen skewnessbehafteten Hyperpolarisierbarkeiten für die Hauptresonanz und die zweite Harmonische SHG entlang der Bindung. Bemerkenswert bei diesen Gleichungen ist, dass die Nichtlinearität ausschließlich in die Nennerfunktion eingeht und nicht, wie in der aktuellen Literatur nichtlinearer Optik (z. B. Boyd), lediglich als Proportionalitätsfaktor, in der die Amplitude linear direkt beeinflusst wird.

4. APPLICATIONS OF THE EXTENDED SBHM – MODELL - THEORETICAL ANALYSIS.

A. SURFACE NONLINEAR SUSCEPTIBILITY OF TETRAHEDRAL SEMICONDUCTORS.

Für die spezielle Geometrie von singulären (111) Oberflächen gibt es zwei Klassen von Schnittstellenbindungen: Eine Bindung senkrecht zur Schnittstellenebene, und drei gleichwertige Bindungen zwischen den Atomen der Schnittstellenebene und der Atomebene darunter, wie in Abbildung 1 links gezeigt wird. Für vicinale Oberflächen, wird sich eine der drei hinteren (down) Bindungen nicht mehr gleichwertig zu den beiden anderen Bindungen verhalten. Wenn der vicinale Schnitt von 5° gegen die $[11\bar{2}]$ Richtung geht, wird eine der "back" Bindungen eine "step" Bindung, d. h. diese Bindung liegt in der Schnittebene. In diesem Fall wird der vertikalen "up" Bindung eine komplexe Hyperpolarisation α_u zugewiesen und den drei gleichwertigen hinteren Bindungen eine Hyperpolarisation α_d .

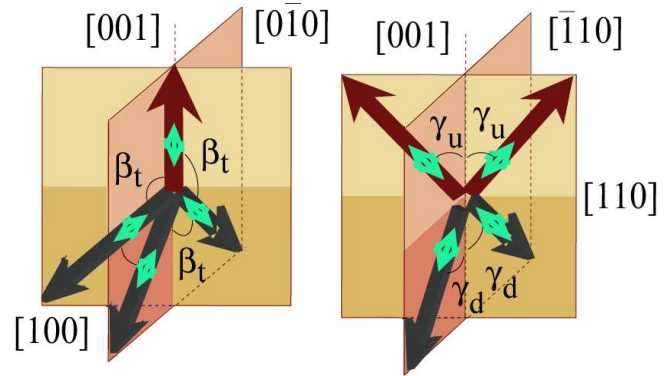


Abbildung 1 zeigt die tetraedrische Elektronenstruktur von (111) Si- SiO₂- Oberflächen, welche gewöhnlich eine "up" Bindung und drei "back" Bindungen aufweisen (links). Zum Vergleich ist die räumliche Anordnung der Elektronenstruktur für (001)- Oberflächen gezeigt (Rechts). Die beiden "upper" Bindungen befinden sich in der xz- Ebene mit den Bindungswinkeln γ_u und die beiden "down" Bindungen sind in der yz- Ebene orientiert mit den Bindungswinkeln γ_d . Dabei wurde die Konvention benutzt, in der alle Bindungen vom Zentral-Atom wegzeigen und in die äußerste Ebene gerichtet sind.

Die Bindungsanordnungen an den Schnittstellen selbst sind die gleichen, wie jene des Bulkmaterials und das abgestrahlte Feld ergibt sich aus der kohärenten Überlagerung der Strahlung von jeder Bindung, welche im Rahmen der Dipolmomentnäherung berechnet wurde.

B. NONLINEAR SURFACE RESPONSE:
ANALYTIC SOLUTIONS FOR SHG INTENSITIES
FOR SINGULAR (111)- AND (001)- SILIZIUM
SURFACES.

Der Modellansatz des SBHM und die Hauptresultate für nichtzentrosymmetrische Materie können wie folgt zusammengefasst werden. In den Bindungen werden die Hyperpolarisationen erzeugt, die von der Art der Bindung (up, back, step) abhängig sind. Die Dipolkomponenten gerader Ordnung $p_{2lj}^{\text{int}}, p_{4lj}^{\text{int}}, p_{6lj}^{\text{int}}, \dots, p_{2nj}^{\text{int}}$ sind entsprechend gekoppelt mit den longitudinalen Hyperpolarisationen der Elektronen der j-ten Bindung im anharmonischen Potential. Diese Dipolkomponenten können für NZS Systeme geschrieben werden mit:

$$\hat{p}_{2nj}^l = q_j \Delta x_{2n} \hat{\mathbf{b}}_j = \alpha_{2nj}^l (\hat{\mathbf{b}}_j \cdot \hat{\mathbf{E}})^{2n} \hat{\mathbf{b}}_j \quad (12)$$

Die einzelnen Dipolmomente $\mathbf{p}_j^{(l)}$ jeder beteiligten Bindung j des n-ten tetraedrisch koordinierten Silizium-Zentralatoms mit $1 \leq j \leq 4$, können zum Gesamtbeitrag der Oberfläche aufsummiert werden. Damit erhält man das Dipolmoment, welches für den diskreten und kontinuierlichen Fall als Mittelung über die Eigenschaften einer Einheitszelle formuliert werden kann:

$$\mathbf{P}^{(2N),\text{int}} = \frac{1}{V} \sum_j p_j^{(2N),\text{int}} = \frac{1}{V} \sum_{1 \leq j \leq 4} (\hat{\mathbf{b}}_j \cdot \hat{\mathbf{E}})^{2N} \hat{\mathbf{b}}_j \quad (13)$$

Die beobachtbaren Intensitäten $\tilde{I}_{ff}^{2\sigma}, \tilde{I}_{ff}^{4\sigma}, \tilde{I}_{ff}^{6\sigma}, \dots, \tilde{I}_{ff}^{2n\sigma}$ im Fernfeld, d. h. weit von der Probe entfernt, sind proportional zum Betragsquadrat $|\tilde{E}_{ff}^{2n\sigma}|^2$ der Felder $\tilde{E}_{ff}^{2n\sigma}$, welche die Summen der kohärenten Strahlungsfelder sind, die durch die verschiedenen Bindungen induziert werden. Diese Felder können für nichtzentrosymmetrische Makromoleküle beschrieben werden mit:

$$\begin{aligned} E_{ff}^{2N\sigma} &= k^2 \frac{e^{ikr}}{r} \alpha_j^{(2)} \sum_j (\hat{K} \times (\hat{\mathbf{b}}_j \times \hat{K})) (\hat{\mathbf{b}}_j \cdot \mathbf{E})^{2N} \\ &= k^2 \frac{e^{ikr}}{r} \alpha_j^{(2)} \sum_j ((K \circ K) \hat{\mathbf{b}}_j - K (\hat{\mathbf{b}}_j \circ K)) (\hat{\mathbf{b}}_j \cdot \mathbf{E})^{2N} \\ &= k^2 \frac{e^{ikr}}{r} \alpha_j^{(2)} \sum_j (\hat{\mathbf{b}}_j - K (K \cdot \hat{\mathbf{b}}_j)) (\hat{\mathbf{b}}_j \cdot \mathbf{E})^{2N} \end{aligned} \quad (14)$$

Um das System auf messbare Größen zurückzuführen, können wir mit der Polarisationsdichte argumentieren und erhalten für Makromoleküle:

$$\begin{aligned} E_{ff}^{2N\sigma} &= \alpha_{2Nj}^{(2)} k^2 \frac{e^{ikr}}{r} [\hat{I} - \hat{K}\hat{K}] \sum_j p_j \\ &\propto [\hat{I} - \hat{K}\hat{K}] \times \\ &\times \left(\sum_j (\alpha_{2Nj} \hat{\mathbf{b}}_j \hat{\mathbf{b}}_j \hat{\mathbf{b}}_j \hat{\mathbf{b}}_j \dots \hat{\mathbf{b}}_j^{2N}) \hat{\mathbf{b}}_j \right) \\ &\times \times \times \times \hat{\mathbf{E}} \hat{\mathbf{E}} \hat{\mathbf{E}} \dots \times \hat{\mathbf{E}}^{2N} \end{aligned} \quad (15)$$

mit \hat{I} als Einheitstensor (2N+1)-ter Stufe und \hat{K} als Einheitswellenvektor in Richtung der \mathbf{b}_j , welcher der Beziehung $\hat{\mathbf{b}}_j - K (\hat{\mathbf{b}}_j \circ K) = \hat{\mathbf{b}}_j - \hat{\mathbf{b}}_j (KK) = \hat{\mathbf{b}}_j (I - \hat{K}\hat{K})$ genügt. Insgesamt ist $[I - \hat{K}\hat{K}] = \hat{p}\hat{p} + \hat{s}\hat{s}$ der

Projektionsoperator der emittierten Strahlung, mit \hat{p} und \hat{s} als Einheitsvektoren parallel zu den Strahlungsfeldern entsprechend ihrer jeweiligen \hat{p}, \hat{s} Polarisationen. Diese Gleichungen haben die Form von externen Projektionsoperatoren, welche auf die Produkte von \mathbf{b}_j wirkt. Diese Operationen stellen ein Rezept bereit um eine Untergruppe von kompletten Sätzen von Funktionen (xxx, xxy etc. für SHG) zu generieren, die konsistent sind mit der Symmetrie der Schnittstelle. Die späteren Berechnungen gestalten sich vorteilhaft, wenn eine der Bindungen und die z-Achse normal zur Schnittstelle orientiert sind und eine der drei gleichwertigen Bindungen in der xz-Ebene liegt. In diesem Fall erhalten wir für die "up", "step" und den zwei gleichwertigen "down" Bindungen für jedes vierfach-koordinierte Schnittstellenatom in kartesischen Koordinaten:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{b}}_1 &= \hat{\mathbf{z}}, \quad \hat{\mathbf{b}}_2 = \frac{\sqrt{8}}{3} \hat{\mathbf{x}} - \frac{1}{3} \hat{\mathbf{z}}, \\ \hat{\mathbf{b}}_3 &= -\frac{\sqrt{2}}{3} \hat{\mathbf{x}} \pm \frac{\sqrt{6}}{3} \hat{\mathbf{y}} - \frac{1}{3} \hat{\mathbf{z}} \end{aligned} \quad (16)$$

Für die Analytische Form der HHG Intensitäten für singuläre (111) Schnittstellen sind die Bindungswinkel zu berücksichtigen. Die Bindungen \mathbf{b}_j von (111) Schnittstellen in Kristallographischen Koordinaten lauten:

up Bindung:

$$\hat{\mathbf{b}}_1 = \hat{\mathbf{z}} \quad (17)$$

step Bindung:

$$\hat{\mathbf{b}}_2 = \sin \beta \hat{\mathbf{x}} + \cos \beta \hat{\mathbf{z}} \quad (18)$$

back Bindungen:

$$\hat{\mathbf{b}}_{3,4} = -\frac{1}{2} \sin \beta \hat{\mathbf{x}} \pm \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \beta \hat{\mathbf{y}} + \cos \beta \hat{\mathbf{z}} \quad (19)$$

wobei eine der "back" Bindungen in die xz -Ebene gedreht wurde, die der Koordinatentransformation bezüglich der kartesischen Koordinaten mit

$(\sqrt{8}/3) \hat{\mathbf{x}} \rightarrow \hat{\mathbf{x}}$, $(-1/3) \hat{\mathbf{z}} \rightarrow \hat{\mathbf{z}}$ und bezüglich der

Bindungswinkel-Koordinaten mit

$$\hat{\mathbf{b}}_2 \rightarrow \hat{\mathbf{b}}_2 = \sin \beta \hat{\mathbf{x}} + \cos \beta \hat{\mathbf{z}} \quad \text{und}$$

$$\hat{\mathbf{b}}_3 \rightarrow \hat{\mathbf{b}}_3 = \sin \beta \hat{\mathbf{x}} \pm \sin \beta \hat{\mathbf{y}} + \cos \beta \hat{\mathbf{z}} \quad \text{genügt. Dies}$$

bewirkt eine Transformation der y -Koordinate, die in der Mitte der Verbindungslinie zu liegen kommt, mit $(\sqrt{6}/3) \hat{\mathbf{y}} \rightarrow (\sqrt{3}/2) \hat{\mathbf{y}}$. Der Bindungswinkel β entspricht

dem Tetraederwinkel mit $\beta_t = 109^\circ$. Die Wellenvektoren $\hat{\mathbf{k}} = -\hat{\mathbf{x}} \sin \theta_i - \hat{\mathbf{z}} \cos \theta_i$ und $\hat{\mathbf{k}} = -\hat{\mathbf{x}} \sin \theta_0 + \hat{\mathbf{z}} \cos \theta_0$

beschreiben das einfallende Feld und das zu beobachtende emittierte Feld relativ zu den Laborkoordinaten. Das einfallende und das beobachtbare Feld in den Laborkoordinaten vorliegend, stehen senkrecht aufeinander und können mit s - (TE-) und p - (TM-) polarisierten Moden beschrieben werden. Die zu berücksichtigenden

Komponenten sind für s - polarisiertes Licht $\hat{\mathbf{E}}_{si} = \hat{E}_{si} \hat{\mathbf{y}}$ und

$\hat{\mathbf{E}}_{s0} = \hat{E}_{s0} \hat{\mathbf{y}}$ und für p - polarisiertes Licht

$$\hat{\mathbf{E}}_{pi} = \hat{E}_{pi} \hat{p}_i = \hat{E}_{pi} (-\cos \theta_i \hat{\mathbf{x}} + \sin \theta_i \hat{\mathbf{z}}) \quad \text{und}$$

$$\hat{\mathbf{E}}_{p0} = \hat{E}_{p0} \hat{p}_0 = \hat{E}_{p0} (\cos \theta_0 \hat{\mathbf{x}} + \sin \theta_0 \hat{\mathbf{z}}). \quad \text{Der}$$

Projektionsoperator belässt die s -Komponenten unverändert, währenddessen die p - polarisierten Komponenten die

Linearkombination $p_x \cos \theta_0 + p_z \sin \theta_0$ konstruieren.

Die s - und p - polarisierten Moden führen zu den jeweiligen Beobachtungs-Kombinationen, die konventionell mit p - p , p - s , s - p und s - s bezeichnet werden, wobei sich der erste Buchstabe auf die Polarisationen der einfallenden und der zweite Buchstabe auf die Polarisationen der emittierten Strahlung bezieht.

C. EXTENDED SBHM IN KRISTALLOGRAPHISCHEN KOORDINATEN

Die Berechnung erfolgt mittels Kleinmann's Symmetrie über triadische Produkte in Richtung der beteiligten Bindungen, d. h. den Bindungsvektoren, in der zugrunde gelegten kartesischen Basis mit den Basisvektoren $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ wird ein Tensorprodukt zugeordnet, der Form

$$(\hat{b}, \hat{b}, \hat{b}) \mapsto \hat{b} \otimes \hat{b} \otimes \hat{b} \quad \text{mit} \quad \hat{b} = b_x \hat{\mathbf{x}} + b_y \hat{\mathbf{y}} + b_z \hat{\mathbf{z}}. \quad \text{Unter}$$

Berücksichtigung ihrer Symmetrieeigenschaften und den heraus mittelnden ungeraden Projektionen, findet man für die Summierung über alle Bindungselektronen die einzelnen Polarisations-Komponenten zu:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{x}}: & -\frac{3}{4} \sin^3 \beta \hat{\mathbf{x}} \hat{\mathbf{E}}_{\hat{\mathbf{y}}} \hat{\mathbf{E}}_{\hat{\mathbf{y}}} + \frac{3}{4} \sin \beta \sin 2\beta \hat{\mathbf{x}} \hat{\mathbf{E}}_{\hat{\mathbf{z}}} \hat{\mathbf{E}}_{\hat{\mathbf{x}}} \\ \hat{\mathbf{y}}: & \frac{3}{2} \sin^2 \beta \cos \beta \hat{\mathbf{y}} \hat{\mathbf{E}}_{\hat{\mathbf{z}}} \hat{\mathbf{E}}_{\hat{\mathbf{y}}} - \frac{3}{4} \sin^3 \beta \hat{\mathbf{y}} \hat{\mathbf{E}}_{\hat{\mathbf{x}}} \hat{\mathbf{E}}_{\hat{\mathbf{y}}} \\ \hat{\mathbf{z}}: & (3 \cos^3 \beta + 1) \hat{\mathbf{z}} \hat{\mathbf{E}}_{\hat{\mathbf{z}}} \hat{\mathbf{E}}_{\hat{\mathbf{z}}} + \frac{3}{2} \sin^2 \beta \cos \beta \hat{\mathbf{z}} \hat{\mathbf{E}}_{\hat{\mathbf{x}}} \hat{\mathbf{E}}_{\hat{\mathbf{x}}} \\ & + \frac{3}{2} \sin^2 \beta \cos \beta \hat{\mathbf{z}} \hat{\mathbf{E}}_{\hat{\mathbf{y}}} \hat{\mathbf{E}}_{\hat{\mathbf{y}}} \end{aligned} \quad (20)$$

Damit können wir auf die individuellen Bindungsbeiträge schließen und erhalten:

„up“- Bindung:

$$\sum_z p_z^{up} = \frac{\alpha_u}{\omega_u^\alpha(\tilde{b})} \hat{\mathbf{z}} = \frac{1}{\omega_{u,eff}^\alpha(\tilde{b})} \hat{\mathbf{z}} \quad (21)$$

$$\text{mit } \omega_{SHG}^\alpha(\tilde{b}) = \omega_0 + \varpi_{\alpha,SHG}^{(8)}(\tilde{b})$$

„down“- Bindungen:

$$\sum_z p_z^d = \frac{\alpha_d}{\omega^\alpha(\alpha_d, \tilde{b})} \cos^3 \beta \hat{\mathbf{z}} \quad (22)$$

$$\sum_{xz} p_x^d = \frac{3}{4} \frac{\alpha_d}{\omega^\alpha(\alpha_d, \tilde{b})} \sin \beta \sin 2\beta \hat{\mathbf{x}} E_z E_x \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \sum_{xx} p_x^d + \sum_{yy} p_y^d &= \sum_{xy} p_x^d + \sum_{xy} p_y^d \\ &= \frac{3}{2} \frac{\alpha_d}{\omega^\alpha(\alpha_d, \tilde{b})} \sin^2 \beta \cos \beta \hat{\mathbf{z}} + \frac{3}{2} \alpha_d \sin^2 \beta \cos \beta \hat{\mathbf{z}} \\ &= \frac{3}{4} \alpha_d \sin \beta \sin 2\beta \hat{\mathbf{z}} + \frac{3}{4} \alpha_d \sin \beta \sin 2\beta \hat{\mathbf{z}} \\ &= \frac{3}{2} \frac{\alpha_d}{\omega^\alpha(\alpha_d, \tilde{b})} \sin \beta \sin 2\beta \hat{\mathbf{z}} \end{aligned} \quad (24)$$

Zur Berechnung der Quadrupolbeiträge die von der Oberfläche generiert werden, muss die Kristallrotation berücksichtigt werden. Den allgemeinen longitudinalen Beitrag für nichtzentrosymmetrische Materie erhalten wir über die makroskopische Polarisation, welche die Bindungstransformation für jede Bindung b_j enthält:

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}^{(2N),l} &= \frac{1}{V} \sum_j \alpha_{2Nj} (\hat{\mathbf{b}}_j \cdot \hat{\mathbf{E}})^{2N} \hat{\mathbf{b}}_j \\
&= qM(\phi) M' \sum_j \alpha_{2Nj} (\hat{\mathbf{E}} \cdot \hat{\mathbf{b}}_j)^{2N} \hat{\mathbf{b}}_j \\
&= q \sum_j \alpha_{2Nj} (M(\phi) M' \hat{\mathbf{b}}_j) \cdot ((M(\phi) M' \hat{\mathbf{b}}_j) \cdot \hat{\mathbf{E}})^{2N}
\end{aligned} \tag{25}$$

mit M' als Matrix, welche die Kristallrotation beschreibt und $M(\phi)$ als Rotationsmatrix um den Azimuthwinkel. Der Projektionsoperator ist an der Grenzfläche stetig und erhalten mit $[I - \hat{K}\hat{K}] = [I - \hat{k}_i\hat{k}_i] = [I - \hat{k}_0\hat{k}_0]$ für die Projektionen des einfallenden und emittierten Strahles in der Polarisationskombination pp folgenden Satz von Gleichungen:

$$\begin{aligned}
[I - \hat{k}_0\hat{k}_0] &= \hat{p}\hat{p} + \hat{s}\hat{s} \\
&= \cos^2 \theta_0 \hat{\mathbf{x}} - 2 \cos \theta_0 \sin \theta_0 \hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{z}} \\
&\quad + \sin^2 \theta_0 \hat{\mathbf{z}}
\end{aligned} \tag{26}$$

$$\begin{aligned}
[I - \hat{k}_i\hat{k}_i] &= \hat{p}\hat{p} + \hat{s}\hat{s} \\
&= 1 - (-\hat{\mathbf{x}} \sin \theta_i - \hat{\mathbf{z}} \cos \theta_i)^2 \\
&= 1 - (\hat{\mathbf{x}} \sin^2 \theta_i + \hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{z}} 2 \cos \theta_i \sin \theta_i + \hat{\mathbf{z}} \cos^2 \theta_i) \\
&= 1 - \hat{\mathbf{x}} \sin^2 \theta_i + 1 - \hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{z}} 2 \cos \theta_i \sin \theta_i + 1 - \hat{\mathbf{z}} \cos^2 \theta_i \\
&= \cos^2 \theta_i \hat{\mathbf{x}} + 1 - 2 \cos \theta_i \sin \theta_i \hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{z}} + \sin^2 \theta_i \hat{\mathbf{z}}
\end{aligned} \tag{27}$$

Das einfallende und emittierte Feld der „up“- Bindung genügt folgendem Satz von Gleichungen:

$$\hat{\mathbf{E}}_{pi} = \hat{\mathbf{E}}_{p0}, \quad \hat{P}_i = \hat{P}_0 \tag{28}$$

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{E}}_{pi} &= \hat{E}_{pi} \hat{P}_i = \hat{E}_{pi} \hat{P}_0 = [I - \hat{K}\hat{K}] \hat{P}_0 \\
&= \cos^2 \theta_i \cos \theta_0 \hat{\mathbf{x}} + \sin^2 \theta_i \sin \theta_0 \hat{\mathbf{z}}
\end{aligned} \tag{29}$$

$$\hat{\mathbf{E}}_{p0} = \hat{E}_{p0} \hat{P}_0 = \hat{E}_{p0} (\cos \theta_0 \hat{\mathbf{x}} + \sin \theta_0 \hat{\mathbf{z}}) \tag{30}$$

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{E}}_{p0} &= \left(\cos^2 \theta_i \cos \theta_0 \underset{=0}{\hat{\mathbf{x}}} + \sin^2 \theta_i \sin \theta_0 \hat{\mathbf{z}} \right) \\
&\quad \times [\cos \theta_0 \hat{\mathbf{x}} + \sin \theta_0 \hat{\mathbf{z}}] \\
&= \sin^2 \theta_i \sin \theta_0 \hat{\mathbf{z}} [\cos \theta_0 \hat{\mathbf{x}} + \sin \theta_0 \hat{\mathbf{z}}]
\end{aligned} \tag{31}$$

Für die Einfall- und Emissionspolarisation erhalten wir insgesamt für die verschiedenen Bindungstypen:

„up“- Bindung:

$$\begin{aligned}
E_{ff}^{2\sigma, pp, u} &= \frac{\alpha_u}{\omega^\alpha(\alpha_u, \tilde{b})} \sin^2 \theta_i \sin \theta_0 \\
&\quad \times [\hat{\mathbf{x}} \cos \theta_0 + \hat{\mathbf{z}} \sin \theta_0]
\end{aligned} \tag{32}$$

„down“- Bindungen:

$$\begin{aligned}
E_{ffd}^{2\sigma, pp} &= \frac{\alpha_d}{\omega^\alpha(\alpha_d, \tilde{b})} \cos^3 \beta \sin^2 \theta_i \sin \theta_0 \\
&\quad \times [\hat{\mathbf{x}} \cos \theta_0 + \hat{\mathbf{z}} \sin \theta_0]
\end{aligned} \tag{33}$$

$$\begin{aligned}
E_{ffd}^{2\sigma, pp} &= -\frac{3}{4} \frac{\alpha_d}{\omega^\alpha(\alpha_d, \tilde{b})} \sin \beta \sin 2\beta \sin 2\theta_i \cos \theta_0 \\
&\quad \times [\hat{\mathbf{x}} \cos \theta_0 + \hat{\mathbf{z}} \sin \theta_0]
\end{aligned} \tag{34}$$

$$\begin{aligned}
E_{ffd}^{2\sigma, pp} &= +\frac{\alpha_d}{\omega^\alpha(\alpha_d, \tilde{b})} \frac{3}{4} \sin^3 \beta \cos^2 \theta_i \cos \theta_0 \cos 3\beta \\
&\quad \times [\hat{\mathbf{x}} \cos \theta_0 + \hat{\mathbf{z}} \sin \theta_0]
\end{aligned} \tag{35}$$

In dieser Modellbildung lassen sich die von der Oberfläche generierten Felder für alle vier Polarisations- Kombinationen pp, ps, sp und ss aufschreiben:

pp- Polarisation:

$$\begin{aligned}
E_{ff}^{2\sigma,pp} &= [\hat{\mathbf{x}} \cos \theta_0 + \hat{\mathbf{z}} \sin \theta_0] \\
&\times \left\{ \frac{\alpha_u}{\omega^\alpha(\alpha_u, \tilde{b})} \sin^2 \theta_i \sin \theta_0 \right. \\
&+ \frac{\alpha_d}{\omega^\alpha(\alpha_d, \tilde{b})} \cos^3 \beta \sin^2 \theta_i \sin \theta_0 \\
&+ \frac{\alpha_d}{\omega^\alpha(\alpha_d, \tilde{b})} \frac{3}{4} \sin \beta \sin 2\beta \cos^2 \theta_i \sin \theta_0 \\
&- \frac{\alpha_d}{\omega^\alpha(\alpha_d, \tilde{b})} \frac{3}{4} \sin \beta \sin 2\beta \sin 2\theta_i \cos \theta_0 \\
&\left. + \frac{\alpha_d}{\omega^\alpha(\alpha_d, \tilde{b})} \frac{3}{4} \sin^3 \beta \cos^2 \theta_i \cos \theta_0 \cos 3\phi \right\} \quad (36)
\end{aligned}$$

ps- Polarisation:

$$E_{ff}^{2\sigma,ps} = +\hat{\mathbf{y}} \frac{\alpha_d}{\omega^\alpha(\alpha_d, \tilde{b})} \frac{3}{4} \sin^3 \beta \cos^2 \theta_i \sin 3\phi \quad (37)$$

sp- Polarisation:

$$\begin{aligned}
E_{ff}^{2\sigma,sp} &= [\hat{\mathbf{x}} \cos \theta_0 + \hat{\mathbf{z}} \sin \theta_0] \\
&\times \left\{ -\frac{\alpha_d}{\omega^\alpha(\alpha_d, \tilde{b})} \frac{3}{4} \sin^3 \beta \cos \theta_0 \cos 3\phi \right. \\
&\left. + \frac{\alpha_d}{\omega^\alpha(\alpha_d, \tilde{b})} \sin \beta \sin 2\beta \sin \theta_0 \right\} \quad (38)
\end{aligned}$$

ss- Polarisation:

$$E_{ff}^{2\sigma,ss} = -\hat{\mathbf{y}} \frac{\alpha_d}{\omega^\alpha(\alpha_d, \tilde{b})} \frac{3}{4} \sin^3 \beta \sin 3\phi \quad (39)$$

D. MATHEMATICAL SPECTRAL- EQUATIONS OF EXTENDED SBHM

Um die SHG Terme beobachten und in Abhängigkeit der Kristallkoordinaten messen zu können ist es notwendig das System weit weg von Resonanzen, am Übergangsgebiet, diekt an den Singularitäten zu betrachten, weil der Kristall im Übergangsgebiet für mehrere Atomlagen (i. d. R. 5- 6 Atomlagen - Transparenzfenster) transparent wird. Damit

erhalten wir für die Hyperpolarisationen für Grundharmonische und SHG:

$$\alpha_{1j}^{GHG} = \alpha_j^{(1)} = \frac{q_j}{(-m\varpi^2 + \omega_{GHG}^\alpha(\tilde{b}) - bi\varpi)} \approx \frac{q_j}{\omega_{GHG}^\alpha(\tilde{b})} \quad (40)$$

$$\begin{aligned}
\alpha_{2j}^{SHG} &= \frac{-\omega_{GHG}^\alpha \omega_{GHG}^\alpha q_j^2}{(\omega_{SHG}^\alpha - 4m\varpi^2 - 2bi\varpi)(\omega_{GHG}^\alpha - m\varpi^2 - bi\varpi)^2} \\
&\approx \frac{\omega_{GHG}^\alpha \omega_{GHG}^\alpha q_j}{(\omega_{GHG}^\alpha)^2} \frac{q_j}{\omega_{SHG}^\alpha} = \frac{q_j q_j}{\omega_{SHG}^\alpha} = \alpha_j^{(2)} \quad (41)
\end{aligned}$$

Dieses Ergebnis entspricht dem Anteil der nichtlinearen reinen Hyperpolarisierbarkeit der j- ten Bindung für SHG. Daraus erkennt man, dass die nichtlineare Hyperpolarisation für SHG zusätzlich von den nichtlinearen SHG Frequenz-Koeffizienten abhängt. Damit wird die Hyperpolarisation für SHG Frequenzabhängig und kann wie folgt formuliert werden: $\alpha_{2j} \propto (1/\omega_{SHG}^{(8)\alpha}(\tilde{b}))$

$$\alpha_j^{(2)} = \frac{q_j}{\omega_{GHG}^{(8)\alpha}(\tilde{b})} + \mathcal{O}(\lambda^{10}) \quad (42)$$

wobei für SHG für die up und down Bindungen gilt:

$$\begin{aligned}
\alpha_{j,u}^{(2)} &\propto \frac{1}{\varpi_{SHG,eff}^{(8)}(\alpha_u, \tilde{b})} + \mathcal{O}(\lambda^{10}) \\
&= \left[\frac{\tilde{b}^2}{24\omega_0^3} \left(-1 + \frac{7\tilde{b}^2 \alpha_u^2}{24\omega_0^4} + \frac{491\tilde{b}^4 \alpha_u^4}{5184\omega_0^8} + \frac{985\tilde{b}^6 \alpha_u^6}{23328\omega_0^{12}} \right) \right]^{-1} \\
&= \left[\frac{\tilde{b}^2 \alpha_u}{24\omega_0^3} \left(-1 + \frac{7\tilde{b}^2 \alpha_u^2}{24\omega_0^4} + \frac{491\tilde{b}^4 \alpha_u^4}{5184\omega_0^8} + \frac{985\tilde{b}^6 \alpha_u^6}{23328\omega_0^{12}} \right) \right]^{-1} \\
&= \frac{\alpha_u}{\varpi_{SHG}^{(8)}(\alpha_u, \tilde{b})} + \mathcal{O}(\lambda^{10}) \quad (43)
\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
\alpha_{j,d}^{(2)} &\propto \frac{1}{\varpi_{SHG,eff}^{(8)}(\alpha_d, \tilde{b})} + \mathcal{O}(\lambda^{10}) \\
&= \left[\frac{\tilde{b}^2}{24\omega_0^3} \left(-1 + \frac{7\tilde{b}^2 \alpha_d^2}{24\omega_0^4} + \frac{491\tilde{b}^4 \alpha_d^4}{5184\omega_0^8} + \frac{985\tilde{b}^6 \alpha_d^6}{23328\omega_0^{12}} \right) \right]^{-1} \\
&= \left[\frac{\tilde{b}^2 \alpha_d}{24\omega_0^3} \left(-1 + \frac{7\tilde{b}^2 \alpha_d^2}{24\omega_0^4} + \frac{491\tilde{b}^4 \alpha_d^4}{5184\omega_0^8} + \frac{985\tilde{b}^6 \alpha_d^6}{23328\omega_0^{12}} \right) \right]^{-1} \\
&= \frac{\alpha_d}{\varpi_{SHG}^{(8)}(\alpha_d, \tilde{b})} + \mathcal{O}(\lambda^{10}) \quad (44)
\end{aligned}$$

Bemerkenswert ist hierbei, dass hier jetzt im neu entwickelten erweiterten SBHM- Modell das resultierende erweiterte SBHM- Spektrum mit weiteren Parametern, wie die Amplitude b, das extern eingestrahle, optische Feld und dem Nichtlinearitätsparameter α beschrieben werden kann.

Damit lassen sich SBHM Spektren für Oberflächen exakt und zuverlässig vorhersagen, da aufgrund der Singularitätskurven Ort und Impuls eines Teilchens exakt vorhersagbar wird. Aufgrund der Umgehung bzw. Aushebelung dieses fundamentalen physikalischen Prinzip lassen sich die linearen und nichtlinearen anteile des Spektrums zuverlässig trennen und deuten. Dadurch kann auch das Auflösungsvermögen von spektralen optischen Messungen erhöht werden.

E. NONLINEAR PROPAGATION SIGNATURE OF STATIONARY AND ROTATING SYSTEMS BY NONCENTROSYMMETRIC MATTER

Um die rein nichtlinearen transmittierten und absorbierten Feldanteile zu erhalten müssen wir nur von der Oberfläche über die Kohärenzlänge L integrieren. Das Fernfeld des SBHM –Modells in Kristallkoordinaten bezüglich der SHG Emmission lässt sich über die Integration der Kohärenzlänge L der Materie beschreiben gemäß:

$$\begin{aligned} E_{ff}^{2\omega,ss,pp,sp,ps} &= k^2 \int_{l_0}^L dr \frac{e^{iMr}}{r} \alpha_j^{(2)} \sum_j \left((K \circ K) \hat{b}_j - K(\hat{b}_j \circ K) \right) (\hat{b}_j \cdot E)^2 \\ &= k^2 \int_{l_0}^L dl e^{iMl\phi} \frac{q_j^2}{\omega_{SHG}^\alpha(\tilde{b})} \sum_j \left((K \circ K) \hat{b}_j - K(\hat{b}_j \circ K) \right) (\hat{b}_j \cdot E)^2 \\ &= k^2 \frac{e^{iMl\phi} - e^{iMl_0\phi}}{i\Delta kL\phi - i\Delta k l_0\phi} \frac{q_j^2}{\omega_{SHG}^\alpha(\tilde{b})} \sum_j \left((K \circ K) \hat{b}_j - K(\hat{b}_j \circ K) \right) (\hat{b}_j \cdot E)^2 \end{aligned} \quad (45)$$

Für höhere Näherungen nimmt die Amplitude nichtlinearer Felder sehr schnell ab (wegen komplexer Dämpfung, evaneszente Wellen), so dass tatsächlich nur Intensitäten bei Frequenzen $(p/q)\omega_{nm}$ mit kleinem p , q , leicht beobachtet werden können. Demnach ist der ausgeprägteste Vertreter nichtlinearer Felder die SHG. Das vom rotierenden Kristall emittierte Licht in Kristallkoordinaten erhält man durch Phasenanpassung:

$$\begin{aligned} I_{ff}^{2\omega} &\propto \frac{k^4}{\omega_{SHG}^\alpha(\tilde{b})} \left| \frac{e^{i\Delta kL\phi} - e^{i\Delta k l_0\phi}}{i\Delta kL\phi - i\Delta k l_0\phi} \right|^2 \circ \left(E_{ff}^{2\omega,ss,pp,sp,ps} \right)^2 \\ &\propto \frac{k^4}{\omega_{SHG}^\alpha(\tilde{b})} \left| \frac{e^{i\Delta kL\phi} - 1}{i\Delta k} \right|^2 \circ \left(E_{ff}^{2\omega,ss,pp,sp,ps} \right)^2 \end{aligned} \quad (46)$$

Damit erhält man direkt die Lösung der von der Materie abgestrahlten nichtlinearen Intensität, die man bislang nur durch langwierige aufwändige und komplizierte Rechnungen z. B. über Tensoranalysis erhält. Als Ergebnis ergibt sich eine sinusoidale cardinale und sinusoidale Abhängigkeit der SHG Intensität in Abhängigkeit des Amplitudenparameters \tilde{b} und

des Nichtlinearitätsparameters α des Azimutalwinkels, sowie des Wellenvektors k und der Kohärenzlänge L an der Oberfläche gemäß des entwickelten Ausdruckes für ruhende Systeme wie nachfolgend gezeigt:

$$\begin{aligned} I_{ff}^{2\omega,pol} &= \frac{k^4 L^2}{\left(\omega_{SHG}^\alpha(\tilde{b}) \right)^2} \frac{\sin^2(\Delta kL/2)}{(\Delta kL/2)^2} \times \left(E_{ff}^{2\omega,ss,pp,sp,ps} \right)^2 \\ I_{ff}^{2\omega,pol} &= \frac{k^4 L^2}{\left(\omega_{SHG}^\alpha(\tilde{b}) \right)^2} \frac{\sin^2(\Delta kL/2)}{(\Delta kL/2)^2} \times (MOD.SBHM^\alpha)^2 \\ &\dots\dots\dots (47) \end{aligned}$$

beziehungsweise für rotierende Systeme:

$$\begin{aligned} I_{ff}^{2\omega,pol} &= \frac{k^4 L^2}{\left(\omega_{SHG}^\alpha(\tilde{b}) \right)^2} \frac{\sin^2(\Delta kL\phi/2)}{(\Delta kL/2)^2} \times \left(E_{ff}^{2\omega,ss,pp,sp,ps} \right)^2 \\ I_{ff}^{2\omega,pol} &= \frac{k^4 L^2}{\left(\omega_{SHG}^\alpha(\tilde{b}) \right)^2} \frac{\sin^2(\Delta kL\phi/2)}{(\Delta kL/2)^2} \times (SBHM^\alpha)^2 \\ &\dots\dots\dots (48) \end{aligned}$$

F. NONLINEAR TRANSMISSION SIGNATURE OF STATIONARY AND ROTATING SYSTEMS BY NONCENTROSYMMETRIC MATTER

Folgende Dämpfungscharakteristische Kurven ergeben sich in Abhängigkeit von der Dämpfungskonstanten γ , dem Nichtlinearitätsparameter α und der nichtlinearen Amplitude \tilde{b} sowie der Systemfrequenz ω_0 .

DC Dämpfungscharakteristika:

$$+ \lambda^2 \frac{-\tilde{b}^2 \alpha}{4\gamma} - \lambda^4 \frac{19\tilde{b}^4 \alpha^3}{144\gamma\omega_0^4} \dots\dots\dots (49)$$

GHG Dämpfungscharakteristika:

$$- \lambda^3 \frac{\frac{15}{18} \tilde{b}^2 \alpha^2 \gamma}{\omega_0^4 (4\gamma^2 + \omega_0^2)} \dots\dots\dots (50)$$

SHG Dämpfungscharakteristika:

$$+ \lambda^2 \frac{\gamma^2 \tilde{b}^2 \alpha}{32\gamma\omega_0 (\gamma^2 \omega_0 + \omega_0^3)} - \lambda^4 \frac{\gamma \tilde{b}^4 \alpha^3}{96\omega_0^6 (\gamma^2 + \omega_0^2)} \quad (51)$$

Darüber hinaus entstehen bereits weitere höhere Harmonische der Form:

THG Dämpfungsscharakteristika:

$$+ \lambda^3 \frac{\tilde{b}^3 \alpha^2 \gamma}{54 \omega_0^3 (4 \gamma^2 \omega_0 + 9 \omega_0^3)} \dots \dots \dots (52)$$

FOURTH HARMONIC GENERATION

4HG Dämpfungsscharakteristika:

$$- \lambda^4 \frac{\frac{1}{8} \gamma^2 \tilde{b}^4 \alpha^3}{576 \gamma \omega_0^5 (\gamma^2 \omega_0 + 4 \omega_0^3)} \dots \dots \dots (53)$$

Die nichtlineare Dämpfungssignatur für NZS- Materie erhält man durch Summation über alle Transmissionsbeiträge der NZSM. Es zeigt sich eine nichtlineare Dämpfungsscharakteristika gemäß der sphärischen Besselfunktion 1. Ordnung. Durch Phasenverschiebung von π ergibt sich eine sinus cardinalis Abhängigkeit.

$$\mathbf{\Gamma}_{SHG}^{nl}(\alpha, \tilde{b}) = -\xi \sum_{n=1}^{\infty} \text{sinc}^2(\gamma_{SHG}^{(n),nl}(\alpha, \tilde{b})) \dots \dots \dots (54)$$

Entwicklung nach rein nichtlinearen Transmissionsbeiträgen liefert:

$$\begin{aligned} \mathbf{\Gamma}_{SHG}^{nl}(\alpha, \tilde{b}) &= -\xi \text{sinc}^2(\Gamma^{(n),nl}) \\ \mathbf{\Gamma}_{SHG}^{nl}(\alpha, \tilde{b}) &= -\xi \text{sinc}^2(\gamma_{SHG}^{(n),\alpha} + \gamma_{DC}^{(n),\alpha} + \phi^{(n),nl}) \dots (55) \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} \Gamma^{(n),nl} &= \gamma_{SHG}^{\alpha} \mathbb{I}_{[04,04]}(\lambda^n) + \gamma_{SHG}^{\alpha} \mathbb{I}_{[02,02]}(\lambda^n) \\ &+ \gamma_{DC}^{\alpha} \mathbb{I}_{[04,04]}(\lambda^n) + \gamma_{DC}^{\alpha} \mathbb{I}_{[02,02]}(\lambda^n) \dots (56) \\ &= \gamma_{SHG}^{(4),\alpha} + \varphi_{SHG}^{(4),\alpha} + \gamma_{SHG}^{(2),\alpha} + \varphi_{SHG}^{(2),\alpha} \\ &+ \gamma_{x(0)}^{(4),\alpha} + \varphi_{x(0)}^{(4),\alpha} + \gamma_{x(0)}^{(2),\alpha} + \varphi_{x(0)}^{(2),\alpha} \end{aligned}$$

Dabei ist bemerkenswert dass DC- Beiträge in die charakteristische exakte nichtlineare Dämpfungsamplitude mit einfließen.

Auf analoge Weise erhält man die nichtlinearen Dämpfungssignaturen für alle Subharmonische und Harmonische beliebiger Ordnung zur Beschreibung des realen nichtlinearen Absorptionsverhaltens N.Z.S. und Z.S. Materie beliebiger Ordnung.

Nichtlineare Dämpfungssignatur ruhender Systeme:

$$E_{ff}^{2\omega, pol.} = \text{sinc}(\gamma_{SHG}^{nl}(\alpha, \tilde{b}) \Delta k L / 2) \times MOD.SBHM^{\alpha}$$

$$I_{ff}^{2\omega, pol.} = \text{sinc}^2(\gamma_{SHG}^{nl}(\alpha, \tilde{b}) \Delta k L / 2) \times (MOD.SBHM^{\alpha})^2 \dots \dots \dots (57)$$

bzw.

$$\begin{aligned} E_{ff}^{2\omega, pol.} &= \mathbf{\Gamma}_{SHG}^{nl}(\alpha, \tilde{b})^{1/2} \Delta k L / 2 \times MOD.SBHM^{\alpha} \dots (58) \\ I_{ff}^{2\omega, pol.} &= \mathbf{\Gamma}_{SHG}^{nl}(\alpha, \tilde{b}) \Delta k L / 2 \times (MOD.SBHM^{\alpha})^2 \end{aligned}$$

Nichtlineare Dämpfungssignatur rotierender Systeme:

$$E_{ff}^{2\omega, pol.} = \text{sinc}(\gamma_{SHG}^{nl}(\alpha, \tilde{b}) \Delta k L \phi / 2) \times EXT.SBHM^{\alpha}$$

$$I_{ff}^{2\omega, pol.} = \text{sinc}^2(\gamma_{SHG}^{nl}(\alpha, \tilde{b}) \Delta k L \phi / 2) \times (EXT.SBHM^{\alpha})^2 \dots \dots \dots (59)$$

bzw.

$$\begin{aligned} E_{ff}^{2\omega, pol.} &= (\mathbf{\Gamma}_{SHG}^{nl}(\alpha, \tilde{b})^{1/2} \Delta k L \phi / 2) \times EXT.SBHM^{\alpha} \dots (60) \\ I_{ff}^{2\omega, pol.} &= (\mathbf{\Gamma}_{SHG}^{nl}(\alpha, \tilde{b}) \Delta k L \phi / 2) \times (EXT.SBHM^{\alpha})^2 \end{aligned}$$

Damit lassen sich alle Systeme, die auf Dipol- und Multipol- Modellen basieren lösen.

Allgemein:

$$I_{ff}^{2\omega, pol.} \propto \begin{cases} \frac{\sin^2(\Delta k L \phi / 2)}{(\mathbf{w}_{SHG}^{\alpha}(\tilde{b}))^2 (\Delta k L / 2)^2} \text{ für } \Delta k = const \\ \text{mit } \Delta k \in \mathbb{R} \setminus 0 \wedge L \neq const \\ \text{sinc}^2(\gamma_{SHG}^{nl}(\alpha, \tilde{b}) \Delta k L \phi / 2) \text{ für } \Delta k \neq const \\ \text{mit } \Delta k \in \mathbb{R} \setminus 0 \wedge L = const \end{cases} \dots \dots \dots (61)$$

bzw.

$$I_{ff}^{2\omega, pol.} \propto \begin{cases} \frac{\sin^2(\Delta k L \phi / 2)}{(\mathbf{w}_{SHG}^{\alpha}(\tilde{b}))^2 (\Delta k L / 2)^2} \text{ für } \Delta k = const \\ \text{mit } \Delta k \in \mathbb{R} \setminus 0 \wedge L \neq const \\ \mathbf{\Gamma}_{SHG}^{nl}(\alpha, \tilde{b}) \Delta k L \phi / 2 \text{ für } \Delta k \neq const \\ \text{mit } \Delta k \in \mathbb{R} \setminus 0 \wedge L = const \end{cases} \dots \dots \dots (62)$$

Wobei der jeweils zweite Term, die für die zugrundegelegte Materiestruktur spezifische nichtlineare Dämpfungscharakteristika beschreibt. Damit lassen sich die Oberflächensignale von den Schnittstellensignalen und Bulksignalen noch feiner und zuverlässiger unterscheiden.

Remark: Dies ist aber genau die gedämpfte Oszillatorgleichung für die Beschreibung elektromagnetischer Strahlung beim Eindringen in Materie, nur dass sie im nichtlinearen Regime ein anderes Verhalten zeigt. Bezogen auf die nichtlineare emittierte Strahlung lässt sich schließen dass idealerweise Phasenanpassung, bzw. ein geringer aber konstanter Phasenunterschied das SHG hinreichend genau in guter Lichtausbeute beschreibt.

Die Dämpfungssignatur zeigt, dass die Dämpfung an der Oberfläche hoch nichtlinear ist und zeigt sich an einer signifikanten fingerprint Dämpfungscharakteristik. Über die Schnittstelle zum Bulk nimmt die nichtlineare Dämpfungscharakteristik immer stärker ab und geht immer mehr in die bekannte Dämpfungsgleichung über. Somit wird das System von der Oberfläche, über die Schnittstelle hin zum Volumenmaterial (Bulk) immer schwingungsunfähiger, d. h. die nichtlineare Dämpfung regt vor allem die oberen Schichten der Oberfläche stark an, welche dann über die Schnittstelle in den Bulk immer linearer hineinpropagiert. Die Ursache für dieses nichtlineare Dämpfungsverhalten sind die regellosen Atombewegungen an der Oberfläche, erzeugt durch hohe externe Felder. Dadurch ändert sich die Frequenz der Phononen gemäß der oben gezeigten Frequenzvariation der nichtlinearen Dämpfungssignatur in starker Abhängigkeit der nichtlinearen Amplitude b und des Nichtlinearitätsparameters α (Skewness), sowie der weiteren Parameter. Deshalb wird folgende Modifikation durch nichtlineare Dämpfung der Form $2\gamma(xx - 1)\dot{x}$ für Oberflächen und Schnittstellen bzw. $2\gamma(\tilde{\mathbf{r}}\tilde{\mathbf{r}} - 1)\dot{\tilde{\mathbf{r}}}$ für Volumenmaterial - BULK der nichtlinearen optischen Differentialgleichung als weiterer wissenschaftlicher Ansatz vorgeschlagen.

N.Z.S. Materie und Schnittstelle zum Bulk:

$$\ddot{x} + 2\gamma(xx - 1)\dot{x} + \omega_0^2 x + \alpha \tilde{x}^2 \mp \beta \tilde{x}^3 = -e\tilde{\mathbf{E}}(t)/m_e \dots \dots \dots (63)$$

Z.S. Materie – Bulk und Bulk dotiert:

$$\ddot{\tilde{\mathbf{r}}} + 2\gamma(\tilde{\mathbf{r}}\tilde{\mathbf{r}} - 1)\dot{\tilde{\mathbf{r}}} + \omega_0^2 \tilde{\mathbf{r}} \mp \beta \tilde{\mathbf{r}}^3 = -e\tilde{\mathbf{E}}(t)/m_e \dots \dots \dots (64)$$

Die Untersuchung der erweiterten nichtlinearen optischen Differentialgleichung zeigt für die Grundharmonische, sowie für ungeradzahlige höhere Harmonische wie THG, 5HG usw. zusätzliche Dämpfungsterme.

Dies erklärt die Abnahme der charakteristischen Dämpfungssignatur sehr anschaulich. Dies zeigt weiterhin die Notwendigkeit und die Richtigkeit die nichtlineare optische Differentialgleichung zu erweitern. Dies hat eine direkte Auswirkung auf die Energiezustände NZS und ZS Materie und deren Schnittstelle. Damit lassen sich die Oberflächensignale von den Schnittstellensignalen und Bulksignalen noch feiner und zuverlässiger unterscheiden.

G. SPECTRAL EQUATIONS BY VICINAL (111)- Si – SIO2 SURFACES

Um Spektren zu erhalten, welche vergleichbar sind, ist es nicht mehr notwendig auf ein Referenzspektrum zu abzugleichen. Mit den obigen Ergebnissen und unter Anwendung der Kleinman's Symmetry können wir nachfolgende analytische Ausdrücke für das Elektrische Feld bzw. Intensität des verbesserten SBHM- Modells angeben: Für die einzelnen Polarisationsfälle erhalten wir für jeweils die Intensitäten im Fernfeld :

pp- Polarisation:

$$\begin{aligned} I_{ff}^{2\sigma, pp} &\propto L^2 k^4 \left(\frac{q_j}{\omega_{SHG}^\alpha(\tilde{b})} \right) \frac{\sin^2 \Delta_\alpha}{(\Delta_\alpha)^2} \times (E_{ff}^{2\sigma, pp})^2 \\ &= L^2 k^4 \frac{\sin^2 \Delta_\alpha}{(\Delta_\alpha)^2} \times \left([\hat{\mathbf{x}} \cos \theta_0 + \hat{\mathbf{z}} \sin \theta_0] \right. \\ &\quad \times \left\{ \frac{\alpha_u}{\omega_{SHG}^\alpha(\tilde{b})} \sin^2 \theta_i \sin \theta_0 \right. \\ &\quad \left. + \frac{\alpha_d}{\omega_{SHG}^\alpha(\tilde{b})} \cos^3 \beta \sin^2 \theta_i \sin \theta_0 \right. \\ &\quad \left. + \frac{\alpha_d}{\omega_{SHG}^\alpha(\tilde{b})} \frac{3}{4} \sin \beta \sin 2\beta \cos^2 \theta_i \sin \theta_0 \right. \\ &\quad \left. - \frac{\alpha_d}{\omega_{SHG}^\alpha(\tilde{b})} \frac{3}{4} \sin \beta \sin 2\beta \sin 2\theta_i \cos \theta_0 \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\alpha_d}{\omega_{SHG}^\alpha(\tilde{b})} \frac{3}{4} \sin^3 \beta \cos^2 \theta_i \cos \theta_0 \cos 3\phi \right\} \right)^2 \end{aligned} \quad (65)$$

ps- Polarisation:

$$\begin{aligned}
I_{ff}^{2\sigma,ps} &\propto L^2 k^4 \left(\frac{q_j}{\omega_{SHG}^\alpha(\tilde{b})} \right) \frac{\sin^2 \Delta_\alpha}{(\Delta_\alpha)^2} \times (E_{ff}^{2\sigma,ps})^2 \\
&= L^2 k^4 \frac{\sin^2 \Delta_\alpha}{(\Delta_\alpha)^2} \times \left(\hat{y} \alpha_d \frac{3}{4} \sin^3 \beta \cos^2 \theta_i \sin 3\phi \right)^2
\end{aligned} \quad (66)$$

sp- Polarisation:

$$\begin{aligned}
I_{ff}^{2\sigma,sp} &\propto L^2 k^4 \left(\frac{q_j}{\omega_{SHG}^\alpha(\tilde{b})} \right) \frac{\sin^2 \Delta_\alpha}{(\Delta_\alpha)^2} \times (E_{ff}^{2\sigma,sp})^2 \\
&= L^2 k^4 \frac{\sin^2 \Delta_\alpha}{(\Delta_\alpha)^2} \times \left([\hat{x} \cos \theta_0 + \hat{z} \sin \theta_0] \right. \\
&\quad \times \left. \left\{ -\frac{\alpha_d}{\omega_{SHG}^\alpha(\alpha_d, \tilde{b})} \frac{3}{4} \sin^3 \beta \cos \theta_0 \cos 3\phi \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{\alpha_d}{\omega_{SHG}^\alpha(\alpha_d, \tilde{b})} \sin \beta \sin 2\beta \sin \theta_0 \right\} \right)^2
\end{aligned} \quad (67)$$

ss- Polarisation:

$$\begin{aligned}
I_{ff}^{2\sigma} &\propto L^2 k^4 \left(\frac{q_j}{\omega_{SHG}^\alpha(\tilde{b})} \right) \frac{\sin^2 \Delta_\alpha}{(\Delta_\alpha)^2} \times (E_{ff}^{2\sigma,ss})^2 \\
&= L^2 k^4 \frac{\sin^2 \Delta_\alpha}{(\Delta_\alpha)^2} \times \left(\hat{y} \frac{\alpha_d}{\omega_{SHG}^\alpha(\alpha_d, \tilde{b})} \frac{3}{4} \sin^3 \beta \sin 3\phi \right)^2
\end{aligned} \quad (68)$$

mit jeweils $\omega_{SHG}^\alpha(\tilde{b}) = \omega_0 + \sigma_{\alpha,SHG}^{(8)}(\tilde{b})$

H. COMPARISON WITH EXPERIMENT: SPECTRAL REPRESENTATION AND INTERPRETATION OF VICINAL (111)- Si – SiO₂ SURFACES

Aus den neu gewonnenen nichtlinearen Hyperpolarisationen kann man die Intensitäten präzise vorhersagen

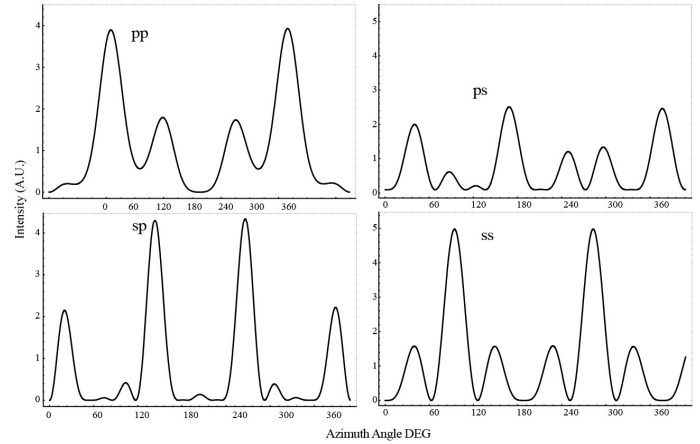


Abbildung 2: Spektren: Vergleich der Daten (gemessene Spektren) mit der Theorie (Numerische Modellierung). Theoretische Modellberechnung der SHG Spektralgraphen beispielhaft für vicinale 5° (111) Si-SiO₂ Oberfläche mit pp-, ps-, ss- und sp- polarisiertem Licht und Vergleich mit den experimentellen SHG Daten von Lübke et al [1] bei jeweils 765 nm. Die theoretische Rekonstruktion kann genauer die bisherigen publizierten Ergebnisse für die Spektren vorhersagen.

Somit lassen sich Oberflächenspektren mittels sinus cardinalis Funktionen modellieren, d.h. physikalisch betrachtet entspricht das der Phasen Anpassung. Im Umkehrschluss lässt sich schließen, dass die nichtlineare Transmission in das Material hinein durch Phasen Anpassung die treibende Kraft darstellt. Je besser diese erreicht wird, desto tiefer kann die nichtlineare Transmission erfolgen, d. h. je tiefer kann das nichtlineare Transmissionsfeld in den Bulk hinein wechselwirken. Dies zeigt, dass beispielsweise das SHG Signal tiefer im Material erzeugt wird, als die Fundamentale.

Im linearen Regime mit $\alpha = 0$ ergeben sich die bisherigen Spektren. Betrachtet man das System im nichtlinearen Regime, so ergeben sich folgende Spektren:

Wie in Abbildung 3 zu erkennen ist, zeigt das Spektrum in der Ausgangsbasis im pp- Fall ohne SKEW keine Flankendeformation. Ganz im Gegensatz zu den Spektren, wo der Skew für die up und down Bindungen an Si- SiO₂ Oberflächen berücksichtigt wurde.

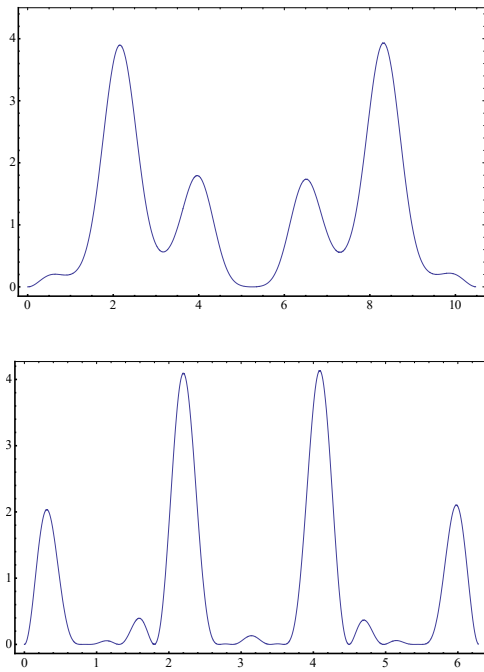


Abbildung 3: beispielhaft wird hier der pp- Fall (oben) und der sp- Fall (unten) skizziert Der Einfallswinkel von 45° , aber vielmehr noch der dk- Wert bewirkt eine Abschwächung des Signals. Um auf die Literaturwerte zu kommen, muss die Polarisation α erhöht werden (α hier lediglich ein Proportionalitätsfaktor). Daraus kann geschlossen werden, dass bei der sp- Polarisation eine stärkere Wechselwirkung zwischen Licht und Atom zustande kommt. Ansonsten wird nur $1/10$ der Amplitude erreicht. Zudem ist ein zusätzlicher Doppelpeak zu erkennen, welcher als Fingerprintbereich dient.

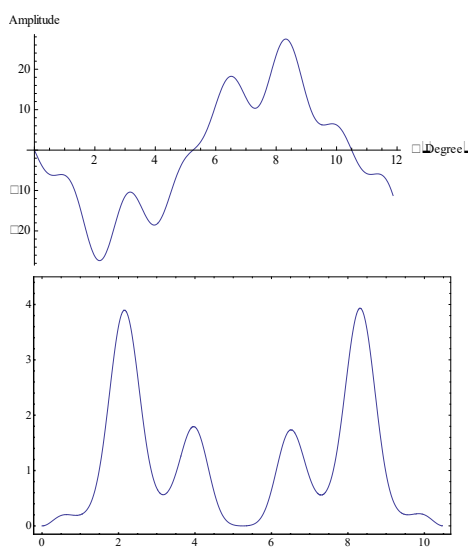


Abbildung 4: pp- Fall mit Skewness: alpha down Bindungen mit SKEW => kleinere Amplitude und schärfere Peakabgrenzung im leicht nichtlinearen Regime. Im stark nichtlinearen Regime, bei $\alpha = 5$ entstehen zusätzliche Peaks (doppelte Peaks) mit kleineren Amplituden und letztendlich bei $\alpha = 6$ dreht sich das System vollständig um. Die up Bindung erhöht die Intensitäts- Amplitude ($\alpha = 2$). Dabei ist bemerkenswert, dass nur durch das Auftreten der Skewness im Nenner sich dieser Effekt zeigt. Ansonsten wird das Emissionssignal rein sinusförmig und die Informationen gehen verloren, selbst bei verschwinden des Nichtlinearitätsparameters α ($\alpha = 0$).

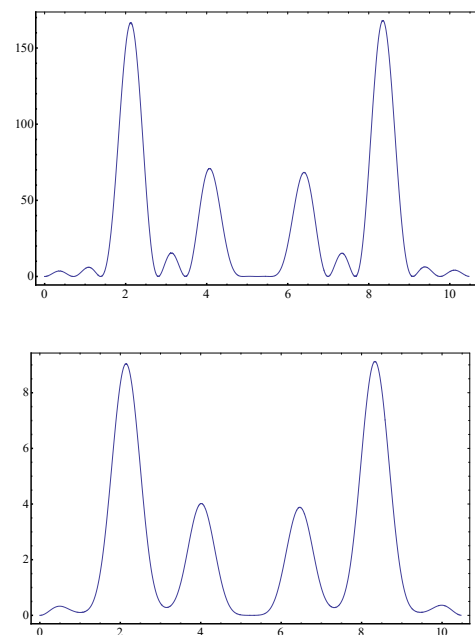
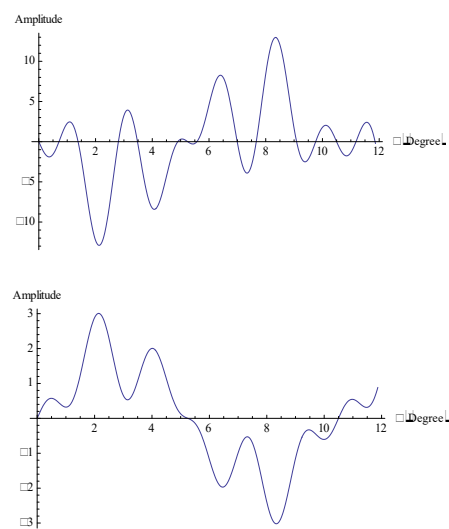


Abbildung 5: Bei noch höheren Nichtlinearitäten $\alpha = 10$ dreht sich das System durch Skewnesswechsel vollständig um. Betrachtet man das Differenzspektrum so kann man Flankenbildung für den rein nichtlinearen Anteil des Signals erkennen. Die **up Bindung** = 5, 10, 20 verschlechtert dabei die Schärfe der Peaks, welche einhergeht mit sinusförmiger Informationsvernichtung. Die **down Bindung** erhält durchwegs die Information und ist die dominierende Größe für den Informationserhalt.

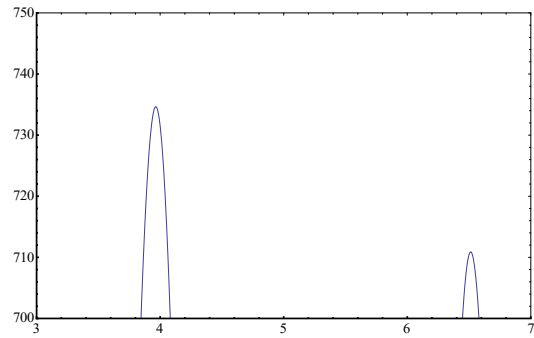


Abbildung 7: zeigt die reinen NL- SBHM Spektren durch Differenzbildung => Flankenbildung

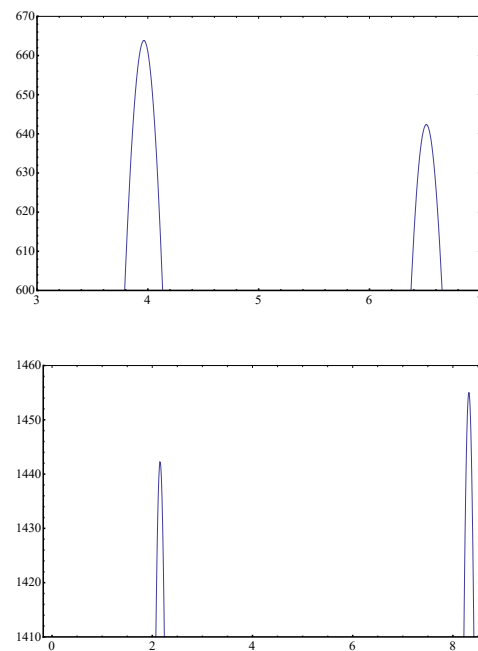
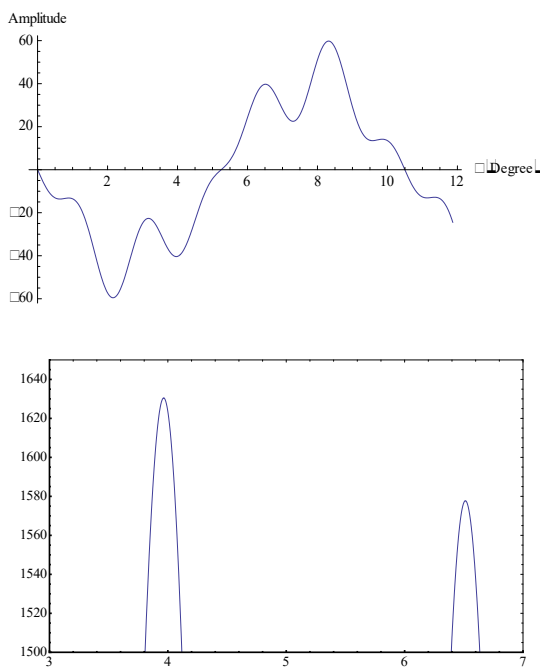
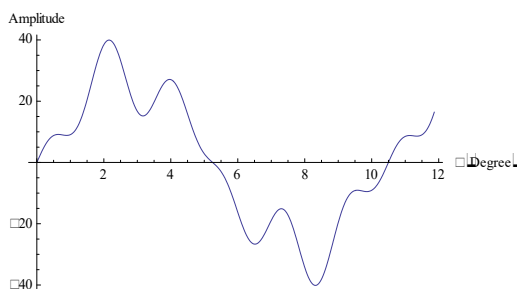


Abbildung 6: Gleichzeitige Berücksichtigung der Skewness für die **up und down Bindungen**. Hier zeigt sich, dass mit zunehmender Nichtlinearität, sich die SHG Signalstärke zunehmend abschwächt. Bei $\alpha = 1$ und 7 ergibt sich Skewnessumkehr und bei 10 und 20 ergibt sich wieder das Ausgangsspektrum, was denselben Effekt auf das System hat wie die Rückführung des Systems aufgrund seiner 2π Periodizität hat.

Abbildung 8: zeigt das Differenzspektrum, welche das reine nichtlineare SBHM Spektrum wiedergibt und durch Skew bedingte charakteristische Flanken zeigt. Oben a) fallende Flanke für die inneren Peaks und unten b) steigende Flanken für die äußeren Peaks für die SHG- Materialantworten nichtzentrosymmetrischer Materie.



Bemerkenswert ist hierbei, dass für kleine Nichtlinearitäten die SBHM- Spektren für SHG eine symmetrische Korrektur über das ganze Spektrum erhalten. Für hohe Nichtlinearitäten erfährt das System eine Antisymmetrie bezüglich des Ausgangsspektrums, was einem Skewnesswechsel entspricht. Dadurch werden die Peaks symmetrisch erhöht bzw. gesenkt in Abhängigkeit der neu eingeführten Parameter. Somit

entstehende steigende bzw. fallende Flanken, welche dann für das SHG an Oberflächen charakteristisch sind.

Somit lassen sich Oberflächenspektren mittels sinus cardinalis Funktionen modellieren, d.h. physikalisch betrachtet entspricht das der Phasen Anpassung. Im Umkehrschluss lässt sich schließen, dass die nichtlineare Transmission in das Material hinein durch Phasen Anpassung die treibende Kraft darstellt. Je besser diese erreicht wird, desto tiefer kann die nichtlineare Transmission erfolgen, d. h. je tiefer kann das nichtlineare Transmissionsfeld in den Bulk hinein wechselwirken. Dies zeigt, dass beispielsweise das SHG Signale tiefer im Material erzeugt wird, als die Fundamentale.

4. DISCUSSION

Man erkennt, dass die Phasenverstimmung immer eine $\text{sinc}^2(\Delta k L \phi / 2)$ Abhängigkeit aufweist. Dies ist begründet in der Rotation um die z- Achse da der Wegunterschied abhängig vom Winkel ϕ ist. Somit ist Δk immer ungleich Null, kann aber beliebig klein gemacht werden. Für Phasen Anpassung, $\Delta k = 0$, erhält man theoretisch maximale Intensität, d. h. das System wird maximal angeregt und die Anregungsfelder können maximal tief in den Graphen eindringen. Die Generation der höheren Harmonischen und Subharmonischen ist damit umso effizienter, je besser das System phasenangepasst ist. Die Ergebnisse zeigen, dass Phasen Anpassung eine wichtige Voraussetzung für die Erzeugung und Propagation von nichtlinearen Wellen ist. Aus den entwickelten Formeln ist es möglich sofort auf die emittierte Intensität von Dipolsystemen, Quadrupolsystemen zu schließen, welche bislang nur über komplizierte Rechnungen wie z. B. Coupled mode theory (CMT) oder Suszeptibilitätstensoranalyse über gruppentheoretische Betrachtungen möglich war. Die Intensität ist zudem invariant gegenüber einer azimuthalen Rotationsbewegung. Dabei können die SBHM Ausdrücke zur Berechnung der Intensität direkt aus den Matrizen ohne komplizierte Näherungen oder Einführung von Phasenverschiebungen direkt gefunden werden können.

Damit ist es möglich SHG Spektren theoretisch zu simulieren und zuverlässige Vorhersagen von SHG Antworten und noch höherer Harmonischer FourHG, SixHG usw. und Subharmonischer bzw. Ultraharmonischer beliebiger Polarisation (s- und p- Polarisation und Kombinationen davon) gerader Ordnung für Oberflächen und Schnittstellen und Bulk (von zentrosymmetrischen und nichtzentrosymmetrischen Medien (Gasförmig, flüssig, fest)) und Kombinationen davon beliebiger Stoffklassen nichtzentrosymmetrischer Materie (symmetriebrechender Materie) zu machen.

Der Vorteil dieser neuen Modellbildung ist es, dass die einzelnen Polarisationsfelder besser separiert werden können. Mit den Fresnel Koeffizienten überlappen die einzelnen Polarisationsfelder mehr als ohne die Koeffizienten (wie auch immer die stimmen.) Mit den richtigen Koeffizienten (Singularitätsgleichungen) kann die Unschärfe weiter reduziert werden.

Damit können für nicht zentrosymmetrische Materie und Schnittstellen, aufgrund der exakt gelösten mathematischen Gleichungen, die Spektren und speziell der nichtlineare Spektreanteil exakt vorhergesagt werden.

5. CONCLUSION

In dieser Arbeit wurden erstmals analytische Ausdrücke für die reinen nichtlinearen Emissionsfelder entwickelt, welche durch Multiphotonenwechselwirkung mit kondensierter Materie entstehen. Mit diesen Formeln konnten analytische Ausdrücke für nichtlineare Transmission und Emission (Intensität) von rotierenden Kristallen gezeigt werden und das deren abgegebene Intensität unabhängig von ihrer Kristallrotation ist. Die entwickelten mathematischen Ausdrücke ermöglichen es nichtlineare Systeme, welche auf Dipol-, Quadrupol- ... -Näherungen beruhen unabhängig ihrer bislang nicht separierbaren linearen Feldanteile rein nichtlinear zu lösen. Die Ergebnisse zeigen in Anlehnung an die experimentell gewonnenen nichtlinearen SBHM Spektren, dass vollständige Phasen Anpassung die unabdingbare zentrale Voraussetzung für nichtlineare Feldpropagation in kondensierter Materie ist.

Speziell ist es mit den analytischen Ausdrücken jetzt möglich in Kombination mit den SBHM- Ausdrücken die gemessenen nichtlinearen Spektren exakt zu modellieren und simulieren. Die bisherige Modellbildung erwies sich als zu ungenau und damit ist es nicht mehr möglich neue Erkenntnisse der Licht- Materie- Wechselwirkung zu erforschen. Aus diesem Grund wurde die Theorie vervollständigt, welche diese Mankos behebt und die Ergebnisse zu einer neuen, genaueren Modellbildung führt. Damit ist es unter anderem möglich schnell auf die emittierte Intensität solcher Systeme zu schließen, welche bislang nur über komplizierte Rechnungen wie z. B. Coupled mode theory (CMT) oder Suszeptibilitätstensoranalyse über gruppentheoretische Betrachtungen möglich war. Speziell die Berücksichtigung eines klassischen Dipolsystems ist interessant, weil es zusätzlich den Weg zu einer Lösungsstruktur für Dipolsysteme, Quadrupolsysteme usw. eröffnet und zusätzlich eine relativistische und nichtrelativistische atomare Interpretation der nichtlinearen Optik von zentrosymmetrischer und nichtzentrosymmetrischer Materie eröffnet welche auf viele Materialwissenschaftliche Fragestellungen anwendbar ist.

Acknowledgements

References

- [SYR84] Shen, Y. R. *The Principles of Nonlinear Optics*; Wiley: New York, 1984.
- [BRW03] Boyd, R. W. *Nonlinear Optics*, 2nd ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2003.
- [PFTV92] Press, W. H., B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, und W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C*, 2nd ed., Press Syndicate of the University of Cambridge, 1992.
- [BSMM08] Bronstein, I. N., K. A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*, 7., vollständig überarbeitete und ergänzte Auflage, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, (2008).
- [LL07- I] Landau, L. D., E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, Bd.I: Mechanik, 14., korrigierte Auflage, Akademie-Verlag, Berlin, (2007).
- [LL09- II] Landau, L. D., E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, Bd.II: Klassische Feldtheorie, 12. Auflage, Akademie-Verlag, Berlin, (2009).
- [LL07- III] Landau, L. D., E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, Bd.III: Quantenmechanik, 9. Auflage, Akademie-Verlag, Berlin, (2007).
- [PAWA05] Peng, H. J., E. J. Adles, J. F. T. Wang, and D. E. Aspnes, *Relative bulk and interface contributions to optical second-harmonic generation in silicon*, PHYSICAL REVIEW B, **72** 205203 (2005).
- [PA04] Peng, H. J. and D. E. Aspnes, *Calculation of bulk third-harmonic generation from crystalline Si with the simplified bond hyperpolarizability model*, PHYSICAL REVIEW B **70**, 165312 (2004).
- [AHPPW03] Aspnes, D. E., J.-K. Hansen, H.-J. Peng, G. D. Powell, and J.-F. T. Wang, *Simplified bond-hyperpolarizability model of second- and fourth-harmonic generation: application to Si-SiO₂ interfaces*, phys. stat. sol. (b) 240, No. 3, 509–517 (2003) / DOI 10.1002/ pssb.200303825.
- [PWA02] Powell, G. D., J.-F. Wang, and D. E. Aspnes, *Simplified bond-hyperpolarizability model of second harmonic generation*, PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 65, 205320 (2002).
- [AEJ07] Adles, Eric J., *Anisotropic bond model of nonlinear optics and applications to silicon and silicon-dielectric interfaces*, ProQuest Dissertations And Theses; Thesis (Ph.D.)--North Carolina State University, 2007.; Publication Number: AAI3306541; Source: Dissertation Abstracts International, Volume: 69-04, Section: B, page: 2387.; 106 p.
- [AA08] Adles, E. J. and D. E. Aspnes, *Application of the anisotropic bond model to second-harmonic generation from amorphous media*, PHYSICAL REVIEW B **77**, 165102 (2008).
- [HPA03] Hansen, J.-K., H. J. Peng, and D. E. Aspnes, *Application of the simplified bond-hyperpolarizability model to fourth-harmonic generation*, American Vacuum Society (2003) / DOI: 10.1116/1.1593057.
- [WPJLA02] Wang, J.-F. T., G. D. Powell, R. S. Johnson, G. Lucovsky, and D. E. Aspnes, *Simplified bond-hyperpolarizability model of second harmonic generation: Application to Si-dielectric interfaces*, American Vacuum Society (2002) / DOI: 10.1116/1.1493783.
- [McGJF07] McGilp, J. F., *Using steps at the Si-SiO₂ interface to test simple bond models of the optical second-harmonic response*, J. Phys.: Condens. Matter **19** (2007) 016006 (13pp).
- [OCW15] Oseen, C. W., *The alternating effect between two electrical dipoles and the rotation of the polarisation layer in crystals and liquids*, Ann. der Phys. 48, 1 (1915).
- [EPP16] Ewald, P. P., *Reasoning of the crystal optics*, Ann. der Phys. 49, 1 (1916).
- [EPP12] Ewald, P. P., *Reasoning of the crystal optics*, Dissertation, Munich (1912).
- [LBD94] Lüpke, G., D. J. Bottomley and H. M. van Driel, J. Opt. Soc. Am. B 11, 33 1994.
- [BCJL68] Bloembergen, N., R. K. Chang, S. S. Jha, and C. H. Lee, Phys. Rev. **174**, 813 1968.