

# Complex Nonlinear Optics: Theoretical Characterization Of 2-Photon Resonance Non-Centrosymmetric Matter

Peter Krampfl<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> ©2008-2011, xxx, xxx, Germany

E-Mail: [p.krampfl@t-online.de](mailto:p.krampfl@t-online.de) (P. Krampfl).

\* Corresponding author.

"All truths are easy to understand once they are discovered;  
the point is to discover them."

Galileo Galilei

## Abstract

The aim of the present work is an analytical and numerical investigation of non-centrosymmetric matter in interaction with multichromatic photon fields. The work is structured as follows: Chapter 1 recapitulates the methods and models used in this work to describe higher harmonics in non-centrosymmetric matter, which reflects the current state of research. In Chapter 2, the Hamiltonian structure of non-centro-symmetrically bound electrons in the non-linear potential is explored, the results of which are important for understanding the following, especially for understanding the frequency-dependent amplitude. In chapters 3 to 6 different phenomena of the physics of condensed hard matter are analyzed. Each of these chapters can be read independently of the others and each begins with a detailed introduction to the respective problem. In Chapters 3 and 4, this is the question of the exact classical mechanism for the nonlinear electron response in the time and Fourier domain. New results for nonlinearly activated and detuned systems are presented. Until now little was known apart from the simplest model of this kind, in the linear approximation. In particular, the changes with increasing non-linearity for arbitrary orders of the harmonics and subharmonics are investigated. In the following chapter 5, new results for the macroscopic optical response tensors are obtained with these findings, whereby chapter 6 concludes the work with the consideration of the collective behavior of non-centrosymmetrically bound electrons in the "Simplified bond-hyperpolarizability model" (SBHM).

## DISCUSSION AND RESULTS FOR CHAPTER 2

In this section, the behavior of unilluminated non-centrosymmetrically bound electrons in dissipative and non-dissipative environments has been analyzed in detail. For this purpose, the non-linear potential of non-centrosymmetrically bound electrons was first analyzed. The temporal Floquet states of the atom are developed into a stationary system by an autonomous Hamiltonian system, so that the energies of the atom in a non-dissipative environment become constant and thus the potential also becomes constant. It was found that the track of the trajectories in phase space moves on the surface of  $\mathcal{E}(t)$  and is constant in a non-dissipative environment  $\mathcal{E}(t) \equiv \mathcal{E}$ . In dissipative systems this constancy loses. The Lyapunov stability analysis provides the only state of equilibrium at the fixed point  $\tilde{\mathbf{x}}_0 \equiv \mathbf{0}$  as globally asymptotically stable for positive nonlinearities.  $\mathcal{E}_n(t)$  satisfies the Lyapunov stability criterion and is a

Lyapunov function. Three specific points of the potential of non-centrosymmetric matter have been identified through analysis of the developed Jacobian matrices. The corresponding stable eigenvalues  $\mu$  could be classified with the generated analytic expression

$$\mu_{1,2} = \frac{1}{2} \text{tr} \mathcal{J} \pm \left( \frac{1}{2} \text{tr} \mathcal{J} + \frac{1}{2} \text{tr} \mathcal{J} - \det \mathcal{J} \right)^{1/2} = -\gamma \pm i \left( \omega_0^2 - \gamma^2 \right)^{1/2}. \text{ For } \mu \neq$$

0, there was an unstable equilibrium for real  $\mu$  and linear stability for imaginary  $\mu$ . The Hamiltonian structure of the system creates stability due to the linear stability. A detailed analysis of the surroundings of the obtained fixed points showed that the central fixed point can be stabilized depending on the parameters

$\omega_0$  and  $\gamma$ . For  $(\omega_0 + \gamma) = 0$  the central fixed point becomes unstable and

there is a repeller. For  $d < s^2$  one obtains a stable center in the form of an attractor. As a further result, an asymptotically stable equilibrium position for highly damped systems can be specified for  $0 < \omega_0^2 < \gamma^2 \in \mathbb{R}^n$  and the fixed point is a stable node. The central fixed point becomes unstable for weakly damped systems  $\omega_0^2 > \gamma^2 \in \mathbb{R}^n$  and it is of the stable vortex type. A saddle

results for negative resonant frequencies  $\omega_0^2 < 0$ . The second fixed point with

the trajectory coordinates  $\tilde{\mathbf{x}}_2 \equiv \tilde{\mathbf{q}}_2 \equiv (\tilde{q}, \dot{\tilde{q}}) = \left( -(\omega_0^2/\alpha), 0 \right)$  is an unstable

fixed point for imaginary  $\mu$  and for a stable fixed point for real  $\mu$  for the

parameter relation  $(\gamma^2 <) \omega_0^2 < -\gamma^2 \in \mathbb{R}^n$ , thus a stable equilibrium position.

For the real values of the Si crystal, one obtains the fixed points with saddle

points  $\mu_{1,2} = -0.013 \pm 3.039$ . The 3rd fixed point is obtained for the trajectory

coordinates  $\tilde{\mathbf{x}}_2 \equiv \tilde{\mathbf{q}}_2 \equiv (\tilde{q}, \dot{\tilde{q}}) = \left( +(\omega_0^2/\alpha), 0 \right)$ . This fixed point is again

unstable for weakly damped systems  $\omega_0^2 > \gamma^2 \in \mathbb{R}^n$  and is of the stable vortex

type. A saddle results for negative resonant frequencies  $\omega_0^2 < 0$ .

### DISCUSSION AND RESULTS FOR CHAPTER 3

In this section the behavior of illuminated electrons in non-centro-symmetric matter was analyzed. The time-dependent harmonic excitation of the electron by the external optical field is the imprinted movement to be favoured, which can be transferred most efficiently and generates the strongest optical response. In addition, the system goes into a state with less entropy and is therefore easier to analyze. The time evolution of the amplitude of the electron response was calculated numerically. The interesting physics is obtained for nonlinearly activated and detuned systems, i.e.,  $H. \alpha \neq 0$  and  $\lambda \neq 0$ . Using the numerical calculation of the time evolution of the electron particle, it was shown that the amplitude of the electron response, or correspondingly the emissivity, increases rapidly to a maximum value and then relaxes towards an equilibrium value, with smaller oscillations appearing for large times set to. The equilibrium value is established within a few periods of the external field if the detuning  $\Delta$  shows with  $\bar{\omega}_{ph} = \omega_0 + \lambda\Delta$  a higher value and takes significantly longer for lower detuning values. This can be understood by considering that the system can better follow small upsets and affect them more sustainably. In multichromatic laser experiments, the group velocity of the laser pulse was taken into account because slow amplitude variations become interesting when studying optical frequencies. If several frequencies are irradiated, almost the same intensity emission is obtained if one of the frequencies is the fundamental. The detuning between the two irradiation frequencies has an insignificant effect on the intensity development as long as the superimposition frequency is in the resonant range. The simulated bichromatic laser example, taking into account the pure field amplitude, showed a non-linear increase in the oscillation frequency as a function of the degree of non-linearity and frequency conversion was observed. This is exclusively a purely non-linear effect, which vanishes for  $\alpha = 0$ . For negative non-linearities, the amplitude diverges. The effect of decreasing amplitudes comes from the laser pulse, which only excites the system over the pulse duration and then the system decays. The investigation of the temporal development of the electron trajectory in the  $(\tilde{q}_{ci}, \dot{\tilde{q}}_{ci})$ -phase plane in the non-linear regime showed that every non-trivial solution of the non-linear differential equation has periodically oscillating solutions in the form of periodic attractors. For small photon fields, phase trajectories in the form of circles and spiral paths are obtained, as is characteristic of a harmonic oscillator. Successive increase of the photon fields causes an asymmetry of the amplitude with respect to the time axis. Non-linear phase trajectories are degenerated twice depending on the external photon fields, causing an amplitude split which indicates a bifurcation point. Above the unstable fixed point at -200 pm, the amplitude becomes unstable and diverges. If one releases the electron, which is oscillating under the influence of the non-centrosymmetric potential, in a sufficiently small environment at (or below) the unstable fixed point deflection, then it always rolls into the central minimum and carries along a photon-driven oscillation around the central fixed point the frequency  $\Omega_{\mu FP}$ .

## DISCUSSION AND RESULTS FOR CHAPTER 4

The evaluation of the mathematical structure of non-centrosymmetric matter in the underlying model yielded the following non-trivial results in Fourier space: For monochromatic photon fields, in addition to the 1-photon resonance at the system frequency, there is another characteristic resonance at half the natural system frequency. For 1-photon resonance, before inversion of the Fourier component order, a blue- and red-shifted edge deformation is obtained in addition to a transparency window. The higher-frequency emission channel transmits weaker information. This shows an asymmetrical amplitude development in the non-linear regime, in which the amplitude information is shifted to low-frequency ranges (negative skew). After inversion of the sum frequency, frequency conversion is evident, with the 2-photon resonance at half the system frequency disappearing and, remarkably, the red-shifted edge deformation being eliminated. This means that two equivalent emission channels are now available. The usual resonance behavior is now continuous at these points. In the Fourier domain, exactly resonant electrons,  $\omega_0 = \omega_r$ , were investigated in the nonlinear regime using the Rayleigh-Schrödinger perturbation calculation, which is responsible for the generation of high harmonics and subharmonics of even order. For the photon-free case, the exact course of the singularity curve was determined analytically. The analytical examination of the asymptotic electron response showed a new exotic effect. Due to the non-linear interaction of the particle with sufficiently strong external optical fields, the resonance contribution of the particle in Fourier space changes as a function of frequency. For media that are not centrosymmetric, a frequency-dependent amplitude with negative skewness occurs. This negative skewness effect was demonstrated using the non-linear skeleton curve  $\omega^\alpha(\tilde{b}) = \omega_0 + \alpha_{pq} \tilde{b}^2$  that exists at the singularity. The skewness effect is not limited to non-centrosymmetric matter alone. Centro- and non-centrosymmetric matter scales in the non-linear regime with negative SKEWNESS and positively doped centrosymmetric matter, as well as the transition surface / bulk with positive SKEWNESS. The investigation of the skewness of higher harmonics showed a skewness that changes depending on the order of the harmonic. It is noteworthy here that the skewness for the high harmonics increases more and more, in contrast to the subharmonics and ultra-subharmonics, whose skewness value continues to decrease. In order to validate the correct functioning of the developed solution structure and to classify the validity of the numerical solution, the singularity solution was used and compared with the numerical solution. The results obtained were excellently confirmed. According to current knowledge, these "exotic" matter responses can be based on the fact that surfaces can lower their energy by means of negative skewness for stabilization and are thus able to withstand higher energies before their structure, e.g. B. by melting destroyed. Positively doped bulk materials respond with additional bulk excitation due to their reverse skewness. Thus, although the bulk can be excited better, it would theoretically have a higher melting point without this skewness reversal, as is the case for undoped or negatively doped bulk. In the context of perturbation calculations, the singular solution improved the previous theory by refining the previous model to such an extent that the solution obtained here and the programs developed can also be used to precisely predict and describe the skewness of the amplitude or intensity. This represents an enormous improvement in the previous modeling, in which the non-linearity is only taken into account as a proportionality factor and thus only influences the size of the intensity, but does not take into account its frequency-dependent amplitude variation.



## DISCUSSION AND RESULTS FOR CHAPTER 5

In this section, a suitable set of new characteristic optical response functions, which are no longer Lorentz-like taking into account the newly gained knowledge, was motivated for non-centrosymmetric media and its importance for the various nonlinear orbital response tensors was shown. With the knowledge gained, it is now possible to represent nonlinear optics analytically using an extremely compact set of nonlinear, macroscopic optical response

tensors  $\chi_{\alpha\mu}^{(N)'}$ ,  $\mathcal{P}_{\alpha\mu}^{(N)'}$ ,  $\varepsilon_{\alpha\mu}^{(N)'}$ , and  $n_{\alpha\mu}^{(N)'}$  Nth of even order. The

considerations, as they were made in this work, can be applied analogously to any linear and non-linear matter and in any combination of them.

## DISCUSSION AND RESULTS FOR CHAPTER 6

I begin my conclusions of this section with what could not be done. No experimental values were obtained to underpin the new findings and to what extent these findings can be experimentally confirmed or measured at all (e.g. hysteresis). Nevertheless, the graphs of the SBHM theory could be verified and the underlying mathematical formalism determined. In addition, analytical expressions for the hyperpolarizabilities and the emitted high harmonics of tetrahedrally coordinated, optically excited, vicinal (111) silicon in the SBHM model were determined. An analytical expression could be found with which it was possible to predict the spectral SBHM curves for the different combinations of polarizabilities, depending on the crystal geometry. The results obtained were compared for the 2nd order (SHG) case for the ss and sp polarization combinations with the experimental data from Lübke et al. verified for SHG [LBD94], which agree with the published results. Hysteresis effects could not be detected here because the light emitted from the surface was measured far away from resonances as a function of the crystal coordinates.

**Keywords:** Nonlinear Optics, Nonlinear Photonics, Centrosymmetric Matter, Non-Centrosymmetric Matter, Nonlinear Optical Interface, Surface SHG, Bulk THG, Higher Harmonics, Higher Subharmonics, (U)HHG, (U)SubHHG, Nonlinear Fresnel Equation, SBHM, Group Theory, Kleinman Symmetry, Nonlinear Chaos Theory.

---

**Komplexe Nichtlineare Optik:  
Theoretische Charakterisierung der  
2- Photonen Resonanz  
nichtzentrosymmetrischer Materie**

Masterarbeit  
im Studiengang Elektrotechnik und Informationstechnik  
Vertiefungsrichtung Photonik

an der



- Lehrgebiet Optische Nachrichtentechnik -

vorgelegt von

**Peter Krampfl**

Juli 2011

Erstgutachter: Univ. Prof. Dr. Jürgen Jahns  
Zweitgutachter: Univ. Prof. Dr. Kurt Hingerl





"Alle Wahrheiten sind leicht zu verstehen, sobald sie entdeckt sind;  
es geht darum, sie zu entdecken."

Galileo Galilei





Die vorliegende Masterarbeit wurde unter der Leitung von Herrn Univ. Prof. Dr. Jürgen Jahns am Lehrgebiet Optische Nachrichtentechnik der FernUniversität in Hagen und zum Teil in Kooperation mit dem Zentrum für Oberflächen- und Nanoanalytik der Universität Linz durchgeführt.

Herrn Univ. Prof. Dr. Kurt Hingerl danke ich für die Initiierung der Thematik des "Simplified bond- hyperpolarizability" Modells und für die Bewusstmachung, meines inneren Dranges, mich vollständig der theoretischen Physik zu widmen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Univ. Prof. Dr. Jürgen Jahns für die unkomplizierte, verlässliche Unterstützung und den Raum für eigene Initiativen in dieser theoretischen Thematik.

Der Technischen Universität München danke ich für die Erlaubnis zur Benutzung ihrer Bibliotheken.

Nicht zuletzt geht mein Dank an Susanne, Barbara, Annika und Sonja für Ihre liebevolle Unterstützung in den letzten Jahren.

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet, sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

, 31. Juli 2011





# Zusammenfassung

Es gibt mehrere Gründe für diese Arbeit. Anfänglich war das Ziel die höheren Harmonischen, insbesondere die "Second Harmonic Generation" (SHG) und das damit zusammenhängende "Simplified bond-hyperpolarizability model" (SBHM) zu verstehen, um Versuche u. a. über SHG und DFG einführen zu können. Doch schnell wurde offensichtlich, dass das zugrundeliegende aktuelle nichtlineare Modell (siehe, z. B. [BRW03]) sehr ungenau und nicht allgemeingültig war. Speziell die frequenzabhängige Amplitude und die Entstehung von höheren Photonenresonanzen in der Subharmonischen- bzw. höheren Harmonischen Region sowie deren genaue zugrundeliegende physikalische Theorie wurden dadurch nur sehr unbefriedigend wiedergegeben. Aus diesem Grund wurde die Theorie allgemein betrachtet, welche diese Mankos behebt und die Ergebnisse zu einer neuen, genaueren Modellbildung führt. Speziell die Berücksichtigung der frequenzabhängigen Amplitude ist interessant, weil es zusätzlich den Weg für eine nichtrelativistische bzw. relativistische atomare Interpretation der nichtlinearen Optik von zentrosymmetrischer und nichtzentrosymmetrischer Materie öffnet und auch auf biologische Materialien anwendbar ist. Zur Lösung dieses nichtlinearen optischen Problems wurden ein störungstheoretischer sowie ein analytischer Ansatz gewählt und numerisch überprüft. Die störungstheoretische Lösung liefert die natürlichen Resonanzen des Systems. Um sicherzustellen, dass alle Eigenschaften des nichtlinearen Responses berücksichtigt werden, wurde die Singularität zentro- und nichtzentrosymmetrisch gebundener Materieelektronen mathematisch exakt modelliert. Zunächst wurde gefunden, dass eine einfache Berechnung mittels Störungsrechnung, die Amplitude des Elektronenpartikels im nichtlinearen Regime nur für lorentzartige Materialien typische Verteilungen aufweist und sich proportional zum Nichtlinearitätsparameter  $\alpha$  verhält. Die Numerische Lösung lieferte aber einen "exotischen" Skewness-Effekt, der nur in der Nichtlinearität begründet ist.

Dieses Dilemma wurde schließlich analytisch gelöst. In nichtdissipativer Umgebung, in der die Singularitätslinie nicht mehr senkrecht verläuft, wie für Lorentz-Materialien üblich, sondern in Abhängigkeit der Materiesymmetrie eine signifikante Kurve ergibt. Die ermittelten Skewnesskoeffizienten weisen eine quadratische Nichtlinearitätsabhängigkeit auf. Dieses Problem wurde schließlich mit den störungstheoretischen Ergebnissen gelöst. Die Antwort ist, dass sowohl die störungstheoretischen Terme, als auch die nichtlinearen Skewnesskoeffizienten den Nichtlinearitätsparameter enthalten. Letztendlich verbleibt damit eine lineare  $\alpha$ -Abhängigkeit in der Frequenzfunktion im Nenner, dessen Ergebnis hervorragend durch die Numerische Lösung bestätigt wird. Aus diesen Erkenntnissen heraus konnte zugunsten künftiger Forschungsvorhaben verbesserte Ausdrücke für die nichtlineare Amplitude, Suszeptibilität, Brechungsindex und Polarisation entwickelt werden. Diese mathematischen Konfigurationen zeigen ausdrücklich in den einzelnen Frequenz- Beiträgen eine lineare Abhängigkeit des Nichtlinearitätsparameters im Nenner. Dadurch kann die Skewness berücksichtigt werden. Im Prinzip sollte man damit alle NLO- Phänomene beschreiben können. Als weitere Ergebnisse dieser Arbeit wurden auch andere Aspekte der nichtlinearen Optik herausgearbeitet. So ergeben sich die höheren Harmonischen erst durch Invertierung der Summenfrequenzordnung. Es ergibt sich für die natürliche Fundamentale des Systems ein Transparenzfenster. In Anwesenheit der 2- Photonen Resonanz ergeben sich ein deformierter rotverschobener Übertragungskanal niedrigerer Übertragungsleistung und ein blauverschobener leistungsstärkerer Übertragungskanal, was bereits auf eine asymmetrische Amplitudenentwicklung schließen ließ. Diese asymmetrische Verteilung wird durch Erzeugung höherer Harmonischer wieder behoben. Zuletzt wurden Ergebnisse des "Simplified bond- hyperpolarizability models" (SBHM) präsentiert und als standardmäßige Referenz die zugrundeliegende Funktion gezeigt, damit die SHG und DFG Versuche verstanden werden können.

# Inhaltsverzeichnis

<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>V</b>
<b>INHALTSVERZEICHNIS .....</b>	<b>VII</b>
<b>VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN .....</b>	<b>IX</b>
<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>XIII</b>
<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>AUFBAU DER ARBEIT.....</b>	<b>1</b>
<b>1   METHODEN.....</b>	<b>5</b>
<b>1.1 WELLENASPEKTE NICHTLINEARER OPTIK.....</b>	<b>5</b>
<b>1.2 APPROXIMIERTE MAKROSKOPISCHE RESPONSE   TENSOREN.....</b>	<b>7</b>
<b>1.3 EWALD-OSEEN EXTINKTIONS THEOREM .....</b>	<b>10</b>
<b>1.4 SYMMETRIEBETRACHTUNGEN IN DER   MAKROSKOPISCHEN FORMULIERUNG.....</b>	<b>11</b>
<b>1.5 ASYMPTOTISCHES NÄHERUNGSVERFAHREN   NICHTLINEARER SYSTEME.....</b>	<b>13</b>
<b>2   HAMILTON'SCHE- STRUKTUR   NICHTZENTROSYMMETRISCHER MATERIE .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1 POTENTIAL NICHTZENTROSYMMETRISCH GEBUNDENER   ELEKTRONEN .....</b>	<b>17</b>
<b>2.2 NZS GEBUNDENE ELEKTRONEN IN DISSIPATIVER   UMGEBUNG .....</b>	<b>20</b>
<b>2.3 LYAPUNOV- STABILITÄTSTHEOREM .....</b>	<b>21</b>
<b>2.4 FIXPUNKTE UND DEREN STABILITÄT.....</b>	<b>23</b>
<b>2.5 DISKUSSION UND ZUSAMMENFASSUNG:.....</b>	<b>26</b>

<b>3</b>	<b>NICHTLINEARER ELEKTRONENRESPONSE NZS- MATERIE IN DER ZEITDOMÄNE.....</b>	<b>29</b>
3.1	<b>EINFÜHRUNG.....</b>	<b>29</b>
3.2	<b>NUMERISCHE LÖSUNG: COMPUTER- PHYSIK DETAILS .....</b>	<b>34</b>
3.3	<b>NUMERISCHE ERGEBNISSE UND DISKUSSION:.....</b>	<b>35</b>
3.4	<b>ZEITLICHE ENTWICKLUNG DER ELEKTRONEN- TRAJEKTORIE IM PHASENRAUM.....</b>	<b>39</b>
3.5	<b>DISKUSSION UND ZUSAMMENFASSUNG:.....</b>	<b>46</b>
<b>4</b>	<b>NICHTLINEARER ELEKTRONENRESPONSE NZS- MATERIE IM FOURIERRAUM.....</b>	<b>49</b>
4.1	<b>EINFÜHRUNG.....</b>	<b>49</b>
4.2	<b>ASYMPTOTISCHER AUFBAU DES ELEKTRONENRESPONSE .....</b>	<b>59</b>
4.3	<b>SINGULARITÄTEN NZS MATERIE.....</b>	<b>64</b>
4.4	<b>DISKUSSION UND ZUSAMMENFASSUNG:.....</b>	<b>88</b>
<b>5</b>	<b>NICHTLINEARE MAKROSKOPISCHE RESPONSE TENSOREN 91</b>	
5.1	<b>EINFÜHRUNG.....</b>	<b>91</b>
5.2	<b>NICHTLINEARE SUSZEPTIBILITÄT UND BRECHUNGSINDEX .....</b>	<b>92</b>
5.3	<b>DISKUSSION UND ZUSAMMENFASSUNG:.....</b>	<b>98</b>
<b>6</b>	<b>SBHM- MODELL: KOLLEKTIVES VERHALTEN NZS GEBUNDENER ELEKTRONEN.....</b>	<b>99</b>
6.1	<b>EINFÜHRUNG.....</b>	<b>99</b>
6.2	<b>SHG RESPONSE FÜR (111)- SI- SiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>100</b>
6.3	<b>BINDUNGSELEKTRONEN IN KRISTALLOGRAPHISCHEN KOORDINATEN .....</b>	<b>104</b>
6.4	<b>SPEKTRAL- DARSTELLUNG DES SBHM .....</b>	<b>108</b>
6.5	<b>DISKUSSION UND ZUSAMMENFASSUNG:.....</b>	<b>112</b>
<b>7</b>	<b>ANHANG A ERGEBNISSE.....</b>	<b>113</b>
<b>8</b>	<b>ANHANG B PROGRAMMENTWICKLUNG.....</b>	<b>121</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>129</b>

# Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen

## **Abkürzungen:**

NZS	nichtzentrosymmetrisch
ODE	gewöhnliche Differentialgleichung ( <i>engl.: ordinary differential equation</i> )
HHG	hohe Harmonische ( <i>engl.: high harmonic generation</i> )
SubHG	Subharmonische ( <i>engl. subharmonic generation</i> )
SBHM	Simplified bond- hyperpolarizability model
l. S.	linke Seite der ODE oder des Ausdrucks
r. S.	rechte Seite der ODE oder des Ausdrucks

## **Bezeichnungen:**

$t$	Zeitvariable
$\tilde{v}$	Geschwindigkeitsvariable
$\nu_0$	Frequenzverhältnis
$\tilde{x}^{(n)}$	Amplitude im Ortsraum in der Näherung $\mathcal{O}(\lambda^n)$
$x^{(n)}$	Fourieramplitude in der Näherung $\mathcal{O}(\lambda^n)$
$\varphi$	zeitlich variierende Frequenz des Lichtfeldes
$k$	Richtungsvektor
$p$	Ordnungen der SubHG
$q$	Ordnungen der HHG
$\hat{\mathcal{V}}(\tilde{x})$	nichtlineares Potential
<b>D</b>	elektrischen Flussdichte
<b>H</b>	magnetischen Feldstärke

---

<b>B</b>	magnetischen Flussdichte
$\mu$	Permeabilität
$\varepsilon$	Permittivität
$\rho$	Ladungsdichte
$j$	Stromdichte
$P(\xi)$	Polynomfunktion
$\tilde{p}^{(1)}$	Polarisation in der Zeitdomäne
$p^{(1)}$	Polarisation im Fourierraum
$\mathcal{P}$	nichtlineare Polarisation in der Fourierdomäne
$\tilde{\mathcal{P}}$	nichtlineare Polarisation in der Zeitdomäne
$\mathcal{P}_{\alpha\mu}^{(2N)'$	exakte nichtlineare Polarisation NZS Materie.
$\chi^{(N)}$	nichtlineare Suszeptibilität N-ter Ordnung
$\mathcal{X}_{\alpha\mu}^{(2N)'$	exakte nichtlineare Suszeptibilität NZS Materie.
$\mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2N)'$	exakte nichtlineare dielektrische Funktion NZS Materie.
$n_{\alpha\mu}^{(2N)'$	exakter nichtlinearer Index NZS Materie.
$x_{\alpha}^{(2N)'$	exakte nichtlineare Fourieramplitude NZS Materie
<b>E</b>	elektrische Feldstärke
$\mathcal{E}(t)$	Energie im Rahmen der zweiten Quantisierung (zeitabhängig)
$\alpha$	Nichtlinearitätsparameter nichtzentrosymmetrischer Materie
$\beta$	Nichtlinearitätsparameter zentrosymmetrischer Materie
$D(\omega_{\xi})$	lineare Resonanzfunktion der Fourierkomponente $\xi$
$\mathcal{D}^{\alpha}(\omega_{\xi})$	nichtlineare Resonanzfunktion der Fourierkomponente $\xi$ nichtzentrosymmetrischer Materie
$\mathcal{D}^{\beta}(\omega_{\xi})$	nichtlineare Resonanzfunktion der Fourierkomponente $\xi$ zentrosymmetrischer Materie
$\omega_{\varepsilon} = \omega_{ext}$	externe optische Feldfrequenz
$\omega_0 = \omega_{res}$	natürliche Resonanzfrequenz des Systems

---

$\omega_r$	Ripplefrequenz
$\varpi^{\alpha,\beta}(\tilde{b})$	amplitudenabhängige Skelettkurve nichtzentrosymmetrischer und zentrosymmetrischer Materie
$\varpi_{\alpha,\beta}^{(n)}(\tilde{b})$	Skewness nichtzentrosymmetrischer und zentrosymmetrischer Materie in der Näherung $\mathcal{O}(\lambda^n)$
$\bar{\omega}_{ph}$	Phasengeschwindigkeit
$\bar{\omega}_{gr}$	Gruppengeschwindigkeit
$\mathfrak{x}_{pq}^\alpha = \alpha \mathfrak{x}_{pq}^\alpha$	nichtlinearer Responsekoeffizient für HHG und SubHG nichtzentrosymmetrischer Materie
$\mathfrak{x}_{pq}^{\beta\mp}$	nichtlinearer Responsekoeffizient für undotierte und dotierte zentrosymmetrische Materie
$\mathcal{O}(\cdot)$	Landau- Symbol: $h(t) = \mathcal{O}(u(t))$ falls $(h(t)/u(t))$ im Limes $t \rightarrow a$ beschränkt bleibt.





# Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1-1** zeigt schematisch das Ewald- Oseen Extinktions Theorem an nichtzentrosymmetrischer Materie. Die orientierten Oberflächendipole sind entlang der Grenzlinie als blaue Doppelpfeile dargestellt..... 11
- Abbildung 2-1** zeigt das anharmonische Potential nichtzentrosymmetrischer Medien mit quadratischer Nichtlinearität, welches zum o. g. nichtlinearen Kraftgesetz gehört. Das harmonische Potential (quadratische Approximation) ist zum Vergleich mit eingezeichnet. Die quantisierten Energiezustände sind mit berücksichtigt. .... 18
- Abbildung 2-2:** Schematische Darstellung des Energieverlaufs nichtzentrosymmetrischer Systeme in Abhängigkeit der Nichtlinearität  $\alpha$  mit eingezeichneter nichtdissipativer Trajektorie im Phasenraum  $\tilde{\mathbf{x}} \equiv (\tilde{x}, \dot{\tilde{x}})$ . Die Nichtlinearität durchläuft in der Darstellung ein vollständiges Vorzeichen, wobei die Nichtlinearität von positiven ( $\alpha > 0$ , links) durch Achsenspiegelung zu negativen Werten wechselt ( $\alpha < 0$ , rechts). Positive Anfangsauslenkung bewirkt die angegebene Schwingungsrichtung. .... 22
- Abbildung 2-3** zeigt den Energieverlauf nichtzentrosymmetrischer Systeme in Abhängigkeit der Nichtlinearität  $\alpha$  mit eingezeichneter dissipativer Trajektorie ( $\gamma > 0$ ) im Phasenraum  $\tilde{\mathbf{x}} \equiv (\tilde{x}, \dot{\tilde{x}})$  ..... 23
- Abbildung 3-1** zeigt die zeitliche Entwicklung der Dipolschwingung nichtzentrosymmetrisch gebundener Elektronen für 55 Perioden;  $\lambda = 0.1$ ,  $\alpha = 0.046165$ ,  $\gamma = 0.063$ ,  $\Delta = -0.1$ , ( $\omega_{\text{ext}} = 0.99$ ;  $\omega_0 = 1.0$ ),  $E = 41.803$ . Der Ausschnitt zeigt die Zeitentwicklung über 16 Perioden..... 36
- Abbildung 3-2** zeigt die Entwicklung mit den gleichen Parametern wie zuvor, aber mit einem anderen Verstimmungsparameter  $\Delta = +2.25$  ( $\omega_{\text{ext}} = 1.0225$ ;  $\omega_0 = 1.0$ ). 37
- Abbildung 3-3** zeigt die Entwicklung mit den gleichen Parametern wie zuvor in Abbildung 6-1, aber mit einem kleineren optischen Feld  $E = 1.0$ ;  $\lambda = 0.1$ ,  $\alpha = 0.046165$ ,  $\gamma = 0.063$ . .... 37
- Abbildung 3-4** zeigt die zeitliche Entwicklung der Wechselwirkung von NZS- Materie mit bichromatischem Laserpuls. Die Nichtlinearität variiert dabei von  $\alpha = 0$  (unten) bis  $\alpha = 0.046165$  (oben). Abhängig vom Nichtlinearitätsgrad zeigt sich Frequenzkonversion. Zu beachten ist, dass aufgrund der zeitlich begrenzten Pulsanregung die gezeigten Effekte nur das Kurzzeitverhalten des Elektrons darstellen und nicht das Verhalten für lange Zeiten. .... 39

**Abbildung 3-5** zeigt die Trajektorie nichtzentrosymmetrisch gebundener Elektronen im Phasenraum,  $(x, v)$ - Ebene (oben, rote Kurve) und in der Zeitdomäne,  $(x, t)$ - Ebene (unten, rote Kurve), die der Randbedingung  $(\tilde{x}, \dot{\tilde{x}}) = (0, 0)$  genügt;  $E=46.0$ ;  $\alpha=0.046165$  linear, dissipativ  $\gamma=0.013$ ,  $\omega_{res} = 3.0386$ ,  $\omega_{ext} = 2.7386$ . Dabei weicht in Abhängigkeit des Nichtlinearitätsparameters  $\alpha$  oder der photonischen Felder  $E$  die Phasentrajektorie deutlich von Spiral- und Kreisbahnen ab, bzw. verläuft unsymmetrisch bezüglich der Zeitachse. Das harmonische Potential zeigt innerhalb davon eine Phasentrajektorie in Form von Kreis und Spiralbahnen (oben, blaue Kurve) bzw. verhält sich achsensymmetrisch bezüglich der  $t$ - Achse (unten, blaue Kurve)..... 41

**Abbildung 3-6** zeigt die verhältnismäßig stabilen Phasentrajektorien in der  $(x, v)$ - und  $(x, t)$ - Ebene ausgehend vom linken instabilen Fixpunkt  $(\tilde{x}, \dot{\tilde{x}}) \approx (-200, 0)$  in erhöhter dissipativer Umgebung;  $\gamma=0.043$ ,  $E=6.0$ ,  $\alpha=0.046165$  nichtlinear,  $\omega_{res} = 3.0386$ ,  $\omega_{ext} = 2.9786$ . Das Systemverhalten zeigt sich anfangs instabil und ein typischer weises chaotisches Bild wird erhalten. Selbst für die Wahl großer negativer Anfangsamplituden in den Randbedingungen besitzt das System einen stabilen Attraktor. Um den zentralen Fixpunkt vollführt das Elektron eine photonengetriebene Oszillation mit der Frequenz  $\Omega_{\mu FP} = \sqrt{(\omega_0 - \gamma)(\omega_0 + \gamma)} \dots$  43

**Abbildung 3-7** zeigt die Bilder der Phasentrajektorien in der  $(x, v)$ - und  $(x, t)$ - Ebene nichtzentrosymmetrisch gebundener Materieelektronen im linearen (blau) und nichtlinearen Regime (rot), sowie deren heraus präparierte nichtlineare Phasentrajektorie und deren zeitliche Entwicklung (grün). Es zeigt sich deutlich eine Periodenverdoppelungskaskade, welche ein Charakteristikum nichtlinearer Schwingungen, hier insbesondere der 2- Photonen Resonanz darstellt. Ab dem Degenerationspunkt  $D_p$ , der auf einen Bifurkationspunkt hindeutet, entwickelt sich die 2. Amplitude;  $E=46.0$ ;  $\alpha=0.046165$ , dissipativ  $\gamma=0.013$ ,  $\omega_{res} = 3.0386$ ,  $\omega_{ext} = 2.7386$ . ..... 45

**Abbildung 4-1:** Charakteristischer Verlauf der parallelen,  $\alpha > 0$  (oben), bzw. antiparallelen ( $\alpha < 0$ ) (unten) komplexen nichtlinearen Amplitude (blau) und deren nichtlinearer Betrag (orange). Der qualitative Verlauf ist oben zusätzlich mit eingezeichnet (rote Kurve). Für 1- Photonen Resonanz, vor Reziprozierung der Fourierkoeffizienten erhält man neben einem Transparenzfenster eine blau- und rotverschobene Flankendeformation. Dabei überträgt der höherfrequente Emissionskanal die Information schwächer. Dies deutet auf eine asymmetrische Amplitudenentwicklung hin, in der die Amplitudeninformation zu niederfrequenten Bereichen verschoben wird (negativer Skew). Die blaue Kurve (gestrichelt) zeigt jeweils das übliche Resonanzverhalten, welche sich auszeichnet für reziproke Fourierkoeffizienten;  $\gamma=0.13494$ ,  $|\alpha|=0.046165$ ,  $\omega_0=3.0386$ ,  $E=1.0$ ..... 69

**Abbildung 4-2:** Intensitätsdichteverteilung der behobenen Singularitätsstellen als Kontur- Plot für die 1- Photonen und 2- Photonen Resonanz; Der zugrundeliegende qualitative Verlauf der komplexen Amplitude mit Nullstelle (oben) und deren Betrag mit Transparenzfenster (unten) sind zusätzlich jeweils mit ihren c. c.- Feldern abgebildet. Die punktsymmetrische Amplitudenumkehr für die c.c. Felder sind (jeweils links) dargestellt. Es zeigt sich ein für 1-

Photonen Resonanz ein verstärkter, rotverschobener, bleichender Übertragungskanal bzw. respektive für c. c. Felder blauverschobener, färbender Kanal; hochdissipativ  $\gamma=0.23494$ ,  $\omega_0 = 3.0386$ ,  $E=1$ ,  $\alpha=0.046165$ . ..... 71

**Abbildung 4-3:** Perspektivische Darstellung des nichtlinearen Betrags der spatialen komplexen Amplitude zusätzlich mit c. c.- Feldern (oben) und deren Separation (Mitte und unten) als Funktion der photonischen Erregerfrequenzen. Die Aufteilung der Fundamentalen 1- Photonen Transparenzfenster in die verkleinerten blauverschobenen bzw. die stärker ausgeprägten rotverschobenen Flanken (für c.c. umgekehrt) sind deutlich erkennbar. Die 2- Photonen Resonanz zeigt diese Besonderheit nicht. Mit zunehmender Ordnung färbt sich die 2- Photonen Resonanz, bzw. bleicht aus für optische c.c.- Felder;  $\gamma=0.23494$ ,  $\alpha = 0.046165$ ,  $\omega_0=3.0386$ ,  $E=1$ . ..... 73

**Abbildung 4-4:** zeigt die spezielle Behebung der charakteristischen rotverschobenen Flankendeformation an der komplexen 1- Photonen Resonanzstelle mit Transparenzfenster nach Reziprozierung der Fourierkoeffizienten der Summenfrequenz. Die 2- Photonen Resonanz wurde aus Darstellungsgründen ausgeblendet, weil deren komplexe Amplitude nach Reziprozierung im Vergleich zur Fundamentalen zu schwach ausgeprägt ist;  $\gamma=0.23494$ ,  $\alpha = 0.046165$ ,  $\omega_0=3.0386$ ,  $E=1.0$ . ..... 74

**Abbildung 4-5** zeigt den charakteristischen Verlauf des nichtlinearen Amplitudenbetrags nichtzentrosymmetrischer Materie (grün) in der bisherigen aktuellen nichtlinearen Modellbildung (siehe z. B. [BRW03]) im Vergleich zur numerischen, linearen (blau) und nichtlinearen Lösung (rot). Es ist deutlich die Aufteilung in eine schwächer ausgeprägte rotverschobene Flanke (rechts) und einen blauverschobene Emissionskanal zu erkennen;  $\gamma=0.013494$ ,  $E = 7.5$ ,  $\alpha = 0.046165$ ,  $\omega_{ext}=2.9786$ ,  $\omega_0=3.0386$ . Für den Fall vollständig fehlender Nichtlinearität,  $\alpha = 0$ , zeigt die Response Funktion im Fourierraum gewöhnliche Resonanz bei  $\omega \cong \omega_0$ , wie sie charakteristisch für Lorentz- Materialien sind. Unter Berücksichtigung quadratischer Nichtlinearität,  $\alpha \neq 0$ , zeigt sich ein neues dispersives Resonanzverhalten. Für nichtzentrosymmetrische Materie mit  $\alpha > 0$  erhält man mit zunehmender Amplitude eine harte Potentialcharakteristik und die Kurve zeigt negative Skewness. .... 76

**Abbildung 4-6:** Intensitätsdichteverteilung der 1- Photonen und 2- Photonen Resonanz und deren reziprozierten Ordnung der Fourierkomponenten zur Generation der höheren Harmonischen (SHG) im Vergleich zum harmonischen Response für  $\alpha = 0$ . Abhängig von der Materiesymmetrie zeigt sich Frequenzkonversion nur für geradzahlige Harmonische (rechts). Der Harmonische Response ist als Konturlinien- Plot (oben rechts) mit berücksichtigt. Dabei dienen die Konturlinien der 2- Photonen Resonanz nur zur Veranschaulichung des Skewness- Effekts. Für den harmonischen Response bleibt dieser aus und es ergibt sich nur die 1- Photonen Resonanz (links). Die Abweichung vom harmonischen Response zeigt den Skew, der nur im nichtlinearen Fall auftritt. Im Gegensatz zur Literatur- Lösung [BRW03], in der die Nichtlinearität als Proportionalitätsfaktor berücksichtigt wird und somit nur auf die Größe der Intensität Einfluss nimmt, kann mit der hier erhaltenen Lösung und dem entwickelten Algorithmus auch exakt die Skewness der Amplitude bzw. Intensität vorhergesagt und beschrieben werden. Die spezielle Änderung der

*Imaginärteile der nichtlinearen Amplitude  $x_i$  beim Übergang vom linearen (grüne Kurve) ins nichtlineare Medium in der Fourierdomäne (rot und blau gekennzeichnet) wird darunter gezeigt (Mitte). Dabei ergeben sich für die linkseitige und rechtsseitige Näherung an die Singularität identische Kurven. ROT: von kleinen Frequenzen kommend; BLAU: von hohen Frequenzen kommend (aus Darstellungsgründen leicht versetzt eingezeichnet). Es zeigt sich zusätzlich zur 1-Photonen-Resonanz, eine 2-Photonen-Resonanz bei  $\omega_0/2$ . Der harmonische Response zeigt sich dabei besser abgestimmt als die nichtlinearen Responses, welche größere Frequenzverteilungen aufweisen. (unten) Vergrößerungs-Ausschnitt der erhaltenen 2-Photonen-Resonanz für die Integration über 474 Perioden des Photonenfeldes;  $\gamma=0.013494$ ,  $E = 7.5$ ,  $\alpha = 0.046165$ ,  $\omega_{ext}=2.9786$ ,  $\omega_0=3.0386$ . ..... 79*

**Abbildung 4-7:** *Nichtlinearer skewnessbehafteter komplexer Elektronenresponse im extrem nichtlinearen Regime;  $\alpha=1.46165$ ,  $\gamma=0.13$ ,  $E=1.0 \times 10^6$ ,  $\omega_0=3.0386$ ,  $b=80$ . Ganz oben sind die Amplitudendichten als Funktion der Frequenz für zentro- bzw. nichtzentrosymmetrische Materie (unten) im extrem nichtlinearen Regime gezeigt. Die Amplituden werden für höhere Harmonische extrem klein. Deshalb wurde die Amplitudenverteilung um die 2. und 3. Harmonischen aus Darstellungsgründen höher gewichtet. Die lineare Intensitätsverteilung ist entsprechend als Konturlinie berücksichtigt, wobei die Konturen für SHG und THG zur Darstellung der Skewness mit eingezeichnet wurden (Mitte). ..... 81*

**Abbildung 4-8:** *Qualitativer Verlauf der komplexen nichtlinearen Amplitude für verschiedene Materiesymmetrien in Wechselwirkung mit bi- und trichromatischen c. c.-Feldern, welche unterschiedliches nichtlineares Verhalten zeigen. Dies zeigt sich insbesondere in Bezug auf ihre Skewnessorientierung und Generation der höheren Photonenresonanzen. Die speziell skewnessbehaftete komplexe nichtlineare Amplitude nichtzentrosymmetrischer (blaue Kurve) und undotierter bzw. negativ dotierter zentrosymmetrischer Materie (grüne Kurve,  $-\beta[\tilde{x}(t)]^3$ ) zeigt negative Skewness. Dabei ist bemerkenswert, dass für positiv dotierten Bulk,  $\ddot{\tilde{x}} + 2|\gamma|\dot{\tilde{x}} - \omega_0^2\tilde{x} + \beta(\tilde{x}\tilde{x})\tilde{x} = e\tilde{\mathbf{E}}(t)/m_e$ , (rote Kurve,  $+\beta[\tilde{x}(t)]^3$ ), die Skewnessorientierung nicht erhalten bleibt. Die Nichtlinearität durchläuft dabei ein vollständiges Vorzeichen und macht deren Einfluss deutlich sichtbar. Zudem ergibt sich Frequenzkonversion. Abhängig von der Materiesymmetrie werden nur höhere geradzahlige bzw. ungeradzahlige Photonenresonanzen generiert (links unten und rechts oben). Die 3-Photonenresonanz macht sich erst für erhöhte Nichtlinearitätsparameter  $\beta$  um 2 Größenordnungen, Faktor 100, bemerkbar;  $\gamma=0.0135$ ,  $E=7.5$ ,  $\alpha=0.046165$ ,  $\omega_{ext}=2.979$ ,  $\omega_0=3.0386$ . ..... 82*

**Abbildung 4-9** zeigt den Skew nichtzentrosymmetrischer Materie zusammen mit den Singularitätslinien. Die rote Singularitätslinie spiegelt die Skewness der 1. Subharmonischen wieder, dazu die blaue Singularitätslinie zum Vergleich ist gemäß der Skewness der Fundamental stärker geneigt. Dies macht deutlich, dass der Skewness-Effekt abhängig von der Art und Ordnung (SubHG und HHG) der Singularitätsstelle, bzw. deren behobene Singularität, unterschiedlich ausgeprägt ist. Als Ergebnis erhält man für  $\alpha \rightarrow \alpha^2$  eine sehr gute Bestätigung der auftretenden Skewness. Damit wird die entwickelte analytische Lösung

*hervorragend bestätigt;  $\gamma=0.013494$ ,  $E=162.5$ ,  $\alpha = 0.046165$ ,  $\omega_{ext}=2.979$ ,  $\omega_0=3.0386$ ..... 85*

**Abbildung 4-10:** *Spatiale Darstellung der skewnessbehafteten, nichtlinearen 1-Photon- Elektron Wechselwirkung nichtzentrosymmetrischer Materie, welche die richtige Orientierung des Responses berücksichtigt (oben). Die durch die 2-Photonen Resonanz nach Reziprozierung der Ordnung ihrer Fourierkomponenten hervorgerufene 2. Harmonische (SHG) wurde zusätzlich unter Berücksichtigung optischer c. c.- Felder berechnet (Mitte links). Zusätzlich dargestellt ist die skewnessbehaftete 3-Photonen Resonanz undotierter zentrosymmetrischer Materie bei  $(1/3) \omega_0$  (Mitte, rechts). Die 1-Photon-Elektron- Resonanz für den harmonischen und nichtlinearen Response undotierter nichtzentrosymmetrischer und positiv dotierter zentrosymmetrischer Materie in Perspektive, zeigt anschaulich die Skewnessumkehr (unten). Zusätzlich ist das "übliche" harmonische Resonanzverhalten berücksichtigt; Hochdissipativ  $\gamma=0.43$ ,  $\alpha=0.046165$ ,  $\omega_0=3.0386$ ..... 87*

**Abbildung 6-1** zeigt die tetraedrische Elektronenstruktur von (111) Si- SiO<sub>2</sub>-Oberflächen, welche gewöhnlich eine "up" Bindung und drei "back" Bindungen aufweisen (links). Zum Vergleich ist die räumliche Anordnung der Elektronenstruktur für zentrosymmetrische Materie (Bulk) gezeigt (Rechts) . Die beiden "upper" Bindungen befinden sich in der xz- Ebene mit den Bindungswinkeln  $\gamma_u$  und die beiden "down" Bindungen sind in der yz- Ebene orientiert mit den Bindungswinkeln  $\gamma_d$ . Dabei wurde die Konvention benutzt, in der alle Bindungen vom Zentral-Atom wegzeigen und in die äußerste Ebene gerichtet sind. .... 100

**Abbildung 6-2:** *Theoretische Modellberechnung der SHG Spektralgraphen beispielhaft für vicinale 5° (111) Si-SiO<sub>2</sub> Oberfläche mit ss- polarisiertem Licht*

$$I_{ff}^{2\sigma,ss} \propto -\hat{y} \alpha_d \frac{3}{4} \sin^3 \beta \sin 3\phi \circ \frac{\sin^2 \Delta k L \phi / 2}{(\Delta k L / 2)^2} \quad (\text{oben}) \text{ und für } sp\text{- polarisiertes Licht mit}$$

$$I_{ff}^{2\sigma,sp} \propto [\hat{x} \cos \theta_0 + \hat{z} \sin \theta_0] \times \left\{ -\alpha_d \frac{3}{4} \sin^3 \beta \cos \theta_0 \cos 3\phi + \alpha_d \sin \beta \sin 2\beta \sin \theta_0 \right\} \circ \frac{\sin^2 \Delta k L \phi / 2}{(\Delta k L / 2)^2}$$

*(unten) und Vergleich mit den experimentellen SHG Daten von Lübke et al [LBD94];  $\alpha = 11.7 \times 10^3$ ,  $L = 3.0$ ,  $\Delta k = 0.667$  (s-s):  $\alpha = 34.0 \times 10^3$ ,  $L = 3.0$ ,  $\Delta k = 2.330$  (s-p) bei jeweils 765 nm. Die theoretische Rekonstruktion stimmt mit den publizierten Ergebnissen überein..... 111*



# Einleitung

Die in den letzten Jahren veröffentlichten theoretischen und experimentellen wissenschaftlichen Aufsätze [PA04, AHPPW03, PWA02, HPA03] haben uns veranlasst, das Verhalten von nichtzentrosymmetrisch gebundenen Elektronen im nichtlinearen Regime zu untersuchen. Diese sind in dieser Arbeit insbesondere die Generation höherer Harmonischer an nichtzentrosymmetrischer Materie. Der Bulk von Festkörpern ist zudem gut erforscht und in der Literatur dargestellt. Nichtzentrosymmetrische Medien dagegen sind simulationstechnisch sehr viel schwerer zugänglich und nur wenig erforscht. Bislang gibt es keine analytische Lösung der Bewegungsgleichung für nichtzentrosymmetrisch gebundene Oberflächenelektronen in Wechselwirkung mit bichromatischen photonischen Feldern. Dabei spielt sich die interessante Physik an der Oberfläche von Festkörpern ab, weil dort die zentrosymmetrische Bedingung verletzt ist, d. h. es findet keine Inversion aufgrund der Abwesenheit von Inversionssymmetrie statt.

In dieser Masterarbeit soll erstmals der genaue Mechanismus dieser speziellen Licht-Materie Wechselwirkung untersucht und eine exakte mathematische Modellbildung gefunden werden, welche auch für die Beschreibung organischer Systeme relevant wird. Nichtzentrosymmetrische Medien können Schnittstellen zwischen unterschiedlichen Materialien, sowie Flüssigkeiten oder Festkörperoberflächen sein. Wo es nötig war, wurden die Betrachtungen auf das Modell der kondensierten harten Materie kristalliner Festkörper konzentriert. Dabei beschäftigt sich die vorliegende Arbeit ausschließlich mit dem Elektronensystem, wobei die adiabatische Näherung von Born und Oppenheimer (1927) zugrunde gelegt wurde, in der das Elektronensystem und die Gitterdynamik der Atomkerne entkoppelt sind. In dieser Approximation ist die Bewegung der Atomkerne wegen ihrer  $10^4$  bis  $10^5$ -fach größeren Masse sehr viel träger als die der Elektronen. Damit erscheinen für das Elektronensystem die dazu vergleichsweise langsamen Schwingungen der Atomkerne (Phononen) näherungsweise eingefroren zu sein, d. h. dem Atomkern können fixierte Koordinaten zugeordnet



werden. Im Modell kondensierter Materie sind die meisten dieser Elektronen als Kern-Elektronen wegen der starken Coulomb-Anziehung fest an die Atomkerne gebunden. Sie bilden mit den Atomkernen eine Einheit, ein Ion. Zur Beschreibung der Valenz-Elektronen sind insbesondere ihre Dynamik und ihr energetischer Zustand wichtig. Ihre Beweglichkeit wird durch die kinetische Energie beschrieben. Sie bewegen sich nicht frei, sondern erfahren ein durch die Kern-Elektronen abgeschirmtes Coulomb-Potential der Atomkerne. Korrelationen zwischen den einzelnen Valenzelektronen werden vernachlässigt. Es verbleiben wenige bewegliche Valenzelektronen, die jedoch aufgrund ihrer Beweglichkeit die elektrischen, magnetischen sowie einen Teil der thermodynamischen Eigenschaften der Festkörperoberfläche bestimmen. Zur Beschreibung dieser Systeme lassen sich störungstheoretische Analysen, wie die klassische Störungsrechnung, mit asymptotischen Näherungsverfahren sehr erfolgreich anwenden. In diesen Näherungen wird in den höheren Ordnungen eine genauere Beschreibung der einzelnen Valenz-Elektronen in nichtzentrosymmetrischer Materie erreicht.

# Aufbau der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist eine analytische und numerische Untersuchung von nichtzentrosymmetrischer Materie in Wechselwirkung mit multichromatischen Photonenfeldern. Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Kapitel 1 rekapituliert die in dieser Arbeit verwendeten Methoden und Modelle zur Beschreibung höherer Harmonischer an nichtzentrosymmetrischer Materie, welches den derzeitigen Stand der Forschung wiedergibt. In Kapitel 2 wird die Hamilton'sche Struktur nichtzentrosymmetrisch gebundener Elektronen im nichtlinearen Potential erforscht, deren Ergebnisse zum Verständnis der darauffolgenden, im speziellen zum Verständnis der frequenzabhängigen Amplitude, wichtig sind. In den Kapiteln 3 bis 6 werden verschiedene Phänomene der Physik kondensierter harter Materie analysiert. Jedes dieser Kapitel kann unabhängig von den anderen gelesen werden und beginnt jeweils mit einer ausführlichen Einführung in die jeweilige Problemstellung. Das ist in den Kapiteln 3 und 4 die Frage nach dem exakten klassischen Mechanismus für den nichtlinearen Elektronenresponse in der Zeit- und Fourierdomäne. Es werden neue Ergebnisse für nichtlinear aktivierte und verstimmte Systeme vorgestellt. Bislang war abseits des einfachsten Modells dieser Art, in der linearen Approximation, wenig bekannt. Insbesondere werden dabei die Veränderungen mit wachsender Nichtlinearität für beliebige Ordnungen der Harmonischen und Subharmonischen erforscht. Im darauffolgenden Kapitel 5 werden mit diesen Erkenntnissen neue Ergebnisse für die makroskopischen optischen Response Tensoren erhalten, wobei Kapitel 6 mit der Betrachtungsweise des kollektiven Verhaltens nichtzentrosymmetrisch gebundener Elektronen im "Simplified bond- hyperpolarizability model" (SBHM), die Arbeit abschließt.



# Kapitel 1

## Methoden

### 1.1 Wellenaspekte nichtlinearer Optik

In diesem Abschnitt werden die Methoden und Modelle vorgestellt, wie sie in dieser Arbeit benützt wurden. Die Maxwell'schen Gleichungen, welche alle elektromagnetischen Phänomene beschreiben, sind etabliert und werden hier deshalb nicht explizit angeführt. Stattdessen konzentrieren wir uns auf die Wechselwirkung von Licht mit nicht-zentrosymmetrischer Materie. In isotropen, nichtmagnetischen ( $\mu = 1$ ), nichtlinearen Medien ohne freie äußere Ströme und Ladungen mit  $\rho = 0 \Rightarrow \text{div} \mathbf{D} = \nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho \rightarrow 0$ , in dem  $\varepsilon$  räumlich konstant ist, d. h.  $\nabla \cdot \mathbf{D} = \nabla \cdot (\varepsilon \mathbf{E}) = \varepsilon \nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ , können ebene Wellen als Lösungen der Wellengleichung angesetzt werden. Dabei ist  $\nabla \cdot \mathbf{E} \neq 0$  im nichtlinearen Regime immer klein und für ebene Wellen kann es immer vernachlässigt werden. Mit

$$\underbrace{\nabla \times (\nabla \times \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t))}_{\substack{\nabla \cdot (\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)) - \nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \\ \nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \nabla \cdot (\varepsilon \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)) = \varepsilon \nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = 0}} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t)) = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} \text{ erhält man die Wellenglei-}$$

chung unter Ausblendung höherer Multipolmomente in Form der elektrischen Dipolmomentapproximation mit der Beziehung  $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}$  zwischen den Vektoren  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{P}$  und  $\mathbf{E}$ :

$$\left[ \nabla \times (\nabla \times) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, t) \quad (1.1)$$

$$\longrightarrow \left[ \nabla \times (\nabla \times) + \frac{\mu \varepsilon^{(1)}}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = -\frac{4\pi\mu}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \tilde{\mathcal{P}}^{(NL)}(\mathbf{r}, t)$$

wobei die Polarisation mit  $4\pi\tilde{\mathbf{P}} = \mathbf{D}^{(1)} - \mathbf{E} + 4\pi\mathcal{P}^{(NL)}$  zusätzlich in einen nichtlinearen Teil aufspalten wurde. Mit dem Ansatz ebener Wellen in der Annahme dass mehrere Wellenlösungen unterschiedlicher Frequenzen existieren, mit

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \mathbf{E}_n(\mathbf{r}) e^{-i\varpi_n t} + c.c., \quad \mathbf{D}^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \mathbf{D}_n^{(1)}(\mathbf{r}) e^{-i\varpi_n t} + c.c. \text{ und}$$

$$\tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \mathbf{P}_n(\mathbf{r}) e^{-i\varpi_n t} + c.c. \text{ ergibt sich die Lösung der Wellengleichung zu}$$

$$\left[ \nabla \times (\nabla \times) - \frac{\varepsilon^{(1)}(\varpi_n)}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \mathbf{E}_n(\mathbf{r}) = + \frac{4\pi\varpi_n^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathcal{P}_n^{(NL)}(\mathbf{r}) \quad (1.2)$$

wobei die Frequenzkomponenten von D und E mit  $\mathbf{D}^{(1)}(\mathbf{r}) = \varepsilon^{(1)}(\varpi_n) \mathbf{E}_n(\mathbf{r})$  über eine frequenzabhängige dielektrische Funktion  $\varepsilon^{(1)}(\omega)$  zusammenhängen, die im Falle von Verlusten auch komplex sein kann. Als Ergebnis erhält man eine Wellengleichung, in welcher die Polarisation  $\tilde{\mathcal{P}}^{(NL)}$  mit dem nichtlinearen Response assoziiert wird, welches das elektrische Feld antreibt. Die nichtlineare Polarisation wirkt dabei als treibender Term für die elektromagnetische Welle der entsprechenden Frequenz. In der Wellengleichung treten keine räumlichen Abhängigkeiten auf. Im Allgemeinen ist die Polarisation eine Funktion der Zeit t und der räumlichen Koordinaten r. Jedoch im Modell der elektrischen Dipolnäherung ist das elektrische Feld gleichmäßig über das gesamte Molekül verteilt und die räumliche Abhängigkeit der Polarisation geht verloren, d. h.  $\tilde{\mathcal{P}}_n^{(NL)}(\mathbf{r}, t) = \tilde{\mathcal{P}}_n^{(NL)}(t)$ .

## 1.2 Approximierte Makroskopische Response Tensoren

Das Problem besteht jetzt darin, die nichtlineare Polarisation  $\tilde{\mathcal{P}}^{(NL)}$  zu berechnen. Im linearen Fall ist die Polarisation verbunden mit dem externen optischen Feld durch die lineare Suszeptibilität in der Zeit- und Ortsdomäne gemäß:

$$\tilde{\mathcal{P}}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi^{(1)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt' \quad (1.3)$$

Fouriertransformation der obigen Gleichung liefert, mithilfe des Faltungstheorems, Ausdrücke für die Raum- Zeitintegrale, in Form eines Produkts der jeweils Fouriertransformierten von  $\chi$  und  $\tilde{\mathbf{E}}$ .

$$\tilde{\mathcal{P}}(\mathbf{r}, t) \Rightarrow \mathcal{P}(\mathbf{k}, \omega) \quad (1.4)$$

bzw.

$$\mathcal{P}(\mathbf{k}, \omega) \Rightarrow \chi^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \quad (1.5)$$

mit

$$\chi^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi^{(1)}(\mathbf{r}, t) e^{-i\omega t + i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} dt \quad (1.6)$$

und

$$\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) e^{-i\omega t + i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} dt \quad (1.7)$$

Mit den Maxwell- Gleichungen können wir  $\chi^{(1)}(\mathbf{k}, \omega)$  in die lineare dielektrische Funktion konvertieren. Wir erhalten einen Tensor 2. Ordnung:

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) = 1 + 4\pi\chi^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) \quad (1.8)$$

Für den allgemeinen Fall ist es möglich Gleichung (1.3) explizit in einen linearen Teil und in nichtlineare Teile aufzuspalten [SYR84]:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{P}}(\mathbf{r}, t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{r}' dt' \chi^{(1)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}', t') \\ &+ \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{r}'_1 dt'_1 d\mathbf{r}'_2 dt'_2 \chi^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'_1, t - t'_1; \mathbf{r} - \mathbf{r}'_2, t - t'_2) \cdot \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}'_1, t'_1) \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}'_2, t'_2) \\ &+ \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{r}'_1 dt'_1 d\mathbf{r}'_2 dt'_2 d\mathbf{r}'_3 dt'_3 \chi^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'_1, t - t'_1; \mathbf{r} - \mathbf{r}'_2, t - t'_2; \mathbf{r} - \mathbf{r}'_3, t - t'_3) \\ &\quad \times \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}'_1, t'_1) \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}'_2, t'_2) \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}'_3, t'_3) + \dots \end{aligned} \quad (1.9)$$

Wie zuvor kann Gleichung (1.9) fouriertransformiert werden und man erhält:

$$(\mathcal{P}(\mathbf{k}, \omega))^N = \mathcal{P}^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) + \mathcal{P}^{(2)}(\mathbf{k}, \omega) + \dots + \mathcal{P}^{(N)}(\mathbf{k}, \omega) \quad (1.10)$$

wobei die nichtlineare Suszeptibilität für den allgemeinen Fall ein Tensor (N+1)-ter Ordnung ist und von  $\omega$  und  $\mathbf{k}$  abhängt. Die Frequenzabhängigkeit ist implizit für den Rest dieser Arbeit wichtig.

$$\begin{aligned} &\chi_{\mu\alpha_p, \dots, \alpha_N}^{(N)}(k; k_1, k_2, \dots, k_{N-1}, k_N, \omega_\sigma; \omega_p, \omega_q, \dots, \omega_{N-1}, \omega_N) \\ &\quad \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{r}'_1 dt'_1 \dots d\mathbf{r}'_{N-1} dt'_{N-1} d\mathbf{r}'_N dt'_N \\ &\quad \quad \times \chi_{\mu\alpha_p, \dots, \alpha_N}^{(N)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'_1, t - t'_1; \dots; \mathbf{r} - \mathbf{r}'_{N-1}, t - t'_{N-1}; \mathbf{r} - \mathbf{r}'_N, t - t'_N) \\ &\quad \quad \times e^{-i\omega_p(t-t'_1) + ik_1(\mathbf{r}-\mathbf{r}'_1) + \dots - i\omega_{N-1}(t-t'_{N-1}) + ik_{N-1}(\mathbf{r}-\mathbf{r}'_{N-1}) - i\omega_N(t-t'_N) + ik_N(\mathbf{r}-\mathbf{r}'_N)} \\ &= \sum_{\alpha_p, \dots, \alpha_N} \chi_{\mu\alpha_p, \dots, \alpha_N}^{(N)}(k; k_1, k_2, \dots, k_{N-1}, k_N, \omega_\sigma; \omega_p, \omega_q, \dots, \omega_{N-1}, \omega_N) \end{aligned} \quad (1.11)$$

mit  $\chi_{\mu\alpha_p, \dots, \alpha_N}^{(N)}(k; k_1, k_2, \dots, k_{N-1}, k_N, \omega_\sigma; \omega_p, \omega_q, \dots, \omega_{N-1}, \omega_N)$  als Tensorkomponenten der diskreten Superposition der nichtlinearen elektrischen Suszeptibilität N-ter Ordnung, mit den Fourierkomponenten  $\omega_p, \omega_q, \dots, \omega_{N-1}, \omega_N$ , welche positiv, negativ oder 0 (resonante Frequenzen) sein können. Der Übergang zur diskreten Betrachtungsweise ist im Falle monochromatischer optischer Felder möglich. Die elektrische Suszeptibilität N-ter Ordnung  $\chi^{(N)}$  charakterisiert die optischen Eigenschaften eines Mediums, welches darüber Auskunft gibt, wie das optische Material aufgrund des Feldresponses polarisiert wird. Die folgenden allgemeinen Beziehungen gelten für alle elektrischen Suszeptibilitäten:

$$\chi_{\mu\alpha_p, \dots, \alpha_N}^{(N)}(\omega_\sigma; \omega_p, \omega_q, \dots, \omega_{N-1}, \omega_N) = \chi_{\mu\alpha_p, \dots, \alpha_N}^{(N)}(\omega_\sigma; -\omega_p, -\omega_q, \dots, -\omega_{N-1}, -\omega_N) \quad (1.12)$$

Dies ergibt sich aus der Konsequenz reeller Felder. Unter Berücksichtigung des Energieerhaltungssatzes lässt sich anschreiben:

$$\chi_{\mu\alpha_p, \dots, \alpha_N}^{(N)}(-\omega_\sigma; \omega_p, \omega_q, \dots, \omega_{N-1}, \omega_N) = 0 \quad (1.13)$$

sofern nicht die Summenfrequenzerzeugung (SFG)  $\omega_\sigma = \omega_p + \omega_q + \dots + \omega_{N-1} + \omega_N$  gilt. Zudem ist die intrinsische Permutationssymmetrie gültig. Dabei können zwei Indizes permutiert werden, wenn gleichzeitig die dazugehörigen Frequenzen permutiert werden.

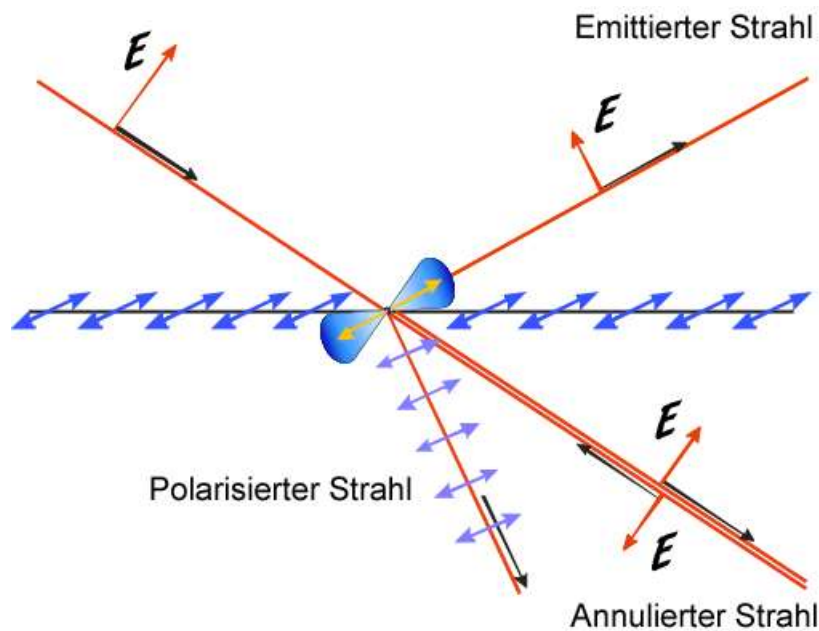
$$\begin{aligned} & \chi_{\mu\alpha_p, \dots, i, \dots, k, \dots, \alpha_N}^{(N)}(-\omega_\sigma; \omega_p, \omega_q, \dots, \omega_i, \dots, \omega_k, \dots, \omega_{N-1}, \omega_N) \\ &= \chi_{\mu\alpha_p, \dots, k, \dots, i, \dots, \alpha_N}^{(N)}(-\omega_\sigma; \omega_p, \omega_q, \dots, \omega_k, \dots, \omega_i, \dots, \omega_{N-1}, \omega_N) \end{aligned} \quad (1.14)$$

Mit der jetzt bekannten Suszeptibilität  $\chi^{(N)}$  ist es möglich, den nichtlinearen Response N-ter Ordnung für jede Frequenzkombination des eingestrahnten optischen Feldes zu berechnen. In der lokalen Feldapproximation ist die Suszeptibilität unabhängig von  $r$ . Damit sind  $\varepsilon^{(1)}(\mathbf{k}, \omega)$  und  $\chi^{(1)}(\mathbf{k}, \omega)$  unabhängig von  $\mathbf{k}$ .



## 1.3 Ewald-Oseen Extinktions Theorem

Festkörperoberflächen kann man sich als eine Ansammlung von vielen ortsfesten polarisierbaren Atomen zusammengesetzt vorstellen. Das Ewald- Oseen- Extinktions- Theorem beschreibt die Reflexion von Licht an der Substratoberfläche auf atomarer Ebene durch diese strahlenden Dipole. Dabei erzeugt das optische Feld an der Festkörperoberfläche durch Polarisation der Atome ein ganzes Ensemble von Dipolen, deren emittierte Strahlung zum einen das optische Feld auslöscht und eine Polarisationswelle erzeugt, welches dem Snell'schen Gesetz gehorcht. Letztendlich wird dieses Licht mit den neuen Eigenschaften von der äußersten Dipolschicht vom Substrat emittiert. Dabei wird das abgestrahlte Licht zum reflektierten Strahl, wie in Abb. (1.1) anschaulich gezeigt wird. Von den beiden verbliebenen Beiträgen propagiert der Erste mit der Vakuumlichtgeschwindigkeit in den Raum und gehorcht der Wellengleichung für das Vakuum, wobei der einfallende Strahl vollständig absorbiert wird. Diesen Sachverhalt zeigte Ewald für diskrete Dipole [EPP16, EPP12] und Oseen für das Kontinuum [OCW15]. Der zweite Beitrag transmittiert mit verminderter Geschwindigkeit  $c/n$  durch das Medium und erfüllt das Snell'sche Gesetz. Weil die Intensität der erzeugten und der emittierten Strahlung in der gleichen Größenordnung liegen, müssen neben den emittierten Feldern auch deren Quellen berücksichtigt werden, weil sich diese zusätzlich auf die Antwort der Materie auswirken. Aufgrund der schwächeren Intensitäten der erzeugten höheren Harmonischen, welche zudem bei verschiedenen Frequenzen erscheinen, kann in der nichtlinearen Optik dieses schwierige Problem ausgeblendet werden. Dies stellt zur linearen Optik, entgegen der Intuition, eine erhebliche Vereinfachung bei der Behandlung nichtlinearer Systeme dar. Deshalb ist es möglich, die einzelnen Strahlungsbeiträge zu bestimmen und ihre individuellen kohärenten nichtlinearen optischen Beiträge durch Aufsummierung ihrer Felder im Fernfeld zu erhalten.



**Abbildung 1-1** zeigt schematisch das Ewald- Oseen Extinktions Theorem an nicht-zentrosymmetrischer Materie. Die orientierten Oberflächendipole sind entlang der Grenzlinie als blaue Doppelpfeile dargestellt.

Die typische Dimension dieser atomaren Dipol- Strahler liegen in der Größenordnung des 1. Bohr'schen Radius  $a_B = \hbar^2 / e^2 m_e \equiv \hbar c / e^2 \hbar c (m_e c^2) \approx 5.3 \cdot 10^{-11} \text{ m} \approx 53 \text{ pm} \approx \frac{1}{2} \lambda$ . Ihre typischerweise emittierte Strahlung liegt somit im sichtbaren Bereich. Mit Wellenlängen von  $380 \text{ nm} / 53 \text{ pm} = 7170$  Atomgrößen und  $750 \text{ nm} / 53 \text{ pm} = 14151$  Atomgrößen erhält man damit im Mittel Atomabmessungen, die in etwa um einen Faktor 10000 kleiner sind, als die Wellenlänge des optischen Lichtfeldes, mit dem das Atom wechselwirkt. Damit sind die elektrischen Dipolübergänge in Atomen dominant und viel intensiver gegenüber denen mit höheren Multipolfeldern.

## 1.4 Symmetriebetrachtungen in der makroskopischen Formulierung

Die nichtlineare Optik ist aufgrund ihrer höheren Ordnungssymmetrie von besonderem Interesse, die es erlaubt Oberflächen- und Bulkmaterial selektiv zu untersuchen.

Aus diesem Grund ist die nichtlineare Optik im Bereich der spezifischen Oberflächen-Diagnostik sehr nützlich. Es bietet sich hier an, die makroskopischen Symmetrieregeln zu untersuchen, unter Berücksichtigung der Auswirkungen auf die Formulierung der nichtlinearen Optik. Die elektrische Suszeptibilität ist eine Eigenschaft des Materials und eine makroskopische Beschreibung ihrer elektronischen Struktur. In nicht-zentrosymmetrischer Materie sind nur gerade Ordnungen des nichtlinearen Responses erlaubt, wohingegen ungerade Ordnungen verboten sind, was hier kurz gezeigt werden soll. Zentrosymmetrische Systeme sind gegenüber einer Paritäts-Transformation ihrer kartesischen Koordinaten gemäß  $(i, j, k) \rightarrow (-i, -j, -k)$  invariant, nicht-zentrosymmetrische Systeme dagegen nicht. Wenn eine Paritätsoperation auf die Vektoren  $\mathbf{P}$  und  $\mathbf{E}$  ausgeführt werden soll mit  $\mathcal{P}_\mu \rightarrow -\mathcal{P}_\mu, \mathbf{E}_\mu \rightarrow -\mathbf{E}_\mu$ , können die elektrischen Felder in den Richtungen  $(\hat{x}, \hat{y}, \dots, \hat{z})$  und  $(-\hat{x}, -\hat{y}, \dots, -\hat{z})$ , indiziert mit  $(j, k, \dots, l)$  angesetzt werden und man erhält eine resultierende Polarisation in  $\pm\omega$ -Richtung, wobei der Polarisations-Betrag für beide Richtungen gleich bleibt.

$$\begin{aligned}
-\mathcal{P}_\mu^{(N)}(\mathbf{k}, \omega_\sigma) &= \sum_{\alpha_p, \dots, \alpha_N} \chi_{\mu\alpha_p, \dots, \alpha_N}^{(N)}(\mathbf{k}, \omega_\sigma) \cdots (-\mathbf{E}_j(\mathbf{k}, \omega_p)) (-\mathbf{E}_k(\mathbf{k}, \omega_q)) \cdots \\
&\quad \cdots (-\mathbf{E}_l(\mathbf{k}, \omega_N)) \\
&= (-1)^{(N)} \sum_{\alpha_p, \dots, \alpha_N} \chi_{\mu\alpha_p, \dots, \alpha_N}^{(N)}(\mathbf{k}, \omega_\sigma) \cdots (\mathbf{E}_j(\mathbf{k}, \omega_p)) (\mathbf{E}_k(\mathbf{k}, \omega_q)) \cdots \quad (1.15) \\
&\quad \cdots (\mathbf{E}_l(\mathbf{k}, \omega_N)) \\
&= (-1)^{(N)} \mathcal{P}_\mu^{(N)}(\mathbf{k}, \omega_\sigma)
\end{aligned}$$

Für gerades  $N$  erhält man:

$$-\mathcal{P}_\mu^{(N)}(\mathbf{k}, \omega_\sigma) = \mathcal{P}_\mu^{(N)}(\mathbf{k}, \omega_\sigma) \quad (1.16)$$

Der einzige Wert, welcher diese Gleichung erfüllt, ist  $\mathcal{P}_\mu^{(N)} = 0$ . Dies beinhaltet, dass keine Polarisierungen gerader Ordnung in zentrosymmetrischen Materialien beobachtet werden können. Deswegen ist  $\tilde{\mathcal{P}}_\mu$  unter Einbeziehung von  $\chi_\mu$  Dipol verboten in

zentrosymmetrischen Materialien. Ungerade Ordnungen dagegen sind nach Gleichung (1.15) unter einer Paritäts- Operation offensichtlich auch für alle Polarisationswerte ungleich Null erfüllt. Daher sind Harmonische gerader Ordnung in zentrosymmetrischer Materie Dipol verboten (zweite, vierte, ...), wohingegen die Generation ungerader Harmonischer (dritte, fünfte, ...) erlaubt sind.

## 1.5 Asymptotisches Näherungsverfahren nichtlinearer Systeme

In dieser Arbeit wird das Konzept der asymptotischen Näherungsverfahren nach [BM65] verwendet, welches hier auf das Problem nichtzentrosymmetrischer Materie angewandt wird. Das Randwertproblem, welches es dabei zu approximieren gilt, ist ein konservatives Schwingungssystem der Form:

$$\frac{d^2 \tilde{x}}{dt^2} + \omega_0^2 \tilde{x} = \lambda f \left( \tilde{x}, \frac{d\tilde{x}}{dt} \right) \quad (1.17)$$

Bei einem stationären Zustand ist die Amplitude konstant und ihre Ableitung folglich Null. Für eine beliebig genaue m- te Näherung erhält man für die Amplitude unveränderliche stationäre Werte  $\tilde{b}$  der Gestalt:

$$\frac{d\tilde{b}}{dt} = \varphi(\tilde{b}) = \lambda A_1(\tilde{b}) + \lambda^{(2)} A_2(\tilde{b}) + \dots + \lambda^{(m-1)} A_{m-1}(\tilde{b}) + \lambda^{(m)} A_m(\tilde{b}) = 0 \quad (1.18)$$

Um höhere Näherungen eines stationären Zustands zu erhalten wird die Lösung von (1.17) in der Form  $\tilde{x} = \tilde{z}(\widehat{\omega}t + \varphi)$  dargestellt, die eine periodische Funktion von  $(\widehat{\omega}t + \varphi)$  mit der Periode  $2\pi$  ist. Die Amplitude  $\tilde{x}$  erfüllt diese Gleichung wenn  $\tilde{z}(\widehat{\omega}t + \varphi)$  der Gleichung

$$\widehat{\omega}^2 \frac{d^2 \tilde{z}}{d\psi^2} + \omega_0^2 \tilde{z} = \lambda f\left(\tilde{z}, \frac{d\tilde{z}}{dt}\right) \quad (1.19)$$

genügt. Die Lösung (1.17)  $\tilde{z} = \tilde{z}(\psi)$  mit  $\psi = \widehat{\omega}t + \varphi$  und  $\widehat{\omega}$  erhält man in Gestalt der Reihenentwicklung

$$\tilde{z}(\psi) = \sum_n \lambda^{(n)} \tilde{z}_n(\psi) \quad (1.20)$$

$$\widehat{\omega}^2 = \sum_n \lambda^{(n)} \alpha_n \quad (1.21)$$

deren Koeffizienten, sich mit (1.20) und (1.21) substituiert in (1.19), aus den daraus folgenden Gleichungen bestimmen lassen. Dabei sind die  $\tilde{z}_n(\psi)$   $2\pi$  periodische Funktionen von  $\psi$ .

$$\alpha_1 \frac{d^2 \tilde{z}_1}{d\psi^2} + \omega_0^2 \tilde{z}_1 = 0, \quad (1.22)$$

$$\alpha_1 \frac{d^2 \tilde{z}_2}{d\psi^2} + \omega_0^2 \tilde{z}_2 = f(\tilde{z}_1) - \alpha_2 \frac{d^2 \tilde{z}_1}{d\psi^2}, \quad (1.23)$$

$$\alpha_1 \frac{d^2 \tilde{z}_3}{d\psi^2} + \omega_0^2 \tilde{z}_3 = f'(\tilde{z}_1) \tilde{z}_2 - \alpha_3 \frac{d^2 \tilde{z}_1}{d\psi^2} - \alpha_2 \frac{d^2 \tilde{z}_2}{d\psi^2}, \quad (1.24)$$

$$\alpha_1 \frac{d^2 \tilde{z}_4}{d\psi^2} + \omega_0^2 \tilde{z}_4 = f'(\tilde{z}_1) \tilde{z}_3 + \frac{1}{2} f''(\tilde{z}_1) \tilde{z}_2^2 - \alpha_4 \frac{d^2 \tilde{z}_1}{d\psi^2} - \alpha_3 \frac{d^2 \tilde{z}_2}{d\psi^2} - \alpha_2 \frac{d^2 \tilde{z}_3}{d\psi^2}, \quad (1.25)$$

.....

Mit den daraus bestimmten Funktionen  $\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, \tilde{z}_3, \dots, \tilde{z}_N$  und Größen  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_N$  lassen sich mit

$$\tilde{x} = \sum_{n=1}^N \lambda^{(n)} \tilde{z}_n (\hat{\omega} t + \varphi) \quad (1.26)$$

die (N+1)-te Näherungslösung für stationäre Schwingungen von (1.17) bestimmen, wobei gilt:

$$\hat{\omega}^2 = \sum_{n=1}^N \lambda^{(n)} \alpha_n \quad (1.27)$$



# Kapitel 2

## Hamilton'sche- Struktur nicht-zentrosymmetrischer Materie

### 2.1 Potential nichtzentrosymmetrisch gebundener Elektronen

In diesem Abschnitt wird das unbeleuchtete System, d. h.  $\tilde{\mathbf{E}}(t) = 0$ , untersucht. Die nichtlineare Rückstellkraft der Oszillatoren entspricht einer harten Charakteristik.

$$F(\tilde{x}) = -m_e \omega_0^2 \tilde{x} - m_e \alpha \tilde{x}^2 \quad (2.1)$$

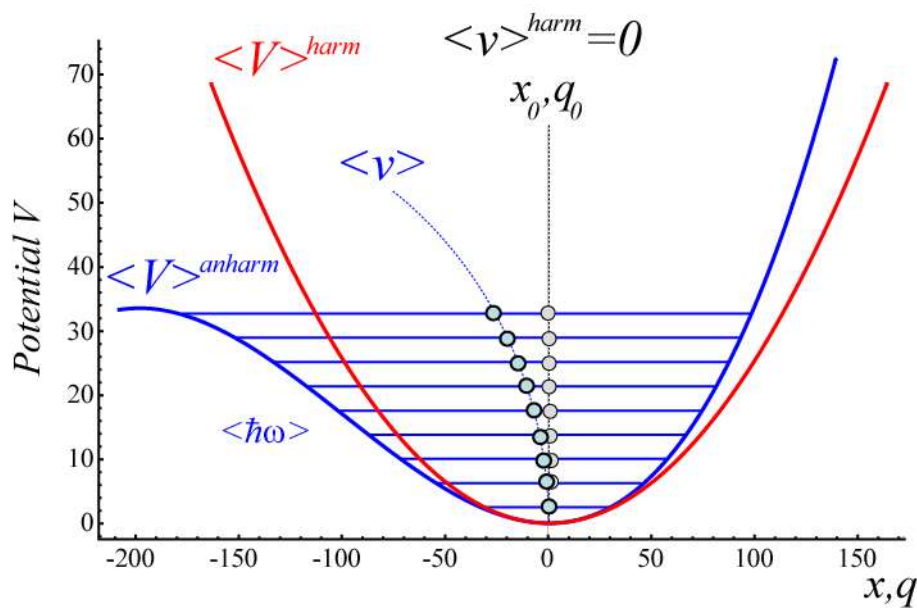
Die Annahme, dass der Mediumresponse ohne Verzögerung, d. h. sofort erfolgt, impliziert durch die Kramers- Kronig- Beziehungen auch, dass das Medium zwingenderweise dämpfungsfrei und dispersionslos sein muss. Wenn es keine Dämpfung gibt ( $\gamma = 0$ ) kann die nichtlineare, elektronische Rückstellkraft integriert werden zu:

$$\hat{\mathcal{V}}(\tilde{x}) = -\int \tilde{F} d\tilde{x} = \underbrace{\frac{1}{2} m_e \omega_0^2 \tilde{x}^2 + \frac{1}{3} m_e \alpha \tilde{x}^3}_{\Delta \approx \tilde{x}} \quad (2.2)$$

Das sich daraus ergebende nichtlineare Potential 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  $\omega_j$  vor. Mit abnehmender Temperatur verbleibt eine immer größere Zahl dieser Oszillatoren im Grundzustand und deren Schwingungsfreiheitsgrade werden immer mehr ausgefroren.



**Abbildung 2-1** zeigt das anharmonische Potential nichtzentrosymmetrischer Medien mit quadratischer Nichtlinearität, welches zum o. g. nichtlinearen Kraftgesetz gehört. Das harmonische Potential (quadratische Approximation) ist zum Vergleich mit eingezeichnet. Die quantisierten Energiezustände sind mit berücksichtigt.

Hier soll die Quantisierung des elektromagnetischen Feldes nur über die zweite Quantisierung motiviert werden. Der Grundzustand des Systems, d. h. der Erwartungswert des Vakuumzustands besitzt dabei die Energie:

$$\begin{aligned}
\langle 0 \dots 0 | \hat{\mathcal{H}}_n | 0 \dots 0 \rangle &= \langle 0 \dots 0 | \hbar \omega_n (a_n^+ a_n + \frac{1}{2}) | 0 \dots 0 \rangle \\
&= \sum_n \hbar \omega_n \langle 0 \dots 0 | a_n^+ a_n | 0 \dots 0 \rangle + \frac{1}{2} \langle 0 \dots 0 | 0 \dots 0 \rangle \\
&= \sum_n \hbar \omega_n (0 + \frac{1}{2}) = \sum_n \frac{1}{2} \hbar \omega_n
\end{aligned} \tag{2.3}$$

mit  $a_n^+$  als Erzeuger und  $a_n$  als Vernichter im abstrakten Zustandsraum (Hilbertraum) mit zeitunabhängigen Zuständen, welche in der Mode  $|\dots, m_n, \dots\rangle$  ein zusätzliches Photon erzeugt bzw. vernichtet und die Photonenzahl um 1 erhöht bzw. erniedrigt. Dabei wird das atomare System durch den Erzeuger vom Grundzustand in einen angeregten Zustand mit einer um  $\hbar\omega$  erhöhten Energie überführt. Entsprechend regt der Vernichter das atomare System ab auf einen neuen Zustand mit einer um  $\hbar\omega$  verminderten Energie:

$$\hat{\mathcal{H}} a^+ |n\rangle = (\varepsilon_n + \hbar\omega) a^+ |n\rangle \tag{2.4}$$

$$\hat{\mathcal{H}} a |n\rangle = (\varepsilon_n - \hbar\omega) a |n\rangle \tag{2.5}$$

Aufgrund des zeitabhängigen optischen Feldes stellen sich Floquet- Zustände ein und es müssen die zeitabhängigen Energiezustände des Atoms  $\mathcal{E}(t)$  betrachtet werden. Die zeitabhängigen Energien des Atoms können als Trajektorien im Phasenraum beschrieben werden.

$$\begin{aligned}
\mathcal{E}_n(t) &= \mathcal{E}_{kin}(t) + \mathcal{V}(\tilde{x}) = \hat{\mathcal{H}}_n(t, \tilde{x}) \\
&= \frac{1}{2} m_e \dot{\tilde{x}}^2(t) + \frac{1}{2} m_e \omega_0^2 \tilde{x}^2 + \frac{1}{3} m_e \alpha \tilde{x}^3 = const
\end{aligned} \tag{2.6}$$

In nicht- dissipativen Systemen bewegt sich somit die Spur von  $\tilde{\mathbf{x}} \equiv (\tilde{x}, \dot{\tilde{x}})$  auf der Oberfläche von  $\mathcal{E}(t)$  und macht  $\mathcal{E}$  konstant. Das bedeutet, das Potential ist zeitlich konstant und die zeitunabhängige Schrödingergleichung liefert uns die stationären Zustände  $\psi_n$  und die dazugehörigen Energien  $\mathcal{E}_n$ . Mithilfe der kanonischen Quantisierung  $\tilde{x} \rightarrow \tilde{q}$ ,  $m_e \dot{\tilde{x}} \rightarrow \hat{p} \Rightarrow \dot{\tilde{x}}^2 \rightarrow \hat{p}^2 / m_e$  lässt sich in Abhängigkeit der her-

miteschen Operatoren  $\hat{q}$  und  $\hat{p}$  Energie in der kanonischen Quantisierung schreiben:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_n(p, q) &= \frac{1}{2} \left( \frac{\hat{p}^2}{m_e} + m_e \omega_0^2 \hat{q}^2 \right) + \frac{1}{3} m_e \alpha \hat{q}^3 \\ &= n\hbar\omega \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) = \text{const.}\end{aligned}\quad (2.7)$$

Dabei entspricht die Besetzungszahl der Zahl der Photonen in der Mode des Feldes. Somit ist nichtzentrosymmetrische Materie ein Hamilton'sches System. Die Form von  $\mathcal{E}(t)$  für positive Nichtlinearitäten  $\alpha$  bei kleinen Energien ist ein einfaches Parabel-Potential, welches mit zunehmendem Energieinhalt zunehmend asymmetrisch bezüglich der Potentialachse verläuft. Für negative Nichtlinearitäten  $\alpha < 0$  und  $\gamma > 0$  besitzt das Potential eine an der Potentialachse vertikal gespiegelte Form. Das Potential würde in nicht- dissipativen Systemen mit zunehmendem Energieinhalt divergieren und Singularitäten bilden. In realen Systemen ist dies ausgeschlossen.

## 2.2 NZS gebundene Elektronen in dissipativer Umgebung

In realer Materie bewegen sich die Elektronen der Schnittstellenatome in dissipativer Umgebung. Deshalb werden bei unseren weiteren Potentialbetrachtungen dissipative Effekte durch Einführung der Dämpfung mit ( $\gamma \neq 0$ ) berücksichtigt. Die ungestörte Schnittstellen- Differentialgleichung für dissipative Systeme, d. h. für  $\tilde{\mathbf{E}}(t)=0$  kann geschrieben werden mit:

$$\dot{\tilde{\mathbf{q}}} = \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \tilde{q} \\ \dot{\tilde{q}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{\tilde{q}} \\ -2\gamma\dot{\tilde{q}} - \omega_0^2\tilde{q} - \alpha\tilde{q}^2 \end{pmatrix} \equiv \hat{\mathcal{H}}_n(\tilde{\mathbf{q}}) \quad (2.8)$$

Diese Form der Schnittstellengleichung wird für die weiteren Betrachtungen, bei der Untersuchung nichtzentrosymmetrischer Materie, als fundamentale Ausgangsglei-

chung herangezogen. Für einen Dämpfungsterm  $\gamma > 0$  ist das System dissipativ, denn es resultiert in einer negativen Divergenz des Geschwindigkeitsfeldes.

$$\begin{aligned}\Lambda &= \vec{\nabla} \cdot \hat{\mathcal{H}}_n(\tilde{\mathbf{q}}) = \frac{\partial}{\partial x} \tilde{q} + \frac{\partial}{\partial y} \dot{\tilde{q}} \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \dot{\tilde{q}} + \frac{\partial}{\partial y} (-2\gamma \dot{\tilde{q}} - \omega_0^2 \tilde{q} - \alpha \tilde{q}^2) = -2\gamma < 0\end{aligned}\quad (2.9)$$

In dissipativer Umgebung mit  $\gamma > 0$  bewegt sich die Trajektorie von  $x$  auf der Oberfläche von  $\mathcal{E}(t)$ , deren zeitliche Änderung von der Dämpfung abhängt und proportional zu  $-2\gamma$  ist. Sie genügt der Beziehung:

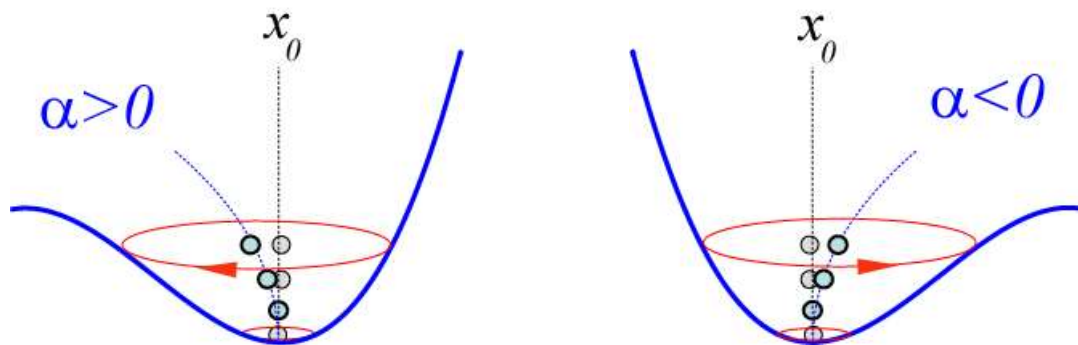
$$\left. \begin{aligned}\frac{d}{dt} \hat{\mathcal{H}}_n(t) &= -2\gamma \dot{\tilde{x}}^2 < 0 \\ \frac{d}{dt} \mathcal{E}_n(t) &= -2\gamma \dot{\tilde{x}}^2 \leq 0\end{aligned}\right\} \quad (2.10)$$

## 2.3 Lyapunov- Stabilitätstheorem

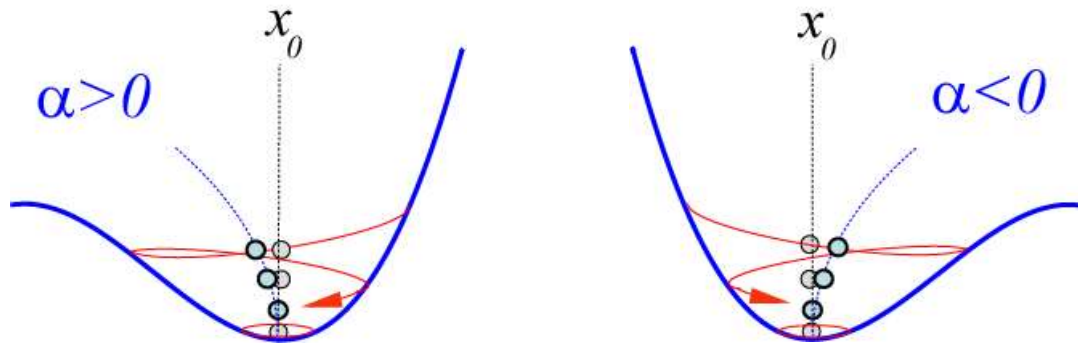
In dissipativen Systemen ergibt sich die Situation, dass sich die Trajektorie von  $\tilde{\mathbf{x}} \equiv (\tilde{x}, \dot{\tilde{x}})$  zwar auf der Oberfläche von  $\mathcal{E}(t)$  bewegt, aber dieses nicht mehr konstant ist. Demnach verliert  $\tilde{\mathbf{x}}$ , in Abhängigkeit der Größe der Dissipation, mit der Zeit an Energie, sodass  $\mathcal{E}(t)$  abnimmt, solange bis  $\tilde{\mathbf{x}}$  zum Gleichgewichtszustand konvergiert wo,  $\dot{\tilde{x}} = 0$  ist. Für  $\alpha > 0$  und  $\gamma > 0$  ist der einzige Gleichgewichtszustand beim Fixpunkt  $\tilde{x}_0 \equiv 0$ , und  $\mathcal{E}_n(t)$  erfüllt mit

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{E}_n(t) = 0 \\ \mathcal{E}_n(t) > 0 \\ \dot{\mathcal{E}}_n(t) < 0 \end{array} \right\} \wedge \left. \begin{array}{l} \text{für } \tilde{x} = \tilde{x}_0 \equiv 0 \\ \\ \text{für } \tilde{x} \neq \tilde{x}_0 \end{array} \right\} \quad (2.11)$$

das Lyapunov- Stabilitäts- Kriterium. Das heißt  $\mathcal{E}_n(t)$  ist global positiv definit und die Ableitung von  $\dot{\mathcal{E}}_n(t)$  ist global negativ definit. Somit ist in diesem Fall  $\mathcal{E}_n(t)$  eine Lyapunov Funktion und  $\tilde{x}_0$  global asymptotisch stabil. Auf der anderen Seite gibt es einen weiteren (labilen) Fixpunkt auf dem negativen Peak. In diesem Fall werden die meisten Randbedingungen zum Gleichgewichtszustand im Grundzustand konvergieren, in dissipativer Umgebung wohlgemerkt. Ausgenommen sind die Randbedingungen, die der stabilen Mannigfaltigkeit des Gleichgewichtszustands auf dem Peak entsprechen, d.h. die diesen instabilen Fixpunkt stabilisieren.



**Abbildung 2-2:** Schematische Darstellung des Energieverlaufs nichtzentrosymmetrischer Systeme in Abhängigkeit der Nichtlinearität  $\alpha$  mit eingezeichneter nichtdissipativer Trajektorie im Phasenraum  $\tilde{\mathbf{x}} \equiv (\tilde{x}, \dot{\tilde{x}})$ . Die Nichtlinearität durchläuft in der Darstellung ein vollständiges Vorzeichen, wobei die Nichtlinearität von positiven ( $\alpha > 0$ , links) durch Achsenspiegelung zu negativen Werten wechselt ( $\alpha < 0$ , rechts). Positive Anfangsauslenkung bewirkt die angegebene Schwingungsrichtung.



**Abbildung 2-3** zeigt den Energieverlauf nichtzentrosymmetrischer Systeme in Abhängigkeit der Nichtlinearität  $\alpha$  mit eingezeichneter dissipativer Trajektorie ( $\gamma > 0$ ) im Phasenraum  $\tilde{\mathbf{x}} \equiv (\tilde{x}, \dot{\tilde{x}})$

## 2.4 Fixpunkte und deren Stabilität

Die obige Form der dissipativen, störungsfreien Schnittstellengleichung, wird für die weiteren Betrachtungen bei der Untersuchung nichtzentrosymmetrischer Materie als fundamentale Ausgangsgleichung herangezogen. Das Gleichgewicht des Oszillators erhalten wir daraus durch Substitution von  $\dot{\tilde{x}} = 0 = \tilde{y}$

$$\begin{aligned} \tilde{y} = 0 &= \dot{\tilde{q}} \\ \tilde{q}(\omega_0^2 + \alpha \tilde{q}) &= 0 \end{aligned} \quad (2.12)$$

und somit gilt:

$$\tilde{q} = 0 \vee (\omega_0^2 + \alpha \tilde{q}) = 0 \quad (2.13)$$

Deshalb ist der Punkt  $\tilde{q} = 0$  immer ein Gleichgewichtspunkt. Zudem erscheint ein weiterer labiler Fixpunkt bei  $\tilde{q}_2 = -(\omega_0^2 / \alpha) < 0$  für positive Nichtlinearitäten  $\alpha$  und positiver natürlicher Resonanz  $(\omega_0^2, \alpha) > 0$  oder deren jeweiligen Negation  $(\omega_0^2, \alpha) < 0$ .

Für den Si- Kristall erhält man mit  $\alpha=0.046165$ ,  $\omega_0=3.0386$ ,  $\gamma=0.013$  eine labile Gleichgewichtslage im negativen Bereich

$$\tilde{q}_2 = -\left(3.0386^2/0.046165\right) = -200.0019 < 0 \quad (2.14)$$

Wir untersuchen jetzt das Systemverhalten für kleine Amplitudenvariationen in der Umgebung dieser Fixpunkte. Die Stabilität der gefundenen Fixpunkte kann mittels der Untersuchung der Eigenwerte der Jakobi- Matrix verstanden werden. Die Jakobi Matrix wird aus der rechten Seite der oben formulierten Schnittstellen- Differentialgleichung für dissipative Systeme berechnet und lautet hierfür:

$$\mathcal{J} = \begin{pmatrix} \partial \hat{\mathcal{H}}_1 / \partial \tilde{q} & \partial \hat{\mathcal{H}}_1 / \partial \dot{\tilde{q}} \\ \partial \hat{\mathcal{H}}_2 / \partial \tilde{q} & \partial \hat{\mathcal{H}}_2 / \partial \dot{\tilde{q}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -\omega_0^2 - \alpha \tilde{q} & -2\gamma \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

Daraus ergeben sich die Eigenwerte für den Gleichgewichtspunkt bei  $q=0$  durch

$$\mu^2 - 2s\mu + d = 0 \quad (2.16)$$

mit

$$s = \frac{1}{2}(\mathcal{J}_{11} + \mathcal{J}_{22}) = \frac{1}{2} \text{tr} \mathcal{J} \quad (2.17)$$

und

$$d = \mathcal{J}_{11}\mathcal{J}_{22} - \mathcal{J}_{12}\mathcal{J}_{21} = \det \mathcal{J} \quad (2.18)$$

Für den zentralen Fixpunkt  $\tilde{\mathbf{x}} \equiv (\tilde{x}, \dot{\tilde{x}}) \equiv (\tilde{x}, \dot{\tilde{y}}) \equiv \tilde{\mathbf{q}} \equiv (\tilde{q}, \dot{\tilde{q}}) = (0,0)$  lauten die zugehörigen Eigenwerte:

$$\begin{aligned} \mu_{1,2} &= -\gamma \pm i\sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2} \\ &= -\gamma \pm i\sqrt{(\omega_0 - \gamma)(\omega_0 + \gamma)} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Daraus ergibt sich für  $\mu \neq 0$  ein instabiles Gleichgewicht für reelles  $\mu$  und lineare Stabilität für imaginäres  $\mu$ . Die Hamilton'sche Struktur des Systems erzeugt Stabilität

aufgrund der linearen Stabilität. Dabei ist  $(\omega_0 - \gamma) \neq 0$  für  $E \neq 0$ . Wenn aber  $(\omega_0 + \gamma) = 0$  wird, fallen die beiden Wurzeln in (2.18) zusammen und der Fixpunkt wird instabil, d. h. ein Repellor liegt hier vor. Für  $s > 0!!!$  und  $d > s^2!!!$ , d. h.  $\omega_0^2 > \gamma^2 \in \mathbb{R}^n$  erhalten wir einen labilen Fixpunkt für die Imaginarität  $\mu$ . Für  $d < s^2!!!$  d. h.  $\omega_0^2 < \gamma^2 \in \mathbb{R}^n$  erhält man einen stabilen Fixpunkt für reelles  $\mu$ , d. h. die beiden Eigenwerte  $\mu_{12}$  fallen zusammen, sodass dieser Punkt immer ein stabiles Zentrum, d. h. ein Attraktor sein muss. Als Ergebnis lässt sich eine asymptotische stabile Gleichgewichtslage für hochgedämpfte Systeme für  $0 < \omega_0^2 < \gamma^2 \in \mathbb{R}^n$  angeben und der Fixpunkt ist ein stabiler Knoten. Der Fixpunkt wird instabil für schwach gedämpfte Systeme  $\omega_0^2 > \gamma^2 \in \mathbb{R}^n$  und ist vom Typ stabiler Strudel. Für negative Resonanzfrequenzen  $\omega_0^2 < 0$  ergibt sich ein Sattel. Für einen realen nichtzentrosymmetrischen Si-Kristall erhält man die komplexen Eigenwerte  $\mu_{12} = -0.013 \pm i3.0386$ . Für den Si-Kristall erhält man instabile Fixpunkte. Der 2. Fixpunkt besitzt die Trajektoriekoordinaten  $\tilde{\mathbf{x}}_2 \equiv \tilde{\mathbf{q}}_2 \equiv (\tilde{q}, \dot{\tilde{q}}) = (-(\omega_0^2/\alpha), 0)$  mit den zugehörigen Eigenwerten  $\mu_{12} = -\gamma \pm i\sqrt{-\omega_0^2 - \gamma^2}$ . Es ergibt sich daraus für  $s > 0!!!$  und  $d > s^2!!!$ , d. h.  $(\gamma^2 <) \omega_0^2 < -\gamma^2 \in \mathbb{R}^n$  ein instabiler Fixpunkt für imaginäres  $\mu$  und für  $d < s^2!!!$ , d. h.  $\omega_0^2 > -\gamma^2 \in \mathbb{R}^n$  ein stabiler Fixpunkt für reelles  $\mu$ , somit eine stabile Gleichgewichtslage. Für die Fixpunkte  $\mu_{12} = -0.013 \pm 3.039$  erhält man Sattelpunkte. Den 3. Fixpunkt erhält man für die Trajektoriekoordinaten  $\tilde{\mathbf{x}}_2 \equiv \tilde{\mathbf{q}}_2 \equiv (\tilde{q}, \dot{\tilde{q}}) = (+\frac{\omega_0^2}{\alpha}, 0)$  mit den Eigenwerten  $\mu_{12} = -\gamma \pm i\sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2} = -0.013 \pm i3.0386$ . Dieser Fixpunkt ist wieder instabil für schwach gedämpfte Systeme  $\omega_0^2 > \gamma^2 \in \mathbb{R}^n$  und der Fixpunkt ist vom Typ stabiler Strudel. Für negative Resonanzfrequenzen  $\omega_0^2 < 0$  ergibt sich ein Sattel. Die Frequenz der kleinen Amplitude in der Umgebung des stabilen Fixpunkts ergibt sich zu  $\Omega_{\mu FP} = \sqrt{(\omega_0 - \gamma)(\omega_0 + \gamma)}$ .



## 2.5 Diskussion und Zusammenfassung:

In diesem Abschnitt wurde detailliert das Verhalten unbeleuchteter nichtzentrosymmetrisch gebundener Elektronen in dissipativer und nicht-dissipativer Umgebung analysiert. Dazu wurde zunächst das nichtlineare Potential nichtzentrosymmetrisch gebundener Elektronen analysiert. Die zeitlichen Floquet-Zustände des Atoms werden durch ein autonomes Hamilton-System in ein stationäres System entwickelt, sodass die Energien des Atoms in nichtdissipativer Umgebung konstant werden und somit auch das Potential konstant wird. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Spur der Trajektorien im Phasenraum auf der Oberfläche von  $\mathcal{E}(t)$  bewegt und in nichtdissipativer Umgebung  $\mathcal{E}(t) \equiv \mathcal{E}$  konstant ist. In dissipativen Systemen verliert  $\mathcal{E}(t)$  diese Konstanz. Die Lyapunov Stabilitätsuntersuchung liefert für positive Nichtlinearitäten den einzigen Gleichgewichtszustand beim Fixpunkt  $\tilde{x}_0 \equiv 0$  als global asymptotisch stabil. Für  $\mathcal{E}_n(t)$  gilt das Lyapunov-Stabilitäts-Kriterium und sie ist eine Lyapunov Funktion. Es wurden drei spezielle Punkte des Potentials nichtzentrosymmetrischer Materie durch die Analyse der entwickelten Jacobi-Matrizen identifiziert. Die dazugehörigen stabilen Eigenwerte  $\mu$  konnten klassifiziert werden mit dem erzeugten analytischen Ausdruck  $\mu_{1,2} = \frac{1}{2} \text{tr} \mathcal{J} \pm \left( \frac{1}{2} \text{tr} \mathcal{J} \frac{1}{2} \text{tr} \mathcal{J} - \det \mathcal{J} \right)^{1/2} = -\gamma \pm i \left( \varpi_0^2 - \gamma^2 \right)^{1/2}$ . Für  $\mu \neq 0$  ergab sich ein instabiles Gleichgewicht für reelles  $\mu$  und lineare Stabilität für imaginäres  $\mu$ . Die Hamilton'sche Struktur des Systems erzeugt Stabilität aufgrund der linearen Stabilität. Eine detaillierte Analyse der Umgebung der erhaltenen Fixpunkte ergab, dass der zentrale Fixpunkt in Abhängigkeit von den Parametern  $\omega_0$  und  $\gamma$  stabilisiert werden kann. Für  $(\omega_0 + \gamma) = 0$  wird der zentrale Fixpunkt instabil, und es liegt ein Repellor vor. Für  $d < s^2$  erhält man ein stabiles Zentrum in Form eines Attraktors. Als weiteres Ergebnis lässt sich eine asymptotische stabile Gleichgewichtslage für hochgedämpfte Systeme für  $0 < \varpi_0^2 < \gamma^2 \in \mathbb{R}^n$  angeben und der Fixpunkt ist ein stabiler Knoten. Der zentrale Fixpunkt wird instabil für schwach gedämpfte Systeme  $\varpi_0^2 > \gamma^2 \in \mathbb{R}^n$  und er ist vom Typ stabiler Strudel. Für negative Resonanzfrequenzen  $\varpi_0^2 < 0$  ergibt sich ein Sattel. Der 2. Fixpunkt mit den Trajektoriekoordinaten  $\tilde{x}_2 \equiv \tilde{q}_2 \equiv (\tilde{q}, \dot{\tilde{q}}) = \left( -(\omega_0^2/\alpha), 0 \right)$  ist für die Parameterrelation  $(\gamma^2 <) \omega_0^2 < -\gamma^2 \in \mathbb{R}^n$  ein

---

instabiler Fixpunkt für imaginäres  $\mu$  und für  $\omega_0^2 > -\gamma^2 \in \mathbb{R}^n$  ein stabiler Fixpunkt für reelles  $\mu$ , somit eine stabile Gleichgewichtslage. Für die Realwerte des Si- Kristalls erhält man für die Fixpunkte mit  $\mu_2 = -0.013 \pm 3.039$  Sattelpunkte. Den 3. Fixpunkt erhält man für die Trajektoriekordinaten  $\tilde{\mathbf{x}}_2 \equiv \tilde{\mathbf{q}}_2 \equiv (\tilde{q}, \dot{\tilde{q}}) = (+(\omega_0^2/\alpha), 0)$ . Dieser Fixpunkt ist wieder instabil für schwach gedämpfte Systeme  $\omega_0^2 > \gamma^2 \in \mathbb{R}^n$  und ist vom Typ stabiler Strudel. Für negative Resonanzfrequenzen  $\omega_0^2 < 0$  ergibt sich ein Sattel.



# Kapitel 3

## Nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie in der Zeitdomäne

### 3.1 Einführung

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, das Verhalten der Elektronen beleuchteter Oberflächenmoleküle in der Zeitdomäne und Fourierdomäne zu verstehen. Die dabei interessierenden Fragen beziehen sich dabei vorrangig auf die Konstruktion der nichtlinearen Polarisationswelle, aufgrund der Licht Materie Wechselwirkung, auf der die abgestrahlte Responsewelle basiert und wie die dazugehörenden Resonatoren, die nichtlineare Suszeptibilität und der nichtlineare Brechungsindex aussehen. Dabei beziehen sich die weiteren Fragen auf den größten realisierbaren Intensitätsresponse an der kondensierten Materie, in Abhängigkeit der Verstimmung der multichromatischen Photonenfelder und welche neuen Frequenzen damit erzeugt werden können. Die Beantwortung dieser Fragen sind die Hauptaufgaben in dieser Arbeit. Zunächst wird in diesem Abschnitt die zeitliche Dynamik der beleuchteten Grenzflächenelektronen untersucht. Das dynamische Profil  $x(t)$  eines dieser Elektronen im asymmetrischen Potential der Oberflächenmoleküle kann beschrieben werden durch eine Differentialgleichung 2. Ordnung mit quadratischer Nichtlinearität.

$$\begin{aligned}\ddot{\tilde{x}} + \omega_{0j}^2 \tilde{x} &= P(\omega t, \tilde{x}, \dot{\tilde{x}}) \\ &= P(\tilde{x}, \dot{\tilde{x}}) - e\tilde{\mathbf{E}}(t)/m_e\end{aligned}\tag{3.1}$$

mit  $\omega_{0j}$  als natürliche Resonanzfrequenz des  $j$ -ten Elektrons des Systems und  $P(\omega t, \tilde{x}, \dot{\tilde{x}})$  als einer periodischen Polynomfunktion der Periodizität  $2\pi$  für  $\omega t$ , die man in der Form  $P(\omega t, \tilde{x}, \dot{\tilde{x}}) = \sum_{n=-N}^N e^{-in\omega t} P_n(\tilde{x}, \dot{\tilde{x}})$  ansetzen kann. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Koeffizienten  $P_n(\omega t, \tilde{x}, \dot{\tilde{x}})$  in dieser endlichen Summe bestimmte Polynome in  $\tilde{x}$  und  $\dot{\tilde{x}}$  sind. Die Lösung der Bewegungsgleichung wird unendlich für exakt resonante Elektronen mit  $\omega_r = \omega_0$ . In der Praxis treten aber nie unendlich scharfe Linien auf, sondern es liegt vielmehr immer eine endliche Linienbreite aufgrund von Verunreinigungen oder der natürlichen Relaxation der Niveaus vor. Diese Effekte können phänomenologisch in unsere Analyse einbezogen werden, in dem man in (3.1) einen Zerfallsterm  $e^{-i2\gamma t}$ , einführt mit der Dämpfungskonstanten  $\gamma$ , dem eine Zerfallszeit des Amplitudenquadrats, also der Intensität der Größe  $1/\gamma$  entspricht. In den Ausdrücken (3.1) führt das zu einem zusätzlichen Term von  $i2\gamma$  den man zur Resonanzfrequenz addieren muss. Dies führt zur Beseitigung der Singularität in  $n$  bzw  $\epsilon$  und einem ausschmieren der Dispersionsfunktion über den Frequenzbereich der Breite  $2\gamma_m$ . In Anwesenheit von elektronischen Nichtlinearitäten wird die Konstanz der Strahlungsdichte zerstört. Dies verursacht eine Verstimmung, die von der Amplitude linear abhängig ist. Dies wird durch die quadratische Nichtlinearität in  $x$  berücksichtigt. Lässt man diese Eigenschaften mit einfließen, liefert das Polynome in  $\tilde{x}$  und  $\dot{\tilde{x}}$ , welche die oszillierenden Elektronen verschiedener Stärken  $j$  in dissipativer Umgebung von nichtzentrosymmetrischer Materie beschreiben.

$$P(\tilde{x}, \dot{\tilde{x}}) = -2\gamma_j \dot{\tilde{x}} - \alpha \tilde{x}^2 \quad (3.2)$$

Dabei ist  $\gamma_j$  die Oszillatorstärke des  $j$ -ten Elektrons und  $\alpha$  die Stärke der Nichtlinearität. Der Dämpfungsterm berücksichtigt die dissipative Umgebung der Elektronen. Das sind die kinetischen Energieverluste durch Reibung der schwingenden Elektronenorbitale und deren Umsetzung in thermische Energie. Damit erhält man das reale Verhalten eines dieser autonomen Elektronen im nichtlinearen Potential der Moleküle nichtzentrosymmetrischer Materie im bichromatischem Photonenfeld.

$$\left\{ \frac{d^2 \tilde{x}}{dt^2} + 2\gamma \frac{d\tilde{x}}{dt} + \omega_0^2 \tilde{x} + \alpha \tilde{x}^2 - \beta \tilde{x}^3 \right\}_{\tilde{x}^{(1)} = b \cos(n\omega t + \vartheta)} = -\frac{e}{m_e} \sum_{n=-N}^N \tilde{E}^n e^{-in\omega t} \quad (3.3)$$

wobei die homogene Form mit  $\left\{ d^2 \tilde{x}/dt^2 + 2\gamma d\tilde{x}/dt + \omega_0^2 \tilde{x} + \alpha \tilde{x}^2 \right\} = 0$  die reale Eigendynamik des autonomen Elektrons, aufgrund der vorhandenen Materieenergie, beschreibt. Photonische Feldripple erzeugen eine zusätzliche Kraft im Atom, die eine Polarisation bewirkt. Dabei handelt es sich um eine zeitabhängige Kraft, die zu jeder Zeit auf das Partikel wirkt, welches durch den Dipol geht. Zur Vereinfachung nehmen wir an, dass es photonische- Ripple nur in einem Dipol mit definierter Phase  $\varphi_0$  gibt. Ein Dipoldurchgang besitzt die Periodizität  $2\pi$  rad für  $\omega t$ . Die Bewegungsgleichung in Anwesenheit von photonischen Ripple ist:

$$\left\{ \frac{d^2 \tilde{x}}{dt^2} + \omega_0^2 \tilde{x} + 2\gamma \frac{d\tilde{x}}{dt} + \alpha \tilde{x}^2 - \beta \tilde{x}^3 \right\}_{\tilde{x}^{(1)} = b \cos(n\omega t + \vartheta)} = \tilde{\mathbf{E}}(t) \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \delta(\varphi - \varphi_0 - m2\pi) \quad (3.4)$$

$$= -\frac{e}{m_e} \sum_{n=-N}^N \Re e \left\{ E^n e^{-in\omega_r t} \right\} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \delta(\varphi - \varphi_0 - m2\pi)$$

wobei  $\omega_r$  die Ripple- Frequenz ist. Die Elektronenfrequenz  $\omega_{r,0} = \omega_{\varepsilon,0}$  wird für den definierten Deltawert  $\varphi = \varphi_0$  getroffen. Das heißt,  $x(t)$  ist proportional zu einer Delta-Funktion und damit ist die Reaktion des Festkörpers auf die äußere Störung lokal. Wir können die periodische  $\delta$ - Distribution mithilfe des Dirichlet- Kerns zur folgenden Funktionenfolge entwickeln:

$$\sum_{m=-\infty}^{+\infty} \delta(\varphi - \varphi_0 - m2\pi) = \frac{1}{2\pi} D_q(\varphi - \varphi_0) \quad (3.5)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \left[ 1 + 2 \sum_{q=1}^{\infty} \cos q(\varphi - \varphi_0) \right]$$

mit  $\varphi_0$  als Nullphasenwinkel. Für kleine Nichtlinearitäten hängt die Phase  $\varphi$  linear von der Zeit ab. Es gilt:

$$\varphi = \omega_{0,\varepsilon} t \quad (3.6)$$

Dies substituiert in die Bewegungsgleichung ergibt:

$$\begin{aligned} \ddot{\tilde{x}} + 2\gamma\dot{\tilde{x}} + \omega_0^2\tilde{x} + \alpha\tilde{x}^2 - \beta\tilde{x}^3 = & -\frac{e}{2\pi m_e} \\ & \times \left[ \sum_{n=-N}^N E^n \cos\left[n\frac{\omega_{\varepsilon,0}}{\omega_r}\varphi\right] + \sum_{n=-N}^N \sum_{q=1}^{\infty} \left\{ E^n \cos\left[\left(n\frac{\omega_{\varepsilon,0}}{\omega_r} - q\right)\varphi + q\varphi_0\right] \right. \right. \\ & \left. \left. + E^n \cos\left[\left(n\frac{\omega_{\varepsilon,0}}{\omega_r} + q\right)\varphi - q\varphi_0\right] \right\} \right] \quad (3.7) \end{aligned}$$

mit  $\omega_{\varepsilon,0} = \omega_0$  als der Elektronenfrequenz, d. h. die natürliche Eigenfrequenz des Systems und  $\omega_r$  als Frequenz des Ripple- Lichtfeldes. Von allen Frequenzen, welche auf der rechten Seite im Feldterm dargestellt sind, wählen wir diese Frequenzen aus, welche in der Nähe der durchgestimmten, d. h. exakten Elektronenfrequenz  $\omega_0$  liegen. Die Vernachlässigung aller anderen Terme vereinfacht die Bewegungsgleichung des Partikels der Periodizität  $2\pi$  im asymmetrischen Potential zu:

$$\begin{aligned} \ddot{\tilde{x}} + 2\gamma\dot{\tilde{x}} + \omega_0^2\tilde{x} + \alpha\tilde{x}^2 - \beta\tilde{x}^3 = & -\frac{e}{2\pi m_e} \sum_{n=-N}^N E^n \\ & \times \sum_{q=1}^{\infty} \cos\left[n\frac{\omega_{\varepsilon,0}}{\omega_r}\varphi + \left(n\frac{\omega_{\varepsilon,0}}{\omega_r} - q\right)\varphi + \left(n\frac{\omega_{\varepsilon,0}}{\omega_r} + q\right)\varphi - (k_0x) \pm q\varphi_0\right] \quad (3.8) \\ = & -\frac{e}{2\pi m_e} \sum_{n=-N}^N E^n \sum_{q=1}^{\infty} \cos\left[(n\nu_0 \pm q)\varphi - (k_0x) + u_0\varphi_0\right] \end{aligned}$$

mit  $\varphi = \omega_{\varepsilon,0}t$  als zeitlich variierende Frequenz des Lichtfeldes und  $\nu_0$  als Frequenzverhältnis. Zur weiteren Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des nichtlinearen, optischen Oberflächenpartikelresponse für kleine Variationen der Lichtfrequenz  $\omega_r\Delta$ , wird ein kleiner Störparameter  $\lambda$  eingeführt.

$$\ddot{\tilde{x}} + 2\gamma\dot{\tilde{x}} + \omega_0^2\tilde{x} + \alpha\tilde{x}^2 - \beta\tilde{x}^3 = -\frac{e}{2\pi m_e} \sum_{n=-N}^N E^n \cos\left[(n\omega_{\varepsilon,0} + \lambda\Delta)\varphi - (k_0x) + u_0\varphi_0\right] \quad (3.9)$$

mit  $\nu_0 = \frac{\omega_{\varepsilon,0}}{\omega_r} = 1$  entsprechend  $\omega_r = \omega_{\varepsilon,0}$  mit der Nichtlinearität  $0 < \alpha \ll 1$  und  $\Delta$  als Verstimmungsfaktor. Die zeitliche Abhängigkeit erhält man mit der Näherung  $\lambda\omega_r\Delta \approx \lambda\Delta$ :

$$\ddot{\tilde{x}} + 2\gamma\dot{\tilde{x}} + \omega_0^2\tilde{x} + \alpha\tilde{x}^2 - \beta\tilde{x}^3 = -\frac{e}{2\pi m_e} \sum_{n=-N}^N E^n \cos\left[(n\omega_{\varepsilon,0} + \lambda\Delta)t - (k_0x) + u_0\varphi_0\right] \quad (3.10)$$

Dies ist die dissipative Bewegungsgleichung. Für den Fall, dass es signifikante Ripp-  
le in N Dipolen gibt sind diese in den Phasen  $\varphi_k, k=1, \dots, N-1, N$  lokalisiert. Damit  
kann die obige Gleichung verallgemeinert werden zu:

$$\begin{aligned} \ddot{\tilde{x}} + 2\gamma\dot{\tilde{x}} + \omega_0^2\tilde{x} + \alpha\tilde{x}^2 - \beta\tilde{x}^3 &= -\frac{e}{2\pi m_e} \sum_{n=-N}^N E^n \cos\left[(n\omega_{\varepsilon,0} + \lambda\Delta)\phi - (k_kx) + u_k\varphi_k\right] \\ \text{oooooooooooooooooooooooooooo} &= -\frac{e}{2\pi m_e} \sum_{n=-N}^N E^n \cos\left[(n\nu_0 + \lambda\Delta)\phi - (k_kx) + u_k\varphi_k\right] \end{aligned} \quad (3.11)$$

und

$$\begin{aligned} \ddot{\tilde{x}} + 2\gamma\dot{\tilde{x}} + \omega_0^2\tilde{x} + \alpha\tilde{x}^2 - \beta\tilde{x}^3 &= -\frac{e}{2\pi m_e} \sum_{n=-N}^N E^n \cos\left[(n\omega_{\varepsilon,0} + \lambda\Delta)t - (k_kx) + c_k\varphi_k\right] \\ \text{oooooooooooooooooooooooooooo} &= -\frac{e}{2\pi m_e} \sum_{n=-N}^N E^n \cos\left[(n\nu_0 + \lambda\Delta)t - (k_kx) + c_k\varphi_k\right] \end{aligned} \quad (3.12)$$

mit  $\nu_0$  als Frequenzverhältnis. Dem Elektron wird durch das äußere optische Feld  
eine Bewegung aufgeprägt. Dies zeigt anschaulich, dass das Elektron exakt an der  
Resonanzfrequenz und deren kleinen Umgebung zu Schwingungen angeregt werden  
kann, was die Antwort des Festkörpers auf ein äußeres Lichtfeld darstellt. Die Anre-  
gung hierfür muss nicht notwendigerweise harmonisch sein, welches aber am effizi-  
entesten für den optischen Response ist. Das System wird von der hohen Unordnung  
mittels Einstrahlung von Harmonischen zu einem geordneten System überführt. Soll  
Licht durch den Kristall gehen oder tiefer eindringen, so muss man weit weg gehen  
von der Resonanzfrequenz um Kristalltransparenz zu erzeugen. Bei multichromati-  
schen Laserexperimenten generiert durch mehrere Pulsquellen müssen Interferenz-  
effekte berücksichtigt werden. Unter Berücksichtigung bichromatischer Fourierkom-  
ponenten muss folgende Differentialgleichung gelöst werden:



$$\frac{d^2\tilde{x}}{dt^2} + \omega_0^2\tilde{x} + \alpha\tilde{x}^2 - \beta\tilde{x}^3 = 2E\cos\left[n\bar{\omega}_{ph} - \bar{k}_{ph}x + \varphi_{ph}\right]\cos\left[n\bar{\omega}_{gr} - k_{gr}x + \varphi_{gr}\right] \quad (3.13)$$

$$= E(x,t)\cos\left[n\bar{\omega}_{ph} - \bar{k}_{ph}x + \varphi_{ph}\right]$$

mit

$$E(x,t) = 2E\cos\left[n\bar{\omega}_{ph} - \bar{k}_{ph}x + \varphi_{ph}\right] \quad (3.14)$$

wobei gilt:

$$\bar{\omega}_{ph} = (\omega_p + \omega_q)/2, \quad \bar{\omega}_{gr} = (\omega_p - \omega_q)/2 \quad (3.15)$$

Dies beschreibt eine wandernde Welle mit einer niederfrequenten zeit- und ortsabhängigen Amplitude  $E(x,t)$  und hochfrequentem Schwingungsterm  $\cos(n\bar{\omega}_{ph} - \bar{k}_{ph}x + \varphi_{ph})$ . Die Amplitude dieser propagierenden Welle ist moduliert mit  $\bar{\omega}_{gr}$  und  $k_{gr}$ . Für die weiteren Betrachtungen wird Phasenanpassung  $k_p = k_q$  vorausgesetzt. Bei multichromatischen Laserexperimenten wird die Gruppengeschwindigkeit berücksichtigt, da aufgrund der hochfrequenten Lichtoszillationen nur die langsamen, zeitgemittelten Variationen wichtig werden.

## 3.2 Numerische Lösung: Computer-Physik Details

Für die hier berichtete numerische Simulation wird der RKF Integrator 4. Ordnung [PFTV92] mit doppelter Präzession genutzt. Das simulierte System besteht aus einem nichtzentrosymmetrisch gebundenen 1- Elektronen- System welches mit ein, zwei und mehr optischen Feldern beliebiger Frequenz beliebiger Kombination beleuchtet wird. Die Resonanzfrequenz des Systems für Silizium Grenzflächen skaliert in den atomaren Einheiten mit  $\omega_0 = 2eV/\hbar = 3.0386 \times 10^{15} s^{-1} = 3.0386 (fs)^{-1}$  unter Voraussetzung der Bindungsenergie des Elektrons im Silizium von 2 eV. Weitere Parameter

sind rotes HeNe- Laserlicht  $\omega_\varepsilon = 2eV/\hbar = 2,978678 \text{ fs}^{-1}$ , der nichtlineare Koeffizient  $\alpha$  mit  $\alpha = \omega_0^2/x_0 = (3,0386(\text{fs})^{-1})^2/200 \text{ pm} = 0,046165(\text{fs})^{-2}(\text{pm})^{-1}$ , wobei ein typischer Atomabstand der Si - Si - Einfachbindung in Festkörpern  $2,5 \text{ \AA}$  beträgt und die maximale Elektronenauslenkung mit  $2 \text{ \AA}$  abgeschätzt wurde. Die spezifische Ladung des Elektrons skaliert in der Größenordnung  $2,9205 \times 10^4 \text{ C/u}$ , wobei das E- Feld in V/m berücksichtigt wird. Das Beschleunigungsfeld  $-e\tilde{E}(t)/m_e$  skaliert in der Größenordnung  $10^{16} \text{ pm}(\text{fs})^{-2}$ .

### 3.3 Numerische Ergebnisse und Diskussion:

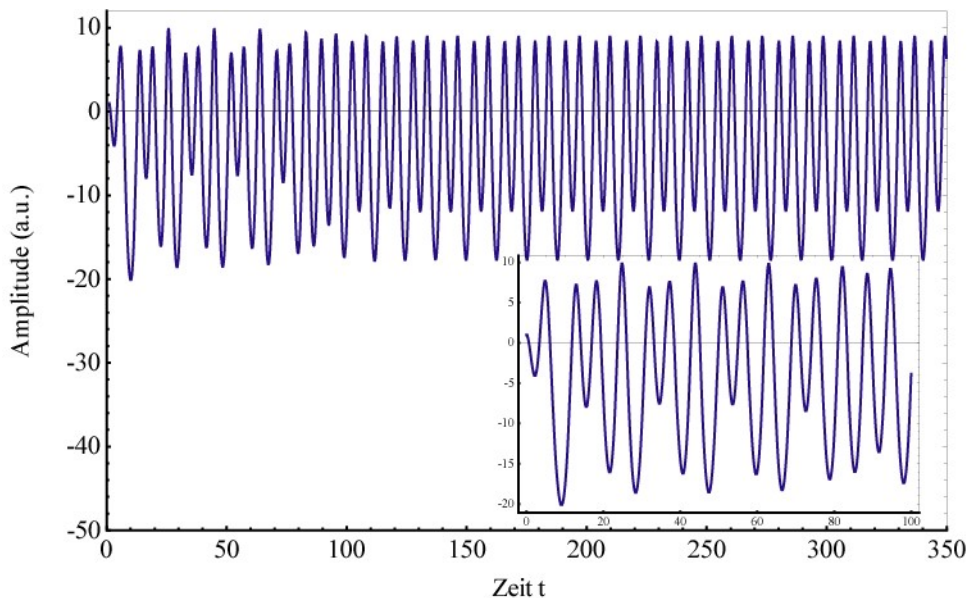
Aufgrund der Wechselwirkung des Teilchens mit dem externen optischen Feld ändert sich der Anfangsbeitrag des Partikels im Phasenraum mit der Zeit. In diesem Abschnitt wird diese Zeitentwicklung verfolgt und die Änderung des Response- Beitrags bestimmt. Zu diesem Zweck wird das dynamische Profil nichtzentrosymmetrisch gebundener Elektronen anhand der Differentialgleichungen (3.16) numerisch integriert. Dazu wird die nichtlineare inhomogene ODE zweiter Ordnung (3.3) umgeschrieben, in einen Satz von zwei gekoppelten ODEs erster Ordnung, mit einer Genauigkeit von  $\mathcal{O}(\lambda^2)$ :

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{d\tau} \tilde{x} &= \tilde{v} \\ \frac{d}{d\tau} \tilde{v} &= -2\gamma\tilde{v} - \omega_0^2\tilde{x} - \alpha\tilde{x}^2 - \frac{\lambda e}{m_e} E \cos \tau + \mathcal{O}(\lambda^2) \end{aligned} \right\} \quad (3.16)$$

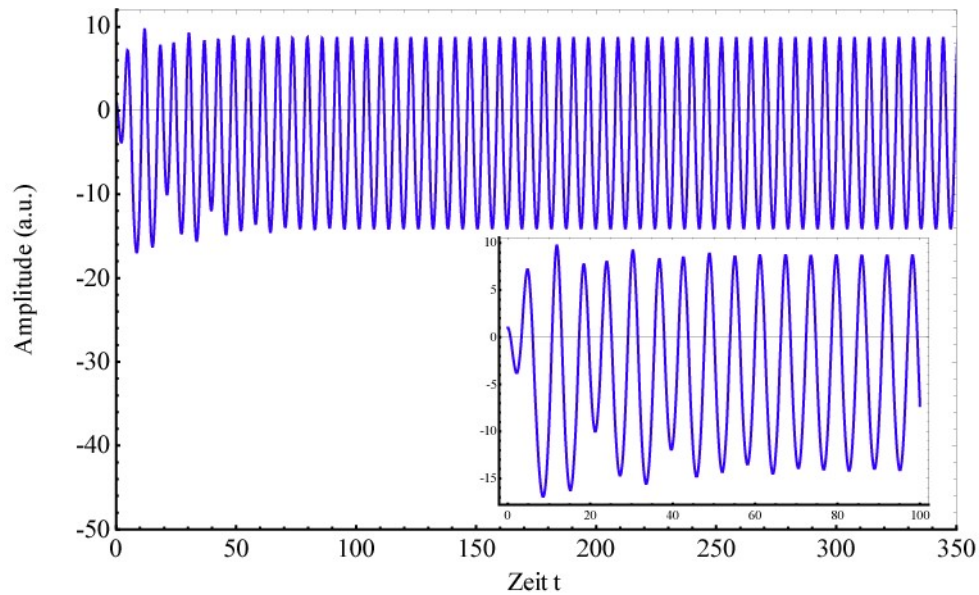
wobei  $\tau = \bar{\omega}_{gr}t$  und  $\bar{\omega}_{gr} = \omega_0 + \lambda\Delta$  mit  $\tilde{x}(\tau_0) = \tilde{x}_0$  gilt. Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt sind die interessierenden Effekte die Verteilungsgröße im Phasenraum, wenn man die Parameter der eingestrahltten zeitabhängigen optischen Felder, d. h. die Feldamplitude  $E$  und die Frequenz  $\omega_i$ , variiert. Im Folgenden wird der Fall evaluiert, wo die externe Frequenz näherungsweise der linearisierten Frequenz des Partikels entspricht und wir führen einen Verstimmungsparameter  $\lambda\Delta$  ein mit:

$$\bar{\omega}_{ph} = \omega_0 + \lambda\Delta \quad (3.17)$$

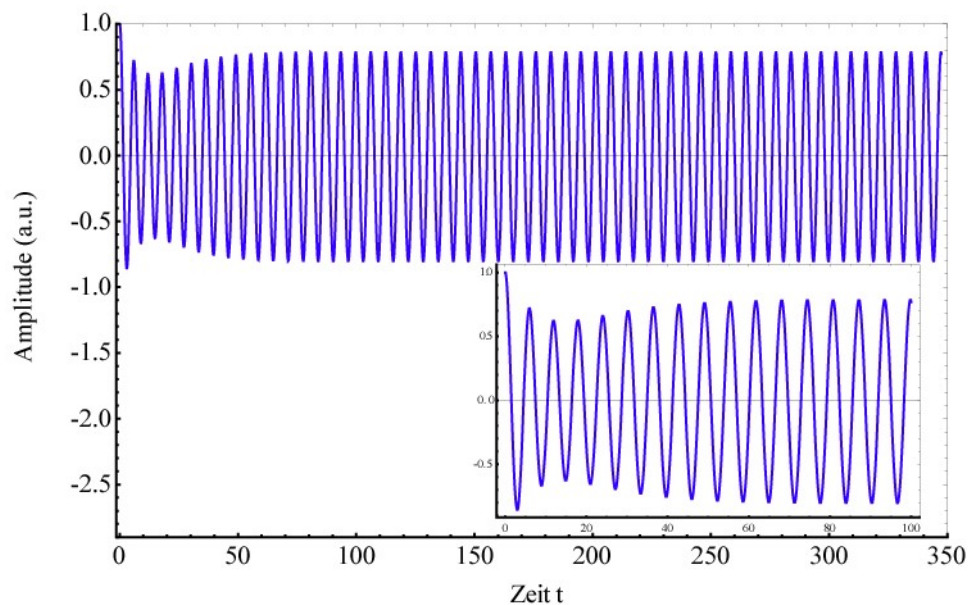
Im Folgenden wird die Zeitentwicklung der nichtlinearen Amplitude des Elektronenresponses numerisch approximiert. Dazu werden hier durch repräsentative Beispiele, die sich daraus ergebenden speziellen Effekte gezeigt, die mit der numerischen Integration gefunden wurden. Die interessante Physik erhält man für nichtlineare verstimmt Systeme d. h.  $\lambda \neq 0$  und  $\alpha \neq 0$ . Die Simulation mittels einer mittleren Einstrahlungsfrequenz (bei zwei und mehr Einstrahlungsfrequenzen) wird hierfür durchgeführt. Die Verstimmung ist dann definiert mit  $\bar{\omega}_{ph} = \omega_0 + \lambda\Delta$  mit  $\Delta k = 0$ , d. h. das System ist phasenangepasst. Wir betrachten zunächst schwach gedämpfte Systeme. Die Abbildungen (3.1) und (3.2) zeigen die zeitliche Entwicklung für die gleiche Erregeramplitude des optischen Erregerfeldes ( $E = 41.8$ ) aber unterschiedlicher Verstimmung. Abbildung (3.3) zeigt die zeitliche Entwicklung für eine kleinere Erregeramplitude des optischen Feldes ( $E = 1.0$ ) und der gleichen Verstimmung. Alle 3 Abbildungen zeigen dass  $\tilde{b}$  schnell zu einem Höchstwert ansteigt und sich dann über einen Relaxationswert für große Zeiten kleinere Oszillationen einstellen.



**Abbildung 3-1** zeigt die zeitliche Entwicklung der Dipolschwingung nichtzentrosymmetrisch gebundener Elektronen für 55 Perioden;  $\lambda = 0.1$ ,  $\alpha = 0.046165$ ,  $\gamma = 0.063$ ,  $\Delta = -0.1$ , ( $\omega_{ext} = 0.99$ ;  $\omega_0 = 1.0$ ),  $E = 41.803$ . Der Ausschnitt zeigt die Zeitentwicklung über 16 Perioden.

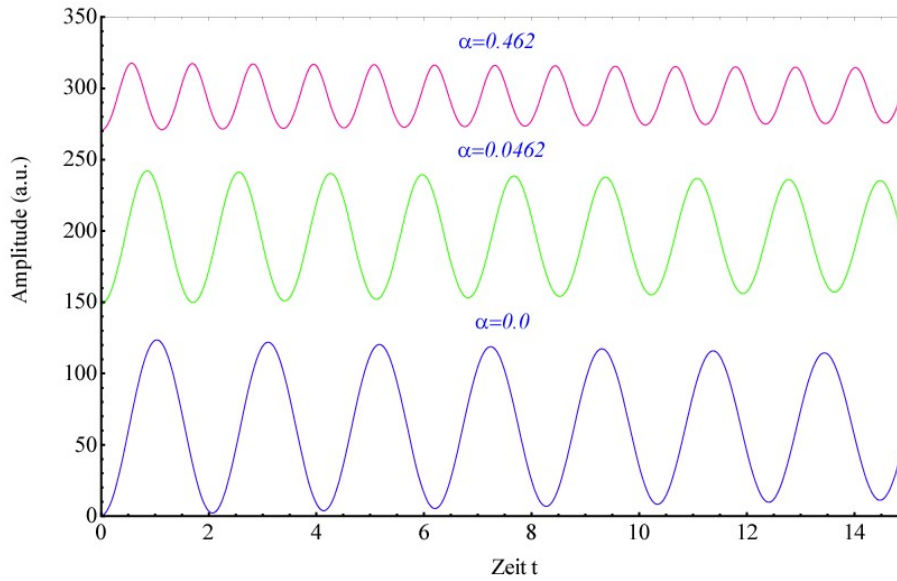


**Abbildung 3-2** zeigt die Entwicklung mit den gleichen Parametern wie zuvor, aber mit einem anderen Verstimmungsparameter  $\Delta = +2.25$  ( $\omega_{ext} = 1.0225$ ;  $\omega_0 = 1.0$ )



**Abbildung 3-3** zeigt die Entwicklung mit den gleichen Parametern wie zuvor in *Abbildung 6-1*, aber mit einem kleineren optischen Feld  $E = 1.0$ ;  $\lambda = 0.1$ ,  $\alpha = 0.046165$ ,  $\gamma = 0.063$ .

Ein Vergleich der Abbildungen (3.1) und (3.2) zeigt, dass das System mit einem niedrigeren Verstimmungswert länger braucht bis sich ein Gleichgewichtszustand einstellt, bei konstanter optischer Feldamplitude;  $\Delta = -1.0$  und  $\Delta = +2.0$ . Exakt an der Resonanzfrequenz des Systems erhält man die höchste Anregungsamplitude und somit die höchste Intensitätsemission. Bei der Einstrahlung mehrerer Frequenzen erhält man nahezu die gleiche Intensitätsemission wenn eine der Frequenzen die Fundamentale (Resonanzanregungsfrequenz des Systems) ist. Geht man von der Resonanzfrequenz weg beobachtet man einen sehr starken Intensitätseinbruch. Die Verstimmung zwischen den beiden Einstrahlungsfrequenzen beeinflusst die Intensitätsentwicklung unbedeutend, solange die Interferenzfrequenz im resonanten Bereich liegt. Aus den Abbildungen (3.1) und (3.3) sowie Abbildung (3.4) lässt sich beobachten, dass mit einem konstanten Verstimmungswert beide Gleichgewichtswerte und die Frequenz der Oszillationen nichtlinear zunehmen, wobei die optische Feldamplitude nichtlinear abnimmt. Abbildung (3.4) zeigt die Wechselwirkung von nichtzentrosymmetrischer Materie mit bichromatischem Laserpuls  $\tilde{\mathbf{E}}(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c.$  in der Zeitdomäne. Unter Berücksichtigung der reinen Feldamplitude von multichromatischen Laserpulsen ist eine nichtlineare Zunahme der Oszillationsfrequenz (Mitte und oben) in Abhängigkeit vom Nichtlinearitätsgrad zu beobachten und erzeugt Frequenzkonversion. Dabei handelt es sich ausschließlich um einen reinen nichtlinearen Effekt, welcher für  $\alpha = 0$  verschwindet. Für negative Nichtlinearitäten divergiert die Amplitude. Der Effekt abnehmender Amplituden rührt vom Laserpuls her, welcher das System nur über die Pulsdauer und nicht permanent anregt. Die Pulsdauer wurde dabei mit  $t = 1$  genormt. Aufgrund des zeitlich begrenzten Pulses geben die gezeigten Effekte nur das Kurzzeitverhalten des nichtzentrosymmetrisch gebundenen Elektrons wieder, wobei hiermit über das Langzeitverhalten keine weiteren Aussagen getroffen werden können.



**Abbildung 3-4** zeigt die zeitliche Entwicklung der Wechselwirkung von NZS- Materie mit bichromatischem Laserpuls. Die Nichtlinearität variiert dabei von  $\alpha = 0$  (unten) bis  $\alpha = 0.046165$  (oben). Abhängig vom Nichtlinearitätsgrad zeigt sich Frequenzkonversion. Zu beachten ist, dass aufgrund der zeitlich begrenzten Pulsanregung die gezeigten Effekte nur das Kurzzeitverhalten des Elektrons darstellen und nicht das Verhalten für lange Zeiten.

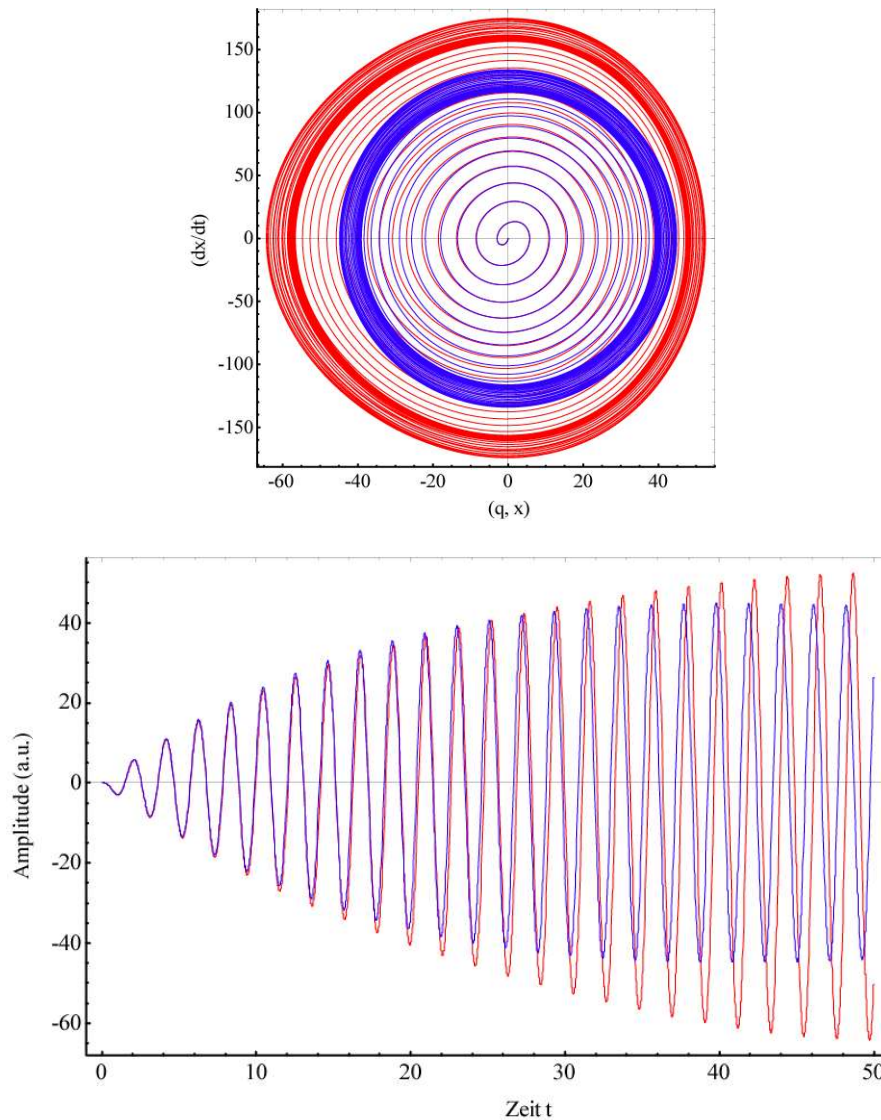
## 3.4 Zeitliche Entwicklung der Elektronen- Trajektorie im Phasenraum

Um die spezielle Periodizitätsabhängigkeit zu zeigen, wird die zeitliche Dynamik des Grenzflächenpartikels mit  $\ddot{\tilde{x}} + 2\gamma\dot{\tilde{x}} + \omega_0^2\tilde{x} + \lambda\alpha\tilde{x}^2 = \lambda E \cos(\bar{\omega}_{gr}t + \varphi_{0,gr})$  umgeschrieben in ein weiteres System gekoppelter Differentialgleichungen 1. Ordnung der Form:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau}\tilde{x} &= \tilde{y} \\ \frac{d}{d\tau}\tilde{y} &= -\tilde{x} - \frac{2\gamma\tilde{y}}{\omega_0^2} - \frac{\lambda}{\omega_0} \left( \frac{\alpha\tilde{x}^2}{\omega_0} + \frac{(e/m_e)E \cos \tau}{\omega_0} \right) + \mathcal{O}(\lambda^2) \end{aligned} \quad (3.18)$$

mit einer Genauigkeit von  $\mathcal{O}(\lambda^2)$  und den Definitionen  $\tau = \bar{\omega}_{gr} t$  und  $\bar{\omega}_{gr} = \omega_0 + \lambda \Delta$  mit  $\tilde{x}(\tau_0) = \tilde{x}_0$ , wobei  $\tilde{\mathbf{x}} = (\tilde{x}, \dot{\tilde{x}}) = (\tilde{x}, \tilde{y})$  der Phasenraum ist. Damit können Bilder ebener Phasentrajektorien konstruiert werden. Zunächst werden nur kleine optische Felder zugelassen. Die Forderung kleiner Felder schließt chaotisches Verhalten im Phasenraum aus und gewährleistet eine Untersuchung im nicht chaotischen Regime. Wie zuvor gesehen wurde, existieren für nichtzentrosymmetrische Materie zwei wesentliche Fixpunkte, ein stabiler zentraler Fixpunkt  $(\tilde{q}, \dot{\tilde{q}}) = (0, 0)$  am Minimum und ein äußerer labiler Fixpunkt  $(\tilde{q}, \dot{\tilde{q}}) = (-\omega_0^2/\alpha, 0) = (-\alpha^{-1}, 0) = (-\frac{1}{0.046165}, 0) = (-21.661, 0)$  am lokalen Maximum des Potentials. Dieser äußerste Fixpunkt wird in der Phasentrajektorie nicht mehr erreicht, weil sich dieser in der Umgebung der Singularität destabilisiert. Jede nichttriviale Lösung der Differentialgleichung (3.18) besitzt periodische oszillierende Lösungen in Form periodischer Attraktoren. Die Grenzwertattraktoren können durch Variation der optischen Parameter erhalten werden. Hierzu wird das nichtzentrosymmetrisch gebundene Elektron zunächst am zentralen, stabilen Fixpunkt  $\tilde{\mathbf{x}} \equiv (\tilde{x}, \dot{\tilde{x}}) \equiv \tilde{\mathbf{q}} \equiv (\tilde{q}, \dot{\tilde{q}}) = (0, 0)$  gestartet und numerisch über 232 Perioden bzw. für die Grenzwertattraktoren über 185 Perioden numerisch integriert. Die erhaltenen nichtanalytischen Lösungen sind in den Abbildungen (3-5) bis (3-7) für einen repräsentativen Satz von Parameterwerten der  $(\tilde{q}_{ci}, \dot{\tilde{q}}_{ci})$ - Phasenebene dargestellt. Es ist zunächst ein nichtlineares Hochschrauben aus dem zentralen Fixpunkt heraus zu beobachten, welches deutlich von Kreis und Spiralbahnen abweicht. Dieser Effekt wird umso drastischer, je höher das nichtlineare Potential ist, indem sich das Elektron befindet, d. h.  $\alpha$  bzw.  $E$ . Selbst für zunehmende Nichtlinearitäten  $\alpha$  oder höhere photonische Felder erlangt das nichtzentrosymmetrische System für große Zeiten einen stabilen Zustand und geht in einen immer stärker deformierteren Grenzyklus über (rot).

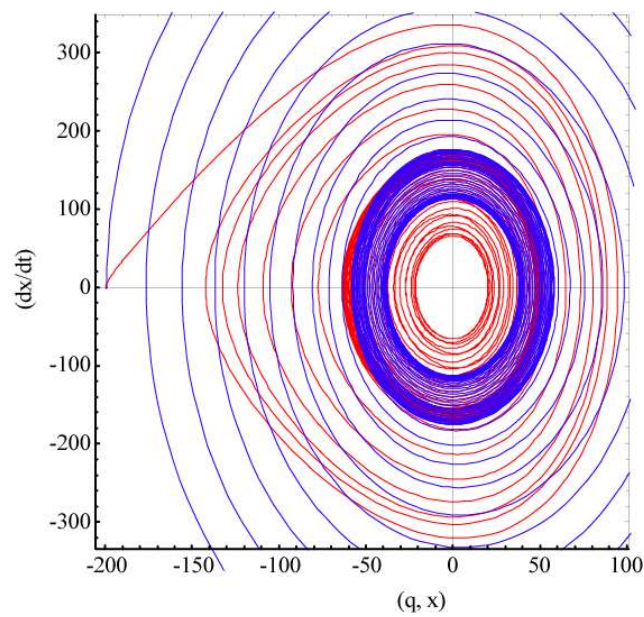


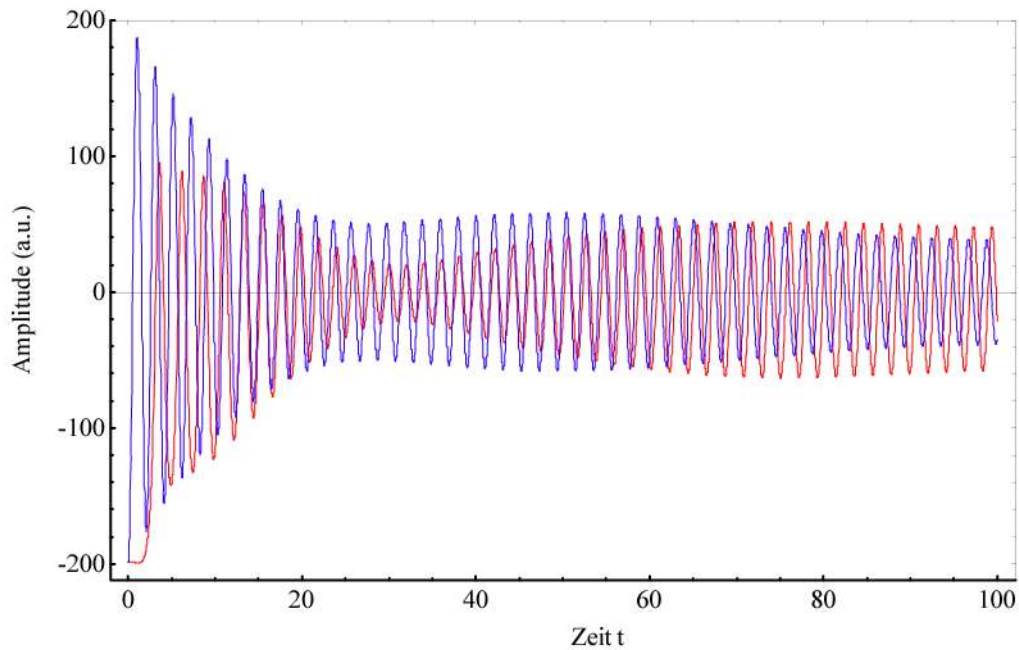


**Abbildung 3-5** zeigt die Trajektorie nichtzentrosymmetrisch gebundener Elektronen im Phasenraum,  $(x, v)$ - Ebene (oben, rote Kurve) und in der Zeitdomäne,  $(x, t)$ - Ebene (unten, rote Kurve), die der Randbedingung  $(\tilde{x}, \dot{\tilde{x}}) = (0, 0)$  genügt;  $E=46.0$ ;  $\alpha=0.046165$  linear, dissipativ  $\gamma=0.013$ ,  $\omega_{res} = 3.0386$ ,  $\omega_{ext} = 2.7386$ . Dabei weicht in Abhängigkeit des Nichtlinearitätsparameters  $\alpha$  oder der photonischen Felder  $E$  die Phasentrajektorie deutlich von Spiral- und Kreisbahnen ab, bzw. verläuft unsymmetrisch bezüglich der Zeitachse. Das harmonische Potential zeigt innerhalb davon eine Phasentrajektorie in Form von Kreis und Spiralbahnen (oben, blaue Kurve) bzw. verhält sich achsensymmetrisch bezüglich der  $t$ - Achse (unten, blaue Kurve).

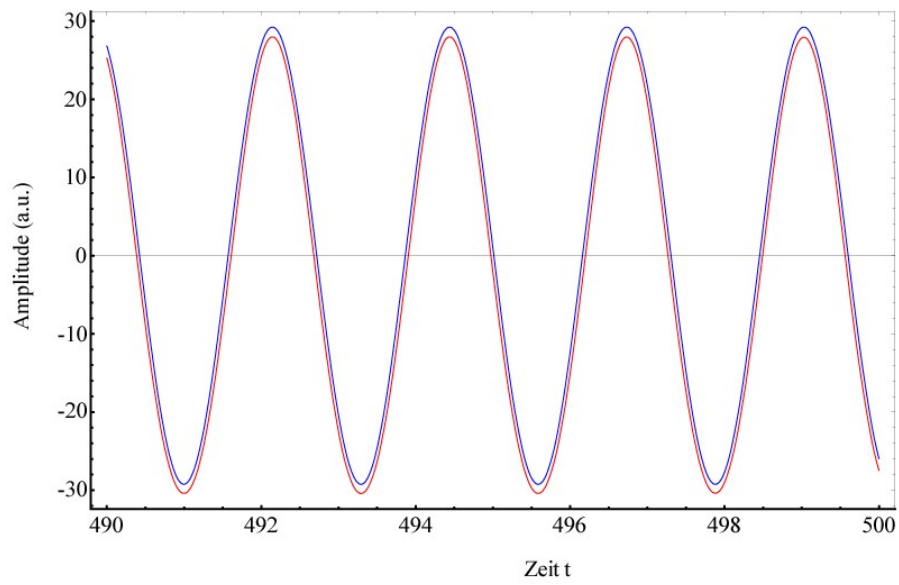
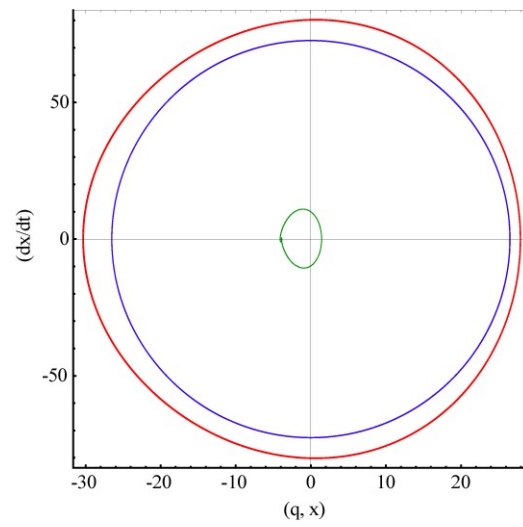


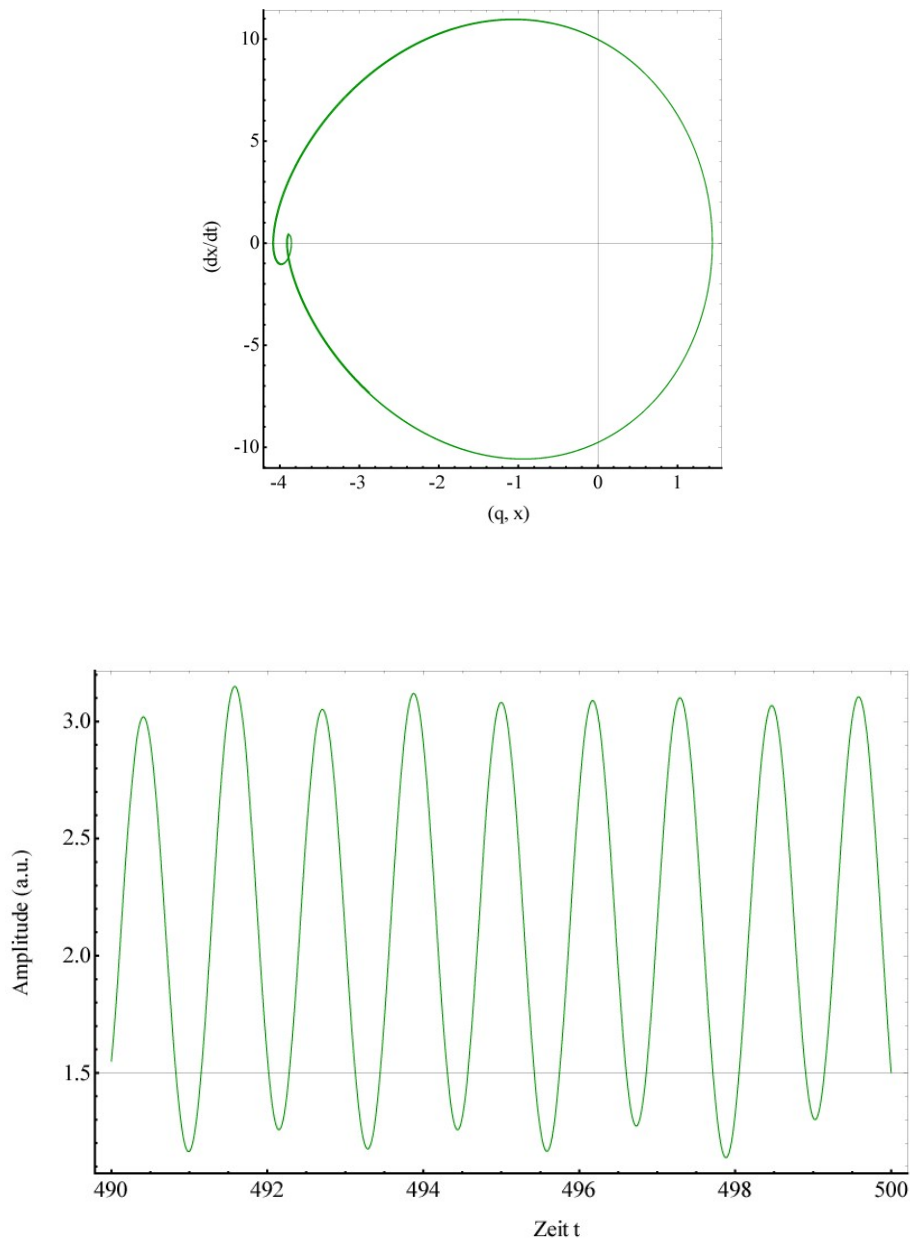
Wird das nichtzentrosymmetrisch gebundene Elektron hingegen am äußeren instabilen Fixpunkt  $\tilde{\mathbf{x}} = (-200, 0)$  gestartet, zeigt sich zu Beginn ein chaotisches Systemverhalten und die Bewegung des Elektrons ist für die Anfangszeitperiode nicht vorhersagbar (innerste Trajektorieradien, rot). Trotzdem werden selbst große negative Anfangsamplituden vom zentralen, stabilen Fixpunkt angezogen und konvergieren wieder in einen stabilen Grenzzyklus um diesen Fixpunkt herum, Abb. (3.6).





**Abbildung 3-6** zeigt die verhältnismäßig stabilen Phasentrajektorien in der  $(x, v)$ - und  $(x, t)$ - Ebene ausgehend vom linken instabilen Fixpunkt  $(\tilde{x}, \dot{\tilde{x}}) \approx (-200, 0)$  in erhöhter dissipativer Umgebung;  $\gamma=0.043$ ,  $E=6.0$ ,  $\alpha=0.046165$  nichtlinear,  $\omega_{res} = 3.0386$ ,  $\omega_{ext} = 2.9786$ . Das Systemverhalten zeigt sich anfangs instabil und ein typischer weises chaotisches Bild wird erhalten. Selbst für die Wahl großer negativer Anfangsamplituden in den Randbedingungen besitzt das System einen stabilen Attraktor. Um den zentralen Fixpunkt vollführt das Elektron eine photonengetriebene Oszillation mit der Frequenz  $\Omega_{\mu FP} = \sqrt{(\omega_0 - \gamma)(\omega_0 + \gamma)}$ .





**Abbildung 3-7** zeigt die Bilder der Phasentrajektorien in der  $(x, v)$ - und  $(x, t)$ - Ebene nichtzentrosymmetrisch gebundener Materieelektronen im linearen (blau) und nichtlinearen Regime (rot), sowie deren heraus präparierte nichtlineare Phasentrajektorie und deren zeitliche Entwicklung (grün). Es zeigt sich deutlich eine Periodenverdoppelungskaskade, welche ein Charakteristikum nichtlinearer Schwingungen, hier insbesondere der 2-Photonen Resonanz darstellt. Ab dem Degenerationspunkt  $D_p$ , der auf einen Bifurkationspunkt hindeutet, entwickelt sich die 2. Amplitude;  $E=46.0$ ;  $\alpha=0.046165$ , dissipativ  $\gamma=0.013$ ,  $\omega_{res} = 3.0386$ ,  $\omega_{ext} = 2.7386$ .

### 3.5 Diskussion und Zusammenfassung:

In diesem Abschnitt wurde das Verhalten beleuchteter Elektronen in nichtzentrosymmetrischer Materie analysiert. Dabei ist die zeitabhängige harmonische Anregung des Elektrons durch das äußere optische Feld die zu favorisierende aufgeprägte Bewegung, welche am effizientesten übertragbar ist und den stärksten optischen Response generiert. Zudem geht das System in einen entropieärmeren Zustand über und ist somit leichter zu analysieren. Es wurde die Zeitentwicklung der Amplitude des Elektronenresponses numerisch berechnet. Die interessante Physik erhält man für nichtlinear aktivierte und verstimmte Systeme, d. h.  $\alpha \neq 0$  und  $\lambda \neq 0$ . Mit der numerischen Berechnung der Zeitentwicklung des Elektronenpartikels wurde gezeigt, dass die Amplitude des Elektronenresponses, oder entsprechend das Emissionsvermögen rasch auf einen Höchstwert ansteigt und dann gegen einen Gleichgewichtswert relaxiert, wobei sich für große Zeiten kleinere Oszillationen einstellen. Der Gleichgewichtswert stellt sich dabei binnen weniger Perioden des externen Feldes ein, wenn die Verstimmung  $\Delta$  mit  $\bar{\omega}_{ph} = \omega_0 + \lambda\Delta$  einen höheren Wert aufweist und braucht deutlich länger für niedrigere Verstimmungswerte. Dies kann verstanden werden indem man berücksichtigt, dass das System kleinen Verstimmungen besser folgen kann und diese nachhaltiger beeinflussen. Bei multichromatischen Laserexperimenten wurde die Gruppengeschwindigkeit des Laserpulses berücksichtigt, weil langsame Amplitudenvariationen bei der Untersuchung mit optischen Frequenzen interessant werden. Bei Einstrahlung mehrerer Frequenzen erhält man nahezu die gleiche Intensitätsemission wenn eine der Frequenzen die Fundamentale ist. Die Verstimmung zwischen den beiden Einstrahlungsfrequenzen beeinflusst die Intensitätsentwicklung unbedeutend, solange die Überlagerungsfrequenz im resonanten Bereich liegt. Das simulierte bichromatische Laserbeispiel zeigte, unter Berücksichtigung der reinen Feldamplitude, eine nichtlineare Zunahme der Oszillationsfrequenz in Abhängigkeit vom Nichtlinearitätsgrad und es wurde Frequenzkonversion beobachtet. Dabei handelt es sich ausschließlich um einen reinen nichtlinearen Effekt, welcher für  $\alpha = 0$  verschwindet. Für negative Nichtlinearitäten divergiert die Amplitude. Dabei rührt der Effekt abnehmender Amplituden vom Laserpuls her, welcher das System nur über die Pulsdauer anregt und danach das System ausschwingt. Die Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Elektronen- Trajektorie in der  $(\tilde{q}_{ci}, \dot{\tilde{q}}_{ci})$ - Phasenebene im

nichtlinearen Regime zeigte, dass jede nichttriviale Lösung der nichtlinearen Differentialgleichung periodisch oszillierende Lösungen in Form periodischer Attraktoren besitzt. Für kleine Photonenfelder erhält man Phasentrajektorien in Form von Kreis und Spiralbahnen, wie es kennzeichnend für einen harmonischen Oszillator ist. Sukzessive Erhöhung der Photonenfelder bewirkt eine Asymmetrie der Amplitude bezüglich der Zeitachse. Nichtlineare Phasentrajektorien werden dabei in Abhängigkeit der externen Photonenfelder zweifach degeneriert, wobei dies eine Amplitudenaufteilung bewirkt was auf einen Bifurkationspunkt hindeutet. Oberhalb des instabilen Fixpunkts bei  $-200 \text{ pm}$  wird die Amplitude instabil und divergiert. Lässt man das, unter dem Einfluss des nichtzentrosymmetrischen Potentials, schwingende Elektron, in einer hinreichend kleinen Umgebung am (oder unterhalb) der instabilen Fixpunktauslenkung los, so rollt es immer in das zentrale Minimum und führt dort um den zentralen Fixpunkt eine photonengetriebene Oszillation mit der Frequenz  $\Omega_{\mu FP}$  aus.



# Kapitel 4

## nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie im Fourierraum

### 4.1 Einführung

In diesem Abschnitt werden nichtzentrosymmetrisch gebundene, exakt resonante Elektronen  $\omega_0$  in multichromatischen photonischen Feldern untersucht. Dazu wird der allgemeine mathematische Formalismus zur Berechnung der 2-Photonen Resonanz, basierend auf der Rayleigh- Schrödinger Störungsrechnung gezeigt und die Ergebnisse diskutiert. Zusätzlich wird der photonenfreie Fall betrachtet. Für genügend schwache optische Felder kann die tatsächliche rücktreibende Kraft, die ein Oberflächenelektron für genügend kleine Oszillationen um den Gleichgewichtszustand erfährt, durch ein harmonisches Potential approximiert werden. Wird die Intensität des eingestrahlten optischen Feldes groß, werden die höheren Terme der Rückstellkraft wichtig und die Bewegung des Elektrons ist nicht länger direkt proportional zum Feld. In dieser Einschränkung kann das Langzeitverhalten des nichtzentrosymmetrisch gebundenen Partikels störungstheoretisch approximiert werden. Dazu wird zur weiteren Untersuchung ein beliebig kleiner Störparameter  $\lambda$  eingeführt gemäß [BRW03]:

$$\ddot{\tilde{x}} + 2\gamma\dot{\tilde{x}} + \omega_0^2\tilde{x} + \alpha\tilde{x}^2 \mp \beta\tilde{x}^3 = -\lambda e\tilde{\mathbf{E}}(t)/m_e \quad (4.1)$$

mit  $\lambda\alpha$  von elektrischen Multipolen abhängiger nichtlinearer Korrekturkoeffizient als beliebig kleiner Skalar  $0 < \lambda \ll 1$  und  $-\lambda e\tilde{\mathbf{E}}(t)/m_e$  als Treiberterm. Gibt es nur Quadrupol- und Dipolbeiträge, dann hängt  $\lambda\alpha$  von der Quadrupolstärke erster Ordnung und von der Dipolstärke zweiter Ordnung ab. Die Nichtlinearität  $\alpha$  kann für



atomare Störungen  $d$  von etwa einer Atomgröße aus der nichtlinearen Rückstellcharakteristik mit  $m_e \omega_0^2 \tilde{x}_0 = m_e \alpha \tilde{x}_0^2$ , d. h.  $\alpha = \omega_0^2 / \tilde{x}_0$  bzw. mit  $m_e \omega_0^2 \tilde{x}_0 = m_e \beta \tilde{x}_0^3$ , d. h.  $\beta = \omega_0^2 / \tilde{x}_0^2$  abgeschätzt werden. Mit  $\hbar \omega_0 \approx 2eV$  und Störungen von  $\tilde{x}_0 \approx 200 pm$  erhält man für die Nichtlinearität, in nichtzentrosymmetrischen Kristallen, die konstante Größe von  $\alpha = (3.0386 \frac{rad}{fs})^2 / 200 pm = 0.046 \frac{rad^2}{fs^2 \cdot pm} = 0.046 \frac{1}{fs^2 \cdot pm}$  bzw.  $\beta = 2.308 \times 10^{-4} \frac{1}{fs^2 \cdot pm^2}$ . Das dynamische Profil des Elektrons  $x(t)$  kann durch störungstheoretische Berechnungen bestimmt werden. Dazu wird für die Lösung von ODE (4.1) eine Reihe sukzessiver Näherungen in  $\lambda$  angesetzt:

$$\tilde{x} = \lambda \tilde{x}^{(1)} + \lambda^2 \tilde{x}^{(2)} + \lambda^3 \tilde{x}^{(3)} + \lambda^4 \tilde{x}^{(4)} + \dots \quad (4.2)$$

wobei  $\tilde{x}^{(1)}$  proportional zum kleinen Treiberparameter  $\tilde{E}(t)/m_e$  ist,  $\tilde{x}^{(2)}$  entsprechend quadratisch,  $\tilde{x}^{(3)}$  kubisch und  $\tilde{x}^{(4)}$  quartär vom kleinen Treiberparameter abhängt. Dabei wird erwartet, dass die Terme, proportional zum jeweiligen Störungsparameter  $\lambda^1, \lambda^2, \lambda^3, \dots, \lambda^n$  jede für sich die Bewegungsgleichung erfüllen. Zweimalige Differentiation von (4.2) ergeben die Zeitableitungen der Form:

$$\dot{\tilde{x}} = \lambda \dot{\tilde{x}}^{(1)} + \lambda^2 \dot{\tilde{x}}^{(2)} + \lambda^3 \dot{\tilde{x}}^{(3)} + \dots \quad (4.3)$$

$$\ddot{\tilde{x}} = \lambda \ddot{\tilde{x}}^{(1)} + \lambda^2 \ddot{\tilde{x}}^{(2)} + \lambda^3 \ddot{\tilde{x}}^{(3)} + \dots \quad (4.4)$$

mit

$$\dot{\tilde{x}}^{(q)}(t) = -i\omega_1 x^{(q)}(\omega_1) e^{-i\omega_1 t} - i\omega_2 x^{(q)}(\omega_2) e^{-i\omega_2 t} - i\omega_3 x^{(q)}(\omega_3) e^{-i\omega_3 t} + \dots + c.c. \quad (4.5)$$

$$\ddot{\tilde{x}}^{(q)}(t) = -\omega_1^2 x^{(q)}(\omega_1) e^{-i\omega_1 t} - \omega_2^2 x^{(q)}(\omega_2) e^{-i\omega_2 t} - \omega_3^2 x^{(q)}(\omega_3) e^{-i\omega_3 t} + \dots + c.c. \quad (4.6)$$

Substitution von Gleichung (4.3) und (4.4) in die Bewegungsgleichung (4.1) ergibt folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned}
-e\lambda\tilde{\mathbf{E}}(t)/m_e &= \left(\lambda\ddot{\tilde{x}}^{(1)} + \lambda^2\ddot{\tilde{x}}^{(2)} + \lambda^3\ddot{\tilde{x}}^{(3)} + \dots\right) + 2\gamma\left(\lambda\dot{\tilde{x}}^{(1)} + \lambda^2\dot{\tilde{x}}^{(2)} + \lambda^3\dot{\tilde{x}}^{(3)} + \dots\right) \\
&+ \omega_0^2\left(\lambda\tilde{x}^{(1)} + \lambda^2\tilde{x}^{(2)} + \lambda^3\tilde{x}^{(3)} + \dots\right) + \alpha\left\{\lambda^2\left(\tilde{x}^{(1)}\right)^2 + 2\lambda^3\tilde{x}^{(1)}\tilde{x}^{(2)} + \right. \\
&\left. + \lambda^4\left[\left(\tilde{x}^{(2)}\right)^2 + 2\tilde{x}^{(1)}\tilde{x}^{(3)}\right] + 2\lambda^5\tilde{x}^{(2)}\tilde{x}^{(3)} + \lambda^6\left(\tilde{x}^{(3)}\right)^2 + \dots\right\}
\end{aligned} \tag{4.7}$$

Jetzt ist es möglich, die entsprechenden Näherungs- Koeffizienten von  $\lambda^1, \lambda^2, \lambda^3, \dots, \lambda^n$  zu vergleichen um die dazugehörigen Gleichungen zu erhalten. Für jeden Wert von  $\lambda$  ergibt der obige Ansatz eine Lösung, wobei die  $\tilde{x}^{(n)}$  nicht von  $\lambda$  abhängig sind. Damit ist jeder Term mit gleicher Potenz in  $\lambda$  eine Lösung. Wenn  $\lambda$  groß ist, tragen nur hohe  $\tilde{x}^{(n)}$  bei und umgekehrt. Sortieren nach Ordnungen von  $\lambda$  führt zu:

$$(I) \quad \lambda: \quad \ddot{\tilde{x}}^{(1)} + 2\gamma\dot{\tilde{x}}^{(1)} + \omega_0^2\tilde{x}^{(1)} = -e\tilde{\mathbf{E}}(t)/m_e \tag{4.8}$$

$$(II) \quad \lambda^2: \quad \ddot{\tilde{x}}^{(2)} + 2\gamma\dot{\tilde{x}}^{(2)} + \omega_0^2\tilde{x}^{(2)} = -\alpha\left(\tilde{x}^{(1)}\right)^2 \tag{4.9}$$

$$(III) \quad \lambda^3: \quad \ddot{\tilde{x}}^{(3)} + 2\gamma\dot{\tilde{x}}^{(3)} + \omega_0^2\tilde{x}^{(3)} = -2\alpha\tilde{x}^{(1)}\tilde{x}^{(2)} \tag{4.10}$$

$$(IV) \quad \lambda^4: \quad \ddot{\tilde{x}}^{(4)} + 2\gamma\dot{\tilde{x}}^{(4)} + \omega_0^2\tilde{x}^{(4)} = -\alpha\left(\left(\tilde{x}^{(2)}\right)^2 + \tilde{x}^{(1)}\tilde{x}^{(3)}\right) \tag{4.11}$$

$$\vdots$$

Abhängig von der Struktur des Treiberterms entstehen höhere Harmonische  $\left(\tilde{x}^{(n)}\right)^2$  und Subharmonische  $\tilde{x}^{(n)}\tilde{x}^{(m)}$ . Alle Betrachtungen und Vorhersagen betreffen die 2. Näherung in  $\mathcal{O}\left(\lambda^2\right)$ . Die erste Gleichung (4.8) entspricht dabei dem linearen Lorentz- Modell und ist das Standardmodell für den Brechungsindex. Wie zuvor erwähnt, besteht das externe Feld aus N- Fourierkomponenten, wobei aufgrund der Linearität der Gleichungen sich die Gesamtlösung aus einer Summe von N- Lösungskomponenten zusammensetzt. Die stationäre Lösung kann durch folgenden Fourieransatz beschrieben werden:

$$\begin{aligned}\tilde{x}(t) &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} \tilde{x}^{(1)}(\omega_n) e^{i\omega_n t} \\ \tilde{x}^{(1)}(t) &= \tilde{x}^{(1)}(\omega_1) e^{-i\omega_1 t} + \tilde{x}^{(1)}(\omega_2) e^{-i\omega_2 t} + \tilde{x}^{(1)}(\omega_3) e^{-i\omega_3 t} + \dots + c.c.\end{aligned}\quad (4.12)$$

mit  $\tilde{x}_{\omega_n} = \tilde{x}_{-\omega_n}^*$  für reelle Amplituden. Substitution der beiden Zeitableitungen (4.5) und (4.6) in (4.7) kann insgesamt angeschrieben werden mit:

$$\begin{aligned}& -\frac{e}{m_e} \left( \mathbf{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \mathbf{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + \mathbf{E}_3 e^{-i\omega_3 t} + \dots + c.c. \right) \\ &= \left( -\omega_1^2 \tilde{x}^{(1)}(\omega_1) e^{-i\omega_1 t} - \omega_2^2 \tilde{x}^{(1)}(\omega_2) e^{-i\omega_2 t} - \omega_3^2 \tilde{x}^{(1)}(\omega_3) e^{-i\omega_3 t} + \dots + c.c. \right) \\ &+ 2\gamma \left( -i\omega_1 \tilde{x}^{(1)}(\omega_1) e^{-i\omega_1 t} - i\omega_2 \tilde{x}^{(1)}(\omega_2) e^{-i\omega_2 t} - i\omega_3 \tilde{x}^{(1)}(\omega_3) e^{-i\omega_3 t} + \dots + c.c. \right) \\ &+ \varpi_0^2 \left( \tilde{x}^{(1)}(\omega_1) e^{-i\omega_1 t} + \tilde{x}^{(1)}(\omega_2) e^{-i\omega_2 t} + \tilde{x}^{(1)}(\omega_3) e^{-i\omega_3 t} + \dots + c.c. \right)\end{aligned}\quad (4.13)$$

Vergleich der Fourierkomponenten  $(\omega_1, \dots, \omega_\xi)$  der l. S. und der r. S. von Gleichung (4.13), ergibt Ausdrücke für die jeweilige Fourieramplitude  $\tilde{x}^{(1)}(\omega_{1\dots\xi})$  welche lösbar ist mit

$$\begin{aligned}\left( -\omega_1^2 + 2i\gamma\omega_1 + \omega_0^2 \right) \tilde{x}^{(1)}(\pm\omega_{1\dots\xi}) e^{-i\omega_{1\dots\xi} t} &= -\frac{e}{m_e} \left( E_1 e^{-i\omega_{1\dots\xi} t} + c.c. \right) + \mathcal{O}(\lambda^3) \\ x^{(1)}(\pm\omega_{1\dots\xi}) &= -\frac{e}{m_e} \left( \frac{E_{1\dots\xi} e^{-i\omega_{1\dots\xi} t}}{\mathcal{D}(\omega_{1\dots\xi})} + c.c. \right) + \mathcal{O}(\lambda^3)\end{aligned}\quad (4.14)$$

mit der komplexen resonanten Frequenzfunktion  $\mathcal{D}(\omega_k) = \omega_0^2 - \omega_k^2 + 2i\gamma\omega_k$ , wobei  $\omega_k$  im Resonanznenner, aufgrund der Einbeziehung ihrer c. c. Felder, sowohl positiv als auch negativ sein kann. Für nichtzentrosymmetrische Materie ergeben sich Elektronenresponses gerader Ordnung. Im Fall von zwei Fourierkomponenten des Photonenfeldes gibt es letztendlich Frequenzresponses gemäß der Summenfrequenz- und Differenzfrequenzgeneration und einen Gleichanteil. Der SHG Response für monochromatische photonische Felder kann unter Berücksichtigung der bestimmten zeitlichen Entwicklung des Treiberterms  $x^{(1)}(t) \rightarrow x^{(1)}(\omega_{1\dots\xi})$  durch Transformation in den Fourierraum gelöst werden. Substitution von (4.12) in (4.9) ergibt:

$$\begin{aligned}
\ddot{\tilde{x}}^{(2)} + 2\gamma\dot{\tilde{x}}^{(2)} + \omega_0^2\tilde{x}^{(2)} &= -\alpha\left(\tilde{x}^{(1)}\right)^2 \\
&= -\alpha\left(\frac{\frac{-e}{m_e}E_1e^{-i\omega_1t}}{\omega_0^2 - \omega_1^2 + 2i\omega_1\gamma} + \frac{\frac{-e}{m_e}E_2e^{-i\omega_2t}}{\omega_0^2 - \omega_2^2 + 2i\omega_2\gamma} + c.c.\right)^2
\end{aligned} \tag{4.15}$$

Dazu muss in dieser Gleichung der quadratische Treiberterm  $(\tilde{x}^{(1)})^2$  betrachtet werden. Die Lösung liefert dann die entsprechenden neuen "exotischen" Frequenzterme. Im Falle von 2 Fourierkomponenten und deren komplex konjugierten des externen Photonenfeldes kann man folgende zu berücksichtigenden quadratischen Komponenten hinschreiben:

$$\begin{aligned}
\left(\tilde{x}^{(1)}\right)^2 \frac{m_e^2}{e^2} &= \left(\frac{E_1e^{-i\omega_1t}}{D(\omega_1)} + \frac{E_2e^{-i\omega_2t}}{D(\omega_2)} + c.c.\right)^2 \\
&= \left(\frac{E_1e^{-i\omega_1t}}{D(\omega_1)} + \frac{E_2e^{-i\omega_2t}}{D(\omega_2)}\right)^2 + \left(\frac{E_1^*(e^{-i\omega_1t})^*}{D(\omega_1)^*} + \frac{E_2e^{-i\omega_2t}}{D(\omega_2)}\right)^2 \\
&\quad + \left(\frac{E_1e^{-i\omega_1t}}{D(\omega_1)} + \frac{E_2^*(e^{-i\omega_2t})^*}{D(\omega_2)^*}\right)^2 + \left(\frac{E_1^*(e^{-i\omega_1t})^*}{D(\omega_1)^*} + \frac{E_2^*(e^{-i\omega_2t})^*}{D(\omega_2)^*}\right)^2
\end{aligned} \tag{4.16}$$

Elementare mathematische Umformungen ergeben folgende Einzelkomponenten mit Exponentialtermen der Form  $\{e^{\mp i2\omega_1t}\}$ ,  $\{e^{\mp i2\omega_2t}\}$ ,  $\{e^{-i\omega_1t} \times e^{-i\omega_2t}\}$ ,  $\{e^{+i\omega_1t} \times e^{-i\omega_2t}\}$ ,  $\{e^{-i\omega_1t} \times e^{+i\omega_2t}\}$ ,  $\{e^{+i\omega_1t} \times e^{+i\omega_2t}\}$ :

$$\begin{aligned}
\left(\tilde{x}^{(1)}\right)^2 \frac{m_e^2}{e^2} &= \left(\frac{E_1^2e^{-i2\omega_1t}}{D^2(\omega_1)} + \frac{2E_1e^{-i\omega_1t}E_2e^{-i\omega_2t}}{D(\omega_1)D(\omega_2)} + \frac{E_2^2e^{-i2\omega_2t}}{D^2(\omega_2)}\right. \\
&\quad + \frac{E_1^{*2}(e^{-i2\omega_1t})^*}{D^2(\omega_1)^*} + \frac{2E_1^*(e^{-i\omega_1t})^*E_2e^{-i\omega_2t}}{D(\omega_1)^*D(\omega_2)} + \frac{E_2^2e^{-i2\omega_2t}}{D^2(\omega_2)} \\
&\quad + \frac{E_1^2e^{-i2\omega_1t}}{D^2(\omega_1)} + \frac{2E_1e^{-i\omega_1t}E_2^*(e^{-i\omega_2t})^*}{D(\omega_1)D(\omega_2)^*} + \frac{E_2^{*2}(e^{-i2\omega_2t})^*}{D^2(\omega_2)^*} \\
&\quad \left. + \frac{E_1^{*2}(e^{-i2\omega_1t})^*}{D^2(\omega_1)^*} + \frac{2E_1^*(e^{-i\omega_1t})^*E_2^*(e^{-i\omega_2t})^*}{D(\omega_1)^*D(\omega_2)^*} + \frac{E_2^{*2}(e^{-i2\omega_2t})^*}{D^2(\omega_2)^*}\right)
\end{aligned} \tag{4.17}$$

Zusammenfassung und Vereinfachung liefern Exponentialterme der Form  $\{e^{\mp i2\omega_1 t}\}$ ,  $\{e^{\mp i2\omega_2 t}\}$ ,  $\{e^{\pm i(\omega_1+\omega_2)t}\}$ ,  $\{e^{\mp i(\omega_1-\omega_2)t}\}$

$$\begin{aligned}
(\tilde{x}^{(1)})^2 \frac{m_e^2}{e^2} = & \left( \frac{E_1^2 e^{-i2\omega_1 t}}{D^2(\omega_1)} + \frac{2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1+\omega_2)t}}{D(\omega_1)D(\omega_2)} + \frac{E_2^2 e^{-i2\omega_2 t}}{D^2(\omega_2)} + \frac{E_1^{*2} e^{+i2\omega_1 t}}{D^2(-\omega_1)} + \frac{2E_1^* E_2 e^{+i(\omega_1-\omega_2)t}}{D(-\omega_1)D(\omega_2)} \right. \\
& + \frac{E_2^2 e^{-i2\omega_2 t}}{D^2(\omega_2)} + \frac{E_1^2 e^{-i2\omega_1 t}}{D^2(\omega_1)} + \frac{2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1-\omega_2)t}}{D(\omega_1)D(-\omega_2)} \\
& \left. + \frac{E_2^{*2} e^{+i2\omega_2 t}}{D^2(-\omega_2)} + \frac{E_1^{*2} e^{+i2\omega_1 t}}{D^2(-\omega_1)} + \frac{2E_1^* E_2^* e^{+i(\omega_1+\omega_2)t}}{D(-\omega_1)D(-\omega_2)} + \frac{E_2^{*2} e^{+i2\omega_2 t}}{D^2(-\omega_2)} \right)
\end{aligned} \tag{4.18}$$

Sortieren der einzelnen Fourierkomponenten und Klassifizierung der einzelnen Terme führt neben den neuen Responses, bei der doppelten Frequenz  $\pm 2\omega_1$ ,  $\pm 2\omega_2$  auch noch zu Summen- und Differenzfrequenzen  $\pm(\omega_1+\omega_2)$ ,  $\pm(\omega_1-\omega_2)$  und einem Gleichanteil DC. Die Fourier Amplitude  $x^{(2)}$  setzt sich also aus der Summe all dieser Komponenten zusammen.

$$\begin{aligned}
(\tilde{x}^{(1)})^2 \frac{m_e^2}{e^2} = & \left( \frac{E_1^2 e^{-i2\omega_1 t}}{D^2(\omega_1)} + \frac{E_1^{*2} e^{+i2\omega_1 t}}{D^2(-\omega_1)} + \frac{E_2^2 e^{-i2\omega_2 t}}{D^2(\omega_2)} + \frac{E_2^{*2} e^{+i2\omega_2 t}}{D^2(-\omega_2)} + \frac{2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1+\omega_2)t}}{D(\omega_1)D(\omega_2)} \right. \\
& + \frac{2E_1^* E_2^* e^{+i(\omega_1+\omega_2)t}}{D(-\omega_1)D(-\omega_2)} + \frac{2E_1^* E_2 e^{+i(\omega_1-\omega_2)t}}{D(-\omega_1)D(\omega_2)} + \frac{2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1-\omega_2)t}}{D(\omega_1)D(-\omega_2)} \\
& \left. + \frac{E_1^2 e^{-i2\omega_1 t}}{D^2(\omega_1)} + \frac{E_1^{*2} e^{+i2\omega_1 t}}{D^2(-\omega_1)} + \frac{E_2^2 e^{-i2\omega_2 t}}{D^2(\omega_2)} + \frac{E_2^{*2} e^{+i2\omega_2 t}}{D^2(-\omega_2)} \right)
\end{aligned} \tag{4.19}$$

Damit können die neuen Treiberterme mit einer Genauigkeit bis zu kleinen Größen zweiter Ordnung  $\mathcal{O}(\lambda^2)$  in Abhängigkeit der generierten Frequenzen angegeben werden:

**Doppelte Frequenz (SHG)  $\pm(2\omega_1)$ ,  $\pm(2\omega_2)$ :**

$$(\tilde{x}^{(1)})^2 (\pm 2\omega_1) = \frac{e^2}{m_e^2} \left( \frac{E_1^2 e^{-i2\omega_1 t}}{D^2(\omega_1)} + \frac{E_1^{*2} e^{+i2\omega_1 t}}{D^2(-\omega_1)} \right) + \mathcal{O}(\lambda^3) \tag{4.20}$$

$$\left(\tilde{x}^{(1)}\right)^2(\pm 2\omega_2) = \frac{e^2}{m_e^2} \left( \frac{E_2^2 e^{-i2\omega_2 t}}{D^2(\omega_2)} + \frac{E_2^{*2} e^{+i2\omega_2 t}}{D^2(-\omega_2)} \right) \quad (4.21)$$

**Summenfrequenzerzeugung (SFG)  $\pm(\omega_1 + \omega_2)$ :**

$$\left(\tilde{x}^{(1)}\right)^2\{\pm(\omega_1 + \omega_2)\} = \frac{e^2}{m_e^2} \left( \frac{2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t}}{D(\omega_1)D(\omega_2)} + \frac{2E_1^* E_2^* e^{+i(\omega_1 + \omega_2)t}}{D(-\omega_1)D(-\omega_2)} \right) \quad (4.22)$$

**Differenzfrequenzerzeugung (DFG)  $\pm(\omega_1 - \omega_2)$ :**

$$\left(\tilde{x}^{(1)}\right)^2\{\pm(\omega_1 - \omega_2)\} = \frac{e^2}{m_e^2} \left( \frac{2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t}}{D(\omega_1)D(-\omega_2)} + \frac{2E_1^* E_2 e^{+i(\omega_1 - \omega_2)t}}{D(-\omega_1)D(\omega_2)} \right) \quad (4.23)$$

**Gleichanteil (DC):**

$$P(0) \frac{m_e^2}{e^2} = \left( \frac{E_1^2 e^{-i2\omega_1 t}}{D^2(\omega_1)} + \frac{E_2^2 e^{-i2\omega_2 t}}{D^2(\omega_2)} + \frac{E_1^{*2} e^{+i2\omega_1 t}}{D^2(-\omega_1)} + \frac{E_2^{*2} e^{+i2\omega_2 t}}{D^2(-\omega_2)} \right) \quad (4.24)$$

$$\left(\tilde{x}^{(1)}\right)^2\{P(0)\} = \frac{e^2}{m_e^2} \left( \frac{E_1^2 e^{-i2\omega_1 t}}{D^2(\omega_1)} + \frac{E_2^2 e^{-i2\omega_2 t}}{D^2(\omega_2)} + c.c. \right) \quad (4.25)$$

Zur Bestimmung des Summenresponse in  $\mathcal{O}(\lambda^2)$  mit den Frequenzen  $\{\pm(\omega_1 + \omega_2)\}$  erhält man durch Berücksichtigung der entsprechenden Frequenz- Treiberterme.

$$\begin{aligned} \lambda^2 : \quad \ddot{\tilde{x}}^{(2)} + 2\gamma \dot{\tilde{x}}^{(2)} + \omega_0^2 \tilde{x}^{(2)} &= -\alpha \left(\tilde{x}^{(1)}\right)^2 \\ &= -\frac{\alpha e^2}{m_e^2} \frac{2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t}}{D(\omega_1)D(\omega_2)} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3) \end{aligned} \quad (4.26)$$

Dabei entspricht der für die positive Frequenzkomponente  $\omega_k = +(\omega_1 + \omega_2)$  zu be-

rücksichtigende Treiberfeldterm  $\left(\tilde{x}^{(1)}\right)^2 = \frac{e^2}{m_e^2} \frac{2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t}}{D(\omega_1)D(\omega_2)}$ , der komplex konjugierte

Term  $\left(\tilde{x}^{(1)*}\right)^2 = \frac{e^2}{m_e^2} \frac{2E_1^* E_2^* e^{+i(\omega_1 + \omega_2)t}}{D(-\omega_1)D(-\omega_2)}$  den negativen Fourierkomponenten  $\omega_k = -(\omega_1 + \omega_2)$ .

Die stationäre Lösung für die Summenfrequenzerzeugung und deren zeitlichen Ableitungen für c. c. Felder sind von der Form

$$\left. \begin{aligned} \tilde{x}^{(2)}(t) &= x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) e^{+i(\omega_1 + \omega_2)t}, \\ 2\gamma \dot{\tilde{x}}^{(2)}(t) &= +2\gamma i(\omega_1 + \omega_2) x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) e^{+i(\omega_1 + \omega_2)t}, \\ \ddot{\tilde{x}}^{(2)}(t) &= -(\omega_1 + \omega_2)^2 x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) e^{+i(\omega_1 + \omega_2)t}. \end{aligned} \right\} \quad (4.27)$$

Substitution von (4.27) in (4.26) ergibt für komplex konjugierte optische Felder:

$$\begin{aligned} -\alpha \left( \frac{e}{m_e} \right)^2 \frac{2E_1^* E_2^* e^{+i(\omega_1 + \omega_2)t}}{D(-\omega_1)D(-\omega_2)} &= -(\omega_1 + \omega_2)^2 x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^* e^{+i(\omega_1 + \omega_2)t} \\ &+ 2\gamma i(\omega_1 + \omega_2) x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^* e^{+i(\omega_1 + \omega_2)t} \\ &+ \omega_0^2 x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^* e^{+i(\omega_1 + \omega_2)t} \end{aligned} \quad (4.28)$$

Elementare mathematische Umformungen liefern einen Ausdruck, welcher für alle Zeiten t erfüllt sein muss.

$$\begin{aligned} -\alpha \left( \frac{e}{m_e} \right)^2 \frac{2E_1^* E_2^* e^{+i(\omega_1 + \omega_2)t}}{D(-\omega_1)D(-\omega_2)} &= x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^* e^{+i(\omega_1 + \omega_2)t} \\ &\times \left\{ -(\omega_1 + \omega_2)^2 - 2i\gamma(\omega_1 + \omega_2) + \omega_0^2 x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) \right\}^* \\ &= x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^* e^{+i(\omega_1 + \omega_2)t} \times D(\omega_1 + \omega_2)^* \end{aligned} \quad (4.29)$$

Dies ist nur der Fall, wenn der Klammerausdruck in (4.29), welcher der komplexen Frequenzfunktion für Summenfrequenzerzeugung (SFG) entspricht, sich aufhebt. Damit ergibt sich die Fourieramplitude für SFG zu:

$$x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^* = -\alpha \left( \frac{e}{m_e} \right)^2 \frac{2E_1^* E_2^*}{D(\omega_1 + \omega_2)^* D(-\omega_1) D(-\omega_2)} \quad (4.30)$$

für identische Frequenzen  $\omega_1 = \omega_2$  kann sofort auf die negative Fourierkomponente der zweiten Harmonischen geschlossen werden.

$$x^{(2)}(2\omega_1)^* = \frac{-2\alpha (e/m_e)^2 E_1^* E_2^*}{D(2\omega_1)^* D(-\omega_1) D(-\omega_1)} \equiv \frac{-2\alpha (e/m_e)^2 E_1^{*2}}{D(2\omega_1)^* D^2(\omega_1)^*} \quad (4.31)$$

Analog zur mathematischen Modellierung von SFG erhält man die Ausdrücke für die Fourieramplitude für DFG  $x^{(2)}(\omega_1 - \omega_2)^*$  für den negativen Differenzfrequenzbereich  $-(\omega_1 - \omega_2)$  zu:

$$x^{(2)}(\omega_1 - \omega_2)^* = \frac{-2\alpha (e/m_e)^2 E_2 E_1^*}{D(\omega_1)^* D(\omega_2) D(\omega_1 - \omega_2)^*} \quad (4.32)$$

Werden wiederum identische Frequenzen betrachtet so ergibt sich daraus der Gleichanteil c. c. zu:

$$x^{(2)}(0)^* \equiv x^{(2)}(0) = \frac{-2\alpha (e/m_e)^2 E_1^* E_1}{D(0)^* D(\omega_1)^* D(\omega_1)} - \frac{2\alpha (e/m_e)^2 E_2^* E_2}{D(0)^* D(\omega_2)^* D(\omega_2)} \quad (4.33)$$

Insgesamt erhält man hiermit zwei Sätze von "exotischen" Ausdrücken zur Beschreibung der Wechselwirkung von bichromatischem Licht mit zentrosymmetrischer Materie, welche Singularitäten bzw. in dissipativer Umgebung behobene Singularitäten bei den Frequenzen  $\pm 2\omega_1$ ,  $\pm 2\omega_2$ ,  $\pm(\omega_1 + \omega_2)$ ,  $\pm(\omega_1 - \omega_2)$  generieren. Für die negativen Frequenzkomponenten läßt sich folgender Satz von Gleichungen anschreiben



$$\begin{aligned}
x^{(2)}(2\omega_1)^* &= \frac{-\alpha(e/m_e)^2 (E_1^*)^2}{D^*(2\omega_1)D^*(\omega_1)} + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
x^{(2)}(2\omega_2)^* &= \frac{-\alpha(e/m_e)^2 E_2^{*2}}{D^*(2\omega_2)D^*(+\omega_2)} + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^* &= \frac{-2\alpha(e/m_e)^2 E_2^* E_1^*}{D(\omega_1)^* D(\omega_2)^* D(\omega_1 + \omega_2)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
x^{(2)}(\omega_1 - \omega_2)^* &= \frac{-2\alpha(e/m_e)^2 E_2 E_1^*}{D(\omega_1)^* D(\omega_2) D(\omega_1 - \omega_2)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
x^{(2)}(0)^* &= \frac{-2\alpha(e/m_e)^2 E_1^* E_1}{D(0)^* D(\omega_1)^* D(\omega_1)} - \frac{2\alpha(e/m_e)^2 E_2^* E_2}{D(0)^* D(\omega_2)^* D(\omega_2)} + \mathcal{O}(\lambda^3)
\end{aligned} \tag{4.34}$$

bzw. ihrer c. c. komplex konjugierten photonischen Felder für den positiven Frequenzbereich:

$$\begin{aligned}
x^{(2)}(2\omega_1) &= \frac{-\alpha(e/m_e)^2 E_1^2}{D(2\omega_1)D(+\omega_1)} + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
x^{(2)}(2\omega_2) &= \frac{-\alpha(e/m_e)^2 E_2^2}{D(2\omega_2)D(+\omega_2)} + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) &= \frac{-2\alpha(e/m_e)^2 E_1 E_2}{D(\omega_1)D(+\omega_2)D(\omega_1 + \omega_2)} + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
x^{(2)}(\omega_1 - \omega_2) &= \frac{-2\alpha(e/m_e)^2 E_1 E_2^*}{D(\omega_1)D(-\omega_2)D(\omega_1 - \omega_2)} + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
x^{(2)}(0) &= \frac{-2\alpha(e/m_e)^2 E_1 E_1^*}{D(0)D(\omega_1)D(-\omega_1)} - \frac{2\alpha(e/m_e)^2 E_2 E_2^*}{D(0)D(\omega_2)D(-\omega_2)} + \mathcal{O}(\lambda^3)
\end{aligned} \tag{4.35}$$

Die Fourieramplitude Amplitude  $x^{(2)}$  setzt sich wiederum aus der Summe all dieser Komponenten zusammen.

## 4.2 Asymptotischer Aufbau des Elektronenresponse

Bei vollständigem Fehlen externer optischer Felder liegt eine regellose freie thermische Bewegung des Elektronenpartikels vor. Exakt resonante Partikel  $\omega_0 = \omega_{res}$  sind entropiearm und deren Verhalten ist zeitlich vorhersagbar. Diese bestimmen das Langzeitverhalten der Materieelektronen. Zur weiteren Untersuchung des Langzeitverhaltens wird ein beliebig kleiner, positiver Störparameter  $\lambda$  eingeführt. Die stationäre Amplitude der Oberflächenelektronen in zweiter Näherung, d. h. mit einer Genauigkeit bis zu kleinen Größen der Ordnung  $\lambda^3$  wird bestimmt mit:

$$\frac{d^2 \tilde{x}}{dt^2} + \omega_0^2 \tilde{x} + \lambda \alpha \tilde{x}^2 = 0 \quad (4.36)$$

Mit (1.18) bis (1.27) im Kapitel 1 Methoden können die Funktionen  $\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, \tilde{z}_3, \dots, \tilde{z}_N$  und die Größen  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_N$  mit folgenden Gleichungssystem bestimmt werden.

$$\alpha_1 \frac{d^2 \tilde{z}_1}{d\psi^2} + \omega_0^2 \tilde{z}_1 = 0, \quad (4.37)$$

$$\alpha_1 \frac{d^2 \tilde{z}_2}{d\psi^2} + \omega_0^2 \tilde{z}_2 = \alpha \tilde{z}_1^2 - \beta \tilde{z}_1^3 - \alpha_2 \frac{d^2 \tilde{z}_1}{d\psi^2} \quad (4.38)$$

$$\alpha_1 \frac{d^2 \tilde{z}_3}{d\psi^2} + \omega_0^2 \tilde{z}_3 = -2\alpha \tilde{z}_1 \tilde{z}_2 - \alpha_3 \frac{d^2 \tilde{z}_1}{d\psi^2} - \alpha_2 \frac{d^2 \tilde{z}_2}{d\psi^2} \quad (4.39)$$

aus (4.37) findet man mithilfe der Modifikation für hohe Harmonische  $\tilde{b} \cos \psi = \tilde{b} \cos(n\hat{\omega}t + \varphi)$  mit n als Integer

$$\tilde{z}_1 = +\alpha_1 \tilde{b} \cos(\hat{\omega}t + \varphi) \quad (4.40)$$

und  $\alpha_1 = 1$  insgesamt:

$$\tilde{z}_1(\psi) = \tilde{b} \cos \psi \quad \text{mit} \quad \psi = n\hat{\omega}t + \varphi \quad (4.41)$$

Damit erhält man aus (4.38) den Ausdruck:

$$\alpha_1 \frac{d^2 \tilde{z}_2}{d\psi^2} + \omega_0^2 \tilde{z}_2 = \alpha \tilde{b}^2 \cos^2 \psi + \alpha_2 \tilde{b} \hat{\omega}^2 \cos(\hat{\omega}t + \varphi) \quad (4.42)$$

wobei keine Additionstheoreme möglich ist und sich  $\cos \psi$  aufhebt für  $\alpha_2 = 0$ . Damit gibt es keinen Elektronen- Skew in der linearen Näherung nichtzentrosymmetrischer Materie. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass für zentrosymmetrische Medien bereits in erster Näherung kleiner Größen mit  $\alpha_1 \frac{d^2 \tilde{z}_2}{d\psi^2} + \omega_0^2 \tilde{z}_2 = \pm \alpha \tilde{b}^3 \cos^3 \psi + \alpha_2 \tilde{b} \cos \psi = -(\tilde{b}^3/4) \cos 3\psi + (\alpha_2 \tilde{b} \pm (3/4)\tilde{b}^3) \cos \psi$  ein Skew mit  $\alpha_2 = \mp (3/4)\tilde{b}^2$  nachgewiesen werden kann. Wir setzen  $\alpha_2 = 0$  und erhalten:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \tilde{z}_2}{d\psi^2} + \omega_0^2 \tilde{z}_2 &= \alpha \tilde{z}_1^2 \\ &= \alpha \tilde{b}^2 \cos^2 \psi \end{aligned} \quad (4.43)$$

Aus der asymptotischen Näherung stationärer Lösungen erhalten wir über die Beziehungen  $d^2 \tilde{z}_1/d\psi^2 = -\dot{\psi} \tilde{b} \cos \psi$  und  $d\tilde{z}_1/d\psi = -\dot{\psi} \tilde{b} \sin \psi$  mit der Phasenänderung  $\dot{\psi} = \varpi$  und  $\dot{\psi} = \varpi^2$  die lineare Lösung  $\tilde{z}_1 = \tilde{b} \cos \psi$  für  $\alpha_1 = 1$ . Dies entspricht einer allgemeinen Lösung mit den Randbedingungen  $x_0 = b_0$  und  $\dot{x}(0) = 0$ , d. h zur Zeit  $t = 0$  liegt nur die maximale Auslenkung  $b$  vor. Damit diese Lösung, die anharmonische Bewegungsgleichung (4.1) in dissipativer Umgebung streng erfüllt, muss diese umgeschrieben werden in die Form:

$$\frac{\omega_0^2}{\omega^2} \ddot{\tilde{x}} + \left(1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}\right) \ddot{\tilde{x}} + 2\gamma \dot{\tilde{x}} + \omega_0^2 \tilde{x} + \alpha \tilde{x}^2 \mp \beta \tilde{x}^3 = -e\tilde{\mathbf{E}}(t)/m_e \quad (4.44)$$

wobei die Identität  $(\omega_0^2/\omega^2)\ddot{\tilde{x}} + (1 - \omega_0^2/\omega^2)\ddot{\tilde{x}} = \ddot{\tilde{x}}$  benutzt wurde. Mithilfe der Ergebnisse der asymptotischen Methode können wir die Frequenzabweichung vom linearen Verhalten bestimmen. In zweiter Näherung kleiner Größen erhalten wir:

$$\begin{aligned} \frac{\omega_0^2}{\omega^2} \ddot{\tilde{x}} + \left(1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}\right) \ddot{\tilde{x}} + 2\gamma \dot{\tilde{x}} + \omega_0^2 \tilde{x} + \alpha \tilde{x}^2 \mp \beta \tilde{x}^3 \\ = -e\tilde{\mathbf{E}}(t)/m_e + \alpha \tilde{b}^2 \cos^2 \psi + \alpha_2 \tilde{b} \tilde{\omega}^2 \cos \psi \end{aligned} \quad (4.45)$$

Die Berücksichtigung freier Partikel in der sukzessiven Näherung  $\tilde{x} = \tilde{x}^{(1)} + \tilde{x}^{(2)}$  und  $\varpi = \omega_0 + \varpi^{(1)}$  liefert über  $-(1 - \omega_0^2/\omega^2)\ddot{\tilde{x}} = \left[+2\omega_0\varpi^{(1)} + (\varpi^{(1)})^2\right] \tilde{b} \cos(\omega t + \varphi)$  und mit der trigonometrischen Identität  $\cos^2 \xi = 1/2(1 + \cos 2\xi)$  für die 2. Näherung kleiner Größen den zu integrierenden Ausdruck:

$$\ddot{\tilde{x}}^{(2)} + 2\gamma \dot{\tilde{x}}^{(2)} + \omega_0^2 \tilde{x}^{(2)} = -\alpha \frac{\tilde{b}^2}{2} - \alpha \frac{\tilde{b}^2}{2} \cos 2\omega t + \left[2\omega_0\varpi^{(1)} + (\varpi^{(1)})^2\right] \tilde{b} \cos(\omega t + \varphi) \quad (4.46)$$

Die inhomogene, lineare Gleichung wird für freie Partikel unter der Bedingung für das Fehlen eines Resonanzgliedes auf der rechten Seite integriert. Damit können wir  $\varpi^{(1)}$  Null setzen und die Integration liefert mit  $\ddot{\tilde{x}} = \dot{\tilde{x}} = 0$  für das konstante Glied  $C/\omega_0^2 = -\alpha b^2/2\omega_0^2$ . Wenn die Lösung erster Ordnung ein sinnvoller Startpunkt ist, dann führt unsere allgemeine Argumentation von vornherein in den allgemeinen Ansatz  $x_s(t) = \tilde{b}_1 \cos a\omega t + \tilde{b}_2 \sin a\omega t$  für  $\tilde{b}_2 = 0$  und  $\tilde{b}_1 = \tilde{b}$  zu setzen. Mit der obigen Argumentation wird der durch die Integration entstehende sin- Term komplex und berücksichtigt die Dämpfung bzw. Absorption  $\tilde{b}_2 = 0$  und der cos- Term ist real und beschreibt die Amplitude. Mit diesen Annahmen erhalten wir als Lösung zweiter Näherung kleiner Größen:

$$\tilde{x}^{(2)} = -\frac{\alpha \tilde{b}^2}{2\omega_0^2} + \frac{\alpha \tilde{b}^2}{8\omega^2 - 2\omega_0^2} \cos 2\omega t \quad \text{für } \omega \neq \omega_0 \quad (4.47)$$

$$\tilde{x}^{(2)} = -\frac{\alpha \tilde{b}^2}{2\omega_0^2} + \frac{\alpha \tilde{b}^2}{6\omega_0^2} \cos 2\omega t \quad \text{für } \omega \approx \omega_0 \quad (4.48)$$

Die Berücksichtigung der nächsthöheren Ordnung liefert mit der Lösung zweiter Näherung kleiner Größen die Frequenzkorrektur zur natürlichen Frequenz des Systems.

Mit der sukzessiven Näherung  $\tilde{x} = \tilde{x}^{(1)} + \tilde{x}^{(2)} + \tilde{x}^{(3)}$  und  $\varpi = \omega_0 + \varpi^{(2)}$  finden wir für die dritte Näherung kleiner Größen  $\tilde{x}^{(3)}$  die analytische Lösung für nichtresonante Erregerfrequenzen

$$\begin{aligned} \ddot{\tilde{x}}^{(3)} + 2\gamma \dot{\tilde{x}}^{(3)} + \omega_0^2 \tilde{x}^{(3)} = & \left\{ \frac{\alpha^2 \tilde{b}^3}{\omega_0^2} \cos \omega t - \frac{\alpha^2 \tilde{b}^3}{8\omega^2 - 2\omega_0^2} \frac{1}{2} \cos \omega t \right. \\ & - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2 \tilde{b}^3}{8\omega^2 - 2\omega_0^2} \cos 3\omega t \\ & \left. + \beta \tilde{b}^3 \cos^3 \omega t + 2\omega_0 \varpi^{(2)} \tilde{b} \cos \omega t \right\} \end{aligned} \quad (4.49)$$

$$\begin{aligned} = & \left[ 2\omega_0 \varpi^{(2)} + \frac{3\tilde{b}^2 \beta}{4} + \frac{\alpha^2 \tilde{b}^2}{\omega_0^2} - \frac{\alpha^2 \tilde{b}^2}{8\omega^2 - 2\omega_0^2} \right] \tilde{b} \cos \omega t \\ & + \left[ \frac{\tilde{b}^3 \beta}{4} - \frac{\alpha^2 \tilde{b}^3}{8\omega^2 - 2\omega_0^2} \right] \cos 3\omega t \end{aligned}$$

und für resonante Erregerfrequenzen:

$$\begin{aligned}
\ddot{\tilde{x}}^{(3)} + 2\gamma\dot{\tilde{x}}^{(3)} + \omega_0^2\tilde{x}^{(3)} &= \left\{ -2\alpha \left( -\frac{\alpha\tilde{b}^2}{2\omega_0^2} b \cos \omega t + \frac{\alpha\tilde{b}^2}{6\omega_0^2} \left( \frac{1}{2} (\cos \omega t + \cos 3\omega t) \right) \right) \right. \\
&\quad \left. + \beta\tilde{b}^3 \cos^3 \omega t + 2\omega_0\varpi^{(2)}\tilde{b} \cos \omega t \right\} \\
&= \left[ 2\omega_0\varpi^{(2)} + \frac{3\tilde{b}^2\beta}{4} + \frac{\alpha^2\tilde{b}^2}{\omega_0^2} - \frac{\alpha^2\tilde{b}^2}{6\omega_0^2} \right] \tilde{b} \cos \omega t \\
&\quad + \left[ \frac{\tilde{b}^3\beta}{4} - \frac{\alpha^2\tilde{b}^3}{6\omega_0^2} \right] \cos 3\omega t
\end{aligned} \tag{4.50}$$

Die Korrektur zur Fundamentalen erhalten wir aus den Koeffizienten des Resonanzterms welcher das nichtlineare Verhalten an der Oberfläche - Bulk - Schnittstelle wiedergibt.

$$\varpi_{\alpha\beta}^{(2)}(\tilde{b}) = \left( -\frac{3\beta}{8\omega_0} + \frac{\alpha^2(3\omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2)}{16\omega_0^3\omega_\varepsilon^2 - 4\omega_0^5} \right) \tilde{b}^2 \quad \text{für } \omega \neq \omega_0 \tag{4.51}$$

Daraus lässt sich leicht erkennen, dass zentrosymmetrische und nichtzentrosymmetrische Materie einen negativen Skew aufweisen. Betrachtet man nun positiv dotierte Bulkfestkörper ( $-m_e \rightarrow m_e$ ), so genügt diese der modifizierten Differentialgleichung zweiter Ordnung  $\ddot{\tilde{x}} + 2|\gamma|\dot{\tilde{x}} + \omega_0^2\tilde{x} + \beta(\tilde{x}\tilde{x})\tilde{x} = e\tilde{\mathbf{E}}(t)/m_e$ . Dabei wurde berücksichtigt, dass der Bulk mit Schnittstelle nicht invariant ist unter der Transformation  $(\alpha, \beta) \rightarrow (\alpha, -\beta)$ . Somit ergibt sich dieselbe Lösungsstruktur wie für den undotierten Bulk, wobei nur noch die Inversion des Nichtlinearitätsparameters ( $\beta \rightarrow -\beta$ ) bzw. der Frequenz berücksichtigt werden muss. Damit erhält man zwei konkurrierende Skews des elektronischen Response  $\varpi^{\alpha\beta}(\tilde{b}) = \omega_0 + \varpi_{\alpha\beta}^{(2)}(\tilde{b})$  bezüglich  $\mathcal{O}(\lambda)$  mit

$$\varpi^{\alpha\beta}(\tilde{b}) = \omega_0 + \lambda \left( +\frac{3\beta}{8\omega_0} + \frac{\alpha^2(3\omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2)}{16\omega_0^3\omega_\varepsilon^2 - 4\omega_0^5} \right) \tilde{b}^2 + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad \text{für } \omega \neq \omega_0 \tag{4.52}$$

Für nichtzentrosymmetrische Medien ist die amplitudenabhängige Frequenzkorrektur dem Quadrat der Schwingungsamplitude proportional und  $\beta=0$ . Analog erhält man in  $\mathcal{O}(\lambda)$  für zentrosymmetrische Medien (Bulk) mit  $\alpha = 0$  eine Frequenzkorrektur positiver Skewness, bzw. für dotiertes Volumenmaterial negative Skewness, welche jeweils dem Quadrat der Schwingungsamplitude proportional sind.

### 4.3 Singularitäten NZS Materie

In diesem Abschnitt werden die möglichen nichtlinearen Resonanzfälle NZS- Materie betrachtet. Nach Voraussetzung liegen die 1- bzw. 2- Photonenresonanz, d. h. allgemein die höheren Harmonischen und Subharmonischen hinreichend nahe bei der natürlichen Resonanzfrequenz. Im Limes ist  $\omega_\varepsilon \approx \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (p/q) \omega_0 + \varepsilon \approx (p/q) \omega_0$ ,  $\omega_\varepsilon \approx (p/q) \omega_0$ . Nach Setzen der Variablentransformation  $-\varkappa b^2 = -\varpi_\alpha^{(2)}(\tilde{b}) = \alpha^2 (3\omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2) b^2 / 16\omega_\varepsilon^2 \omega_0^3 - 4\omega_0^5$  und  $\varkappa^\beta b^2 = \varpi_\beta^{(2)}(\tilde{b}) = 3\beta/8\omega_0$ , lassen sich allgemeingültige Ausdrücke für die nichtlinearen Koeffizienten zentro- und nichtzentrosymmetrischer Materie über deren Schnittstelle, in der Näherung kleiner Größen bis 2. Ordnung formulieren gemäß:

$$\begin{aligned}
\mathfrak{x}_{pq}^{\alpha\beta\mp} = \left\{ \begin{array}{l}
\text{allgemein} \quad \left( \mp \frac{3\beta q}{8p\omega_0} + \frac{\alpha^2 \left( 3(p/q)^2 \omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2 \right)}{4 \left( 4\omega_\varepsilon^2 (p/q)^3 \omega_0^3 - (p/q)^5 \omega_0^5 \right)} \right)_{\omega_\varepsilon \neq \omega_0} \\
\quad \forall \left\{ n \in \mathbb{N} \mid (p_\alpha, q_\alpha) = 2n \wedge (p_\beta, q_\beta) = 2n + 1 \right\}_{p_{(\beta)\alpha} \neq q_{(\beta)\alpha}} \\
\\
\text{Fundamentale} \quad \left( \mp \frac{3\beta}{8\omega_0} + \frac{\alpha^2 \left( 3\omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2 \right)}{16\omega_\varepsilon^2 \omega_0^3 - 4\omega_0^5} \right)_{\omega_\varepsilon \neq \omega_0} \quad \forall p_{(\beta)\alpha} = q_{(\beta)\alpha} = 1 \\
\\
\text{HHG, } q \rightarrow \infty \quad \left( \mp \frac{3\beta q}{8\omega_0} + \frac{\alpha^2 \left( 3(1/q)^2 \omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2 \right)}{4 \left( 4\omega_\varepsilon^2 (1/q)^3 \omega_0^3 - (1/q)^5 \omega_0^5 \right)} \right)_{\omega_\varepsilon \neq \omega_0} \\
\quad \forall \left\{ n \in \mathbb{N} \mid (p_\alpha, q_\alpha) = 2n \wedge (p_\beta, q_\beta) = 2n + 1 \right\}_{p_{(\beta)\alpha} \neq q_{(\beta)\alpha}} \\
\\
\text{SubHG, } p \rightarrow \infty \quad \left( \mp \frac{3\beta}{8p\omega_0} + \frac{\alpha^2 \left( 3p^2 \omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2 \right)}{4 \left( 4\omega_\varepsilon^2 p^3 \omega_0^3 - p^5 \omega_0^5 \right)} \right)_{\omega_\varepsilon \neq \omega_0} \\
\quad \forall \left\{ n \in \mathbb{N} \mid (p_\alpha, q_\alpha) = 2n \wedge (p_\beta, q_\beta) = 2n + 1 \right\}_{p_{(\beta)\alpha} \neq q_{(\beta)\alpha}}
\end{array} \right. \quad (4.53)
\end{aligned}$$

mit den Skewnesskoeffizienten der Anharmonizität,  $\mathfrak{x}_{pq}^{\alpha\beta\mp}$ , welche mit  $(\beta -)$  undotierten und mit  $(\beta +)$  positiv dotierten Festkörperbulk berücksichtigt. Dabei ist zu beachten, dass für die Anharmonizitätspare im nichtlinearen Regime,  $(\alpha, \beta) \neq 0$ , nicht-zentrosymmetrische Materie an Singularitätsstellen gerader Ordnung und undotierte bzw. negativ dotierte zentrosymmetrische Materie an Singularitätsstellen ungerader Ordnung jeweils mit negativer Skewness skaliert. Für positiv dotierte zentrosymmetrische Materialien sowie deren Schnittstelle Oberfläche / Bulk ist zu berücksichtigen, dass die Nichtlinearität ein vollständiges Vorzeichen durchläuft und sich demzufolge eine Skewnessumkehr ergibt. Damit lässt sich die exakte Lösungsstruktur für die nichtlineare Amplitude, Suszeptibilität bzw. Brechungsindex, sowie der nichtlinearen Polarisation in den jeweiligen Näherungen finden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass  $\mathfrak{x}$  mit einer Genauigkeit von  $\mathcal{O}(1/\lambda^2)$  in die Berechnungen mit eingeht. Somit kann man für die jeweilige Materiegeometrie, in der Näherung kleiner Größen bis 2. Ord-



nung, gültig für Frequenzintervalle  $\mathcal{O}(1/\lambda^2)$ , den exakten Verlauf des nichtlinearen optischen Response für beliebig hohe Harmonische und Subharmonische vorhersagen. Die betrachtete 1- Photonen und 2- Photonen Resonanz nichtzentrosymmetrischer- Materie im Fourierraum lässt sich für  $\beta=0$  mit der nichtlinearen Skelettkurve  $\varpi^\alpha(\tilde{b}) = \omega_0 + \mathfrak{x}_{pq}^\alpha \tilde{b}^2$  exakt angeben, wobei sich die nichtlinearen Responsekoeffizienten ergeben zu:

$$\mathfrak{x}_{pq}^\alpha = \begin{cases} \left. \begin{array}{l} \text{1- Photonen Resonanz } p=q=1 \\ \text{2- Photonen Resonanz} \\ \text{1. SubHG, } p=1, q=2 \\ \text{SHG, } q=1, p=2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \frac{\alpha^2 (3\omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2)}{16\omega_\varepsilon^2 \omega_0^3 - 4\omega_0^5} \\ \\ -\frac{10\alpha^2}{3\omega_0^3} \\ -\frac{5\alpha^2}{96\omega_0^3} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{für } \omega \neq \omega_0 \\ \\ \text{für } \omega = \omega_0 \\ \text{für } \omega = \omega_0 \end{array} \quad (4.54)$$

Bemerkenswert ist hierbei, dass für die hohen Harmonischen die Skewness immer mehr zunimmt, ganz im Gegensatz zu den Subharmonischen deren Skewness- Betrag immer weiter abnimmt. Diese Modellbildung stellt eine enorme Verbesserung des bisherigen nichtlinearen Modells dar (siehe z. B. [BRW03, Kapitel 1]), in der die Nichtlinearität nicht nur approximiert wurde, sondern in ihrem innersten Wesen exakt mathematisch berücksichtigt wurde. Dabei wird die Transformation der nichtlinearen Resonanzfunktion  $D(\omega_k) \longrightarrow \mathcal{D}^\alpha(\omega_k)$  vorgeschlagen, wobei zusätzlich berücksichtigt werden muss, dass  $\mathfrak{x}_{pq}^\alpha = \alpha^{-1} \mathfrak{x}_{pq}^\alpha$  bzw.  $\omega_\alpha^{(2)}(\tilde{b}) = \alpha^{-1} \omega_\alpha^{(2)}(\tilde{b})$  wird. Dies ergibt sich, wenn die exakt auftretenden Singularitäten in den störungstheoretischen Berechnungen berücksichtigt werden. Für die nichtlineare Amplitude lässt sich damit folgender modifizierter Satz von Gleichungen für nichtzentrosymmetrische Materie angeben.

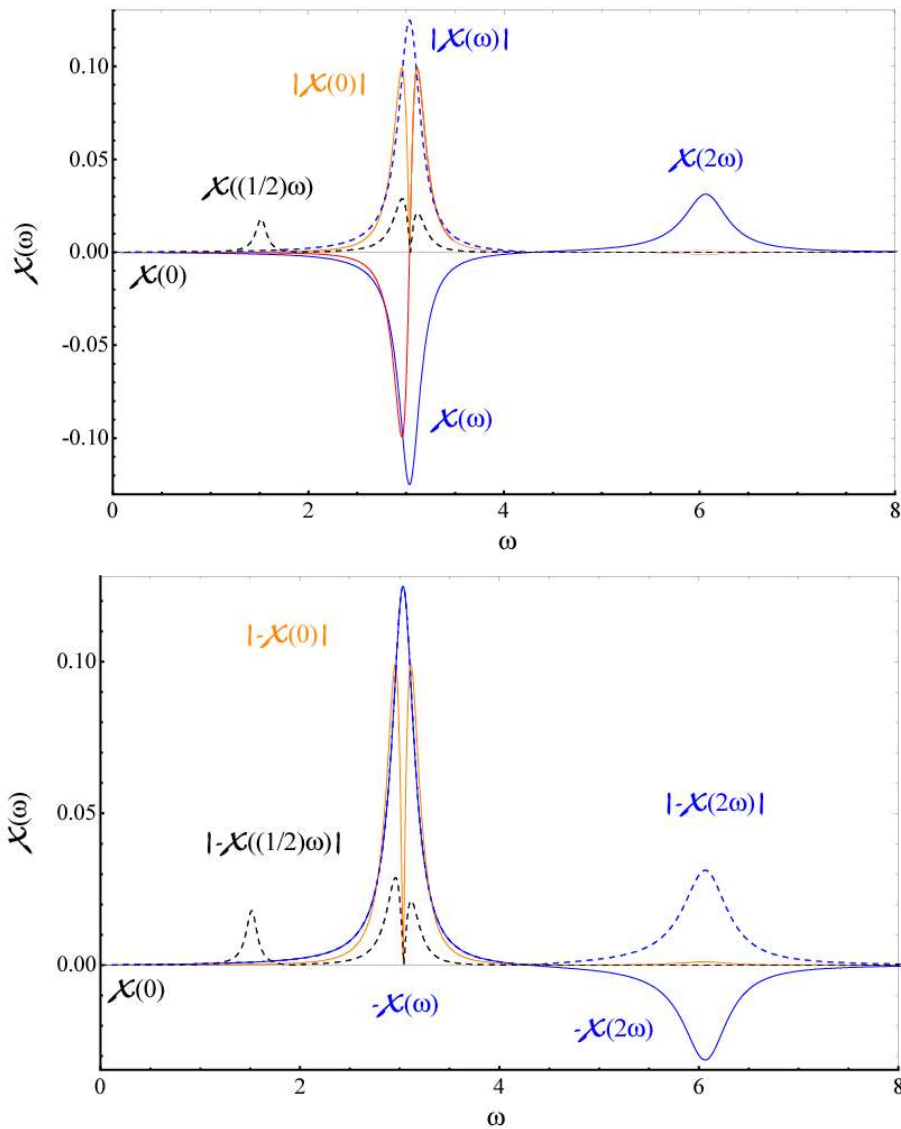
$$\begin{aligned}
\mathbf{x}_{\alpha\mu}^{(2)}(\pm 2\omega_1)' &= \frac{-(e/m_e)^2 E_1^2}{\mathcal{D}^\alpha(2\omega_1)\mathcal{D}^\alpha(+\omega_1)} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
\mathbf{x}_{\alpha\mu}^{(2)}(\pm 2\omega_2)' &= \frac{-(e/m_e)^2 E_2^2}{\mathcal{D}^\alpha(2\omega_2)\mathcal{D}^\alpha(+\omega_2)} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
\mathbf{x}_{\alpha\mu}^{(2)}(\pm(\omega_1 + \omega_2))' &= \frac{-2(e/m_e)^2 E_1 E_2}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)\mathcal{D}^\alpha(+\omega_2)\mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
\mathbf{x}_{\alpha\mu}^{(2)}(\pm(\omega_1 - \omega_2))' &= \frac{-2(e/m_e)^2 E_1 E_2^*}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)\mathcal{D}^\alpha(-\omega_2)\mathcal{D}^\alpha(\omega_1 - \omega_2)} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
\mathbf{x}_{\alpha\mu}^{(2)}(0)' &= \frac{-2(e/m_e)^2 E_1 E_1^*}{\mathcal{D}^\alpha(0)\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)\mathcal{D}^\alpha(-\omega_1)} - \frac{2(e/m_e)^2 E_2 E_2^*}{\mathcal{D}^\alpha(0)\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)\mathcal{D}^\alpha(-\omega_2)} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3)
\end{aligned} \tag{4.55}$$

mit der exakten komplexen, nichtlinearen Resonanzfunktion:

$$(\mathcal{D}^\alpha(\omega_k)) = \begin{cases} \text{linear} & \omega_k^2 - \omega_0^2 + 2i\gamma\omega_k & = \infty & \text{für } \alpha=0 \\ & \omega_k^2 - \omega_0^2 - \mathbf{x}_{pq}^\alpha \tilde{\mathbf{b}}^2 + 2i\gamma\omega_k & & \\ \text{nichtlinear} & & & \text{für } \alpha \neq 0 \\ & \omega_k^2 - \omega_0^2 - \boldsymbol{\omega}_\alpha^{(2)}(\tilde{\mathbf{b}}) + 2i\gamma\omega_k & & \end{cases} \tag{4.56}$$

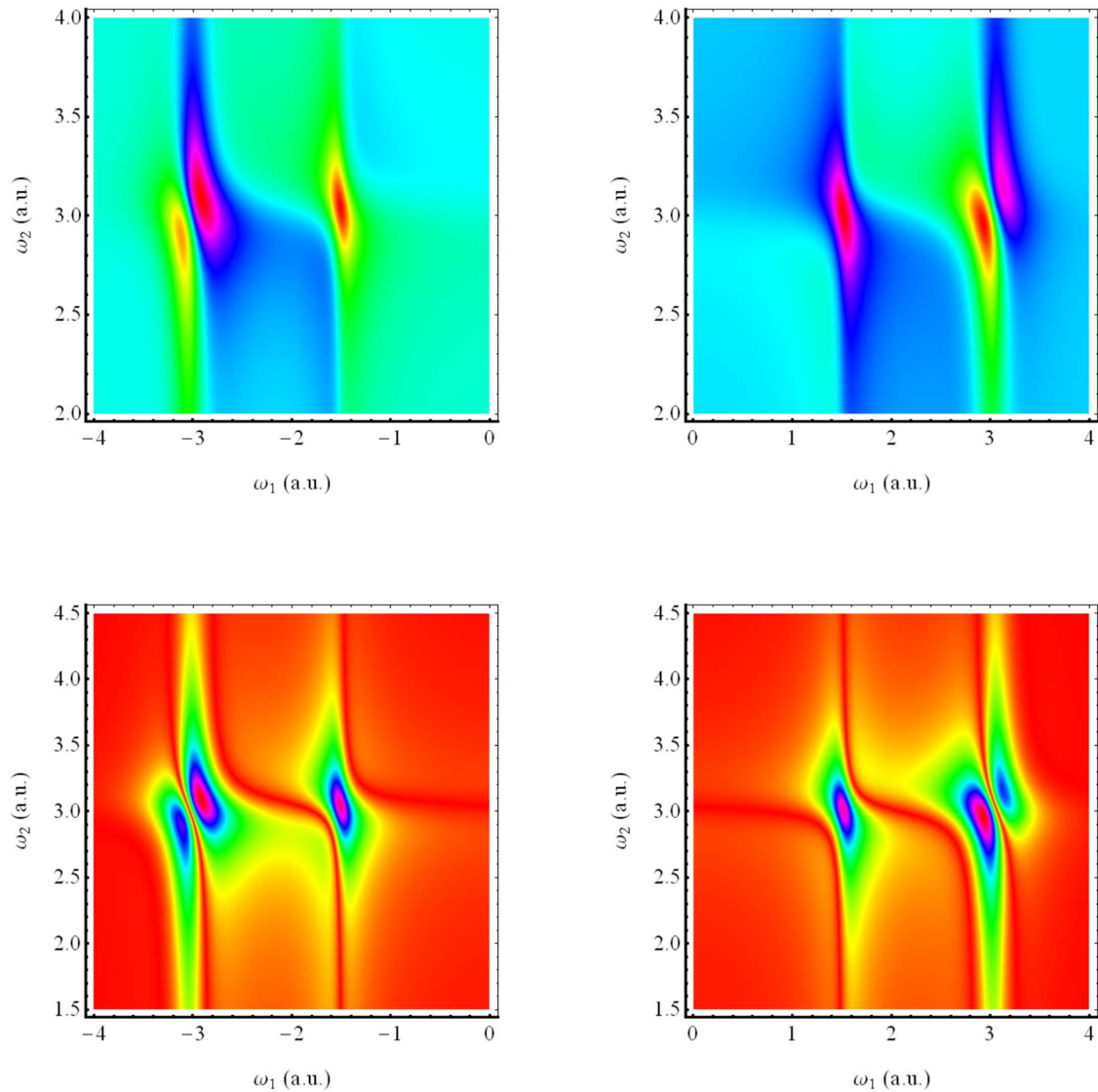
Bemerkenswert bei diesen Gleichungen ist, dass die Nichtlinearität in die Frequenzfunktion im Nenner eingeht und nicht, wie in der aktuellen Literatur (siehe z. B. [BRW03, Kapitel 1]), lediglich als Proportionalitätsfaktor, der die Amplitude nur lorentzförmig beeinflusst. Zusätzlich muss für den Nichtlinearitätsparameter mit  $(\alpha, \beta) \rightarrow (|\alpha|, -\beta)$  berücksichtigt werden, dass nichtzentrosymmetrische Materie nicht invariant ist unter der Transformation  $(\alpha, \beta) \rightarrow (\alpha, -\beta)$ . Dies impliziert die Tatsache, dass die Orientierung des nichtlinearen Skewness-Effekts aufgrund der quadratischen Amplitudenabhängigkeit für nichtzentrosymmetrische Materie rein frequenzabhängig ist. Zur weiteren Erforschung nichtzentrosymmetrischer Materie wird die mathematische Struktur in der zugrundeliegenden Modellbildung mit den Glei-

chungen (4.53) bis (4.56) betrachtet und deren berechnete Konfiguration in den Abbildungen (4-1) bis (4-10) dargestellt, wobei eine vertiefte Untersuchung zentrosymmetrischer Materie geführt wird, in Punkten, wo sich diese Materiearten charakteristisch unterscheiden. Das nichtzentrosymmetrische System, welches dabei zunächst zwei unabhängigen photonischen Feldern, mit den Fourierkomponenten  $\omega_1$  und  $\omega_2$  ausgesetzt war, wird im Folgenden für monochromatische Fourierkomponenten betrachtet. Zur Einordnung dieser Lösungen wird das nichtzentrosymmetrische und zentrosymmetrische System zusätzlich mittels computerphysikalischen Methoden numerisch modelliert. Die Abbildungen (4-1(a), (b)) zeigen die charakteristischen Eigenschaften, Variationen der störungstheoretisch ermittelten komplexen nichtlinearen Amplitude parallel und antiparallel zur Nichtlinearität  $\alpha$ , ( $\alpha > 0$  bzw.  $\alpha < 0$ ) in Abhängigkeit ihrer photonischen Fourierkomponenten. Es werden zunächst nur kleine optische Felder zugelassen um chaotisches Systemverhalten im Fourierraum auszuschließen, sodass eine Untersuchung des Systems im nicht chaotischen Regime sichergestellt werden kann. Für das so konfigurierte System erhält man zunächst für monochromatische Photonenfelder  $\kappa_\alpha^{(2)}(\omega_1 + \omega_2 = 2\omega_1)'$ , neben der 1- Photonen Resonanz an der Systemfrequenz eine weitere charakteristische Resonanz an der halben natürlichen Systemfrequenz, welche durch zwei resonante Photonen hervorgerufen werden (schwarzer Kurvenverlauf, gestrichelt). Die 1- Photonen Resonanz zeichnet sich durch eine Nullstelle, d. h. einen unendlich schmalen Amplitudeneinbruch zwischen den beiden Emissionskanälen aus. Zudem zeigt sich an der Fundamentalen eine rotverschobene Flankenabsenkung. Dies zeigt anschaulich, dass der nichtlineare Elektronenresponse ein schmales transparentes Frequenzfenster besitzt und letztendlich niederfrequenter Strahlung emittiert. Dieses durch Phasenfokussierung erzeugte transparente Fenster ist eine charakteristische Signatur für bosonische Systeme. In der zugrundegelegten Modellbildung, entspricht das dem, 1s - 2s- Übergang.

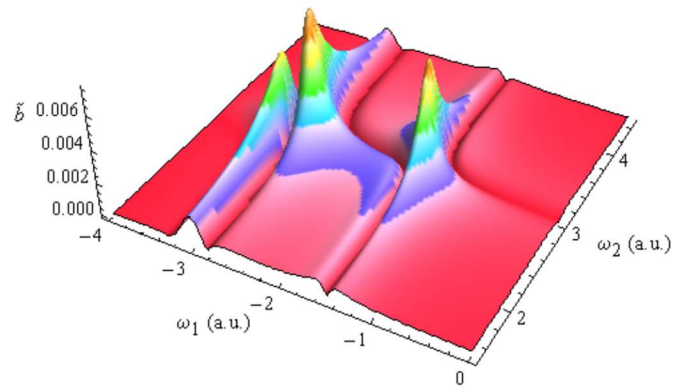
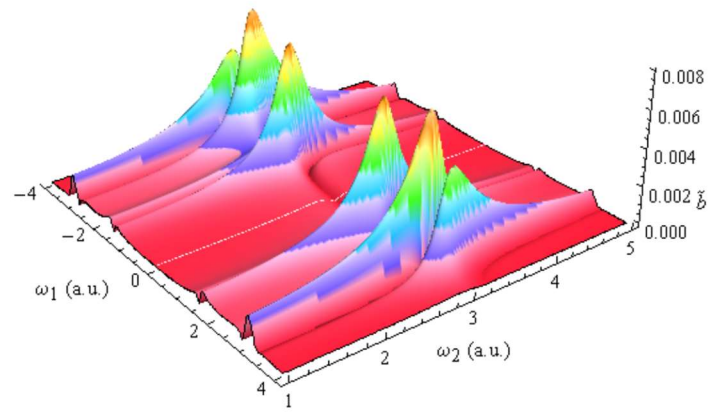


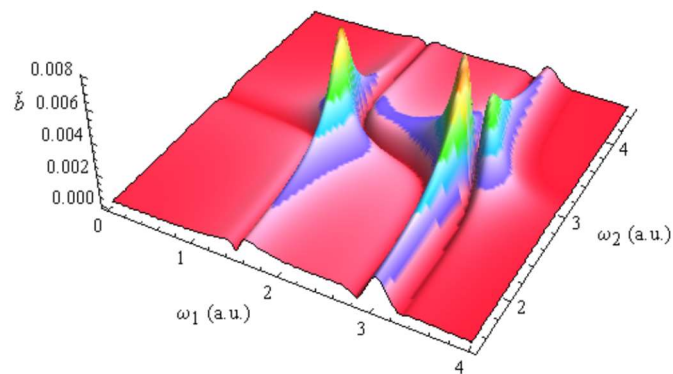
**Abbildung 4-1:** Charakteristischer Verlauf der parallelen,  $\alpha > 0$  (oben), bzw. antiparallelen ( $\alpha < 0$ ) (unten) komplexen nichtlinearen Amplitude (blau) und deren nichtlinearer Betrag (orange). Der qualitative Verlauf ist oben zusätzlich mit eingezeichnet (rote Kurve). Für 1-Photonen Resonanz, vor Reziprozierung der Fourierkoeffizienten erhält man neben einem Transparenzfenster eine blau- und rotverschobene Flankendeformation. Dabei überträgt der höherfrequente Emissionskanal die Information schwächer. Dies deutet auf eine asymmetrische Amplitudenentwicklung hin, in der die Amplitudeninformation zu niederfrequenten Bereichen verschoben wird (negativer Skew). Die blaue Kurve (gestrichelt) zeigt jeweils das übliche Resonanzverhalten, welche sich auszeichnet für reziproke Fourierkoeffizienten;  $\gamma=0.13494$ ,  $|\alpha|=0.046165$ ,  $\omega_0=3.0386$ ,  $E=1.0$ .

Zur Veranschaulichung der gebildeten Strukturen werden diese zusätzlich in der 2-dimensionalen Fourierebene und im Raum dargestellt. Die zugrundeliegenden Berechnungen wurden dazu in höherer dissipativer Umgebung ( $\gamma = 0.23$ ) durchgeführt, um die markanten Effekte besser zeigen zu können. Beachtenswert ist die zusätzliche 2-Photonen Resonanz bei  $\omega = \omega_0/2$  auf der rotverschobenen Seite des Spektrums, welche zunehmend ausbleicht bzw. die blauverschobene 2-Photonen Resonanz für optische c. c.-Felder, die sich zunehmend färbt und das jeweils verstärkt für hohe Ordnungen. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen dies zusätzlich in Perspektivischer Darstellung.



**Abbildung 4-2:** Intensitätsdichteverteilung der behobenen Singularitätsstellen als Kontur-Plot für die 1-Photonen und 2-Photonen Resonanz; Der zugrundeliegende qualitative Verlauf der komplexen Amplitude mit Nullstelle (oben) und deren Betrag mit Transparenzfenster (unten) sind zusätzlich jeweils mit ihren c. c.-Feldern abgebildet. Die punktsymmetrische Amplitudenumkehr für die c. c. Felder sind (jeweils links) dargestellt. Es zeigt sich ein für 1-Photonen Resonanz ein verstärkter, rotverschobener, bleichender Übertragungskanal bzw. respektive für c. c. Felder blauverschobener, färbender Kanal; hochdissipativ  $\gamma=0.23494$ ,  $\omega_0 = 3.0386$ ,  $E=1$ ,  $\alpha=0.046165$ .

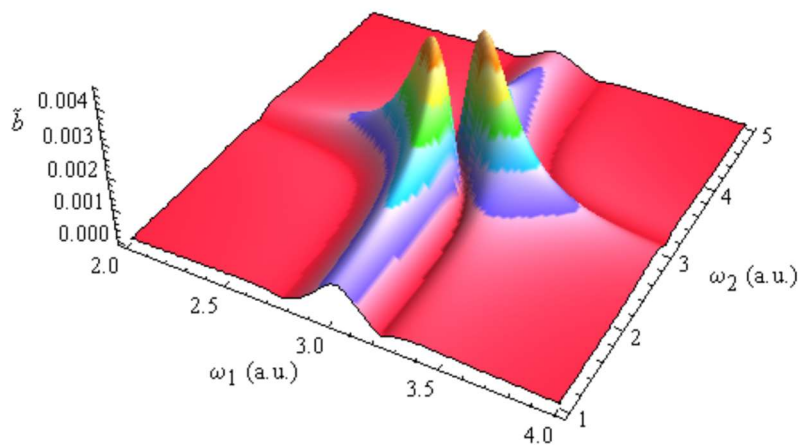




**Abbildung 4-3:** *Perspektivische Darstellung des nichtlinearen Betrags der spatialen komplexen Amplitude zusätzlich mit c. c.- Feldern (oben) und deren Separation (Mitte und unten) als Funktion der photonischen Erregerfrequenzen. Die Aufteilung der Fundamentalen 1- Photonen Transparenzfenster in die verkleinerten blauverschobenen bzw. die stärker ausgeprägten rotverschobenen Flanken (für c. c. umgekehrt) sind deutlich erkennbar. Die 2- Photonen Resonanz zeigt diese Besonderheit nicht. Mit zunehmender Ordnung färbt sich die 2- Photonen Resonanz, bzw. bleicht aus für optische c. c.- Felder;  $\gamma=0.23494$ ,  $\alpha = 0.046165$ ,  $\omega_0=3.0386$ ,  $E=1$ .*

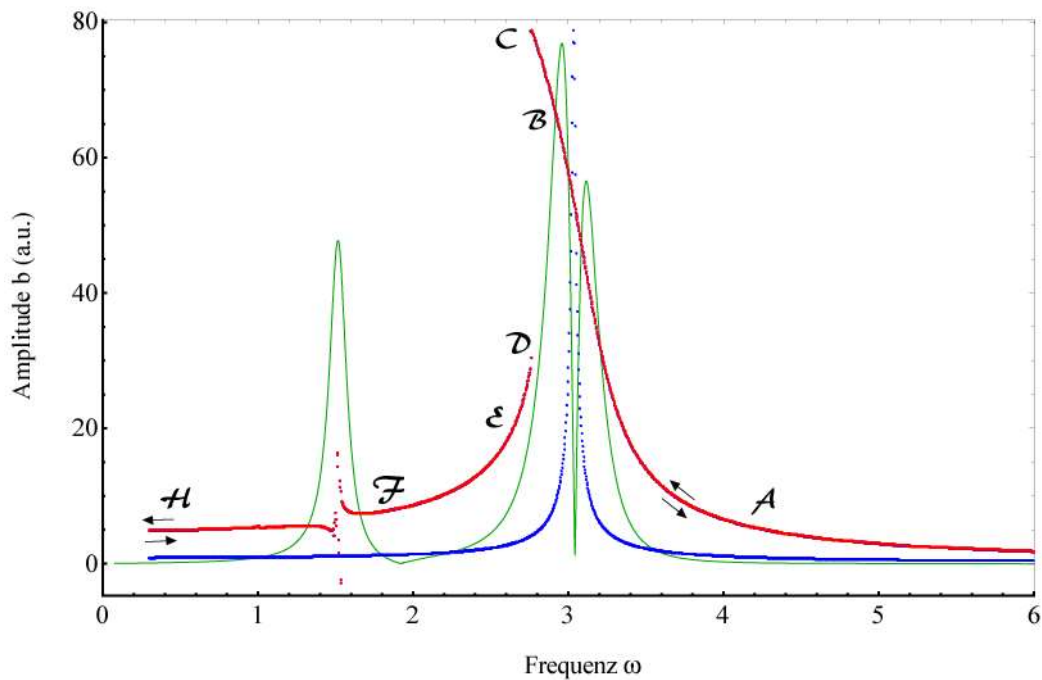


Bemerkenswert ist, dass sich im Falle der Anwesenheit von 2-Photonen-Resonanz eine verkleinerte blauverschobene Flanke zeigt (für c. c.-Felder rotverschoben). Dieser Effekt verstärkt sich weiter, wenn die 2-Photonen-Resonanz unterdrückt wird, durch Erhöhung des Gleichanteils gemäß  $D(\omega_p)^* D(\omega_p)^* D(\omega_p + \omega_p)^* \rightarrow D^2(\omega_p)^* D(0)$  bzw.  $D(\omega_p) D(\omega_p) D(2\omega_p) \rightarrow D(\omega_p) D(\omega_p) D(0)^*$  und noch ausgeprägter durch deren vollständige Eliminierung gemäß  $D(\omega_p)^* D(\omega_p)^* D(\omega_p + \omega_p)^* \rightarrow D(\omega_p)^* D(\omega_p)^*$  bzw.  $D(\omega_p) D(\omega_p) D(2\omega_p) \rightarrow D^2(\omega_p)$ . Nach Reziprozierung der Summenfrequenz zeigt sich Frequenzkonversion, wobei die 2-Photonen-Resonanz an der halben Systemfrequenz verschwindet. Bemerkenswert ist in diesem Fall, dass die rotverschobene Flankendeformation und somit die niederfrequente Informationsverschiebung vollständig behoben wird und ein Transparenzfenster zeigt, wie in Abbildung (4-4) ersichtlich ist.



**Abbildung 4-4:** zeigt die spezielle Behebung der charakteristischen rotverschobenen Flankendeformation an der komplexen 1-Photonen Resonanzstelle mit Transparenzfenster nach Reziprozierung der Fourierkoeffizienten der Summenfrequenz. Die 2-Photonen Resonanz wurde aus Darstellungsgründen ausgeblendet, weil deren komplexe Amplitude nach Reziprozierung im Vergleich zur Fundamentalen zu schwach ausgeprägt ist;  $\gamma=0.23494$ ,  $\alpha = 0.046165$ ,  $\omega_0=3.0386$ ,  $E=1.0$ .

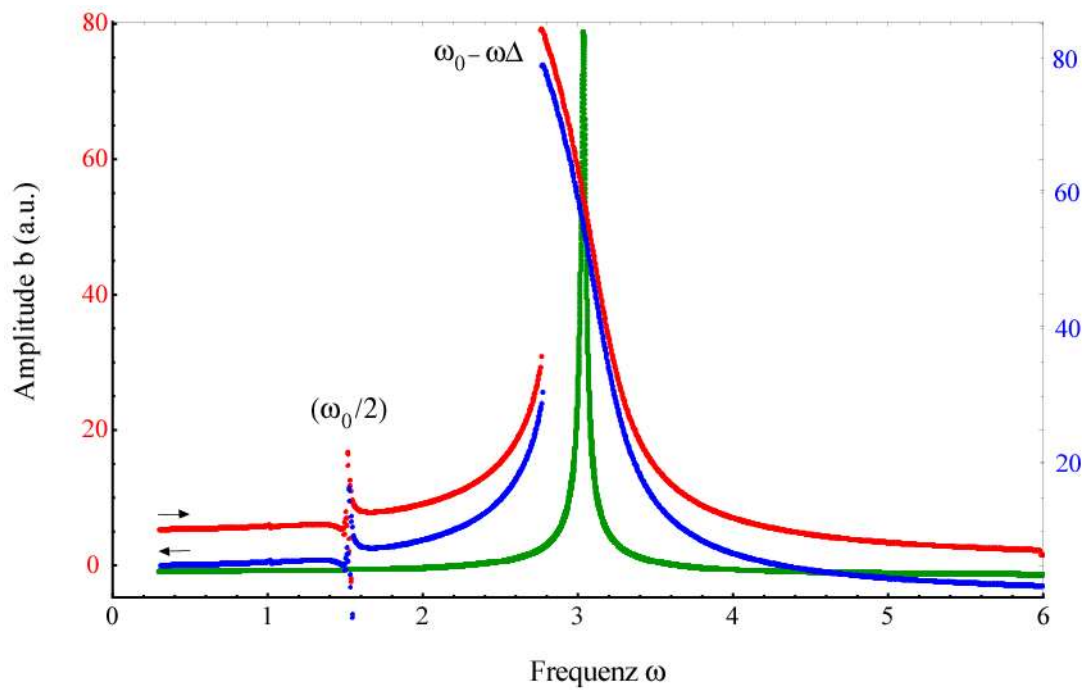
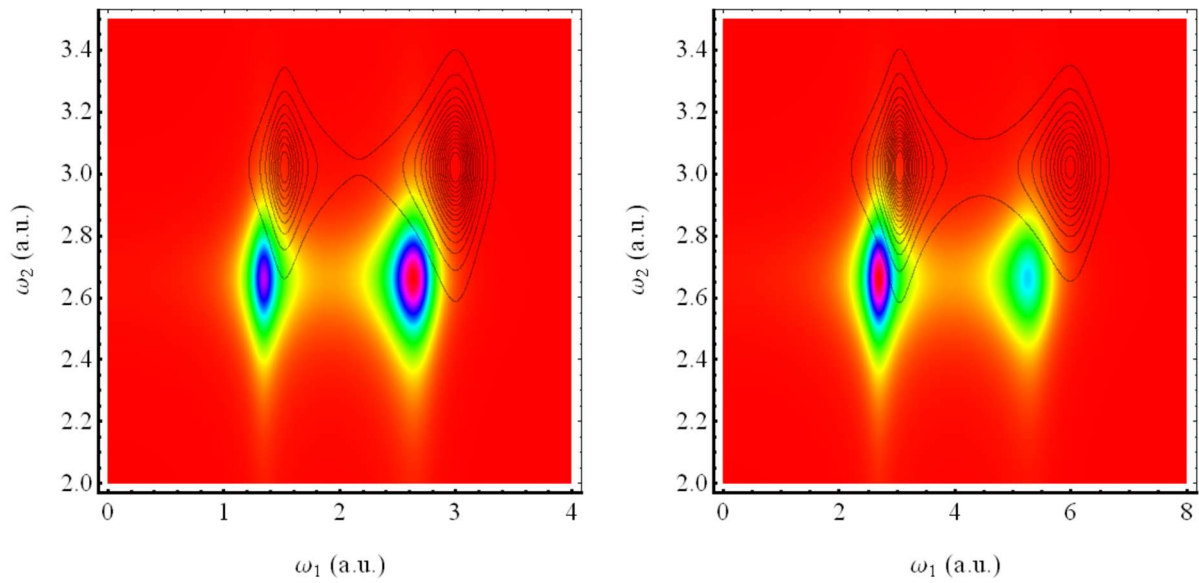
Zu beachten sind die gleichmäßig ausgeprägten Flanken der Fundamentalen, sowie der 2. Harmonischen. Sowohl die blauverschobene als auch die rotverschobene Flanke weisen dieselbe Ausprägung auf. Damit stehen nun zwei gleichwertige Emissionskanäle zur Verfügung. Durch die Behebung der doppelten Singularität verschwindet das Transparenzfenster. Die sich ergebenden Kurven verlaufen an diesen Stellen nun stetig und weisen gewöhnliches Resonanzverhalten auf. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, das exakte (nicht angenähert, wie bei [BRW03, Kapitel 1]) nichtlineare Verhalten des beleuchteten Grenzflächenelektrons an der Resonanzstelle und deren Umgebung im Fourierraum zu verstehen. Aufgrund der nichtlinearen Wechselwirkung des Teilchens mit hinreichend starken externen optischen Feldern ändert sich der Resonanzbeitrag des Partikels im Fourierraum, in Abhängigkeit zur Frequenz. Im Folgenden wird diese Frequenzentwicklung verfolgt und die Änderung des Response- Beitrags bestimmt. Zu diesem Zweck werden hier, durch ein repräsentatives Beispiel, die sich daraus ergebenden speziellen Effekte aufgezeigt, die analytisch und mithilfe der numerischen Integration gefunden wurden und verglichen diese mit den Lösungen, wie sie in der aktuellen Literatur (siehe hierzu z. B. [BRW03, Kapitel 1]) publiziert sind. Zunächst wird die numerisch berechnete Resonanzentwicklung nichtzentrosymmetrischer Medien mit quadratischer Nichtlinearität in Wechselwirkung mit bichromatischem HeNe- Laserlicht,  $\tilde{\mathbf{E}}(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c.$ , an der Singularität betrachtet und in den Abbildungen (4-5) bis (4-10) gezeigt. Im Vergleich dazu wird die störungstheoretisch gefundene analytische Lösung im Fourierraum für dieselbe Erregeramplitude des bichromatischen optischen Erregerfeldes gezeigt. Die Literatur- Lösung entspricht dabei dem Fall  $\alpha = 0$ . Die interessante Physik erhält man für nichtlinear aktivierte Systeme d. h.  $\alpha \neq 0$ . Offensichtlich kippt die Resonanzkurve bei hohen Anregungsamplituden und man erkennt einen Sprung in der Kurve. Dazwischen zeigt sich eine Unschärfe im Hystereseverhalten in der Umgebung der Singularitätsstelle mit verändertem Linienverlauf und veränderter Linienbreite.

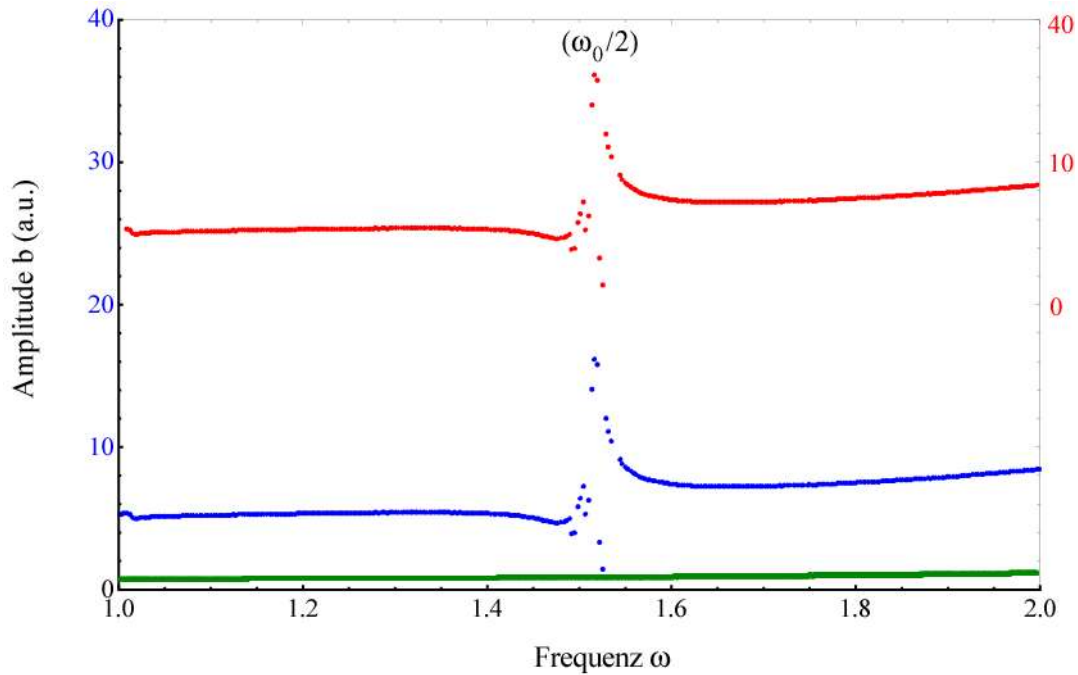


**Abbildung 4-5** zeigt den charakteristischen Verlauf des nichtlinearen Amplitudenbetrags nichtzentrosymmetrischer Materie (grün) in der bisherigen aktuellen nichtlinearen Modellbildung (siehe z. B. [BRW03]) im Vergleich zur numerischen, linearen (blau) und nichtlinearen Lösung (rot). Es ist deutlich die Aufteilung in eine schwächer ausgeprägte rotverschobene Flanke (rechts) und einen blauverschobene Emissionskanal zu erkennen;  $\gamma=0.013494$ ,  $E = 7.5$ ,  $\alpha = 0.046165$ ,  $\omega_{\text{ext}}=2.9786$ ,  $\omega_0=3.0386$ . Für den Fall vollständig fehlender Nichtlinearität,  $\alpha = 0$ , zeigt die Response Funktion im Fourierraum gewöhnliche Resonanz bei  $\omega \cong \omega_0$ , wie sie charakteristisch für Lorentz-Materialien sind. Unter Berücksichtigung quadratischer Nichtlinearität,  $\alpha \neq 0$ , zeigt sich ein neues dispersives Resonanzverhalten. Für nichtzentrosymmetrische Materie mit  $\alpha > 0$  erhält man mit zunehmender Amplitude eine harte Potentialcharakteristik und die Kurve zeigt negative Skewness.

Die im Fourierraum numerisch untersuchte  $(\tilde{b}(\omega))$ - Kurve NZS- Systeme weist in Abhängigkeit der optischen Erregerfrequenzen Schwingungen mit Hysteresecharakter auf. Variiert man  $\omega$  von kleinen Werten beginnend nach höheren Erregerfrequenzen, so wächst die Amplitude der erregten Schwingung entlang des "unteren Astes" FED bis sie im Punkt D, in der Umgebung der Singularitätsstelle über einen geringen Unschärfbereich ausschmiert. Bei weiterer Erhöhung der Erregerfrequenzen springt die Amplitude im Punkt D auf den Wert von Punkt B, d. h. es existiert nur noch eine Lösung auf dem „oberen Ast“ mit negativer Tangente. Das System muss unstetig auf diesen übergehen. Bei weiterer Erhöhung der Frequenz verringert sich die Amplitude stetig entlang des "oberen Astes" BA. Verringert man jetzt wieder die Frequenz so wächst die Amplitude entlang des oberen Astes AB bis man zu C ( $b_{\max}$ ) kommt. Im Punkt C reißt die Amplitude ab und sie fällt sprunghaft auf den Wert von E und verläuft mit abnehmenden Frequenzen entlang des unteren Astes EF der Resonanzkurve. Es gibt also unstetige Übergänge mit negativer Steigung (gestrichelte Linie) und eine Hysterese. Der obere und untere Ast werden durch die Punkte DC mit senkrechter Tangente  $(d\tilde{b}/d\omega) = \infty$  abgegrenzt.

Der abgearbeitete Algorithmus ist dabei invariant gegenüber einer Inversion bezüglich des Nichtlinearitätskoeffizienten  $\alpha \rightarrow -\alpha$  für gerade Potenzen des nichtlinearen Terms in  $x$ . In Abbildung (4-6) ist die spezielle Änderung der komplexen nichtlinearen Amplitude nichtzentrosymmetrisch gebundener Elektronen beim Übergang vom linearen ins nichtlineare Regime in der Fourierdomäne gezeigt. Die Berechnungen wurden am Beispiel von Si in Wechselwirkung mit bichromatischem HeNe- Laserlicht  $\tilde{\mathbf{E}}(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c.$  durchgeführt. Dabei bleiben die zuvor diskutierten Eigenschaften erhalten, wobei diese aber nun in einer kleinen Umgebung um ihre Singularität mit der Frequenz stark variieren. Für diese Untersuchung wurde zum einen von kleinen Frequenzen kommend und zum anderen von hohen Frequenzen kommend, links- und rechtsseitig an die Singularitätsstelle angenähert numerisch über 237 Perioden integriert.

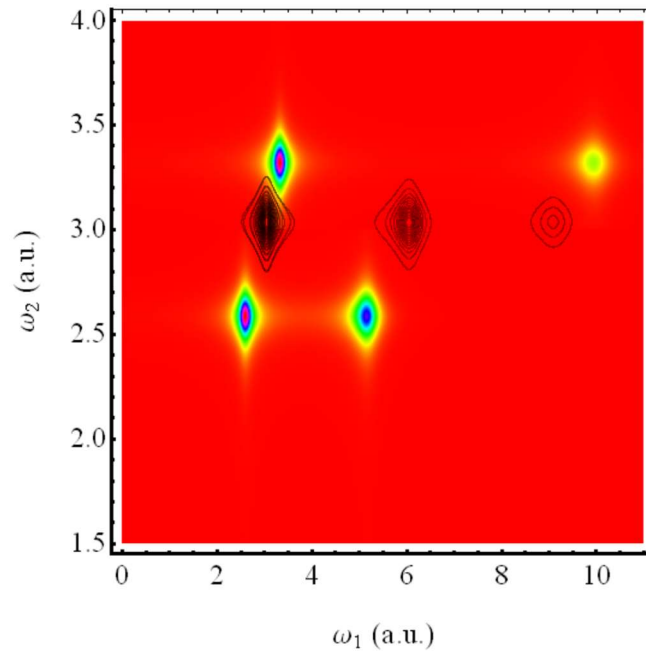




**Abbildung 4-6:** Intensitätsdichteverteilung der 1-Photonen und 2-Photonen Resonanz und deren reziprozierten Ordnung der Fourierkomponenten zur Generation der höheren Harmonischen (SHG) im Vergleich zum harmonischen Response für  $\alpha = 0$ . Abhängig von der Materiesymmetrie zeigt sich Frequenzkonversion nur für geradzahlige Harmonische (rechts). Der Harmonische Response ist als Konturlinien-Plot (oben rechts) mit berücksichtigt. Dabei dienen die Konturlinien der 2-Photonen Resonanz nur zur Veranschaulichung des Skewness-Effekts. Für den harmonischen Response bleibt dieser aus und es ergibt sich nur die 1-Photonen Resonanz (links). Die Abweichung vom harmonischen Response zeigt den Skew, der nur im nichtlinearen Fall auftritt. Im Gegensatz zur Literatur-Lösung [BRW03], in der die Nichtlinearität als Proportionalitätsfaktor berücksichtigt wird und somit nur auf die Größe der Intensität Einfluss nimmt, kann mit der hier erhaltenen Lösung und dem entwickelten Algorithmus auch exakt die Skewness der Amplitude bzw. Intensität vorhergesagt und beschrieben werden. Die spezielle Änderung der Imaginärteile der nichtlinearen Amplitude  $x_i$  beim Übergang vom linearen (grüne Kurve) ins nichtlineare Medium in der Fourierdomäne (rot und blau gekennzeichnet) wird darunter gezeigt (Mitte). Dabei ergeben sich für die linkseitige und rechtsseitige Näherung an die Singularität identische Kurven. ROT: von kleinen Frequenzen kommend; BLAU: von hohen Frequenzen kommend (aus Darstellungsgründen leicht versetzt eingezeichnet). Es zeigt sich zusätzlich zur 1-Photonen-Resonanz, eine 2-Photonen Resonanz bei  $\omega_0/2$ . Der harmonische Response zeigt sich dabei besser abgestimmt als die nichtlinearen

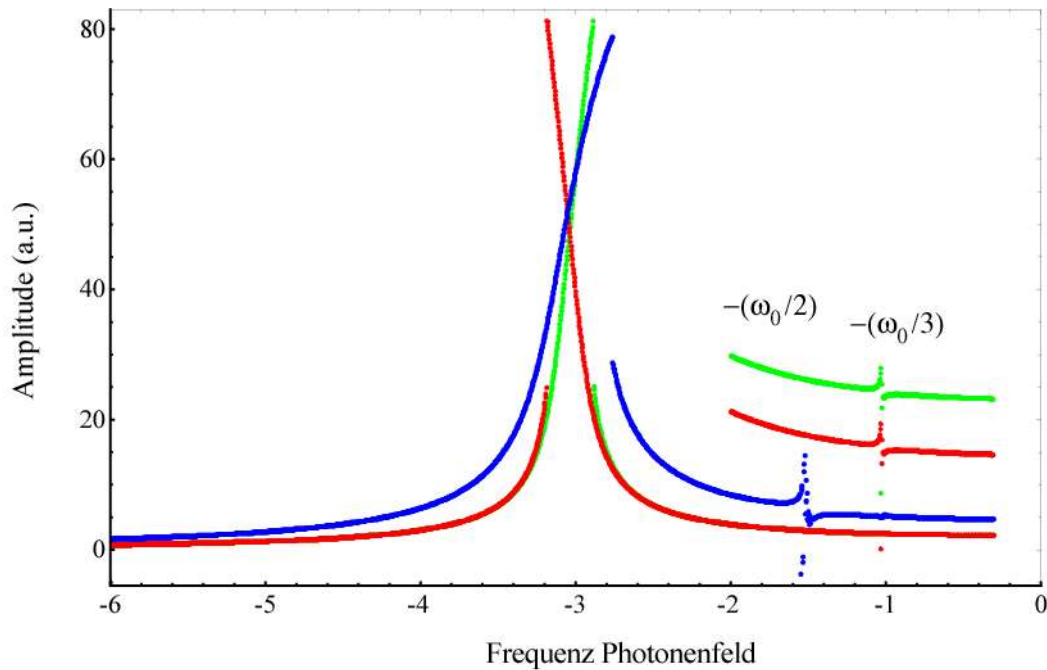
Responses, welche größere Frequenzverteilungen aufweisen. (unten) Vergrößerungs- Ausschnitt der erhaltenen 2- Photonen Resonanz für die Integration über 474 Perioden des Photonenfeldes;  $\gamma=0.013494$ ,  $E = 7.5$ ,  $\alpha = 0.046165$ ,  $\omega_{ext}=2.9786$ ,  $\omega_0=3.0386$ .

Die genaue Untersuchung der 2- Photonen Resonanz lässt für schwach gedämpfte Systeme, wie im Fall des Si- Kristalls, eine Nullstelle vermuten, was ebenfalls ein Transparenzfenster bedeuten würde. Die nachfolgenden Abbildungen (4-7) bis (4-10) zeigen die charakteristischen Änderungen des komplexen Elektronenresponses beim Übergang vom nichtlinearen nichtzentrosymmetrischen Medium (Oberfläche) ins nichtlineare zentrosymmetrische Medium (Bulk, positiv dotiert und undotiert), im Fourierraum. Dabei kann abhängig von der Materiesymmetrie eine spezielle Änderung der nichtlinearen Amplitude  $\xi$  in Abhängigkeit der Frequenz beobachtet werden, wobei die zuvor diskutierten Eigenschaften erhalten bleiben, diese nun aber in einer kleinen Umgebung um ihre Singularitätsstellen bzw. mit der Frequenz charakteristisch variieren. Zunächst bleibt beim Übergang von der Oberfläche in den negativ dotierten oder undotierten Bulk die negative Skewness erhalten. Dabei weist der undotierte bzw. negativ dotierte Bulk aber einen deutlich schwächeren Skewnesseffekt auf. Beim Photonen- Übergang undotierter Oberflächen in positiv dotierte zentrosymmetrische Materie, gemäß ODE  $\ddot{\tilde{x}} + 2|\gamma|\dot{\tilde{x}} - \omega_0^2\tilde{x} + \beta(\tilde{x}\tilde{x})\tilde{x} = e\tilde{\mathbf{E}}(t)/m_e$ , hingegen stellt sich ein positiver Skew ein. Dabei durchläuft die Skewness ein vollständiges Vorzeichen. Es zeigt sich zusätzlich zur 1- Photonen- Resonanz, eine 2 Photonen Resonanz bei  $\omega_0/2$  und eine 3- Photonen Resonanz bei  $\omega_0/3$ . Die Berechnung wurde am Beispiel des Si- Kristalls in Wechselwirkung mit bichromatischem und trichromatischem HeNe- Laserlicht  $\tilde{\mathbf{E}}(t) = E_1e^{-i\omega_1t} + E_2e^{-i\omega_2t} + c.c.$  und  $\tilde{\mathbf{E}}(t) = E_1e^{-i\omega_1t} + E_2e^{-i\omega_2t} + E_3e^{-i\omega_3t} + c.c.$  für monochromatische Photonenfeldern durchgeführt.



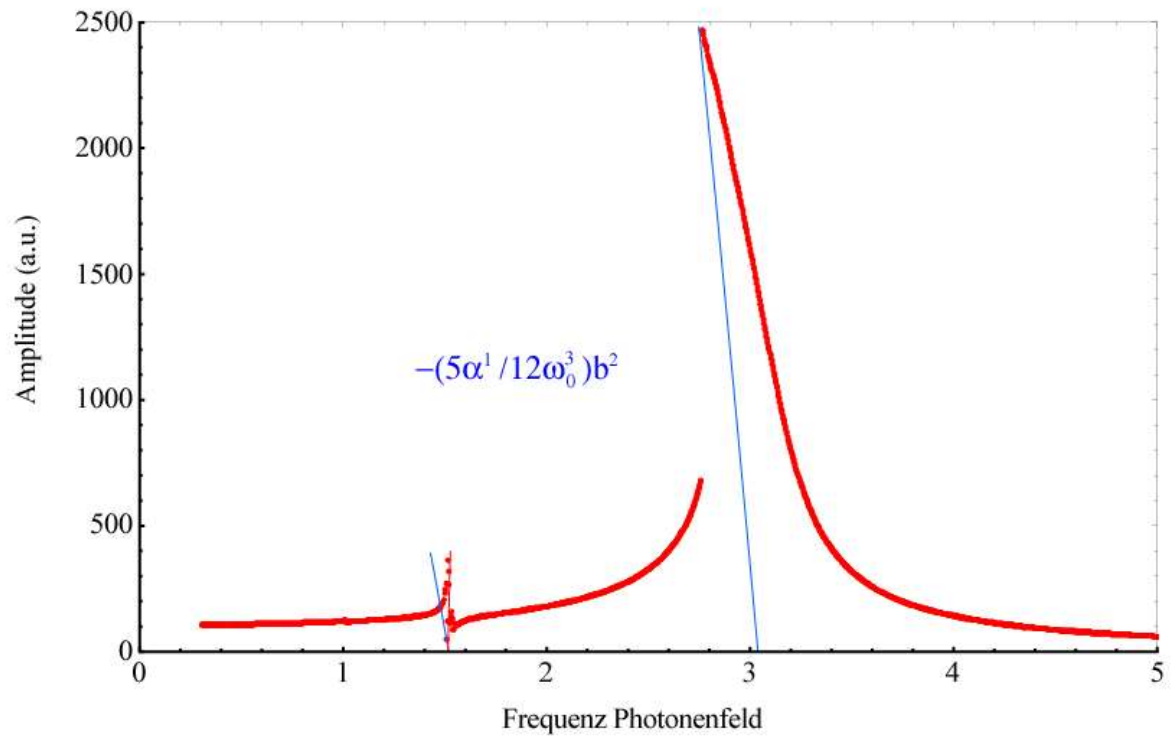
**Abbildung 4-7:** *Nichtlinearer skewness-behafteter komplexer Elektronenresponse im extrem nichtlinearen Regime;  $\alpha=1.46165$ ,  $\gamma=0.13$ ,  $E=1.0 \times 10^6$ ,  $\omega_0=3.0386$ ,  $b=80$ . Ganz oben sind die Amplitudendichten als Funktion der Frequenz für zentro- bzw. nichtzentrosymmetrische Materie (unten) im extrem nichtlinearen Regime gezeigt. Die Amplituden werden für höhere Harmonische extrem klein. Deshalb wurde die Amplitudenverteilung um die 2. und 3. Harmonischen aus Darstellungsgründen höher gewichtet. Die lineare Intensitätsverteilung ist entsprechend als Konturlinie berücksichtigt, wobei die Konturen für SHG und THG zur Darstellung der Skewness mit eingezeichnet wurden (Mitte).*

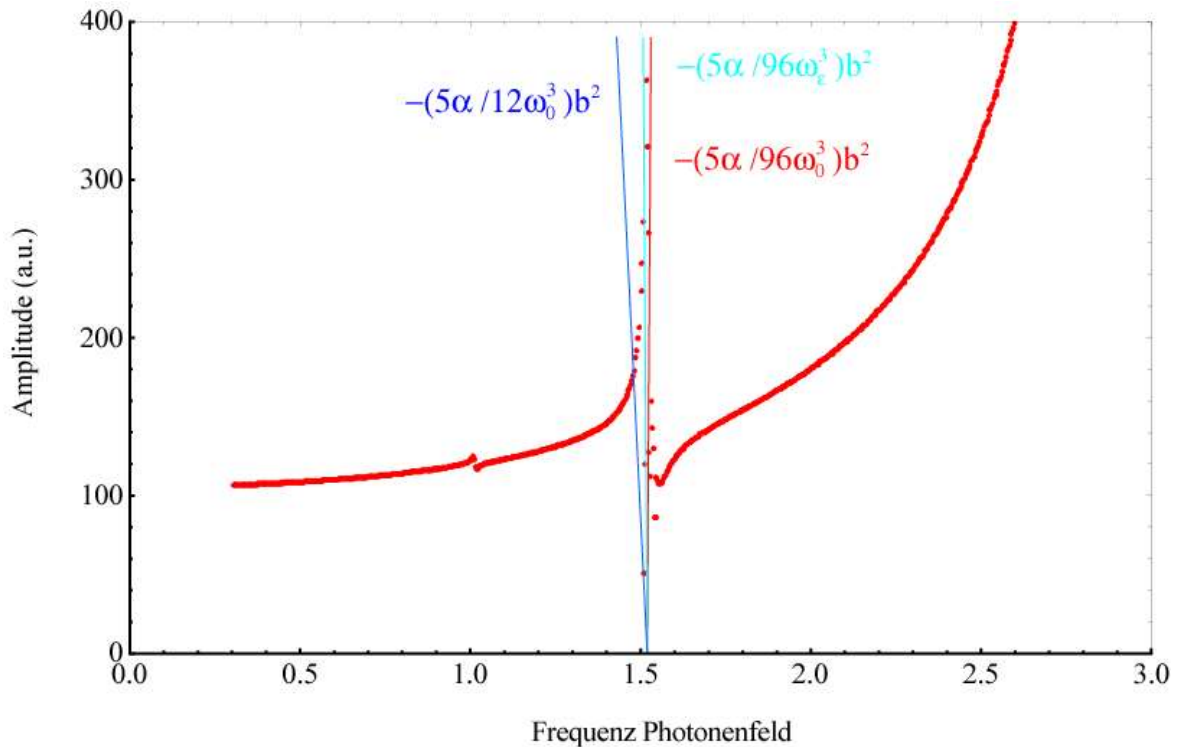




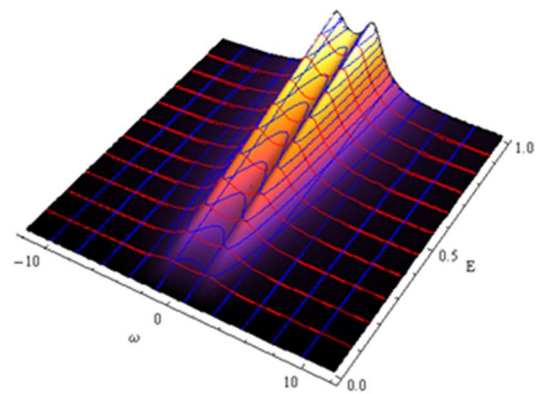
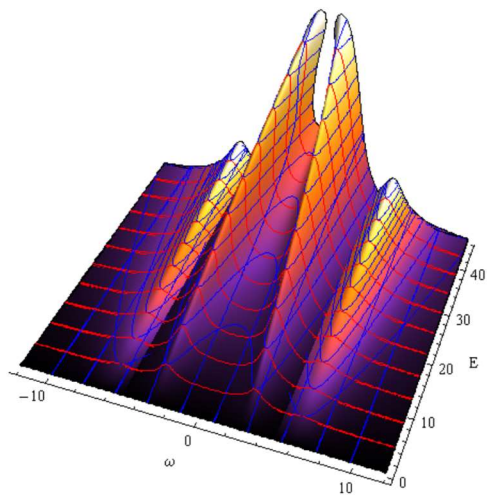
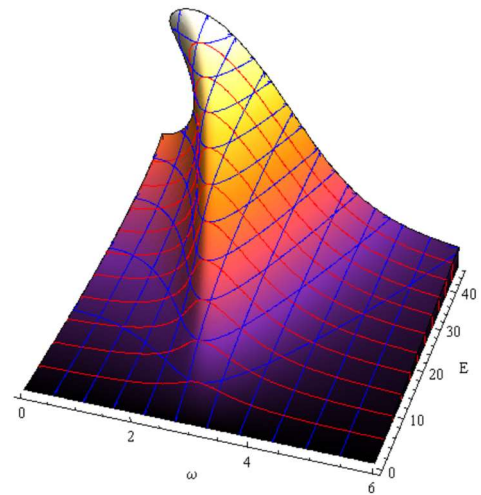
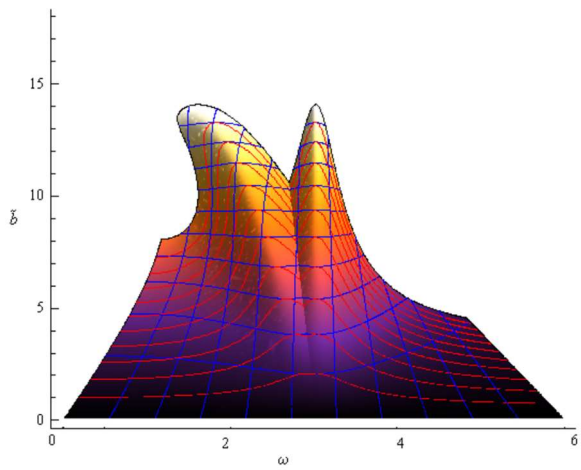
**Abbildung 4-8:** Qualitativer Verlauf der komplexen nichtlinearen Amplitude für verschiedene Materiesymmetrien in Wechselwirkung mit bi- und trichromatischen c. c.-Feldern, welche unterschiedliches nichtlineares Verhalten zeigen. Dies zeigt sich insbesondere in Bezug auf ihre Skewnessorientierung und Generation der höheren Photonenresonanzen. Die speziell skewnessbehaftete komplexe nichtlineare Amplitude nichtzentrosymmetrischer (blaue Kurve) und undotierter bzw. negativ dotierter zentrosymmetrischer Materie (grüne Kurve,  $-\beta[\tilde{x}(t)]^3$ ) zeigt negative Skewness. Dabei ist bemerkenswert, dass für positiv dotierten Bulk,  $\ddot{\tilde{x}} + 2|\gamma|\dot{\tilde{x}} - \omega_0^2\tilde{x} + \beta(\tilde{x}\tilde{x})\tilde{x} = e\tilde{\mathbf{E}}(t)/m_e$ , (rote Kurve,  $+\beta[\tilde{x}(t)]^3$ ), die Skewnessorientierung nicht erhalten bleibt. Die Nichtlinearität durchläuft dabei ein vollständiges Vorzeichen und macht deren Einfluss deutlich sichtbar. Zudem ergibt sich Frequenzkonversion. Abhängig von der Materiesymmetrie werden nur höhere geradzahlige bzw. ungeradzahlige Photonenresonanzen generiert (links unten und rechts oben). Die 3-Photonenresonanz macht sich erst für erhöhte Nichtlinearitätsparameter  $\beta$  um 2 Größenordnungen, Faktor 100, bemerkbar;  $\gamma=0.0135$ ,  $E=7.5$ ,  $\alpha=0.046165$ ,  $\omega_{\text{ext}}=2.979$ ,  $\omega_0=3.0386$ .

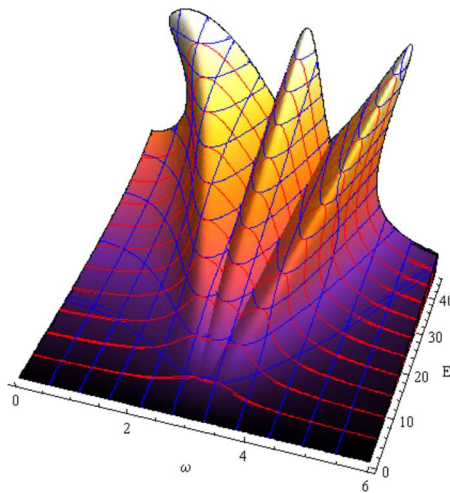
Um die korrekte Funktionsweise der entwickelten Lösungsstruktur zu validieren und die Gültigkeit der numerischen Lösung einzuordnen, wird die Singularitätslösung, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, herangezogen und mit den numerischen Ergebnissen verglichen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen (4-9 und 4-10) dargestellt. Es ergeben sich Singularitätskurven, welche ganz speziell von der Ordnung der Subharmonischen, wie auch hohen Harmonischen abhängen. Dabei ergibt sich für die Grundresonanz eine Skelettkurve der Form  $\varpi^\alpha(\tilde{b}) = \omega_0 - (5\alpha/12\omega_0^3)$ , welche sich in ihrer Skewness ganz signifikant von der Skelettkurve für 2-Photonen Resonanz der Form  $\varpi^\alpha(\tilde{b}) = \omega_0 - (5\alpha/96\omega_0^3)\tilde{b}^2$  unterscheidet. Die Ergebnisse werden in hervorragender Weise durch die numerische Integrationslösung bestätigt. Bedenkt man dass eine Frequenz einer Energie entspricht, so lässt sich die von den Symmetrieeigenschaften abhängige, frequenzabhängige Amplitude des Materieresponses energetisch deuten. Nach der hier, in dieser Arbeit durchgeführten nichtlinearen Modellbildung besitzt nichtzentrosymmetrische Materie einen negativen Response, welcher einer Frequenzabnahme und somit auch einer Energieabnahme in der Umgebung der Singularitätsstelle entspricht. Danach antworten Oberflächen auf ihre Anregung mit negativer Skewness und senken somit ihre Energie. Damit können sich Oberflächen besser stabilisieren und höhere Energien aushalten, bevor ihre Struktur, z. B. durch Schmelzen, zerstört wird. Die negative Skewness verleiht demnach nichtzentrosymmetrischer Materie erhöhte Stabilität um sie z. B. zur Katalyse, Oberflächenreaktionen und planare mikrooptische Bauteile besser nutzbar machen zu können. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass der Übergang von undotiertem oder negativ dotiertem Festkörperbulk mit negativem Skew zu positiv dotiertem Bulk, mit der zugrundeliegenden Skewnessumkehr zu positiver Skewness, mit zusätzlicher Bulk-anregung antwortet. Somit kann dotierte zentrosymmetrische Materie besser ange-regt werden, hätte aber ohne diese zugrundeliegende Skewnessumkehr theoretisch einen höheren Schmelzpunkt. Höhere Harmonische, z.B. die zweite Harmonische, haben in dem untersuchten Modell aufgrund deren Erzeugung im Resonanzgebiet nur eine geringe Eindringtiefe. Dies zeigt anschaulich, dass das erhaltene emittierte Signal zum großen Teil an der Oberfläche erzeugt wird.





**Abbildung 4-9** zeigt den Skew nichtzentrosymmetrischer Materie zusammen mit den Singularitätslinien. Die rote Singularitätslinie spiegelt die Skewness der 1. Subharmonischen wieder, dazu die blaue Singularitätslinie zum Vergleich ist gemäß der Skewness der Fundamentalen stärker geneigt. Dies macht deutlich, dass der Skewness-Effekt abhängig von der Art und Ordnung (SubHG und HHG) der Singularitätsstelle, bzw. deren behobene Singularität, unterschiedlich ausgeprägt ist. Als Ergebnis erhält man für  $\alpha \rightarrow \alpha^2$  eine sehr gute Bestätigung der auftretenden Skewness. Damit wird die entwickelte analytische Lösung hervorragend bestätigt;  $\gamma=0.013494$ ,  $E=162.5$ ,  $\alpha = 0.046165$ ,  $\omega_{ext}=2.979$ ,  $\omega_0=3.0386$ .





**Abbildung 4-10:** Spatale Darstellung der skewnessbehafteten, nichtlinearen 1- Photon- Elektron Wechselwirkung nichtzentrosymmetrischer Materie, welche die richtige Orientierung des Responses berücksichtigt (oben). Die durch die 2- Photonen Resonanz nach Reziprozierung der Ordnung ihrer Fourierkomponenten hervorgerufene 2. Harmonische (SHG) wurde zusätzlich unter Berücksichtigung optischer c. c.- Felder berechnet (Mitte links). Zusätzlich dargestellt ist die skewnessbehaftete 3- Photonen Resonanz undotierter zentrosymmetrischer Materie bei  $(1/3) \omega_0$  (Mitte, rechts). Die 1- Photon- Elektron- Resonanz für den harmonischen und nichtlinearen Response undotierter nichtzentrosymmetrischer und positiv dotierter zentrosymmetrischer Materie in Perspektive, zeigt anschaulich die Skewnessumkehr (unten). Zusätzlich ist das "übliche" harmonische Resonanzverhalten berücksichtigt; Hochdissipativ  $\gamma=0.43$ ,  $\alpha=0.046165$ ,  $\omega_0=3.0386$ .

## 4.4 Diskussion und Zusammenfassung:

Die Auswertung der mathematischen Struktur nichtzentrosymmetrischer Materie in der zugrundeliegenden Modellbildung ergab im Fourierraum folgende nichttriviale Ergebnisse: Für monochromatische Photonenfelder erhält man neben der 1- Photonen Resonanz an der Systemfrequenz eine weitere charakteristische Resonanz an der halben natürlichen Systemfrequenz. Für 1- Photonen Resonanz erhält man vor Invertierung der Fourierkomponentenordnung neben einem Transparenzfenster eine blau- und rotverschobene Flankendeformation. Dabei überträgt der höherfrequente Emissionskanal schwächere Informationen. Dies zeigt eine asymmetrische Amplitudenentwicklung im nichtlinearen Regime, in der die Amplitudeninformation zu niederfrequenten Bereichen verschoben wird (negativer Skew). Nach Invertierung der Summenfrequenz zeigt sich Frequenzkonversion, wobei die 2- Photonen Resonanz an der halben Systemfrequenz verschwindet und bemerkenswerterweise die rotverschobene Flankendeformation behoben wird. Damit stehen nun zwei gleichwertige Emissionskanäle zur Verfügung. Das gewöhnliche Resonanzverhalten verläuft an diesen Stellen nun stetig. In der Fourierdomäne wurden anhand der Rayleigh-Schrödinger Störungsrechnung exakt resonante Elektronen,  $\omega_0 = \omega_r$ , im nichtlinearen Regime untersucht, welche für die Generation hoher Harmonischer und Subharmonischer gerader Ordnung verantwortlich ist. Für den photonenfreien Fall wurde der exakte Verlauf der Singularitätskurve analytisch bestimmt. Die analytische Untersuchung des asymptotischen Elektronenresponses zeigte einen neuen exotischen Effekt. Aufgrund der nichtlinearen Wechselwirkung des Teilchens mit hinreichend starken externen optischen Feldern ändert sich der Resonanzbeitrag des Partikels im Fourierraum in Abhängigkeit der Frequenz. Für nichtzentrosymmetrische Medien stellt sich eine frequenzabhängige Amplitude mit negativer Skewness ein. Dieser negative Skewness Effekt wurde mittels der nichtlinearen Skelettkurve  $\varpi^\alpha(\tilde{b}) = \omega_0 + \alpha_{pq}^\alpha \tilde{b}^2$  gezeigt, welche an der Singularität existiert. Dabei ist der Skewnesseffekt nicht alleine auf nichtzentrosymmetrische Materie begrenzt. Zentro- und nichtzentrosymmetrische Materie skaliert im nichtlinearen Regime mit negativer SKEWNESS und positiv dotierte zentrosymmetrische Materie, sowie der Übergang Oberfläche / Bulk mit positiver SKEWNESS. Die Untersuchung der Skewness höherer Harmonischer zeigte, eine Skewness welche sich in Abhängigkeit von der Ord-

nung der Harmonischen ändert. Bemerkenswert ist hierbei, dass für die hohen Harmonischen die Skewness immer mehr zunimmt, ganz im Gegensatz zu den Subharmonischen und Ultrasubharmonischen deren Skewness- Betrag immer weiter abnimmt. Um die korrekte Funktionsweise der entwickelten Lösungsstruktur zu validieren und die Gültigkeit der numerischen Lösung einzuordnen, wurde die Singularitätslösung herangezogen und mit der numerischen Lösung verglichen. Dabei konnten die erhaltenen Ergebnisse hervorragend bestätigt werden.

Diese "exotischen" Materieantworten können nach den bisherigen Erkenntnissen darin begründet sein, dass Oberflächen zur Stabilisierung ihre Energie mittels negativer Skewness absenken können und somit in die Lage versetzt werden höhere Energien auszuhalten, bevor ihre Struktur, z. B. durch Schmelzen, zerstört wird. Positiv dotierte Bulkmaterialien antworten aufgrund ihrer umgekehrten Skewness mit zusätzlicher Bulkanregung. Somit kann der Bulk zwar besser angeregt werden, hätte aber ohne diese Skewnessumkehr theoretisch einen höheren Schmelzpunkt, wie es für undotierten bzw. negativ dotierten Bulk der Fall ist. Im Kontext zur Störungsrechnung konnte mit der singulären Lösung eine Verbesserung der bisherigen Theorie erreicht werden indem das bisherige Modell soweit verfeinert wurde, dass mit der hier erhaltenen Lösung und den entwickelten Programmen auch exakt die Skewness der Amplitude bzw. Intensität vorhergesagt und beschrieben werden kann. Dies stellt eine enorme Verbesserung der bisherigen Modellbildung dar, in der die Nichtlinearität nur als Proportionalitätsfaktor berücksichtigt wird und somit nur auf die Größe der Intensität Einfluss nimmt, nicht aber deren frequenzabhängige Amplitudenvariation berücksichtigt.





# Kapitel 5

## Nichtlineare Makroskopische Response Tensoren

### 5.1 Einführung

Im vorhergegangenen Kapitel konnte eine enorme Verbesserung der bisherigen Modellbildung erreicht werden, in der die Nichtlinearität in ihrem innersten Wesen exakt mathematisch modelliert wurde. Deshalb wird in diesem Abschnitt der nichtlineare Skewness- Effekt, wie er zuvor in Kapitel 4 dargestellt wurde, im Kontext der nichtlinearen Response- Tensoren diskutiert. Dazu wird vorrangig ein geeigneter Satz von neuen charakteristischen optischen Responsetensoren gesucht, welche nicht mehr rein lorentzartig sein können. Dies wird erreicht indem die nichtlineare Singularität in der störungstheoretischen Berechnung berücksichtigt wird. Dazu wird zunächst eine Übersicht über den klassischen Aufbau der nichtlinearen, optischen Response Tensoren nichtzentrosymmetrischer Materie präsentiert. Das sind die nichtlinearen elektrischen Suszeptibilitäts- und Dielektrizitätstensoren, welche die Materialeigenschaften beschreiben und wir führen dessen Notationen und Konventionen ein, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden. Wenn nicht- zentrosymmetrische Systeme untersucht werden sollen, verschwinden nichtlineare Suszeptibilitäts- Tensoren in den Ordnungen  $\left(\chi_{\mu\alpha_p \dots \alpha_N}^{(2N-1)}\right)'$  mit  $N \in \mathbb{N}$ , wobei  $\left(\chi_{\mu\alpha_p \dots \alpha_N}^{(2N)}\right)'$  Tensoren existieren, mit  $\left(\chi_{\mu\alpha_p \dots \alpha_N}^{(2)}\right)'$  als erste von Null verschiedene nichtlineare Suszeptibilität. Daher werden wir unsere Diskussion hauptsächlich auf nichtlineare Tensoren in geraden Ordnungen konzentrieren.

## 5.2 Nichtlineare Suszeptibilität und Brechungsindex

Unter Berücksichtigung der hinzugewonnenen Erkenntnisse aus Kapitel 4 kann die nichtlineare Optik durch einen extrem kompakten Satz von neuen "exotischen" nichtlinearen, makroskopischen optischen Response Tensoren  $\chi_{\alpha\mu}^{(N)'}$ ,  $\mathcal{P}_{\alpha\mu}^{(N)'}$ ,  $\mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(N)'}$  und  $n_{\alpha\mu}^{(N)'}$  N-ter gerader Ordnung exakt analytisch beschrieben werden. Ausgehend vom dem Satz von Gleichungen (4.53), (4.55) und (4.56) lassen sich auch die nichtlinearen, optischen Response Tensoren für zentro- und nichtzentrosymmetrischer Materie exakt analytisch darstellen. Die lineare Suszeptibilität folgt trivialerweise aus dem linearen Polarisationsfeld mit

$$\begin{aligned}\chi_{\mu}^{(1)}(\varpi_k) &= P_{\mu}^{(1)}(\varpi_k)(\mathbf{E}_k(\omega_k))^{-1} \\ &= -eN_v x^{(1)}(\omega_k)(\mathbf{E}_k(\omega_k))^{-1}\end{aligned}\quad (5.1)$$

wobei  $\varpi_k$  die monochromatische Treiberfrequenz darstellt. Mit dem linearen c. c. Response der Gestalt  $x^{(1)}(\omega_{1\dots k})^* = \left(-e/D(\omega_{1\dots k})^* m_e\right)(E_{1\dots k} e^{-i\omega_{1\dots k}t})^*$  ergibt sich für die lineare Suszeptibilität letztendlich

$$\chi_{\mu}^{(1)}(\omega_k)^* = \left(e^2/D(\omega_k)^* m_e\right)N_v \quad (5.2)$$

Die Beschreibung der nichtlinearen Suszeptibilitäten wird im Folgenden unter der störungstheoretischen Berücksichtigung der nichtlinearen Singularität für die Fourieramplituden ausgedrückt werden. Unter Zugrundelegung der Beziehung  $\mathcal{P}_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^{*'} = -eN_v \mathbf{x}_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^{*'}$  kann man die Polarisation im nichtlinearen Medium anschreiben gemäß:

$$-eN_v \mathbf{x}_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^{*'} = 2\chi_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2)^{*'} \bullet \bullet \left(\mathbf{E}_1(\omega_1 + \omega_2)^*\right) \left(\mathbf{E}_2(\omega_1 + \omega_2)^*\right) \quad (5.3)$$

Für die nichtlineare orbitale Suszeptibilität in der Näherung kleiner Größen in  $\mathcal{O}(\lambda^2)$  für die Summenfrequenzgeneration  $-(\omega_1 + \omega_2)$  ergibt sich mit der komplex konjugierten Fourieramplitude in  $\mathcal{O}(\lambda^2)$  unter Berücksichtigung der nichtlinearen Singularität  $\chi_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^{*'} = -2(e/m_e)^2 E_2^* E_1^* / \mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)^*$  zu:

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2)^{*'} &= -\frac{(1/2)eN_v}{(\mathbf{E}_1(\omega_1 + \omega_2)^*) (\mathbf{E}_2(\omega_1 + \omega_2)^*)} \chi_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^{*'} \\ &= N_v \frac{(e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)^*} \end{aligned} \quad (5.4)$$

Dabei ist zu beachten, dass die Nichtlinearität im Zähler sich weghebt. Für monochromatische photonische Felder  $(2\omega_1, \omega_1, \omega_1)^*$  und  $(2\omega_2, \omega_2, \omega_2)^*$  erhält man die nichtlineare Suszeptibilität der komplex konjugierten 2. Harmonischen zu

$$\chi_{\alpha\mu}^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1)^{*'} = \frac{N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_1)^*} \quad (5.5)$$

und

$$\chi_{\alpha\mu}^{(2)}(2\omega_q, \omega_q, \omega_q)^{*'} = N_v \frac{(e^3/m_e^2)}{(\mathcal{D}^\alpha)^2(\omega_q)^* \mathcal{D}^\alpha(2\omega_q)^*} \quad (5.6)$$

Analog zur mathematischen Modellierung von SFG erhält man die Ausdrücke für die Fourieramplitude für DFG  $\chi_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 - \omega_2)^{*'}$  für den negativen Differenzfrequenzbereich  $-(\omega_1 - \omega_2)$  zu:

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 - \omega_2, \omega_1, -\omega_2)^{*'} &= -\frac{(1/2)eN_v \chi_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^{*'}}{(\mathbf{E}_1(\omega_1 + \omega_2)^*)(\mathbf{E}_2(\omega_1 + \omega_2))} \\ &= \frac{N_v(e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2) \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 - \omega_2)^*} \end{aligned} \quad (5.7)$$

wobei die lineare c. c. Fourieramplitude in der Näherung kleiner Größen  $\mathcal{O}(\lambda^2)$ , mit  $\chi_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 - \omega_2)^{*'} = -2(e/m_e)^2 E_2 E_1^* / \mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2) \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 - \omega_2)^*$  zugrundegelegt wurde. Für identische Frequenzen  $(\omega_1 - \omega_1, \omega_1, -\omega_1)^*$  bzw.  $(\omega_2 - \omega_2, \omega_2, -\omega_2)^*$  ergibt sich daraus der komplex konjugierte (c. c.) Gleichanteil der nichtlinearen Suszeptibilität zu:

$$\chi_{\alpha\mu}^{(2)}(0, \omega_1, -\omega_1)^{*'} \equiv \chi_{\alpha\mu}^{(2)}(0, \omega_1, -\omega_1)' = \frac{N_v(e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1) \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 - \omega_1)^*} \quad (5.8)$$

und

$$\chi_{\alpha\mu}^{(2)}(0, \omega_2, -\omega_2)^{*'} \equiv \chi_{\alpha\mu}^{(2)}(0, \omega_2, -\omega_2)' = N_v \frac{(e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2) \mathcal{D}^\alpha(0)^*} \quad (5.9)$$

Insgesamt erhält man hiermit weitere zwei Formelsätze von neuen "exotischen" Ausdrücken zur Beschreibung der Wechselwirkung von bichromatischen Photonenfeldern mit nichtzentrosymmetrischer Materie. Die nichtlineare Suszeptibilität in  $\mathcal{O}(\lambda^2)$  besitzt für komplex konjugierte Felder behobene Singularitäten bei den Resonanzen mit den Frequenzen  $-2\omega_1$ ,  $-2\omega_2$ ,  $-(\omega_1 + \omega_2)$ ,  $-(\omega_1 - \omega_2)$ , welche jetzt einen amplitudenabhängigen negativen Skew aufweisen.

$$\begin{aligned}
\chi_{\alpha\mu}^{(2)}(\mp(2\omega_1, \omega_1, \omega_1))^{*'} &= \frac{N_v(e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_1)^*} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
\chi_{\alpha\mu}^{(2)}(\mp(2\omega_2, \omega_2, \omega_2))^{*'} &= \frac{N_v(e^3/m_e^2)}{(\mathcal{D}^\alpha)^2(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(2\omega_2)^*} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
\chi_{\alpha\mu}^{(2)}(\mp(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2))^{*'} &= \frac{N_v(e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)^*} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
\chi_{\alpha\mu}^{(2)}(\mp(\omega_1 - \omega_2, \omega_1, -\omega_2))^{*'} &= \frac{N_v(e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2) \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 - \omega_2)^*} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
\chi_{\alpha\mu}^{(2)}(\mp(0, \omega_2, -\omega_2))^{*'} &\equiv \chi_{\alpha\mu}^{(2)}(\mp(0, \omega_2, -\omega_2))' = \frac{N_v(e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2) \mathcal{D}^\alpha(0)^*} \\
&\quad + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3)
\end{aligned} \tag{5.10}$$

Die nichtlineare Suszeptibilität in  $\chi_{\alpha\mu}^{(2)'}$  setzt sich also aus der Summe all dieser Komponenten zusammen. Dabei ist zu beachten, dass die Nichtlinearität  $\alpha$  als Proportionalitätsfaktor in diese Gleichungen mit eingeht, in der die Amplitude direkt linear beeinflusst wird. Dabei charakterisieren die Materialeigenschaften mit  $(e^2 N_v / \epsilon_0 m_e) = \omega_p^2$  die Plasmafrequenz. Im letzten Teil dieses Abschnitts liegt das Hauptaugenmerk auf die neu zu formulierenden Spektraleigenschaften der nichtlinearen Antwort nichtzentrosymmetrischer Materie auf monochromatische Felder und gibt die molekularen nichtlinearen Tensoren im Fourier-Raum zusammenfassend an. Mithilfe der Dispersionstheorie lässt sich auf den exakten molekularen Dielektrizitätstensor beliebiger Ordnung schließen und somit der nichtlineare Brechungsindex exakt analytisch bestimmen. Für homogene, isotrope Materie kann man anschreiben:

$$\begin{aligned}
(\mathcal{E}_{\alpha\mu}(\Omega_N))^{(N)'} &= \left( n_{\alpha\mu}^{(N)}(\Omega_N)' \right)^2 \\
&= 1 + 4\pi \chi_{\alpha\mu}^{(N)}(\Omega_N)'
\end{aligned} \tag{5.11}$$

wobei  $\Omega_N \equiv \sum_{i=N} \omega_i$  die optischen Pumpfrequenzen darstellen. Für bichromatische c. c.

Photonenfelder und deren komplex konjugierten Felder erhält man damit:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2)}(\mp(2\omega_1, \omega_1, \omega_1))^{*'} &= 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_1)^*} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
 \mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2)}(\mp(2\omega_2, \omega_2, \omega_2))^{*'} &= 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{(\mathcal{D}^\alpha)^2(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(2\omega_2)^*} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
 \mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2)}(\mp(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2))^{*'} &= 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(+\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)^*} \\
 &\quad + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
 \mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2)}(\mp(\omega_1 - \omega_2, \omega_1, -\omega_2))^{*'} &= 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2) \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 - \omega_2)^*} \\
 &\quad + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
 \mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2)}(\mp(0, \omega_2, -\omega_2))^{*'} &\equiv \mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2)}(\mp(0, \omega_2, -\omega_2))' = 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2) \mathcal{D}^\alpha(0)^*} \\
 &\quad + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3)
 \end{aligned} \tag{5.12}$$

bzw. für den nichtlinearen Brechungsindex

$$\begin{aligned}
n_{\alpha\mu}^{(2)}(\mp(2\omega_1, \omega_1, \omega_1))^{*'} &= \sqrt{1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_1)^*}} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
n_{\alpha\mu}^{(2)}(\mp(2\omega_2, \omega_2, \omega_2))^{*'} &= \sqrt{1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{(\mathcal{D}^\alpha)^2(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(2\omega_2)^*}} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
n_{\alpha\mu}^{(2)}(\mp(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2))^{*'} &= \sqrt{1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)^*}} \\
&\quad + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
n_{\alpha\mu}^{(2)}(\mp(\omega_1 - \omega_2, \omega_1, -\omega_2))^{*'} &= \sqrt{1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2) \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 - \omega_2)^*}} \\
&\quad + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
n_{\alpha\mu}^{(2)}(\mp(0, \omega_2, -\omega_2))^{*'} &\equiv n_{\alpha\mu}^{(2)}(\mp(0, \omega_2, -\omega_2))' = \sqrt{1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2) \mathcal{D}^\alpha(0)^*}} \\
&\quad + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3)
\end{aligned} \tag{5.13}$$

wobei die komplexe nichtlineare Resonanzfunktion unter Berücksichtigung der Singularitätslinie nichtzentrosymmetrischer Materie allgemein angeschrieben werden kann

$$(\mathcal{D}^\alpha(\omega_k))^{NZS} = \begin{cases} \text{linear} & \omega_k^2 - \omega_0^2 + 2i\gamma\omega_k = \infty & \text{für } \alpha=0 \\ \text{nichtlinear} & \omega_k^2 - \omega_0^2 - \boldsymbol{\alpha}_{pq}^\alpha \tilde{b}^2 + 2i\gamma\omega_k & \text{für } \alpha \neq 0 \end{cases} \tag{5.14}$$

mit den Anharmonizitätskoeffizienten,  $\boldsymbol{\alpha}_{pq}^\alpha$ , welche allgemein die Skewness für Harmonische und Subharmonische beliebiger Ordnung mit einer Genauigkeit  $\mathcal{O}(\lambda^2)$  berücksichtigt.



$$\mathbf{\alpha}_{pq}^{\alpha} = \left\{ \begin{array}{l} \text{allgemein} \\ \text{Fundamentale} \\ \text{HHG, } q \rightarrow \infty \\ \text{SubHG, } p \rightarrow \infty \end{array} \right. \left( \frac{|\alpha| \left( 3(p/q)^2 \omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2 \right)}{4 \left( 4\omega_\varepsilon^2 (p/q)^3 \omega_0^3 - (p/q)^5 \omega_0^5 \right)} \right)_{\omega_\varepsilon \neq \omega_0} \quad (5.15)$$

$$\forall \left\{ n \in \mathbb{N} \mid (p_\alpha, q_\alpha) = 2n \right\}_{p_\alpha \neq q_\alpha}$$

$$\forall p_\alpha = q_\alpha = 1$$

$$\forall \left\{ n \in \mathbb{N} \mid (p_\alpha, q_\alpha) = 2n \right\}_{p_\alpha \neq q_\alpha}$$

$$\forall \left\{ n \in \mathbb{N} \mid (p_\alpha, q_\alpha) = 2n \right\}_{p_\alpha \neq q_\alpha}$$

### 5.3 Diskussion und Zusammenfassung:

In diesem Abschnitt wurde ein geeigneter Satz von neuen charakteristischen optischen Responsefunktionen, welche unter Berücksichtigung der neu hinzugewonnenen Erkenntnisse nicht mehr lorentzartig sind, für nichtzentrosymmetrische Medien motiviert und dessen Wichtigkeit für die verschiedenen nichtlinearen orbitalen Response Tensoren gezeigt. Mit den gewonnenen Erkenntnissen ist es jetzt möglich, die nichtlineare Optik durch einen extrem kompakten Satz von nichtlinearen, makroskopischen optischen Response Tensoren  $\chi_{\alpha\mu}^{(N)'}$ ,  $\mathcal{P}_{\alpha\mu}^{(N)'}$ ,  $\mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(N)'}$  und  $N_{\alpha\mu}^{(N)'}$  N-ter gerader Ordnung exakt analytisch darzustellen. Die Betrachtungsweisen, wie sie in dieser Arbeit vorgenommen wurden, können analog für jegliche lineare und nichtlineare Materie und in jeder beliebigen Kombination davon angewandt werden.

# Kapitel 6

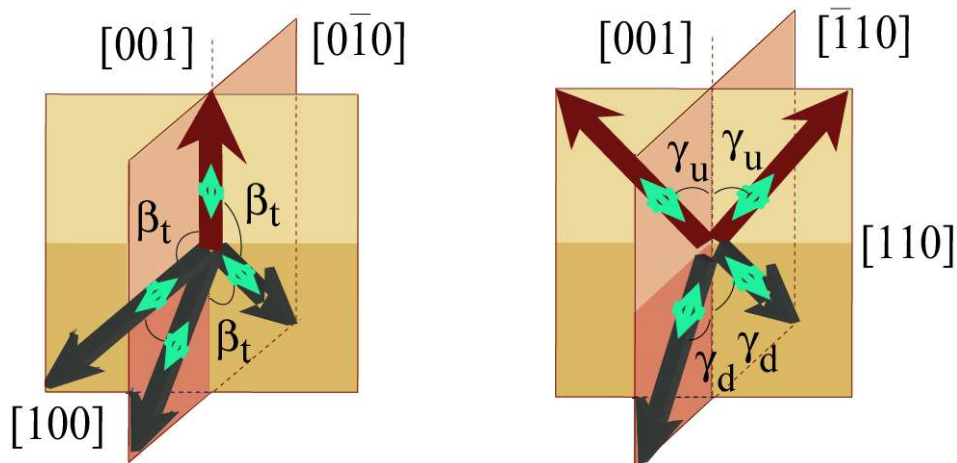
## SBHM- Modell: Kollektives Verhalten NZS gebundener Elektronen

### 6.1 Einführung

In diesem Abschnitt wird das kollektive Verhalten der Oberflächenelektronen anhand des Si- SiO<sub>2</sub> Materialsystems untersucht. SHG und Hohe Harmonische im Si- SiO<sub>2</sub> 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 SFG 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.

## 6.2 SHG Response für (111)- Si- SiO<sub>2</sub>

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 Abb. 6-1 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  $\alpha_u$  zugewiesen und den drei gleichwertigen hinteren Bindungen eine Hyperpolarisation  $\alpha_d$ .



**Abbildung 6-1** zeigt die tetraedrische Elektronenstruktur von (111) Si- SiO<sub>2</sub>- 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  $\gamma_u$  und die beiden "down" Bindungen sind in der yz-Ebene orientiert mit den Bindungswinkeln  $\gamma_d$ . 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.

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  $p_{2,j}^{\text{int}}, p_{4,j}^{\text{int}}, p_{6,j}^{\text{int}}, \dots, p_{2n,j}^{\text{int}}$  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:

$$\hat{p}_{2n,j}^l = q_j \Delta x_2 \hat{\mathbf{b}}_j = \alpha_{2n,j}^l (\hat{\mathbf{b}}_j \cdot \hat{\mathbf{E}})^2 \hat{\mathbf{b}}_j; \quad \hat{p}_{2n,j}^l = q_j \Delta x_{2n} \hat{\mathbf{b}}_j = \alpha_{2n,j}^l (\hat{\mathbf{b}}_j \cdot \hat{\mathbf{E}})^{2n} \hat{\mathbf{b}}_j \quad (6.1)$$

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, welcher für den diskreten und kontinuierlichen Fall als Mittelung über die Eigenschaften einer Einheitszelle formuliert werden kann:

$$\mathbf{P}^{(2N),\text{int}} = \frac{1}{V} \sum_j p_j^{(2N),\text{int}} = \frac{1}{V} \sum_{1 \leq j \leq 4} \beta_j^{\parallel} (\hat{\mathbf{b}}_j \cdot \hat{\mathbf{E}})^{2N} \hat{\mathbf{b}}_j \quad (6.2)$$

mit  $\beta_j^{\parallel}$  als paralleler Beitrag der Hyperpolarisation. 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:

$$\begin{aligned}
E_{ff}^{2N\sigma} &= k^2 \frac{e^{ikr}}{r} \alpha_j^{(2)} \sum_j \left( \hat{K} \times (\hat{b}_j \times \hat{K}) \right) (\hat{b}_j \cdot E)^{2N} \\
&= k^2 \frac{e^{ikr}}{r} \alpha_j^{(2)} \sum_j \left( (K \circ K) \hat{b}_j - K (\hat{b}_j \circ K) \right) (\hat{b}_j \cdot E)^{2N} \\
&= k^2 \frac{e^{ikr}}{r} \alpha_j^{(2)} \sum_j \left( \hat{b}_j - K (K \cdot \hat{b}_j) \right) (\hat{b}_j \cdot E)^{2N}
\end{aligned} \tag{6.3}$$

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

$$\begin{aligned}
E_{ff}^{2N\sigma} &= \alpha_{2Nj}^{(2)} k^2 \frac{e^{ikr}}{r} \left[ \hat{I} - \hat{K}\hat{K} \right] \sum_j p_j \\
&\propto \left[ \hat{I} - \hat{K}\hat{K} \right] \times \left( \sum_j \beta_j \left( \alpha_{2Nj} \hat{\mathbf{b}}_j \hat{\mathbf{b}}_j \hat{\mathbf{b}}_j \hat{\mathbf{b}}_j \dots \hat{\mathbf{b}}_j^{2N} \right) \hat{\mathbf{b}}_j \right) \dots \hat{\mathbf{E}} \hat{\mathbf{E}} \hat{\mathbf{E}} \hat{\mathbf{E}} \dots \hat{\mathbf{E}}^{2N}
\end{aligned} \tag{6.4}$$

mit  $\hat{I}$  als Einheitstensor (2N+1)-ter Stufe und  $\hat{K}$  als Einheitswellenvektor in Richtung der  $\mathbf{b}_j$ , welcher der Beziehung  $\hat{b}_j - K(\hat{b}_j \circ K) = \hat{b}_j - \hat{b}_j(KK) = \hat{b}_j(I - \hat{K}\hat{K})$  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:

$$\hat{\mathbf{b}}_1 = \hat{\mathbf{z}}, \quad \hat{\mathbf{b}}_2 = \frac{\sqrt{8}}{3} \hat{\mathbf{x}} - \frac{1}{3} \hat{\mathbf{z}}, \quad \hat{\mathbf{b}}_3 = -\frac{\sqrt{2}}{3} \hat{\mathbf{x}} \pm \frac{\sqrt{6}}{3} \hat{\mathbf{y}} - \frac{1}{3} \hat{\mathbf{z}} \tag{6.5}$$

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:**

$$\hat{\mathbf{b}}_1 = \hat{\mathbf{z}} \quad (6.6)$$

**step Bindung:**

$$\hat{\mathbf{b}}_2 = \sin \beta \hat{\mathbf{x}} + \cos \beta \hat{\mathbf{z}} \quad (6.7)$$

**back Bindungen:**

$$\hat{\mathbf{b}}_{3,4} = -\frac{1}{2} \sin \beta \hat{\mathbf{x}} \pm \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \beta \hat{\mathbf{y}} + \cos \beta \hat{\mathbf{z}} \quad (6.8)$$

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  $\hat{\mathbf{b}}_2 \rightarrow \hat{\mathbf{b}}_2 = \sin \beta \hat{\mathbf{x}} + \cos \beta \hat{\mathbf{z}}$   $\hat{\mathbf{b}}_3 \rightarrow \hat{\mathbf{b}}_3 = \sin \beta \hat{\mathbf{x}} \pm \sin \beta \hat{\mathbf{y}} + \cos \beta \hat{\mathbf{z}}$  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  $\beta$  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  $\hat{\mathbf{E}}_{pi} = \hat{E}_{pi} \hat{\mathbf{p}}_i = \hat{E}_{pi} (-\cos \theta_i \hat{\mathbf{x}} + \sin \theta_i \hat{\mathbf{z}})$  und  $\hat{\mathbf{E}}_{p0} = \hat{E}_{p0} \hat{\mathbf{p}}_0 = \hat{E}_{p0} (\cos \theta_0 \hat{\mathbf{x}} + \sin \theta_0 \hat{\mathbf{z}})$ . Der Projektionsoperator belässt die s- Komponenten unverändert, währenddessen die p- polarisierten Komponenten die Linearkombi-

nation  $p_x \cos \theta_0 + p_z \sin \theta_0$  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 Polarisierungen der einfallenden und der zweite Buchstabe auf die Polarisierungen der emittierten Strahlung bezieht.

### 6.3 Bindungselektronen in kristallographischen Koordinaten

Die Berechnung erfolgt 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  $(\hat{b}, \hat{b}, \hat{b}) \mapsto \hat{b} \otimes \hat{b} \otimes \hat{b}$  mit  $\hat{b} = b_x \hat{x} + b_y \hat{y} + b_z \hat{z}$ . Unter Berücksichtigung ihrer Symmetrieeigenschaften und den heraus mittelnden ungeraden Projektionen, findet man für die Summierung über alle Bindungselektronen die einzelnen Polarisations- Komponenten zu:

$$\begin{aligned}
 \hat{x}: & -\frac{3}{4} \sin^3 \beta_l \hat{x} \hat{\mathbf{E}}_y \hat{\mathbf{E}}_y + \frac{3}{4} \sin \beta_l \sin 2\beta_l \hat{x} \hat{\mathbf{E}}_z \hat{\mathbf{E}}_x \\
 \hat{y}: & \frac{3}{2} \sin^2 \beta_l \cos \beta_l \hat{y} \hat{\mathbf{E}}_z \hat{\mathbf{E}}_y - \frac{3}{4} \sin^3 \beta_l \hat{y} \hat{\mathbf{E}}_x \hat{\mathbf{E}}_y \\
 \hat{z}: & (3 \cos^3 \beta_l + 1) \hat{z} \hat{\mathbf{E}}_z \hat{\mathbf{E}}_z + \frac{3}{2} \sin^2 \beta_l \cos \beta_l \hat{z} \hat{\mathbf{E}}_x \hat{\mathbf{E}}_x \\
 & + \frac{3}{2} \sin^2 \beta_l \cos \beta_l \hat{z} \hat{\mathbf{E}}_y \hat{\mathbf{E}}_y
 \end{aligned} \tag{6.9}$$

Damit können wir auf die individuellen Bindungsbeiträge schließen und erhalten:

„up“- Bindung:

$$\sum_z p_z^{up} = \alpha_u \hat{z} \tag{6.10}$$

„down“- Bindungen:

$$\begin{aligned}\sum_z p_z^d &= 3\alpha \cos^3 \beta \hat{\mathbf{z}} \\ \sum_z p_z^d &= \alpha_d \cos^3 \beta \hat{\mathbf{z}}\end{aligned}\quad (6.11)$$

$$\sum_{zx} p_x^d = \frac{3}{4} \alpha_d \sin \beta_t \sin 2\beta_t \hat{\mathbf{x}} E_z E_x \quad (6.12)$$

$$\begin{aligned}\sum_{xx} p_z^d + \sum_{yy} p_z^d &= \sum_{xy} p_z^d + \sum_{xy} p_z^d \\ &= \frac{3}{2} \alpha_d \sin^2 \beta_t \cos \beta_t \hat{\mathbf{z}} + \frac{3}{2} \alpha_d \sin^2 \beta_t \cos \beta_t \hat{\mathbf{z}} \\ &= \frac{3}{4} \alpha_d \sin \beta_t \sin 2\beta_t \hat{\mathbf{z}} + \frac{3}{4} \alpha_d \sin \beta_t \sin 2\beta_t \hat{\mathbf{z}} \\ &= \frac{3}{4} 2\alpha_d \sin \beta_t \sin 2\beta_t \hat{\mathbf{z}}\end{aligned}\quad (6.13)$$

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:

$$\begin{aligned}\mathbf{P}^{(2N),l} &= \frac{1}{V} \sum_j \beta_j^l \alpha_{2Nj} (\hat{\mathbf{b}}_j \cdot \hat{\mathbf{E}})^{2N} \hat{\mathbf{b}}_j \\ &= qM(\phi) M' \sum_j \beta_j^l \alpha_{2Nj} (\hat{\mathbf{E}} \cdot \hat{\mathbf{b}}_j)^{2N} \hat{\mathbf{b}}_j \\ &= q \sum_j \beta_j^l \alpha_{2Nj} (M(\phi) M' \hat{\mathbf{b}}_j) \cdot \left( (M(\phi) M' \hat{\mathbf{b}}_j) \cdot \hat{\mathbf{E}} \right)^{2N}\end{aligned}\quad (6.14)$$

mit  $M'$  als Matrix, welche die Kristallrotation beschreibt und  $M(\phi)$  als Rotationsmatrix um den Azimutwinkel. 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:



$$\begin{aligned} \left[ I - \hat{k}_0 \hat{k}_0 \right] &= \hat{p}\hat{p} + \hat{s}\hat{s} \\ &= \cos^2 \theta_0 \hat{\mathbf{x}} - 2 \cos \theta_0 \sin \theta_0 \hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{z}} + \sin^2 \theta_0 \hat{\mathbf{z}} \end{aligned} \quad (6.15)$$

$$\begin{aligned} \left[ I - \hat{k}_i \hat{k}_i \right] &= \hat{p}\hat{p} + \hat{s}\hat{s} \\ &= 1 - (-\hat{\mathbf{x}} \sin \theta_i - \hat{\mathbf{z}} \cos \theta_i)^2 \\ &= 1 - (\hat{\mathbf{x}} \sin^2 \theta_i + \hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{z}} 2 \cos \theta_i \sin \theta_i + \hat{\mathbf{z}} \cos^2 \theta_i) \\ &= 1 - \hat{\mathbf{x}} \sin^2 \theta_i + 1 - \hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{z}} 2 \cos \theta_i \sin \theta_i + 1 - \hat{\mathbf{z}} \cos^2 \theta_i \\ &= \cos^2 \theta_i \hat{\mathbf{x}} + 1 - 2 \cos \theta_i \sin \theta_i \hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{z}} + \sin^2 \theta_i \hat{\mathbf{z}} \end{aligned} \quad (6.16)$$

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

$$\hat{\mathbf{E}}_{pi} = \hat{\mathbf{E}}_{p0}, \quad \hat{p}_i = \hat{p}_0 \quad (6.17)$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{E}}_{pi} &= \hat{E}_{pi} \hat{p}_i = \hat{E}_{pi} \hat{p}_0 = \left[ I - \hat{K}\hat{K} \right] \hat{p}_0 \\ &= \cos^2 \theta_i \cos \theta_0 \hat{\mathbf{x}} + \sin^2 \theta_i \sin \theta_0 \hat{\mathbf{z}} \end{aligned} \quad (6.18)$$

$$\hat{\mathbf{E}}_{p0} = \hat{E}_{p0} \hat{p}_0 = \hat{E}_{p0} (\cos \theta_0 \hat{\mathbf{x}} + \sin \theta_0 \hat{\mathbf{z}}) \quad (6.19)$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{E}}_{p0} &= \left( \cos^2 \theta_i \cos \theta_0 \underset{=0}{\hat{\mathbf{x}}} + \sin^2 \theta_i \sin \theta_0 \hat{\mathbf{z}} \right) [\cos \theta_0 \hat{\mathbf{x}} + \sin \theta_0 \hat{\mathbf{z}}] \\ &= \sin^2 \theta_i \sin \theta_0 \hat{\mathbf{z}} [\cos \theta_0 \hat{\mathbf{x}} + \sin \theta_0 \hat{\mathbf{z}}] \end{aligned} \quad (6.20)$$

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

„up“- Bindung:

$$E_{ff}^{2\omega, pp, u} = \alpha_u \sin^2 \theta_i \sin \theta_0 [\hat{\mathbf{x}} \cos \theta_0 + \hat{\mathbf{z}} \sin \theta_0] \quad (6.21)$$

„down“- Bindungen:

$$E_{ffd}^{2\sigma,pp} = \alpha_d \cos^3 \beta_t \sin^2 \theta_i \sin \theta_0 [\hat{\mathbf{x}} \cos \theta_0 + \hat{\mathbf{z}} \sin \theta_0] \quad (6.22)$$

$$E_{ffd}^{2\sigma,pp} = \alpha_d \frac{3}{4} \sin \beta_t \sin 2\beta_t \cos^2 \theta_i \sin \theta_0 [\hat{\mathbf{x}} \cos \theta_0 + \hat{\mathbf{z}} \sin \theta_0] \quad (6.23)$$

$$E_{ffd}^{2\sigma,pp} = -\frac{3}{4} \alpha_d \sin \beta_t \sin 2\beta_t \sin 2\theta_i \cos \theta_0 [\hat{\mathbf{x}} \cos \theta_0 + \hat{\mathbf{z}} \sin \theta_0] \quad (6.24)$$

$$E_{ffd}^{2\sigma,pp} = +\alpha_d \frac{3}{4} \sin^3 \beta_t \cos^2 \theta_i \cos \theta_0 \cos 3\phi [\hat{\mathbf{x}} \cos \theta_0 + \hat{\mathbf{z}} \sin \theta_0] \quad (6.25)$$

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

**pp- Polarisation:**

$$\begin{aligned} E_{ff}^{2\sigma,pp} &= [\hat{\mathbf{x}} \cos \theta_0 + \hat{\mathbf{z}} \sin \theta_0] \\ &\times \left\{ \alpha_u \sin^2 \theta_i \sin \theta_0 \right. \\ &\quad + \alpha_d \cos^3 \beta_t \sin^2 \theta_i \sin \theta_0 \\ &\quad + \alpha_d \frac{3}{4} \sin \beta_t \sin 2\beta_t \cos^2 \theta_i \sin \theta_0 \\ &\quad - \alpha_d \frac{3}{4} \sin \beta_t \sin 2\beta_t \sin 2\theta_i \cos \theta_0 \\ &\quad \left. + \alpha_d \frac{3}{4} \sin^3 \beta_t \cos^2 \theta_i \cos \theta_0 \cos 3\phi \right\} \end{aligned} \quad (6.26)$$

**ps- Polarisation:**

$$E_{ff}^{2\sigma,ps} = +\hat{\mathbf{y}} \alpha_d \frac{3}{4} \sin^3 \beta_t \cos^2 \theta_i \sin 3\phi \quad (6.27)$$

**sp- Polarisation:**

$$\begin{aligned} E_{ff}^{2\sigma,sp} &= [\hat{\mathbf{x}} \cos \theta_0 + \hat{\mathbf{z}} \sin \theta_0] \\ &\times \left\{ -\alpha_d \frac{3}{4} \sin^3 \beta_t \cos \theta_0 \cos 3\phi \right. \\ &\quad \left. + \alpha_d \sin \beta_t \sin 2\beta_t \sin \theta_0 \right\} \end{aligned} \quad (6.28)$$

**ss- Polarisation:**

$$E_{ff}^{2\sigma,ss} = -\hat{\mathbf{y}} \alpha_d \frac{3}{4} \sin^3 \beta_t \sin 3\phi \quad (6.29)$$

## 6.4 Spektral- Darstellung des SBHM

In diesem Abschnitt wird die Gültigkeit des Modells durch Anwendung der experimentellen SHG Daten von Lübke et al. [LBD94] für oxidierte vicinale (111) Si- Wafer beurteilt. Wie man 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 SHG angewendet. Ein angelegtes optisches Feld bewirkt mit den gewählten Randbedingungen  $x=x_0$  eine Änderung der Position  $r$  der Partikelladung  $q$ . Für den nichzentrosymmetrischen Fall lässt sich  $\mathbf{x}$  als Reihenentwicklung in  $e^{-i\omega t}$  schreiben:

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &= \mathbf{x}_0 + \Delta\mathbf{x}_1 e^{-i\omega t} + \Delta\mathbf{x}_2 e^{-2i\omega t} + \Delta\mathbf{x}_4 e^{-4i\omega t} + \dots \\ \mathbf{x} &= \mathbf{x}_0 + \left( \Delta x_1 e^{-i\omega t} + \Delta x_2 e^{-2i\omega t} + \Delta x_4 e^{-4i\omega t} + \dots + \Delta x_n e^{-2ni\omega t} \right) \hat{\mathbf{b}} \quad \forall n \in \mathbb{N} \end{aligned} \quad (6.30)$$

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 Form

$$\mathbf{F} = m\ddot{\mathbf{x}} = q_j \left( \hat{\mathbf{E}} \cdot \hat{\mathbf{b}}_j \right) e^{-i\omega t} - \kappa_1 \Delta x_1 - \kappa_2 \Delta x_2^2 - \kappa_4 \Delta x_4^4 - \dots - \gamma \dot{\mathbf{x}} \quad (6.31)$$

mit  $E$  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  $\gamma$  wurde die dissipative Umgebung berücksichtigt. Die Lösungen zweiter und noch höherer Ordnungen  $\Delta x_{1,2,\dots,n}$  lassen sich über

$$\mathbf{F} = -m\omega^2 \Delta \mathbf{r}_{1j} e^{-i\omega t} = q_j \left( \hat{\mathbf{E}} \hat{\mathbf{b}}_j \right) e^{-i\omega t} - \kappa_1 \Delta \mathbf{r}_{1j} e^{-i\omega t} + 2\gamma i\omega \Delta \mathbf{r}_{1j} e^{-i\omega t} \quad (6.32)$$

und

$$\begin{aligned}
& \left(4m\varpi^2 - \kappa_1 + 2\gamma i(2\varpi)\right) \Delta x_{2j} e^{-i2\varpi t'} \\
&= -(m\varpi^2 - \kappa_1 + bi\varpi) \frac{q_j \left(\hat{\mathbf{E}} \hat{\mathbf{b}}_j\right)}{-m\varpi^2 + \kappa_1 - bi\varpi} e^{-i\varpi t'} \\
&+ \kappa_2 \Delta \mathbf{x}_{1j} \Delta \mathbf{x}_{1j} \bullet \bullet e^{-i\varpi t'} e^{-i\varpi t'} - q_j \left(\hat{\mathbf{E}} \hat{\mathbf{b}}_j\right) e^{-i\varpi t'}
\end{aligned} \tag{6.33}$$

im Rahmen des SBHM- Modells angeben mit

$$\begin{aligned}
\Delta \mathbf{r}_{2j} &= \frac{-\kappa_2 \Delta \mathbf{r}_{1j}^2}{-4m\varpi^2 + \kappa_1 - 2\gamma i\varpi} \\
&= \frac{q_j^2}{\left(-m\varpi^2 + \kappa_1 - 2i\gamma\varpi\right)^2 \left(-4m\varpi^2 + \kappa_1 - 4i\gamma\varpi\right)} \left(\hat{\mathbf{E}} \hat{\mathbf{b}}_j\right)^2
\end{aligned} \tag{6.34}$$

mit  $\kappa_1$  als die harmonische Polarisierung und  $\kappa_2, \kappa_3, \dots, \kappa_{2N}$  als die nichtlinearen longitudinalen Hyperpolarisierbarkeiten erster, zweiter bis n- ter Ordnung. Dies erlaubt uns die lineare Polarisierung und die nichtlinearen Hyperpolarisierbarkeiten der j- ten Bindung neu anzugeben.

$$\alpha_{1j} = \frac{q_j}{-m\varpi^2 + \kappa_1 - 2\gamma i\varpi} \tag{6.35}$$

$$\alpha_{2j} = \frac{-\kappa_2 q_j^2}{\left(-m\varpi^2 + \kappa_1 - 2\gamma i\varpi\right)^2 \left(-4m\varpi^2 + \kappa_1 - bi\gamma 4\varpi\right)} \tag{6.36}$$

Damit kann man in einer verkürzten Notation für nichtzentrosymmetrische Medien schreiben und erhalten einen allgemein gültigen analytischen Ausdruck für die longitudinale virtuelle Störung gerader N- ter Ordnung mit

$$\Delta \mathbf{r}_{2nj} = \alpha_{2nj} \left(\hat{\mathbf{E}} \cdot \hat{\mathbf{b}}_j\right)^{2n} \hat{\mathbf{b}}_j \tag{6.37}$$

Um die SHG Terme in Abhängigkeit der Kristallkoordinaten messen zu können ist es notwendig das System weit weg von den Singularitäten zu betrachten, weil der Kris-

tall im Übergangsgebiet für mehrere Atomlagen (i. d. R. 5- 6 Atomlagen) transparent wird. Deshalb ist folgende Approximation erlaubt [PAWA05]:

$$\alpha_{1j} = \frac{q_j}{-m\varpi^2 + \kappa_1} \approx \frac{q_j}{\kappa_1} \quad (6.38)$$

wobei noch die Kopplung der zugehörigen Resonanzen zu berücksichtigen sind.

$$E_{ff}^{2N\varpi} = k^2 \int_{l_0}^L dr \frac{e^{i\Delta kr}}{r} \alpha_{2Nj} \sum_j \left( (K \circ K) \hat{b}_j - K(\hat{b}_j \circ K) \right) (\hat{b}_j \cdot E)^{2N} \quad (6.39)$$

$$\approx k^2 \frac{e^{i\Delta kL\phi} - e^{i\Delta kl_0\phi}}{i\Delta kL\phi - i\Delta kl_0\phi} \frac{q_j}{\kappa_1} \sum_j \left( (K \circ K) \hat{b}_j - K(\hat{b}_j \circ K) \right) (\hat{b}_j \cdot E)^{2N}$$

Damit erhält man das vom rotierenden Kristall emittierte Licht in Kristallkoordinaten zu:

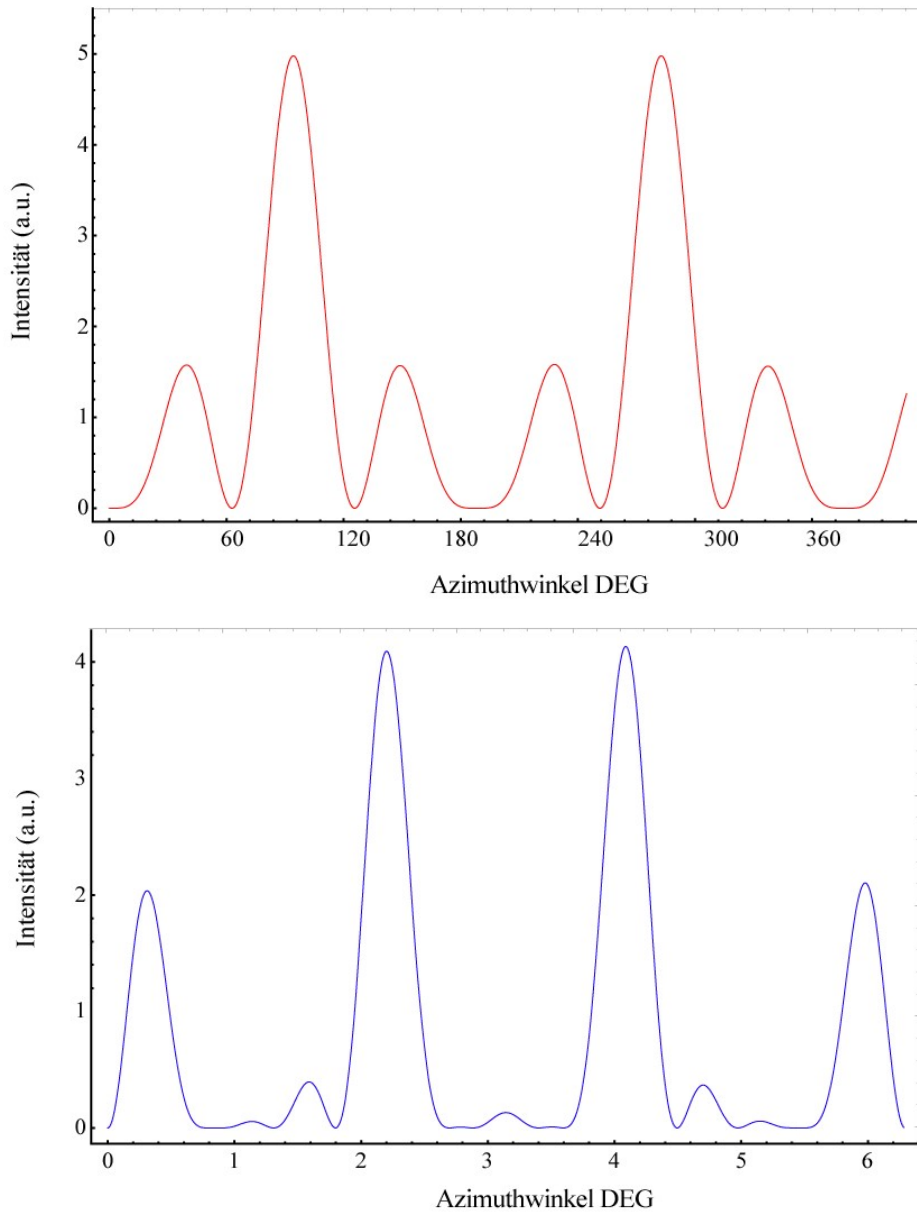
$$I_{ff}^{2\varpi} \propto k^4 \left| \frac{e^{i\Delta kL\phi} - e^{i\Delta kl_0\phi}}{i\Delta kL\phi - i\Delta kl_0\phi} \right|^2 \circ (E_{ff}^{2\varpi,ss,pp,sp,ps})^2$$

$$\approx k^4 \left| \frac{e^{i\Delta kL\phi} - 1}{i\Delta k} \right|^2 \circ (E_{ff}^{2\varpi,ss,pp,sp,ps})^2 \quad (6.40)$$

$$\approx k^4 L^2 \frac{\sin^2 \Delta kl\phi / 2}{(\Delta kl\phi / 2)^2} \circ (E_{ff}^{2\varpi,ss,pp,sp,ps})^2$$

mit

$$I_{ff}^{2\varpi} \propto \begin{cases} \frac{\sin^2 \Delta kL\phi / 2}{(\Delta kL / 2)^2} & \text{für } \Delta k = \text{const mit } \Delta k \in \mathbb{R} \setminus 0 \wedge l \neq \text{const} \\ \text{sinc}^2(\Delta kL\phi / 2) & \text{für } \Delta k \neq \text{const mit } \Delta k \in \mathbb{R} \setminus 0 \wedge l = \text{const} \end{cases} \quad (6.41)$$



**Abbildung 6-2:** Theoretische Modellberechnung der SHG Spektralgraphen beispielhaft für vicinale  $5^\circ$  (111) Si-SiO<sub>2</sub> Oberfläche mit ss- polarisiertem Licht

$$I_{ff}^{2\sigma,ss} \propto -\hat{y} \alpha_d \frac{3}{4} \sin^3 \beta \sin 3\phi \circ \frac{\sin^2 \Delta k L \phi / 2}{(\Delta k L / 2)^2} \quad (\text{oben}) \quad \text{und für } sp\text{- polarisiertes Licht mit}$$

$$I_{ff}^{2\sigma,sp} \propto [\hat{x} \cos \theta_0 + \hat{z} \sin \theta_0] \times \left\{ -\alpha_d \frac{3}{4} \sin^3 \beta \cos \theta_0 \cos 3\phi + \alpha_d \sin \beta \sin 2\beta \sin \theta_0 \right\} \circ \frac{\sin^2 \Delta k L \phi / 2}{(\Delta k L / 2)^2}$$

(unten) und Vergleich mit den experimentellen SHG Daten von Lübke et al [LBD94];  $\alpha = 11.7 \times 10^3$ ,  $L = 3.0$ ,  $\Delta k = 0.667$  (s-s):  $\alpha = 34.0 \times 10^3$ ,  $L = 3.0$ ,  $\Delta k = 2.330$  (s-p) bei jeweils 765 nm. Die theoretische Rekonstruktion stimmt mit den publizierten Ergebnissen überein.

## 6.5 Diskussion und Zusammenfassung:

Ich beginne mit meinen Schlussfolgerungen dieses Abschnitts damit, was sich nicht durchführen ließ. Man bekam keine experimentellen Werte zur Untermauerung der neuen Erkenntnisse und inwieweit sich diese Erkenntnisse experimentell überhaupt bestätigen bzw. messen lassen (z. B. Hysterese). Nichts desto trotz konnten die Graphen der SBHM- Theorie verifiziert und der zugrundeliegende mathematische Formalismus bestimmt werden. Zudem wurden analytische Ausdrücke für die Hyperpolarisierbarkeiten und die emittierten hohen Harmonischen von tetraedrisch koordiniertem, optisch angeregten, vicinalem (111)- Silizium im SBHM- Modell bestimmt. Es konnte ein analytischer Ausdruck gefunden werden, mit dem es möglich war, für die verschiedenen Kombinationen der Polarisierbarkeiten die spektralen SBHM Kurven, in Abhängigkeit der Kristallgeometrie vorherzusagen. Die erhaltenen Ergebnisse wurden für den Fall 2. Ordnung (SHG) für die ss- und sp- Polarisationskombinationen mit den experimentellen Daten von Lübke et al. für SHG verifiziert [LBD94], welche mit den publizierten Ergebnissen übereinstimmen. Hystereseeffekte konnten hier nicht nachgewiesen werden, weil das von der Oberfläche emittierte Licht weit weg von Resonanzen, in Abhängigkeit der Kristallkoordinaten gemessen wurde.

# Anhang A Ergebnisse

## A.1: Makroskopische optische Response Tensoren

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Berechnungen aus den Kapiteln 4 bis 6 verzeichnet.

### A.1.1: nichtlineare komplexe Fourieramplitude in $\mathcal{O}(\lambda^2)$

$$\mathbf{x}_{\alpha\mu}^{(2)}(2\omega_1)^{*'} = \frac{-(e/m_e)^2 (E_p^*)^2}{\mathcal{D}^\alpha(2\omega_p)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_p)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.1})$$

$$\mathbf{x}_{\alpha\mu}^{(2)}(2\omega_2)^{*'} = \frac{-(e/m_e)^2 (E_q^*)^2}{\mathcal{D}^\alpha(2\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.2})$$

$$\mathbf{x}_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^{*'} = \frac{-2(e/m_e)^2 E_1^* E_2^*}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.3})$$

$$\mathbf{x}_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 - \omega_2)^{*'} = \frac{-2(e/m_e)^2 E_2 E_1^*}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(-\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 - \omega_2)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.4})$$

$$\mathbf{x}_{\alpha\mu}^{(2)}(0)^{*'} = \frac{-2(e/m_e)^2 E_1^* E_1}{\mathcal{D}^\alpha(0)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1)} - \frac{2(e/m_e)^2 E_2^* E_2}{\mathcal{D}^\alpha(0)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2)} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.5})$$



**monochromatische c. c.- Felder  $\mathcal{O}(\lambda^2)$** 

$$\mathbf{x}_{\text{au}}^{(2)}(2\omega_1)' = \frac{-(e/m_e)^2 E_1^2}{\mathcal{D}^\alpha(2\omega_1)\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.6})$$

$$\mathbf{x}_{\text{au}}^{(2)}(2\omega_2)' = \frac{-(e/m_e)^2 E_2^2}{\mathcal{D}^\alpha(2\omega_2)\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.7})$$

$$\mathbf{x}_{\text{au}}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)' = \frac{-2(e/m_e)^2 E_1 E_2}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)\mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.8})$$

$$\mathbf{x}_{\text{au}}^{(2)}(\omega_1 - \omega_2)' = \frac{-2(e/m_e)^2 E_1 E_2^*}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)\mathcal{D}^\alpha(-\omega_2)\mathcal{D}^\alpha(\omega_1 - \omega_2)} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.9})$$

$$\mathbf{x}_{\text{au}}^{(2)}(0)' = \frac{-2(e/m_e)^2 E_1 E_1^*}{\mathcal{D}^\alpha(0)\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)\mathcal{D}^\alpha(-\omega_1)} - \frac{2(e/m_e)^2 E_2 E_2^*}{\mathcal{D}^\alpha(0)\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)\mathcal{D}^\alpha(-\omega_2)} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.10})$$

**A.1.2: nichtlineare makroskopische Suszeptibilität in  $\mathcal{O}(\lambda^2)$** 

$$\chi_{\text{au}}^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1)^{*'} = \frac{N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_1)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.11})$$

$$\chi_{\text{au}}^{(2)}(2\omega_2, \omega_2, \omega_2)^{*'} = \frac{N_v (e^3/m_e^2)}{(\mathcal{D}^\alpha)^2(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(2\omega_2)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.12})$$

$$\chi_{\text{au}}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2)^{*'} = \frac{N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.13})$$

$$\chi_{\text{au}}^{(2)}(\omega_1 - \omega_2, \omega_1, -\omega_2)^{*'} = \frac{N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2) \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 - \omega_2)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.14})$$

$$\chi_{\text{au}}^{(2)}(0, \omega_2, -\omega_2)^{*'} \equiv \chi_{\text{au}}^{(2)}(0, \omega_2, -\omega_2)' = \frac{N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2) \mathcal{D}^\alpha(0)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.15})$$

**monochromatische c. c.- Felder  $\mathcal{O}(\lambda^2)$** 

$$\mathcal{X}_{\alpha\mu}^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1)' = \frac{N_v(e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)\mathcal{D}^\alpha(-\omega_1)^*\mathcal{D}^\alpha(\omega_1+\omega_1)} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.16})$$

$$\mathcal{X}_{\alpha\mu}^{(2)}(2\omega_2, \omega_2, \omega_2)' = \frac{N_v\alpha(e^3/m_e^2)}{(\mathcal{D}^\alpha)^2(\omega_2)\mathcal{D}^\alpha(-2\omega_2)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.17})$$

$$\mathcal{X}_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1+\omega_2, \omega_1, \omega_2)' = \frac{N_v(e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)\mathcal{D}^\alpha(-\omega_2)^*\mathcal{D}^\alpha(\omega_1+\omega_2)} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.18})$$

$$\mathcal{X}_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1-\omega_2, \omega_1, -\omega_2)' = \frac{N_v(e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)\mathcal{D}^\alpha(-\omega_2)^*\mathcal{D}^\alpha(\omega_1-\omega_2)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.19})$$

$$\mathcal{X}_{\alpha\mu}^{(2)}(0, \omega_2, -\omega_2)' \equiv \mathcal{X}_{\alpha\mu}^{(2)}(0, \omega_2, -\omega_2)^{*'} = \frac{N_v(e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^*\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)\mathcal{D}^\alpha(0)} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.20})$$

**A.1.3: nichtlineare dielektrische Funktion in  $\mathcal{O}(\lambda^2)$** 

$$\mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1)' = 1 + \frac{4\pi N_v(e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^*\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^*\mathcal{D}^\alpha(\omega_1+\omega_1)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.21})$$

$$\mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2)}(2\omega_2, \omega_2, \omega_2)^{*'} = 1 + \frac{4\pi N_v(e^3/m_e^2)}{(\mathcal{D}^\alpha)^2(\omega_2)^*\mathcal{D}^\alpha(2\omega_2)^*} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.22})$$

$$\mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1+\omega_2, \omega_1, \omega_2)^{*'} = 1 + \frac{4\pi N_v(e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^*\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^*\mathcal{D}^\alpha(\omega_1+\omega_2)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.23})$$

$$\mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1-\omega_2, \omega_1, -\omega_2)^{*'} = 1 + \frac{4\pi N_v(e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^*\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^*\mathcal{D}^\alpha(\omega_1-\omega_2)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.24})$$

$$\mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2)}(0, \omega_2, -\omega_2)^{*'} \equiv \mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2)}(0, \omega_2, -\omega_2)' = 1 + \frac{4\pi N_v(e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^*\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)\mathcal{D}^\alpha(0)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.25})$$

**monochromatische c. c.- Felder  $\mathcal{O}(\lambda^2)$** 

$$\mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1)' = 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)\mathcal{D}^\alpha(-\omega_1)^*\mathcal{D}^\alpha(\omega_1+\omega_1)} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.26})$$

$$\mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2)}(2\omega_2, \omega_2, \omega_2)' = 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{(\mathcal{D}^\alpha)^2(\omega_2)\mathcal{D}^\alpha(-2\omega_2)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.27})$$

$$\mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2)' = 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)\mathcal{D}^\alpha(-\omega_2)^*\mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.28})$$

$$\mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 - \omega_2, \omega_1, -\omega_2)' = 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)\mathcal{D}^\alpha(-\omega_2)^*\mathcal{D}^\alpha(\omega_1 - \omega_2)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.29})$$

$$\mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2)}(0, \omega_2, -\omega_2)' \equiv \mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2)}(0, \omega_2, -\omega_2)^{*'} = 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^*\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)\mathcal{D}^\alpha(0)} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.30})$$

**A.1.4: nichtlinearer makroskopischer Brechungsindex in  $\mathcal{O}(\lambda^2)$** 

$$\mathbf{n}_{\alpha\mu}^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1)^{*'} = \left( 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^*\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^*\mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_1)^*} \right)^{\frac{1}{2}} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.31})$$

$$\mathbf{n}_{\alpha\mu}^{(2)}(2\omega_2, \omega_2, \omega_2)^{*'} = \left( 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{(\mathcal{D}^\alpha)^2(\omega_2)^*\mathcal{D}^\alpha(2\omega_2)^*} \right)^{\frac{1}{2}} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.32})$$

$$\mathbf{n}_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2)^{*'} = \left( 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^*\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^*\mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)^*} \right)^{\frac{1}{2}} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.33})$$

$$\mathbf{n}_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 - \omega_2, \omega_1, -\omega_2)^{*'} = \left( 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^*\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)\mathcal{D}^\alpha(\omega_1 - \omega_2)^*} \right)^{\frac{1}{2}} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.34})$$

$$\mathbf{n}_{\alpha\mu}^{(2)}(0, \omega_2, -\omega_2)^{*'} \equiv \mathbf{n}_{\alpha\mu}^{(2)}(0, \omega_2, -\omega_2)' = \left( 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2) \mathcal{D}^\alpha(0)^*} \right)^{\frac{1}{2}} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.35})$$

**monochromatische c. c.- Felder  $\mathcal{O}(\lambda^2)$**

$$\mathbf{n}_{\alpha\mu}^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1)' = \left( 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1) \mathcal{D}^\alpha(-\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_1)} \right)^{\frac{1}{2}} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.36})$$

$$\mathbf{n}_{\alpha\mu}^{(2)}(2\omega_2, \omega_2, \omega_2)' = \left( 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{(\mathcal{D}^\alpha)^2(\omega_2) \mathcal{D}^\alpha(-2\omega_2)^*} \right)^{\frac{1}{2}} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.37})$$

$$\mathbf{n}_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2)' = \left( 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1) \mathcal{D}^\alpha(-\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)} \right)^{\frac{1}{2}} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.38})$$

$$\mathbf{n}_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 - \omega_2, \omega_1, -\omega_2)' = \left( 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1) \mathcal{D}^\alpha(-\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 - \omega_2)^*} \right)^{\frac{1}{2}} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.39})$$

$$\mathbf{n}_{\alpha\mu}^{(2)}(0, \omega_2, -\omega_2)' \equiv \mathbf{n}_{\alpha\mu}^{(2)}(0, \omega_2, -\omega_2)^{*'} = \left( 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2) \mathcal{D}^\alpha(0)} \right)^{\frac{1}{2}} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{A.40})$$

**A.1.5: komplexe nichtlineare Resonanzfunktion für nichtzentrosymmetrische Materie in  $\mathcal{O}(\lambda^2)$ , ( $\beta=0$ )**

$$\left( \mathcal{D}^\alpha(\omega_j) \right)^{\text{NZS}} = \begin{cases} \omega_j^2 - \omega_0^2 - \boldsymbol{\alpha}_{pq}^\alpha \tilde{b}^2 + 2i\gamma\omega_j \\ \omega_j^2 - \omega_0^2 - \boldsymbol{\omega}_\alpha^{(2)}(\tilde{b}) + 2i\gamma\omega_j \end{cases} \quad \text{für } \alpha \neq 0 \quad (\text{A.41})$$

### A.1.6: nichtlineare Koeffizienten in $\mathcal{O}(\lambda^2)$ , ( $\beta \neq 0$ )

#### Allgemein

$$\mathbf{a}_{pq}^{\alpha\beta\mp} = \left( \mp \frac{3\beta q}{8p\omega_0} + \frac{|\alpha| \left( 3(p/q)^2 \omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2 \right)}{4 \left( 4\omega_\varepsilon^2 (p/q)^3 \omega_0^3 - (p/q)^5 \omega_0^5 \right)} \right)_{\omega_\varepsilon \neq \omega_0} \quad (\text{A.42})$$

$$\forall \left\{ n \in \mathbb{N} \mid (p_\alpha, q_\alpha) = 2n \wedge (p_\beta, q_\beta) = 2n + 1 \right\}_{p(\beta)\alpha \neq q(\beta)\alpha}$$

#### Fundamentale

$$\mathbf{a}_{pq}^{\alpha\beta\mp} = \left( \mp \frac{3\beta}{8\omega_0} + \frac{|\alpha| \left( 3\omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2 \right)}{16\omega_\varepsilon^2 \omega_0^3 - 4\omega_0^5} \right)_{\omega_\varepsilon \neq \omega_0} \quad \forall p(\beta)\alpha = q(\beta)\alpha = 1 \quad (\text{A.43})$$

#### HHG, $q \rightarrow \infty$

$$\mathbf{a}_{pq}^{\alpha\beta\mp} = \left( \mp \frac{3\beta q}{8\omega_0} + \frac{|\alpha| \left( 3(1/q)^2 \omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2 \right)}{4 \left( 4\omega_\varepsilon^2 (1/q)^3 \omega_0^3 - (1/q)^5 \omega_0^5 \right)} \right)_{\omega_\varepsilon \neq \omega_0} \quad (\text{A.44})$$

$$\forall \left\{ n \in \mathbb{N} \mid (p_\alpha, q_\alpha) = 2n \wedge (p_\beta, q_\beta) = 2n + 1 \right\}_{p(\beta)\alpha \neq q(\beta)\alpha}$$

#### SubHG, $p \rightarrow \infty$

$$\mathbf{a}_{pq}^{\alpha\beta\mp} = \left( \mp \frac{3\beta}{8p\omega_0} + \frac{|\alpha| \left( 3p^2 \omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2 \right)}{4 \left( 4\omega_\varepsilon^2 p^3 \omega_0^3 - p^5 \omega_0^5 \right)} \right)_{\omega_\varepsilon \neq \omega_0} \quad (\text{A.45})$$

$$\forall \left\{ n \in \mathbb{N} \mid (p_\alpha, q_\alpha) = 2n \wedge (p_\beta, q_\beta) = 2n + 1 \right\}_{p(\beta)\alpha \neq q(\beta)\alpha}$$

**A.1.7: Simplified bond- hyperpolarizability model (SBHM)**

$$I_{ff}^{2\omega} \propto \begin{cases} \frac{\sin^2 \Delta k L \phi / 2}{(\Delta k L / 2)^2} & \text{für } \Delta k = \text{const mit } \Delta k \in \mathbb{R} \setminus 0 \wedge l \neq \text{const} \\ \text{sinc}^2(\Delta k L \phi / 2) & \text{für } \Delta k \neq \text{const mit } \Delta k \in \mathbb{R} \setminus 0 \wedge l = \text{const} \end{cases} \quad (\text{A.46})$$



# Anhang B Programmentwicklung

## B.1: Verzeichnis der Programm- Codes

Wie in den Kapiteln 3 und 4 beschrieben ist es möglich die zeitliche Entwicklung und die Fourierentwicklung des nichtlinearen optischen Responses mittels Computer-Physik zu behandeln. Die Codes der entsprechenden Mathematica®- Programme sind hier verzeichnet.

### B.1.1: Nichtlineare komplexe Fourieramplitude

```
Clear["Global`*"];
Off[General::spell1]
<<NumericalDifferentialEquationAnalysis`
<<DifferentialEquations`NDSolveUtilities`

SurfaceEquationNDSolve:=
{
x'[t]□v[t],
v'[t]+2γ v[t]+ωres2 x[t]+α x[t]2□
-qspez ExternForce (Re[Exp[-TM ωext t]]+Re[Exp[-TM 1/u ωext t]]});

CRK4[___][["Step"[sigma_, t_, h_, y_, yp_] ] :=Module[{k0,k1,k2,k3},
k0=h yp;
k1=h sigma[t+h/2,y+k0/2];
k2=h sigma[t+h/2,y+k1/2];
k3=h sigma[t+h,y+k2];
{h, (k0+2 k1+2 k2+k3)/6}
]
```



```

CRK4[___] ["DifferenceOrder"] :=4

SurfaceNDSolve["{}"]:=
  Block[{NDSolution,ListND,plotopts,initialConditions,param},
    param={ωres=3.0386,ωext=2.9786,γ=0.013,
α=0.046165,qspez=2.920596161,
ExternForce=7.5,
tmin=0,tmax=500,u=1};
    param;
    initialConditions={x0=0,v0=0};
    initialConditions;

    SURFACESOLUTION[
ωres_,ωext_,γ_,α_,qspez_,tmin_,tmax_,x0_,v0_,ExternForce_,u_,opts___
]=

    NDSolution:=
NDSolve[{SurfaceEquationNDSolve,
x[tmin]□x0,
v[tmin]□v0,
{x[t],v[t]},
{t,tmin,tmax},
Method→CRK4,Method→{"DoubleStep"},
StartingStepSize→1/10,
MaxSteps→Infinity];
    xstart=x[tmax]/.NDSolution[[1]];
    vstart=v[tmax]/.NDSolution[[1]];

    ListND=Table[{
ωext,FindMaximum[x[t]/.NDSolution,
{t,0.9tmax-2π/ωext,0.9tmax}][[1]]},
{ωext,0.1 ωres,5.0 ωres,0.001 ωres}];

    plotopts=
With[{optPlot=FilterOptions[ListPlot,opts],
optND=FilterOptions[NDSolve,opts]},
ListPlot[ListND,

```

```
Joined→False,  
PlotRange→{{0.0,6.00},All},  
PlotStyle→{PointSize[0.0043],Red},  
ImageSize→{600,400},  
AxesOrigin→{0.5,0},  
AxesLabel→{"Frequenz  $\omega$  [1/fs]",  
"Amplitude X( $\omega$ ) [pm]"},  
Frame→True,  
FrameStyle→{  
{Directive[Thick,Black,16],  
Automatic},  
{Directive[Thick,Black,16],Automatic}},  
GridLines→Automatic,  
GridLinesStyle→Directive[Darker[Green],  
Dashed]]]  
SurfaceNDSolve["{}"]
```

## B.1.2: nichtlinearer Response in der Zeitdomäne

```

Clear["Global`*"];
Off[General::spell1]
<<NumericalDifferentialEquationAnalysis`
<<DifferentialEquations`NDSolveUtilities`

SurfaceNDSolution[
  ωres_, ωext_, γ_, α_, qspez_, tmin_, tmax_, ExternField_, u_]
:=

Module[{NDSolution, NDList, InitialConditions},
  InitialConditions = {x0=0, v0=0};
  InitialConditions;

  NDSolution=
NDSolve[{x'[t]□v[t], v'[t]+2γ v[t]+ωres2 x[t]+α x[t]2□qspez Extern-
Field (Re[Exp[-TM ωext t]]+Re[Exp[-TM 1/u ωext
t]])}, x[tmin]□x0, v[tmin]□v0}, {x[t], v[t]}, {t, tmin, tmax},
Method→{"DoubleStep",
Method→{"ImplicitRungeKutta",
"Coefficients"→"ImplicitRungeKuttaGaussCoefficients",
"DifferenceOrder"→Automatic},
"ImplicitSolver"→
{"Newton",
"AccuracyGoal"→MachinePrecision,
"PrecisionGoal"→MachinePrecision,
"IterationSafetyFactor"→1/10 }]; StartingStepSize→1/100,
MaxSteps→Infinity,
MaxStepSize→(1/10)];
  NDList=x[t]
/. NDSolution;

  Plot[NDList, {t, 0, 500},
PlotRange→All,

```

```
PlotStyle → Hue[0.7],
PlotPoints→500,
ImageSize→{600,400},
AxesLabel→{"input frequency  $\omega$ ", "\nAmplitude A"},
PlotLabel→
Style["gedämpfte nichtlineare Response- Kurven 2. Ordnung"],
FrameLabel→{"left label",
{"bottom label"}},
PlotPoints→500,
Frame->True,
FrameStyle→{{Directive[Thick,Black,14],Automatic},
{Directive[Thick,Black,14],
Automatic}},
GridLines→{Automatic,Automatic},
GridLinesStyle→Directive[Darker[Green]]]
ND=SurfaceNDSolution[
3.0386,2.9786,0.013,0.046165,2.920596161,0.,500,7,1
]
```

### B.1.3: nichtlineare Trajektorie im Phasenraum

```

Clear["Global`*"];
Off[General::spell1]

<<NumericalDifferentialEquationAnalysis`
<<DifferentialEquations`NDSolveUtilities`
SurfaceSolution[
  ωres_, ωext_, γ_, α_, qspez_, tmin_, tmax_, E1_, u_, opts___] :=
  Module[{NDSolution, InitialConditions},
    InitialConditions = {x0=0, v0=0};
    InitialConditions;

    NDSolution=

      NDSolve[
        {
          x'[t] == v[t],
          v'[t] + 2γ v[t] + ωres2 x[t] + α x[t]2 ==
            -E1*Re[Exp[-TM ωext t]] + Re[Exp[-TM 1/u ωext t]],
          x[tmin] == x0,
          v[tmin] == v0},
        {x, v}, {t, tmin, tmax},
        Method->{"DoubleStep",
        Method->{"ImplicitRungeKutta",
        "Coefficients"->"ImplicitRungeKuttaGaussCoefficients",
        "DifferenceOrder"->Automatic}, "ImplicitSolver"->{"Newton",
        "AccuracyGoal"->MachinePrecision,
        "PrecisionGoal"->MachinePrecision,
        "IterationSafetyFactor"->1/10 }];
        StartingStepSize->1/100,
        MaxSteps->Infinity,
        MaxStepSize->(1/10)]
  ]

```

```
tmax=500;
SurfaceNDSol
=SurfaceSolution[
3.0386,2.7386,0.013,0.046165,2.920596161,0.,500,7.,1
];
ParametricPlot[
Evaluate[{x[t],x'[t]}
/.SurfaceNDSol],
{t,0.90*tmax, tmax},
AspectRatio→1,
PlotStyle → Hue[0.0],
PlotRange→All,
PlotStyle→AbsoluteThickness[1.03],
ImageSize→{600,400},
PlotPoints→500,Frame->True,
FrameStyle→{{Directive[Thick,Black,16],
Automatic},
{Directive[Thick,Black,16],Automatic}}
]
```



# Literaturverzeichnis

- [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–SiO<sub>2</sub> 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–SiO<sub>2</sub> interface to test simple bond models of the optical second-harmonic response*, J. Phys.: Condens. Matter **19** (2007) 016006 (13pp).
- [BM65] Bogoljubow, N. N. and J. A. Mitropolski, *Asymptotische Methoden in der Theorie der nichtlinearen Schwingungen*, Akademie-Verlag, Berlin (1965).
- [Hayashi 64] Hayashi, C., *Nonlinear Oscillations in Physical Systems*, Princeton University Press, Princeton, NJ (1964).
- [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).
- [KHK02] Khalil, Hassan K., *Nonlinear Systems*, 3rd International edition, Pearson Education (2002).
- [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.

# Extreme Nichtlineare Optik und Multiphotonen-Quantenelektrodynamik:

## Erzeugung von hohen und sehr hohen Harmonischen und Ultra- Subharmonischen an nichtzentrosymmetrischer Materie

Peter Krampfl

*Autor, Fern Universität in Hagen*

Prof. Dr. Jürgen Jahns

*Betreuer, Fern Universität in Hagen, Lehrgebiet Optische Nachrichtentechnik*

In der vorliegenden Arbeit wird die Erzeugung Harmonischer hoher (beliebiger) Ordnung während der Wechselwirkung hochintensiver, ultrakurzer Laserimpulse mit Festkörperoberflächen untersucht. Hierbei werden neben den theoretischen Methoden auch numerische Simulationen der Computerphysik vorgestellt, die nicht nur die experimentellen Ergebnisse bestätigen, sondern auch wesentlich zum physikalischen Verständnis der Harmonischen- Erzeugung beitragen. Es wurden zudem mathematisch- physikalische Modelle zur Charakterisierung von optischen Eigenschaften nichtzentrosymmetrischer, nichtlinearer Systeme entwickelt.

### I. MOTIVATION / STAND DER FORSCHUNG:

Die in letzter Zeit veröffentlichten theoretischen und experimentellen wissenschaftlichen Aufsätze <sup>123</sup> haben mich veranlasst, das Verhalten und die exotischen Effekte" von nichtzentrosymmetrisch gebundenen Elektronen im nichtlinearen Regime zu untersuchen. Dabei legt diese Arbeit besonderen Augenmerk auf die Analyse der Generation hoher und sehr hoher Harmonischer an nichtzentrosymmetrischer Materie. Der Bulk von Festkörpern ist zudem sehr gut erforscht und in der Literatur dargestellt. Nichtzentrosymmetrische Medien

---

<sup>1</sup> H. J. Peng, 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).

<sup>2</sup> H. J. Peng\* 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)

<sup>3</sup> D. E. Aspnes\*, J.-K. Hansen, H.-J. Peng1, G. D. Powell, and J.-F. T. Wang, Simplified bond-hyperpolarizability model of second- and fourth-harmonic generation: application to Si-SiO<sub>2</sub> interfaces, *phys. stat. sol. (b)* **240**, No. 3, 509–517 (2003) / DOI 10.1002/pssb.200303825

dagegen sind simulationstechnisch sehr viel schwerer zugänglich und nur wenig erforscht. Dabei spielt sich die interessante Physik an der Oberfläche von Festkörpern ab, weil dort die zentrosymmetrische Bedingung verletzt ist.

## II. ERGEBNISSE

Ein sich ergebender interessanter Aspekt in dieser Arbeit sei gleich zu Beginn erwähnt. Es zeigte sich, dass die von nichtzentrosymmetrisch gebundenen Elektronen erzeugten höheren und hohen Harmonischen, Eigenschaften von Negativ- Index- Systemen annehmen können. In den Jahren seit ihrer Begründung der planaren Optik durch Jahns et. al.<sup>456</sup> hat diese das Potential zur Problemlösung der gleichzeitigen Erzeugung und verlustfreien Detektion von atomar skalierten Materiewellen mit negativem Brechungsindex. Materiewellen mit Brechungsindex von exakt -1 bilden zudem das perfekte Mikroskop.

### i. Zur **Hamiltonschen- Struktur nichtzentrosymmetrischer Materie**

In diesem Abschnitt wurde detailliert das Verhalten unbeleuchteter nichtzentrosymmetrisch gebundener Elektronen in dissipativer und nicht- dissipativer Umgebung analysiert. Dazu wurde zunächst das nichtlineare Potential nichtzentrosymmetrisch gebundener Elektronen analysiert. Die zeitlichen Floquet- Zustände des Atoms werden durch ein autonomes Hamilton- System in ein stationäres System entwickelt, sodass die Energien des Atoms in nichtdissipativer Umgebung konstant werden und somit auch das Potential konstant wird. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Spur der Trajektorien im Phasenraum auf der Oberfläche von  $\mathcal{E}(t)$  bewegt und in nicht dissipativer Umgebung  $\mathcal{E}(t) \equiv \mathcal{E}$  konstant ist. In dissipativen Systemen verliert  $\mathcal{E}(t)$  diese Konstanz. Die Lyapunov Stabilitätsuntersuchung liefert für positive Nichtlinearitäten den einzigen Gleichgewichtszustand beim Fixpunkt  $\tilde{x}_0 \equiv 0$  als global asymptotisch stabil. Für  $\mathcal{E}_n(t)$  gilt das Lyapunov- Stabilitäts- Kriterium und sie ist eine Lyapunov Funktion.

---

<sup>4</sup>J. Jahns, "Free-space optical digital computing and interconnection," *Progress Opt.*, vol. 38, pp. 419–513, 1998.

<sup>5</sup>J. Jahns and A. Huang, "Planar integration of free-space optical components," *Appl. Opt.*, vol. 28, pp. 1602–1605, 1989.

<sup>6</sup>P. Lukowicz, J. Jahns, R. Barbieri, P. Benabes, T. Bierhoff, A. Gauthier, M. Jarczyński, G. A. Russell, J. Schrage, W. Söllau, J. F. Snowdon, M. Wirz, and G. Tröster, "Optoelectronic interconnection technology in the HOLMS system," *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.*, vol. 9, pp. 624–635, Mar.–Apr. 2003.

Es wurden drei spezielle Punkte des Potentials nichtzentrosymmetrischer Materie durch die Analyse der entwickelten Jacobi- Matrizen identifiziert. Die dazugehörigen stabilen Eigenwerte  $\mu$  konnten klassifiziert werden mit den erzeugten analytischen Ausdruck  $\mu_{1,2} = \frac{1}{2} \text{tr} \mathcal{J} \pm \left( \frac{1}{2} \text{tr} \mathcal{J} \frac{1}{2} \text{tr} \mathcal{J} - \det \mathcal{J} \right)^{1/2} = -\gamma \pm i \left( \varpi_0^2 - \gamma^2 \right)^{1/2}$ . Für  $\mu \neq 0$  ergab sich ein instabiles Gleichgewicht für reelles  $\mu$  und lineare Stabilität für imaginäres  $\mu$ . Die Hamiltonsche Struktur des Systems erzeugt Stabilität aufgrund der linearen Stabilität.

Eine detaillierte Analyse der Umgebung der erhaltenen Fixpunkte ergab, dass der zentrale Fixpunkt in Abhängigkeit von den Parametern  $\varpi_0$  und  $\gamma$  stabilisiert werden kann. Für  $(\varpi_0 + \gamma) = 0$  wird der zentrale Fixpunkt instabil, und es liegt ein Repellor vor. Für  $d < s^2$  erhält man ein stabiles Zentrum in Form eines Attraktors. Als weiteres Ergebnis lässt sich eine asymptotische stabile Gleichgewichtslage für hochgedämpfte Systeme für  $0 < \varpi_0^2 < \gamma^2 \in \mathbb{R}^n$  angeben und der Fixpunkt ist ein stabiler Knoten. Der zentrale Fixpunkt wird instabil für schwach gedämpfte Systeme  $\varpi_0^2 > \gamma^2 \in \mathbb{R}^n$  und er ist vom Typ stabiler Strudel. Für negative Resonanzfrequenzen  $\varpi_0^2 < 0$  ergibt sich ein Sattel. Der 2. Fixpunkt mit den Trajektoriekordinaten  $\tilde{\mathbf{x}}_2 \equiv \tilde{\mathbf{q}}_2 \equiv (\tilde{q}, \dot{\tilde{q}}) = \left( -\frac{\varpi_0^2}{\alpha}, 0 \right)$  ist für die Parameterrelation  $(\gamma^2 <) \varpi_0^2 < -\gamma^2 \in \mathbb{R}^n$  ein instabiler Fixpunkt für imaginäres  $\mu$  und für  $\varpi_0^2 > -\gamma^2 \in \mathbb{R}^n$  ein stabiler Fixpunkt für reelles  $\mu$  und somit eine stabile Gleichgewichtslage. Für die Realwerte des Si- Kristalls erhält man für die Fixpunkte mit  $\mu_{1,2} = -0.013 \pm 3.039$  Sattelpunkte. Den 3. Fixpunkt erhält man für die Trajektoriekordinaten  $\tilde{\mathbf{x}}_2 \equiv \tilde{\mathbf{q}}_2 \equiv (\tilde{q}, \dot{\tilde{q}}) = \left( +\frac{\varpi_0^2}{\alpha}, 0 \right)$ . Dieser Fixpunkt ist wieder instabil für schwach gedämpfte Systeme  $\varpi_0^2 > \gamma^2 \in \mathbb{R}^n$  und ist vom Typ stabiler Strudel. Für negative Resonanzfrequenzen  $\varpi_0^2 < 0$  ergibt sich ein Sattel.

Die Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Elektronen- Trajektorie im Phasenraum zeigte weit unterhalb des Bifurkationspunktes  $\Delta^{(E)} < \Delta_{bf}^{(E)}$  für negative als auch positive Verstimmungswerte mit  $\Delta = -0.1$  und  $\Delta = +2.25$  eine Kreisbahn, welche mit sukzessiver Annäherung an den Bifurkationswert deutlich von Spiral- und Kreisbahnen abweicht. Der Grad der Verstimmung bestimmt die Ausprägung der Asymmetrie der Amplitude bezüglich

der x- Achse, weil beispielsweise eine größere Verstimmung dabei eine kleinere Amplitude und somit auch eine geringere Deformierung bewirkt. Oberhalb des instabilen Fixpunkts bei -200 pm wird die Amplitude instabil und divergiert. Oberhalb des Bifurkationspunktes  $\Delta^{(E)} > \Delta_{bf}^{(E)}$  befindet man sich im chaotischen Regime und der Phasenraum wird aufgespalten. Die Phasentrajektorien werden abhängig der Verstimmung in unterschiedlicher Ausprägung zweifach degeneriert, wobei dies eine Periodenverdoppelung,  $2\pi \rightarrow 4\pi$ , bewirkt. In Abhängigkeit des Verstimmungsparameters wurden für das globale Verhalten folgende Gebiete klassifiziert:

$\Delta = +2.25$ :

E = 0.681: Periodenverdoppelung 3.660, (Beginn links), 3.6825, 3.6990, ..., 3.7090....3.7108  
MAX. (rechts Verdoppelung), 3.7109 (CHAOS)

E=0.686: Chaos 3.953 (Chaos) 4.316 (2. Chaos)

E=0.697: eine Periode 3.954, 3.958, 3.971, ..., 4.315 3.953 4.304=1 Periode  
Max.

$\Delta = -0.1$ :

E = 4.020: Periodenverdoppelung 3.999 (links), 4.020 (rechts Verdoppelung)  
bis 4.1803 Max.

E=0.686: Chaos (0.696) 3.900 3.000 bis 3.901 4.181

E=0.697: eine Periode 2.999 3.902 4.000

## ii. Zu **Nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie in der Zeitdomäne**

In diesem Abschnitt wurde das Verhalten beleuchteter Elektronen in nichtzentrosymmetrischer Materie analysiert, welche gegeben ist durch die

Differentialgleichung 
$$\ddot{\tilde{x}} + 2\gamma\dot{\tilde{x}} + \omega_0^2\tilde{x} + \alpha\tilde{x}^2 = -\frac{e}{2\pi m_e} \sum_{n=-N}^N E^n \cos[n\omega_r t - (k_j x) + c_j \phi_j]$$
 mit

kleinem Nichtlinearitätsparameter  $\alpha$ . Dabei ist die zeitabhängige harmonische Anregung des Elektrons durch das äußere optische Feld die zu favorisierende aufgeprägte Bewegung, welche am effizientesten übertragbar ist und den stärksten optischen Response generiert.

Zudem geht das System in einen Entropie ärmeren Zustand über und ist somit leichter zu analysieren. Es wurde die Zeitentwicklung der Amplitude des Elektronenresponses mithilfe von Mathematica numerisch berechnet. Die interessante Physik erhält man für nichtlinear aktivierte und verstimmt Systeme d. h.  $\lambda \neq 0$  und  $\alpha \neq 0$ . Mit der numerischen Berechnung der Zeitentwicklung des Elektronenpartikels wurde gezeigt, dass die Amplitude des Elektronenresponses, oder entsprechend das Emissionsvermögen rasch auf einen Höchstwert ansteigt und dann gegen einen Gleichgewichtswert relaxiert, wobei sich für große Zeiten kleinere Oszillationen einstellen. Der Gleichgewichtswert stellt sich dabei binnen weniger Perioden des externen Feldes ein, wenn die Verstimmung  $\Delta$  mit  $\bar{\omega}_{ph} = \omega_0 + \lambda\Delta$  einen höheren Wert aufweist und braucht deutlich länger für niedrigere Verstimmungswerte. Dies kann verstanden werden indem man berücksichtigt, dass das System kleinen Verstimnungen besser folgen kann und dieses nachhaltiger beeinflussen.

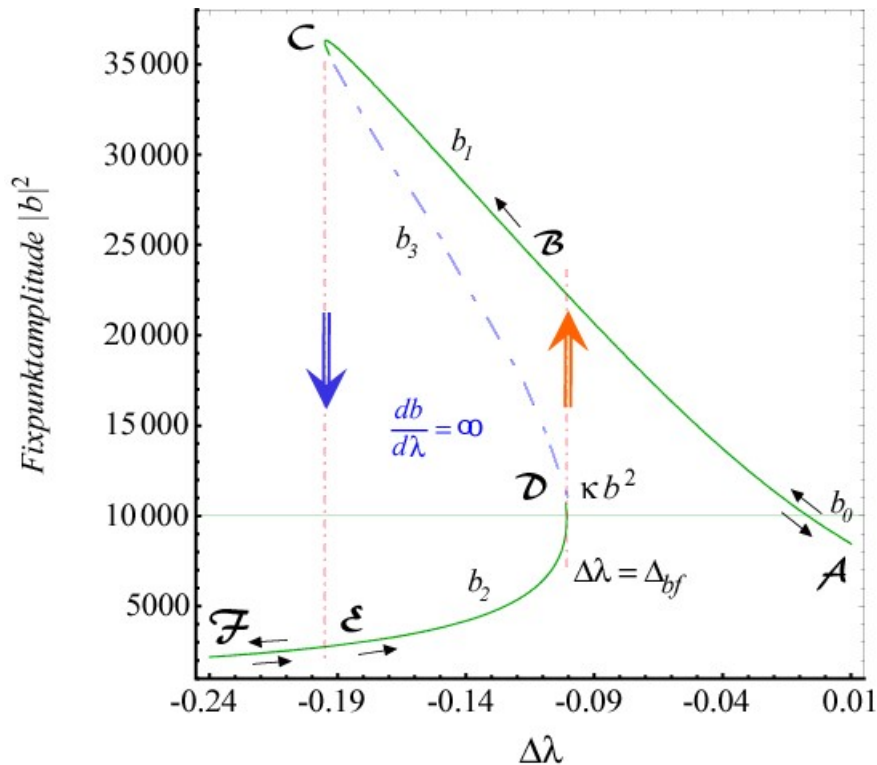
Bei Multichromatischen Laserexperimenten wurde die Gruppengeschwindigkeit des Laserpulses untersucht. Bei der Einstrahlung mehrerer Frequenzen erhält man nahezu die gleiche Intensitätsemission wenn eine der Frequenzen die Fundamentale ist. Geht man von der Resonanzfrequenz weg beobachtet man einen sehr starken Intensitätseinbruch. Die Verstimmung zwischen den beiden Einstrahlungsfrequenzen beeinflusst die Intensitätsentwicklung unbedeutend, solange die Überlagerungsfrequenz im resonanten Bereich liegt. Das simulierte bichromatische Laserbeispiel zeigte, unter Berücksichtigung der reinen Feldamplitude eine nichtlineare Zunahme der Oszillationsfrequenz in Abhängigkeit vom Nichtlinearitätsgrad und erzeugte Frequenzkonversion. Dabei handelt es sich ausschließlich um einen reinen nichtlinearen Effekt, welcher für  $\alpha = 0$  verschwindet. Für negative Nichtlinearitäten divergiert die Amplitude. Dabei rührt der Effekt abnehmender Amplituden vom Laserpuls her, welcher das System nur über die Pulsdauer anregt und danach das System ausschwingt.

### iii. Zu Nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie im Fourierraum

In der Fourierdomäne wurden anhand der Rayleigh- Schrödinger Störungsrechnung exakt resonante,  $\omega_0 = \omega_r$  und parametrisch resonante Elektronen im nichtlinearen Regime untersucht, welche für die Generation hoher und Subharmonischen mit Ultrasubharmonischen gerader Ordnung verantwortlich ist. Wie man sehen konnte, kommen die Resonanzen des gebrochenen Typs erst in den höheren Näherungen vor und stehen mit dem äußeren Feld nicht

mehr in Resonanz. Es wurde gezeigt, dass bei der Untersuchung der genauen Lösung der Mathiesche'n Differentialgleichung die möglichen Frequenzen immer dichter werden und letztendlich ein unendliches Resonanzspektrum entsteht.

Die Untersuchung des asymptotischen Elektronenresponse zeigte in der nicht approximierten Lösung einen neuen exotischen Effekt. Für nichtzentrosymmetrische Medien stellte sich eine frequenzabhängige Amplitude ein, welche nach links kippt.



Dieser negative Skewness Effekt wurde mittels einer Skelettkurve gezeigt, welche an der Singularität existiert. Die Analyse der Stabilitätsbereiche des Elektronenresponse in nichtzentrosymmetrischer Materie ergab für externe Frequenzen oberhalb der nichtlinearen Frequenzantwort  $\varpi_0 + \varpi_\alpha^{(2)}(\tilde{b})$  eine frequenzabhängige Amplitudenzunahme und einen starken Amplitudeneinbruch unterhalb des instabilen Response Maximums.

Im Abschnitt über die Fixpunktamplitude wurde die zeitliche Entwicklung der Fixpunkte des Elektronen- Response analysiert. Dabei wurden die Amplitudenbereiche unterhalb des Bifurkationspunktes, genau am Bifurkationspunkt und oberhalb des Bifurkationspunktes untersucht. Unterhalb des Bifurkationspunktes (Intervall BC), liegt nur eine einzelne reelle stabile Wurzel ( $\tilde{b}_3^2$ ) und eine instabile Wurzel ( $\tilde{b} = 0$ ) vor mit den Frequenzen  $\lambda = \pm(p/q)\sqrt{(\mathcal{A} - \gamma^2)}$ . Am Bifurkationspunkt sowie links des Punktes C, existieren alle drei



reellen Amplitudenwerte, wobei die Wurzel  $\tilde{b} = 0$  zu einer instabilen Schwingungsform gehört, d. h. es existieren dort zwei Gleichgewichtspunkte die den beiden stabilen Wurzeln bei  $\tilde{b}_1 \equiv \tilde{b}_3^2 = (1/\varkappa) \left[ (q\lambda/p) + \sqrt{\mathcal{A} - \gamma^2} \right]$  und  $\tilde{b}_3 = \tilde{b}_2 \equiv \tilde{b}_4^2 = (1/\varkappa) \left[ (q\lambda/p) - \sqrt{\mathcal{A} - \gamma^2} \right]$

entsprechen mit den Frequenzen  $\lambda(b_1) = \frac{p\varkappa b^2}{q} + \frac{p}{q} \sqrt{\frac{\mathcal{A}}{\tilde{b}_1^2} - \gamma^2}$  und  $\lambda(b_3) = \lambda(b_2)$  mit

$\lambda(b_{32}) = \frac{p\varkappa b^2}{q} - \frac{p}{q} \sqrt{\frac{\mathcal{A}}{\tilde{b}_{32}^2} - \gamma^2}$ . Für jeden Wert des optischen Feldes oberhalb seines

Bifurkationspunktes, ändert sich der Charakter der Resonanzerscheinungen. Der Wert des Bifurkationspunktes entspricht genau dem Wendepunkt der Resonanzkurve. Das ist derjenige Wert von E, bei dem beide reelle Wurzeln der in  $b^2$  quadratischen Gleichung mit  $p^2 3\kappa^2 (b^2)^2 - 4qp\varepsilon\kappa b^2 + q^2 \varepsilon^2 + p^2 \gamma^2 = 0$  zusammenfallen, d. h. an der Stelle  $E = E_k$  schrumpft der ganze Abschnitt CD auf einen Wendepunkt zusammen. Aufgrund des instabilen Zustands bei  $b=0$ , benötigt das nichtzentrosymmetrische System keinen „Anfangsstoß“ zur Erregung von Schwingungen, ganz im Gegensatz zu zentrosymmetrischer Materie, wo ein „Anfangsstoß“ notwendig ist.

Am Bifurkationspunkt wurden zwei stabile Gleichgewichtspunkte identifiziert, wobei einer

bei der Frequenz  $\lambda(b_2)$  mit  $\lambda(b_2) = +\frac{p\varkappa b^2}{q} \pm \frac{p}{q} \sqrt{\frac{\mathcal{A}}{\tilde{b}_2^2} - \gamma^2}$  und ein weiterer bei

$\lambda(b_1) = \lambda(b_3)$  mit  $\lambda(b_1) = +\frac{p\varkappa b^2}{q} \pm \frac{p}{q} \sqrt{\frac{\mathcal{A}}{\tilde{b}_1^2} - \gamma^2}$  erscheint.

Die Frequenz der kleinen Amplitude in der Umgebung des stabilen Fixpunkts ergibt sich zu

$\Omega_{uFP} = \sqrt{(\varpi_0 - \gamma)(\varpi_0 + \gamma)}$ . Für die Nullfrequenz mit  $(\varpi_0 + \gamma) = 0$  fallen die beiden

Wurzeln zusammen und der Fixpunkt wird instabil. Dies liegt darin begründet, dass geringe

Dämpfungswerte  $(\varpi_0 + \gamma) \leq 0 \Rightarrow \varpi_0 \leq -\gamma \Rightarrow \varpi_0 \geq +\gamma$  zu instabilen Schwingungen

führen und ein Hystereseverhalten bewirkt. Offensichtlich kippt die Resonanzkurve bei hohen

Anregungsamplituden weg, und man erkennt einen Sprung in der Resonanzkurve. Dabei

zeigte sich, dass die Numerischen Werte für kleine Frequenzen sich entlang dem

harmonischen Ast bewegen und für hohe Frequenzen sich entlang dem anharmonischen Ast

entwickeln. Dazwischen zeigt sich eine Unschärfe im Hystereseverhalten in der Umgebung

der Singularitätsstelle mit verändertem Linienverlauf und veränderter Linienbreite. Dabei tritt

ein Singularitätspunkt bei 2,735 auf, welcher sich auf der Skelettkurve befindet. Der numerisch erhaltene Response nichtzentrosymmetrischer Materie nimmt von kleinen Frequenzwerten beginnend gemäß dem harmonischen Ast zu bis in der Umgebung der Singularitätsstelle die Amplitude auf den anharmonischen Ast springt und die Kurve über einen geringen Unschärfbereich ausschmiert. Anschließend nimmt die Amplitude für höhere Frequenzen entlang des anharmonischen Astes ab. Kommt man von hohen zu niedrigen Frequenzen, nimmt die Amplitude gemäß dem anharmonischen Astes zu, bis sie schließlich in der Umgebung der Singularitätsstelle abreißt und auf den harmonischen Ast fällt und entlang dieser Kurve für abnehmende Frequenzen sich entsprechend verringert.

Die im Fourierraum untersuchte analytische  $b(\lambda)$ - Kurve NZS- Systeme weist in Abhängigkeit der optischen Erregerfrequenzen ebenfalls Schwingungen mit Hysterescharakter auf. Variiert man  $\lambda$  von kleinen Werten beginnend nach höheren Erregerfrequenzen, so wächst die Amplitude der erregten Schwingung entlang des "unteren Astes" (FED) bis zum Bifurkationswert  $\lambda\Delta = \Delta_{bf}$  im Punkt D an, bei dem eine vertikale Tangente erreicht wird mit  $(d\tilde{b}/d\lambda) = \infty$ . Bei weiterer Erhöhung der Erregerfrequenzen springt die Amplitude im Punkt D auf den Wert von Punkt B, d. h. es existiert nur noch eine Lösung auf dem „oberen Ast“ mit negativer Tangente. Das System muss unstetig auf diesen übergehen. Bei weiterer Erhöhung der Frequenz verringert sich die Amplitude stetig entlang des "oberen Astes" BA. Verringert man jetzt wieder die Frequenz so wächst die Amplitude entlang des oberen Astes AB bis man zu C ( $b_{max}$ ) kommt. Im Punkt C, unterhalb des Bifurkationspunktes, reißt die Amplitude ab und sie fällt sprunghaft auf den Wert von E und verläuft mit abnehmenden Frequenzen entlang des unteren Astes EF der Resonanzkurve. Es gibt also unstetige Übergänge mit negativer Steigung (gestrichelte Linie) und eine Hysterese. Der obere und untere Ast werden durch die Punkte DC mit senkrechter Tangente  $(d\tilde{b}/d\lambda) = \infty$  abgegrenzt. Somit kann zusammenfassend unter Zugrundelegung der numerischen und analytischen Lösung eindeutig eine negative Skewness und Hystereseverhalten gezeigt werden. Damit ist die negative Skewness und Hystereseverhalten für NZS- Materie eindeutig nachgewiesen, welche markant von dem in der Literatur erforschten Verhaltens des Bulks sowie der bisherigen Erkenntnisse der Oberfläche abweicht. Zudem wird das Modell soweit verfeinert, dass mit der hier erhaltenen Lösung und den entwickelten Programmen auch exakt die Skewness der Amplitude bzw. Intensität vorhergesagt und beschrieben werden kann. Dies stellt eine enorme Verbesserung der

bisherigen Modellbildung dar, in der die Nichtlinearität als Proportionalitätsfaktor berücksichtigt wird und somit nur auf die Größe der Intensität Einfluß nimmt.

Die Analyse des nichtlinearen optischen Oberflächen- Response unter Variation der Dämpfung und der Nichtlinearität ergab folgende Erkenntnisse: Im Fall vollständig fehlender Nichtlinearität ( $\alpha = 0$ ) zeigt die Response Funktion im Fourierraum gewöhnliche Resonanz bei  $\varpi \cong \varpi_0$ , wie sie charakteristisch für Lorentz- Materialien sind. Für nichtzentrosymmetrische Materie mit  $\alpha > 0$  erhält man mit zunehmender (Feld-)Amplitude eine harte Potentialcharakteristik und die Kurve zeigt negative Skewness. Negative Nichtlinearität  $\alpha < 0$  entspricht einer immer weicher werdenden Feder und bewirkt einen positiven Skew. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass oberhalb des Bifurkationspunktes, eine Erhöhung der Verstimmung, eine Änderung der Skewness bewirkt, wie sie bislang nur durch Vorzeichenwechsel der Nichtlinearität zu beobachten war. Die Untersuchung der Skewness hoher Harmonischer zeigte, eine Skewness welche sich in Abhängigkeit der Ordnung der Harmonischen ändert. Für hohe Harmonische konvergiert die Variation der Skewness.

#### **iv Zu Exakte nichtlineare Makroskopische Response Tensoren atomarer N-Zustands- Systeme**

Ein geeigneter Satz von neuen charakteristischen optischen Responsefaktoren, welche unter Berücksichtigung der neu hinzugewonnenen Erkenntnisse nicht mehr lorentzartig sind, wurden für nichtzentrosymmetrische Medien hergeleitet und dessen Wichtigkeit für verschiedene nichtlineare orbitale Responsefunktionen gezeigt. Das ist die nichtlineare Polarisation, Suszeptibilität, dielektrische Funktion und Brechungsindex.

$$\begin{aligned}
\left(\tilde{\mathcal{P}}_{\mu}^{(N)}\right)^{\omega} &= \mathcal{K}_{\dots\sigma\nu nml}\left(\omega_{\sigma}; \omega_p, \omega_q, \dots, \varpi_{N-1}, \varpi_N\right) \\
&\times \sum_{\alpha_p, \dots, \alpha_N} \chi_{\mu\alpha_p, \dots, \alpha_N}^N\left(\omega; \omega_p, \omega_q, \dots, \varpi_{N-1}, \varpi_N\right) \cdot E_{\alpha_p}^{\omega_p} \dots E_{\alpha_{N-1}}^{\omega_{N-1}} E_{\alpha_N}^{\omega_N} \\
&= -eN_{\nu} \tilde{x}^{(N)}(t) = \sum_{\alpha_p, \dots, \alpha_N} \frac{2e(e/m_e)^N N_{\nu} \prod_{j=2N} E_{\alpha_j}^{\omega_N}}{\varepsilon_0 \mathcal{D}^{\alpha} \left( \sum_{j=N} \varpi_j \right) \prod_{j=N} \mathcal{D}_j^{\alpha}(\varpi_j)}
\end{aligned}$$

(Fehler! Kein Text mit angegebener Formatvorlage im Dokument..1)

mit

$$\chi_{\mu\alpha_p, \dots, \alpha_N}^{(N)}\left(\omega_{\ell(YZ)}; \omega_p, \omega_q, \dots, \varpi_{N-1}, \varpi_N\right) = \frac{N_{\nu} 2e(e/m_e)^N}{\varepsilon_0 \mathcal{D}^{\alpha_j} \left( \sum_{j=N} \varpi_j \right) \prod_{j=N} \mathcal{D}_j^{\alpha_j}(\varpi_j)}$$

(Fehler! Kein Text mit angegebener

$$\sum_{\alpha_p, \dots, \alpha_N} \chi_{\mu\alpha_p, \dots, \alpha_N}^{(N)}\left(\omega_{\sigma}; \omega_p, \omega_q, \dots, \varpi_{N-1}, \varpi_N\right) = \frac{N_{\nu}}{\varepsilon_0} \sum_{\alpha_p, \dots, \alpha_N} \frac{2e(e/m_e)^N}{\mathcal{D}^{\alpha_j} \left( \sum_{j=N} \varpi_j \right) \prod_{j=N} \mathcal{D}_j^{\alpha}(\varpi_j)}$$

Formatvorlage im Dokument..2

)

und

$$\begin{aligned}
\left(\varepsilon_{\mu}(\mathbf{k}, \Omega_{\sigma})\right)^{(N)} &= \left(n_{\mu}^{(N)}(\Omega_{\sigma})\right)^2 \\
&= 1 + 4\pi \sum_{\alpha_p, \dots, \alpha_N} \chi'_{\mu\alpha_p, \dots, \alpha_N}{}^{(N)}(\Omega_{\sigma})'
\end{aligned}$$

(Fehler! Kein Text mit angegebener Formatvorlage im Dokument..3)

Der nichtlineare resonante Term kann in Abhängigkeit der Stärke der Nichtlinearität  $\alpha$  neu geschrieben werden:

$$\left( \begin{array}{l} \mathcal{D}^{\alpha_1} \dots \mathcal{D}^{\alpha_N} = \\ \mathcal{D}^{\alpha_j} \left( \sum_j \frac{p}{q} \varpi_j \right) \end{array} \right) = \left\{ \begin{array}{ll} \text{linear} & \left( \sum_j \frac{p}{q} \varpi_j \right)^2 - \varpi_0^2 + 2i\gamma \frac{p}{q} \sum_j \varpi_j \\ & \text{für} \\ & \text{(Fehler! Kein Text mit angegebener Formatvorlage im Dokument..4)} \\ \text{nichtlinear} & \left( \sum_j \frac{p}{q} \varpi_j \right)^2 - \varpi_0^2 - \alpha b^2 + 2i\gamma \frac{p}{q} \sum_j \varpi_j \\ & \text{für} \\ & \text{(Fehler! Kein Text mit angegebener Formatvorlage im Dokument..5)} \\ & = \left( \sum_j \frac{p}{q} \varpi_j \right)^2 - \varpi_0^2 + \varpi_\alpha^{(2)}(b) + 2i\gamma \frac{p}{q} \sum_j \varpi_j \end{array} \right.$$

wobei nichtzentrosymmetrische Materie im nichtlinearen Regime mit positiver SKEWNESS skaliert:

$$\varpi^{(2)} = -\varpi_0^2 - \varpi_\alpha^{(2)}(b)$$

$$= \left\{ \begin{array}{ll} + \frac{3\alpha^2 (q/p)^2 - 8\alpha^2}{\varpi_{0,\varepsilon}^3 (16(q/p)^3 - 4(q/p)^5)} \tilde{b}^2 & \text{für } \omega_\varepsilon = \omega_0 \\ + \frac{3\alpha^2 (q/p)^2 - 8\alpha^2}{(16(q/p)^3 \varpi_\varepsilon^3 - 4(q/p)^5 \varpi_\varepsilon^3)} \tilde{b}^2 & \text{für } \omega_\varepsilon \neq \omega_0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(Fehler! Kein Text mit angegebener Formatvorlage im Dokument..5)} \end{array}$$

wobei sich die Harmonischen in Abhängigkeit der Parameter p und q klassifizieren lassen.

- A. Mit  $p = q = 1$ , für die Grundresonanz oder gewöhnliche Resonanz.
- B. Mit  $q = 1, p = 2, 4, 6, \dots, 2P-2, 2P$  mit  $P \in \mathbb{N}$  für die subharmonische Lösung in p-ter Ordnung.
- C. Mit  $p = 1, q = 2, 4, 6, \dots, 2Q-2, 2Q$  mit  $Q \in \mathbb{N}$  für die harmonische Lösung in q-ter Ordnung, d. h. die hohen Harmonischen.

Bemerkenswert bei diesen Gleichungen ist, dass die Nichtlinearität in die Nennerfunktion eingeht und nicht, wie in der aktuellen Literatur (z. B. Boyd), lediglich als Proportionalitätsfaktor, in der die Amplitude direkt beeinflusst wird.

Aufgrund der Symmetrie nichtzentrosymmetrischer Materie sind keine longitudinale Moden propagationsfähig. Das nichtlineare System ist damit vom linearen Fall isoliert. Die nichtlineare dielektrische spektrale Antwortfunktion besitzt für nicht-dissipative Materie

Singularitäten bei jeder Übergangsfrequenz  $\omega = \omega_{jk}^T$ . Die Analyse unter Berücksichtigung dissipativer Effekte beseitigt diese Singularitäten. Wir erhalten Kurven mit negativer Skewness. In den identifizierten Bereichen negativer dielektrischer Funktion existiert ein reeller Brechungsindex kleiner 1,  $-\infty < \tilde{n} < 1$ . Der Brechungsindex  $\tilde{n}(\omega)$  ist dort imaginär, d. h.  $n = 0$  und  $\kappa(\omega) = \sqrt{|\varepsilon|}$ , was normalerweise charakteristisch für Oberflächenplasmonen und Festkörperplasmonen ist. In diesem Bereich ist es prinzipiell möglich durch Einstellen geeigneter Nichtlinearität optische Metamaterialien zu erzeugen. Außerhalb des Frequenzbereichs  $\omega_j^T < \omega (< \omega_j^L) < \omega_k^T$  ist  $\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon}$  und  $\kappa = 0$  und der Reflektionskoeffizient ist kleiner als Eins. Die lineare Spektralfunktion hat beim extrapolierten Wert  $\omega_{jl}$  eine Nullstelle, sodass hierfür auch longitudinale Moden propagieren können. Eine sehr starke Variation der Nichtlinearität bewirkt abhängig vom Vorzeichen einen sehr großen positiven bzw. negativen Skew und zeigt Frequenzkonversion. Die Nichtlinearität durchläuft dabei ein vollständiges Vorzeichen und macht den Einfluß der Skewness deutlich sichtbar. Dies zeigt, dass nichtzentrosymmetrische Materie geeignet ist um darauf Mikro- und Nanostrukturen für Metamaterialien zu erzeugen. Diese werden über die Einstellung der Nichtlinearität explizit definiert und maßgeschneiderte Metamaterialien mit definierten negativen Brechungsindex sind möglich. Negativ- Index- Systeme von exakt -1 sind das perfekte Mikroskop. Die Negativbrechung ist aber besser an Metalloberflächen handhabbar, da hier Oberflächenplasmonen entstehen, deren Ladungsträger- Dichteschwankungen sich mit der Plasmafrequenz  $\omega_p^2 = \frac{N_V e^2}{\varepsilon_0 m_e}$  als Wellen im Material fortpflanzen. Diese lassen sich in Wellenleitern durch die Schichtdicke ausgewählter Metalle und Isolatoren sehr präzise steuern. So ist es beispielsweise mit einer Plasmonen- Erregung mit blau- grünem Licht in einem Sandwich aus Wellenleitern gelungen, Elektronenschwingungen zu erzeugen, die Licht abstrahlen und zwar in einem Winkel, der negativer Lichtbrechung entspricht<sup>7</sup>.

## v. Zu Kollektives Verhalten NZS gebundener Elektronen

Ich beginne mit meinen Schlussfolgerungen dieses Abschnitts damit, was sich nicht durchführen ließ. Man bekam keine experimentellen Werte zur Untermauerung der neuen

---

<sup>7</sup> Lezec, H. J., Dionne, N. A. & Atwater, H. A. Negative refraction at visible frequencies. *Science* 316, 430–432 (2007).

Erkenntnisse und um Aussagen darüber zu erhalten, inwieweit diese Erkenntnisse sich experimentell bestätigen lassen (z. B. Hysterese). Nichts desto trotz konnten die Graphen der SBHM- Theorie verifiziert werden und der zugrundeliegende mathematische Formalismus bestimmt werden. Zudem wurden analytische Ausdrücke für die Hyperpolarisierbarkeiten und die emittierten hohen Harmonischen von teraedrisch koordiniertem, optisch angeregten, vicinalem (111)- Silizium im SBHM- Modell bestimmt. Es konnte ein analytischer Ausdruck gefunden werden, mit der es möglich war, für die verschiedenen Kombinationen der Polarisierbarkeiten die spektralen SBHM Kurven in Abhängigkeit der Kristallgeometrie vorherzusagen. Die erhaltenen Ergebnisse wurden für den Fall 2. Ordnung (SHG) für die ss- und sp- Polarisationskombinationen mit den experimentellen Daten von Lübke et al.<sup>8</sup> für SHG verifiziert, welche mit den publizierten Ergebnissen übereinstimmt. Hystereseffekte konnten hier nicht nachgewiesen werden, weil das von der Oberfläche emittierte Licht in Abhängigkeit der Kristallkoordinaten gemessen wurde.

## vi. Zu **Iterativer Algorithmus für N- Zustands- Systeme**

In diesem Abschnitt wurden die ersten Ergebnisse zu den Response Tensoren im nichtlinearen Regime als mikroskopische Ursache gezeigt. Während das nichtlineare Responseverhalten in der aktuellen Literatur lediglich durch Störungstheorie mithilfe linearisierter Approximationsmethoden analysiert und verstanden werden kann, beschränken sich diese Ansätze zudem nur auf zwei Zustände, d. h. auf Wechselwirkung eines Oberflächenelektrons mit einem Photon. Aber eine exakte nichtlineare Analyse wird für ein Phänomen wie der Suszeptibilität und deren abgeleiteten Größen, bei Wechselwirkung mit mittleren bis starken optischen Feldern, notwendig. Die Berücksichtigung der Multiphotonenwechselwirkung ist für die Generation hoher und sehr hoher Harmonischer nötig. Eine neue weiterführende Berechnungsmethode für die Propagation des Dichteoperators für Multilevelsysteme, welche die komplexe Eigenwerte- Struktur von dissipativen Liouville Systemen berücksichtigt, wurde entwickelt. Dazu wurde ein allgemeingültiger Algorithmus für Multilevelsysteme induziert durch Multiphotonenprozesse hergeleitet und auf Multilevelzustandssysteme mit Wechselwirkung nichtzentrosymmetrisch gebundener Elektronen in  $N = 4$  Photonen angewandt und validiert. Dieser bestimmt die Hyperpolarisierbarkeiten und Suszeptibilitäten über die Dichtematrix. Dieses Verfahren ist auf beliebig hohe Ordnungen erweiterbar. Man erhält Terme in Abhängigkeit der Populationen und berücksichtigt dabei, dass gemäß dem

---

<sup>8</sup> G. Lübke, D. J. Bottomley, and H. M. van Driel, J. Opt. Soc. Am. B 11, 33\_1994.

Modell kalter Atome, nur der Grundzustand  $\rho_{ll}^{(0)}$  besetzt ist. Um die vollständigen Terme zu erhalten wird hierbei eine Summation über alle Zustände (Kopplungen, Anfangswerte) durchgeführt und die intrinsische Permutationssymmetrie berücksichtigt. Die Kohärenz zwischen den jeweiligen Zuständen  $\zeta$  und  $Z$  zerfallen mit der phänomenologischen Dämpfungskonstanten  $\Gamma_{\zeta}$ . Zudem wurden hier die im nichtlinearen Regime auftretenden Skew Effekte im mikroskopischen Modell nichtzentrosymmetrischer Materie integriert. Damit wurden folgende Ergebnisse demonstriert: Die analytischen Ausdrücke für die nichtlinearen optischen Tensoren (Suszeptibilität) lassen sich in dem N Zustands- System interpretieren. Es wechselwirken alleine nur die Energieniveaus  $|l\rangle, |m\rangle, |n\rangle, |v\rangle, |\sigma\rangle, \dots, |N-1\rangle$  und  $|N\rangle$  merklich mit dem optischen Feld. Dabei ist das angelegte Feld mit der Frequenz  $\Omega_p$ , nahe der Resonanzstelle, des  $|l\rangle \rightarrow |m\rangle$  Übergangs und das angelegte Feld mit der Frequenz  $\Omega_q$  nahe der Resonanzstelle des  $|m\rangle \rightarrow |n\rangle$  Übergangs usw. Die emittierte Feldfrequenz  $\Omega_N = \Omega_p + \Omega_q + \Omega_r + \Omega_s + \dots + \Omega_{N-1}$  ist nahe der Resonanzstelle des  $|N\rangle \rightarrow |l\rangle$  Übergangs. Die generierte Intensität ist umso größer je näher die resonanten Nennerfunktionen bei den atomaren Zuständen liegen.

## vii. Zu Quantenoptische Multiphotonenprozesse

In diesem Kapitel wurden die optischen Bloch Gleichungen, welche in der theoretischen Quantenoptik den Response von 2 Niveau Atomsystemen behandeln untersucht und auf Elektron- Multiphotonenwechselwirkung N- ter Ordnung zur Beschreibung von hohen und sehr hohen Harmonischen in nichtzentrosymmetrischen Medien erweitert. Die modifizierten "optischen Bloch" Gleichungen für Multiphotonenprozesse beinhalten ebenfalls zwei Lösungen in Form einer dispersiven und absorptiven Amplitude, die entsprechend negativer Skewness nach links kippen. Weiters wurden Analytische Ausdrücke für Quantentransfer und Quantenkohärenz und deren zeitliche Dynamik für Multilevelsysteme entwickelt und erforscht. Es wurden einige Aspekte dieser modifizierten universellen Bloch Gleichungen behandelt mit besonderem Augenmerk auf die Quantenkohärenz und den Quantentransport des Systems und deren Abweichung vom approximierten linearen Fall. Die Ergebnisse dieser Berechnungen wurden verglichen mit der bekannten geschlossenen Form der 2- Level- Systeme. Es wurde gefunden, dass Multilevelsysteme mit den aus der quantenoptik bekannten 2- Level Systemen approximiert werden können und dass diese Approximation die



Beschreibung der Relaxationsprozesse nicht wesentlich verändert. Es wurde gezeigt, dass unter gewissen Bedingungen, der resonante Quantentransport von Population (hier quantisierte elektrische Elementarladung) in nichtzentrosymmetrischen Medien beschrieben werden kann durch modifizierte resonante quantenmechanische Übergangsgleichungen, welche den optischen Bloch Gleichungen ähneln, aber zusätzliche modifizierte Terme beinhalten, welche die allgemeine N-Photonen Wechselwirkung mit dem Atom berücksichtigen. Eine detaillierte mikroskopische Ableitung ausgehend von der Liouville Gleichung wurde vorgestellt. Spezielle Aufmerksamkeit gebührt der Einfluss der Hystereseerscheinung als Funktion der Amplitude bzw. Energie. Die Unterscheidung zwischen klassischer und quantenmechanischer Beschreibung von resonanten Transport aufgrund Elektron-Photon-Wechselwirkung (Absorption und Emission) wurden deutlich herausgearbeitet und in den modifizierten Gleichungen gezeigt, sowie grafisch dargestellt. Aspekte der Kohärenz und Dekohärenz wurden unter Zuhilfenahme der optischen Bloch Gleichungen untersucht. Durch deren Erweiterung auf Multilevelsysteme war man in der Lage eine ganze Reihe von ungewöhnlichen Charakteristiken herauszuarbeiten und kann damit das System besser verstehen. Es zeigte sich, dass der Grad der asymptotischen Quanten-Kohärenz für große Zeiten, mit der asymptotischen Populationsdifferenz eng verflochten ist. Die traditionellen Populationsrelaxations- und Dekohärenz-Zeiten  $T_1$  und  $T_2$  verlieren ihre Bedeutung, wenn auf das System ein äußeres Feld wirkt. Dann werden diese ersetzt durch eine mehr allgemeine globale Zeitskalierung, welches dem System durch das Feld aufgeprägt wird. Für zunehmende Felder, quantifiziert durch die Rabi-Frequenz  $\Omega$ , nimmt entgegen der naiven Vorstellung die Dekohärenzrate zu, anstatt die Kohärenz zu stabilisieren. Maximale asymptotische Kohärenz erreicht man für ein System, welche Frequenzen zwischen den gekoppelten Zuständen aufweist, die  $\Omega = \sqrt{1/T_1 T_2}$  genügt. Letztendlich wurde die Möglichkeit gezeigt, dass Kohärenz wieder auftreten kann, d. h. von Null verschiedene asymptotischen Werte annehmen kann, nachdem die Kohärenz vollständig zu Null zerfallen ist. Zusammenfassend kann berichtet werden, dass die neue Methode die vorgestellt wurde, ein konzeptionelles Werkzeug zur Modellierung multidimensionaler quantenphysikalischer Systeme ist, welche beide Relaxationen als auch nichtlineare Oszillationen auf eine effiziente und konventionelle Art und Weise beschreibt.

#### viii. Zu **Nichtlineare molekulare Multiphotonen Response Tensoren in den Raumzeitpunkten**

Bislang basiert die Theorie der nichtlinearen molekularen Suszeptibilität auf approximierten linearen Lösungen. In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die nichtlinearen Effekte sehr wichtig sind und im quantenoptischen Formalismus berücksichtigt werden können. Zunächst wurde die nichtlineare molekulare optische Suszeptibilität nichtzentrosymmetrischer Materie theoretisch exakt beschrieben. Der Realteil und der Imaginärteil der nichtlinearen optischen Suszeptibilität nichtzentrosymmetrisch gebundener Elektronen kann analytisch berechnet werden mit:

$$\begin{aligned}
 \left( \chi_{\mu\alpha_p, \dots, \alpha_N}^{(N)} \right)' &= \mathcal{R}e \chi_{\mu\alpha_p, \dots, \alpha_N}^{(N)} \\
 &= \sum_{\alpha_p, \dots, \alpha_N} \frac{\left[ N \sum_{\xi=\dots\sigma\nu nml} (\rho_{\sigma\sigma} - \rho_{ll})^{eq} \prod_{\xi=\dots\sigma\nu nml} |\mu_{\xi}|^2 T_2 / \hbar \right] \Delta(j, \xi) T_2}{1 + \Delta^2(j, \xi) T_2^2 + \Omega^2(j, \xi) T_1 T_2} \\
 &= \sum_{\alpha_p, \dots, \alpha_N} \frac{-\frac{c}{4\pi\varpi_{\xi}} \alpha_0(0) \Delta(j, \xi) T_2}{1 + \Delta^2(j, \xi) T_2^2 + \Omega^2(j, \xi) T_1 T_2}
 \end{aligned}$$

(Fehler! Kein Text mit angegebener Formatvorlage im Dokument..6)

wobei die eingeführten Quantitäten der Verstimmung und der Rabi-Frequenz für nichtzentrosymmetrische Materie modifiziert werden zu:

$$\Delta(j, \xi) = \prod_{\xi=\dots\sigma\nu nml} \left( \sum_j \varpi_j \right) - \varpi_{\alpha}^{(2)}(\tilde{b}) - \varpi_{\xi}$$

(Fehler! Kein Text mit angegebener Formatvorlage im Dokument..7)

und

$$\Omega(j, \xi) = (2/\hbar) \prod_j |E_j^{\xi}| \prod_{\xi=\dots\sigma\nu nml} |\mu_{\xi}|$$

(Fehler! Kein Text mit angegebener Formatvorlage im Dokument..8)

mit j als Indices der Anzahl der Frequenzkomponenten der j-ten Feldamplitude, in der jede Frequenzkomponente im quantenoptischen Modell einen neuen Zustand erzeugt.

$$\left(\chi_{\mu\alpha_p, \dots, \alpha_N}^{(N)}\right)'' = \mathcal{I}m \chi_{\mu\alpha_p, \dots, \alpha_N}^{(N)}$$

$$= - \sum_{\alpha_p, \dots, \alpha_N} \left[ \frac{N \sum_{\xi=\dots\sigma\nu nml} (\rho_{\sigma\sigma} - \rho_{ll})^{eq} \prod_{\xi=\dots\sigma\nu nml} |\mu_{\xi}|^2 T_2 / \hbar}{1 + \Delta^2(j, \xi) T_2^2 + \Omega^2(j, \xi) T_1 T_2} \right]$$

$$= + \sum_{\alpha_p, \dots, \alpha_N} \frac{\frac{c}{4\pi\omega_{\xi}} \alpha_0(0) \Delta(j, \xi) T_2}{1 + \Delta^2(j, \xi) T_2^2 + \Omega^2(j, \xi) T_1 T_2}$$

**(Fehler! Kein Text mit angegebener Formatvorlage im Dokument..9)**

mit  $1 + \Delta^2 T_2^2$  als natürliche Linienform und  $\Omega^2(j, \xi) T_1 T_2$  als Leistungsverbreiterung. Daraus ist offensichtlich erkennbar, dass die Linie mit der Intensität wächst. Der Realteil der nichtlinearen Suszeptibilität  $\chi' = \mathcal{R}e\chi$  besitzt eine Nullstelle für exakt resonante Teilchen  $\Delta = 0$ , d. h. die dispersive Amplitude verschwindet für exakt resonante Teilchen. Zudem weißt die dispersive Amplitude für fehlende Verstimmung  $\Delta = 0$  beim Durchgang durch die Resonanzstelle eine Vorzeichenänderung auf. Dies ist in der linearen Verstimmung im Zähler und der quadratischen Verstimmung im Nenner begründet in der letztendlich eine lineare Verstimmung im Nenner verbleibt. Dies generiert eine Kurve, welche Antisymmetrisch in  $\Delta$  ist. Für  $\Delta = 0$  oszilliert das Atom- System sodass die Population vollständig vom Grundzustand zum angeregten Zustand übergeht. Bei einer größeren Verstimmung oszilliert das System schneller, aber die Wahrscheinlichkeit geht nicht ganz auf 1 hoch. Für  $\Delta > 0$  oszilliert das Atom mit einer höheren Frequenz aber kleineren Amplitude. Die Imaginarität der nichtlinearen Suszeptibilität  $\chi'' = \mathcal{I}m\chi$  beschreibt die absorptive Amplitude, welche aufgrund auftretender Skewness- Effekte nicht mehr exakt der absorptiven Lorentz-Linienform entspricht. Im Zähler haben wir eine atomare Größe die konstant ist und erhalten deshalb eine symmetrische Funktion in  $\Delta$ . Der absorptive Term bleibt für exakt resonante Teilchen erhalten, weil dort  $\chi' = \mathcal{R}e\chi$  eine Nullstelle besitzt und hat den Verlauf einer Skewness behafteten "Lorentz"- Kurve die Leistungsverbreitert ist. Die absorptive Amplitude ist verantwortlich dafür, dass tatsächlich Energie auf das Atom übertragen wird. Der Absorptionskoeffizient (im Zähler) und die Zerfallsrate des angeregten Zustands (im Nenner) sorgt für die Streuung von Photonen aus dem externen Laserlicht, wohingegen bei Resonanz der dispersive Term herausfällt. Insbesondere ist die Berücksichtigung der nichtlinearen Skewness Effekte von erheblicher Bedeutung und wir erhalten folgende neue Ergebnisse: Beim Übergang vom Grundzustand zum angeregten Zustand wurde mithilfe der klassischen

Modelle ein Hystereseverhalten nachgewiesen. Dabei ergibt sich eine frequenzabhängige Amplitude welche hier im quantenoptischen Modell einer Energieabhängigen Zustandsänderung entspricht. Demzufolge ergibt sich auch in der Quantenmechanik bei den einzelnen Energieübergängen eine Frequenzverschiebung, die umso stärker ausgeprägt ist, je energiereicher der einzelne Übergang ist und umso stärker das Atom letztendlich angeregt wird.

Analog zur Zweiphotonenabsorption lassen sich Multiphotonenabsorptionsprozesse betrachten, wobei hier mit  $n \gg 2$  mehrere Photonen absorbiert werden. Je mehr Photonen absorbiert werden, d. h. je energiereicher der angeregte Zustand ist und je mehr Frequenzen eingestrahlt werden, desto unschärfer werden die höheren Energiezustände. Die Energieunschärfe nimmt mit der Energie zu. Es bildet sich ein (Energie-) Kontinuum aus, deren Zustände sehr langlebig sind. Der Endzustand liegt dann im Kontinuum des Atoms oder Moleküls. Dies ist vereinbar mit der Vorstellung der Absorptionslinie, die mit zunehmender Energie breiter wird und dementsprechend die Teilchenunschärfe zunimmt. Wenn der Endzustand im Kontinuum des Atoms oder Moleküls liegt, werden durch die Multiphotonenabsorption Elektronen aus der Atomhülle gelöst (Multiphotonenionisation). Dabei werden freie Elektronen erzeugt, die einen Beitrag zum Brechungsindex liefern können. Weiters konnten neue analytische quantenmechanische Tensoren für die nichtlinearen Hyperpolarisierbarkeiten und Dielektrizitäten N-ter Ordnung in den Komponenten ihrer Übergangshyperpolarisierbarkeiten im Fourier-Raum gefunden werden. Für den speziellen Fall nichtzentrosymmetrischer Materie sind dabei nur gerade Ordnungen möglich.

$$\begin{aligned}
 (\chi_{\mu}(\mathbf{k}, \Omega_Z))^{(N)} = & (-) \frac{N_{\nu}}{N! \hbar^N} \tilde{\mathbf{A}}_l \sum_{Z\Psi \dots \zeta \Psi \dots \sigma \nu nml} \rho_{ll}^{(0)} \left( \mu_{Z\Psi}^{\alpha_N} \dots \mu_{\zeta \Psi}^{\mu \alpha_p} \dots \mu_{l\sigma}^k \mu_{\sigma \nu}^j \mu_{\nu n}^i \mu_{nm}^h \mu_{ml}^g \right) \\
 & \times \frac{1}{\left[ (\varpi_{Z\Psi} - \varpi_p - \varpi_q - \varpi_r - \varpi_s - \dots - \varpi_{N-1} - \varpi_N) - \varpi_{\alpha}^{(2)}(\tilde{E}) - i\Gamma_{Z\Psi} \right]} \\
 & \times \frac{1}{\dots \times \left[ (\varpi_{\sigma l} - \varpi_p - \varpi_q - \varpi_r - \varpi_s) - \varpi_{\alpha}^{(2)}(\tilde{E}) - i\Gamma_{\sigma l} \right]} \\
 & \times \frac{1}{\left[ (\varpi_{\nu l} - \varpi_p - \varpi_q - \varpi_r) - \varpi_{\alpha}^{(2)}(\tilde{E}) - i\Gamma_{\nu l} \right]} \\
 & \times \frac{1}{\left[ (\varpi_{nl} - \varpi_p - \varpi_q) - \varpi_{\alpha}^{(2)}(\tilde{E}) - i\Gamma_{nl} \right] \left[ (\varpi_{ml} - \varpi_p) - \varpi_{\alpha}^{(2)}(\tilde{E}) - i\Gamma_{ml} \right]}
 \end{aligned}$$

(Fehler! Kein Text mit angegebener Formatvorlage im Dokument..10)

mit  $2N \times N! - 1$  weiteren Termen. Aus der Dispersionstheorie konnten wir die nichtlineare dielektrische Funktion beliebiger Ordnung und somit den nichtlinearen Brechungsindex exakt analytisch bestimmen. Für homogenes, isotropes Material erhielten wir allgemein:

$$\begin{aligned} (\epsilon_\mu(\mathbf{k}, \Omega_\sigma))^{(N)} &= \left( n_\mu^{(N)}(\Omega_\sigma) \right)^2 \\ &= \left( \sqrt{1 + 4\pi \sum_{\alpha_p, \dots, \alpha_N} \chi'_{\mu\alpha_p, \dots, \alpha_N}^{(N)}(\Omega_\sigma)} \right)^2 \\ &= 1 + 4\pi \sum_{\alpha_p, \dots, \alpha_N} \chi'_{\mu\alpha_p, \dots, \alpha_N}^{(N)}(\Omega_\sigma) \end{aligned}$$

(Fehler! Kein Text mit angegebener Formatvorlage im Dokument..11)

und

$$\begin{aligned} (\epsilon_\mu(\mathbf{k}, \Omega_Z))^{(N)} &= 1 - \frac{4\pi N_\nu}{N! \hbar^N} \tilde{\mathbf{A}}_l \sum_{Z\Psi \dots \zeta\psi \dots \sigma\nu nml} \rho_{ll}^{(0)} \left( \mu_{Z\Psi}^{\alpha_N} \dots \mu_{\zeta\psi}^{\mu\alpha_p} \dots \mu_{l\sigma}^k \mu_{\sigma\nu}^j \mu_{\nu n}^i \mu_{nm}^h \mu_{ml}^g \right) \\ &\times \frac{1}{\left[ (\varpi_{Z\Psi} - \varpi_p - \varpi_q - \varpi_r - \varpi_s - \dots - \varpi_{N-1} - \varpi_N) - \varpi_\alpha^{(2)}(\tilde{E}) - i\Gamma_{Z\Psi} \right]} \\ &\times \frac{1}{\dots \times \left[ (\varpi_{\sigma l} - \varpi_p - \varpi_q - \varpi_r - \varpi_s) - \varpi_\alpha^{(2)}(\tilde{E}) - i\Gamma_{\sigma l} \right]} \\ &\times \frac{1}{\left[ (\varpi_{\nu l} - \varpi_p - \varpi_q - \varpi_r) - \varpi_\alpha^{(2)}(\tilde{E}) - i\Gamma_{\nu l} \right]} \\ &\times \frac{1}{\left[ (\varpi_{nl} - \varpi_p - \varpi_q) - \varpi_\alpha^{(2)}(\tilde{E}) - i\Gamma_{nl} \right] \left[ (\varpi_{ml} - \varpi_p) - \varpi_\alpha^{(2)}(\tilde{E}) - i\Gamma_{ml} \right]^2} \end{aligned}$$

(Fehler! Kein Text mit angegebener Formatvorlage im Dokument..1

mit  $2N \times N! - 1$  weiteren Termen.

## ix. Zu QED atomarer N- Zustands- Systeme

In diesem Abschnitt wurden die Effekte der Absorptions- und Relaxationsprozesse auf die Propagatoren diskutiert. Um den Mechanismus der Elektron- Multiphotonwechselwirkung zu verstehen, wurde die Emissionsamplitude in Form der Streuamplitude und die relativen

Absorptionsbeiträge für den konkreten Fall des 5- Wellen Mischens mittels QED-Berechnungen bestimmt. Da die Photonenquelle ein intensives Laserfeld ist, können die Elektronen nichtlinear mit dem Feld koppeln und verursachen Multiphotonenprozesse. Die Photonenmatrixelemente für den quantenelektrodynamischen Absorptionsprozess in Referenz zum Compton Effekt für das Problem des 5- Wellen Mischens an nichtzentrosymmetrischer Materie wurde bestimmt zu:

$$\langle m | T(\hat{A}_\mu(x) \hat{A}_\nu(x')) | 1 \rangle = \langle 0 | \hat{c}_2 T(\hat{A}_\mu(x) \hat{A}_\nu(x')) \hat{c}_1^+ | 0 \rangle$$

$$\langle n | T(\hat{A}_\mu(x) \hat{A}_\nu(x')) | 2 \rangle = \langle 0 | \hat{c}_2 T(\hat{A}_\mu(x) \hat{A}_\nu(x')) \hat{c}_1^+ | 0 \rangle$$

$$\langle \nu | T(\hat{A}_\mu(x) \hat{A}_\nu(x')) | 3 \rangle = \langle 0 | \hat{c}_2 T(\hat{A}_\mu(x) \hat{A}_\nu(x')) \hat{c}_1^+ | 0 \rangle$$

$$\langle \sigma | T(\hat{A}_\mu(x) \hat{A}_\nu(x')) | 4 \rangle = \langle 0 | \hat{c}_2 T(\hat{A}_\mu(x) \hat{A}_\nu(x')) \hat{c}_1^+ | 0 \rangle$$

Der Absorptionsprozess erzeugt ein virtuelles Elektron mit den Elektronenpropagatoren:

$$\langle m | T(j^\mu(x) j^\nu(x')) | 1 \rangle = \langle 0 | \hat{a}_2 T \left\{ (\hat{\psi} \gamma^\mu \hat{\psi}) (\hat{\psi}' \gamma^\nu \hat{\psi}') \right\} \hat{a}_1^+ | 0 \rangle$$

$$\langle n | T(j^\mu(x) j^\nu(x')) | 1' \rangle = \langle 0 | \hat{a}_2 T \left\{ (\hat{\psi} \gamma^\mu \hat{\psi}) (\hat{\psi}' \gamma^\nu \hat{\psi}') \right\} \hat{a}_1^+ | 0 \rangle$$

$$\langle \nu | T(j^\mu(x) j^\nu(x')) | 1'' \rangle = \langle 0 | \hat{a}_2 T \left\{ (\hat{\psi} \gamma^\mu \hat{\psi}) (\hat{\psi}' \gamma^\nu \hat{\psi}') \right\} \hat{a}_1^+ | 0 \rangle$$

$$\langle \sigma | T(j^\mu(x) j^\nu(x')) | 1''' \rangle = \langle 0 | \hat{a}_2 T \left\{ (\hat{\psi} \gamma^\mu \hat{\psi}) (\hat{\psi}' \gamma^\nu \hat{\psi}') \right\} \hat{a}_1^+ | 0 \rangle$$

Über die  $\mathcal{S}$  - Matrix für die Absorption der Photonen mit

$$\begin{aligned}
\mathcal{S}_{fi} &= +4ie^2 \iint dx^4 dx^{4'} (i\bar{\psi}_2(x) \gamma^\mu G(x-x') \gamma^\nu \psi_1(x')) \times \hat{A}_{2\mu}^* \hat{A}_{1\nu}' \\
&= +4ie^2 4\pi \iint dx^4 dx^{4'} (i\bar{u}_2 e^{+ip_2 x} \gamma^\mu G(x-x') \gamma^\nu u_1 e^{-ip_1 x'}) \times (e_2^* e^{+ik_2 x} e_1 e^{-ik_1 x'}) \\
&= +4i^2 e^2 4\pi \iint dx^4 dx^{4'} \bar{u}_2 e^{+i(p_2+k_2)x} \gamma^\mu e_2^* G(x-x') \gamma^\nu e_1' u_1 e^{-i(p_1+k_1)x'}
\end{aligned}$$

erhält man die emittierende Amplitude des 5- Wellen- Mischens mithilfe des Übergangs zur  $\mathcal{M}$ - Matrix unter Berücksichtigung der Renormierungsbedingungen für Photonen und Elektronen zu:

$$\begin{aligned}
\mathcal{M}_{fi} &= -4\sqrt{e^2 4\pi} \iint dx^4 dx^{4'} \bar{u}_2 \delta^{(4)}(p_2+k_2) \gamma^\mu e_2^* G(x-x') \gamma^\nu e_1' u_1 \delta^{(4)}(p_1+k_1) \\
&= -8e\sqrt{\pi} \bar{u}_2 \left\{ \gamma^\mu e_2^* G(p_1+k_1) \gamma^\nu e_1' \right\} u_1
\end{aligned}$$

Die Ergebnisse wurden anhand des entwickelten schematischen Kohärenz Pfad- Diagramms und der DFDs dargestellt. Für höhere Ordnungen, nimmt der Rechenaufwand mit  $\mathcal{O}(2^N N!)$  zu und wird somit impraktikabel. Deshalb wurde eine schematische Kohärenz Pfad- Methode basierend auf den Feynman- Diagrammen entwickelt. Mit diesem effizienten Instrument ist es auf schnelle und einfache Weise möglich, auf die Ausdrücke der Suszeptibilitäten und davon abgeleiteten Größen, wie der dielektrischen Funktion, Polarisation, und Brechungsindex zu schließen. Das entwickelte schematische Kohärenz Pfad- Diagramm stellt damit einen systematischen Weg bereit um alle relevanten doppelseitigen Feynman- Diagramme (DFDs) zu finden. Die Zeilen beschreiben die Summenfrequenzerzeugung SFG, d. h. die hohen Harmonischen HHG, wobei von unten nach oben die beteiligten Frequenzen vervollständigt werden. Charakteristisch dafür ist, dass die endgültige emittierende Kohärenz den Grundzustand,  $l$  beinhaltet, sodass das Molekül so zum Grundzustand zurückkommt, nachdem sie die  $\sigma l$ -Kohärenz emittiert wurde. SFG besitzt entlang der waagrechten Entwicklung  $\xleftrightarrow{\Omega, \dots}$  reversible Kohärenzpfade mit abnehmender Ordnung

- (1. Zeile)  $ll \longrightarrow ml \longrightarrow nl \longrightarrow vl \longrightarrow \sigma l$
- (2. Zeile)  $ll \longrightarrow ml \longrightarrow nl \longrightarrow vl$
- (3. Zeile)  $ll \longrightarrow ml \longrightarrow nl$
- (4. Zeile)  $ll \longrightarrow ml$

(5. Zeile)  $ll$

Jeder Doppelpfeil innerhalb der Gitternetz- Zone entwickelt durch geeignetes ein und ausschalten des externen optischen Feldes ein pulsierendes optisches Feld, welche mit  $ll \xrightarrow{\Omega_p} ml \xrightarrow{\Omega_p^*} ll \xrightarrow{\Omega_p} ml \xrightarrow{\Omega_p^*} \dots$  eine unendliche Oszillation über zwei Zustände induziert, die somit als optische Fallen fungieren können.

Als Sonderfall für identische Anregungsfrequenzen erhalten wir Frequenzvervielfachung gerader Ordnung, d. h. hier im speziellen Fall Frequenzvervierfachung  $4\omega_p \dots 4\omega_s$ . Dies geht konform mit nichtzentrosymmetrischer Materie, welche oberflächenselektiv sind, indem für isotrope Materialien nur Prozesse gerader Ordnung in N möglich sind. Prozesse wie die Generation hoher und sehr hoher Harmonischen gerader Ordnung können dabei über nichtresonante Zustände erfolgen, indem außer dem Grundzustand  $|g\rangle$  kein weiterer Eigenzustand des Systems besetzt wird. Zudem existiert ein weiterer Prozess, in der das System nach der Emission des Response- Signals mit der Differenzfrequenz  $\omega_1 - \omega_2$  in einem angeregten Zustand  $|a\rangle$  endet. Die Kombinationen für die DFG ergeben sich aus den Diagrammspalten, wobei die Ordnung der DFG nach unten hin zunimmt. Die DFG zeigt die Entwicklungsrichtung von der Ket- Seite zur Bra- Seite. Man erkennt dass das Molekül für die Differenzfrequenzerzeugung DFG in einer  $(\sigma\sigma)$ ,  $(\nu\nu)$ ,  $(mn)$ ,  $(mm)$  - Population gelassen wird nachdem die  $\nu\sigma$ ,  $n\nu$ ,  $mn$ , - Kohärenz emittiert wurde. Dies zeigt die Charakteristik der DFG, wo die letzte emittierte Kohärenz nicht den Grundzustand betrifft. Es ergeben sich jeweils zwei Kohärenzwege der  $(N-2) = 3$  Zustände die interferieren.

$$ll \longrightarrow ml \longrightarrow m\sigma \longrightarrow m\nu \longrightarrow mn \quad \text{und} \quad ll \longrightarrow l\sigma \longrightarrow l\nu \longrightarrow ln \longrightarrow mn$$

$$ll \longrightarrow ml \longrightarrow nl \longrightarrow n\sigma \longrightarrow n\nu \quad \text{und} \quad ll \longrightarrow l\sigma \longrightarrow l\nu \longrightarrow m\nu \longrightarrow n\nu$$

$$ll \longrightarrow ml \longrightarrow nl \longrightarrow \nu l \longrightarrow \nu\sigma \quad \text{und} \quad ll \longrightarrow l\sigma \longrightarrow m\sigma \longrightarrow n\sigma \longrightarrow \nu\sigma$$

Bei vier Anregungsfrequenzen  $\omega_1 \dots \omega_4$  werden unter Vernachlässigung sich wiederholender Frequenzen 4HG, SFG, DFG in Form von 74 verschiedenen Frequenzkomponenten ausgegeben.



$$\begin{aligned}
& \pm\omega_1, \pm\omega_2, \pm\omega_3, \pm\omega_4, \pm 4\omega_1, \pm 4\omega_2, \pm 4\omega_3, \pm 4\omega_4, \pm(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4), \\
& \pm(-\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4), \pm(\omega_1 - \omega_2 + \omega_3 + \omega_4), \pm(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3 + \omega_4), \pm(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 - \omega_4), \\
& \pm(2\omega_1 \pm \omega_2), \pm(2\omega_1 \pm \omega_3), \pm(2\omega_1 \pm \omega_4), \pm(2\omega_2 \pm \omega_1), \pm(2\omega_2 \pm \omega_3), \pm(2\omega_2 \pm \omega_4), \\
& \pm(2\omega_3 \pm \omega_1), \pm(2\omega_3 \pm \omega_2), \pm(2\omega_3 \pm \omega_4), \pm(2\omega_4 \pm \omega_1), \pm(2\omega_4 \pm \omega_2), \pm(2\omega_4 \pm \omega_3), \\
& \pm(3\omega_1 \pm \omega_2), \pm(3\omega_1 \pm \omega_3), \pm(3\omega_1 \pm \omega_4), \pm(3\omega_2 \pm \omega_1), \pm(3\omega_2 \pm \omega_3), \pm(3\omega_2 \pm \omega_4), \\
& \pm(3\omega_3 \pm \omega_1), \pm(3\omega_3 \pm \omega_2), \pm(3\omega_3 \pm \omega_4), \pm(3\omega_4 \pm \omega_1), \pm(3\omega_4 \pm \omega_2), \pm(3\omega_4 \pm \omega_3)
\end{aligned}$$

Die Resultate wurden in Feynmann Diagrammen dargestellt. Dazu wurden in diesem Abschnitt alle wesentlichen Bestandteile der DFD Methode und ihre Struktur beschrieben. Zuerst wurden die Verbindungen zwischen der Zeitentwicklung des Dichtematrixoperators und der doppelseitigen Feynman- Diagramme (DFD) eingeführt. Daraus kann man auf die Beiträge der Vertizes (Raum- Zeit- Punkte) der Diagramme schließen. Produktbildung dieser Beiträge ergab die Beziehungen zwischen den Anfangselementen und den Endelementen der Dichtematrix wieder. Daraus ließen sich die Ausdrücke für die nichtlinearen Suszeptibilitäten, Polarisation, dielektrischen Funktion und Brechungsindex bestimmen.


### III. vorläufiges INHALTSVERZEICHNIS

<b>EINLEITUNG</b> .....	
<b>AUFBAU DER ARBEIT</b> .....	
<b>1     METHODEN</b> .....	
<b>1.1 WELLENASPEKTE DER NICHTLINEAREN OPTIK</b> .....	
<b>1.2 APPROXIMIERTE MAKROSKOPISCHE (OPTISCHE NICHTLINEARE) RESPONSE TENSOREN</b> .....	
<b>1.3 EWALD-OSEEN EXTINCTION THEOREM</b> .....	
<b>1.4 HOHE UND SEHR HOHE HARMONISCHE</b> .....	
<b>1.5 SYMMETRIEBETRACHTUNGEN IN DER MAKROSKOPISCHEN FORMULIERUNG</b> .....	
<b>1.6 ASYMPTOTISCHE NÄHERUNGSVERFAHREN</b> .....	

1.7	DICHTEMATRIX- FORMALISMUS IM SCHRÖDINGERBILD .....
1.8	ZEITLICHE ENTWICKLUNG DER DICHTEMATRIX.....
1.9	MULTIPHOTONEN- PROPAGATOR DER QED .....
2	HAMILTONSCHE- STRUKTUR NICHTZENTROSYMMETRISCHER MATERIE .....
2.1	EINFÜHRUNG.....
2.2	POTENTIAL NICHTZENTROSYMMETRISCH GEBUNDENER ELEKTRONEN .....
2.3	NZS GEBUNDENE ELEKTRONEN IN DISSIPATIVER UMGEBUNG .....
2.4	LYAPUNOV- STABILITÄTSTHEOREM .....
2.5	FIXPUNKTE UND DEREN STABILITÄT.....
2.6	ZEITLICHE ENTWICKLUNG DER ELEKTRONEN- TRAJEKTORIE IM PHASENRAUM.....
2.7	DISKUSSION UND ZUSAMMENFASSUNG:.....
3	NICHTLINEARER ELEKTRONENRESPONSE NZS- MATERIE IN DER ZEITDOMÄNE.....
3.1	EINFÜHRUNG.....
3.2	DISSIPATIVE & NICHT- DISSIPATIVE UMGEBUNG.....
3.3	NUMERISCHE LÖSUNG DER SINGULARITÄTSGLEICHUNG: COMPUTER- PHYSIK DETAILS .....
3.4	ZEITLICHE DYNAMIK NZS GEBUNDENER ELEKTRONEN .....
3.5	DISKUSSION UND ZUSAMMENFASSUNG:.....
4	NICHTLINEARER ELEKTRONENRESPONSE NZS- MATERIE IM FOURIERRAUM .....
4.1	EINFÜHRUNG.....
4.2	PARAMETRISCH RESONANTE ELEKTRONEN .....
4.3	ASYMPTOTISCHER ELEKTRONENRESPONSE: AUFBAU UND STABILITÄT .....
4.4	FIXPUNKTAMPLITUDE .....
4.5	DISKUSSION UND ZUSAMMENFASSUNG:.....
5	EXAKTE NICHTLINEARE MAKROSKOPISCHE RESPONSE TENSOREN ATOMARER N- ZUSTANDS- SYSTEME.....
5.1	EINFÜHRUNG.....
5.2	SUSZEPTIBILITÄT UND BRECHUNGSINDEX.....

5.3	DISKUSSION UND ZUSAMMENFASSUNG:.....
6	SBHM- MODELL: KOLLEKTIVES VERHALTEN NZS GEBUNDENER ELEKTRONEN .....
6.1	EINFÜHRUNG.....
6.2	SHG RESPONSE FÜR SPEZIELLE GEOMETRIE DES (111)- SI- SIO <sub>2</sub> MATERIALSYSTEMS.....
6.3	BINDUNGSELEKTRONEN IN KRISTALLOGRAPHISCHEN KOORDINATEN .....
6.4	SPEKTRAL- DARSTELLUNG DER SBHM- GRAPHEN:.....
6.5	DISKUSSION UND ZUSAMMENFASSUNG:.....
7	ITERATIVER ALGORITHMUS FÜR N- ZUSTANDS- SYSTEME
7.1	EINFÜHRUNG.....
7.2	NICHTLINEARE SUSZEPTIBILITÄT .....
7.3	DICHTEMATRIX ATOMARER MULTILEVELSYSTEME.....
7.4	VON ZWEI ZU FÜNF ZUSTÄNDEN.....
7.5	KOMMUTATOR ATOMARER N- ZUSTANDS- SYSTEME: QUANTENOPTISCHES ZUSTANDS- ENGINEERING.....
7.6	DISKUSSION UND ZUSAMMENFASSUNG .....
8	QUANTENOPTISCHE MULTIPHOTONENPROZESSE.....
8.1	EINFÜHRUNG.....
8.2	POPULATION UND QUANTEN- KOHÄRENZ FÜR MULTILEVEL- SYSTEME .....
8.3	ASYMPTOTISCHE QUANTEN- KOHÄRENZ UND QUANTENTRANSFER.....
8.4	DISKUSSION UND ZUSAMMENFASSUNG ASYMPTOTISCHE KOHÄRENZ:.....
9	NICHTLINEARE MOLEKULARE MULTIPHOTONEN RESPONSE TENSOREN IN DEN RAUMZEITPUNKTEN .....
9.1	EINFÜHRUNG.....
9.2	NICHTLINEARE SUSZEPTIBILITÄT ATOMARER MULTIPHOTONENPROZESSE .....
9.3	NICHTLINEARER DIELEKTRIZITÄTSTENSOR ATOMARER MULTIPHOTONENPROZESSE.....
9.4	DISKUSSION UND ZUSAMMENFASSUNG .....

<b>10</b>	<b>QED ATOMARER N- ZUSTANDS- SYSTEME .....</b>
<b>10.1</b>	<b>EINFÜHRUNG.....</b>
<b>10.2</b>	<b>MULTIPHOTONEN- PROPAGATOR.....</b>
<b>10.3</b>	<b>KOHÄRENZFLUSS DIAGRAMM .....</b>
<b>10.4</b>	<b>VON ZWEI ZU FÜNF ZUSTÄNDEN II.....</b>
<b>10.5</b>	<b>DFDS FÜR MULTIPHOTONENPROZESSE.....</b>
<b>10.6</b>	<b>DISKUSSION UND ZUSAMMENFASSUNG .....</b>
	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>
	<b>EVTL. VERÖFFENTLICHUNGEN.....</b>
	<b>DANKSAGUNG.....</b>



Komplexe Nichtlineare Optik :  
Theoretische Charakterisierung der  
2-Photonen Resonanz nichtzentrosymmetrischer  
Materie

Verteidigung der Masterarbeit von  
Peter Krampfl

7. September 2011

# Inhalt:

Einführung: Thema(tik) und Motivation

Lösungsstrategie & Ergebnisse

Kollektives Verhalten NZS gebundener  
Elektronen (SBHM- Modell)

Ausblick

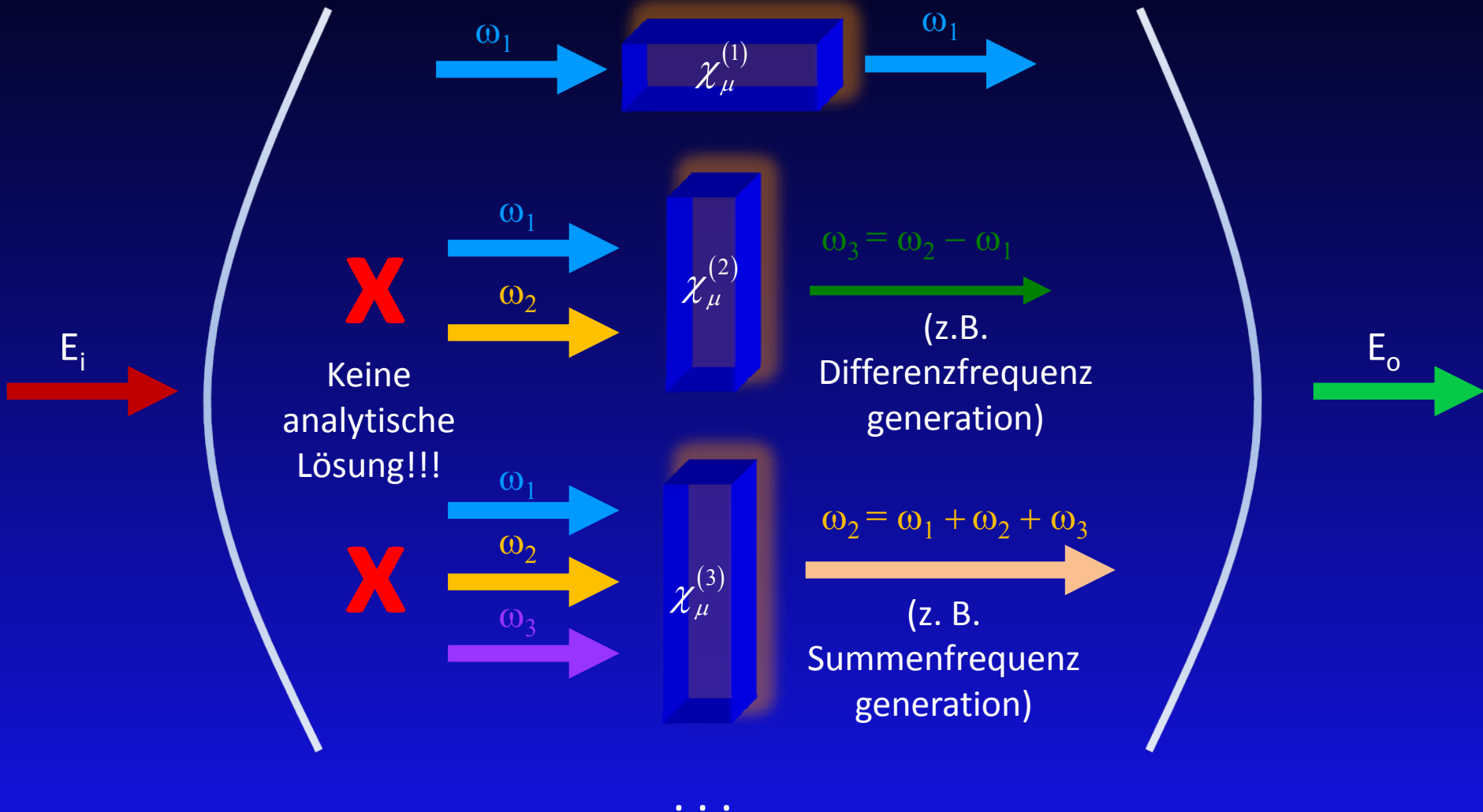
# Einleitung / Motivation

Interessante Physik spielt sich an der Oberfläche von Festkörpern ab!!!

Bislang: keine exakt analytische Beschreibung der WW nichtzentrosymmetrisch gebundener Elektronen mit bichromatischen photonischen Feldern

Daher: Neue math. Modellbildung der „NLO“ werden benötigt!

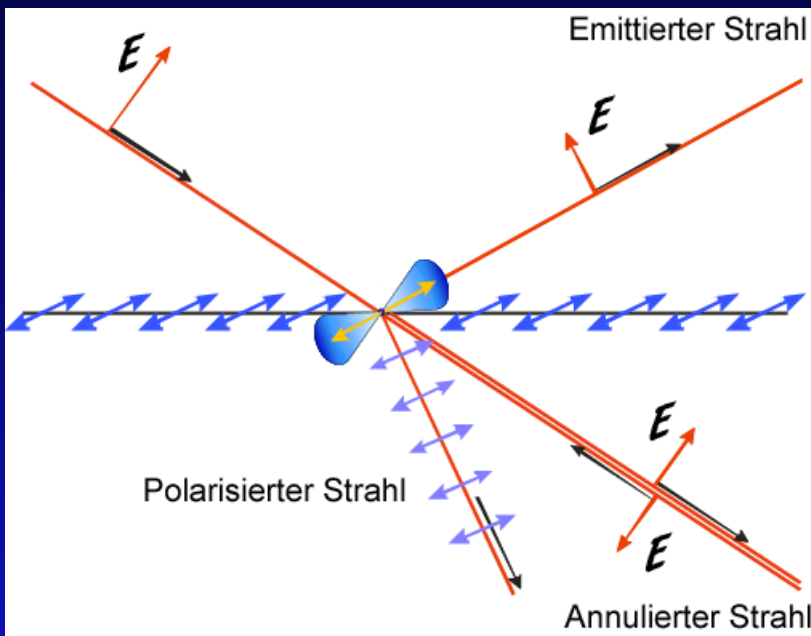
# Darstellung nichtlinearer Funktionen





# Wechselwirkung von Licht mit nichtzentrosymmetrischer Materie: Ewald-Oseen Extinktions Theorem

**Physikalisches Bild:** Festkörperoberflächen kann man sich als eine Ansammlung von vielen ortsfesten polarisierbaren Atomen zusammengesetzt vorstellen.



- Optische Feld erzeugt an Festkörperoberfläche durch Polarisation der Atome ein ganzes Ensemble von Dipolen deren emittierte Strahlung
- (1) das optische Feld auslöscht,
  - (2) Erzeugte Polarisationswelle gehorcht Snell'schen Gesetz
  - (3) Licht mit neuen Eigenschaften vom Substrat emittiert.

Dynamik NZS- & ZS- gebundener Elektronen

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

# Nichtlineare Optik und anharmonische Oszillatoren: Photonenstreuung am Potential

Atomare Betrachtungsweise der nichtlinearen Optik: Potential des nichtzentrosymmetrisch gebundenen Elektrons ist kein einfaches harmonisches Potential.

Beispiel: schwingendes Molekül

$$\hat{U}(\tilde{x}) = -\int \tilde{F} d\tilde{x} = \underbrace{\frac{1}{2} m_e \omega_0^2 \tilde{x}^2 + \frac{1}{3} m_e \alpha \tilde{x}^3}_{\Delta \sim \tilde{x}}$$

2 Fixpunkte:

zentraler Fixpunkt

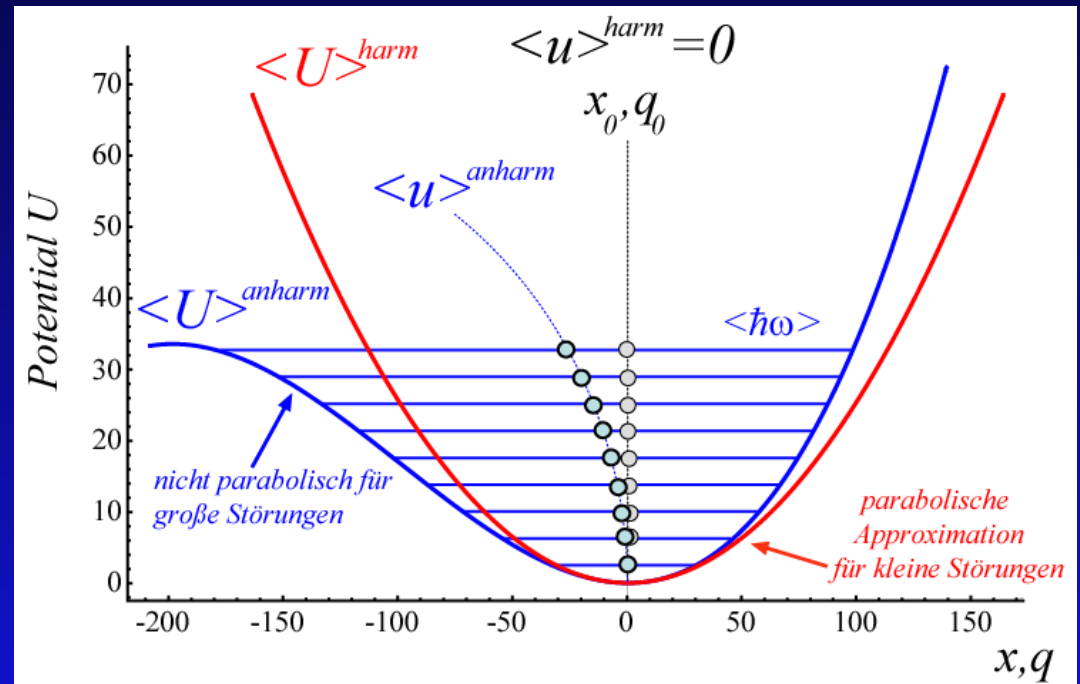
$$\tilde{\mathbf{q}}_1 = (0, 0)$$

labiler Fixpunkt

$$\tilde{\mathbf{q}}_2 = \left( -\frac{\omega_0^2}{\alpha}, 0 \right)$$

photonengetriebene Oszillation

$$\Omega_{\mu FP} = \sqrt{(\omega_0 - \gamma)(\omega_0 + \gamma)}$$



# Lyapunov- Stabilitätstheorem

Für  $(\alpha, \gamma) > 0$  einziger Gleichgewichtszustand beim Fixpunkt  $\tilde{x}_0 \equiv 0$

und  $\mathcal{E}_n(t)$  erfüllt das Lyapunov- Stabilitäts- Kriterium:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{E}_n(t) = 0 \\ \mathcal{E}_n(t) > 0 \\ \dot{\mathcal{E}}_n(t) < 0 \end{array} \right\} \wedge \left\{ \begin{array}{l} \text{für } \tilde{x} = \tilde{x}_0 \equiv 0 \\ \text{für } \tilde{x} \neq \tilde{x}_0 \end{array} \right.$$

Das heißt:  $\mathcal{E}_n(t)$  ist global positiv definit und deren Ableitung ist global negativ definit.

$\mathcal{E}_n(t)$  ist eine Lyapunov Funktion und global asymptotisch stabil.

weiterer (labiler) Fixpunkt auf dem negativen Peak. Meisten Randbedingungen konvergieren zum Gleichgewichtszustand im Grundzustand!!! Außer den Fixpunkt stabilisierende Randbedingungen!!!

# Maxwell Gleichungen im nichtlinearen Medium

Die induzierte Polarisation  $\mathbf{P}$  ist der charakteristische Effekt der Materieantwort.

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \mathbf{D} &= 4\pi \rho^0 & \vec{\nabla} \times \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \cdot \mathbf{B} &= 0 & \vec{\nabla} \times \mathbf{B} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + 4\pi \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}\end{aligned}$$

„nichtmagnetische Materialien  
ohne äußere Ströme und  
Ladungen“

Diese Gleichungen reduzieren sich zur skalaren Wellengleichung

„Inhomogene  
Wellengleichung“

$$\begin{aligned}\underbrace{\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E})}_{\substack{\nabla \cdot (\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} \\ \nabla \cdot \mathbf{D} = \nabla \cdot (\epsilon \mathbf{E}) = \epsilon \nabla \cdot \mathbf{E} = 0}} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{H}) = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} - \frac{1}{c^2} 4\pi \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} \\ &\longrightarrow \nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}\end{aligned}$$

Sinuswellen beliebiger Frequenzen sind Lösungen der Wellengleichung.  
Ihre Polarisation gibt darüber Auskunft welche Frequenzen erscheinen.

# Maxwell Gleichungen im nichtlinearen Medium

Nichtlineare Optik ist alles das was geschieht, wenn die Polarisation aus den optischen Feldtermen höherer (nichtlinearer) Ordnung resultiert:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(NL)} = \chi^{(1)}(k, \omega) \cdot \mathbf{E} + \mathbf{P}^{(NL)}$$

Wie ändert sich die Wellengleichung im nichtlinearen Medium?

$$\nabla^2 \mathbf{E}_n(\mathbf{r}) + \frac{\varepsilon^{(1)}(\omega_n)}{c^2} \mathbf{E}_n(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi\omega_n^2}{c^2} \mathbf{P}_n^{(NL)}(\mathbf{r})$$

„Inhomogene  
nichtlineare  
Wellengleichung“

Absorption der linearen Polarisation in den Brechungsindex für isotrope, nichtmagnetische Medien ( $\mu = 1$  und  $\varepsilon^{(1)} = n^2$ ).

**Interpretation:** Die nichtlineare Wellengleichung liefert die nichtlineare Polarisation, welche als treibender Term für die elektromagnetische Welle der entsprechenden Frequenz wirkt.

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Störungstheoretische Betrachtung

**Annahme:** bichromatisches Licht in Wechselwirkung mit nichtzentrosymmetrischer Materie  $\tilde{\mathbf{E}}(t) = E_p e^{-i\omega_p t} + E_q e^{-i\omega_q t} + c.c$

$$x^{(2)}(2\omega_1)^* = \frac{-\alpha(e/m_e)^2 (E_1^*)^2}{D^*(2\omega_1)D^*(\omega_1)} + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

$$x^{(2)}(2\omega_2)^* = \frac{-\alpha(e/m_e)^2 E_2^{*2}}{D^*(2\omega_2)D^*(+\omega_2)} + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

$$x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^* = \frac{-2\alpha(e/m_e)^2 E_2^* E_1^*}{D(\omega_1)^* D(\omega_2)^* D(\omega_1 + \omega_2)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

$$x^{(2)}(\omega_1 - \omega_2)^* = \frac{-2\alpha(e/m_e)^2 E_2^* E_1^*}{D(\omega_1)^* D(\omega_2)D(\omega_1 - \omega_2)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

$$x^{(2)}(0)^* = \frac{-2\alpha(e/m_e)^2 E_1^* E_1}{D(0)^* D(\omega_1)^* D(\omega_1)} - \frac{2\alpha(e/m_e)^2 E_2^* E_2}{D(0)^* D(\omega_2)^* D(\omega_2)} + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

Generiert neben der Grundschiwingung noch weitere Schwiwingungen bei den Frequenzen  $\pm 2\omega_1, \pm 2\omega_2, \pm(\omega_1 + \omega_2), \pm(\omega_1 - \omega_2)$

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Störungstheoretischer Aufbau

Fourieramplitude setzt sich aus der Summe all dieser  
Komponenten zusammen.

D. h.

es erscheinen für NZS- Materie in den hohen Näherungen neben  
Schwingungen mit gewöhnlichen Resonanzcharakter auch noch  
Höhere Harmonische & Sub-Harmonische

Hystereseeffekt wird nicht berücksichtigt!!!

# Komplexe Nichtlineare Optik : Theoretische Charakterisierung der 2-Photonen Resonanz nichtzentrosymmetrischer Materie

Einführung: Thematik und Motivation

Lösungsstrategie & Ergebnisse

Kollektives Verhalten NZS gebundener Elektronen (SBHM- Modell)

Ausblick



# Problem & Lösung

## Problem:

Bislang gibt es keine analytische Lösung der Bewegungsgleichung für zentro- & nichtzentrosymmetrisch gebundene Oberflächenelektronen in Wechselwirkung mit multichromatischen photonischen Feldern.

## Lösungsstrategie:

störungstheoretische Analysen, wie die klassische Störungsrechnung, kombiniert mit asymptotischen Näherungsverfahren

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Asymptotischer Aufbau

Integration der Bewegungsgleichung liefert mit  $\mathcal{O}(\lambda^2)$  :

$$\begin{aligned} \ddot{\tilde{x}}^{(3)} + 2\gamma\dot{\tilde{x}}^{(3)} + \omega_0^2\tilde{x}^{(3)} &= \left\{ \frac{\alpha^2\tilde{b}^3}{\omega_0^2} \cos \omega t - \frac{\alpha^2\tilde{b}^3}{8\omega^2 - 2\omega_0^2} \frac{1}{2} \cos \omega t \right. \\ &\quad - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2\tilde{b}^3}{8\omega^2 - 2\omega_0^2} \cos 3\omega t \\ &\quad \left. + \beta\tilde{b}^3 \cos^3 \omega t + 2\omega_0\varpi^{(2)}\tilde{b} \cos \omega t \right\} \\ &= \left[ 2\omega_0\varpi^{(2)} + \frac{3\tilde{b}^2\beta}{4} + \frac{\alpha^2\tilde{b}^2}{\omega_0^2} - \frac{\alpha^2\tilde{b}^2}{8\omega^2 - 2\omega_0^2} \right] \tilde{b} \cos \omega t \\ &\quad + \left[ \frac{\tilde{b}^3\beta}{4} - \frac{\alpha^2\tilde{b}^3}{8\omega^2 - 2\omega_0^2} \right] \cos 3\omega t \end{aligned}$$

D. h. es erscheinen für NZS- und ZS- Materie in den höheren Näherungen eine Frequenzkorrektur zur natürlichen Frequenz des Systems.

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Asymptotischer Aufbau

Lösungscharakteristik zentro- und nichtzentrosymmetrisch gebundener Elektronen: Nichtlineare Korrektur zur Fundamentalen

Oberfläche - Bulk – Schnittstelle:

$$\omega^{\alpha\beta}(\tilde{b}) = \omega_0 + \lambda \left( \mp \frac{3\beta}{8\omega_0} + \frac{\alpha^2(3\omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2)}{16\omega_0^3\omega_\varepsilon^2 - 4\omega_0^5} \right) b^2 + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad \text{für } \omega \neq \omega_0$$

zentrosymmetrische und nichtzentrosymmetrische Materie: negativer Skew

positiv dotierte Festkörper oder c.c.- Felder: Skewnessumkehr

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Asymptotischer Aufbau

**Weitere Strategie:**  
störungstheoretische Berechnung  
jetzt  
mit asymptotischer Lösungsstruktur

**Ergebnis:**  
neue „exotische“ Lösungsstruktur  
für  
neue Modellbildung,

Generiert "exotische" Schwingungen und Singularitäten bei den  
Frequenzen  $\pm 2\omega_1$ ,  $\pm 2\omega_2$ ,  $\pm(\omega_1 + \omega_2)$ ,  $\pm(\omega_1 - \omega_2)$

# neue „exotische“ Lösungsstruktur

## Skewnesskoeffizienten der Anharmonizität

Allgemein:

$$\alpha_{pq}^{\alpha\beta\mp} = \left( \mp \frac{3\beta q}{8p\omega_0} + \frac{|\alpha|(3(p/q)^2\omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2)}{4(4\omega_\varepsilon^2(p/q)^3\omega_0^3 - (p/q)^5\omega_0^5)} \right)_{\omega_\varepsilon \neq \omega_0}$$

$$\forall \{n \in \mathbb{N} \mid (p_\alpha, q_\alpha) = 2n \wedge (p_\beta, q_\beta) = 2n + 1\}_{p_{(\beta)\alpha} \neq q_{(\beta)\alpha}}$$

Fundamentale:

$$\alpha_{pq}^{\alpha\beta\mp} = \left( \mp \frac{3\beta}{8\omega_0} + \frac{|\alpha|(3\omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2)}{16\omega_\varepsilon^2\omega_0^3 - 4\omega_0^5} \right)_{\omega_\varepsilon \neq \omega_0} \quad \forall p_{(\beta)\alpha} = q_{(\beta)\alpha} = 1$$

SubHG:

$$\alpha_{pq}^{\alpha\beta\mp} = \left( \mp \frac{3\beta}{8p\omega_0} + \frac{|\alpha|(3p^2\omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2)}{4(4\omega_\varepsilon^2 p^3\omega_0^3 - p^5\omega_0^5)} \right)_{\omega_\varepsilon \neq \omega_0}$$

$$\forall \{n \in \mathbb{N} \mid (p_\alpha, q_\alpha) = 2n \wedge (p_\beta, q_\beta) = 2n + 1\}_{p_{(\beta)\alpha} \neq q_{(\beta)\alpha}}$$

HHG:

$$\alpha_{pq}^{\alpha\beta\mp} = \left( \mp \frac{3\beta q}{8\omega_0} + \frac{|\alpha|(3(1/q)^2\omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2)}{4(4\omega_\varepsilon^2(1/q)^3\omega_0^3 - (1/q)^5\omega_0^5)} \right)_{\omega_\varepsilon \neq \omega_0}$$

$$\forall \{n \in \mathbb{N} \mid (p_\alpha, q_\alpha) = 2n \wedge (p_\beta, q_\beta) = 2n + 1\}_{p_{(\beta)\alpha} \neq q_{(\beta)\alpha}}$$

# neue „exotische“ Lösungsstruktur Fourieramplituden

$$\mathbf{x}_{\alpha\mu}^{(2)}(\pm 2\omega_1)' = \frac{-(e/m_e)^2 E_1^2}{\mathcal{D}^\alpha(2\omega_1)\mathcal{D}^\alpha(+\omega_1)} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

2. Harmonische (SHG)

$$\mathbf{x}_{\alpha\mu}^{(2)}(\pm 2\omega_2)' = \frac{-(e/m_e)^2 E_2^2}{\mathcal{D}^\alpha(2\omega_2)\mathcal{D}^\alpha(+\omega_2)} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

$$\mathbf{x}_{\alpha\mu}^{(2)}(\pm(\omega_1 + \omega_2))' = \frac{-2(e/m_e)^2 E_1 E_2}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)\mathcal{D}^\alpha(+\omega_2)\mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

Summenfrequenzerzeugung (SFG)

$$\mathbf{x}_{\alpha\mu}^{(2)}(\pm(\omega_1 - \omega_2))' = \frac{-2(e/m_e)^2 E_1 E_2^*}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)\mathcal{D}^\alpha(-\omega_2)\mathcal{D}^\alpha(\omega_1 - \omega_2)} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

Differenzfrequenzerzeugung (DFG)

$$\mathbf{x}_{\alpha\mu}^{(2)}(0)' = \frac{-2(e/m_e)^2 E_1 E_1^*}{\mathcal{D}^\alpha(0)\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)\mathcal{D}^\alpha(-\omega_1)} - \frac{2(e/m_e)^2 E_2 E_2^*}{\mathcal{D}^\alpha(0)\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)\mathcal{D}^\alpha(-\omega_2)} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

Gleichanteil (DC)

# neue „exotische“ Lösungsstruktur Resonanz- Nenner- Funktion

mit der exakten komplexen, nichtlinearen  
Resonanzfunktion für nichtzentrosymmetrisch  
gebundene Elektronen:

$$\left( \mathcal{D}^\alpha(\omega_k) \right) = \begin{cases} \text{linear} & \omega_k^2 - \omega_0^2 + 2i\gamma\omega_k & \text{für } \alpha=0 \\ \text{nichtlinear} & \omega_k^2 - \omega_0^2 - \alpha_{pq}^\alpha \tilde{b}^2 + 2i\gamma\omega_k & \text{für } \alpha \neq 0 \\ & \omega_k^2 - \omega_0^2 - \omega_\alpha^{(2)}(\tilde{b}) + 2i\gamma\omega_k & \end{cases}$$

**Nichtlinearität  $\alpha$  im Zähler verschwindet!**

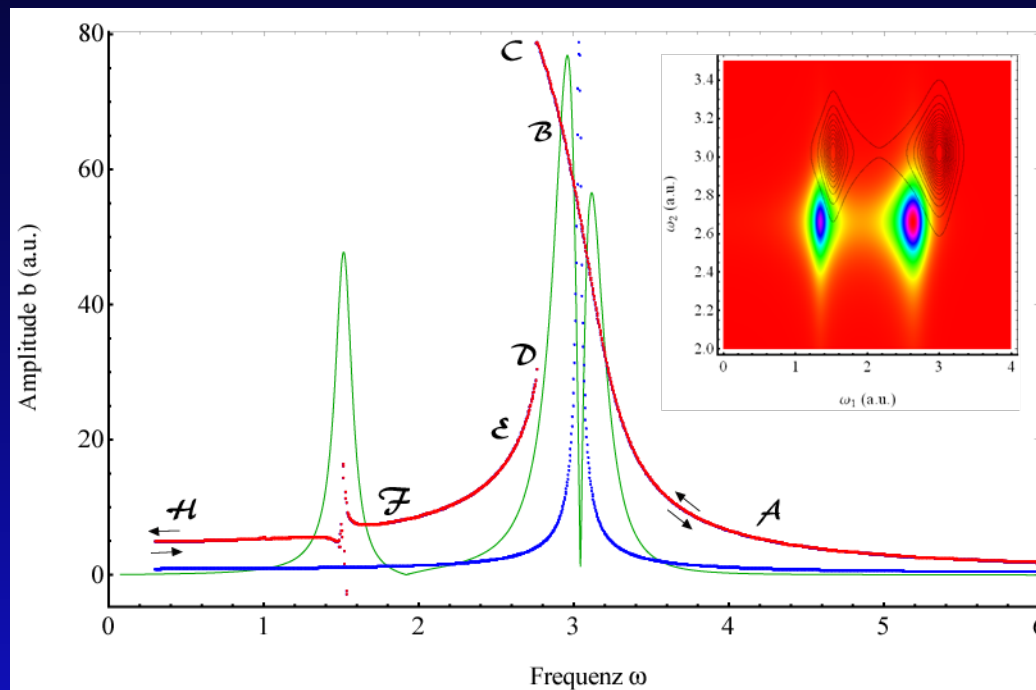
**Nichtlinearität  $\alpha$  im Nenner!**

Bislang: Proportionalitätsfaktor  $\alpha$ , der die Amplitude nur lorentzförmig beeinflusst!!!

**Komplizierte neue nichtlineare optische Effekte erscheinen!**

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Numerisch

Numerisch berechnete Resonanzentwicklung nichtzentrosymmetrischer Medien  
im nichtlinearen Regime!!!



Unterhalb vom  
Sprungpunkt D (bis F)  
keine  
Resonanzschwingungen  
angeregbar!!!

Für jeden Wert des  
optischen Feldes oberhalb  
D, ändert sich der Charakter  
der Resonanzerscheinungen  
(Hystereseverhalten).

zwei Gleichgewichtspunkte

Für nichtzentrosymmetrische Materie erhält man mit zunehmender Amplitude eine harte Potentialcharakteristik und die Kurve zeigt negative Skewness und größeren Unschärfbereich.



# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Asymptotischer Aufbau

Beispiel: 1- Photonen und 2- Photonen Resonanz nichtzentrosymmetrischer- Materie

$$\chi_{pq}^{\alpha} = \begin{cases} \text{1- Photonen Resonanz } p=q=1 & \frac{\alpha^2 (3\omega_0^2 - 8\omega_{\varepsilon}^2)}{16\omega_{\varepsilon}^2 \omega_0^3 - 4\omega_0^5} & \text{für } \omega \neq \omega_0 \\ \text{2- Photonen Resonanz} & & \\ \text{SHG, } p=1, q=2 & -\frac{10\alpha^2}{3\omega_0^3} & \text{für } \omega = \omega_0 \\ \text{1. SubHG, } q=1, p=2 & -\frac{5\alpha^2}{96\omega_0^3} & \text{für } \omega = \omega_0 \end{cases}$$

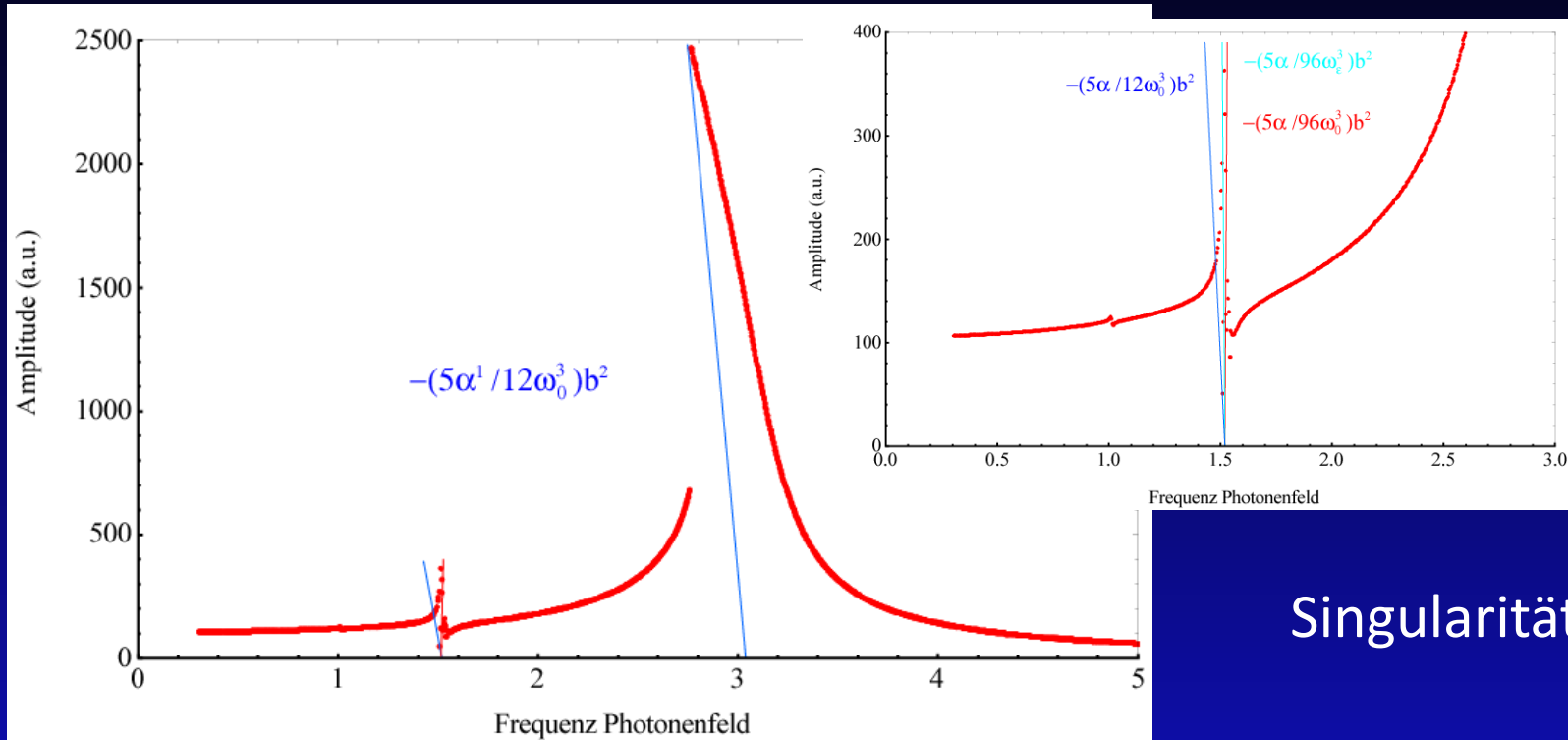
Vorschlag: Transformation der nichtlinearen Resonanzfunktion,  $D(\omega_k) \longrightarrow \mathcal{D}^{\alpha}(\omega_k)$ ,

wobei zusätzlich berücksichtigt werden muss, dass  $\chi_{pq}^{\alpha} = \alpha^{-1} \tilde{\chi}_{pq}^{\alpha}$  bzw.  $\omega_{\alpha}^{(2)}(\tilde{b}) = \alpha^{-1} \tilde{\omega}_{\alpha}^{(2)}(\tilde{b})$  wird.

Existenz von Singularitäten in nicht dissipativer Umgebung ( $\gamma=0$ )

An der **SINGULARITÄT** existiert die **Skelettkurve!!!**

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Singularitäten



Singularitäten!!!

Bemerkenswert:

HHG Skewnessbetrag nimmt zu

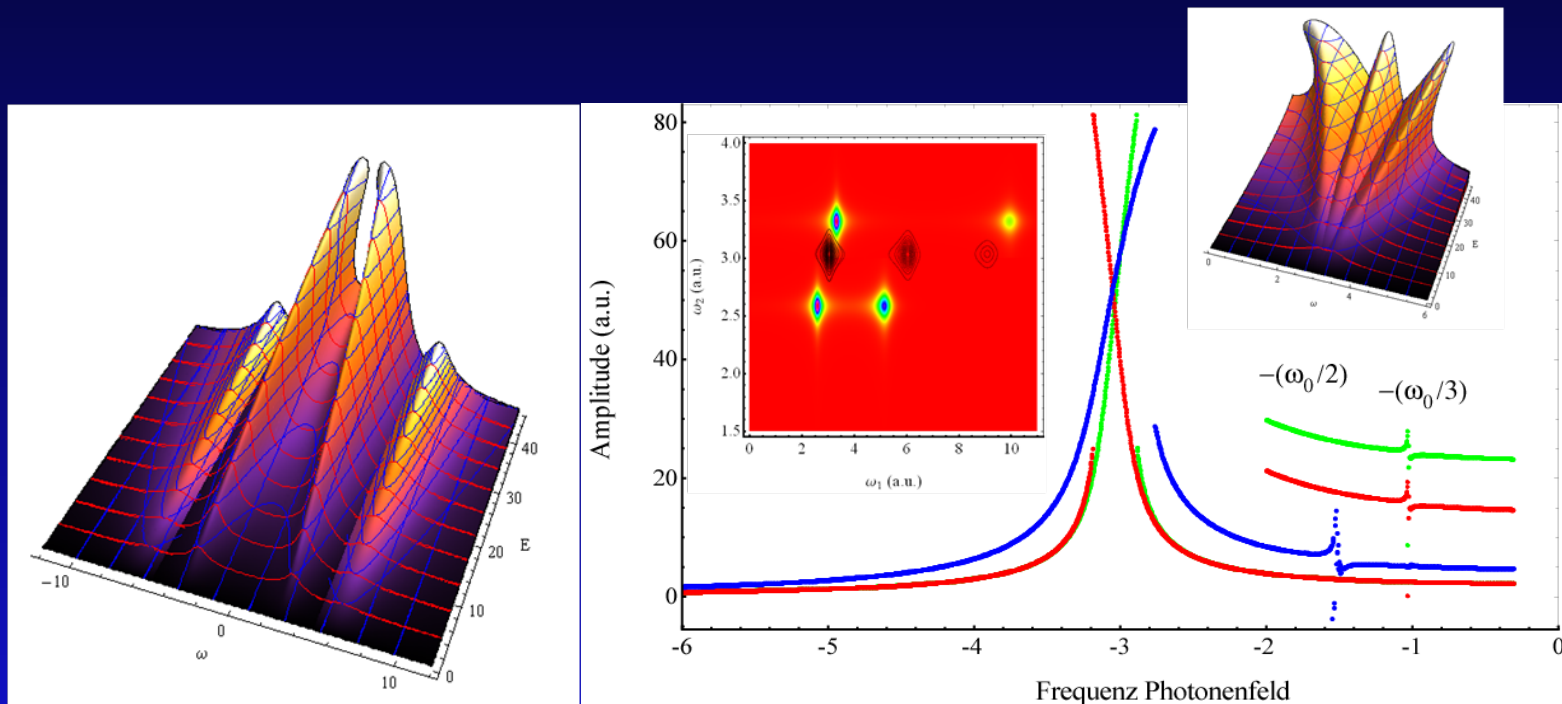
SubHG: Skewness- Betrag nimmt immer weiter ab!!!

vorgeschlagene Transformationen & Lösungsstruktur der nichtlinearen Resonanzfunktion, bestätigen sich hervorragend!!!



# nichtlinearer Elektronenresponse: Bulk und Oberfläche

Nichtlinearer Response NZS- und ZS- gebundener Elektronen



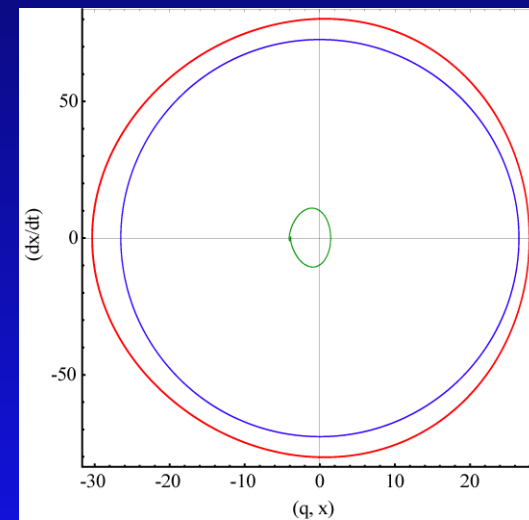
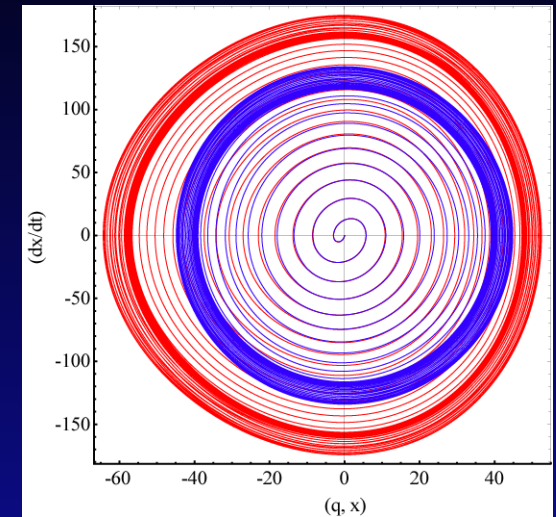
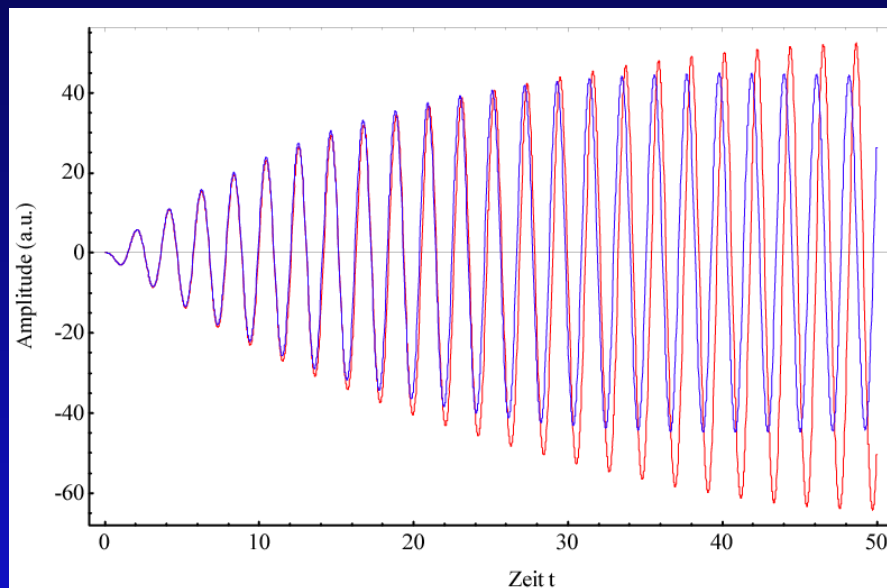
Schwingung nicht mehr rein sinusförmig und Skew wird wirksam!!!

# Nichtlineare Effekte in der Zeitdomäne

Interessante Physik erhält man für nichtlinear aktivierte und verstimmte Systeme, d. h.  $(E, \lambda, \alpha) \neq 0$

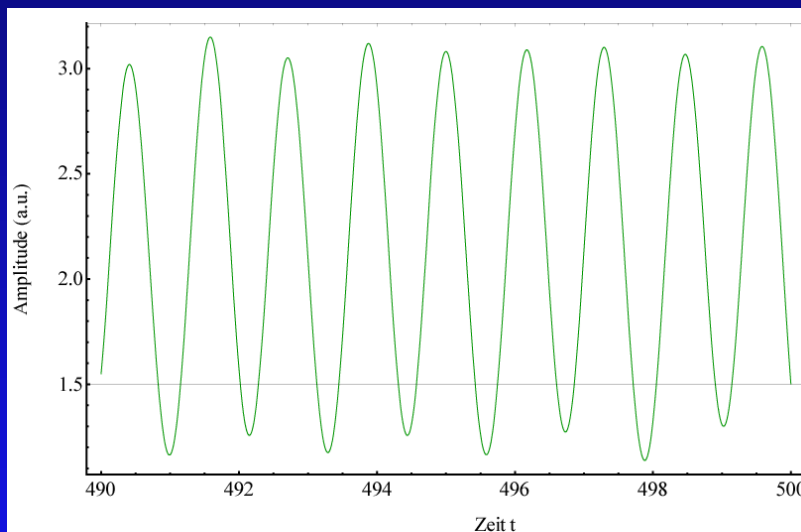
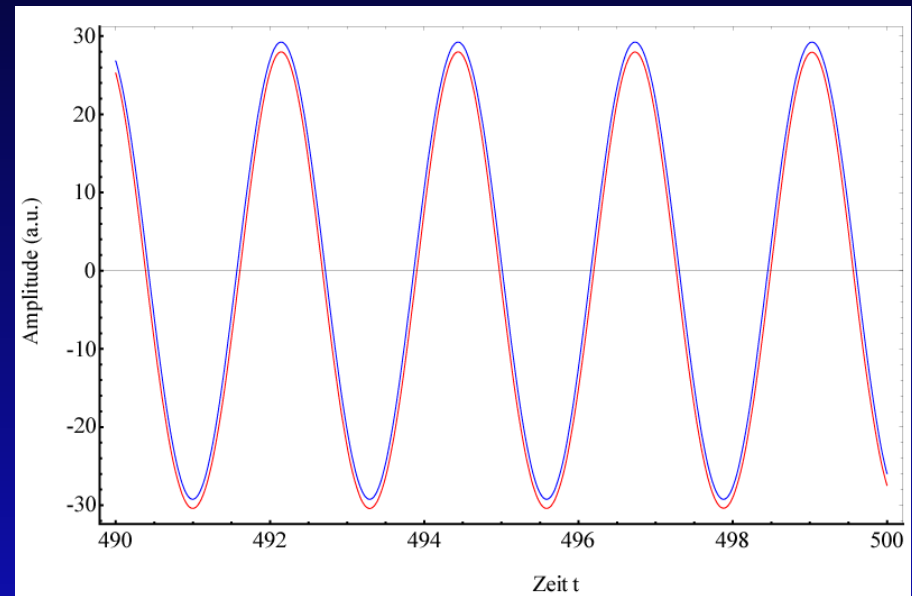
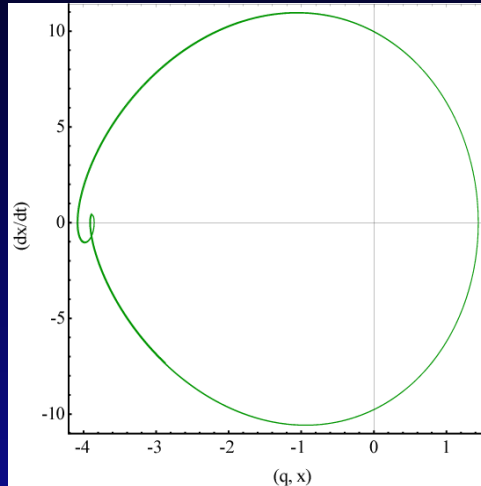
kleine  $(E, \alpha)$ : Phasentrajektorien in Form von Kreis und  
Spiralbahnen.

Sukzessive Erhöhung  $(E, \alpha)$  : Asymmetrische Amplituden und  
Phasentrajektorien



# Nichtlineare Phasentrajektorie: Zeitdomäne

Nichtlineare Phasentrajektorien: zweifache Degeneration, wobei dies eine bewirkt Amplitudenaufspaltung (deutet auf Bifurkationspunkt hin).



2. Harmonische  
SHG

# „exakte“ nichtlineare Makroskopische Response Tensoren Nichtlineare Suszeptibilität und Brechungsindex

$$\chi_{\mu}^{(N)}, \varepsilon_{\mu}^{(N)}, n_{\mu}^{(N)}, \mathcal{P}_{\mu}^{(N)}$$

Ziel:

nichtlineare Optik durch  
einen extrem kompakten  
Satz von nichtlinearen,  
makroskopischen  
optischen Response  
Tensoren exakt zu  
beschreiben!!!

# „exakte“ nichtlineare Makroskopische Response Tensoren

## Nichtlineare Suszeptibilität und Brechungsindex

Neu zu formulierende Makroskopische optische Response Tensoren!  
 Ausgangspunkt der Betrachtung: Polarisation im nichtlinearen Medium

$$\mathcal{P}_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^{*'} = -eN_v \mathbf{x}_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^{*'}$$

$$-eN_v \mathbf{x}_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_p + \omega_q)^* = 2\chi_{\mu}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_p, \omega_q)^* \cdot (\mathbf{E}_j(\omega_p + \omega_q)^*) (\mathbf{E}_k(\omega_p + \omega_q)^*)$$

mit

$$\mathbf{x}_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^{*'} = -2(e/m_e)^2 E_1^* E_2^* / \mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)^{*'}$$

Nichtlineare Suszeptibilität :

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2)^{*'} &= -\frac{(1/2)eN_v}{(\mathbf{E}_1(\omega_1 + \omega_2)^*) (\mathbf{E}_2(\omega_1 + \omega_2)^*)} \mathbf{x}_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^{*'} \\ &= N_v \frac{(e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)^{*'}} \end{aligned}$$

# Exakte nichtlineare Makroskopische Response Tensoren atomarer 3- Zustands- Systeme

Neu zu formulierende Makroskopische optische Response Tensoren: **Hyperpolarisation**

$$\chi_{\alpha\mu}^{(2)}(\mp(2\omega_1, \omega_1, \omega_1))^{*'} = \frac{N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_1)^*} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

$$\chi_{\alpha\mu}^{(2)}(\mp(2\omega_2, \omega_2, \omega_2))^{*'} = \frac{N_v (e^3/m_e^2)}{(\mathcal{D}^\alpha)^2(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(2\omega_2)^*} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

$$\chi_{\alpha\mu}^{(2)}(\mp(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2))^{*'} = \frac{N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)^*} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

$$\chi_{\alpha\mu}^{(2)}(\mp(\omega_1 - \omega_2, \omega_1, -\omega_2))^{*'} = \frac{N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 - \omega_2)^*} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

$$\chi_{\alpha\mu}^{(2)}(\mp(0, \omega_2, -\omega_2))^{*'} \equiv \chi_{\alpha\mu}^{(2)}(\mp(0, \omega_2, -\omega_2))' = \frac{N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(0)^*} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

Die nichtlineare Suszeptibilität setzt sich aus der Summe all dieser Komponenten zusammen!

Nichtlinearität im Zähler verschwindet!

Nichtlinearität  $\alpha$  im Nenner!



# Exakte nichtlineare Makroskopische Response Tensoren für 3- Zustands- Systeme

**Hauptaugenmerk:** neu zu formulierenden Spektraleigenschaften der nichtlinearen Antwort nichtzentrosymmetrischer Materie

**Nichtlineare Dielektrische  
Funktion:**

$$\begin{aligned} (\mathcal{E}_{\alpha\mu}(\Omega_N))^{(N)'} &= \left( n_{\alpha\mu}^{(N)}(\Omega_N)' \right)^2 \\ &= 1 + 4\pi\chi_{\alpha\mu}^{(N)}(\Omega_N)' \end{aligned}$$

$$\mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1)' = 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_1)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

$$\mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2)}(2\omega_2, \omega_2, \omega_2)' = 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{(\mathcal{D}^\alpha)^2(\omega_2) \mathcal{D}^\alpha(-2\omega_2)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

$$\mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2)' = 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1) \mathcal{D}^\alpha(-\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)} + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

$$\mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 - \omega_2, \omega_1, -\omega_2)' = 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1) \mathcal{D}^\alpha(-\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 - \omega_2)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

$$\mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2)}(0, \omega_2, -\omega_2)' \equiv \mathcal{E}_{\alpha\mu}^{(2)}(0, \omega_2, -\omega_2)^{*'} = 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2) \mathcal{D}^\alpha(0)} + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

# Exakte nichtlineare Makroskopische Response Tensoren für 3- Zustands- Systeme

nichtlineare optische Brechungsindex für c. c. Felder:

$$\mathbf{n}_{\alpha\mu}^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1)^{*'} = \left( 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_1)^*} \right)^{\frac{1}{2}} + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

$$\mathbf{n}_{\alpha\mu}^{(2)}(2\omega_2, \omega_2, \omega_2)^{*'} = \left( 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{(\mathcal{D}^\alpha)^2(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(2\omega_2)^*} \right)^{\frac{1}{2}} + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

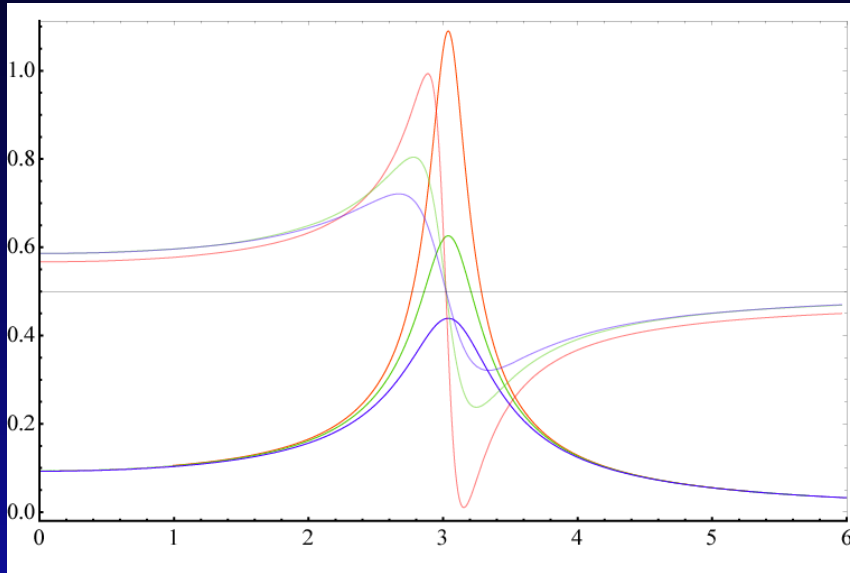
$$\mathbf{n}_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 - \omega_2, \omega_1, -\omega_2)^{*'} = \left( 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2) \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 - \omega_2)^*} \right)^{\frac{1}{2}} + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

$$\mathbf{n}_{\alpha\mu}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2)^{*'} = \left( 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)^*} \right)^{\frac{1}{2}} + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

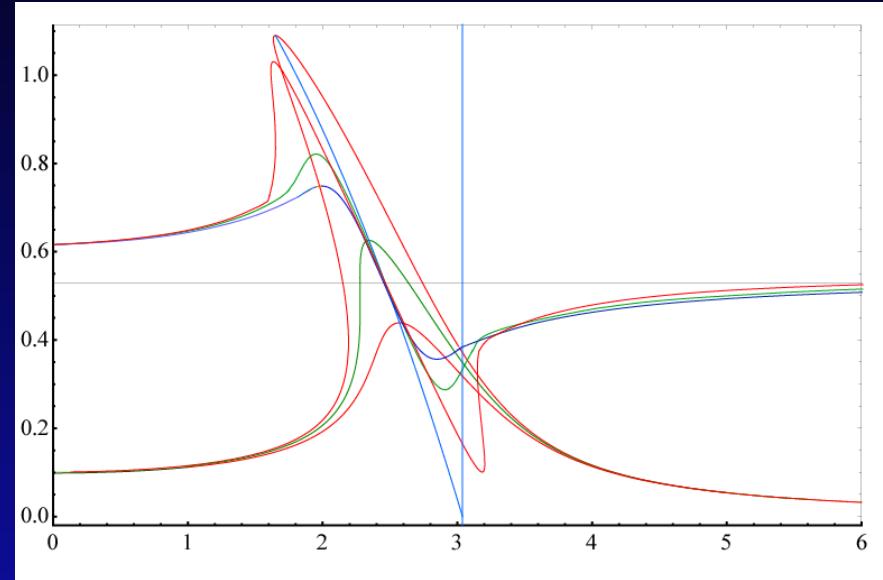
$$\mathbf{n}_{\alpha\mu}^{(2)}(0, \omega_2, -\omega_2)^{*'} \equiv \mathbf{n}_{\alpha\mu}^{(2)}(0, \omega_2, -\omega_2)' = \left( 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2) \mathcal{D}^\alpha(0)^*} \right)^{\frac{1}{2}} + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

# Nichtlineare Wechselwirkung zwischen Licht und Materie: $\chi$ , $\chi$ , $\varepsilon$ , $P$ , und $n$

Wie ändert sich die Wellengleichung im nichtlinearen Medium?



Bislang: Komplexe  
Lorentzkurve



Modifikation: Skewnessbehaftete  
komplexe Kurve

**physikal. Begründung:** Oberflächen senken zur Stabilisierung ihre Energie mittels Skewness. Bulkmaterialien werden aufgrund ihrer umgekehrten Skewness angeregt.

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Asymptotischer Aufbau: Ergebnis

Strategie war:

störungstheoretische Berechnung  
zusammen  
mit asymptotischer Lösungsstruktur

Ergebnis:

neue „exotische“ Lösungsstruktur  
für  
neue Modellbildung,

welche den physikalischen Sachverhalt genauer wiedergibt!

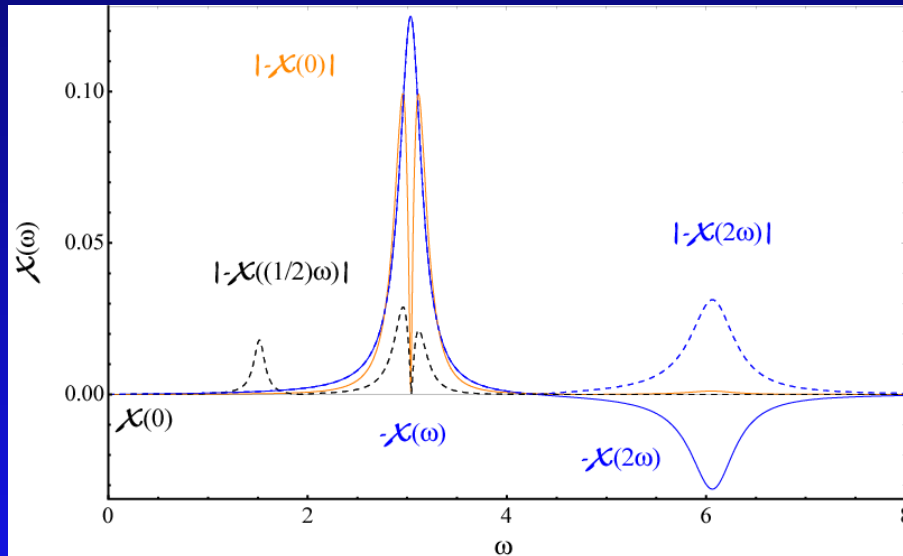
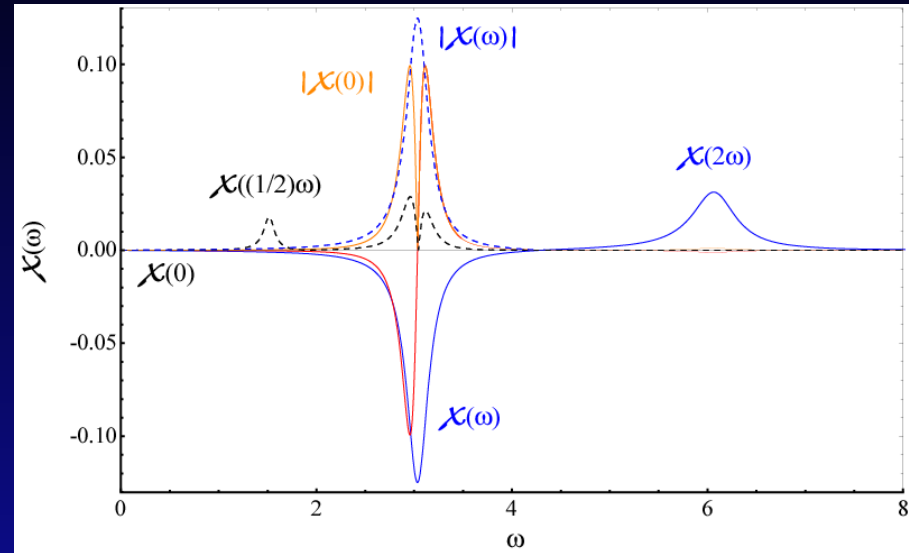
# Theorie NLO Projekt: **Bisher erreicht**

u. a. genauer Mechanismus spezieller Licht- Materie Wechselwirkung & deren exakte mathematisch, physikalische Modellbildung gefunden

- i. für nichtzentrosymmetrisch gebundene Oberflächenenergieelektronen in Wechselwirkung mit bichromatischen photonischen Feldern
- ii. für zentrosymmetrisch gebundene Oberflächenenergieelektronen in Wechselwirkung mit mit trichromatischen photonischen Feldern
- iii. Ergebnisse für jegliche lineare und nichtlineare Materie und in jeder beliebigen Kombination davon anwendbar!!!

# Weitere Ergebnisse:

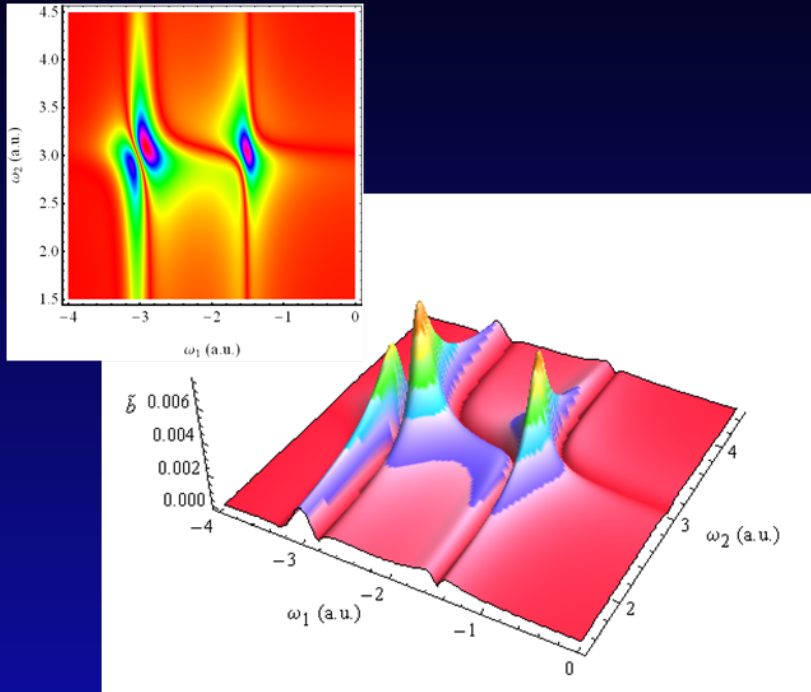
*Phasenfokussierung: Signatur für bosonische Systeme;  
Erzeugt schmales transparentes  
Frequenzfenster  
blau- und rotverschobene  
Flankendeformation*



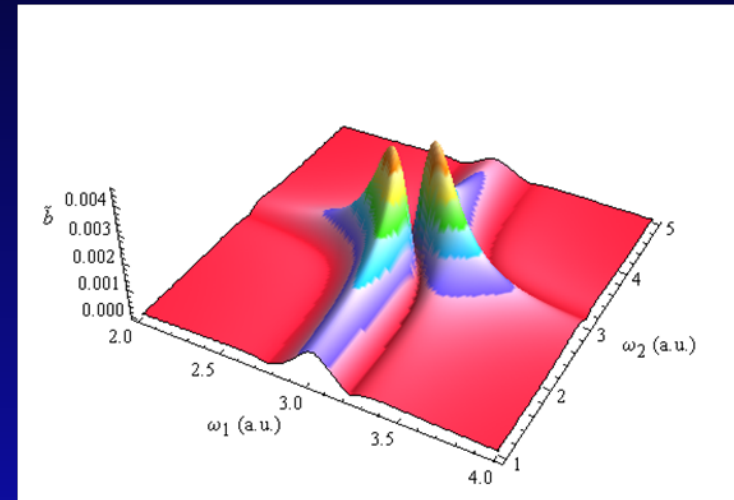
*asymmetrische Amplitudenentwicklung:  
Amplitudeninformation zu  
niederfrequenten Bereichen verschoben  
(negativer Skew) !!!*

*letztendlich wird niederfrequenterer  
Strahlung emittiert*

# Weitere Ergebnisse:



*Aufteilung der Fundamentalen 1- Photonen  
Transparenzfenster in die verkleinerten  
blauverschobenen bzw. die stärker  
ausgeprägten rotverschobenen Flanken (für c.  
umgekehrt)*



*Behebung der charakteristischen  
rotverschobenen Flankendeformation an der  
komplexen 1- Photonen Resonanzstelle*

# Komplexe Nichtlineare Optik : Theoretische Charakterisierung der 2-Photonen Resonanz nichtzentrosymmetrischer Materie

Einführung: Thematik und Motivation

Lösungsstrategie & Ergebnisse

Kollektives Verhalten NZS gebundener Elektronen (SBHM- Modell)

Ausblick



# Spektral- Darstellung des SBHM

nichtlinearer Response:

$$\alpha_{2j} = \frac{-\kappa_2 q_j^2}{(-m\omega^2 + \kappa_1 - 2\gamma i\omega)^2 (-4m\omega^2 + \kappa_1 - b i \gamma 4\omega)}$$

longitudinale virtuelle Störung N- ter Ordnung:

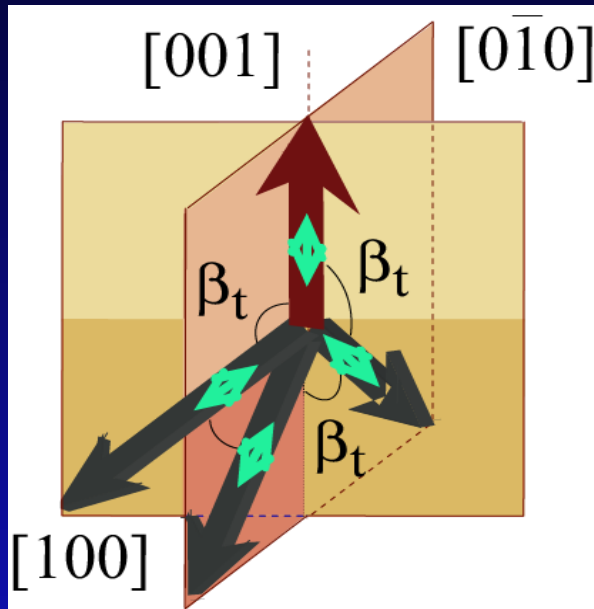
$$\Delta \mathbf{r}_{2nj} = \alpha_{2nj} (\hat{\mathbf{E}} \cdot \hat{\mathbf{b}}_j)^{2n} \hat{\mathbf{b}}_j$$

Approximation:

$$\alpha_{1j} = \frac{q_j}{-m\omega^2 + \kappa_1} \approx \frac{q_j}{\kappa_1}$$

Theoretische Modellberechnung: SBHM basiert auf Lorentz Modell  
Skew muss nicht berücksichtigt werden!!!

# Mehrteilchensysteme: Bindungsstruktur (111) Si-SiO<sub>2</sub>-Oberflächen in kristallographischen Koordinaten



111- Bindungen

komplexe Hyperpolarisationen:  $\alpha_u, 3 \times \alpha_d$

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

Mittelung über teraedrische Einheitszelle:

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

$\beta_j^{\parallel}$  paralleler Beitrag zur Hyperpolarisation

# Mehrteilchensysteme: Felder nichtzentrosymmetrischer Makromoleküle

Felder nichtzentrosymmetrischer Makromoleküle

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

Zurückführung des Systems auf meßbare Größen:

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

Projektionsoperator:

$$\left[ I - \hat{K}\hat{K} \right] = \hat{p}\hat{p} + \hat{s}\hat{s}$$

# Mehrteilchensysteme: Bindungen in Kristallographischen Koordinaten

Kartesische Koordinaten  $\xrightarrow{\text{Transformation}}$  Kristall-Koordinaten

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{b}}_1 &= \hat{\mathbf{z}}, \\ \hat{\mathbf{b}}_2 &= \frac{\sqrt{8}}{3}\hat{\mathbf{x}} - \frac{1}{3}\hat{\mathbf{z}}, \\ \hat{\mathbf{b}}_{3,4} &= -\frac{\sqrt{2}}{3}\hat{\mathbf{x}} \pm \frac{\sqrt{6}}{3}\hat{\mathbf{y}} - \frac{1}{3}\hat{\mathbf{z}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{x}} &= \sin \beta \hat{\mathbf{x}}, \\ \hat{\mathbf{y}} &= \sin \beta \hat{\mathbf{y}}, \\ \hat{\mathbf{z}} &= \cos \beta \hat{\mathbf{z}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(\sqrt{8}/3)\hat{\mathbf{x}} &\rightarrow \hat{\mathbf{x}} \\ (-1/3)\hat{\mathbf{z}} &\rightarrow \hat{\mathbf{z}}\end{aligned}$$

Normierung  
bezüglich  $b_2$

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{b}}_1 &= \hat{\mathbf{z}} \quad \text{für } \beta = 0 \\ \hat{\mathbf{b}}_2 &= \sin \beta \hat{\mathbf{x}} + \cos \beta \hat{\mathbf{z}} \\ \hat{\mathbf{b}}_{3,4} &= -\frac{1}{2}\sin \beta \hat{\mathbf{x}} \pm \frac{\sqrt{3}}{2}\sin \beta \hat{\mathbf{y}} + \cos \beta \hat{\mathbf{z}}\end{aligned}$$

# Mehrteilchensysteme: Summierung über alle Bindungselektronen

triadisches Produkt

$$(\hat{b}, \hat{b}, \hat{b}) \mapsto \hat{b} \otimes \hat{b} \otimes \hat{b}$$

$$\hat{b} = b_x \hat{x} + b_y \hat{y} + b_z \hat{z}$$

einsetzen der Bindungskoord. in Tensor



individuelle Bindungsbeiträge:

„up“- Bindung:

$$\sum_z p_z^{up} = \alpha_u \hat{z}$$

„down“- Bindungen:

$$\sum_z p_z^d = 3\alpha \cos^3 \beta \hat{z}$$

$$\sum_z p_z^d = \alpha_d \cos^3 \beta \hat{z}$$

Summierung



$$\sum_{zx} p_x^d = \frac{3}{4} \alpha_d \sin \beta \sin 2\beta \hat{x} E_z E_x$$

# Mehrteilchensysteme: Summierung über alle Bindungselektronen

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

pp- Polarisation in der xz- Ebene

nur x- und z- Komponenten des Tensors sind zu berücksichtigen!!!

„up“- Bindung:

$$\sum_z p_z^{up} = \alpha_u \hat{\mathbf{z}}$$

„down“- Bindungen:

$$\sum_z p_z^d = 3\alpha \cos^3\beta \hat{\mathbf{z}} = \alpha_d \cos^3\beta \hat{\mathbf{z}}$$

$$\sum_{zx} p_x^d = \frac{3}{4}\alpha_d \sin\beta \sin 2\beta \hat{\mathbf{x}} E_z E_x$$

# Mehrteilchensysteme: Summierung über alle Bindungselektronen

$$\begin{aligned}
 \sum_{xx} p_z^d + \sum_{yy} p_z^d &= \sum_{xy} p_z^d + \sum_{xy} p_z^d \\
 &= \frac{3}{2} \alpha_d \sin^2 \beta \cos \beta \hat{\mathbf{z}} + \frac{3}{2} \alpha_d \sin^2 \beta \cos \beta \hat{\mathbf{z}} \\
 &= \frac{3}{4} \alpha_d \sin \beta \sin 2\beta \hat{\mathbf{z}} + \frac{3}{4} \alpha_d \sin \beta \sin 2\beta \hat{\mathbf{z}} \\
 &= \frac{3}{4} 2 \alpha_d \sin \beta \sin 2\beta \hat{\mathbf{z}}
 \end{aligned}$$

2 Bindungen sind immer in der xy- Drehebene, egal wie man um die z- Achse dreht.

Berechnung der Quadrupolbeiträge über makroskop. Polarisation:

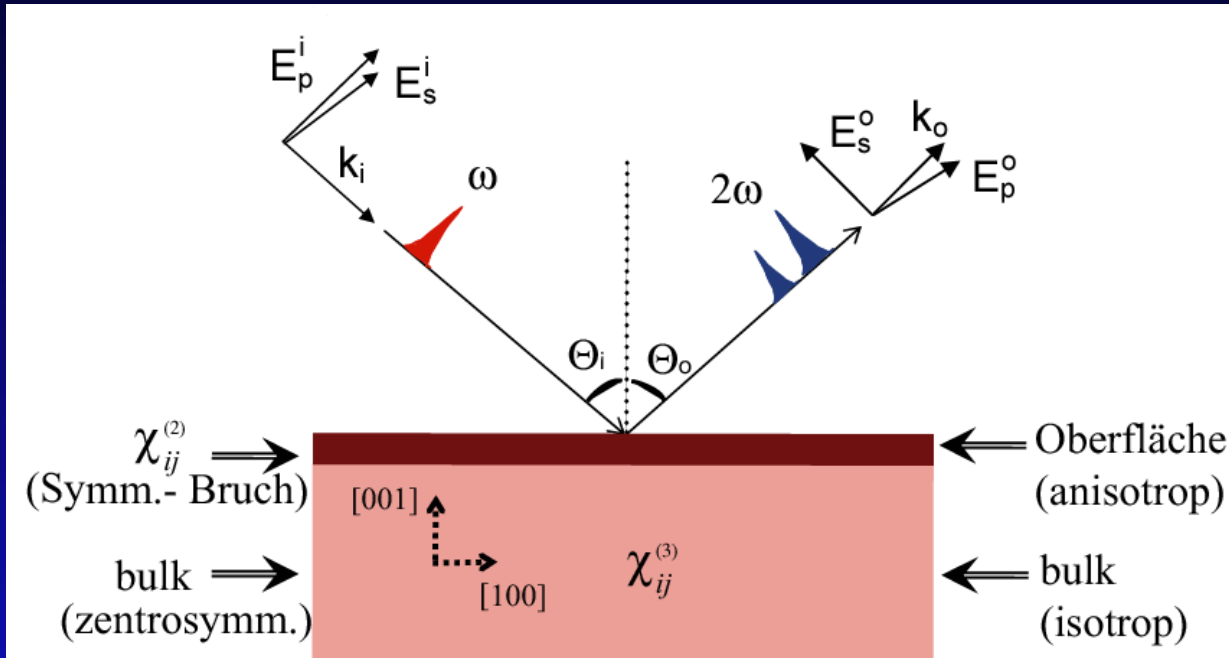
$$\begin{aligned}
 \mathbf{P}^{(2N),l} &= \frac{1}{V} \sum_j \beta_j^l \alpha_{2Nj} (\hat{\mathbf{b}}_j \cdot \hat{\mathbf{E}})^{2N} \hat{\mathbf{b}}_j \\
 &= qM(\phi) M' \sum_j \beta_j^l \alpha_{2Nj} (\hat{\mathbf{E}} \cdot \hat{\mathbf{b}}_j)^{2N} \hat{\mathbf{b}}_j \\
 &= q \sum_j \beta_j^l \alpha_{2Nj}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

$M'$  Matrix für Kristallrotation

$M(\phi)$  Rotationsmatrix um Azimuthwinkel

# Mehrteilchensysteme: Bindungen in Kristallographischen Koordinaten

*Einfallender Strahl, emittierter Strahl*



$$\hat{k}_i = -\hat{x} \sin \theta_i - \hat{z} \cos \theta_i$$

$$\hat{k}_o = -\hat{x} \sin \theta_o + \hat{z} \cos \theta_o$$

s-, p- polarisiertes Licht

$$\hat{\mathbf{E}}_{si} = \hat{E}_{si} \hat{\mathbf{y}}, \quad \hat{\mathbf{E}}_{s0} = \hat{E}_{s0} \hat{\mathbf{y}}$$

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

$$\hat{\mathbf{E}}_{p0} = \hat{E}_{p0} \hat{\mathbf{p}}_0 = \hat{E}_{p0} (\cos \theta_o \hat{\mathbf{x}} + \sin \theta_o \hat{\mathbf{z}})$$

Projektionsoperator ist an der Grenzfläche stetig

$$[I - \hat{K}\hat{K}] = [I - \hat{k}_i \hat{k}_i] = [I - \hat{k}_o \hat{k}_o]$$

Projektionsoperator belässt s- Komponenten unverändert,  
p- polarisierten Komponenten konstruiert die Linearkombination

$$p_x \cos \theta_o + p_z \sin \theta_o$$



# Mehrteilchensysteme: Summierung über alle Bindungselektronen

Projektionen des einfallenden und emittierten Strahles in der Polarisationskombination pp:

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

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

# Mehrteilchensysteme: Summierung über alle Bindungselektronen

einfallende Strahl:

$$\hat{\mathbf{E}}_{pi} = \hat{\mathbf{E}}_{p0} \quad \text{und} \quad \hat{p}_i = \hat{p}_0$$
$$\hat{\mathbf{E}}_{pi} = \hat{E}_{pi} \hat{p}_i = \hat{E}_{pi} \hat{p}_0 = [I - \hat{K}\hat{K}] \hat{p}_0$$
$$\hat{\mathbf{E}}_{pi} = \cos^2 \theta_i \cos \theta_0 \hat{\mathbf{x}} + \sin^2 \theta_i \sin \theta_0 \hat{\mathbf{z}} \hat{=} \hat{E}_{p0}$$

emittierte Strahl von „up“- Bindung:

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

$$\hat{\mathbf{E}}_{p0} = \left( \cos^2 \theta_i \cos \theta_0 \underset{=0}{\hat{\mathbf{x}}} + \sin^2 \theta_i \sin \theta_0 \hat{\mathbf{z}} \right) [\cos \theta_0 \hat{\mathbf{x}} + \sin \theta_0 \hat{\mathbf{z}}]$$
$$= \sin^2 \theta_i \sin \theta_0 \hat{\mathbf{z}} [\cos \theta_0 \hat{\mathbf{x}} + \sin \theta_0 \hat{\mathbf{z}}]$$

# Mehrteilchensysteme: Summierung über alle Bindungselektronen

Einfalls- und Emmissionspolarisation:

„up“- Bindung:

$$E_{ff}^{2\varpi, pp, u} = \alpha_u \sin^2 \theta_i \sin \theta_0 [\hat{x} \cos \theta_0 + \hat{z} \sin \theta_0]$$

„down“- Bindungen:

$$E_{ffd}^{2\varpi, pp} = \alpha_d \cos^3 \beta \sin^2 \theta_i \sin \theta_0 [\hat{x} \cos \theta_0 + \hat{z} \sin \theta_0]$$

$$E_{ffd}^{2\varpi, pp} = \alpha_d \frac{3}{4} \sin \beta \sin 2\beta \cos^2 \theta_i \sin \theta_0 [\hat{x} \cos \theta_0 + \hat{z} \sin \theta_0]$$

$$E_{ffd}^{2\varpi, pp} = -\frac{3}{4} \alpha_d \sin \beta \sin 2\beta \sin 2\theta_i \cos \theta_0 [\hat{x} \cos \theta_0 + \hat{z} \sin \theta_0]$$

$$E_{ffd}^{2\varpi, pp} = +\alpha_d \frac{3}{4} \sin^3 \beta \cos^2 \theta_i \cos \theta_0 \cos 3\phi [\hat{x} \cos \theta_0 + \hat{z} \sin \theta_0]$$

# Mehrteilchensysteme: Gesamte Einfalls- und Emmissionspolarisation

Alle Terme werden zusammengesrieben

„up“- Bindung +  
„down“- Bindungen:

pp- Polarisation:

$$E_{ff}^{2\varpi, pp} = [\hat{x} \cos \theta_0 + \hat{z} \sin \theta_0] \\ \times \left\{ \alpha_u \sin^2 \theta_i \sin \theta_0 \right. \\ + \alpha_d \cos^3 \beta \sin^2 \theta_i \sin \theta_0 \\ + \alpha_d \frac{3}{4} \sin \beta \sin 2\beta \cos^2 \theta_i \sin \theta_0 \\ - \alpha_d \frac{3}{4} \sin \beta \sin 2\beta \sin 2\theta_i \cos \theta_0 \\ \left. + \alpha_d \frac{3}{4} \sin^3 \beta \cos^2 \theta_i \cos \theta_0 \cos 3\phi \right\}$$

ss- Polarisation:

$$E_{ff}^{2\varpi, ss} = -\hat{y} \alpha_d \frac{3}{4} \sin^3 \beta \sin 3\phi$$

ps- Polarisation:

$$E_{ff}^{2\varpi, ps} = +\hat{y} \alpha_d \frac{3}{4} \sin^3 \beta \cos^2 \theta_i \sin 3\phi$$

sp- Polarisation:

$$E_{ff}^{2\varpi, sp} = [\hat{x} \cos \theta_0 + \hat{z} \sin \theta_0] \\ \times \left\{ -\alpha_d \frac{3}{4} \sin^3 \beta \cos \theta_0 \cos 3\phi \right. \\ \left. + \alpha_d \sin \beta \sin 2\beta \sin \theta_0 \right\}$$

# Spektral- Darstellung des SBHM

Integration über die Länge des Mediums L:

$$E_{ff}^{2N\varpi} = k^2 \int_{l_0}^L dr \frac{e^{i\Delta kr}}{r} \alpha_{2Nj} \sum_j \left( (K \circ K) \hat{b}_j - K(\hat{b}_j \circ K) \right) (\hat{b}_j \cdot E)^{2N}$$
$$= k^2 \frac{e^{i\Delta kL\phi} - e^{i\Delta kl_0\phi}}{i\Delta kL\phi - i\Delta kl_0\phi} \frac{q_j}{\kappa_1} \sum_j \left( (K \circ K) \hat{b}_j - K(\hat{b}_j \circ K) \right) (\hat{b}_j \cdot E)^{2N}$$

# Spektral- Darstellung des SBHM

## Theoretische Modellberechnung: Ergebnisse

Vom rotierenden Kristall emittierte Licht in Kristallkoordinaten:

Phasenanpassung:

$$I_{ff}^{2\bar{\omega}} \propto k^4 \left| \frac{e^{i\Delta k L \phi} - e^{i\Delta k l_0 \phi}}{i\Delta k L \phi - i\Delta k l_0 \phi} \right|^2 \circ \left( E_{ff}^{2\bar{\omega}, ss, pp, sp, ps} \right)^2$$
$$\propto k^4 \left| \frac{e^{i\Delta k L \phi} - 1}{i\Delta k} \right|^2 \circ \left( E_{ff}^{2\bar{\omega}, ss, pp, sp, ps} \right)^2$$

Multiplikation mit  $L^2/4$  :

$$I_{ff}^{2\bar{\omega}} \propto k^4 L^2 \frac{\sin^2 \Delta k l \phi / 2}{(\Delta k l \phi / 2)^2} \circ \left( E_{ff}^{2\bar{\omega}, ss, pp, sp, ps} \right)^2$$

Sinusoidale Abhängigkeit der SHG Intensität von der Ausdehnung des Kristalls

# Spektral- Darstellung des SBHM

## Theoretische Modellberechnung: Ergebnisse

mit

$$I_{ff}^{2\varpi} \propto \begin{cases} \frac{\sin^2 \Delta k L \phi / 2}{(\Delta k L / 2)^2} & \text{für } \Delta k = \text{const mit } \Delta k \in \mathbb{R} \setminus 0 \wedge l \neq \text{const} \\ \text{sinc}^2(\Delta k L \phi / 2) & \text{für } \Delta k \neq \text{const mit } \Delta k \in \mathbb{R} \setminus 0 \wedge l = \text{const} \end{cases}$$

Phasenverstimmung weißt immer eine  $\text{sinc}^2(\Delta k L \phi / 2)$  Abhängigkeit auf!

$\Delta k$  ist immer ungleich Null ;

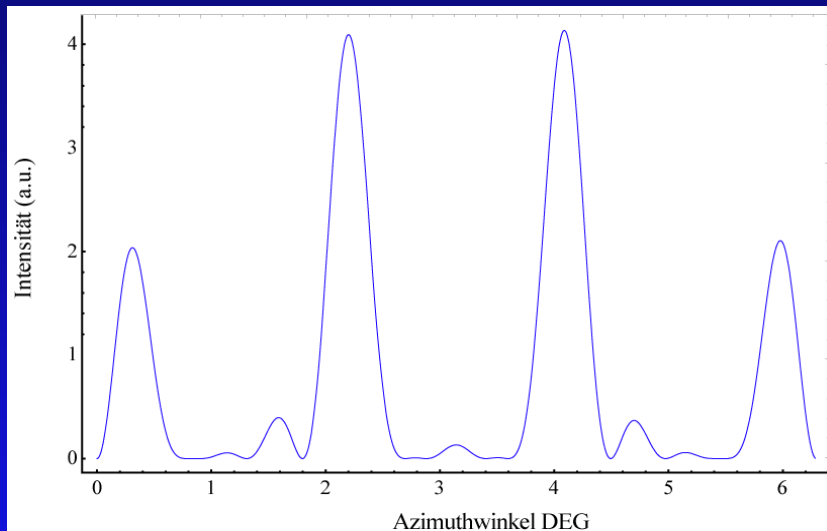
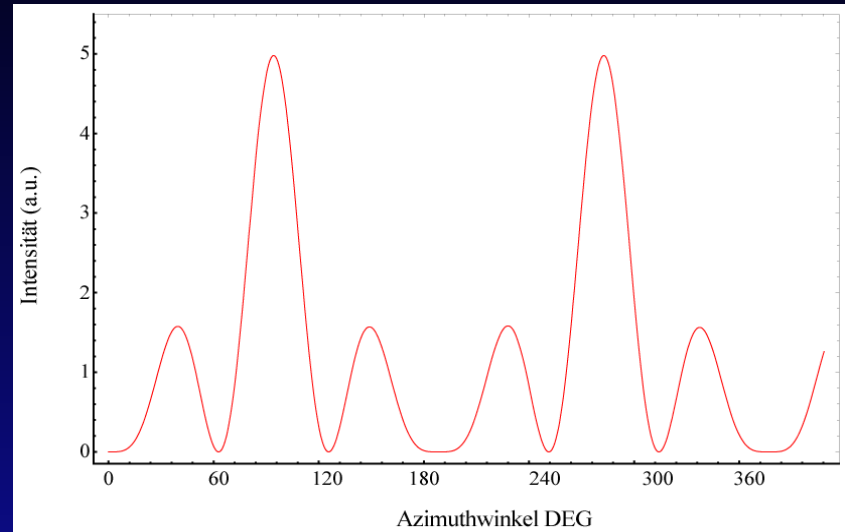
$\Delta k = 0$  Phasen Anpassung max. Intensität

Der Wegunterschied ist abhängig vom Winkel  $\phi$

# Spektral- Darstellung des SBHM

## Theoretische Modellberechnung: Ergebnisse

$$I_{ff}^{2\omega,ss} \propto -\hat{y} \alpha_d \frac{3}{4} \sin^3 \beta \sin 3\phi \circ \frac{\sin^2 \Delta k L \phi / 2}{(\Delta k L / 2)^2}$$



$$I_{ff}^{2\omega,sp} \propto [\hat{x} \cos \theta_0 + \hat{z} \sin \theta_0] \times \left\{ -\alpha_d \frac{3}{4} \sin^3 \beta \cos \theta_0 \cos 3\phi + \alpha_d \sin \beta \sin 2\beta \sin \theta_0 \right\} \circ \frac{\sin^2 \Delta k L \phi / 2}{(\Delta k L / 2)^2}$$



# Komplexe Nichtlineare Optik : Theoretische Charakterisierung der 2-Photonen Resonanz nichtzentrosymmetrischer Materie

Einführung: Thematik und Motivation

Lösungsstrategie & Ergebnisse

Kollektives Verhalten NZS gebundener Elektronen (SBHM-Modell)

Ausblick

# Ausblick

Fortgeschrittene Betrachtungen mithilfe

Summierung über Oberfläche (Mitt.- Meth.)

Numerische Lösung gekoppelter Differentialgleichungen  
(nichtlineare Schrödinger- Gleichung & Quantenstatistik)

Statistische Quantenfeldtheorie

Quantenfeld- Vielteilchentheorie

Vielen Dank für ihre  
Aufmerksamkeit!

# Neue ab initio Modelle Komplexer Nichtlinearer Systeme

Vortrag

von

Peter Krampfl

31. Oktober 2011

# Inhalt:

Einführung: Thema(tik) und Motivation

Lösungsstrategie & Ergebnisse

Exakte nichtlineare Resonanzkurve (dissipativ)

Ausblick

# Einführung / Motivation

Hochforschungsgebiet  
Licht- Materie Wechselwirkung an  
Oberfläche & Bulk

Interessante Physik spielt sich an der Oberfläche von  
Festkörpern ab!!!

Hier: Untersuchung des Elektronensystems  
nichtzentrosymmetrischer Materie nach  
Multiphotonenwechselwirkung

# Nichtlineare Optik und anharmonische Oszillatoren: Photonenstreuung am Potential

Atomare Betrachtungsweise der nichtlinearen Optik:  
Potential des nichtzentrosymmetrisch gebundenen Elektrons ist kein einfaches harmonisches Potential.

Beispiel: schwingendes Molekül

$$\hat{U}(\tilde{x}) = -\int \tilde{F} d\tilde{x} = \underbrace{\frac{1}{2} m_e \varpi_0^2 \tilde{x}^2 + \frac{1}{3} m_e \alpha \tilde{x}^3}_{\Delta \approx \tilde{x}}$$

2 Fixpunkte:

zentraler Fixpunkt

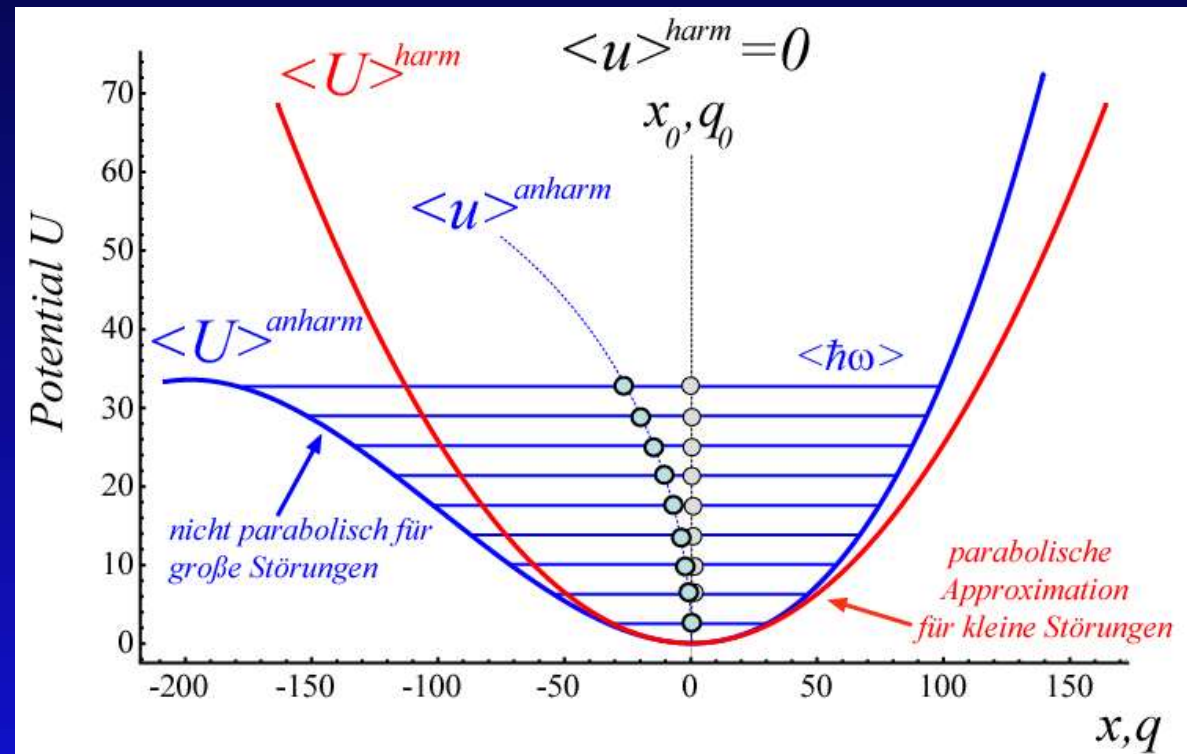
$$\tilde{\mathbf{q}}_1 = (0, 0)$$

labiler Fixpunkt

$$\tilde{\mathbf{q}}_2 = \left( -\frac{\varpi_0^2}{\alpha}, 0 \right)$$

photonengetriebene Oszillation

$$\Omega_{\mu FP} = \sqrt{(\varpi_0 - \gamma)(\varpi_0 + \gamma)}$$



# Einführung / Motivation

Hochenergetische dynamische Profil  
nichtzentrosymmetrisch gebundener Elektronen

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

WW mit multichromatischen photonischen Feldern

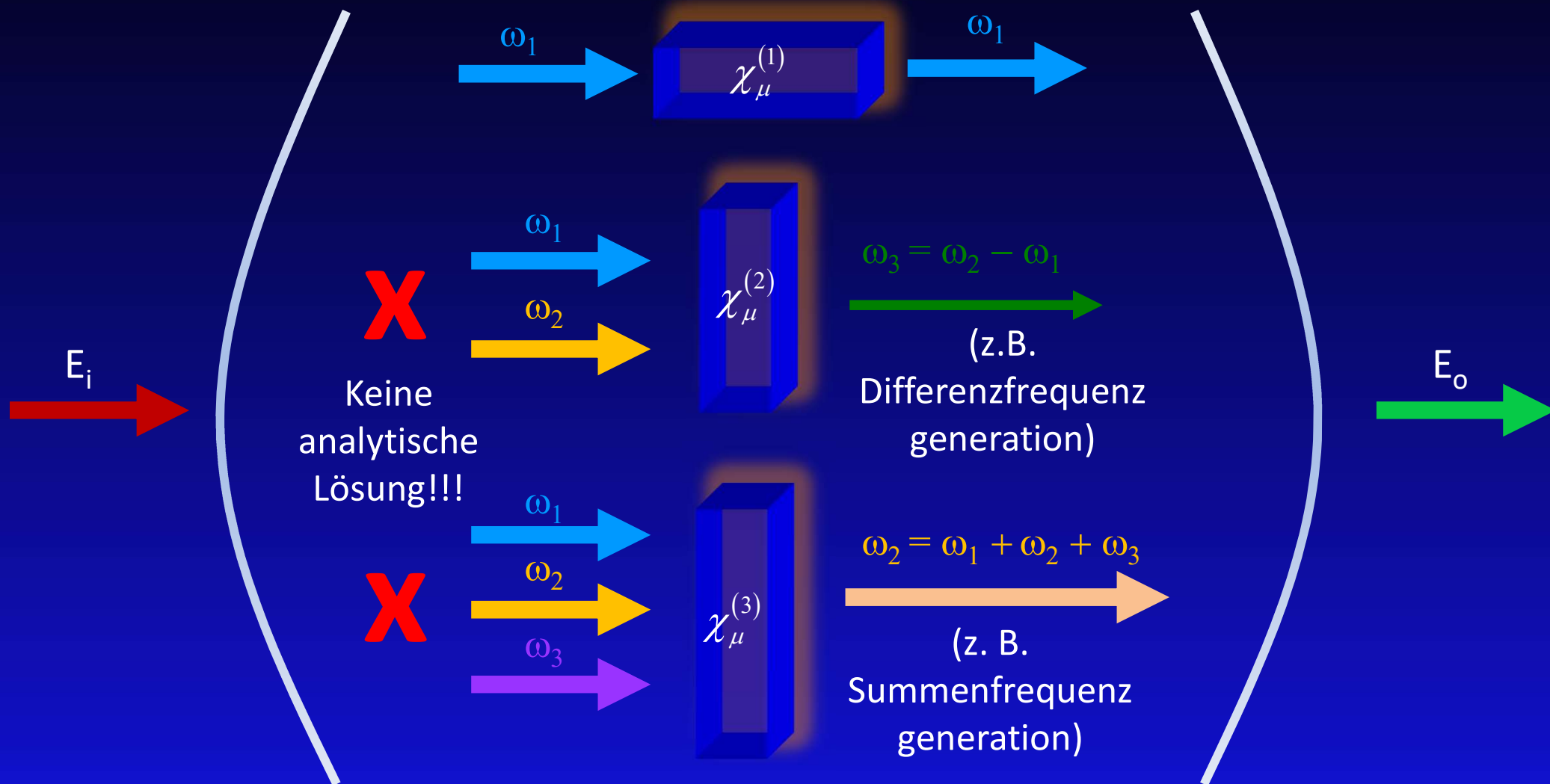
$$\tilde{\mathbf{E}}(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + \dots + c.c.$$

**Nichtlineares Problem!!!**

Keine analytische Lösung bekannt  
Lösung durch harmonische Approximation



# Darstellung nichtlinearer Funktionen



...

# Harmonische Lösungsstruktur

**Annahme:** bichromatisches Licht in Wechselwirkung mit nichtzentrosymmetrischer Materie  $\tilde{\mathbf{E}}(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c$

$$\left. \begin{aligned} x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^* &= \frac{-2\alpha (e/m_e)^2 E_2^* E_1^*}{D(\omega_1)^* D(\omega_2)^* D(\omega_1 + \omega_2)^*} + \mathcal{O}(\lambda^2) \\ x^{(2)}(\omega_1 - \omega_2)^* &= \frac{-2\alpha (e/m_e)^2 E_2 E_1^*}{D(\omega_1)^* D(\omega_2) D(\omega_1 - \omega_2)^*} + \mathcal{O}(\lambda^2) \\ x^{(2)}(0)^* &= \frac{-2\alpha (e/m_e)^2 E_1^* E_1}{D(0)^* D(\omega_1)^* D(\omega_1)} - \frac{2\alpha (e/m_e)^2 E_2^* E_2}{D(0)^* D(\omega_2)^* D(\omega_2)} + \mathcal{O}(\lambda^2) \end{aligned} \right\}$$

Generiert neben der Grundschiwingung noch weitere Schwingungen bei den Frequenzen  $\pm 2\omega_1, \pm 2\omega_2, \pm(\omega_1 + \omega_2), \pm(\omega_1 - \omega_2)$

Singularitäten

$$D(\omega_j) = \omega_0^2 - \omega_j^2 - 2i\gamma\omega_j$$

# Harmonische Lösungsstruktur

Fourieramplitude setzt sich aus der Summe all dieser Komponenten zusammen.

D. h.

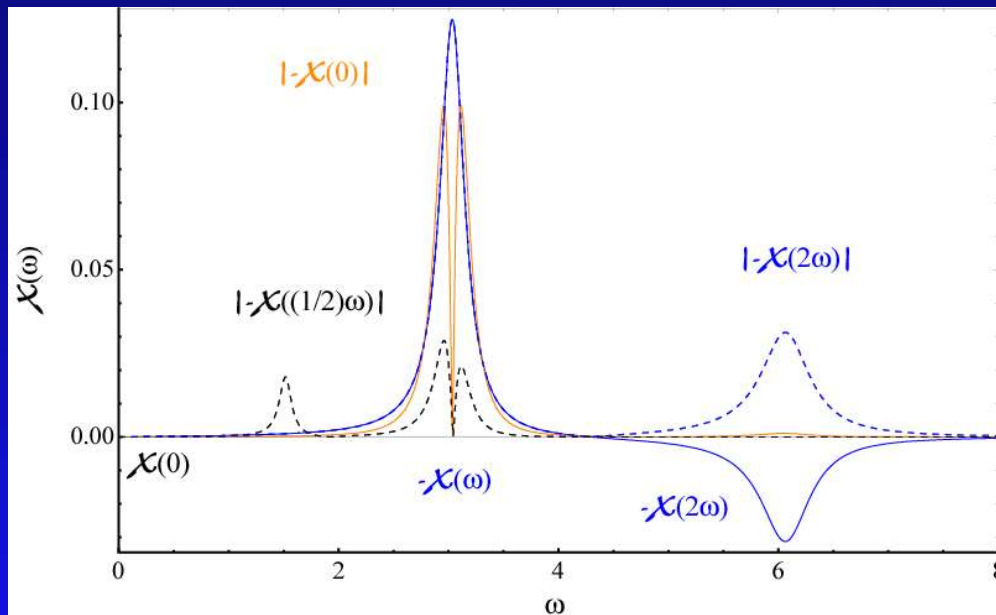
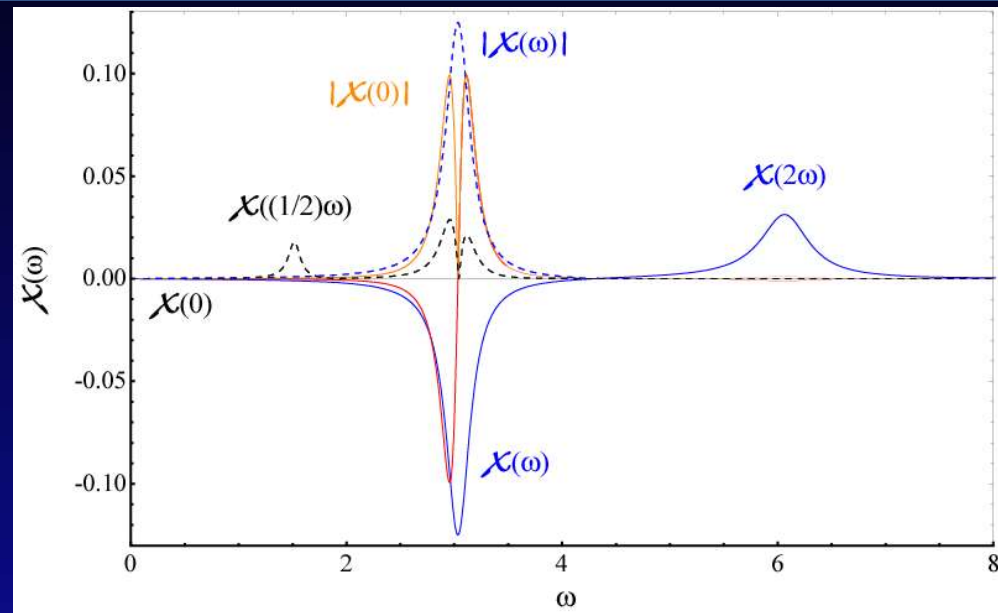
es erscheinen für NZS- Materie in den höheren Näherungen

Schwingungen mit gewöhnlichen Resonanzcharakter  
auch noch

Höhere Harmonische & (U)Sub-Harmonische

# Harmonische Lösungsstruktur

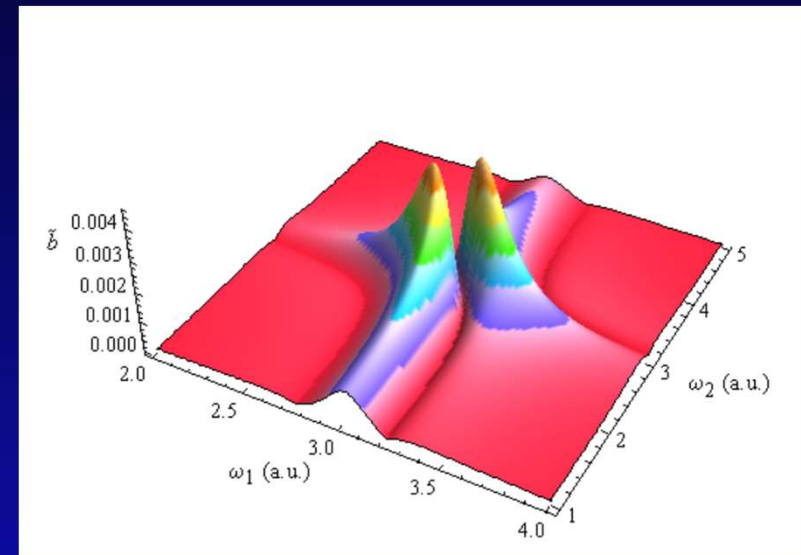
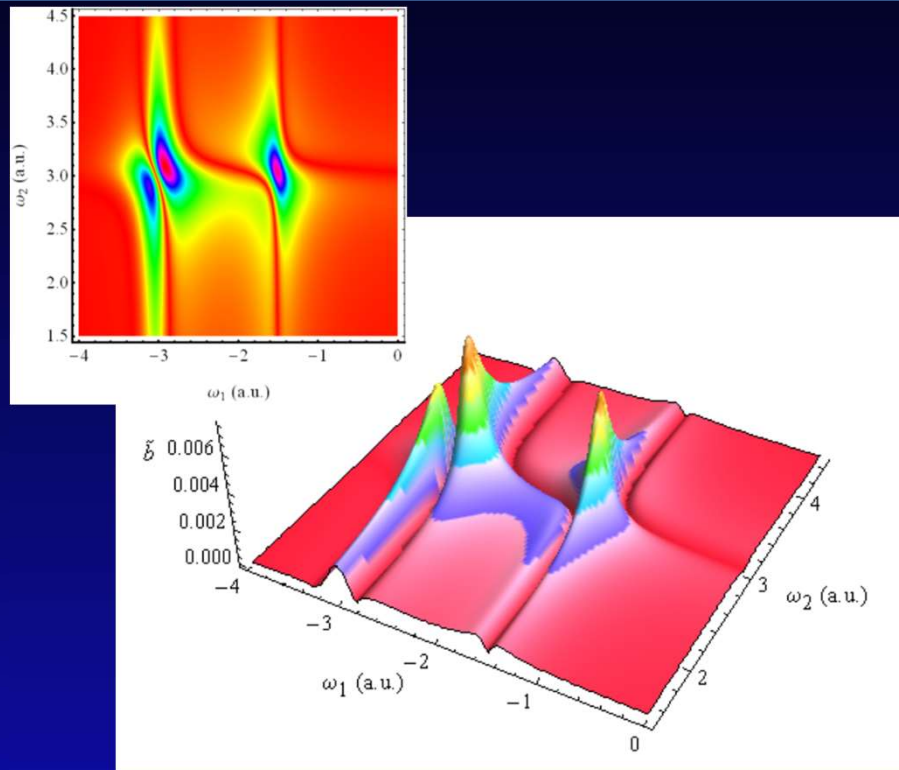
Phasenfokussierung: Signatur für bosonische Systeme;  
Erzeugt schmales transparentes Frequenzfenster  
blau- und rotverschobene Flankendeformation



asymmetrische Amplitudenentwicklung:  
Amplitudeninformation zu  
niederfrequenten Bereichen verschoben  
(negativer Skew) !!!

letztendlich wird niederfrequenterer  
Strahlung emittiert

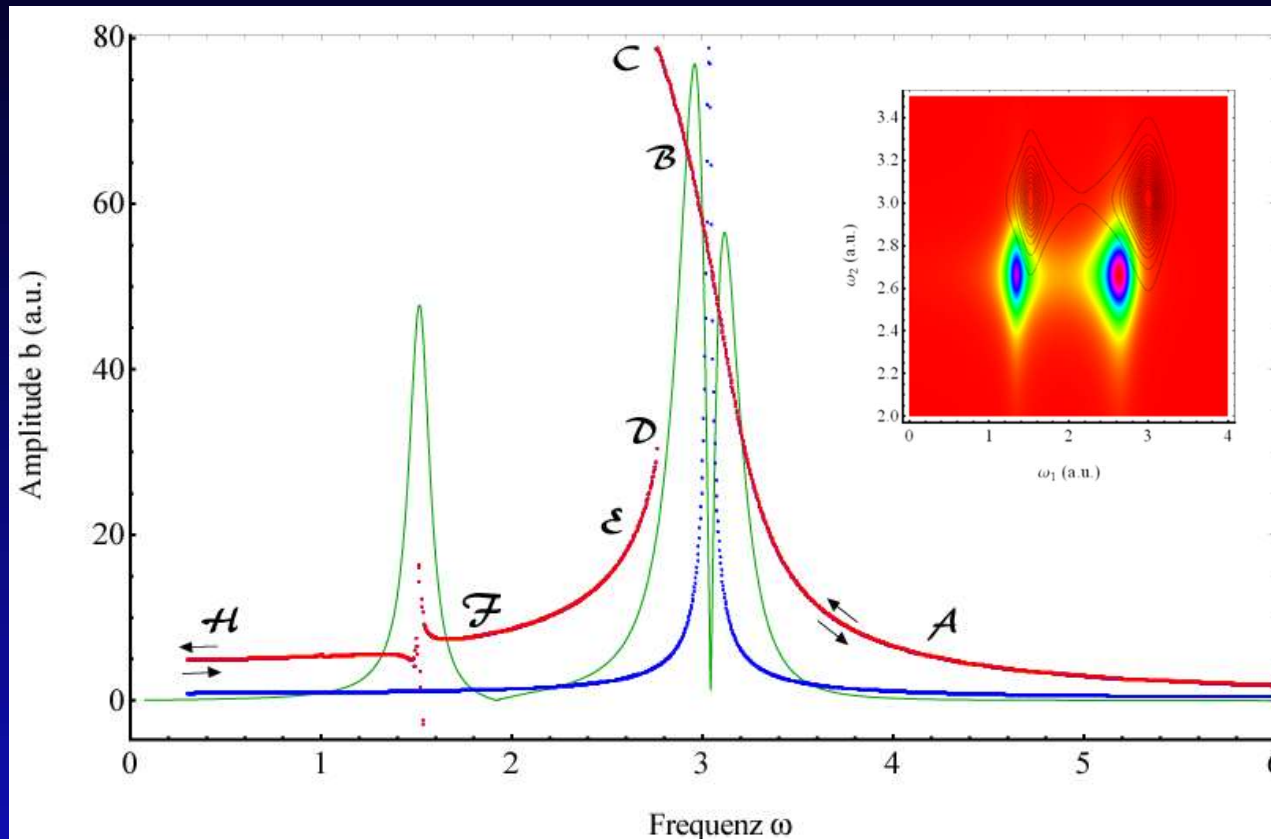
# Harmonische Lösungsstruktur



*Aufteilung der Fundamentalen 1-Photonen  
Transparenzfenster in die verkleinerten  
blauverschobenen bzw. die stärker  
ausgeprägten rotverschobenen Flanken (für c.  
c. umgekehrt)*

*Behebung der charakteristischen  
rotverschobenen Flankendeformation an der  
komplexen 1-Photonen Resonanzstelle*

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Numerische Lösungsstruktur



Unterhalb vom  
Sprungpunkt D (bis F)  
keine  
Resonanzschwingungen  
angeregbar!!!

Für jeden Wert des  
optischen Feldes oberhalb  
D, ändert sich der Charakter  
der Resonanzerscheinungen  
(Hystereseverhalten).

zwei Gleichgewichtspunkte

Für nichtzentrosymmetrische Materie erhält man mit zunehmender Amplitude eine harte Potentialcharakteristik und die Kurve zeigt negative Skewness und größeren Unschärfbereich.

# Einleitung / Motivation

**Bislang:**

keine exakt analytische Beschreibung der WW  
nichtzentrosymmetrisch gebundener Elektronen mit  
multichromatischen photonischen Feldern

Wichtig zur Erforschung des Elektronensystems  
kondensierter Materie, biologischer Materialien,...

**Daher:**

Neue math. physikal. Modellbildung der „NLO“ wird benötigt!



Einführung: Thematik und Motivation

Lösungsstrategie & Ergebnisse

Exakte nichtlineare Resonanzkurve (dissipativ)

Ausblick



# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Asymptotischer Aufbau

Strategie:

Exakte nichtlineare Lösungsstruktur entwickeln

Störungstheorie liefert Singularitäten

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Aufbau

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

Ziel:  $\lambda \rightarrow 1$

Störungstheoretische Berechnungen:  
Treiberterm in eine Reihe sukzessiver Näherungen ansetzen

$$\tilde{x} = \lambda^0 \tilde{x}^{(1)} + \lambda^1 \tilde{x}^{(2)} + \lambda^2 \tilde{x}^{(3)} + \lambda^3 \tilde{x}^{(4)} + \dots$$

mit  $\mathcal{O}(\lambda^N)$

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Nichtlineare Störungstheorie

$$A = A_0 + \lambda A_1$$

$$A^\alpha \tilde{x}_n = \tilde{x}_n \tilde{x}_n$$

$$A^\beta \tilde{x}_n = \tilde{x}_n \tilde{x}_n \tilde{x}_n$$

$$\tilde{x}_n = \tilde{x}_n^0 \tilde{x}_n^0 + \lambda \tilde{x}_n^{(1)} \tilde{x}_n^{(1)} + \lambda^2 \tilde{x}_n^{(2)} \tilde{x}_n^{(2)} + \dots = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i \tilde{x}_n^{(i)} \tilde{x}_n^{(i)}$$

$$\tilde{x}_n = \tilde{x}_n^0 \tilde{x}_n^0 \tilde{x}_n^0 + \lambda \tilde{x}_n^{(1)} \tilde{x}_n^{(1)} \tilde{x}_n^{(1)} + \lambda^2 \tilde{x}_n^{(2)} \tilde{x}_n^{(2)} \tilde{x}_n^{(2)} + \dots = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i \tilde{x}_n^{(i)} \tilde{x}_n^{(i)} \tilde{x}_n^{(i)}$$

$$(A_0 + \lambda A_1) \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i \tilde{x}_n^{(i)} = \left( \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i \tilde{x}_n^{(i)} \right) \left( \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j \tilde{x}_n^{(j)} \right)$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i A_0 \tilde{x}_n^{(i)} + \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^{i+1} A_1 \tilde{x}_n^{(i)} = \sum_{i,j=0}^{\infty} \lambda^{i+j} \tilde{x}_n^{(i)} \tilde{x}_n^{(j)} = \sum_{i,j=1}^{\infty} \lambda^{i+j-1} \tilde{x}_n^{(i)} \tilde{x}_n^{(j)}$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i A_0 \tilde{x}_n^{(i)} + \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^{i+1} A_1 \tilde{x}_n^{(i)} = \sum_{i,j,k=0}^{\infty} \lambda^{i+j+k} \tilde{x}_n^{(i)} \tilde{x}_n^{(j)} \tilde{x}_n^{(k)} = \sum_{i,j,k=1}^{\infty} \lambda^{i+j+k-1} \tilde{x}_n^{(i)} \tilde{x}_n^{(j)} \tilde{x}_n^{(k)}$$

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Aufbau

Zweimalige Differentiation und Substitution in Bewegungsgleichung:

$$\begin{aligned} -e\lambda\tilde{\mathbf{E}}(t)/m_e &= \left( \lambda^0 \ddot{\tilde{x}}^{(1)} + \lambda^1 \ddot{\tilde{x}}^{(2)} + \lambda^2 \ddot{\tilde{x}}^{(3)} + \dots \right) + 2\gamma \left( \lambda^0 \dot{\tilde{x}}^{(1)} + \lambda^1 \dot{\tilde{x}}^{(2)} + \lambda^2 \dot{\tilde{x}}^{(3)} + \dots \right) \\ &+ \varpi_0^2 \left( \lambda^0 \tilde{x}^{(1)} + \lambda^1 \tilde{x}^{(2)} + \lambda^2 \tilde{x}^{(3)} + \dots \right) + \alpha \left\{ \lambda^1 \left( \tilde{x}^{(1)} \right)^2 + 2\lambda^2 \tilde{x}^{(1)} \tilde{x}^{(2)} + \right. \\ &+ \lambda^3 \left[ \left( \tilde{x}^{(2)} \right)^2 + 2\tilde{x}^{(1)} \tilde{x}^{(3)} \right] + 2\lambda^4 \tilde{x}^{(2)} \tilde{x}^{(3)} + \lambda^5 \left( \tilde{x}^{(3)} \right)^2 + \dots \left. \right\} \\ &+ \beta \left\{ \lambda^2 \left( \left( \tilde{x}^{(1)} \right)^3 + 3 \left( \tilde{x}^{(1)} \right)^2 \tilde{x}^{(2)} \right) + \dots \right\} \end{aligned}$$

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Aufbau

Sortieren nach Ordnungen von  $\lambda$ :

$$(I) \quad \lambda^0: \quad \ddot{\tilde{x}}^{(1)} + 2\gamma\dot{\tilde{x}}^{(1)} + \omega_0^2\tilde{x}^{(1)} = -e\tilde{E}(t)/m_e$$

$$(II)^{\text{NZS}} \quad \lambda^1: \quad \ddot{\tilde{x}}^{(2)} + 2\gamma\dot{\tilde{x}}^{(2)} + \omega_0^2\tilde{x}^{(2)} = -\alpha(\tilde{x}^{(1)})^2$$

$$(II)^{\text{ZS}} \quad \lambda^2: \quad \ddot{\tilde{x}}^{(3)} + 2\gamma\dot{\tilde{x}}^{(3)} + \omega_0^2\tilde{x}^{(3)} = +\beta(\tilde{x}^{(1)})^3$$

$$(III) \quad \lambda^2: \quad \ddot{\tilde{x}}^{(3)} + 2\gamma\dot{\tilde{x}}^{(3)} + \omega_0^2\tilde{x}^{(3)} = -2\alpha\tilde{x}^{(1)}\tilde{x}^{(2)}$$

Abhängig von der Struktur des Treiberterms entstehen mit  $(\tilde{x}^{(n)})^2$  höhere Harmonische und mit Subharmonische.  $\tilde{x}^{(n)}\tilde{x}^{(m)}$

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Asymptotischer Aufbau

Weitere Strategie:

nichtlineare Singularitäten berechnen

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Lösung nichtlineare Singularitätsgleichung

$$\ddot{\tilde{x}} + 2\gamma\dot{\tilde{x}} + \omega_0^2\tilde{x} + \alpha\tilde{x}^2 + \beta\left(\tilde{x}^{(2)}\right)^3 = -e\underbrace{\tilde{\mathbf{E}}(t)}_{\rightarrow 0} / m_e$$

$$\iint \ddot{\tilde{x}}^{(2)} + \omega_0^2\tilde{x}^{(2)} + \alpha\left(\tilde{x}^{(2)}\right)^2 = -\frac{\tilde{b}^2\alpha}{2\omega_0^2} + \frac{\tilde{b}^2\alpha\cos(2\omega t)}{8\omega^2 - 2\omega_0^2} + C_1\cos(\omega_0 t) + C_2\sin(\omega_0 t)$$

$$x \rightarrow x^{(2)} = -\frac{\tilde{b}^2\alpha}{2\omega_0^2} + \frac{\tilde{b}^2\alpha\cos(2\omega t)}{8\omega^2 - 2\omega_0^2} + C_1\cos(\omega_0 t) + C_2\sin(\omega_0 t)$$

$$\ddot{\tilde{x}}^{(3)} + 2\gamma\dot{\tilde{x}}^{(3)} + \omega_0^2\tilde{x}^{(3)} = -2\alpha\tilde{x}^{(1)}\tilde{x}^{(2)} - \beta\left(\tilde{x}^{(1)}\right)^3 + 2\omega_0\omega^{(2)}\tilde{x}^{(1)}$$

Forderung Abwesenheit Resonanzterme!!!

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Lösung nichtlineare Singularitätsgleichung

$$\ddot{\tilde{x}}^{(3)} + 2\gamma\dot{\tilde{x}}^{(3)} + \omega_0^2\tilde{x}^{(3)} = -2\alpha\tilde{x}^{(1)}\tilde{x}^{(2)} - \beta(\tilde{x}^{(1)})^3 + \underbrace{2\omega_0\omega^{(2)}}_{=0}\tilde{x}^{(1)}$$

$$\tilde{x}^{(1)} = b \cos \omega t$$

$$\tilde{x}^{(2)} = -\frac{\alpha b^2}{2\omega_0^2} + \frac{\alpha b^2}{8\omega^2 - 2\omega_0^2} \cos 2\omega t, \quad \text{für } \omega \neq \omega_0$$

$$\tilde{x}^{(2)} = -\frac{\alpha b^2}{2\omega_0^2} + \frac{\alpha b^2}{6\omega_0^2} \cos 2\omega t, \quad \text{für } \omega \approx \omega_0$$



# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Asymptotischer Aufbau

Integration der Bewegungsgleichung liefert in  $\mathcal{O}(\lambda^2)$  :

$$\ddot{\tilde{x}}^{(3)} + 2\gamma\dot{\tilde{x}}^{(3)} + \omega_0^2\tilde{x}^{(3)} = \left\{ \begin{aligned} &\frac{\alpha^2\tilde{b}^3}{\omega_0^2} \cos \omega t - \frac{\alpha^2\tilde{b}^3}{8\omega^2 - 2\omega_0^2} \frac{1}{2} \cos \omega t \\ &- \frac{1}{2} \frac{\alpha^2\tilde{b}^3}{8\omega^2 - 2\omega_0^2} \cos 3\omega t \\ &+ \beta\tilde{b}^3 \cos^3 \omega t + 2\omega_0\varpi^{(2)}\tilde{b} \cos \omega t \end{aligned} \right\}$$

$$\dots = \left[ 2\omega_0\varpi^{(2)} + \frac{3\tilde{b}^2\beta}{4} + \frac{\alpha^2\tilde{b}^2}{\omega_0^2} - \frac{\alpha^2\tilde{b}^2}{8\omega^2 - 2\omega_0^2} \right] \tilde{b} \cos \omega t \\ + \left[ \frac{\tilde{b}^3\beta}{4} - \frac{\alpha^2\tilde{b}^3}{8\omega^2 - 2\omega_0^2} \right] \cos 3\omega t$$

D. h. es erscheint für NZS- und ZS- Materie in den höheren Näherungen  
eine Frequenzkorrektur

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Asymptotischer Aufbau

Lösungscharakteristik zentro- und nichtzentrosymmetrisch gebundener Elektronen: Nichtlineare Korrektur zur Fundamentalen

Oberfläche - Bulk – Schnittstelle:

$$\omega^{\alpha\beta}(\tilde{b}) = \omega_0 + \lambda \left( \mp \frac{3\beta}{8\omega_0} + \frac{\alpha^2(3\omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2)}{16\omega_0^3\omega_\varepsilon^2 - 4\omega_0^5} \right) b^2 + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad \text{für } \omega \neq \omega_0$$

zentrosymmetrische und nichtzentrosymmetrische Materie:  
negativer Skew

positiv dotierte Festkörper oder c.c.- Felder: Skewnessumkehr

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Asymptotischer Aufbau

Weitere Strategie:

störungstheoretische Berechnung

mit

nichtlinearer asymptotischer Lösungsstruktur

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Aufbau

Lösung mit Fourieransatz:

$$\tilde{x}(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \tilde{x}^{(1)}(\omega_n) e^{i\omega_n t}$$
$$\tilde{x}^{(1)}(t) = \tilde{x}^{(1)}(\omega_1) e^{-i\omega_1 t} + \tilde{x}^{(1)}(\omega_2) e^{-i\omega_2 t} + \tilde{x}^{(1)}(\omega_3) e^{-i\omega_3 t} + \dots + c.c.$$

Berücksichtigung der Zeitableitungen in Bewegungsgleichung:

$$-\frac{e}{m_e} (\mathbf{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \mathbf{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + \mathbf{E}_3 e^{-i\omega_3 t} + \dots + c.c.)$$
$$= (-\omega_1^2 \tilde{x}^{(1)}(\omega_1) e^{-i\omega_1 t} - \omega_2^2 \tilde{x}^{(1)}(\omega_2) e^{-i\omega_2 t} - \omega_3^2 \tilde{x}^{(1)}(\omega_3) e^{-i\omega_3 t} + \dots + c.c.)$$
$$+ 2\gamma (-i\omega_1 \tilde{x}^{(1)}(\omega_1) e^{-i\omega_1 t} - i\omega_2 \tilde{x}^{(1)}(\omega_2) e^{-i\omega_2 t} - i\omega_3 \tilde{x}^{(1)}(\omega_3) e^{-i\omega_3 t} + \dots + c.c.)$$
$$+ \omega_0^2 (\tilde{x}^{(1)}(\omega_1) e^{-i\omega_1 t} + \tilde{x}^{(1)}(\omega_2) e^{-i\omega_2 t} + \tilde{x}^{(1)}(\omega_3) e^{-i\omega_3 t} + \dots + c.c.)$$

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Transformation in den Fourierraum

Vergleich der Fourierkomponenten der l. S. und der r. S. o. g. Gleichung:

$$\begin{aligned} (-\omega_1^2 + 2i\gamma\omega_1 + \omega_0^2) \tilde{x}^{(1)}(\pm\omega_{1\dots\xi}) e^{-i\omega_{1\dots\xi}t} &= -\frac{e}{m_e} (E_1 e^{-i\omega_{1\dots\xi}t} + c.c.) + \mathcal{O}(\lambda^2) \\ x^{(1)}(\pm\omega_{1\dots\xi}) &= -\frac{e}{m_e} \left( \frac{E_{1\dots\xi} e^{-i\omega_{1\dots\xi}t}}{\mathcal{D}(\omega_{1\dots\xi})} + c.c. \right) + \mathcal{O}(\lambda^2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ddot{\tilde{x}}^{(2)} + 2\gamma\dot{\tilde{x}}^{(2)} + \omega_0^2\tilde{x}^{(2)} &= -\alpha (\tilde{x}^{(1)})^2 \\ &= -\alpha \left( \frac{\frac{-e}{m_e} E_1 e^{-i\omega_1 t}}{\omega_0^2 - \omega_1^2 + 2i\omega_1\gamma} + \frac{\frac{-e}{m_e} E_2 e^{-i\omega_2 t}}{\omega_0^2 - \omega_2^2 + 2i\omega_2\gamma} + c.c. \right)^2 \end{aligned}$$

D. h. es erscheinen für NZS- Materie in den hohen Näherungen neben Schwingungen mit gewöhnlichen Resonanzcharakter auch noch selbsterregte Sub-Harmonische mit der natürlichen Systemfrequenz  $\omega_0/p$  mit  $p = 2, 4, 6, \dots, 2N$ .

$$\omega - \omega_0 = 0$$



# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Transformation in den Fourierraum

$$\begin{aligned}
 (\tilde{x}^{(1)})^2 \frac{m_e^2}{e^2} &= \left( \frac{E_1 e^{-i\omega_1 t}}{D(\omega_1)} + \frac{E_2 e^{-i\omega_2 t}}{D(\omega_2)} + c.c. \right)^2 \\
 &= \left( \frac{E_1 e^{-i\omega_1 t}}{D(\omega_1)} + \frac{E_2 e^{-i\omega_2 t}}{D(\omega_2)} \right)^2 + \left( \frac{E_1^* (e^{-i\omega_1 t})^*}{D(\omega_1)^*} + \frac{E_2 e^{-i\omega_2 t}}{D(\omega_2)} \right)^2 \\
 &\quad + \left( \frac{E_1 e^{+i\omega_1 t}}{D(\omega_1)} + \frac{E_2^* (e^{-i\omega_2 t})^*}{D(\omega_2)^*} \right)^2 + \left( \frac{E_1^* (e^{-i\omega_1 t})^*}{D(\omega_1)^*} + \frac{E_2^* (e^{-i\omega_2 t})^*}{D(\omega_2)^*} \right)^2
 \end{aligned}$$

Fourierkomponenten in Exponentialtermen

$$\left\{ e^{\mp i 2\omega_1 t} \right\}, \left\{ e^{\mp i 2\omega_2 t} \right\}, \left\{ e^{-i\omega_1 t} \times e^{-i\omega_2 t} \right\}, \left\{ e^{+i\omega_1 t} \times e^{-i\omega_2 t} \right\}, \left\{ e^{-i\omega_1 t} \times e^{+i\omega_2 t} \right\}, \left\{ e^{+i\omega_1 t} \times e^{+i\omega_2 t} \right\}$$

$$\xrightarrow{wB} \left\{ e^{\pm i 2\omega_1 t} \right\}, \left\{ e^{\pm i 2\omega_2 t} \right\}, \left\{ e^{\pm(\omega_1 + \omega_2)} \right\}, \left\{ e^{\pm(\omega_1 - \omega_2)} \right\}$$

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Transformation in den Fourierraum

$$x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^* = -\alpha \left( \frac{e}{m_e} \right)^2 \frac{2E_1^* E_2^*}{D(\omega_1 + \omega_2)^* D(-\omega_1) D(-\omega_2)}$$

**Vorschlag:** Transformation der nichtlinearen Resonanzfunktion,  $D(\omega_k) \longrightarrow \mathcal{D}^\alpha(\omega_k)$ ,

wobei zusätzlich berücksichtigt werden muss, dass  $\mathfrak{x}_{pq}^\alpha = \alpha^{-1} \mathfrak{x}_{pq}^\alpha$  bzw.  $\omega_\alpha^{(2)}(\tilde{b}) = \alpha^{-1} \omega_\alpha^{(2)}(\tilde{b})$  wird.

$$x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^* = -\frac{\alpha^2 (e/m_e)^2 E_1^* E_2^*}{D(\omega_1 + \omega_2)^* D(-\omega_1) D(-\omega_2)} \rightarrow -\frac{\alpha^2 (e/m_e)^2 E_1^* E_2^*}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(-\omega_1) \mathcal{D}^\alpha(-\omega_2)}$$

$$\omega_j^2 - (p/q)^2 \omega_0^2 + \frac{\alpha^2 (3(p/q)^2 \omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2)}{4(4\omega_\varepsilon^2 (p/q)^3 \omega_0^3 - (p/q)^5 \omega_0^5)} \rightarrow \alpha \left( \omega_j^2 - (p/q)^2 \omega_0^2 + \frac{\alpha^2 (3(p/q)^2 \omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2)}{4(4\omega_\varepsilon^2 (p/q)^3 \omega_0^3 - (p/q)^5 \omega_0^5)} \right)$$

# neue „exotische“ Lösungsstruktur Resonanz- Nenner- Funktion

mit der exakten komplexen, nichtlinearen  
Resonanzfunktion für nichtzentrosymmetrisch  
gebundene Elektronen:

$$\left( \mathcal{D}^\alpha(\omega_k) \right) = \begin{cases} \text{linear} & \omega_k^2 - \omega_0^2 + 2i\gamma\omega_k = \infty & \text{für } \alpha=0 \\ \text{nichtlinear} & \omega_k^2 - \omega_0^2 - \alpha_{pq}^\alpha \tilde{b}^2 + 2i\gamma\omega_k & \text{für } \alpha \neq 0 \\ & \omega_k^2 - \omega_0^2 - \omega_\alpha^{(2)}(\tilde{b}) + 2i\gamma\omega_k & \end{cases}$$

**Nichtlinearität  $\alpha$  im Zähler verschwindet!**

**Nichtlinearität  $\alpha$  im Nenner!**

Bislang: Proportionalitätsfaktor  $\alpha$ , der die Amplitude nur lorentzförmig  
beeinflusst!!!

**Komplizierte neue nichtlineare optische Effekte erscheinen!**



# neue „exotische“ Lösungsstruktur

## Skewnesskoeffizienten der Anharmonizität

### Allgemein:

$$\mathfrak{a}_{pq}^{\alpha\beta\mp} = \left( \mp \frac{3\beta q}{8p\omega_0} + \frac{|\alpha| \left( 3(p/q)^2 \omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2 \right)}{4 \left( 4\omega_\varepsilon^2 (p/q)^3 \omega_0^3 - (p/q)^5 \omega_0^5 \right)} \right)_{\omega_\varepsilon \neq \omega_0}$$

$$\forall \left\{ n \in \mathbb{N} \mid (p_\alpha, q_\alpha) = 2n \wedge (p_\beta, q_\beta) = 2n + 1 \right\}_{p_{(\beta)\alpha} \neq q_{(\beta)\alpha}}$$

### Fundamentale:

$$\mathfrak{a}_{pq}^{\alpha\beta\mp} = \left( \mp \frac{3\beta}{8\omega_0} + \frac{|\alpha| \left( 3\omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2 \right)}{16\omega_\varepsilon^2 \omega_0^3 - 4\omega_0^5} \right)_{\omega_\varepsilon \neq \omega_0} \quad \forall p_{(\beta)\alpha} = q_{(\beta)\alpha} = 1$$

### HHG:

$$\mathfrak{a}_{pq}^{\alpha\beta\mp} = \left( \mp \frac{3\beta}{8p\omega_0} + \frac{|\alpha| \left( 3p^2 \omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2 \right)}{4 \left( 4\omega_\varepsilon^2 p^3 \omega_0^3 - p^5 \omega_0^5 \right)} \right)_{\omega_\varepsilon \neq \omega_0}$$

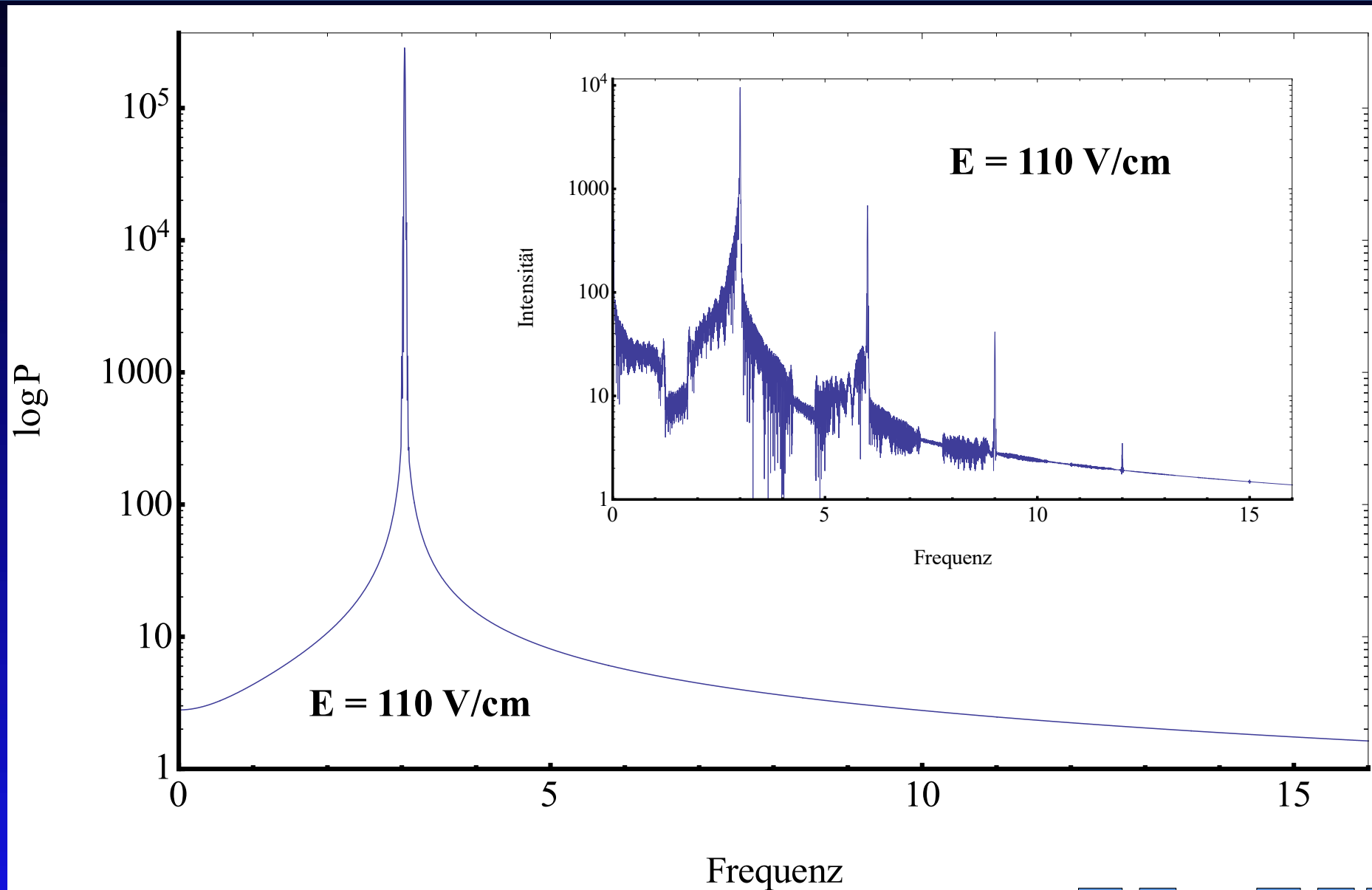
$$\forall \left\{ n \in \mathbb{N} \mid (p_\alpha, q_\alpha) = 2n \wedge (p_\beta, q_\beta) = 2n + 1 \right\}_{p_{(\beta)\alpha} \neq q_{(\beta)\alpha}}$$

### SubHG:

$$\mathfrak{a}_{pq}^{\alpha\beta\mp} = \left( \mp \frac{3\beta q}{8\omega_0} + \frac{|\alpha| \left( 3(1/q)^2 \omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2 \right)}{4 \left( 4\omega_\varepsilon^2 (1/q)^3 \omega_0^3 - (1/q)^5 \omega_0^5 \right)} \right)_{\omega_\varepsilon \neq \omega_0}$$

$$\forall \left\{ n \in \mathbb{N} \mid (p_\alpha, q_\alpha) = 2n \wedge (p_\beta, q_\beta) = 2n + 1 \right\}_{p_{(\beta)\alpha} \neq q_{(\beta)\alpha}}$$

# NZS- Spektrum mittels Gauß- Puls



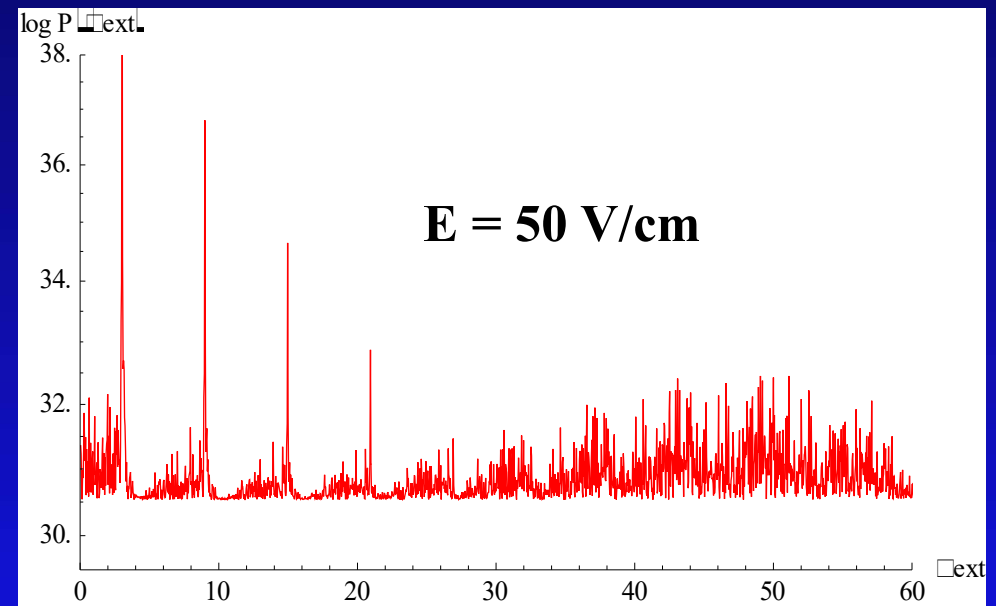
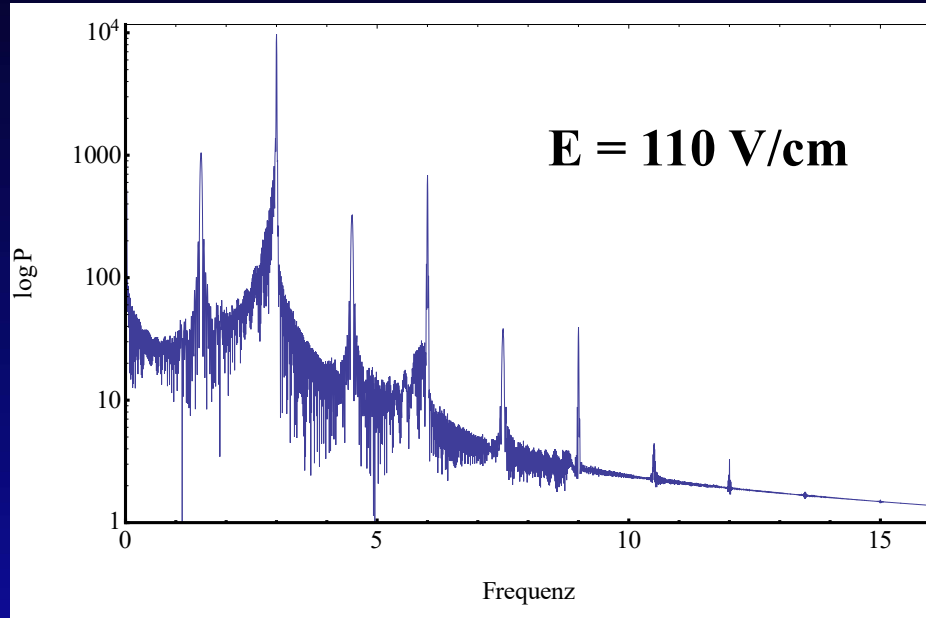
# NZS- & ZS- Materie HHG und (U)SubHG

## Oberfläche

$$\text{SubHG} \quad \omega_0 = (\omega/q), \quad p = 2, 4, 6, \dots, 2n-2, 2n \quad n \in \mathbb{N}$$

$$\text{UltraHG} \quad \omega_0 = p\omega, \quad p = 2, 4, 6, \dots, 2n-2, 2n \quad n \in \mathbb{N}$$

$$\text{UltraSubHG} \quad \omega_0 = m(\omega/q), \quad p = 2, 4, 6, \dots, 2n-2, 2n \quad n \in \mathbb{N}$$



## Bulk

$$\text{UltraHG} \quad \omega_0 = p\omega, \quad p = 2, 4, 6, \dots, 2n-1 \quad n \in \mathbb{N}$$

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Asymptotischer Aufbau

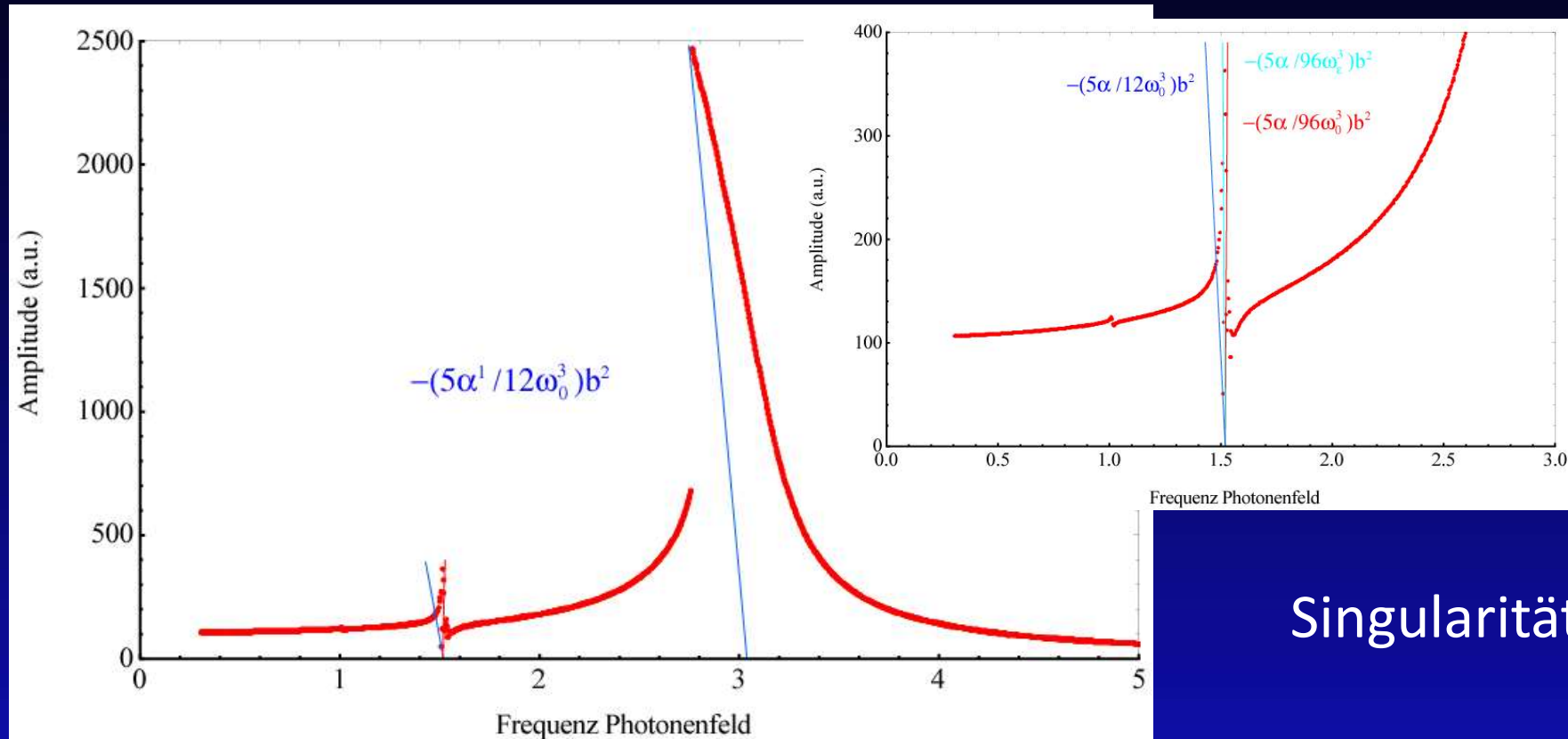
**Beispiel:** 1- Photonen und 2- Photonen Resonanz  
nichtzentrosymmetrischer- Materie

$$\chi_{pq}^{\alpha} = \begin{cases} \text{1- Photonen Resonanz } p=q=1 & \frac{\alpha^2 (3\omega_0^2 - 8\omega_{\varepsilon}^2)}{16\omega_{\varepsilon}^2 \omega_0^3 - 4\omega_0^5} & \text{für } \omega \neq \omega_0 \\ \text{2- Photonen Resonanz} & & \\ \text{SHG, } p=1, q=2 & -\frac{10\alpha^2}{3\omega_0^3} & \text{für } \omega = \omega_0 \\ \text{1. SubHG, } q=1, p=2 & -\frac{5\alpha^2}{96\omega_0^3} & \text{für } \omega = \omega_0 \end{cases}$$

Existenz von Singularitäten in nicht dissipativer  
Umgebung ( $\gamma=0$ )

An der **SINGULARITÄT** existiert die **Skelettkurve!!!**

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Singularitäten



Singularitäten!!!

HHG Skewnessbetrag nimmt zu  
SubHG: Skewness- Betrag nimmt immer weiter ab!!!

vorgeschlagene Transformationen & Lösungsstruktur der nichtlinearen  
Resonanzfunktion, bestätigen sich hervorragend!!!

# neue „exotische“ Lösungsstruktur

## Fourieramplituden

$$\mathbf{x}^{(2)}(\pm 2\omega_1)' = \frac{-(e/m_e)^2 E_1^2}{\mathcal{D}^\alpha(2\omega_1)\mathcal{D}^\alpha(+\omega_1)} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

$$\mathbf{x}^{(2)}(\pm 2\omega_2)' = \frac{-(e/m_e)^2 E_2^2}{\mathcal{D}^\alpha(2\omega_2)\mathcal{D}^\alpha(+\omega_2)} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

$$\mathbf{x}^{(2)}(\pm(\omega_1 + \omega_2))' = \frac{-2(e/m_e)^2 E_1 E_2}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)\mathcal{D}^\alpha(+\omega_2)\mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

$$\mathbf{x}^{(2)}(\pm(\omega_1 - \omega_2))' = \frac{-2(e/m_e)^2 E_1 E_2^*}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)\mathcal{D}^\alpha(-\omega_2)\mathcal{D}^\alpha(\omega_1 - \omega_2)} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

$$\mathbf{x}^{(2)}(0)' = \frac{-2(e/m_e)^2 E_1 E_1^*}{\mathcal{D}^\alpha(0)\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)\mathcal{D}^\alpha(-\omega_1)} - \frac{2(e/m_e)^2 E_2 E_2^*}{\mathcal{D}^\alpha(0)\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)\mathcal{D}^\alpha(-\omega_2)} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

2. Harmonische (SHG)

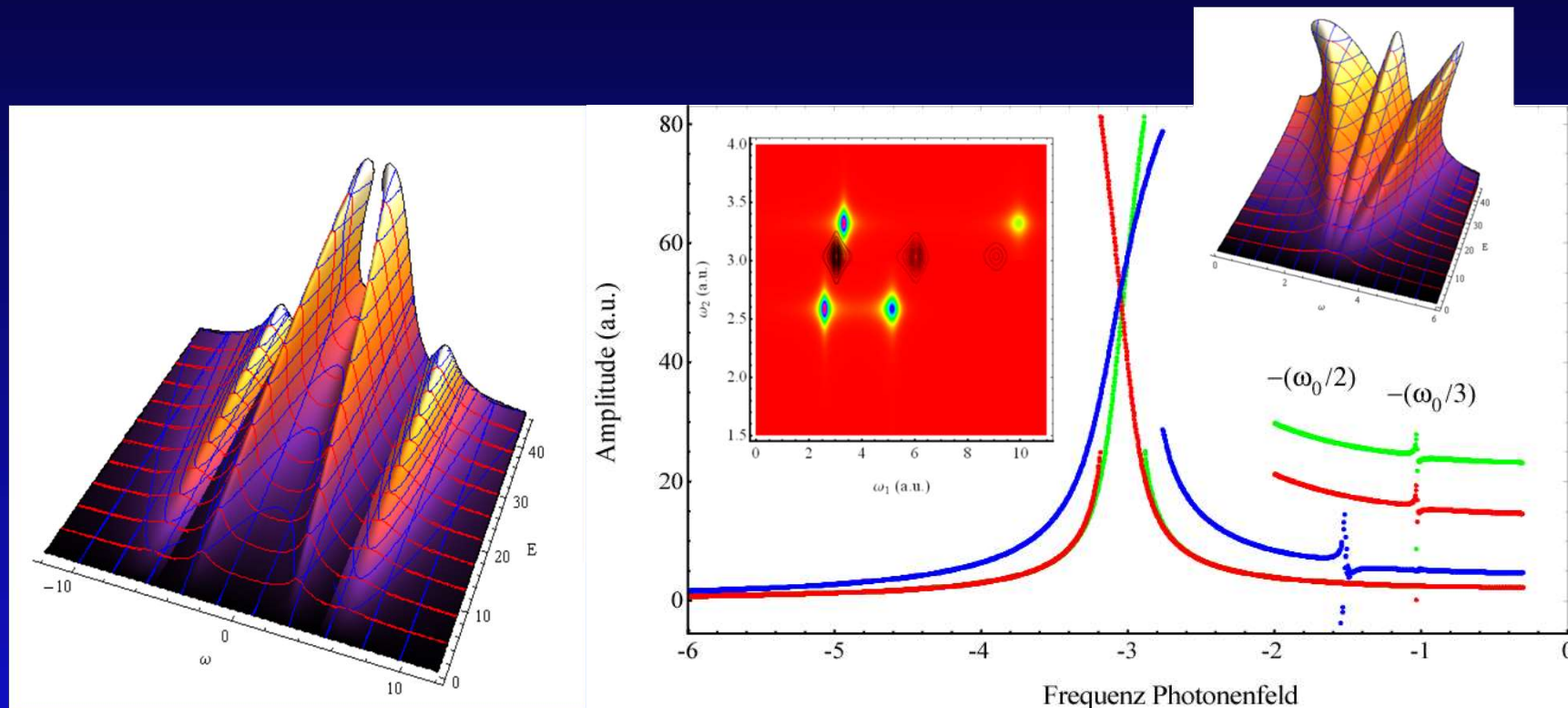
Summenfrequenzerzeugung (SFG)

Differenzfrequenzerzeugung (DFG)

Gleichanteil (DC)

# nichtlinearer Elektronenresponse: Bulk und Oberfläche

Nichtlinearer Response NZS- und ZS- gebundener Elektronen



Schwingung nicht mehr rein sinusförmig und Skew wird wirksam!!!

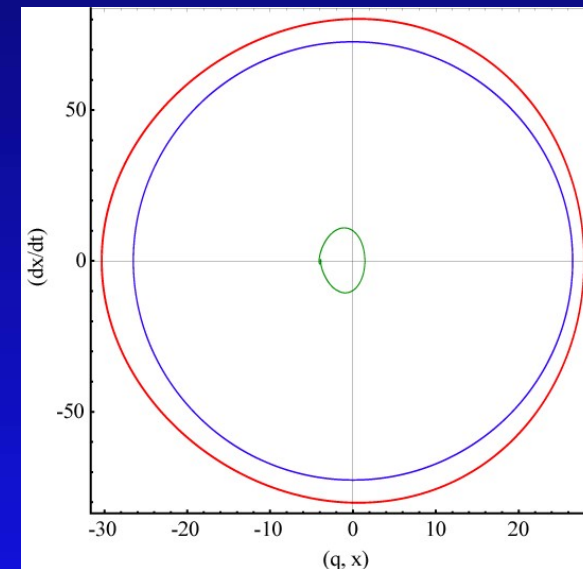
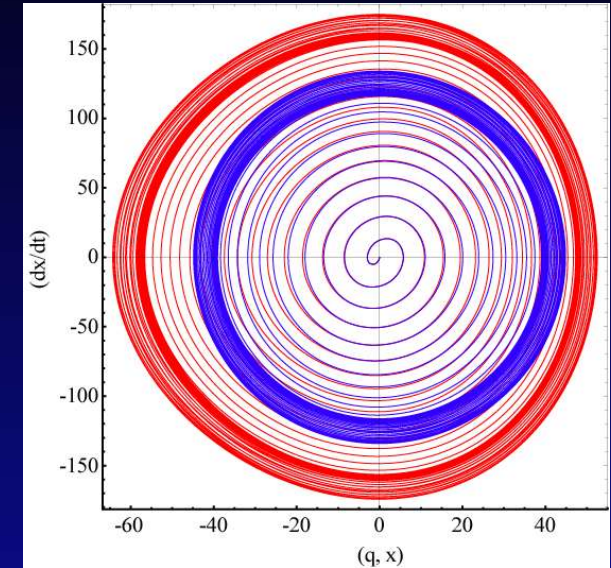
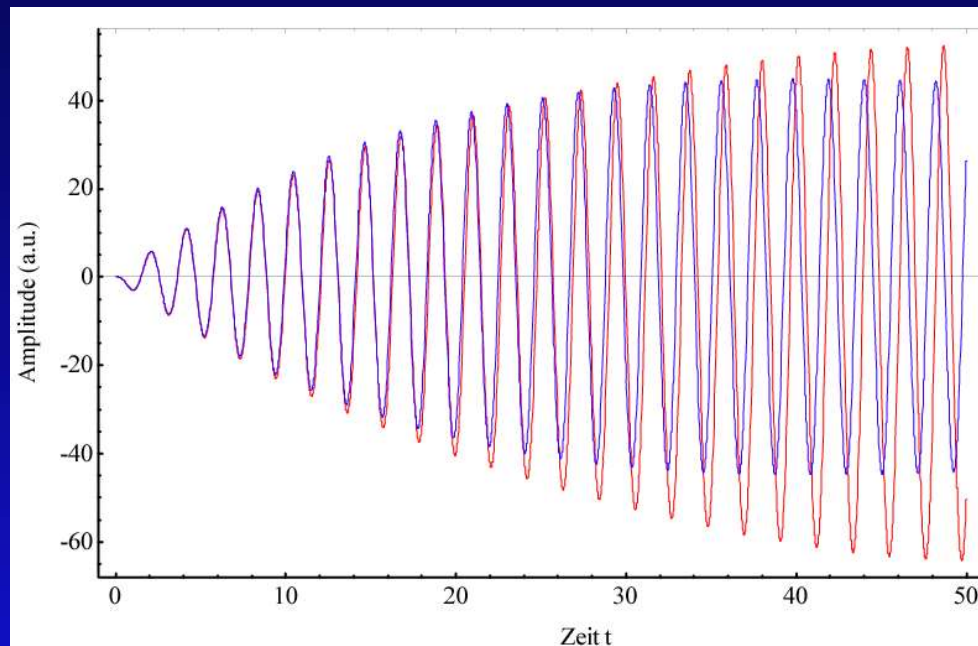


# Nichtlineare Effekte in der Zeitdomäne

Interessante Physik erhält man für nichtlinear aktivierte und verstimmte Systeme, d. h.  $(E, \lambda, \alpha) \neq 0$

kleine  $(E, \alpha)$ : Phasentrajektorien in Form von Kreis und Spiralbahnen.

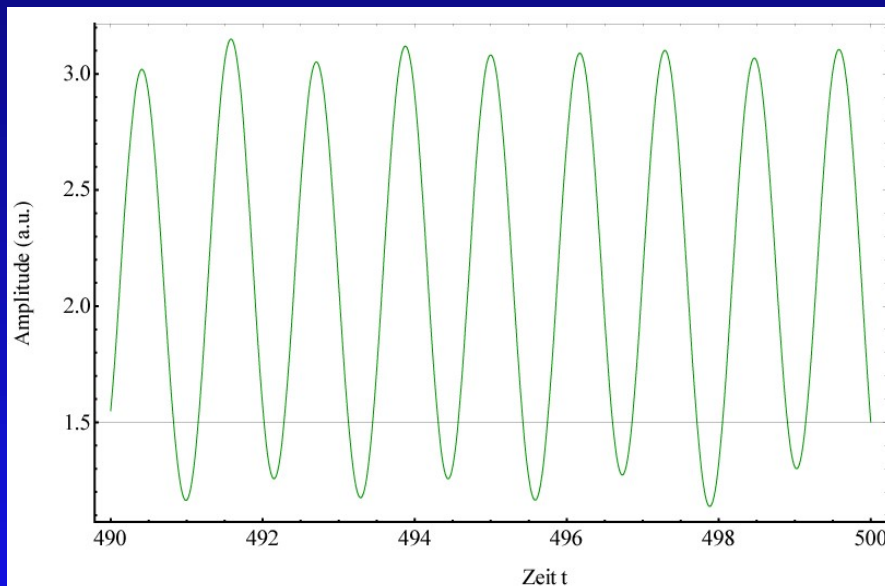
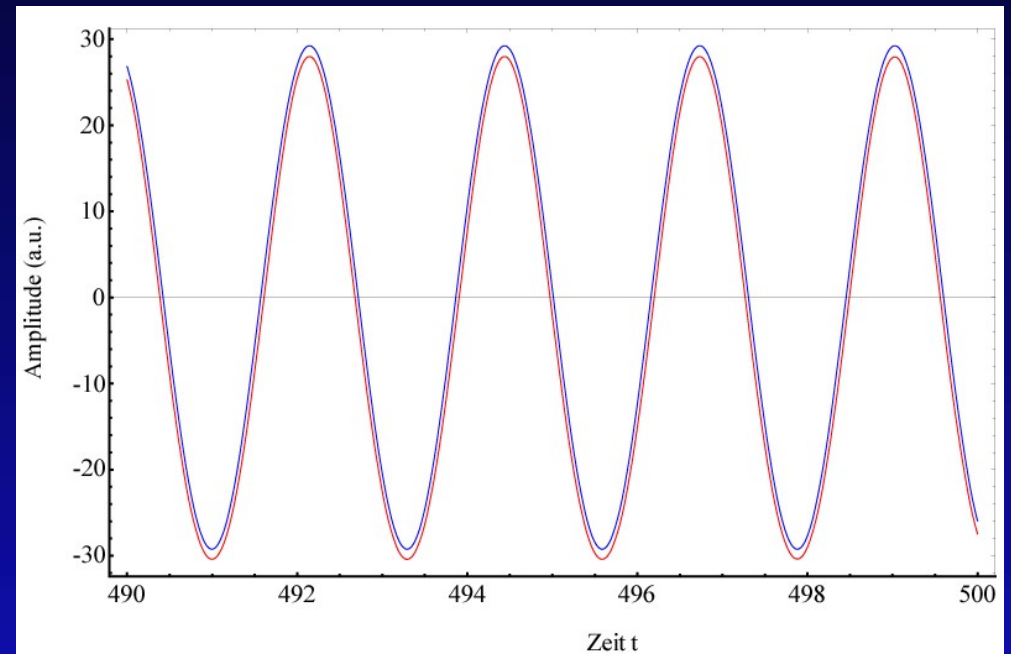
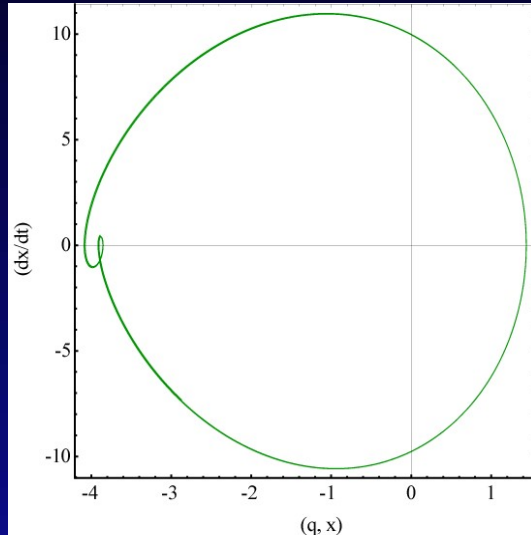
Sukzessive Erhöhung  $(E, \alpha)$  : Asymmetrische Amplituden und Phasentrajektorien





# Nichtlineare Phasentrajektorie: Zeitdomäne

Nichtlineare Phasentrajektorien: zweifache Degeneration, wobei dies eine bewirkt Amplitudenaufspaltung (deutet auf Bifurkationspunkt hin).



2. Harmonische  
SHG



Einführung: Thematik und Motivation

Lösungsstrategie & Ergebnisse

Exakte nichtlineare Resonanzkurve (dissipativ)

Ausblick

# neue „exotische“ Lösungsstruktur

## Fourieramplitudenenentwicklung

[3. Näherung hoher Ordnung.docx, S. 3] [2. Näherung.docx, S. 24]

entwickelter  
Allgemeiner Lösungsansatz:

$$x^{(1)}(t) = -\frac{q^2}{(q^2 - p^2)} \frac{e\tilde{\mathbf{E}}(t)}{m_e \omega_0^2} \cos\left(\left(\frac{p\omega_0}{q} + \lambda\right)t + \vartheta\right)$$

Oberflächen UltraSubHG:  $q=1$  und  $p=2,4,6,8,..$   $p \rightarrow \infty$

$$x^{(1)}(t) = -\frac{1}{(1 - p^2)} \frac{e\tilde{\mathbf{E}}(t)}{m_e \omega_0^2} \cos((p\omega_0 + \lambda)t + \vartheta)$$

Oberflächen HHG:  $p=1$  und  $q=2,4,6,8,..$   $q \rightarrow \infty$

$$x^{(1)}(t) = -\frac{q^2}{(q^2 - 1)} \frac{e\tilde{\mathbf{E}}(t)}{m_e \omega_0^2} \cos\left(\left(\frac{\omega_0}{q} + \lambda\right)t + \vartheta\right)$$

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS-Materie: Aufbau und Stabilität

$$\begin{aligned}
 \ddot{\tilde{x}}^{(2)} + 2\gamma\dot{\tilde{x}}^{(2)} + \omega_0^2\tilde{x}^{(2)} &= -\alpha(\tilde{x}^{(1)})^2 - \beta(\tilde{x}^{(2)})^3 \\
 &= -\frac{\alpha q^4}{(q^2 - p^2)^2} \frac{e^2 \tilde{\mathbf{E}}^2(t)}{m_e^2 \omega_0^4} \cos^2\left(\left(\frac{p\omega_0}{q} + \lambda\right)t + \varphi\right) - \beta(\tilde{x}^{(2)})^3 \\
 &= -\frac{\alpha q^4}{2(q^2 - p^2)^2} \frac{e^2 \tilde{\mathbf{E}}^2(t)}{m_e^2 \omega_0^4} \cos\left(\left(2\frac{p\omega_0}{q} + 2\lambda\right)t + 2\varphi\right) - \underbrace{\beta(\tilde{x}^{(2)})^3 + \frac{1}{2}}_{\substack{\text{nur} \\ \text{Resonanzglieder}}}
 \end{aligned}$$

# neue „exotische“ Lösungsstruktur

## Fourieramplitudenenentwicklung

$$b^2 \left[ \left( \lambda - \alpha_{pq}^\alpha b^2 \right)^2 + \gamma^2 \right] = \frac{e^2 \tilde{\mathbf{E}}^2(t)}{4m_e^2 \omega_0^2} = \left( \frac{e \tilde{\mathbf{E}}(t)}{m_e \underbrace{2\omega_j}_{\text{Dissipation}}} \right)^2$$

$$-e\tilde{\mathbf{E}}(t) \leftrightarrow -\frac{\alpha q^4}{2(q^2 - p^2)^2} \frac{e^2 \tilde{\mathbf{E}}^2(t)}{m_e^2 \omega_0^4}, \quad \varepsilon \leftrightarrow (q/p)\varepsilon$$

$$b^2 \left[ \left( (q\lambda/p) - \alpha_{pq}^\alpha b^2 \right)^2 + \gamma^2 \right] = \frac{\left( -\frac{\alpha q^4}{2(q^2 - p^2)^2} \frac{e^2 \tilde{\mathbf{E}}^2(t)}{m_e \omega_0^4} \right)^2}{4m_e^2 \omega_0^2} = \frac{\alpha^2 q^8}{4(q^2 - p^2)^4} \frac{e^4 \tilde{\mathbf{E}}^4(t)}{m_e^2 \omega_0^8}$$

$$= \underbrace{\frac{\alpha^2 q^8 e^4 \tilde{\mathbf{E}}^4(t)}{16(q^2 - p^2)^4 m_e^4 \omega_0^{10}}}_{\mathcal{A}}, \quad q \neq p$$

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS-Materie: Aufbau und Stabilität

Spezielle Punkte: **Amplitudenwerte** und Abrißpunkte

$$b^2 \left[ \left( (q\lambda/p) - \alpha_{pq}^\alpha b^2 \right)^2 + \gamma^2 \right] = \frac{\alpha^2 q^8 e^4 \tilde{\mathbf{E}}^4(t)}{16 (q^2 - p^2)^4 m_e^4 \varpi_0^{10}}$$

$$b_{12} = 0$$

$$\left[ \left( (q\lambda/p) - \alpha_{pq}^\alpha b^2 \right)^2 + \gamma^2 \right] = \frac{\alpha^2 q^8 e^4 \tilde{\mathbf{E}}^4(t)}{16 (q^2 - p^2)^4 m_e^4 \varpi_0^{10} b^2}$$

$$\tilde{b}_{34}^2 = \frac{1}{\left( \alpha_{pq}^\alpha \right)} \left[ (q\lambda/p) \pm \sqrt{\left( \frac{\alpha^2 q^8 e^4 \tilde{\mathbf{E}}^4(t)}{16 (q^2 - p^2)^4 m_e^4 \varpi_0^{10}} - \gamma^2 \right)} \right]$$

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS-Materie: Aufbau und Stabilität

sechs (fünf) Möglichkeiten der Fixpunktanordnung

$$\tilde{b}_{12}^2 = 0$$

$$\begin{aligned} \tilde{b}_{34}^2 &= \frac{q\lambda}{\mathfrak{a}_{pq}^\alpha p} + \sqrt{\frac{q^8 \alpha^2 e^4 \tilde{\mathbf{E}}(t)^4}{16(q^2 - p^2)^4 m_e^4 \varpi_0^{10}} - \frac{\gamma^2}{(\mathfrak{a}_{pq}^\alpha)^2}} \\ &= \frac{q\lambda}{\mathfrak{a}_{pq}^\alpha p} + \sqrt{\left(\frac{\mathcal{A}}{(\mathfrak{a}_{pq}^\alpha)^2} - \frac{\gamma^2}{(\mathfrak{a}_{pq}^\alpha)^2}\right)} \\ &= \frac{1}{\mathfrak{a}_{pq}^\alpha} \left[ (q\lambda/p) + \sqrt{(\mathcal{A} - \gamma^2)} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{b}_{56}^2 &= \frac{q\lambda}{\mathfrak{a}_{pq}^\alpha p} - \sqrt{\frac{q^8 \alpha^2 e^4 \tilde{\mathbf{E}}(t)^4}{16(q^2 - p^2)^4 m_e^4 \varpi_0^{10}} - \frac{\gamma^2}{(\mathfrak{a}_{pq}^\alpha)^2}} \\ &= \frac{q\lambda}{\mathfrak{a}_{pq}^\alpha p} - \sqrt{\left(\frac{\mathcal{A}}{(\mathfrak{a}_{pq}^\alpha)^2} - \frac{\gamma^2}{(\mathfrak{a}_{pq}^\alpha)^2}\right)} \\ &= \frac{1}{\mathfrak{a}_{pq}^\alpha} \left[ (q\lambda/p) - \sqrt{(\mathcal{A} - \gamma^2)} \right] \end{aligned}$$

Voraussetzung:  $f \left[ - \left( \frac{1}{(\mathfrak{a}_{pq}^\alpha)} \right) \left[ (q\lambda/p) \pm \sqrt{\left( \frac{\alpha^2 q^8 e^4 \tilde{\mathbf{E}}^4(t)}{16(q^2 - p^2)^4 m_e^4 \varpi_0^{10}} - \gamma^2 \right)} \right] \right]^{\frac{1}{2}} > 0$

d. h. unterhalb des Bifurkationspunktes:

$$\lambda < \Delta_{bf} \equiv \left( \frac{1}{\mathfrak{a}_{pq}^\alpha} \right) \left[ (q\lambda/p) + \sqrt{\left( \frac{\alpha^2 q^8 e^4 \tilde{\mathbf{E}}^4(t)}{16(q^2 - p^2)^4 m_e^4 \varpi_0^{10}} - \gamma^2 \right)} \right]$$

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS-Materie: Aufbau und Stabilität

Spezielle Punkte: Amplitudenwerte und **Abrißpunkte**

$$b^2 \left[ \left( (q\lambda/p) - \alpha_{pq}^\alpha b^2 \right)^2 + \gamma^2 \right] = \frac{\alpha^2 q^8 e^4 \tilde{\mathbf{E}}^4(t)}{16 (q^2 - p^2)^4 m_e^4 \varpi_0^{10}}$$

$$\left[ \left( (q\lambda/p) - \alpha_{pq}^\alpha b^2 \right)^2 + \gamma^2 \right] = \frac{\alpha^2 q^8 e^4 \tilde{\mathbf{E}}^4(t)}{16 (q^2 - p^2)^4 m_e^4 \varpi_0^{10} b^2}$$

$$\left| (q\lambda/p) - \alpha_{pq}^\alpha b^2 \right| = \sqrt{\frac{\alpha^2 q^8 e^4 \tilde{\mathbf{E}}^4(t)}{16 (q^2 - p^2)^4 m_e^4 \varpi_0^{10} b^2}} - \gamma^2$$

$$\lambda_{12} = \frac{p}{q} \left( \alpha_{pq}^\alpha b^2 \pm \sqrt{\frac{\alpha^2 q^8 e^4 \tilde{\mathbf{E}}^4(t)}{16 (q^2 - p^2)^4 m_e^4 \varpi_0^{10} b^2}} - \gamma^2 \right)$$



# nichtlinearer Elektronenresponse NZS-Materie: Aufbau und Stabilität

sechs Möglichkeiten der Fixpunktanordnung  
drei stabile (reelle) Fixpunkte zu berücksichtigen

$$\tilde{b}_1 = 0$$

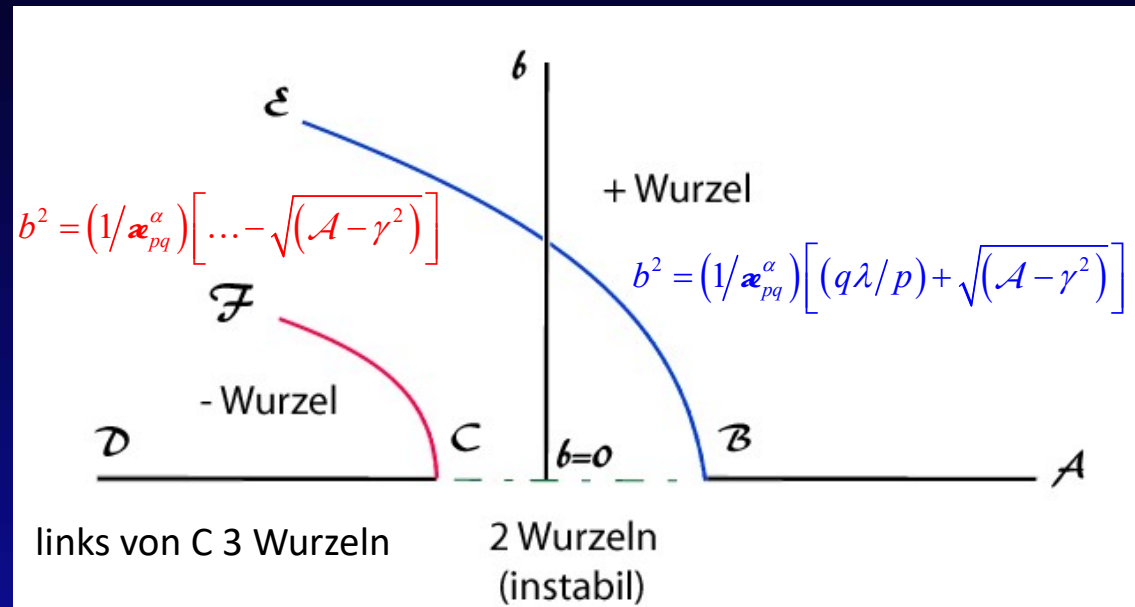
$$\tilde{b}_{23} = \left( \frac{1}{\alpha_{pq}^\alpha} \left[ (q\lambda/p) \pm \sqrt{(\mathcal{A} - \gamma^2)} \right] \right)^{\frac{1}{2}}$$

Diese Fixpunkte gehorchen der Reihe:

$$0 < \tilde{b}_2 < \left( \frac{1}{\alpha_{pq}^\alpha} \right) \left[ (q\lambda/p) - \sqrt{\mathcal{A} - \gamma^2} \right] < \tilde{b}_3 < \left( \frac{1}{\alpha_{pq}^\alpha} \right) \left[ (q\lambda/p) + \sqrt{\mathcal{A} - \gamma^2} \right] < \tilde{b}_1$$

neue subkritische Bifurkation (umgedrehte Bifurkationsgabel)

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Lösungsstruktur Singularitäten



Rechts vom Punkt B, d. h. oberhalb des Bifurkationspunktes  $\lambda\Delta > \lambda\Delta_{bf}$  nur eine verschwindende reelle Wurzel  $\tilde{b} = 0 \rightarrow$  keine Resonanzschwingungen anregbar!

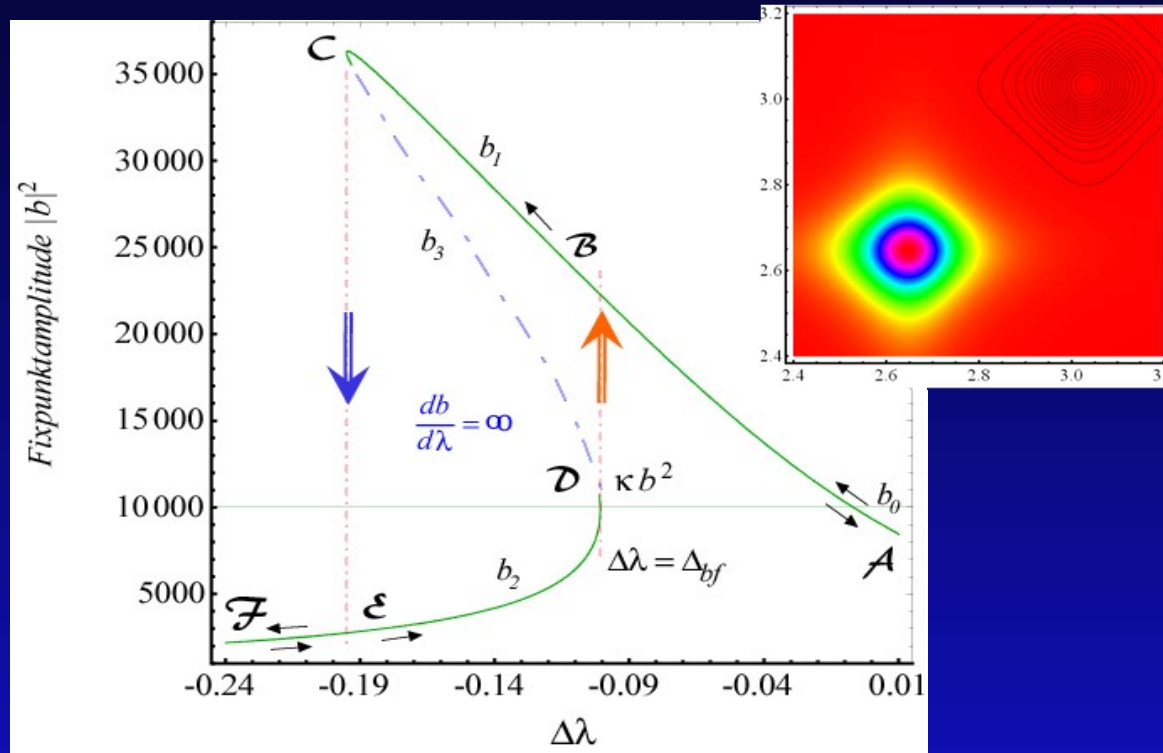
Zwischen dem Intervall B und C, d. h. unterhalb des Bifurkationspunkts  $\lambda\Delta < \Delta_{bf}$  nur eine einzelne reelle stabile Wurzel  $\tilde{b}_3^2$  und instabile Wurzel  $\tilde{b} = 0$

Das sind die Orte im Intervall BC mit den Frequenzen  $\lambda = \pm (p/q) \sqrt{(\mathcal{A} - \gamma^2)}$

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS-Materie im Fourierraum

Für jeden Wert des optischen Feldes oberhalb seines Bifurkationspunktes, ändert sich der Charakter der Resonanzerscheinungen.

$$\lambda\Delta < \Delta_{bf}$$



(Intervall BC):  
 einzelne reelle stabile Wurzel und eine instabile Wurzel

Bifurkationspunkt (WDP) sowie links des Punktes C:  
 existieren alle drei reellen Amplitudenwerte, wobei die - Wurzel stets instabil, d. h. **Existenz von zwei Gleichgewichtspunkten!!!**

Diese Fixpunkte gehorchen der Reihe:

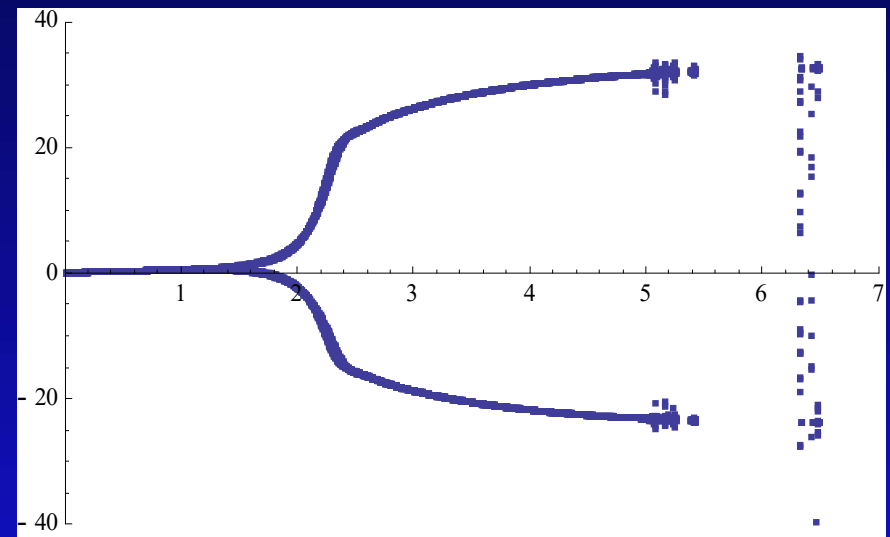
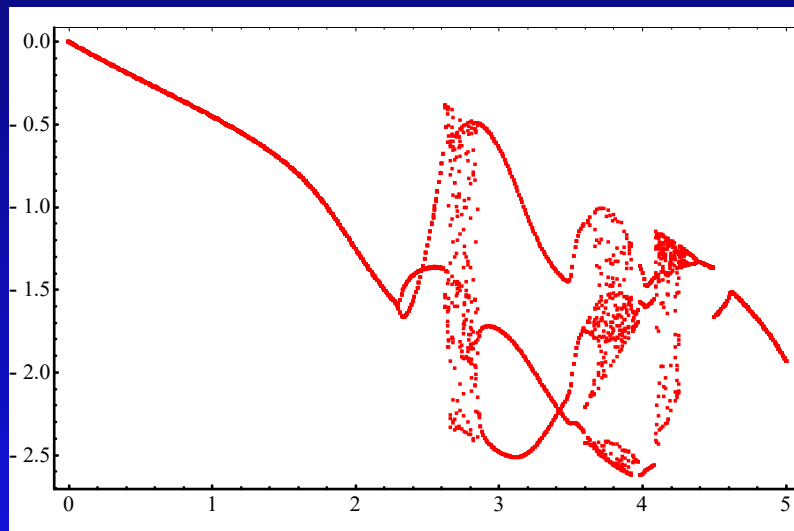
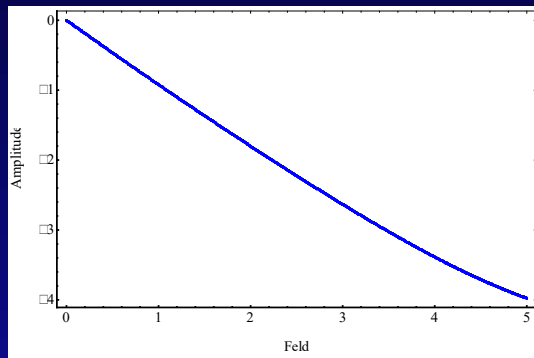
$$0 < \tilde{b}_2 < (1/\alpha_{pq}^\alpha) \left[ (q\lambda/p) - \sqrt{\mathcal{A} - \gamma^2} \right] < \tilde{b}_3 < (1/\alpha_{pq}^\alpha) \left[ (q\lambda/p) + \sqrt{\mathcal{A} - \gamma^2} \right] < \tilde{b}_1$$

$$\lambda\Delta > \lambda\Delta_{bf}$$

verschwindende reelle Wurzel  $\tilde{b} = 0$  (keine Resonanzschwingungen anregbar)

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS-Materie: Aufbau und Stabilität

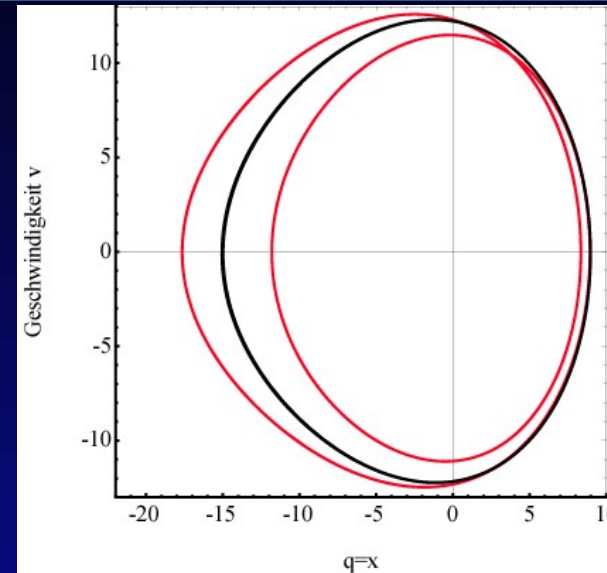
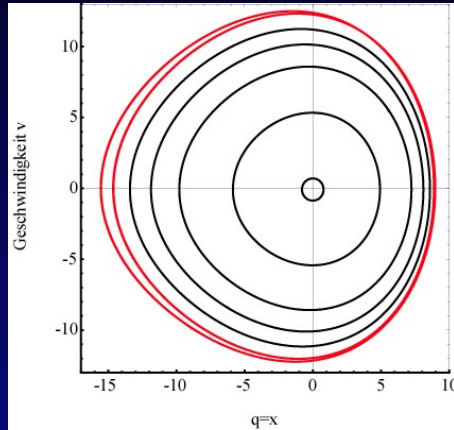
**Vermutung:** Kombination aus Sattelpunktbifurkation Turning-point Bifurkation, Subkritische und superkritische Verzweigung (Bifurkation)



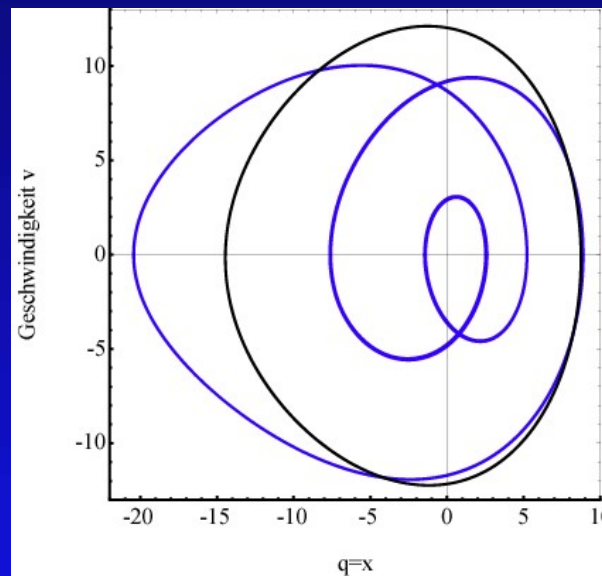
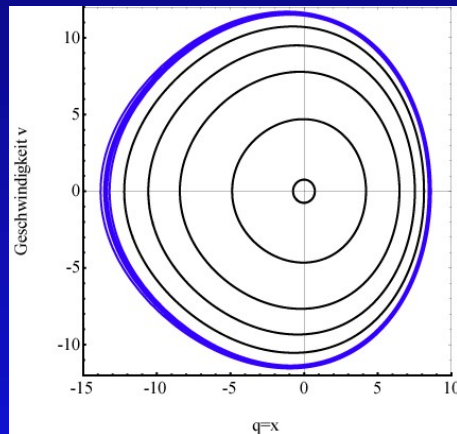
# Phasenraum

## 1. Unterhalb der Bifurkation:

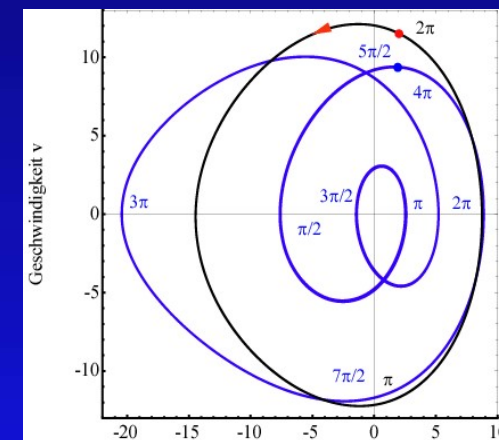
$$\Delta^{(E)} < \Delta_{bf}^{(E)}$$



$$\Delta^{(E)} > \Delta_{bf}^{(E)}$$

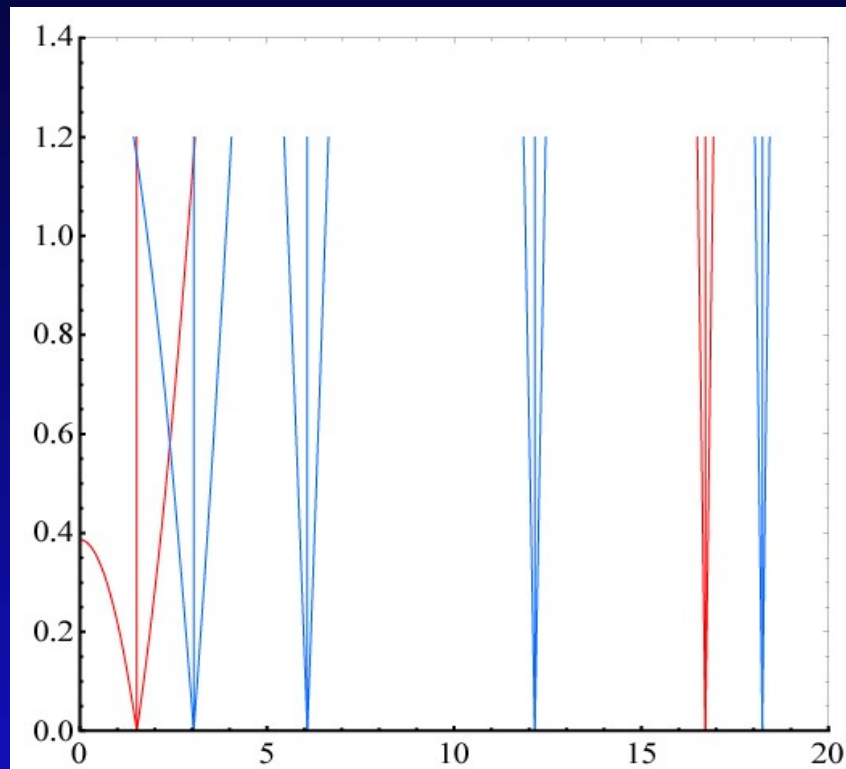


## 2. Oberhalb der Bifurkation:



# Stabilitätsbereiche der Singularitätsgleichung

nichtlineare Resonanz H2, H4, H6 und (Ultra-) Subharmonische (rot)



extrem nichtlinearen Regime  
 $\alpha = \pm 20.165$

höheren Harmonischen im  
nichtlinearen Regime  
mit zunehmender Ordnung  
immer instabiler  
immer schwerer zu realisieren.

nichtlineare Schwingungen bei vorhandener Dämpfung: Grundresonanz  $\omega_0 \approx \nu$  viel leichter bemerkbar zu machen als die höheren Harmonischen  $p\omega_0 \approx \nu$ .

# Lösungsstruktur exakt resonanter Elektronen und deren Umgebung

$$\mu_{nm}^{(1)}(\tilde{b}, \varpi t, \xi) = \frac{\sum_{\substack{n \\ [nq+(m+1)p = \varpi_\alpha^{(2)}(\tilde{b}) \\ [nq+(m+1)p \neq \varpi_\alpha^{(2)}(\tilde{b})]}} \sum_m \left( \frac{e}{m_\varepsilon} \right) E_{nm}^{(0)}(\tilde{b}) e^{i \left\{ n\varpi_\varepsilon t + m \left( \frac{p}{q} \varpi_\varepsilon t + \vartheta \right) \right\}}}{\left( n\varpi_\varepsilon + m \frac{p}{q} \varpi_\varepsilon \right)^2 - \varpi_\alpha^{(2)}(\tilde{b}) - \underbrace{\left( \frac{p}{q} \varpi_\varepsilon \right)^2}_{\varpi_0^2} + 2\gamma i \left\{ n\varpi_\varepsilon + m \frac{p}{q} \varpi_\varepsilon \right\}}$$

$$\forall n, m \in \mathbb{N}_0$$

1 Fourierkomponente → eingestrahlte Resonanz

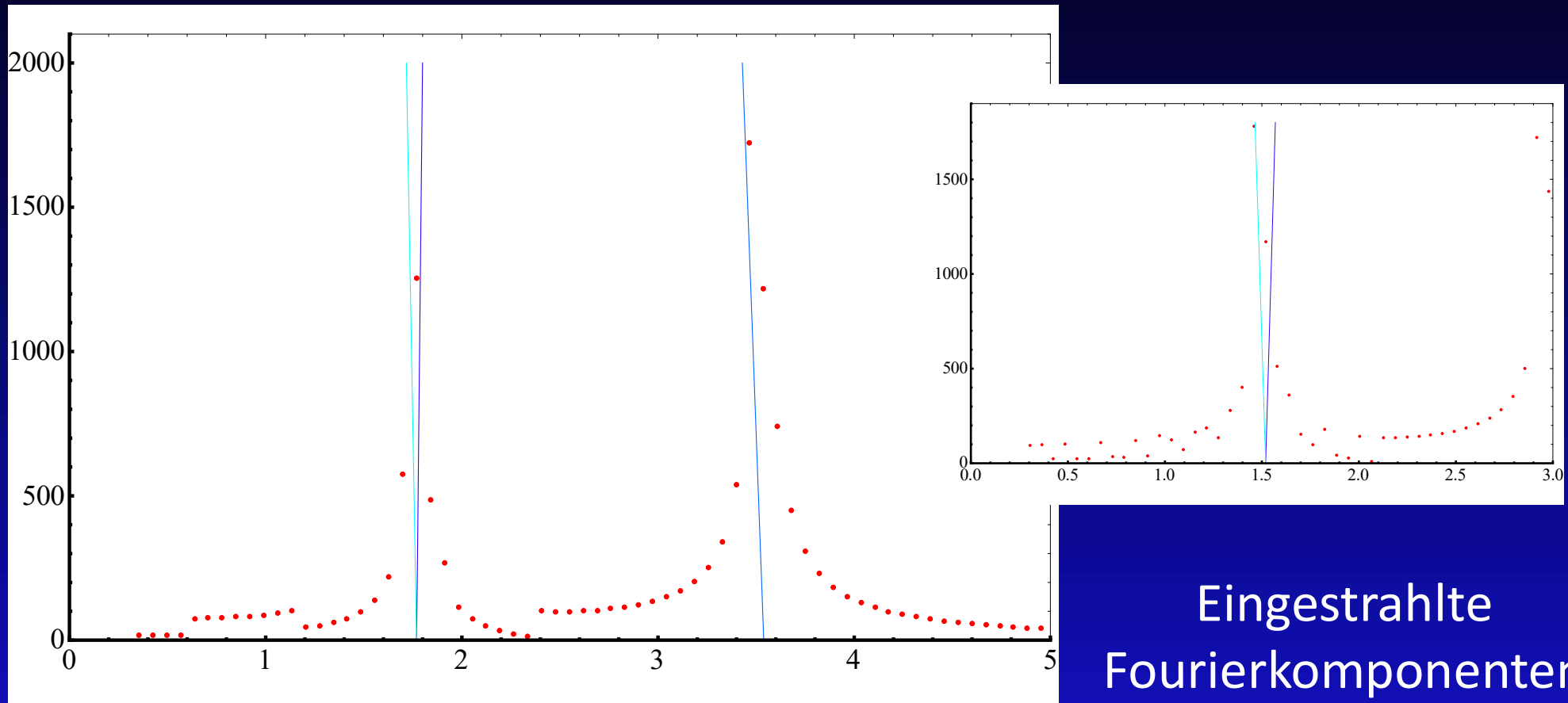
2 Fourierkomponenten → NL Resonanzen

Existenz von Singularitäten in nicht dissipativer Umgebung ( $\gamma=0$ )

$$\begin{aligned} \left( \frac{p}{q} \varpi_\varepsilon \right)^2 - \left( n\varpi_\varepsilon + m \frac{p}{q} \varpi_\varepsilon \right)^2 &= \varpi_\alpha^{(2)}(\tilde{b}) \\ &= nq + (m \pm 1)p = \varpi_\alpha^{(2)}(\tilde{b}) \end{aligned}$$

An der **SINGULARITÄT** existiert die **Skelettkurve!!!**

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Singularitäten

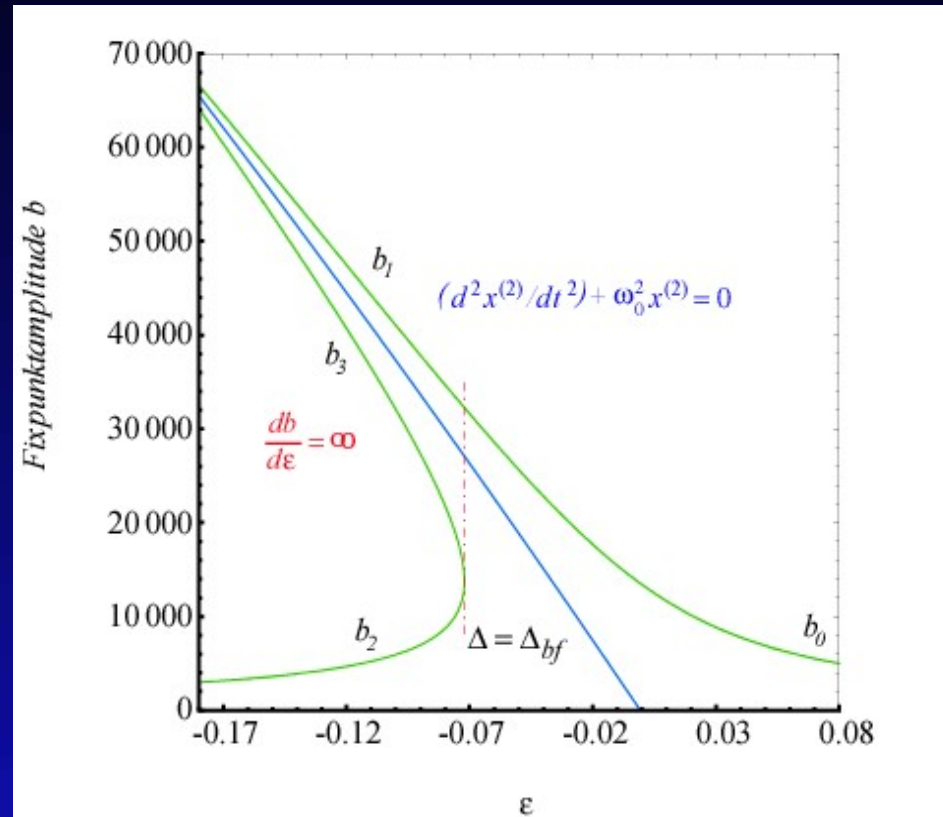


Eingestrahlte  
Fourierkomponenten  
 $2\omega_1 + \omega_2$

$\omega_0$  Var.



# nichtlineare Singularität Skelettkurve



$$\omega = \sqrt{+\frac{q}{p} \omega_0^2 + \underbrace{\left( \frac{\alpha^2 \left( 3(p/q)^2 \omega_0^2 - 8\omega_\varepsilon^2 \right)}{4 \left( 4\omega_\varepsilon^2 (p/q)^3 \omega_0^3 - (p/q)^5 \omega_0^5 \right)} \right)}_{\omega(b)^{(2)} = \kappa b^2}} \pm \sqrt{\frac{(e\tilde{\mathbf{E}}(t)/m_e)^2}{b^2} - \left( 2\gamma \frac{q}{p} \omega_0 \right)^2}, \quad \text{für } \omega \neq \omega_0$$

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS-Materie: Aufbau und Stabilität

$$\mu_{nm}^{(1)}(\tilde{b}, \varpi t, \xi)$$

neben der Grundschiwingung (p/q)  $\omega_0$ , noch weitere „exotische“ Schwingungen, die Teilwerten der Grundfrequenz entsprechen, (m /q)  $\omega$  mit  $m \in \mathbb{N}$

$$\tilde{x}^{(2)} = \tilde{x}^{(1)} + \lambda \mu_1 \left( \tilde{b}, \varpi t, \xi = \frac{p}{q} \varpi t + \vartheta \right) = \tilde{b} \cos \left( \frac{p}{q} \varpi t + \vartheta \right) + \lambda \mu_1 \left( \tilde{b}, \varpi t, \xi = \frac{p}{q} \varpi t + \vartheta \right)$$

p ,q kleine, ganze teilerfremde Zahlen

Amplitude und Phase NZS- Materie: Entwicklung direkt an der Resonanzstelle

$$\frac{d\tilde{b}}{dt} = \lambda \mathcal{A}_1(\tilde{b}, \vartheta) + \lambda^2 \mathcal{A}_2(\tilde{b}, \vartheta)$$

$$\underbrace{\frac{\lambda_e(b)}{2m_e}}_{-\delta_e(b)} \tilde{b} - \frac{\lambda e E}{m_e \left( \varpi_0 + \frac{p}{q} \varpi_e \right)} \cos \vartheta + \lambda^2 \mathcal{A}_2(\tilde{b}, \vartheta)$$

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{p}{q} \varpi_e - \varpi_0 + \frac{\varpi_{\alpha\beta}^{(2)}(\tilde{b})}{\left( \frac{p}{q} \varpi_e + \varpi_0 \right)} + \lambda \mathcal{B}_1(\tilde{b}, \vartheta) + \lambda^2 \mathcal{B}_2(\tilde{b}, \vartheta)$$

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS- Materie: Spezielle Entwicklung direkt an Resonanzstelle

entwickelter  
Nichtlinearer Ansatz  
Amplituden- und Phasenvariation

$$\frac{db}{dt} = -\delta_\varepsilon(b)b - \frac{\varepsilon\tilde{\mathbf{E}}}{m_e(\varpi_0 + \varpi_\varepsilon)} \cos \mathcal{G} = 0$$
$$\frac{d\mathcal{G}}{dt} = \varpi_\varepsilon(b) - \varpi_\varepsilon + \frac{\varepsilon\tilde{\mathbf{E}}}{m_e b(\varpi_0 + \varpi_\varepsilon)} \sin \mathcal{G} + \frac{\varpi_{\alpha\beta}^{(2)}(\tilde{b})}{\left(\frac{p}{q}\varpi_\varepsilon + \varpi_0\right)} = 0$$

# nichtlinearer Elektronenresponse NZS-Materie: Aufbau und Stabilität

stationären Schwingungszustände  $d\tilde{b}/dt = 0, d\vartheta/dt = 0$  : Nichtlineare Amplitude und Phase

$$-\delta_\varepsilon(\tilde{b})\tilde{b} = -\frac{\lambda e\tilde{\mathbf{E}}}{m_e \left( \frac{p}{q}\omega_\varepsilon + \omega_0 \right)} \cos \vartheta$$

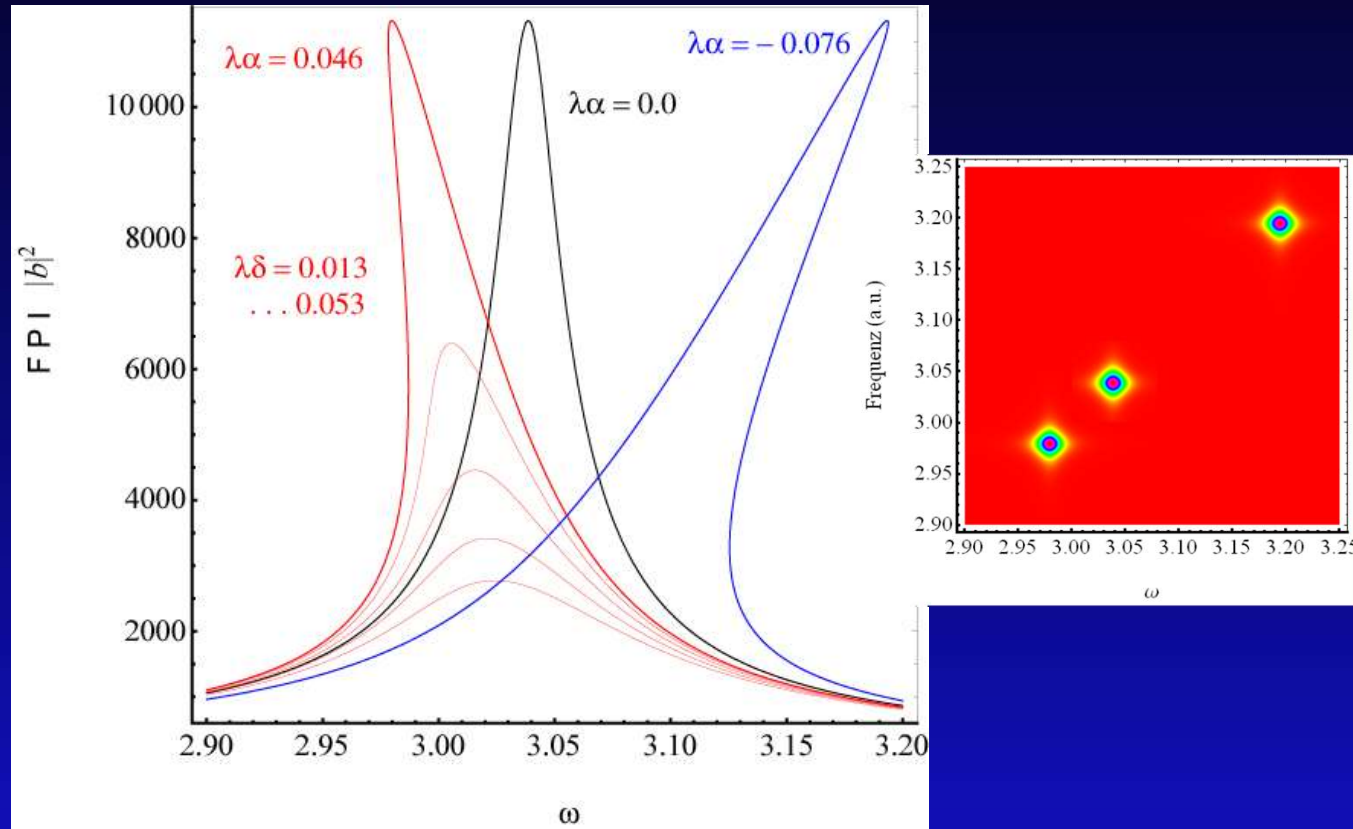
$$\frac{p}{q}\omega_\varepsilon - \omega_0 = +\frac{\lambda e\tilde{\mathbf{E}}}{m_e \tilde{b} \left( \frac{p}{q}\omega_\varepsilon + \omega_0 \right)} \sin \vartheta + \frac{\varpi_{\alpha\beta}^{(2)}(\tilde{b})}{\left( \frac{p}{q}\omega_\varepsilon + \omega_0 \right)}$$

Schwingung nicht mehr rein sinusförmig und Skew mit  $\frac{\varpi_{\alpha\beta}^{(2)}(\tilde{b})}{(\omega_0 + \omega_\varepsilon)}$  wird wirksam.

Eliminierung der Phase liefert dissipative Resonanzkurve:

$$\left( \frac{e\tilde{\mathbf{E}}}{m_e} \right)^2 = \left[ \left( \left( \frac{p}{q}\omega_\varepsilon \right)^2 - \omega_0^2 \right) \tilde{b} - \varpi_{\alpha\beta}^{(2)}(\tilde{b}) \right]^2 + \left( 2\gamma \frac{p}{q}\omega_\varepsilon \tilde{b} \right)^2$$

# Berücksichtigung der Skewness durch Nichtlinearität



Invarianz der Nichtlinearität behoben!!!

# „exakte“ nichtlineare Makroskopische Response Tensoren

## Nichtlineare Suszeptibilität und Brechungsindex

$$\chi_{\mu}^{(N)}, \epsilon_{\mu}^{(N)}, n_{\mu}^{(N)}, \mathcal{P}_{\mu}^{(N)}$$

Ziel:

nichtlineare Optik durch  
einen extrem kompakten  
Satz von nichtlinearen,  
makroskopischen  
optischen Response  
Tensoren exakt zu  
beschreiben!!!

# „exakte“ nichtlineare Makroskopische Response Tensoren

## Nichtlineare Suszeptibilität und Brechungsindex

Neu zu formulierende Makroskopische optische Response Tensoren!  
 Ausgangspunkt der Betrachtung: Polarisation im nichtlinearen Medium

$$\mathcal{P}_{ijk}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^{*'} = -eN_v \mathbf{x}_{ijk}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^{*'}$$

$$-eN_v \mathbf{x}^{(2)}(\omega_p + \omega_q)^* = 2\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_p, \omega_q)^* \bullet \left( \mathbf{E}_j(\omega_p + \omega_q)^* \right) \left( \mathbf{E}_k(\omega_p + \omega_q)^* \right)$$

mit

$$\mathbf{x}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^{*'} = -2(e/m_e)^2 E_1^* E_2^* / \mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)^*$$

Nichtlineare Suszeptibilität :

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2)^{*'} &= -\frac{(1/2)eN_v}{\left( \mathbf{E}_1(\omega_1 + \omega_2)^* \right) \left( \mathbf{E}_2(\omega_1 + \omega_2)^* \right)} \mathbf{x}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)^{*'} \\ &= N_v \frac{(e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(+\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)^*} \end{aligned}$$

# Exakte nichtlineare Makroskopische Response Tensoren atomarer 3- Zustands- Systeme

Neu zu formulierende Makroskopische optische Response Tensoren: **Hyperpolarisation**

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\mp(2\omega_1, \omega_1, \omega_1))^{*'} = \frac{N_v(e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_1)^*} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\mp(2\omega_2, \omega_2, \omega_2))^{*'} = \frac{N_v(e^3/m_e^2)}{(\mathcal{D}^\alpha)^2(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(2\omega_2)^*} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\mp(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2))^{*'} = \frac{N_v(e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)^*} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\mp(\omega_1 - \omega_2, \omega_1, -\omega_2))^{*'} = \frac{N_v(e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 - \omega_2)^*} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\mp(0, \omega_2, -\omega_2))^{*'} \equiv \chi_{ijk}^{(2)}(\mp(0, \omega_2, -\omega_2))' = \frac{N_v(e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(0)^*} + c.c. + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

Die nichtlineare Suszeptibilität setzt sich aus der Summe all dieser Komponenten zusammen!

Nichtlinearität im Zähler verschwindet!

Nichtlinearität  $\alpha$  im Nenner!



# Exakte nichtlineare Makroskopische Response Tensoren für 3- Zustands- Systeme

**Hauptaugenmerk:** neu zu formulierenden Spektraleigenschaften der nichtlinearen Antwort nichtzentrosymmetrischer Materie

**Nichtlineare Dielektrische  
Funktion:**

$$\begin{aligned} (\mathcal{E}_{ijk}(\Omega_N))^{(N)'} &= \left( n_{ijk}^{(N)}(\Omega_N)' \right)^2 \\ &= 1 + 4\pi \chi_{ijk}^{(N)}(\Omega_N)' \end{aligned}$$

$$\mathcal{E}_{ijk}^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1)' = 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_1)^*} + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

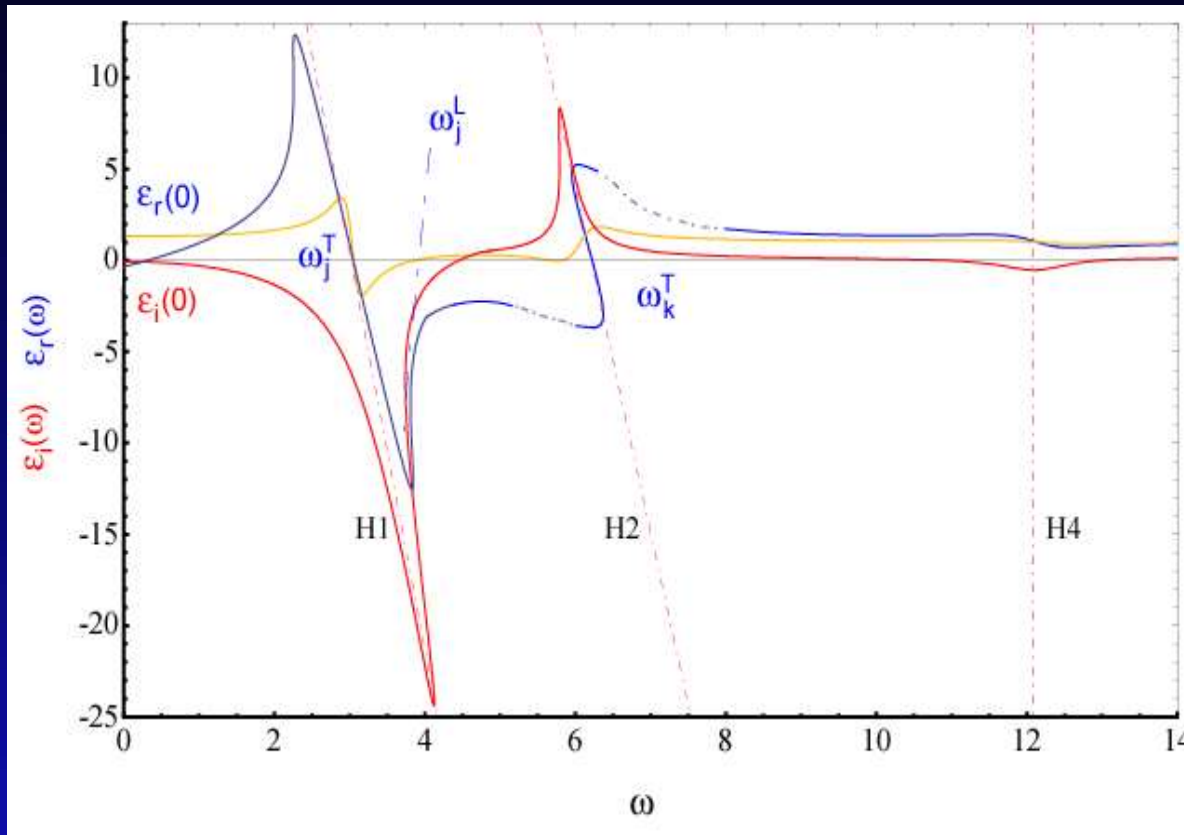
$$\mathcal{E}_{ijk}^{(2)}(2\omega_2, \omega_2, \omega_2)' = 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{(\mathcal{D}^\alpha)^2(\omega_2) \mathcal{D}^\alpha(-2\omega_2)^*} + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

$$\mathcal{E}_{ijk}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2)' = 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1) \mathcal{D}^\alpha(-\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 + \omega_2)^*} + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

$$\mathcal{E}_{ijk}^{(2)}(\omega_1 - \omega_2, \omega_1, -\omega_2)' = 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_1) \mathcal{D}^\alpha(-\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_1 - \omega_2)^*} + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

$$\mathcal{E}_{ijk}^{(2)}(0, \omega_2, -\omega_2)' \equiv \mathcal{E}_{ijk}^{(2)}(0, \omega_2, -\omega_2)^{*'} = 1 + \frac{4\pi N_v (e^3/m_e^2)}{\mathcal{D}^\alpha(\omega_2)^* \mathcal{D}^\alpha(\omega_2) \mathcal{D}^\alpha(0)} + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

# Nichtlineare dielektrische Funktion: Realteil und Imaginärteil



Realteil:  
Flanken der 1. Übergangsfrequenz  
normale Dispersion  
Anormale Dispersion in einem  
schmalen Band um die  
Übergangsfrequenz

2. Übergangsfrequenz:  
Gebiet inverser Dispersion. d. h.  
„normal“ am Übergang und anormal  
an den Flanken.

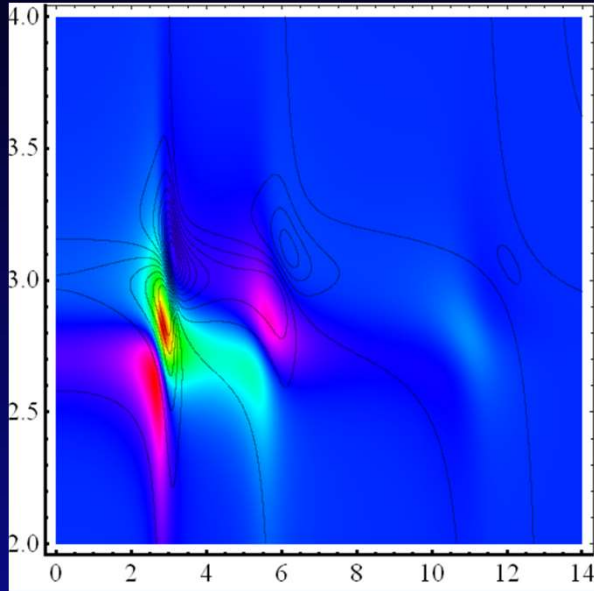
Frequenzbereich der transversalen Übergangsfrequenzen: dielektrische Funktion negativ,  
reeller Brechungsindex kleiner 1 möglich.

$$\omega_j^T < \omega (< \omega_j^L) < \omega_k^T$$

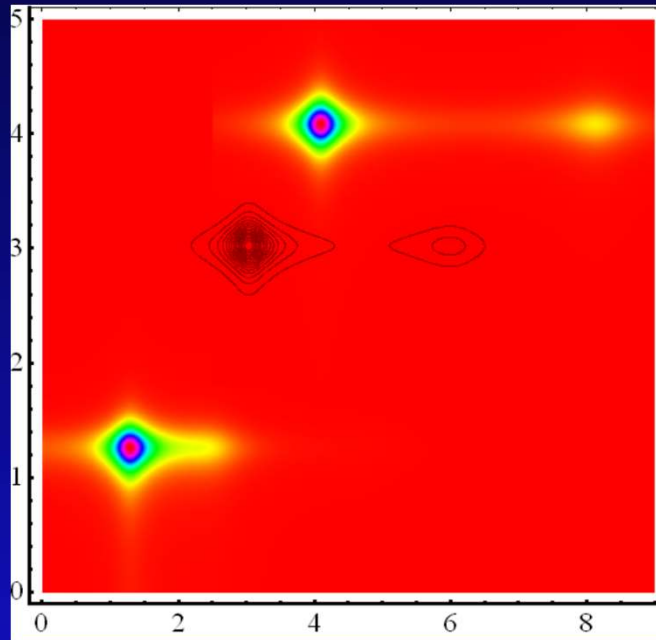
Symmetrie verhindert longitudinale Modenpropagation.



# Exakte nichtlineare Makroskopische Response Tensoren atomarer N- Zustands- Systeme

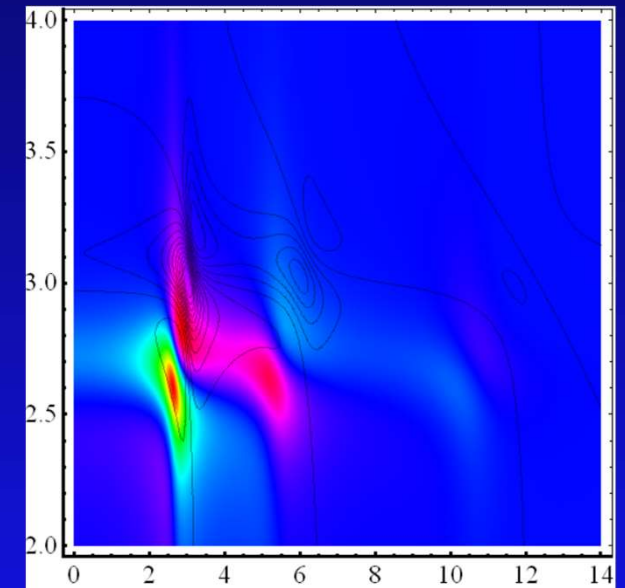


*Intensitätsverteilung Si- Kristall mit He- Ne- Puls in hochdissipativer Umgebung ( $\gamma = 0.23$ ) für verschiedene Nichtlinearitäten  $\alpha$  im extrem nichtlinearen Regime.*



$$\alpha = \pm 7.165$$

*Phasen (Realteil) und  
Amplitude (Imaginärteil) des  
nichtlinearen dielektrischen  
Spektral- Responses  $\epsilon(\omega)$*



# Problem & Lösung

## Problem:

Bislang keine analytische Lösung der Bewegungsgleichung für zentro- & nichtzentrosymmetrisch gebundene Elektronen in Wechselwirkung mit multichromatischen photonischen Feldern.

## Lösungsstrategie:

störungstheoretische Berechnung  
gekoppelt  
mit nichtlinearer Lösungsstruktur

# NLO Theorie- Projekt: **Bisher erreicht**

**Ergebnis:**

genauer Mechanismus spezieller Licht- Materie  
Wechselwirkung

&

exakte mathematisch, physikalische Beschreibung  
gefunden

**neue Modellbildung,**

anwendbar

auf jegliche lineare und nichtlineare

Licht- Materie Wechselwirkung

und in jeder beliebigen Kombination davon!!!



Einführung: Thematik und Motivation

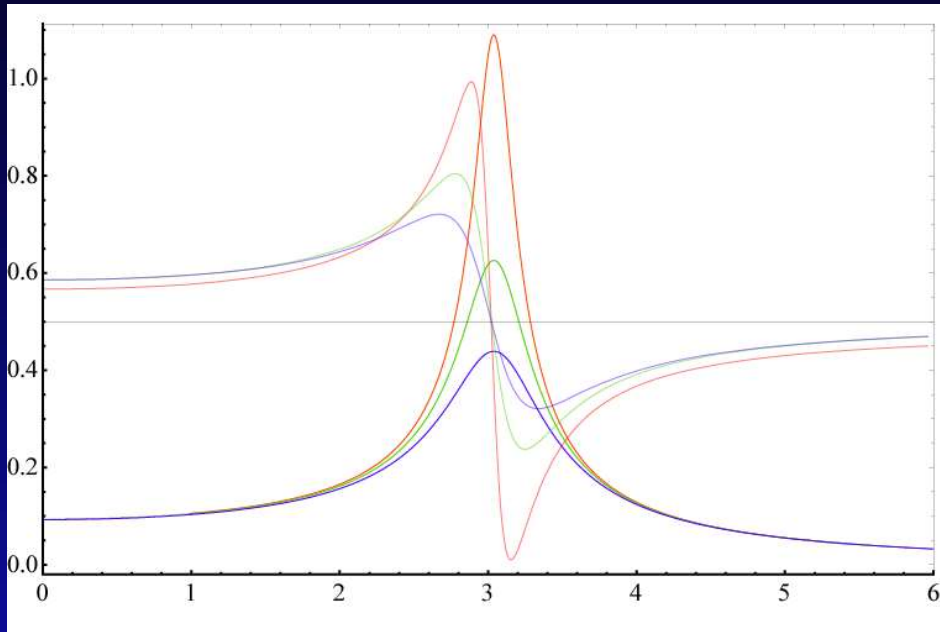
Lösungsstrategie & Ergebnisse

Exakte nichtlineare Resonanzkurve (dissipativ)

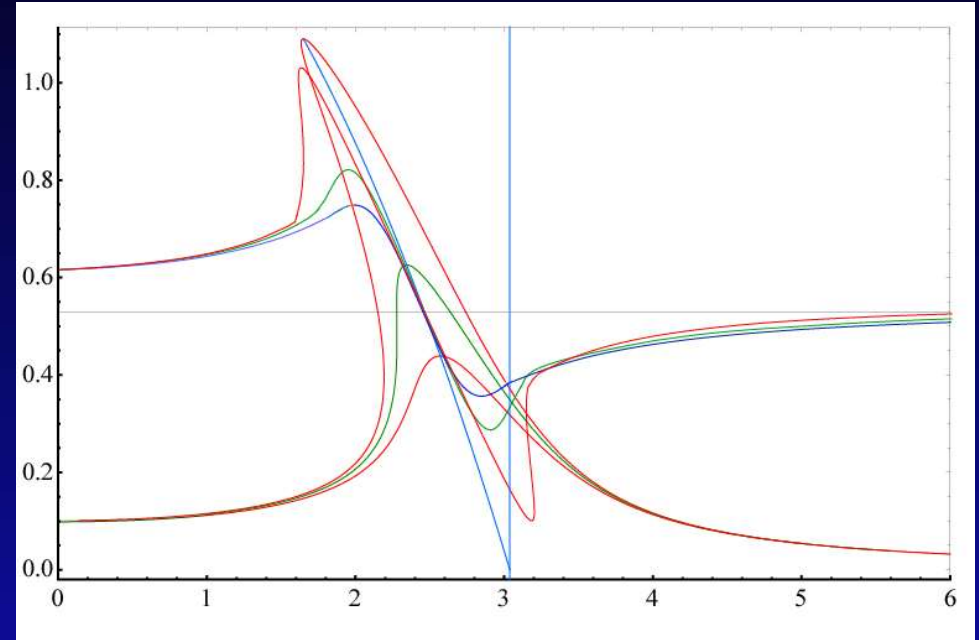
Ausblick

# Ausblick

Wie ändert sich die NLO Bloch- Gleichung im nichtlinearen Medium?



Bislang: Komplexe  
Lorentzkurve



Modifikation: Skewnessbehaftete  
komplexe Kurve

**physikal. Begründung:** Oberflächen senken zur Stabilisierung ihre Energie mittels Skewness. Bulkmaterialien werden aufgrund ihrer umgekehrten Skewness angeregt.

# Ausblick

Fortgeschrittene Betrachtungen mithilfe

Summierung über Oberfläche

Numerische Lösung gekoppelter Differentialgleichungen  
(nichtlineare Schrödinger- Gleichung & Quantenstatistik)

Statistische Quantenfeldtheorie

Quantenfeld- Vielteilchentheorie



Vielen Dank für ihre  
Aufmerksamkeit!