3. TEORIA SUSCEPTIBILITĂȚILOR NELINIARE

3.1. Modelul lui Lorentz pentru susceptibilități

În modelul lui Lorentz pentru susceptibilitate, se consideră că electronii mediului sunt afectați de forțele electrice externe care îi deplasează. Mișcarea electronilor este restabilită de forțele de atracție și ca rezultat avem o mișcare armonică a electronilor în câmpul confinat datorat atomului și forței Coulomb care este produsă de câmpul exterior. Această mișcare armonică poate avea drept model oscilatorul armonic amortizat.

În cazul opticii liniare, ecuația de mișcare pentru un oscilator armonic amortizat (cu constanta de amortizare γ), undimensional, este:

$$\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}t^2} + 2\gamma \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} + \omega_0^2 r = -\frac{e}{m} E , \tag{3.1}$$

unde câmpul electric este $E = \mathrm{Re}\{E \exp[i\omega t]\}$ și poziția electronului corespunzând abaterii de la echilibru este: $r = \mathrm{Re}\{r \exp[i\omega t]\}$. Ținând seama de aceste notații avem:

$$\left(\omega_0^2 - \omega^2\right) r + 2\, i\, \omega \gamma\, r = -\frac{e}{m} E \tag{3.2}$$

și

$$r = \frac{-eE}{m\left[\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma\right]} \approx \frac{-eE}{2m\left[\omega_0\left(\omega_0 - \omega\right) + i\omega\dfrac{\gamma}{2}\right]} , \tag{3.3}$$

unde aproximația din ultima parte s-a obținut considerându-se că suntem aproape de rezonanță, $\omega \approx \omega_0$. Polarizația indusă în mediu este:

$$P(\omega) = -N\, e\, r(\omega) = \frac{N e^2}{2m\left[\omega_0\left(\omega_0 - \omega\right) + i\omega\dfrac{\gamma}{2}\right]} E = \varepsilon_0\, \chi(\omega) E \tag{3.4}$$

Din expresia (3.4) obținem:

$$\chi(\omega)=\frac{N e^2}{m\,\omega_0\gamma\,\varepsilon_0}\frac{\dfrac{\omega_0-\omega}{2\gamma}-i}{\left[\left(\dfrac{\omega_0-\omega}{2\gamma}\right)^2+1\right]}=\chi'(\omega)-i\chi''(\omega), \tag{3.5}$$

adică:

$$\chi'(\omega)=\frac{N e^2}{2m\,\omega_0\gamma\,\varepsilon_0}\frac{\dfrac{\omega_0-\omega}{\gamma}}{\left[1+\left(\dfrac{\omega_0-\omega}{2\gamma}\right)^2\right]} \tag{3.6}$$

și

$$\chi''(\omega)=\frac{N e^2}{m\,\omega_0\gamma\,\varepsilon_0}\frac{1}{\left[1+\left(\dfrac{\omega_0-\omega}{2\gamma}\right)^2\right]}. \tag{3.7}$$

Partea reală a susceptibilității, dată de expresia (3.6), este legată de indicele de refracție n al mediului, iar partea imaginară, dată de expresia (3.7), are legătură cu coeficientul de absorbție.

Se observă că ecuația (3.1) este identică părții liniare a ecuației (2.1), unde în loc de Γ am folosit 2γ.

În *optica neliniară* mișcarea electronului este considerată ca un răspuns anarmonic la câmpurile electrice aplicate. Considerând un termen anarmonic de ordinul al doilea, ξr^2, ecuația de mișcare a unui oscilator devine acum:

$$\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}t^2}+2\gamma\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t}+\omega_0^2\,r-\xi r^2=-\frac{e}{m}E\,. \tag{3.8}$$

Pentru ecuația (3.8) se caută o soluție în serie de puteri:

$$r=r_1+r_2+r_3+\ldots, \tag{3.9}$$

cu $r_j=a_jE^j$, adică $r_1=a_1E^1, r_2=a_2E^2$ etc.... Să substituim acum pe $r=r_1+r_2$ în ecuația (3.8) și să separăm termenii de aceeași putere a lui E, rezultând:

$$\frac{\mathrm{d}^2 r_1}{\mathrm{d}t^2}+2\gamma\frac{\mathrm{d}r_1}{\mathrm{d}t}+\omega_0^2\,r_1=-\frac{e}{m}E\,, \tag{3.10}$$

pentru E de primul ordin și

$$\frac{\mathrm{d}^2 r_2}{\mathrm{d}t^2}+2\gamma\frac{\mathrm{d}r_2}{\mathrm{d}t}+\omega_0^2\,r_2=\xi\,r_1^2\,, \tag{3.11}$$

pentru E de al doilea ordin. Expresiile (3.10) și (3.11) au fost obținute neglijând termenii de puteri superioare lui E^2.

În general forma pentru câmp va fi:

$$E=\sum E(\omega_n)\exp[-i\omega_n t]. \tag{3.12}$$

Soluția ecuației (3.10), după ce înlocuim pe $\frac{\mathrm{d}r_1}{\mathrm{d}t}$ și pe $\frac{\mathrm{d}^2 r_2}{\mathrm{d}t^2}$, unde $r_1 = a_1 E$ și E este dat de relația (3.12), este:

$$r_1 = -\frac{e}{m}\frac{\sum E(\omega_n)\exp[-i\omega_n t]}{(\omega_0 - \omega_n)^2 - 2i\gamma\omega_n}. \tag{3.13}$$

Acum, calculăm pe r_1^2 din (3.13) și îl introducem în (3.11), rezultând

$$r_2 = -\frac{e\xi}{m^2}\frac{\sum\sum E(\omega_n)E(\omega_m)\exp[-i(\omega_n + \omega_m)t]}{\left[(\omega_0^2 - \omega_n^2 - 2i\gamma\omega_n)(\omega_0^2 - \omega_m^2 - 2i\gamma\omega_m)\left[\omega_0^2 - (\omega_n + \omega_m)^2 - 2i\gamma(\omega_n + \omega_m)\right]\right]} \tag{3.14}$$

unde s-a ținut seama de relația:

$$\left(\sum E(\omega_n)\exp[i\omega_n t]\right)^2 = \sum\sum E(\omega_n)E(\omega_m)\exp[-i(\omega_n + \omega_m)t]$$

Astfel, se observă că folosind modelul simplu al electronului ca oscilator se poate obține o relație pentru susceptibilitatea neliniară. Într-adevăr, polarizația poate fi scrisă ca o serie de termeni neliniari de ordine înalte:

$$P = P_k \text{, cu } P_k = -N e r_k . \tag{3.15}$$

Atunci, vom avea:

$$P_1 = P_{liniar} = \sum \chi^{(1)}(\omega_n)E(\omega_n)\exp[-i\omega_n t] \tag{3.16}$$

și

$$P_2 = P_{ordinul\ doi} = \sum\sum \chi^{(2)}(\omega_n, \omega_m)E(\omega_n)E(\omega_m)\exp[-i(\omega_n + \omega_m)t] \tag{3.17}$$

care, ținând seama de (3.15), conduc la susceptibilitățile:

$$\chi^{(1)}(\omega_n) = \frac{Ne^2}{m}\frac{1}{(\omega_0 - \omega_n)^2 - 2i\gamma\omega_n} \tag{3.18}$$

și

$$\chi^{(2)}(\omega_n, \omega_n) =$$

$$= \frac{Ne^3}{m}\frac{1}{\left[(\omega_0 - \omega_n)^2 - 2i\gamma\omega_n\right]\left[(\omega_0 - \omega_m)^2 - 2i\gamma\omega_m\right]\left[\{\omega_0 - (\omega_n + \omega_m)\}^2 - 2i\gamma(\omega_n + \omega_m)\right]} \tag{3.19}$$

Susceptibilitatea de ordinul doi poate fi scrisă ca funcție de trei susceptibilități de primul ordin, exprimându-se prin produsul acestora, una la frecvența ω_n, cea de-a doua la frecvența ω_m și cea de-a treia la frecvența $\omega_n + \omega_m$, adică:

$$\chi^{(2)}(\omega_n, \omega_m) = -\frac{m\xi}{N^2 e^3}\chi^{(1)}(\omega_n)\chi^{(1)}(\omega_m)\chi^{(1)}(\omega_n + \omega_m) \tag{3.20}$$

În ecuațiile (3.6), (3.7), (3.18), (3.19) și (3.20), ω_0 reprezintă “modurile proprii” ale mediului. Aceste moduri corespund la stări proprii și pot fi calculate cu ajutorul teoriei cuantice. În cazul în care $\omega_0 \approx \omega_m$ are loc o “creștere rezonantă”, adică, o creștere a susceptibilităților ca rezultat al comportării rezonante a mediului. Chiar o rezonanță la suma de frecvențe va contribui la susceptibilitate.

3.2. Teoria cuantică a susceptibilităților neliniare[1]

3.2.1. Formalismul lui Schrödinger. Teoria semicuantică. Calculul amplitudinilor de probabilitate.

Vom folosi ecuația lui Schrödinger:

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t}+\hat{\mathscr{H}}\,\psi=0 \tag{3.21}$$

ca punct de plecare pentru a deduce susceptibilitățile neliniare. Însă, această tratare, bazată pe proprietățile funcției de undă atomice, va avea o valabilitate restrânsă. În particular, pentru procesele de relaxare la excitarea rezonantă rezultatul va fi valabil, însă, pentru o descriere mai exactă se recomandă formalismul matricei densitate. Se amintește, de asemenea, că teoria pe care o prezentăm este semiclasică, deoarece câmpul electromagnetic nu este cuantificat. Se presupune că toate proprietățile atomilor pot fi descrise de funcția de undă, care este o soluție a ecuației lui Schrödinger (3.21), în care $\hat{\mathscr{H}}$ este hamiltonianul sistemului {atomi + câmp} care se poate exprima prin

$$\hat{\mathscr{H}}=\hat{\mathscr{H}}_0+\hat{\mathscr{H}}^1(t), \tag{3.22}$$

cu

$$\hat{\mathscr{H}}^1(t)=-\hat{\mu}_e\,E(t) \tag{3.23}$$

și

$$E(t)=\sum_n E(\omega_n)\exp[-i\omega_n t], \tag{3.24}$$

unde $\hat{\mathscr{H}}_0$ reprezintă hamiltonianul pentru atomul liber și $\hat{\mathscr{H}}^1(t)$ hamiltonianul care descrie interacția atomului cu câmpul electromagnetic extern $E(t)$, acesta fiind scris sub forma unei dezvoltări după componentele de frecvență. Pentru a rezolva ecuația (3.21) prin metoda perturbațiilor, scriem hamiltonianul sub forma:

$$\hat{\mathscr{H}}=\hat{\mathscr{H}}_0+\lambda\,\hat{\mathscr{H}}^1(t), \tag{3.25}$$

unde λ este un parametru care variază continuu și o soluție pentru funcția de undă se poate scrie sub forma unei serii de puteri:

$$\psi(\bar{r},t)=\psi^{(0)}(\bar{r},t)+\lambda\,\psi^{(1)}(\bar{r},t)+\lambda^2\,\psi^{(2)}(\bar{r},t)+\ldots \tag{3.26}$$

În împrejurările actuale o soluție este cerută pentru fiecare valoare a lui λ și toți termenii în λ^N satisfac ecuația separat. Introducând funcția de undă (3.26) în ecuația (3.21) se obține sistemul de ecuații:

---

[1] R.W. Boyd, *Nonlinear optics*, Academic Press, Boston, (1992)

$$
\begin{aligned}
& i\hbar\frac{\partial\psi^{(0)}}{\partial t}=\hat{\mathscr{H}}_0\psi^{(0)}\\
& i\hbar\frac{\partial\psi^{(1)}}{\partial t}=\hat{\mathscr{H}}_0\psi^{(1)}+\hat{\mathscr{H}}^1\psi^{(0)}\\
& \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\\
& i\hbar\frac{\partial\psi^{(N)}}{\partial t}=\hat{\mathscr{H}}_0\psi^{(N)}+\hat{\mathscr{H}}^1\psi^{(N-1)},\ \text{cu}\ N=1,2,3,\dots
\end{aligned}
\tag{3.27}
$$

Presupunem că inițial atomul este în starea lui de bază $|g\rangle$, reprezentată printr-o soluție dată de $\hat{\mathscr{H}}_0$:

$$\psi^{(0)}(\bar{r},t)=u_g(\bar{r})\exp\left[-i\frac{\mathscr{E}_g t}{\hbar}\right]. \tag{3.28}$$

Funcțiile proprii corespunzătoare energiei pentru atomul liber formează o serie completă și această serie este acum folosită ca bază pentru descrierea funcțiilor de undă de ordin mai înalt:

$$\psi^{(N)}(\bar{r},t)=\sum \mathrm{a}_p^{(N)}(t)\ u_g(\bar{r})\exp[-i\omega t]. \tag{3.29}$$

În expresia (3.29), amplitudinea $\mathrm{a}_p^{(N)}(t)$ reprezintă probabilitatea ca la o perturbație de ordinul N atomul să fie in starea proprie $|p\rangle$ la momentul t. Introducând pe (3.29) în expresia (3.27) se obține o serie de ecuații pentru amplitudini

$$i\hbar\sum_p\frac{\partial\mathrm{a}_p^{(N)}}{\partial \mathrm{t}}\ \bar{u}_p(\bar{r})\exp[-i\omega_p t]=\sum_p \mathrm{a}_p^{(N-1)}\hat{\mathscr{H}}^1 u_p(\bar{r})\exp[-i\omega_p t]. \tag{3.30}$$

Multiplicând pe (3.30) la stânga cu u_m^* și folosind relația de ortonormare

$$\int u_m^*(\bar{r})u_p(\bar{r})\,\mathrm{d}^3 r=\delta_{mn}\ , \tag{3.31}$$

rezultă *ecuațiile dinamice pentru amplitudinile de probabilitate*:

$$\frac{\partial\mathrm{a}_m^{(N)}}{\partial \mathrm{t}}=\frac{1}{i\hbar}\sum_p \mathrm{a}_p^{(N-1)}\hat{\mathscr{H}}_{mp}^1\ \exp[i\omega_{mp}t]\ , \tag{3.32}$$

unde s-au folosit definițiile

$$\mathscr{H}_{mp}^1=\langle u_m|\hat{\mathscr{H}}^1|u_n\rangle=\int u_m^*\hat{\mathscr{H}}^1 u_n\,\mathrm{d}^3 r \tag{3.33}$$

și

$$\omega_{mp}=\omega_m-\omega_p\ . \tag{3.34}$$

Dacă din ecuația (3.32) se deduce amplitudinea de ordinul $N-1$, ea poate fi folosită de-a dreptul pentru a calcula amplitudinea de ordinul N prin integrare:

$$\mathrm{a}_m^{(N)}=\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t}\mathscr{H}_{mp}^1(t')\,\mathrm{a}_p^{(N-1)}(t')\exp[i\omega_{mp}t']\mathrm{d}t'\ . \tag{3.35}$$

Pentru $N=1,2,3,...,$ ecuația (3.35) reprezintă o serie de ecuații dinamice, cu ajutorul cărora se pot obține toate amplitudinile de orice ordin. Funcțiile de undă rezultate vor guverna comportarea atomilor sub influența câmpului de radiație. Ca punct de plecare se consideră că atomul se află la momentul inițial în starea de bază, adică:

$$\mathrm{a}_p^{(0)} = \delta_{pg} . \tag{3.36}$$

Această funcție delta se va introduce în ecuația integrală (3.35). Folosind definițiile de mai înainte avem:

$$\mathscr{H}_{mp}^1(t') = -\sum_k u_{mp} E(\omega_k) \exp[-i\omega_k t'] \tag{3.37}$$

și *momentul de dipol al tranziției*

$$u_{mp} = \int u_m^* \hat{\mu}_e u_p \mathrm{d}^3 r . \tag{3.38}$$

Introducând pe (3.37) și (3.38) în (3.35) și ținând seama de (3.36), integrala (3.35) este ușor de evaluat, presupunând că la $t = -\infty$ nu avem nici o contribuție. Astfel, obținem:

$$\mathrm{a}_m^{(1)} = \frac{1}{\hbar} \sum_k \frac{u_{mg} \cdot E(\omega_k)}{\omega_{mg} - \omega_k} \exp\left[i\left(\omega_{mp} - \omega_k\right) t\right]. \tag{3.39}$$

Acum, amplitudinea perturbației de primul ordin este folosită pentru a o deduce pe cea corespunzătoare celui de-al doilea ordin, tot prin integrarea lui (3.35), rezultând

$$\mathrm{a}_n^{(2)} = \frac{1}{\hbar} \sum_k \sum_{lm} \frac{\left|u_{nm} \cdot E(\omega_l)\right|}{\left(\omega_{ng} - \omega_k - \omega_l\right)} \cdot \frac{\left|u_{mg} \cdot E(\omega_k)\right|}{\left(\omega_{mg} - \omega_k\right)} \exp\left[i\left(\omega_{np} - \omega_k - \omega_l\right) t\right] \tag{3.40}$$

Același procedeu ne conduce la amplitudinile de ordinul trei:

$$\mathrm{a}_s^{(3)} = \frac{1}{\hbar} \cdot$$

$$\cdot \sum_p \sum_{qrm} \sum_n \frac{\left|u_{sn} \cdot E(\omega_r)\right|}{\left(\omega_{sg} - \omega_p - \omega_q - \omega_r\right)} \frac{\left|u_{nm} \cdot E\left(\omega_q\right)\right|}{\left(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q\right)} \frac{\left|u_{mg} \cdot E\left(\omega_p\right)\right|}{\left(\omega_{mg} - \omega_p\right)} \exp\left[i\left(\omega_{sg} - \omega_p - \omega_q - \omega_r\right) t\right] \tag{3.41}$$

ș.a.m.d.

Prin această deducere a amplitudinilor de probabilitate s-a obținut, de fapt, dependența de timp a funcțiilor de undă sub influența câmpului extern, adică, răspunsul mediului până la ordinul trei. Urmează ca acum să se evalueze funcțiile susceptibilității care reprezintă acest răspuns.

3.2.2. Susceptibilitatea de primul ordin (Susceptibilitatea liniară)

În paragraful anterior a fost determinată funcția de undă a sistemului. În dezvoltarea perturbației λ se pune egal cu 1 și ψ rezultă din ecuațiile (3.26) și (3.29). *Valoarea sperată (media) a momentului de dipol electric* este dată de expresia:

$$\left\langle \hat{p}_e \right\rangle = \left\langle \psi \middle| \hat{\mu}_e \middle| \psi \right\rangle . \tag{3.42}$$

Contribuția ordinului cel mai scăzut la acest moment de dipol, adică cel linear în amplitudinea câmpului este atunci:

$$\left\langle \hat{p}_e^{(1)} \right\rangle = \left\langle \psi^{(0)} \middle| \hat{\mu}_e \middle| \psi^{(1)} \right\rangle + \left\langle \psi^{(1)} \middle| \hat{\mu}_e \middle| \psi^{(0)} \right\rangle . \tag{3.43}$$

Funcția de undă de ordinul zero este dată de (3.38), iar funcția de undă de primul ordin de (3.29), după ce se introduce amplitudinea de primul ordin calculată prin (3.39). Substituind rezultatele respective în (3.43), se obține:

$$\left\langle \hat{p}_e^{(1)} \right\rangle = \frac{1}{\hbar}\sum_p\sum_m \frac{\overline{\mu}_{gm}\left[\overline{\mu}_{mg}\cdot\overline{E}(\omega_p)\right]}{\left(\omega_{mg}-\omega_p\right)}\exp\left[-i\omega_p t\right] + \frac{\left[\overline{\mu}_{mg}\cdot\overline{E}(\omega_p)\right]^*\overline{\mu}_{mg}}{\left(\omega_{mg}^*-\omega_p\right)}\exp\left[i\omega_p\ t\right]. \tag{3.44}$$

Ecuația (3.44) include o sumare după toate frecvențele câmpului pozitive și negative. De altfel, avem permisă posibilittaea frecvențelor complexe. În termenul al doilea al expresiei (3.44), frecvența câmpului este înlocuită cu contrapartea negativă, care este permisă deoarece toate combinațiile de frecvențe posibile apar în sumări. Relația (3.44) este aplicată pentru frecvențe negative. Atunci, în loc de (3.44), rezultă:

$$\left\langle \hat{p}_e^{(1)} \right\rangle = \frac{1}{\hbar}\sum_p\sum_m \left[\frac{\overline{\mu}_{gm}\left[\overline{\mu}_{mg}\cdot\overline{E}(\omega_p)\right]}{\left(\omega_{mg}-\omega_p\right)} + \frac{\left[\overline{\mu}_{mg}\cdot\overline{E}(\omega_p)\right]^*\overline{\mu}_{mg}}{\left(\omega_{mg}^*-\omega_p\right)}\right]\exp\left[-i\omega_p\ t\right]. \tag{3.45}$$

Rezultatul (3.45) poate fi folosit pentru calculul susceptibilității lineare.

Polarizația macroscopică este:

$$\overline{P}^{(1)} = N\left\langle \overline{p}_e^{(1)} \right\rangle = \sum_p \mathrm{P}^{(1)}\left(\omega_p\right)\exp\left[-i\omega_p t\right], \tag{3.46}$$

unde ultima parte este o dezvoltare a *polarizației* în componente Fourier. Se notează că polarizațiile deduse mai sus au un caracter vectorial. Ecuația (3.45) include un produs scalar al momentului de dipol electric și vectorului câmp electric care este un scalar, fiecare scalar fiind multiplicat cu momentul de dipol, care este un vector. Dacă polarizația liniară este definită prin relația:

$$\overline{\mathrm{P}}_j^{(1)} = \sum_k \chi_{jk}^{(1)}\overline{E}_k\left(\omega_p\right), \tag{3.47}$$

se obține următoarea expresie pentru *susceptibilitatea liniară*:

$$\chi_{jk}^{(1)}\left(\omega_p\right) = \frac{N}{\hbar}\sum_m\left(\frac{\mu_{gm}^j\mu_{mg}^k}{\omega_{mg}-\omega_p} + \frac{\mu_{gm}^k\mu_{mg}^j}{\omega_{mg}^*+\omega_p}\right). \tag{3.48}$$

Primul termen este numit contribuția rezonantă la susceptibilitate, iar al doilea contribuția antirezonantă la aceasta. În general,
Dacă g reprezintă starea de bază, ea nu poate d
3.1 contribuțiile la susceptibilitatea linia-ră su
diagramă a energiei. În figura 3.1 a avem contri
liniară și în figura 3.1 b avem contribuția antirezo

Frecvențele reprezintă în mod formal o
mai sus. Dacă frecvențele sunt exprimate sub forma

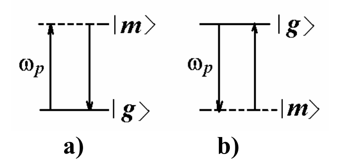


Fig. 3.1.

$$\omega_{mg} = \omega_{mg}^0 - i\frac{\Gamma_m}{2}, \tag{3.49}$$

atunci ω_{mg}^0 este o frecvență a tranziției reale și Γ este *rata de dezintegrare* a nivelului superior $|m\rangle$. Această includere a amortizării ține seama doar de fenomenul referitor la efectele populației ci nu și de procesele de defazare care nu sunt însoțite de transferul populației. Cu alte cuvinte, în limbajul RMN (rezonanței magnetice nucleare), relția (3.49) descrie numai *procesele de relaxare spin-rețea*, descrise prin timpul T_2.

3.2.3. Susceptibilitatea neliniară de ordinul al doilea

Având funcția de undă ψ cunoscută pentru toate ordinele N, prin descrierea în funcție de amplitudinile dinamice (3.39) – (3.41), termenii polarizației de ordin înalt pot fi deduși. Introducând toți termenii care conțin o contribuție de ordinul al doilea în câmpul electric aplicat, momentul de dipol de ordinul al doilea poate fi scris sub forma:

$$\left\langle \hat{p}_e^{(2)} \right\rangle = \left\langle \psi^{(0)} \middle| \hat{\mu}_e \middle| \psi^{(2)} \right\rangle + \left\langle \psi^{(1)} \middle| \hat{\mu}_e \middle| \psi^{(1)} \right\rangle + \left\langle \psi^{(2)} \middle| \hat{\mu}_e \middle| \psi^{(0)} \right\rangle . \tag{3.50}$$

Introducând funcțiile de undă și amplitudinile corespunzătoare în (3.50), aceasta conduce la expresia:

$$\left\langle \overline{p}_e^{(2)} \right\rangle = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{pq} \sum_{mn} \left\{ \frac{\overline{\mu}_{gn} \left[\overline{\mu}_{nm} \cdot \overline{E}(\omega_q) \right] \left[\overline{\mu}_{mg} \cdot \overline{E}(\omega_p) \right]}{(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} \exp\left[-i(\omega_p + \omega_q)t \right] + \right.$$
$$+ \frac{\left[\overline{\mu}_{ng} \cdot \overline{E}(\omega_q) \right]^* \overline{\mu}_{nm} \left[\overline{\mu}_{mg} \cdot \overline{E}(\omega_p) \right]}{(\omega_{ng}^* - \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} \exp\left[-i(\omega_p - \omega_q)t \right] +$$
$$\left. + \frac{\left[\overline{\mu}_{ng} \cdot \overline{E}(\omega_q) \right]^* \left[\overline{\mu}_{nm} \cdot \overline{E}(\omega_p) \right]^* \overline{\mu}_{mg}}{(\omega_{ng}^* - \omega_q)(\omega_{mg}^* - \omega_p - \omega_q)} \exp\left[-i(\omega_p + \omega_q)t \right] \right\} \tag{3.51}$$

Din nou, prin înlocuirea lui $-\omega_q$ prin ω_q in al doilea termen, care este permisă deoarece sumările după p și q sunt indpendente, ecuația (3.51) se poate scrie sub forma:

$$\left\langle \hat{\overline{p}}_e^{(2)} \right\rangle = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{pq} \sum_{mn} \left\{ \frac{\overline{\mu}_{gn} \left[\overline{\mu}_{nm} \cdot \overline{E}(\omega_q) \right] \left[\overline{\mu}_{mg} \cdot \overline{E}(\omega_p) \right]}{(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} + \frac{\left[\overline{\mu}_{gn} \cdot \overline{E}(\omega_q) \right] \overline{\mu}_{nm} \left[\overline{\mu}_{mg} \cdot \overline{E}(\omega_p) \right]}{(\omega_{ng}^* + \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} + \right.$$
$$\left. + \frac{\left[\overline{\mu}_{gn} \cdot \overline{E}(\omega_q) \right] \left[\overline{\mu}_{nm} \cdot \overline{E}(\omega_p) \right] \overline{\mu}_{mg}}{(\omega_{ng}^* + \omega_q)(\omega_{mg}^* + \omega_p + \omega_q)} \right\} \exp\left[-i(\omega_p + \omega_q)t \right]. \tag{3.52}$$

Dacă, mai departe, similar cu ecuația (3.46), polarizația de al doilea ordin este definită și scrisă într-o dezvoltare în serii Fourier, avem:

$$\overline{P}^{(2)} = N \left\langle \overline{p}_e^{(2)} \right\rangle = \sum_p \overline{P}^{(2)}(\omega_p) \exp\left[-i\omega_p t \right]. \tag{3.53}$$

Ținând seama de același mers ca pentru expresia (3.47), o susceptibilitate de ordinul al doilea $\chi^{(2)}$ intră în expresia polarizației neliniare

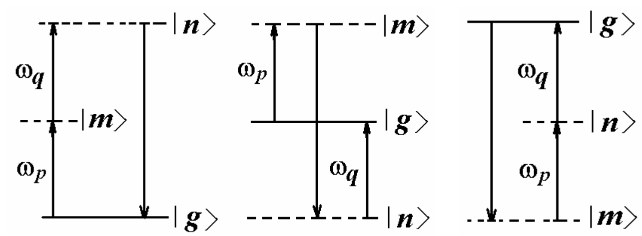
$$P_j^{(2)} = \sum_{kl} \sum_{(pq)} \chi_{jkl}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_p, \omega_q) E_k(\omega_q) E_l(\omega_p). \tag{3.54}$$

Astfel, o expresie a *susceptibilității neliniare de ordinul al doilea* se obține în aceeași manieră:

$$\chi_{jkl}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) = \frac{N}{\hbar^2} \mathscr{P}_I \sum_{mn} \left\{ \frac{\mu_{gn}^j \mu_{nm}^k \mu_{mg}^l}{(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} + \right.$$

$$+\frac{\mu_{gn}^{k}\mu_{nm}^{j}\mu_{mg}^{l}}{\left(\omega_{ng}^{*}+\omega_{q}\right)\left(\omega_{mg}-\omega_{p}-\omega_{q}\right)}+\frac{\mu_{gn}^{k}\mu_{nm}^{l}\mu_{mg}^{j}}{\left(\omega_{ng}^{*}+\omega_{q}\right)\left(\omega_{mg}^{*}+\omega_{p}+\omega_{q}\right)}\Bigg\}. \tag{3.55}$$

Expresia (3.55) este simplificată ca scriere prin includerea așa-numitului operator de permutare $\mathscr{P}_I$. Astfel, frecvențele ω_p și ω_q trebuie să fie permutate și contribuțiile incluse în expresia pentru $\chi^{(2)}$. Indicii cartezieni j și l vor fi permutații cu cei ai câmpurilor. Ecuația (3.55) a fost scrisă sub forma respectivă pentru a ne asigura că expresia care rezultă ascultă de condiția de simetrie la permutarea intrinsecă. Astfel, în expresia lui $\chi^{(2)}$ apar șase termeni. Cu folosirea operatorului de permutare $\mathscr{P}_I$, $\chi^{(2)}$ poate fi scrisă ca suma a trei termeni care pot fi exprimați fiecare ca o diagramă de energie (figura 3.2).



a) **b)** **c)**

Fig. 3.2.

3.2.4. Susceptibilitatea neliniară de ordinul al treilea

Deducerea susceptibilității neliniare de ordinul al treilea se face în mod similar cu deducerea susceptibilității neliniare de ordinul al doilea. Momentul de dipol electric de al treilea ordin va fi definit de expresia:

$$\left\langle \overline{p}_e^{(3)}\right\rangle=\left\langle \psi^{(0)}\middle|\hat{\overline{\mu}}_e\middle|\psi^{(3)}\right\rangle+\left\langle \psi^{(1)}\middle|\hat{\overline{\mu}}_e\middle|\psi^{(2)}\right\rangle+\left\langle \psi^{(2)}\middle|\hat{\overline{\mu}}_e\middle|\psi^{(1)}\right\rangle+\left\langle \psi^{(3)}\middle|\hat{\overline{\mu}}_e\middle|\psi^{(0)}\right\rangle, \tag{3.56}$$

unde sunt reținuți termenii de ordinul al treilea în câmp electric. Calculele conduc la:

$$\left\langle \hat{\overline{p}}_e^{(3)}\right\rangle=$$

$$=\frac{1}{\hbar^3}\sum_{pqr}\sum_{mnv}\Bigg\{\frac{\overline{\mu}_{gv}\left[\overline{\mu}_{vn}\overline{E}(\omega_r)\right]\left[\overline{\mu}_{nm}\overline{E}(\omega_q)\right]\left[\overline{\mu}_{mg}\overline{E}(\omega_p)\right]}{\left(\omega_{vg}-\omega_r-\omega_q-\omega_p\right)\left(\omega_{ng}-\omega_q-\omega_p\right)\left(\omega_{mg}-\omega_p\right)}\exp\left[i\left(\omega_p+\omega_q+\omega_r\right)t\right]+$$

$$+\frac{\left[\overline{\mu}_{vg}\cdot\overline{E}(\omega_r)\right]^{*}\overline{\mu}_{vn}\left[\overline{\mu}_{nm}\cdot\overline{E}(\omega_q)\right]\left[\overline{\mu}_{mg}\cdot\overline{E}(\omega_p)\right]}{\left(\omega_{vg}^{*}-\omega_r\right)\left(\omega_{ng}-\omega_q-\omega_p\right)\left(\omega_{mg}-\omega_p\right)}\exp\left[-i\left(\omega_p+\omega_q-\omega_r\right)t\right]+$$

$$+\frac{\left[\overline{\mu}_{vg}\cdot\overline{E}(\omega_r)\right]^{*}\left[\overline{\mu}_{nv}\cdot\overline{E}(\omega_q)\right]^{*}\overline{\mu}_{nm}\left[\overline{\mu}_{mg}\cdot\overline{E}(\omega_p)\right]}{\left(\omega_{vg}^{*}-\omega_q\right)\left(\omega_{ng}^{*}-\omega_r-\omega_q\right)\left(\omega_{mg}-\omega_p\right)}\exp\left[-i\left(\omega_p-\omega_q-\omega_r\right)t\right]+$$

$$+\frac{\left[\overline{\mu}_{vg}\cdot\overline{E}(\omega_r)\right]^*\left[\overline{\mu}_{nv}\cdot\overline{E}(\omega_q)\right]^*\left[\overline{\mu}_{mn}\cdot\overline{E}(\omega_p)\right]^*\overline{\mu}_{mg}}{\left(\omega_{vg}^*-\omega_q\right)\left(\omega_{ng}^*-\omega_r-\omega_q\right)\left(\omega_{mg}^*-\omega_r-\omega_q-\omega_p\right)}\exp\left[-i\left(\omega_p+\omega_q+\omega_r\right)t\right]\Bigg\}. \tag{3.57}$$

Înlocuind frecvențele negative prin contrapărțile lor pozitive, (3.57) devine

$$\left\langle\hat{\overline{p}}_e^{(3)}\right\rangle=\frac{1}{\hbar^3}\sum_{pqr}\sum_{mnv}\Bigg\{\Bigg(\frac{\overline{\mu}_{gv}\left[\overline{\mu}_{vn}\overline{E}(\omega_r)\right]\left[\overline{\mu}_{nm}\overline{E}(\omega_q)\right]\left[\overline{\mu}_{mg}\overline{E}(\omega_p)\right]}{\left(\omega_{vg}-\omega_r-\omega_q-\omega_p\right)\left(\omega_{ng}-\omega_q-\omega_p\right)\left(\omega_{mg}-\omega_p\right)}+$$

$$+\frac{\left[\overline{\mu}_{gv}\cdot\overline{E}(\omega_r)\right]\overline{\mu}_{vn}\left[\overline{\mu}_{nm}\cdot\overline{E}(\omega_q)\right]\left[\overline{\mu}_{mg}\cdot\overline{E}(\omega_p)\right]}{\left(\omega_{vg}^*+\omega_r\right)\left(\omega_{ng}-\omega_q-\omega_p\right)\left(\omega_{mg}-\omega_p\right)}+$$

$$+\frac{\left[\overline{\mu}_{vg}\cdot\overline{E}(\omega_r)\right]\left[\overline{\mu}_{vn}\cdot\overline{E}(\omega_q)\right]\overline{\mu}_{nm}\left[\overline{\mu}_{mg}\cdot\overline{E}(\omega_p)\right]}{\left(\omega_{vg}^*+\omega_r\right)\left(\omega_{ng}^*+\omega_r+\omega_q\right)\left(\omega_{mg}-\omega_p\right)}+$$

$$+\frac{\left[\overline{\mu}_{vg}\cdot\overline{E}(\omega_r)\right]\left[\overline{\mu}_{vn}\cdot\overline{E}(\omega_q)\right]\left[\overline{\mu}_{nm}\cdot\overline{E}(\omega_p)\right]\overline{\mu}_{mg}}{\left(\omega_{vg}^*+\omega_r\right)\left(\omega_{ng}^*+\omega_r+\omega_q\right)\left(\omega_{mg}^*+\omega_r+\omega_q+\omega_p\right)}\Bigg)\exp\left[-i\left(\omega_p+\omega_q+\omega_r\right)t\right]\Bigg\}. \tag{3.58}$$

Definind polarizația neliniară macroscopică și dezvoltând-o în componente Fourier:

$$\overline{\mathbf{P}}^{(3)}=N\left\langle\overline{p}^{(3)}\right\rangle=\sum_s P^{(3)}(\omega_s)\exp\left[-i\omega_s t\right] \tag{3.59}$$

și scriind polarizația neliniară de al treilea ordin ca funcție de susceptibilitatea neliniară de al treilea ordin $\chi^{(3)}$:

$$P_l^{(3)}\left(\omega_p+\omega_q+\omega_e\right)=\sum_{ij}\sum_{(kpqr}\chi_{lkji}^{(3)}\left(\omega_\sigma,\omega_r,\omega_q,\omega_p\right)E_k(\omega_r)E_j(\omega_q)E_i(\omega_p), \tag{3.60}$$

se obține următoarea expresie pentru $\chi^{(3)}$:

$$\chi_{lkji}^{(3)}\left(\omega_\sigma,\omega_r,\omega_q,\omega_p\right)=\frac{N}{\hbar^3}\mathcal{P}_{\mathrm{I}}\sum_{\mathrm{mnv}}\Bigg\{\frac{\mu_{gv}^l\mu_{vn}^k\mu_{nm}^j\mu_{mg}^i}{\left(\omega_{vg}-\omega_r-\omega_q-\omega_p\right)\left(\omega_{ng}-\omega_q-\omega_p\right)\left(\omega_{mg}-\omega_p\right)}+$$

$$+\frac{\mu_{gv}^k\mu_{vn}^l\mu_{nm}^j\mu_{mg}^i}{\left(\omega_{vg}^*+\omega_r\right)\left(\omega_{ng}-\omega_q-\omega_p\right)\left(\omega_{mg}-\omega_p\right)}+\frac{\mu_{gv}^k\mu_{vn}^j\mu_{nm}^l\mu_{mg}^i}{\left(\omega_{vg}^*+\omega_r\right)\left(\omega_{ng}^*+\omega_r+\omega_q\right)\left(\omega_{mg}-\omega_p\right)}+$$

$$+\frac{\mu_{gv}^k\mu_{vn}^j\mu_{nm}^i\mu_{mg}^l}{\left(\omega_{vg}^*+\omega_r\right)\left(\omega_{ng}^*+\omega_r+\omega_q\right)\left(\omega_{mg}^*+\omega_r+\omega_q+\omega_p\right)}\Bigg\}, \tag{3.61}$$

unde, de asemenea, este folosit operatorul de permutare intrinsec. Ecuația (3.61) conține patru termeni, dar expresia completă pentru $\chi^{(3)}$ este scrisă prin evaluarea lui $\mathcal{P}_{\mathrm{I}}$ și ajunge să conțină 24 termeni. Ecuația (3.61) poate fi examinată în funcție de diagramele energiei expuse în figura 3.3.

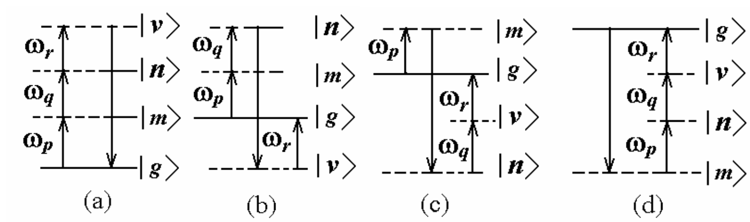


Fig. 3.3.

Metoda generală de calcul a susceptibilităților neliniare de diferite ordine, cu luarea în considerație a pierderilor care au loc în sistem, a fost elaborată de N. Bloembergen și Y.R. Shen(2), pe baza generalizării expresiilor susceptibilităților obținute pentru un dielectric nelinear ideal(3).

Introducându-se în formalismul matricei densitate ratele de relaxare se pot lua în considerare și efectele pierderilor datorită interacțiunilor dintre particulele care compun sistemul(4). În general, valorile teoretice ale susceptibilităților diferă de valorile măsurate cu aproximativ 15%(5).

(2) N. Bloembergen, Y.R. Shen, Phys. Rev., **A 133**, 37, (1964)
(3) P.N. Butcher, *Nonlinear optical phenomena*, Bulletin 200, Engineering Experiment Station, Ohio State University, Columbus – Ohio, (1964)
(4) H. Eicher, IEEE J. Quantum Electron, **QE-11**, 121, (1975)
(5) H. Walther, *Laser spectroscopy of atoms and molecules*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, (1976)