

5. Optică neliniară

În urma interacției dintre radiația laser intensă (cu ajutorul căreia se pot obține câmpuri electrice cu intensități mai mari de $10^6 \div 10^7$ V/cm, care încep să devină comparabile cu intensitatea câmpurilor electrice atomice $\approx 3 \cdot 10^8$ V/cm) și substanță, proprietățile acesteia se schimbă ca urmare a efectelor neliniare care apar [5.1]-[5.5].

5.1. Procese multifotonice fundamentale

5.1.1. Caracterizarea generală a proceselor multifotonice fundamentale

Descrierea fenomenologică a efectelor neliniare poate fi făcută cu ajutorul polarizării \vec{P} , indusă în mediu, care poate fi dezvoltată în serie de puteri ale câmpului intens aplicat \vec{E} , sub forma [5.1]:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots \quad (5.1)$$

Primul termen, care conține susceptibilitatea de ordinul de ordinul întâi $\chi^{(1)}$, caracterizează propagarea liniară a undelor electromagnetice și descriere proprietățile optice liniare ale mediului prin intermediul indicelui de refracție.

Ceilalți termeni, care conțin susceptibilitățile neliniare de diferite ordine $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \dots$, descriu propagarea undelor electromagnetice în medii în care se manifestă efecte neliniare.

Astfel, termenul al doilea, conține susceptibilitatea neliniară de ordinul doi $\chi^{(2)}$, a cărei valoare, cu mult mai mică decât cea de ordinul întâi, a fost pus în evidență o dată cu generarea celei de-a doua armonici optice, într-un cristal de cuarț care a fost excitat cu un laser cu rubin de mare putere. Efectele neliniare de ordinul doi pot fi descrise cu ajutorul polarizării neliniare corespunzătoare care este o funcție pătratică de amplitudinea câmpurilor [5.3]

$$P_i^{nl}(\omega_3, \vec{r}) = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \times \\ \times \exp[i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \vec{r} - i(\omega_1 + \omega_2)t] + c.c. \quad (5.2)$$

unde i, j, k specifică coordonatele carteziene. Polarizarea corespunzătoare sumei frecvențelor $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ acționează ca o sursă în ecuațiile Maxwell

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (5.3)$$

iar radiația emisă este proporțională cu $|\chi^{(2)}(\omega_3)|^2$. Susceptibilitatea neliniară de ordinul doi este de fapt un tensor de ordinul trei, care caracterizează sistemele care nu au centru de inversie. Relația (5.2) descrie generarea armonicii a doua dacă $\omega_1 = \omega_2$. Tot cu ajutorul relației (5.2), dacă se înlocuiește ω_2 cu $-\omega_2$ mai pot fi descrise fenomenele de generare parametrică a radiațiilor a căror frecvență este egală cu diferența frecvențelor $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$, fenomenul de *redresare* a luminii care constă în apariția unei tensiuni continue la capetele unui cristal piezoelectric excitat de o radiație intensă pentru care este îndeplinită condiția $\omega_2 = -\omega_1$ precum și efectul electrooptic liniar (Pockels) obținut în cazul în care $\omega_2 = 0$. Dacă frecvența ω_2 se află în domeniul undelor radio sau microundelor se obține fenomenul de modulare a frecvenței luminii. Întrucât susceptibilitatea neliniară de ordinul doi determină cuplarea a trei unde electromagnetice, cu ajutorul ei mai pot fi caracterizate și fenomenele de oscilație parametrică. Deși în mediile optice dense un rol important îl joacă corecțiile determinate de câmpurile locale care pot schimba valoarea lui $\chi^{(2)}$, descrierea fenomenologică a fenomenelor amintite mai sus nu este afectată de aceste corecții.

Al treilea termen al dezvoltării, care conține susceptibilitatea neliniară de ordinul trei $\chi^{(3)}$, determină efecte neliniare ca: absorbția a doi fotoni, generarea armonicii a treia, împrăștierea Raman stimulată, mixarea neliniară, dependența indicelui de refracție de intensitate, care sunt prezentate în fig. 5. 1 a)-f) pentru atomii de Na. În mediile caracterizate prin existența unui centru de inversie, efectele neliniare de ordinul trei sunt descrise de polarizarea neliniară corespunzătoare care depinde de cubul amplitudinilor câmpului electric printr-o relație de forma:

$$P_i^{nl}(\omega_4, \vec{r}) = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \times \\ \times E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3) \exp[i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3) \vec{r} - i\omega_4 t] + c.c. \quad (5.4)$$

și în acest caz polarizarea neliniară de ordinul trei corespunzătoare sumei frecvențelor $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ acționează ca o sursă în ecuația undelor

generând radiații a căror intensitate este proporțională cu $|\chi_{ijk}^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4)|^2$.

5.1.2. Exemple de procese multifotonice fundamentale

Absorbția a doi fotoni. Fenomenul de absorbție a doi fotoni are loc atunci când frecvența corespunzătoare tranziției între două stări $|g\rangle \rightarrow |f\rangle$ care au aceeași paritate îndeplinește condiția: $\omega_{gf} = \omega_1 + \omega_2$ (fig. 5. 1 a), b)).

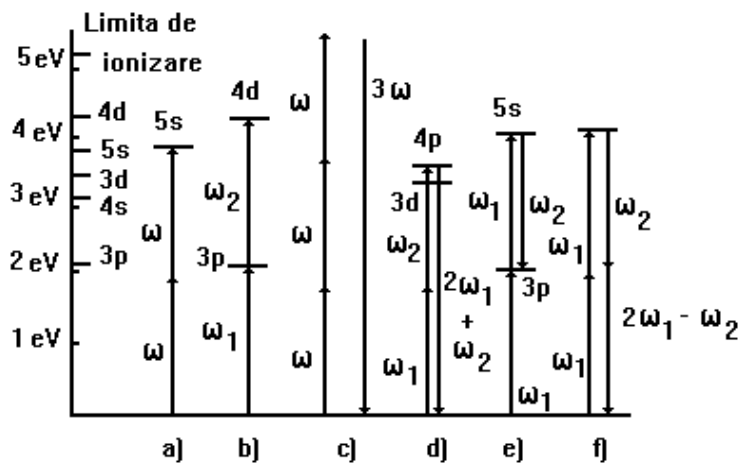


Fig. 5. 1a)-f). Exemple de procese multifotonice fundamentale: a) absorbția a doi fotoni de frecvențe egale; b) absorbția a doi fotoni de frecvențe diferite; c) generarea armonicii a treia; d) mixarea parametrică a patru unde și generarea unei radiații cu frecvența $\omega_4 = 2\omega_1 + \omega_2$; e) efect Raman stimulat; f) mixarea parametrică a patru unde și generarea unei radiații cu frecvența $\omega_4 = 2\omega_1 - \omega_2$.

Absorbția a doi fotoni poate fi obținută și cu ajutorul unui singur fascicul laser ($\omega_1 = \omega_2$) și joacă un rol important în spectroscopia neliniară. Procesul de absorbție a doi fotoni se deosebește de procesele de absorbție în cascadă care implică un singur foton, prin lărgimea liniilor și a ratelor de relaxare care sunt determinate de populația nivelului intermediar.

Generarea armonicii a treia. Fenomenul de generare a armonicii a treia este descris de polarizarea și respectiv susceptibilitatea neliniară de ordinul trei corespunzătoare frecvenței $\omega_4 = 3\omega_1$, unde $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$ (fig. 5. 1 c)).

Fenomene de generare parametrică prin mixarea a patru unde. Generarea unei radiații cu frecvența $\omega_4 = 2\omega_1 + \omega_2$ a cărei intensitate este

proporțională cu $\left| \chi_{ijk}^{(3)}(-2\omega_1 - \omega_2; \omega_2, \omega_1) \right|^2$ este posibilă dacă în relația (5.4) se consideră $\omega_3 = \omega_1$ (fig. 5. 1 d)). Aceasta a fost observată experimental în vapori de Na și a permis conversia unei radiații cu frecvența corespunzătoare unui laser cu $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ din domeniul IR al spectrului, într-o nouă radiație din domeniul UV. De asemenea, au mai fost obținute radiații cu frecvența $\omega_4 = 2\omega_1 - \omega_2$, rezultate în urma înlocuirii frecvenței ω_2 cu $-\omega_2$ (fig. 5. 1 f)).

Efect Raman stimulat. Dacă diferența dintre cele două frecvențe $\omega_1 - \omega_2 = \omega_{fg}$ corespunde despicării energetice a nivelelor $|f\rangle$ și $|g\rangle$ și în plus ω_2 se înlocuiește cu $-\omega_2$, relația (5.2) descrie procesul de absorbție negativă sau de emisie stimulat a radiației cu frecvența ω_2 a cărei intensitate este proporțională cu intensitatea radiației cu frecvența ω_1 (fig. 5. 1 e)). Efectul Raman stimulat astfel obținut poate deveni rezonant dacă frecvența ω_1 este aproximativ egală cu frecvența de tranziție dintre două nivele care implică un singur foton.

Dependența indicelui de refracție de intensitatea radiației. Saturarea absorbției. În cazul când frecvențele radiațiilor îndeplinesc condițiile $\omega_3 = \omega_1$ și $\omega_2 = -\omega_1$ polarizarea neliniară corespunzătoare frecvenței $\omega_4 = \omega_1$ este dată de relația:

$$P^{nl}(\omega_1) = \chi^{(3)}(-\omega_1; \omega_1, -\omega_1, \omega_1) E(\omega_1) E^*(\omega_1) E(\omega_1) \quad (5.5)$$

Dacă nu este îndeplinită condiția de rezonanță, susceptibilitatea neliniară de ordinul trei $\chi^{(3)}$ este reală și aceasta corespunde unei dependențe a indicelui de refracție de intensitatea radiației. Valorile indicelui de refracție sunt pozitive și cresc foarte mult dacă fenomenul de excitare are loc aproape la rezonanță și este îndeplinită condiția $\omega_{fg} - \omega_1 > 0$. Întrucât în centrul fasciculului intensitatea radiației este maximă, în această regiune și indicele de refracție atinge valorile cele mai mari, obținându-se astfel o focalizare (*autofocalizare*) a fasciculului. În apropierea rezonanței, pentru frecvențe care satisfac relația $\omega_{fg} - \omega_1 < 0$, susceptibilitatea devine negativă și apare fenomenul de defocalizare (*autodefocalizare*). Întrucât și partea imaginară a susceptibilității (care la rezonanță devine o mărime complexă) este negativă, rezultă că și absorbția liniară scade cu creșterea intensității radiației. Aceasta este fenomenul de saturare a absorbției care tinde să egalizeze populațiile nivelelor $|f\rangle$ și $|g\rangle$ implicate în tranziții.

Efectele neliniare stau la baza fabricării convertorilor de frecvență, care transformă radiația unui laser prin fenomenele de generare de armonici sau de mixare neliniară într-o nouă radiație coerentă cu frecvență diferită de cea a sursei, aceasta conducând la o importantă extindere a spectrului radiațiilor coerente. De asemenea, aceste efecte sunt utilizate pentru confecționarea cuplorilor direcționali,

iar studiul lor permite obținerea de informații privind proprietățile microscopice ale atomilor și moleculelor care compun mediul neliniar.

5.2. Teoria susceptibilităților optice neliniare

5.2.1. Deducerea formulei susceptibilității neliniare de ordinul n în aproximația neglijării structurii fine a nivelelor energetice

Pentru a deduce formula susceptibilității neliniare de ordinul n , se consideră că răspunsul mediului aflat în interacție cu un câmp electric exterior are un caracter local din punct de vedere al întinderii spațiale. Această aproximație se bazează pe luarea în considerație numai a interacțiilor electrice de dipol. Dacă se iau în calcul interacțiile de multipol apar variații spațiale ale câmpurilor datorită forțelor de interacție intermoleculare. Fenomenele legate de contribuția termenilor de multipol joacă un rol important în procesele de ionizare care se produc prin absorbția a doi fotoni, în cele de generare a armonicilor a doua în domeniul microundelor și altele, care în ultimul timp prezintă un interes din ce în ce mai mare.

Dacă se neglijează polarizarea spontană care există în mediu în absența câmpului, pe baza relației (5.1) se poate scrie

$$\vec{P}(t) = \vec{P}^{(0)} + \vec{P}^{(1)}(t) + \vec{P}^{(2)}(t) + \dots + \vec{P}^{(r)}(t) + \dots \quad (5.6)$$

Polarizarea de ordinul r , $\vec{P}^{(r)}(t)$, poate fi exprimată cu ajutorul transformatei Fourier

$$E(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} E(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (5.7)$$

a câmpului electric aplicat,

$$E(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} E(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (5.8)$$

printr-o relație de forma:

$$P^{(r)}(t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_1 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_r \chi_{\sigma\alpha_1 \dots \sigma_r}^{(r)}(\omega_1, \dots, \omega_r) \times \\ \times E_{\alpha_1}(\omega_1) \dots E_{\alpha_r}(\omega_r) e^{-it \sum_{m=1}^r \omega_m} \quad (5.9)$$

în care $\chi_{\sigma\alpha_1 \dots \alpha_r}^{(r)}$ reprezintă tensorul susceptibilității de ordinul r . Tensorul susceptibilității poate fi ales în așa fel încât să fie invariant față de $r!$ permutări ale perechilor $\alpha_1\omega_1, \alpha_2\omega_2, \dots, \alpha_r\omega_r$, aceasta fiind așa-numita proprietate de permutare a simetriilor.

Pentru a obține formula explicită a tensorului susceptibilității se consideră un mediu de volum V care conține N particule încărcate (electroni sau ioni) cu sarcinile q_i și cu vectorii de poziție \vec{r}_i . Dacă nu se ia în considerare câmpul magnetic generat de câmpul electric $E(t)$, iar sistemul de particule este considerat ca un întreg, momentul de dipol \vec{d} al sistemului de particule încărcate este:

$$\vec{d} = \sum_i q_i \vec{r}_i. \quad (5.10)$$

Polarizarea macroscopică, definită ca fiind media momentului de dipol pe unitatea de volum, este dată de relația:

$$\vec{P}(t) = V^{-1} \langle \vec{d} \rangle. \quad (5.11)$$

Cu ajutorul operatorului densitate al sistemului de particule $\rho(t)$, relația (5.11) se mai poate scrie astfel

$$P(t) = V^{-1} \text{Urm}\{\rho(t)d\}. \quad (5.12)$$

Ecuția de mișcare a operatorului densitate ρ , care descrie evoluția în timp a sistemului de particule este:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho(t) = [H, \rho(t)] = [H_0 + H_i(t), \rho(t)] \quad (5.13)$$

unde hamiltonianul întregului ansamblu H (sistem de particule+câmp) este format din hamiltonianul sistemului neperturbat H_0 și din hamiltonianul ce caracterizează interacția

$$H_i(t) = -\vec{d}\vec{E}(t). \quad (5.14)$$

(Pentru simplificarea scrierii în continuare operatorii nu sunt marcați cu semnul $\hat{}$). Rezolvarea ecuației (5.12) se face pe baza teoriei perturbațiilor, admitând pentru operatorul densitate o dezvoltare în serie de puteri de forma

$$\rho(t) = \rho_0 + \rho_1(t) + \rho_2(t) + \dots + \rho_r(t) + \dots \quad (5.15)$$

În relația (5.15)

$$\rho_0 = \frac{e^{-H_0/kT}}{\text{Urm}(e^{-H_0/kT})} \quad (5.16)$$

reprezintă operatorul densitate la echilibru, k constanta Boltzmann, iar T temperatura absolută. Pe baza modelului prezentat în lucrarea [5.3] elementul de matrice de ordinul r al operatorului densitate (5.15) se determină cu ajutorul relației generale:

$$U_0(-t)\rho_r(t)U_0(t) = i\hbar^{-r} \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \dots \int_{-\infty}^{t_{r-1}} dt \times \\ \times [H'_i(t_1), [H'_i(t_2), \dots [H'_i(t_r, \rho_0)]] \dots], \quad (5.17)$$

unde

$$H'_i(t) = U_0(-t)H_i(t)U_0(t), \quad (5.18)$$

iar

$$U_0(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t} \quad (5.19)$$

reprezintă operatorul de evoluție în timp în absența perturbației care se bucură de proprietățile

$$U_0(0) = 1 \quad (5.20)$$

$$U_0(t)U_0(-t) = 1. \quad (5.21)$$

Înlocuind dezvoltarea (5.15) în relația (5.12) se obține pentru polarizarea neliniară de ordinul r expresia:

$$\vec{P}^{(r)}(t) = V^{-1} \cdot \text{Urm}[\rho_r(t)\vec{d}] \text{ pentru } r \neq 0. \quad (5.22)$$

Tensorul susceptibilității de ordinul r se obține în urma înlocuirii expresiei (5.17) în (5.22) și comparării cu relația (5.9), sub forma

$$\chi_{\sigma\alpha_1, \dots, \alpha_r}^{(r)}(\omega_1, \dots, \omega_r) = \frac{1}{r!} \sum \frac{1}{V(-i\hbar)^r} \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \times \\ \times \int_{-\infty}^{t_{r-1}} dt_r \text{Urm}\left\{\rho_0 \left[\dots \left[d_{\alpha_r}, d_{\alpha_1}(t_1), d_{\alpha_2}(t_2) \dots \times d_{\alpha_r}(t_r) \right] \right] \cdot \exp\left[-i \sum_{m=1}^r \omega_m t_m\right]\right\}. \quad (5.23)$$

În relația (5.23) însumarea are loc după toate cele $r!$ permutări ale perechilor $\alpha_1\omega_1, \dots, \alpha_r\omega_r$.

Dacă se consideră că sistemul este format dintr-un număr N de particule (atomi sau molecule) independente, hamiltonianul și respectiv momentul de dipol al întregului sistem se înlocuiesc în relațiile (5.10) și (5.13) cu sume de forma

$$H_0 = \sum_m H_m \quad (5.24)$$

$$\vec{d} = \sum_m \vec{d}_m. \quad (5.25)$$

De asemenea, operatorul densitate al întregului sistem la echilibru este dat de produsul celor N operatori ai particulelor care compun sistemul

$$\rho_0 = \rho_1 \dots \rho_m \dots \rho_N \quad (5.26)$$

unde:

$$\rho_m = \left[\frac{e^{-H_0/kT}}{\text{Urm}(e^{-H_0/kT})} \right]^{1/N} \cdot e^{-\frac{H_m}{kT}}. \quad (5.27)$$

Similar, se poate scrie

$$U_0(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t} = U_1(t)U_2(t) \dots U_m(t) \dots U_N(t) \quad (5.28)$$

unde

$$U_m(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H_m t} \quad (5.29)$$

Deși modelul sistemului format din N particulele independente prezentat prin relațiile (5.24)-(5.29) este numai aproximativ, cu ajutorul lui se poate pune în evidență conținutul fizic al susceptibilităților.

Notând cu $\vec{\varepsilon}_i$ vectorii unitate ai polarizării și cu a, b_1, \dots, b_n stările energetice ale particulelor sistemului (atomi, molecule) considerate în repaus (a specificând starea fundamentală), în urma calculului integralelor din relația (5.23) se obține pentru susceptibilitatea neliniară de ordinul n relația:

$$\chi_{\sigma\alpha_1, \dots, \alpha_n}^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1 \dots \omega_n) = S_T \times \sum_{ab_1 \dots b_n} \rho_{aa}^0 \times$$

$$\times \frac{\vec{\varepsilon}_\sigma^* \vec{d}_{ab_1}^\sigma \vec{\varepsilon}_1 \vec{d}_{b_1 b_2}^{\alpha_1} \dots \vec{\varepsilon}_n \vec{d}_{b_{n-1} b_n}^{\alpha_{n-1}}}{\left(\omega_{ab_1} - \omega_1 - \omega_2 - \dots - \omega_n\right) \left(\omega_{ab_2} - \omega_2 - \omega_3 - \dots - \omega_n\right) \dots \left(\omega_{ab_n} - \omega_n\right)}$$

$$\cdot \frac{n_0}{n! \hbar^n \varepsilon_0} \quad (5.30)$$

Operația de însumare din relația (5.30) are loc după toate stările excitate legate urmând ca pentru stările libere suma să fie înlocuită printr-o integrală; S_T reprezintă așa-numita *operație de simetrizare totală*, conform căreia însumarea mai trebuie să aibă loc și după cele $n!$ permutări ale perechilor $\alpha_1 \omega_1, \dots, \alpha_n \omega_n$.

Pentru deducerea formulei susceptibilității neliniare de ordinul n (relația (5.30)) s-a ținut seama că frecvențele de tranziție ω_{ij} între două stări de energie E_i și E_j verifică relația, iar

$$\omega_\sigma = \omega_1 + \dots + \omega_n \quad (5.31)$$

În relația (5.30) $n_0 = \frac{N}{V}$ reprezintă densitatea de particule, iar ρ_{aa}^0 probabilitatea de ocupare a nivelului fundamental la echilibru termic. Considerând starea atomilor sau moleculelor aflate în mișcare de rotație descrisă de vectorul de stare $|\gamma J N\rangle$, probabilitatea de ocupare a nivelului fundamental poate fi scrisă astfel

$$\sum_a \rho_{aa}^0 = \sum_{N_a} \overline{\rho(\gamma_a J_a N_a)} \quad (5.32)$$

unde $\overline{\rho(\gamma_a J_a)}$ reprezintă probabilitatea ca molecula neperturbată din exterior să ocupe o stare de energie $\hbar \Omega_{\gamma_a J_a N_a}$ cu degenerarea $2J_a + 1$, numărul cuantic N_a specificând starea energetică.

Admițând că vectorii polarizare $\vec{\epsilon}_i$ și $\vec{\epsilon}_i^*$ (sau componentele câmpurilor $E(\omega_i), E^*(\omega_i)$ la frecvențele ω_i) acționează ca niște operatori de creare respectiv de anihilare a fotonilor, relația (5.30) poate fi reprezentată și grafic ca în fig. 5. 2.

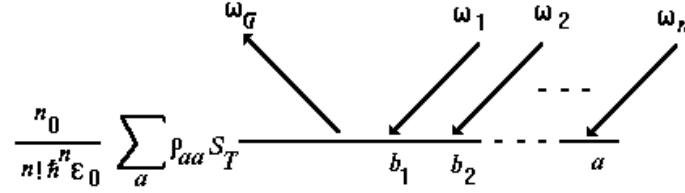


Fig. 5. 2. Reprezentarea grafică a proceselor de creare și respectiv de anihilare a fotonilor.

Într-o astfel de reprezentare săgeata cu vârful în jos specifică fenomenul de absorbție al unui foton cu frecvență pozitivă (ω_i), care este asociat cu anihilarea sa, iar săgeata cu vârful în sus specifică fenomenul de emisie al unui foton cu frecvență negativă ($-\omega_i$), care le rândul său este asociat cu crearea sa. Această reprezentare poate fi folosită la calculul susceptibilităților neliniare de diferite ordine.

Astfel, în cazul susceptibilității neliniare de ordinul trei pentru

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega \quad (5.33)$$

relația (5.30) devine

$$\begin{aligned} \chi^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega\omega) = & \frac{n_0}{\hbar^3 \epsilon_0} \sum_{ab_1b_2b_3} \rho_{aa}^0 \times \left[\frac{\vec{\epsilon}_{3\omega}^* \cdot \vec{d}_{ab_1} \cdot \vec{\epsilon}_\omega \cdot \vec{d}_{b_1b_2} \cdot \vec{\epsilon}_\omega \cdot \vec{d}_{b_2b_3} \cdot \vec{\epsilon}_\omega \cdot \vec{d}_{b_3a}}{(\omega_{b_1a} - 3\omega)(\omega_{b_2a} - 2\omega)(\omega_{b_3a} - \omega)} + \right. \\ & + \frac{\vec{\epsilon}_\omega \cdot \vec{d}_{ab_1} \cdot \vec{\epsilon}_{3\omega}^* \cdot \vec{d}_{b_1b_2} \cdot \vec{\epsilon}_\omega \cdot \vec{d}_{b_2b_3} \cdot \vec{\epsilon}_\omega \cdot \vec{d}_{b_3a}}{(\omega_{b_1a} + \omega)(\omega_{b_2a} - 2\omega)(\omega_{b_3a} - \omega)} + \frac{\vec{\epsilon}_\omega \cdot \vec{d}_{ab_1} \cdot \vec{\epsilon}_\omega \cdot \vec{d}_{b_1b_2} \cdot \vec{\epsilon}_{3\omega}^* \cdot \vec{d}_{b_2b_3} \cdot \vec{\epsilon}_\omega \cdot \vec{d}_{b_3a}}{(\omega_{b_2a} + \omega)(\omega_{b_2a} + 2\omega)(\omega_{b_3a} - \omega)} + \\ & \left. + \frac{\vec{\epsilon}_\omega \cdot \vec{d}_{ab_1} \cdot \vec{\epsilon}_\omega \cdot \vec{d}_{b_1b_2} \cdot \vec{\epsilon}_\omega \cdot \vec{d}_{b_2b_3} \cdot \vec{\epsilon}_{3\omega}^* \cdot \vec{d}_{b_3a}}{(\omega_{b_1a} + \omega)(\omega_{b_2a} + 2\omega)(\omega_{b_3a} + 3\omega)} \right]. \quad (5.34) \end{aligned}$$

Operația de simetrizare totală S_T din relația (5.30) conduce la patru termeni diferiți, fiecare din ei apărând de șase ori în suma după toate stările energetice, conform reprezentării grafice din fig. 5. 3.

Analizând relația (5.30) se observă că dacă este îndeplinită condiția de rezonanță, expresia susceptibilității devine infinită. În acest caz trebuie să se țină seama de forțele de interacție dintre particulele care compun sistemul și de pierderi [5.3], iar în expresia hamiltonianului sistemului din relația (5.13) mai trebuie adăugat încă un termen care caracterizează pierderile și procesele de relaxare, astfel că ecuația de mișcare pentru operatorul densitate devine

$$i\hbar\dot{\rho} = [H_0, \rho] + [H_i, \rho] + i\hbar \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_p. \quad (5.35)$$

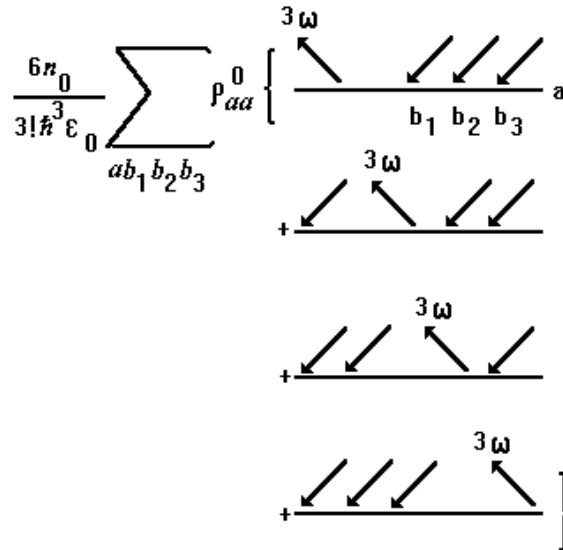


Fig. 5. 3. Reprezentarea grafică a termenilor care intervin în calcularea susceptibilității neliniare de ordinul trei (relația (5.34)).

Elementele de matrice diagonale și nediagonale care caracterizează pierderile se calculează cu ajutorul relațiilor:

$$\left(\frac{\partial \rho_{aa}}{\partial t} \right)_p = \sum_n w_{an} \rho_{nn} - \sum_n w_{na} \rho_{aa} \quad (5.36)$$

$$\left(\frac{\partial \rho_{ab}}{\partial t} \right)_p = -\gamma_{ab} \rho_{ab}. \quad (5.37)$$

Cele N elemente diagonale ale matricei care caracterizează pierderile determină $N-1$ timpi de relaxare longitudinală T_i , iar valorile lor inverse sunt tocmai valorile proprii ale determinantului ratelor de tranziție w_{nn} . Elementele nediagonale sunt legate de ratele de tranziție w_{ab}, w_{ba} care sunt determinate de valorile finite ale timpilor de viață. În cazul particular al unui sistem cuantic cu două nivele energetice a și b , ratele de relaxare γ_{ab} sunt date de relația:

$$\gamma_{ab} = \frac{1}{2T_1} = w_{ab} + w_{ba} \quad (5.38)$$

unde $\gamma_{ab} = T_2^{-1}$.

Soluția pentru operatorul densitate care determină o stare staționară a sistemului, se caută sub forma unei serii de puteri care verifică ecuațiile:

$$i\hbar\dot{\rho}^{(0)} = [H_0, \rho^{(0)}] + i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)\rho_p^{(0)} \quad (5.39)$$

$$i\hbar\dot{\rho}^{(1)} = [H_0, \rho^{(1)}] + i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)\rho_p^{(1)} + [H_i, \rho^{(0)}] \quad (5.40)$$

$$i\hbar\dot{\rho}^{(n)} = [H_0, \rho^{(n)}] + i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)\rho_p^{(n)} + [H_i, \rho^{(n-1)}]. \quad (5.41)$$

Cu ajutorul ecuației (5.39) se poate calcula operatorul densitate la echilibru termodinamic. Ecuația (5.40) determină răspunsul liniar al sistemului, $\rho^{(1)}$ conținând aceleași frecvențe ca și cele care intervin în hamiltonianul de interacție H_i . În aproximația de ordinul doi, $\rho^{(2)}$ pune în evidență procesele parametrice întrucât conține frecvențe corespunzătoare sumei, diferenței armonicilor câmpului excitator, cât și termeni liberi ca rezultat al interacției dintre doi termeni care conțin frecvențe egale dar de semn contrar. Termenii liberi pun în evidență, în primă aproximație, efectele de saturație. Înlocuind pe $\rho^{(2)}$ în ecuația care conține pe $\rho^{(3)}$ se obțin componentele Fourier ale operatorului densitate într-o nouă aproximație ș. a. m. d.

Astfel, considerând că sistemul interacționează cu două câmpuri de frecvențe ω_1 și ω_2 , hamiltonianul de interacție este

$$H_i = -\vec{d}\left(\vec{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \vec{E}_2 e^{-i\omega_2 t}\right). \quad (5.42)$$

Termenul liniar nediagonal care conține frecvența ω_1 se poate scrie sub forma:

$$\left\{\rho_{n''n'}^{(1)}\right\}^{(\omega_1)} = \frac{1}{2\hbar} \cdot \frac{\vec{d}_{n''n'} \cdot \vec{E}_1}{\omega_1 - \omega_{n''n'} + i\gamma_{n''n'}} \left(\rho_{n''n'}^{(0)} - \rho_{n'n''}^{(0)}\right) \quad (5.43)$$

unde $\rho_{n''n'}^{(0)}$ este dat de relația (5.16). Expresii similare se obțin și pentru termenii care conțin frecvențele $-\omega_1$ și $\pm\omega_2$.

Ținând seama de expresia termenului liniar $\rho^{(1)}$, se poate calcula cu ajutorul ecuației (5.41), termenul $\rho^{(2)}$ în aproximația de ordinul doi, prin înlocuirea indicelui n cu valoarea doi, sub forma:

$$\begin{aligned}
\left\{ \rho_{nn'}^{(2)} \right\}^{(\omega_1 + \omega_2)} &= \sum_{n'' \neq n, n'} \frac{(\vec{d}_{nn''} \vec{E}_2)(\vec{d}_{n''n'} \cdot \vec{E}_1)}{4\hbar^2 (\omega_1 + \omega_2 - \omega_{nn''} + i\gamma_{nn''})} \times \\
&\times \left(\frac{\rho_{n'n''}^{(0)} - \rho_{n''n''}^{(0)}}{\omega_1 - \omega_{n''n'} + i\gamma_{n''n'}} + \frac{\rho_{nn''}^{(0)} - \rho_{n''n''}^{(0)}}{\omega_2 - \omega_{nn''} + i\gamma_{nn''}} \right) + \\
+ \sum_{n'' \neq n, n'} \frac{(\vec{d}_{nn''} \vec{E}_1)(\vec{d}_{n''n'} \cdot \vec{E}_2)}{4\hbar^2 (\omega_1 + \omega_2 - \omega_{nn''} + i\gamma_{nn''})} &\cdot \left(\frac{\rho_{n'n''}^{(0)} - \rho_{n''n''}^{(0)}}{\omega_2 - \omega_{n''n'} + i\gamma_{n''n'}} + \frac{\rho_{nn''}^{(0)} - \rho_{n''n''}^{(0)}}{\omega_1 - \omega_{nn''} + i\gamma_{nn''}} \right). \quad (5.44)
\end{aligned}$$

Folosind acest procedeu se pot obține expresiile termenilor $\rho^{(n)}$ în diferite ordine de aproximație, iar cu ajutorul lor se poate calcula expresia polarizării și respectiv a susceptibilității corespunzătoare.

La rezonanță, termenii $i\gamma_{nn}$ joacă un rol foarte important în evidențierea efectelor parametrice și de saturație. Dacă nu este îndeplinită condiția de rezonanță, termenii $i\gamma_{nn}$ pot fi neglijați, iar susceptibilitatea neliniară de diferite ordine se calculează cu ajutorul relației (5.30).

Pentru a pune în evidență procesele parametrice și de saturație cu ajutorul polarizării, respectiv a susceptibilității neliniare, se consideră un sistem cu două nivele energetice a și b aflat în interacție cu două câmpuri de frecvențe ω_1 și ω_2 , astfel că expresia hamiltonianului de interacție este dată de relația (5.42).

Considerând că

$$\gamma_{ab}^{-1} = T_2 \quad (5.45)$$

ecuațiile de mișcare pentru operatorul densitate devin:

$$i\hbar \dot{\rho}_{ab} = -\hbar(\omega_{ba} + i/T_2)\rho_{ab} + H_i(\rho_{bb} - \rho_{aa}) \quad (5.46)$$

$$i\hbar \dot{\rho}_{ba} = \hbar(\omega_{ba} - i/T_2)\rho_{ba} - H_i(\rho_{bb} - \rho_{aa}) \quad (5.47)$$

$$i\hbar(\dot{\rho}_{bb} - \dot{\rho}_{aa}) = 2(H_i\rho_{ab} - \rho_{ba}H_i) - (i\hbar/T_1)(\rho_{bb} - \rho_{aa} - \rho_{bb}^{(0)} + \rho_{aa}^{(0)}) \quad (5.48)$$

$$\rho_{aa} + \rho_{bb} = 1. \quad (5.49)$$

Admițând că operatorul momentului de dipol are numai elemente nediagonale, în aproximația de ordinul întâi rezultă

$$\rho_{ba}^{(1)}(\omega_1) = -\frac{\vec{d}_{ba} \vec{E}_1}{\omega_1 - \omega_{ba} + i/T_2} (\rho_{aa}^{(0)} - \rho_{bb}^{(0)}). \quad (5.50)$$

Ținând seama că:

$$\rho_{ba}^{(\omega_1)} = \rho_{ab}^{*(-\omega_1)} \quad (5.51)$$

se pot obține și expresiile pentru $\rho_{ba}^{(1)}(\omega_2)$, $\rho_{ab}^{(1)}(\omega_1)$ și $\rho_{ab}^{(1)}(\omega_2)$.

În aproximația de ordinul doi, termenii liberi obținuți cu ajutorul diferenței dintre elementele diagonale ale densității,

$$\begin{aligned} \left\{ \rho_{ab}^{(2)} - \rho_{aa}^{(2)} \right\}^{(0)} &= \\ &= \left[\frac{-2T_1 T_2 \hbar^{-2} |\bar{d}_{ab}|^2 |\bar{E}_1|^2}{(\omega_1 - \omega_{ba})^2 T_2^2 + 1} + \frac{-2T_1 T_2 \hbar^{-2} |\bar{d}_{ab}|^2 |\bar{E}_2|^2}{(\omega_2 - \omega_{ba})^2 T_2^2 + 1} \right] \times \left\{ \rho_{bb}^{(0)} - \rho_{aa}^{(0)} \right\} \end{aligned} \quad (5.52)$$

caracterizează fenomenul de saturație (numitorul se dezvoltă în serie de puteri).

Tot în aproximația de ordinul doi, componentele diferențelor dintre elementele diagonale corespunzătoare diferenței frecvențelor

$$\begin{aligned} \left\{ \rho_{bb}^{(2)} - \rho_{aa}^{(2)} \right\}^{(\omega_1 - \omega_2)} &= \\ &= \frac{2\hbar^{-2} |\bar{d}_{ab}|^2 \bar{E}_1 \bar{E}_2^*}{\omega_1 - \omega_2 + i/T_1} \left[\frac{1}{\omega_2 - \omega_{ab} + i/T_2} + \frac{1}{\omega_1 - \omega_{ba} + i/T_2} \right] \left(\rho_{bb}^{(0)} - \rho_{aa}^{(0)} \right) \end{aligned} \quad (5.53)$$

și

$$\left\{ \rho_{bb}^{(2)} - \rho_{aa}^{(2)} \right\}^{(\omega_2 - \omega_1)} = \left[\left(\rho_{bb}^{(2)} - \rho_{aa}^{(2)} \right)^{(\omega_1 - \omega_2)} \right]^* \quad (5.54)$$

generează o polarizare cu frecvența $\pm(\omega_2 - \omega_1)$ care caracterizează procesele parametrice.

Dacă în relația (5.46) diferența $\rho_{bb} - \rho_{aa}$ este înlocuită cu expresia diferenței în aproximația de ordinul doi, se poate obține termenul $\rho_{ab}^{(3)}$ în aproximația de ordinul trei care conține componente cu frecvențele $2\omega_1 - \omega_2$ și $2\omega_2 - \omega_1$ care de asemenea caracterizează procesele parametrice. În cazul particular când $\omega_1 = -\omega_2$, $\rho_{ab}^{(3)}$ descrie generarea armonicii a treia.

Procedeeul poate continua la infinit, obținându-se aproximații succesive corespunzătoare puterilor câmpurilor E_1 și E_2 .

5.2.2. Proprietățile tensoriale ale susceptibilității

Întrucât susceptibilitatea leagă două mărimi fizice, polarizarea și câmpul electric, a căror semnificație este independentă de sistemul de coordonate în care sunt reprezentate, trebuie ca aceasta să se transforme într-un anumit fel pentru a menține relația amintită, adică ea are proprietăți tensoriale.

Într-un sistem de coordonate cartezian, tensorul susceptibilitate de ordinul doi are componente dintre care numai șase sunt independente din cauza proprietății de simetrie

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = \chi_{\beta\alpha}(\omega) \quad (5.55)$$

și poate fi scris sub forma

$$\begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{pmatrix}. \quad (5.56)$$

Proprietățile de transformare ale tensorului susceptibilitate sub acțiunea operațiilor de rotație a sistemului de coordonate sunt legate de proprietățile de simetrie ale mediului care la rândul lor determină forma tensorului susceptibilitate de ordinul doi. Astfel, dacă se consideră un mediu pentru care din punct de vedere al orientărilor, câmpul aplicat și polarizarea indusă rămân tot timpul paralele, elementele nediagonale ale tensorului susceptibilitate sunt nule. În plus, dacă mărimea polarizării induse nu depinde de orientarea mediului, elementele diagonale ale susceptibilității sunt egale.

Trecerea unui sistem de axe reciproc perpendiculare dintr-o poziție în alta $\{x_1, x_2, x_3\} \rightarrow \{x'_1, x'_2, x'_3\}$ sub acțiunea operației de rotație (fig. 5. 4) cu un anumit unghi este descrisă de următoarele ecuații

$$x'_\alpha = a_{\alpha\beta} x_\beta \quad (5.57)$$

unde $a_{\alpha\beta}$ sunt cosinușii unghiurilor între noile axe x'_α și cele vechi x_β , care determină matricea transformării:

$$A = \begin{pmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{pmatrix}. \quad (5.58)$$

Ținând seama de expresia polarizării în cele două sisteme de coordonate

$$P_\alpha = \varepsilon_0 \chi_{\alpha\beta} E_\beta \text{ și } P'_\alpha = \varepsilon_0 \chi'_{\alpha\delta} E'_\delta \quad (5.59)$$

și de relațiile de transformare ale coordonatelor (5.57) se poate obține expresia susceptibilității în noul sistem de coordonate sub forma:

$$\chi_{\alpha\beta} = a_{\alpha\gamma} \chi_{\gamma\delta} a_{\delta\beta}. \quad (5.60)$$

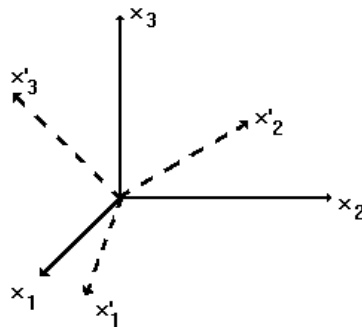


Fig. 5. 4. Rotația cu un anumit unghi a unui sistem de axe reciproc perpendiculare dintr-o poziție în alta $\{x_1, x_2, x_3\} \rightarrow \{x'_1, x'_2, x'_3\}$.

Cu ajutorul matricei transformării A , expresia matricei corespunzătoare susceptibilității în noul sistem de coordonate $\tilde{\chi}'$ devine:

$$\tilde{\chi}' = A\tilde{\chi}A^{-1} \quad (5.61)$$

unde A^{-1} reprezintă inversa matricei A care verifică relația

$$AA^{-1} = A^{-1}A = I, \quad (5.62)$$

I fiind matricea unitate. Pentru ca valoarea susceptibilității să fie aceeași în cele două sisteme de coordonate

$$\tilde{\chi}' = \tilde{\chi} \quad (5.63)$$

trebuie îndeplinită următoarea condiție

$$[A, \tilde{\chi}] = 0. \quad (5.64)$$

Cu ajutorul relației (5.63) se poate determina forma matricei susceptibilității ale cărei proprietăți de simetrie sunt determinate de proprietățile de simetrie ale mediului. Astfel, în cazul rotației sistemului de axe $x_1x_2x_3$ cu un

unghi $\frac{\pi}{2}$ în jurul axei x_3 matricea transformării este

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (5.65)$$

Forma tensorului susceptibilitate se poate obține cu ajutorul relației (5.64),

care în cazul operației de rotație cu un unghi $\frac{\pi}{2}$ devine:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (5.66)$$

În urma operației de identificare se obțin relațiile

$$-\chi_{xy} = \chi_{yx} \quad (5.67)$$

$$-\chi_{yy} = -\chi_{xx} \quad (5.68)$$

care implică:

$$\chi_{xy} = 0 \text{ și } \chi_{xx} = \chi_{yy}. \quad (5.69)$$

Ținând seama de proprietatea de simetrie (5.55) tensorul susceptibilității se obține sub forma:

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{zz} \end{pmatrix} \quad (5.70)$$

și corespunde de exemplu, unui cristal de KDP care are o simetrie tetragonală.

Proprietățile fizice ale unui cristal oarecare sunt determinate de elementele sale de simetrie cărora le corespund anumite operații de simetrie [5.3]. Astfel:

- centrului de simetrie i , îi corespunde operația de simetrie I , care constă în schimbarea semnului tuturor coordonatelor atomilor (moleculelor) care formează cristalul;

- planului de simetrie σ , îi corespunde operația de reflexie Σ , care schimbă semnul unei singure coordonate;

- axei proprii de rotație de ordinul n , C_n îi corespunde operația de rotație C_n^m care constă în rotația cristalului cu un unghi $\frac{2\pi}{n}$ în jurul axei respective;

- axei improprii de rotație de ordinul n , S_n îi corespunde operația de rotație cu un unghi $\frac{2\pi}{n}$ urmată de reflexia într-un plan perpendicular pe axa respectivă, S_n^m .

Combinății posibile ale acestor elemente de simetrie determină 32 de grupuri punctuale care la rândul lor definesc 32 de clase cristalografice corespunzătoare grupurilor punctuale de simetrie al cristalului. Cele 32 de clase cristalografice sunt grupate în șapte sisteme, cristalografice: triclinic, monoclinic, ortorombic, tetragonal, trigonal, hexagonal și cubic, prezentate în lucrarea [5.3]. Fiecărei clase îi corespunde o anumită notație care constă dintr-o succesiune de numere și litere m . Numerele reprezintă axele de rotație de ordin n , bara de deasupra numărului (dacă există) indică o operație de inversie, iar litera m definește un plan de reflexie. Cele mai des întâlnite notații sunt:

- axă de rotație: x ;

- axă de rotație urmată de inversie: \bar{x}

- axă de rotație și plan de simetrie perpendiculară pe axă: x/m ;

- axa de rotație și plane de simetrie paralele cu axa: xm ;

- axa de rotație, plan de simetrie normal pe axă și alte plane de simetrie paralele cu axa: x/mm ;

- axa de rotație, plan de simetrie normal pe axă, plane de simetrie paralele cu axa și plane de simetrie paralele cu axa și care fac un unghi de 45° cu planele de simetrie paralele cu axa: $x/mm\ m$.

Pe baza celor discutate mai sus, în lucrarea [5.3] sunt prezentate formelor tensorului susceptibilitate de diferite ordine pentru cele șapte sisteme cristalografice.

13.3. Teoria absorbției și emisiei multifotonice

13.3.1. Probabilitatea absorbției multifotonice în atomi

Studiul proceselor multifotonice este determinat de posibilitatea obținerii unor informații mai bogate privind proprietățile materialelor, cuplajului între stări

care nu sunt rezultate în urma unor tranziții de dipol electric, studiul efectelor neliniare, generarea de armonici optice și altele.

Pentru a se calcula probabilitatea și secțiunea eficace a tranzițiilor multifotonice care determină tăria și condiții de apariție a acestor procese, se folosește teoria perturbațiilor aplicată ecuației de mișcare pentru matricea densitate.

Hamiltonianul total H , este format din hamiltonianul sistemului neperturbat H_0 și un termen perturbativ H' considerat mult mai mic decât H_0 , care caracterizează interacția sistemului cu radiația laser.

$$H = H_0 + \lambda H' \quad (5.71)$$

unde λ este un parametru.

Fiecare element de matrice al operatorului densitate poate fi dezvoltat în serie de puteri ale parametrului λ , puterea lui λ indicând ordinul perturbației [5.7]

$$\rho_{ij} = \sum_p \lambda^p \rho_{ij}^{(p)}. \quad (5.72)$$

Probabilitatea de tranziție w este determinată de probabilitate pe unitatea de timp a tranziției dintr-o stare proprie în alta rezultată în urma tranzițiilor induse. Deci, considerând că la momentul inițial $t = 0$, sistemul se află în starea $|1\rangle$, adică

$$\rho_{ij}(t=0) = \delta_{i1} \delta_{j1} \quad (5.73)$$

probabilitatea de tranziție din starea $|1\rangle$ în starea $|k\rangle$ este:

$$w = \frac{\partial \rho_{kk}}{\partial t} \quad (5.74)$$

unde bara de deasupra indică medierea pe o perioadă corespunzătoare frecvenței, ea fiind necesară în cazul studiului evoluției populației în intervale de timp mai mari decât perioada perturbației.

Luând în considerare numai tranzițiile induse de radiația de pompaj și neglijând pe cele rezultate în urma proceselor de relaxare, ecuațiile de mișcare pentru elementele de matrice diagonale, respectiv nediagonale ale operatorului densitate sunt:

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{jj}^{(p)}}{\partial t} = [H', \rho^{(p-1)}]_{jj} \quad (5.75)$$

$$i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} + i\omega_{ij} + \frac{1}{\tau_{ij}} \right) \rho_{ij}^{(p)} = [H', \rho^{(p-1)}]_{ij}; i \neq j. \quad (5.76)$$

Pentru perturbația de ordin zero, cu condiția inițială (5.72) soluția ecuațiilor

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{jj}^{(0)}}{\partial t} = 0 \quad (5.77)$$

$$i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} + i\omega_{ij} + \frac{1}{\tau_{ij}} \right) \rho_{ij}^{(0)} = 0, i \neq j \quad (5.78)$$

este

$$\rho_{ij}^{(0)} = \delta_{i1} \delta_{j1}. \quad (5.79)$$

Ținând seama de relațiile (5.74) și (5.75), soluția ecuațiilor corespunzătoare perturbației de ordinul întâi

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{jj}^{(1)}}{\partial t} = \sum_k \left(H'_{jk} \rho_{kj}^{(0)} - \rho_{jk}^{(0)} H'_{kj} \right) \quad (5.80)$$

$$i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} + i\omega_{ij} + \frac{1}{\tau_{ij}} \right) \rho_{ij}^{(1)} = \sum_k \left(H'_{jk} \rho_{kj}^{(0)} - \rho_{jk}^{(0)} H'_{kj} \right) \quad (5.81)$$

pentru o perturbație sinusoidală

$$H' = \frac{\tilde{H}'}{2} \left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} \right) \quad (5.82)$$

corespunde unei stări staționare și are forma:

$$\rho_{i1}^{(1)} = \frac{\tilde{H}'_{i1} e^{i\omega t}}{2i\hbar \left(i\omega + i\omega_{i1} + \frac{1}{\tau_{i1}} \right)} + \frac{\tilde{H}'_{i1} e^{-i\omega t}}{2i\hbar \left(-i\omega + i\omega_{i1} + \frac{1}{\tau_{i1}} \right)}. \quad (5.83)$$

Înlocuind expresia lui $\rho_{i1}^{(1)}$ în relațiile (5.74), (5.75) se obține ecuația de mișcare pentru elementele de matrice diagonale de ordinul 2, $\rho_{jj}^{(2)}$:

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{jj}^{(2)}}{\partial t} = \left[-\frac{|\tilde{H}'_{i1}|^2}{4i\hbar \left(-i\omega - i\omega_{i1} + \frac{1}{\tau_{i1}} \right)} - \frac{|\tilde{H}'_{j1}|^2}{4i\hbar \left(-i\omega - i\omega_{j1} - \frac{1}{\tau_{j1}} \right)} \right] + c.c. \quad (5.84)$$

+termeni care depind de $e^{\pm 2i\omega t}$.

În urma operației de mediere, relația (5.84) devine

$$i\hbar \frac{\partial \overline{\rho_{jj}^{(2)}}}{\partial t} = \frac{i|\tilde{H}'_{j1}|^2}{2\hbar\tau_{j1}} \left[\frac{1}{(\omega - \omega_{j1})^2 + \frac{1}{\tau_{j1}^2}} + \frac{1}{(\omega + \omega_{j1})^2 + \frac{1}{\tau_{j1}^2}} \right]. \quad (5.85)$$

Când $\omega \cong \omega_{j1}$, primul termen al relației (5.85) crește foarte mult, obținându-se fenomenul de rezonanță care implică absorbția unui singur foton. În acest caz probabilitatea de absorbție a unui singur foton $w_{(1)}$ este dată de

$$w_{(1)} = \frac{\overline{\partial \rho_{jj}^{(2)}}}{\partial t} = \frac{|\tilde{H}'_{j1}|^2}{2\hbar^2} \pi g_L(\omega) \quad (5.86)$$

unde

$$g_L(\omega) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{1/T_2}{\left(\omega_{j1} - \omega\right)^2 + \left(\frac{1}{T_2}\right)^2} \quad (5.87)$$

reprezintă funcția de formă a liniei spectrale a lui Lorentz care determină forma liniei lărgite omogen.

În cazul unui mediu izotrop

$$|\tilde{H}'_{21}|^2 = \frac{|\vec{d}_{12}|^2}{3} |\vec{E}|^2 \quad (5.88)$$

iar probabilitatea tranziției de dipol dintre două nivele este dată de relația

$$w_{(1)} = \frac{|\vec{d}_{12}|^2 |\vec{E}|^2}{6\hbar^2} \pi g_L(\omega). \quad (5.89)$$

Dacă liniile sunt lărgite neomogen prin efect Doppler, în expresia probabilității (5.86) factorul Lorentz care determină forma liniei trebuie înlocuit cu unul de tip Gauss

$$g_G(\omega) = \frac{[(4/\pi)\ln 2]^{1/2}}{\Delta\omega_G} \exp\left[-4(\ln 2) \frac{(\omega_{j1} - \omega)^2}{(\Delta\omega_G)^2}\right] \quad (5.90)$$

unde ω_{j1} reprezintă frecvențele de tranziție ale atomului, iar $\Delta\omega_G$ este lărgimea liniei. Formula probabilității de tranziție este valabilă numai dacă întinderea spectrală a radiației este mult mai mică decât lărgimea liniei corespunzătoare tranzițiilor, iar raportul dintre frecvența tranzițiilor și lărgimea liniilor este mult mai mare decât unu, adică

$$\omega_{j1} \tau_{j1} \gg 1. \quad (5.91)$$

De asemenea, pentru ca medierea temporală să fie corectă trebuie ca timpul necesar tranziției să fie mare în comparație cu perioada perturbațiilor armonice.

Probabilitatea de absorbție a doi fotoni $w_{(2)}$ este definită cu ajutorul relației

$$w_{(2)} = \frac{\overline{\partial \rho_{jj}^{(4)}}}{\partial t}. \quad (5.92)$$

Pentru determinarea elementelor de matrice ale operatorului densitate, corespunzătoare perturbației de ordinele trei și patru se folosește același procedeu ca și pentru determinarea elementelor de ordinele unu și doi, prezentate mai înainte. Astfel, pentru probabilitatea de tranziție care determină absorbția a doi fotoni se obține expresia [5.7]:

$$w_{(2)} = \frac{\pi g_L(2\omega)}{8\hbar^4} \left| \sum_q \frac{\tilde{H}'_{jg} \tilde{H}'_{q1}}{\omega - \omega_{q1}} \right|^2 \quad (5.93)$$

unde

$$g_L(2\omega) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{1/\tau_{j1}}{(2\omega - \omega_{j1})^2 + 1/\tau_{j1}^2}. \quad (5.94)$$

Din relațiile (5.86) și (5.93) se observă că probabilitatea absorbției a doi fotoni este proporțională cu pătratul intensității radiației dacă hamiltonianul de interacție variază liniar cu câmpul (cum este cazul interacțiilor de dipol și cuadrupol electric sau magnetic) în timp ce probabilitatea de absorbție a unui singur foton variază liniar cu intensitatea radiației.

Cu ajutorul relației (5.93) se pot determina condițiile care trebuie impuse stărilor între care au loc tranzițiile pentru absorbția a doi fotoni. Întrucât operatorul momentului de dipol electric este impar, trebuie ca tranzițiile să aibă loc între stări cu parități opuse. Deci, pentru ca elementele de matrice H'_{jq} și H'_{q1} să fie diferite de zero trebuie ca stările $|j\rangle$ și $|q\rangle$ și respectiv $|q\rangle$ și $|1\rangle$ să aibă parități opuse, adică tranzițiile care implică absorbția a doi fotoni trebuie să aibă loc între două stări $|1\rangle$ și $|j\rangle$ care au aceeași paritate. Aceleași condiții trebuie îndeplinite și în cazul tranzițiilor de cuadrupol electric (sau de dipol magnetic). Totuși, în cazul cristalelor, din cauza câmpului local care poate distruge simetria de inversie, stările între care au loc tranzițiile care implică absorbția a doi fotoni pot să aibă parități mixte.

Continuând procedeul prezentat mai înainte se poate calcula expresia generală pentru probabilitatea de absorbție a m fotoni între stările $|1\rangle$ și $|j\rangle$

$$w_{(m)} = \frac{\pi g_L(m\omega)}{2^{2m-1} \hbar^{2m}} \left| \sum_{q,k,\dots,s,p} \frac{\tilde{H}'_{jg} \cdot \tilde{H}'_{qk} \cdot \tilde{H}'_{sp} \tilde{H}'_{p1}}{[(m-1)\omega - \omega_{q1}] [(m-2)\omega - \omega_{k1}] \dots} \times \right. \\ \left. \times \frac{1}{\dots [2\omega - \omega_{s1}] [\omega - \omega_{p1}]} \right|^2. \quad (5.95)$$

Din relația (5.100) se observă că dacă H' reprezintă operatorul tranzițiilor de dipol, probabilitatea de absorbție a m fotoni variază cu puterea m a intensității

radiației și pentru stări care au o paritate definită, $|1\rangle$ și $|j\rangle$ trebuie să aibă aceeași paritate pentru m par și paritățile opuse pentru m impar.

Absorbția multifotonică mai poate fi caracterizată și de secțiunea eficace de absorbție care este definită ca raportul dintre puterea absorbită pe unitatea de volum P_V și produsul dintre numărul de molecule pe unitatea de volum N_V și puterea medie pe unitatea de suprafață a radiației incidente I

$$\sigma_c = \frac{P_V}{N_V I}. \quad (5.96)$$

Secțiunea eficace de absorbție reprezintă aria efectivă prin care atomii (sau moleculele) absorb radiația incidentă și poate fi exprimată cu ajutorul probabilității de tranziție. Puterea absorbită de N_V atomi pe unitatea de volum este dată de produsul dintre energia implicată în tranziție, $\hbar\omega_{21}$, probabilitatea tranziției w și concentrația de atomi

$$P_V = N_V \hbar\omega_{21} w. \quad (5.97)$$

Ținând seama de expresia densității de putere a radiației incidente

$$I = \frac{nc\varepsilon_0 |\vec{E}|^2}{2} \quad (5.98)$$

unde n reprezintă indicele de refracție, iar c viteza luminii; secțiunea eficace de absorbție este dată de relația:

$$\sigma_c = \frac{2\hbar\omega_{21} w}{nc\varepsilon_0 |\vec{E}|^2}. \quad (5.99)$$

Cunoscând expresia probabilității de tranziție $w_{(m)}$ (5.95), cu ajutorul relației (5.99) se pot calcula secțiunile eficace ale proceselor de absorbție multifotonică, atât pentru atomi (sau molecule) izolați cât și pentru medii dense, în acest ultim caz relația (5.99) trebuind să fie multiplicată cu un factor de corecție Lorentz din cauza variației indicelui de refracție. Astfel, pentru un atom izolat, secțiunea eficace de absorbție a unui foton

$$\sigma_{c(1)} = \frac{\pi\omega_{21} |\vec{d}_{12}|^2 g_L(\omega)}{3nc\varepsilon_0 \hbar} \quad (5.100)$$

care are tăria oscilatorului apropiată de unitate, este de același ordin de mărimea cu aria atomului: $2,6 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$. Într-un sistem cu trei nivele energetice $|1\rangle$, $|2\rangle$ respectiv $|3\rangle$ ca nivel intermediar, secțiunea eficace pentru absorbție a doi fotoni

$$\sigma_{c(2)} = \frac{\pi\omega g_L(2\omega) |\vec{d}_{32}|^2 |\vec{d}_{31}|^2 |\vec{E}|^2}{18nc\varepsilon_0 \hbar^3 (\omega - \omega_{31})^2} \quad (5.101)$$

(unde $\omega_{21} = 2\omega$), depinde de intensitatea radiației incidente, de frecvența ω și are o valoare numerică de $\cong 1,5 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2$ pentru un laser cu densitatea de putere de 10^7 W/cm^2 . Secțiunea eficace pentru absorbția a trei fotoni

$$\sigma_{c(3)} = \frac{3\pi\omega g_L(3\omega)}{16\hbar^5 n c \epsilon_0} \left(\frac{|\bar{d}_{21}|^2}{3} \right) \frac{|\vec{E}|^4}{[2\omega(\omega - \omega_{21})]^2} \quad (5.102)$$

(unde $\omega_{21} = 3\omega$), are o valoare și mai mică de $\cong 8 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^2$ pentru un laser cu densitatea de putere de 10^7 W/cm^2 .

În cazul absorbției mai multor fotoni, se poate obține o relație de recurență pentru secțiunile eficace, de forma

$$\sigma_{c(m+1)} = 10^{-19} |\vec{E}|^2 \sigma_{c(m)} \quad (5.103)$$