



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ

<http://www.teicrete.gr>

Μη Γραμμική Οπτική
Δευτέρη Έκδοση
Robert W.Boyd

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΡΟΥΣΣΑΚΗΣ ΓΙΩΡΓΟΣ

Επιβλέπων: Πλιάκης Δημήτριος,
καθηγητής

Χανιά, 2013

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Κβαντομηχανική Θεωρία της μη γραμμικής οπτικής επιδεκτικότητας

3.1 Εισαγωγή.....	3
3.2 Εξίσωση Schrodinger Υπολογισμός της Μη Γραμμικής Οπτικής Επιδεκτικότητας.....	5
3.3 Φορμαλισμός της μήτρας πυκνότητας της Κβαντικής Μηχανικής.....	19
3.4 Λύση διαταραχών του πίνακα πυκνότητας της κίνησης.....	30
3.5 Υπολογισμός του πίνακα πυκνότητας ανάλογα με τη γραμμική επιδεκτικότητα.....	34
3.6 Υπολογισμός πυκνότητας τρίτης τάξης επιδεκτικότητας.....	45
3.7 Υπολογισμός του πίνακα πυκνότητας της τρίτης τάξης επιδεκτικότητας.....	59
3.8 Τοπικό πεδίο διόρθωσης της μη γραμμικής οπτικής επιδεξιότητας.....	65
Πηγές	74

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Μοριακή προέλευση της μη γραμμικής οπτικής απάντησης

5.1 Υπολογισμός μη γραμμικών επιδεκτικότητας χρησιμοποιώντας τον χρόνο ανεξάρτητα από τη θεωρία διαταραχών.....	76
5.2 ημι-εμπειρικά μοντέλα της μη γραμμικής οπτικής επιδεκτικότητας.....	84
5.3 Μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες των συζευγμένων πολυμερών.....	87
5.4 Δεσμός-φόρτιση του μοντέλου των μη γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων.....	91
5.5 Μη γραμμικές οπτικές των χειρόμορφων media.....	96
5.6 Μη γραμμικές οπτικές των υγρών κρυστάλλων.....	99
Πηγές.....	103

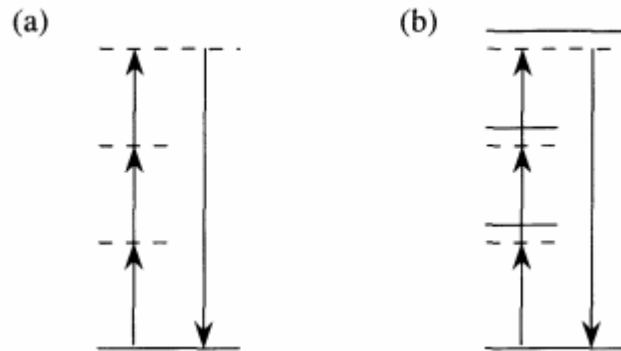
Κεφάλαιο 3

Κβαντομηχανική Θεωρία της μη γραμμικής οπτικής επιδεκτικότητας

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

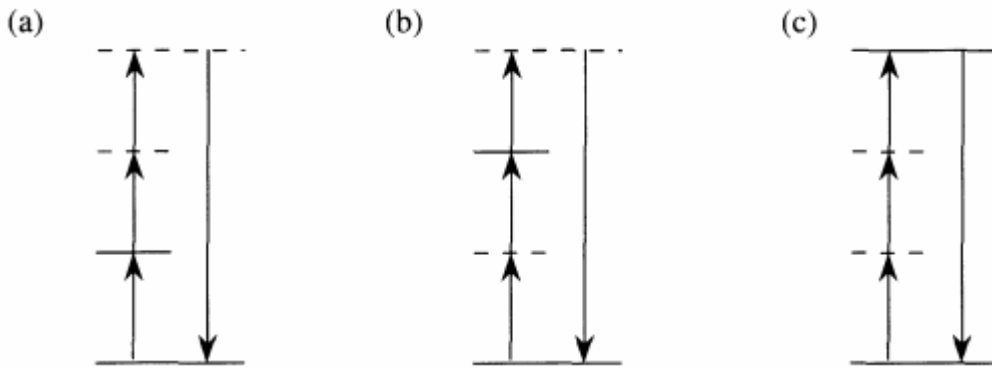
Σε αυτό το κεφάλαιο, χρησιμοποιούμε τους νόμους της κβαντικής μηχανικής για να αντλήσουμε ρητές παραστάσεις για τη μη γραμμική οπτική επιδεκτικότητα. Το κίνητρο για την απόκτηση αυτών των παραστάσεων είναι τριπλό: (1) αυτές οι παραστάσεις δείχνουν τη λειτουργική μορφή της μη γραμμικής οπτικής επιδεκτικότητας και ως εκ τούτου φανερώνουν πώς η επιδεκτικότητα εξαρτάται από τις παραμέτρους του υλικού όπως είναι οι διπολικές μεταπτώσεις των ροπών και τα επίπεδα ατομικής ενέργειας, (2) αυτές οι παραστάσεις επιδεικνύουν τις εσωτερικές συμμετρίες της επιδεκτικότητας και (3) αυτές οι παραστάσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην πρόβλεψη των αριθμητικών τιμών στις μη γραμμικές επιδεκτικότητες. Αυτές οι αριθμητικές προβλέψεις είναι ιδιαίτερα αξιόπιστες στην περίπτωση των ατομικών ατμών, καθώς οι ατομικές παράμετροι (όπως τα επίπεδα ατομικής ενέργειας και οι διπολικές μεταπτώσεις ροπών) που εμφανίζονται στις κβαντομηχανικές παραστάσεις, είναι συχνά γνωστές με υψηλή ακρίβεια. Επιπλέον, δεδομένου ότι τα επίπεδα ενέργειας των ελεύθερων ατόμων είναι απότομα (αντιθέτως με την περίπτωση των περισσοτέρων στερεών όπου οι επιτρεπόμενες ενέργειες έχουν τη μορφή ευρέων ζωνών), είναι δυνατόν να ληφθούν μεγάλες τιμές της μη γραμμικής επιδεκτικότητας μέσω της τεχνικής βελτίωσης συντονισμού. Η ιδέα πίσω από τη βελτίωση συντονισμού της μη γραμμικής οπτικής επιδεκτικότητας παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 3.1.1 για την περίπτωση της τρίτης αρμονικής συχνότητας. Στο μέρος (α) της εικόνας, δείχνουμε τη διαδικασία της τρίτης αρμονικής συχνότητας σε σχέση με τα εικονικά επίπεδα που εισήγαμε στο Κεφάλαιο 1. Στο μέρος (β) δείχνουμε επίσης τα πραγματικά ατομικά επίπεδα, που υποδεικνύονται με συνεχείς

οριζόντιες γραμμές. Εάν ένα από τα πραγματικά ατομικά επίπεδα σχεδόν συμπίπτει με ένα από τα εικονικά επίπεδα της ενδεικνυόμενης διαδικασίας,



η σύζευξη μεταξύ της ακτινοβολίας και του ατόμου είναι ιδιαίτερα ισχυρή και η γραμμική οπτική επιδεκτικότητα γίνεται μεγάλη.

Στην Εικόνα 3.1.2 απεικονίζονται τρεις πιθανές στρατηγικές για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της τρίτης αρμονικής συχνότητα μέσω της τεχνικής της βελτίωσης συντονισμού. Στο μέρος (α), η μονοφωτονική μετάβαση είναι σχεδόν ηχηρή, στο μέρος (β) η διφωτονική μετάβαση είναι σχεδόν ηχηρή, και στο μέρος (γ) η τριών-φωτονίων μετάβαση είναι σχεδόν ηχηρή. Οι τύποι που αντλούνται αργότερα σε αυτό το κεφάλαιο επιδεικνύουν ότι οι και οι τρεις διαδικασίες είναι εξίσου αποτελεσματικές στην αύξηση της τιμής της τρίτης τάξης μη γραμμικής επιδεκτικότητας. Παρόλα αυτά, η μέθοδος που φαίνεται στο μέρος (β) είναι συνήθως προτιμότερη για την παραγωγή του τρίτου αρμονικού πεδίου με υψηλή απόδοση για τον εξής λόγο: Στην περίπτωση του μονοφωτονικού συντονισμού (μέρος α), το προσπίπτον πεδίο βιώνει γραμμική απορρόφηση και εξασθενεί γρήγορα καθώς διαδίδεται διαμέσων του μέσου. Παρομοίως, στην περίπτωση του συντονισμού των τριών φωτονίων (μέρος γ), το παραγόμενο πεδίο βιώνει γραμμική απορρόφηση. Ωστόσο, στην περίπτωση του διφωτονικού συντονισμού (μέρος β) δεν υπάρχει γραμμική απορρόφηση ώστε να περιορίσει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου.



3.2 ΕΙΣΩΣΗ SCHRODINGER ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΟΠΤΙΚΗΣ ΕΠΙΔΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

Σε αυτή την ενότητα, παρουσιάζουμε μία παραγωγή της μη γραμμικής οπτικής επιδεκτικότητας βασισμένη στην κβαντομηχανική θεωρία διαταραχών της λειτουργίας του ατομικού κύματος. Οι εκφράσεις που προκύπτουν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ακριβείς προβλέψεις της μη-ηχητικής αντίδρασης των ατομικών και μοριακών συστημάτων. Οι διαδικασίες χαλάρωσης, οι οποίες είναι σημαντικές στην περίπτωση της σχεδόν ηχητικής διέγερσης, δεν μπορεί να περιγραφεί επαρκώς από αυτό το φορμαλισμός. Οι διαδικασίες χαλάρωσης θα συζητηθούν αργότερα σε αυτό το κεφάλαιο σε σχέση με τη διατύπωση του πίνακα (ή μήτρα) πυκνότητας της θεωρίας της μη γραμμικής οπτικής επιδεκτικότητας. Αν και ο φορμαλισμός του πίνακα ή της μήτρας πυκνότητας παρέχει πιο έγκυρα αποτελέσματα, ο υπολογισμός της μη γραμμικής επιδεκτικότητας είναι πιο πολύπλοκος όταν εκτελείται με αυτή τη μέθοδο. Γι αυτό το λόγο, πρώτα παρουσιάζουμε ένα υπολογισμό της μη γραμμικής επιδεκτικότητας βασισμένο στις ιδιότητες της ατομικής κυματοσυνάρτησης, καθώς αυτή η μέθοδος είναι κάπως ευκολότερη και έτσι δίνει μία πιο ξεκάθαρη εικόνα της υποκείμενης φυσικής της μη γραμμικής αλληλεπίδρασης.

Μία θεμελιώδης υπόθεση της κβαντομηχανικής είναι πως όλες οι ιδιότητες του ατομικού συστήματος μπορούν να περιγραφούν από την άποψη της ατομική κυματοσυνάρτησης $\psi(r,t)$, η οποία είναι η λύση στην χρονοεξαρτώμενη συνάρτηση του Schrodinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi. \quad (3.2.1)$$

Εδώ το \hat{H} είναι ο Χαμιλτονιανός συντελεστής

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t), \quad (3.2.2)$$

Το οποίο γράφεται ως το άθροισμα του Χαμιλτονιανού \hat{H}_0 για ένα ελεύθερο άτομο και μία Χαμιλτονιανή αλληλεπίδραση, $\hat{V}(t)$, η οποία περιγράφει την αλληλεπίδραση του ατόμου με το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Συνήθως χρησιμοποιούμε τον εξής τύπο της Χαμιλτονιανής αλληλεπίδρασης

$$\hat{V}(t) = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \tilde{\mathbf{E}}(t), \quad (3.2.3)$$

Όπου $\hat{\boldsymbol{\mu}} = -e\hat{\mathbf{r}}$ είναι ο στιγμιαίος συντελεστής ηλεκτρικού διπόλου και $-e$ είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου, και όπου θεωρούμε ότι $\tilde{\mathbf{E}}(t)$ μπορεί να αποδοθεί ως ένα διακριτό άθροισμα των (θετικών και αρνητικών) συνιστώσεων συχνότητας ως

$$\tilde{\mathbf{E}}(t) = \sum_p \mathbf{E}(\omega_p) e^{-i\omega_p t}. \quad (3.2.4)$$

Ενεργειακές Ιδιοκαταστάσεις

Στην περίπτωση όπου κανένα εξωτερικό πεδίο δεν εφαρμόζεται στο άτομο, το \hat{H} είναι ίσο με \hat{H}_0 και η εξίσωση του Schrodinger (3.2.1) έχει λύσεις με μορφή ενεργειακών ιδιοκαταστάσεων. Αυτές οι καταστάσεις είναι γνωστές και ως στάσιμες καταστάσεις, καθώς ο χρόνος εξέλιξης τους δίνεται από ένα εκθετικό παράγοντα φάσης. Αυτές οι καταστάσεις έχουν τη μορφή

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = u_n(\mathbf{r})e^{-i\omega_n t}. \quad (3.2.5a)$$

Αντικαθιστώντας αυτή τη μορφή στην εξίσωση του Schrodinger (3.2.1) βρίσκουμε ότι το χωρικά διαφορετικό μέρος της κυματοσυνάρτησης $u_n(\mathbf{r})$ πρέπει να ικανοποιεί την εξίσωση των ιδιοτιμών

$$\hat{H}_0 u_n(\mathbf{r}) = E_n u_n(\mathbf{r}), \quad (3.2.5b)$$

Όπου $E_n = \hbar\omega_n$. Για ευκολία στο μέλλον, θεωρούμε ότι αυτές οι λύσεις έχουν επιλεγεί κατά τέτοιο τρόπο ώστε να αποτελούν μία ολόκληρη, ορθοκανονική τάξη που ικανοποιεί τον όρο

$$\int u_m^* u_n d^3 r = \delta_{mn}. \quad (3.2.6)$$

Λύση διαταραχής στη εξίσωση του Schrodinger

Στη γενική περίπτωση όπου το άτομο εκτείνεται σε ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, η εξίσωση του Schrodinger (3.2.1) συνήθως δεν μπορεί να επιλυθεί ακριβώς. Σε αυτές τις περιπτώσεις, είναι συχνά επαρκές να λύσουμε την εξίσωση του Schrodinger μέσω της χρήσης της θεωρίας των διαταραχών. Για να λυθεί λοιπόν, αντικαθιστούμε τη Χαμιλτονιανή (3.2.2) κατά

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t), \quad (3.2.7)$$

Όπου λ είναι μία ποικίλα παράμετρος που κυμαίνεται από μηδέν έως ενότητα που χαρακτηρίζει τη δύναμη της αλληλεπίδρασης – η τιμή $\lambda = 1$ αντιστοιχεί στην πραγματική φυσική κατάσταση. Ψάχνουμε τώρα μία λύση στην εξίσωση του Schrodinger με τη μορφή μίας σειράς δυνάμεων στην λ :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi^{(0)}(\mathbf{r}, t) + \lambda\psi^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \lambda^2\psi^{(2)}(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (3.2.8)$$

Απαιτώντας η λύση να είναι αυτής της μορφής για όποια τιμή του λ , βεβαιώνουμε ότι το $\psi^{(N)}$ θα είναι εκείνο το κομμάτι της λύσης που θα είναι της τάξεως N στην ενέργεια αλληλεπίδρασης V . Τώρα εισάγουμε την εξίσωση (3.2.8) στην εξίσωση (3.2.1) και απαιτούμε όλοι οι όροι ανάλογοι στην $\lambda^{(N)}$ ικανοποιούν την ισότητα ξεχωριστά. Συνεπώς παίρνουμε το εξής σύνολο εξισώσεων

$$i\hbar \frac{\partial \psi^{(0)}}{\partial t} = \hat{H}_0 \psi^{(0)}, \quad (3.2.9a)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi^{(N)}}{\partial t} = \hat{H}_0 \psi^{(N)} + \hat{V} \psi^{(N-1)}, \quad N = 1, 2, 3, \dots \quad (3.2.9b)$$

Η εξίσωση (3.2.9a.) είναι απλά η εξίσωση του Schrodinger για το άτομο υπό την απουσία της αλληλεπίδρασης του με το εφαρμοσμένο πεδίο- θεωρούμε ότι το άτομο είναι σε κατάσταση g (τυπικά η κατάσταση εδάφους) ώστε η λύση σε αυτή την εξίσωση είναι

$$\psi^{(0)}(\mathbf{r}, t) = u_g(\mathbf{r})e^{-iE_g t/\hbar}. \quad (3.2.10)$$

Οι υπόλοιπες εξισώσεις στην επέκταση διαταραχής (εξίσωση (3.2.9.b)) λύνονται με τη χρήση ενεργειακών ιδιολειτουργιών καθώς το ελεύθερο άτομο αποτελεί ένα σύνολο βασικών λειτουργιών. Αναπαριστούμε τη N (νιοστή) συνεισφορά στην κυματοσυνάρτηση $\psi^{(N)}(\mathbf{r}, t)$ ως το άθροισμα

$$\psi^{(N)}(\mathbf{r}, t) = \sum_l a_l^{(N)}(t) u_l(\mathbf{r}) e^{-i\omega_l t}. \quad (3.2.11)$$

Εδώ $a_l^{(N)}(t)$ δίνει το πλάτος πιθανότητας που, στη νιοστή δύναμη της διαταραχής, το άτομο είναι σε ενεργειακή ιδιοκατάσταση l σε χρόνο t . Αν η εξίσωση (3.2.11)

αντικατασταθεί στην εξίσωση (3.2.9b), βρίσκουμε ότι τα πλάτη πιθανότητας υπακούουν στο σύστημα των εξισώσεων

$$i\hbar \sum_l \dot{a}_l^{(N)} u_l(\mathbf{r}) e^{-i\omega_l t} = \sum_l a_l^{(N-1)} \hat{V} u_l(\mathbf{r}) e^{-i\omega_l t}, \quad (3.2.12)$$

Όπου η τελεία υποδεικνύει μία συνολική χρονική παράγωγο. Αυτή η εξίσωση συσχετίζει όλα τα πλάτη πιθανότητας της σειράς N σε όλα τα πλάτη της σειράς $N-1$. Για να απλοποιήσουμε αυτή την εξίσωση, πολλαπλασιάζουμε κάθε μεριά από τα αριστερά κατά u_m^* και ενσωματώνουμε την εξίσωση που προκύπτει σε όλο το χώρο. Μετά με τη χρήση της ορθοκανονικής κατάστασης (3.2.6), παίρνουμε την εξίσωση

$$\dot{a}_m^{(N)} = (i\hbar)^{-1} \sum_l a_l^{(N-1)} V_{ml} e^{i\omega_{ml} t}, \quad (3.2.13)$$

Όπου $\omega_{ml} \equiv \omega_m - \omega_l$ και όπου έχουμε εισάγει τη μήτρα στοιχείων της Χαμιλτονιανής διαταραχής, που ορίζονται κατά

$$V_{ml} \equiv \langle u_m | \hat{V} | u_l \rangle = \int u_m^* \hat{V} u_l d^3r. \quad (3.2.14)$$

Η μορφή της εξίσωσης (3.2.13) αναπαριστά τη χρησιμότητα της τεχνικής διαταραχής. Μόλις τα πλάτη πιθανότητας της σειράς $N - 1$ έχουν καθοριστεί, τα πλάτη της επόμενης ανώτερης τάξης (N) μπορεί να ληφθεί από απλή ενσωμάτωση του χρόνου. Συγκεκριμένα, βρίσκουμε ότι

$$a_m^{(N)}(t) = (i\hbar)^{-1} \sum_l \int_{-\infty}^t dt' V_{ml}(t') a_l^{(N-1)}(t') e^{i\omega_{ml} t'} \quad (3.2.15)$$

Τελικά πρέπει να ενδιαφερθούμε στο να ορίσουμε τις γραμμικές, δεύτερης τάξης και τρίτης τάξης οπτικές επιδεκτικότητες. Για να γίνει αυτό, πρέπει να απαιτήσουμε συγκεκριμένες εκφράσεις για τα πλάτη πιθανότητας που φτάνουν μέχρι τη τρίτη τάξη στην επέκταση διαταραχής. Τώρα καθορίζουμε τη μορφή αυτών των πλατών.

Για να καθορίζουμε τα πλάτη της πρώτης τάξης $a_m^{(1)}(t)$, βάζουμε $a_l^{(0)}$ στην εξίσωση (3.2.15) ίσο με δ_{lg} (αντιστοιχώντας σε ένα άτομο που βρίσκεται σε κατάσταση g στη

$$-\sum_p \mu_{ml}$$

μηδενική τάξη) και μέσω της εξίσωσης (3.2.3) και (3.2.4), αντικαθιστούμε $V_{mi}(t')$ κατά $\mathbf{E}(\omega_p)\exp(-i\omega_p t')$, όπου $\boldsymbol{\mu}_{mi} = \int u_m^* \hat{\boldsymbol{\mu}} u_i d^3r$ είναι γνωστό ως η ηλεκτρική διπολική ροπή μεταπτώσεως. Μετά εκτιμούμε το ολοκλήρωμα που εμφανίζεται στην εξίσωση (3.2.15) και υποθέτουμε ότι η συνεισφορά από το χαμηλότερο όριο ενσωμάτωσης εξαφανίζεται. Έτσι βρίσκουμε ότι

$$a_m^{(1)}(t) = \frac{1}{\hbar} \sum_p \frac{\boldsymbol{\mu}_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)}{\omega_{mg} - \omega_p} e^{i(\omega_{mg} - \omega_p)t}. \quad (3.2.16)$$

Στη συνέχεια καθορίζουμε τη διόρθωση της δεύτερης-τάξης ως προς το εύρος πιθανότητας χρησιμοποιώντας την εξίσωση (3.2.15) για ακόμα μία φορά, αλλά ορίζοντας το N ίσο με 2. Εισάγουμε την εξίσωση (3.2.16) για $a_m^{(1)}$ στο δεξιό μέρος της εξίσωσης και εκτελούμε την ενσωμάτωση ώστε να βρούμε ότι

$$a_n^{(2)}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{pq} \sum_m \frac{[\boldsymbol{\mu}_{nm} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)][\boldsymbol{\mu}_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]}{(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} e^{i(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)t}. \quad (3.2.17)$$

Αναλόγως, με επιπρόσθετη χρήση της εξίσωσης (3.2.15) βρίσκουμε ότι η τρίτης-τάξης διόρθωση στο εύρος πιθανότητας δίνεται ως

$$a_v^{(3)}(t) = \frac{1}{\hbar^3} \sum_{pqr} \sum_{mn} \frac{[\boldsymbol{\mu}_{vn} \cdot \mathbf{E}(\omega_r)][\boldsymbol{\mu}_{nm} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)][\boldsymbol{\mu}_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]}{(\omega_{vg} - \omega_p - \omega_q - \omega_r)(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} \times e^{i(\omega_{vg} - \omega_p - \omega_q - \omega_r)t}. \quad (3.2.18)$$

Γραμμική Επιδεκτικότητα

Ας χρησιμοποιήσουμε τώρα τα αποτελέσματα που μόλις πήραμε για να ορίσουμε τις γραμμικές οπτικές ιδιότητες ενός συστήματος υλικού. Η αναμενόμενη τιμή της ηλεκτρικής διπολικής ροής δίνεται ως

$$\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle = \langle \psi | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi \rangle, \quad (3.2.19)$$

Βρίσκουμε ότι η συνεισφορά χαμηλότερης τάξης στο $\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle$ δίνεται ως

$$\langle \bar{\mathbf{p}}^{(1)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(1)} | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi^{(0)} \rangle, \quad (3.2.20)$$

Όπου $\psi^{(0)}$ δίνεται από την εξίσωση (3.2.10) και $\psi^{(1)}$ δίνεται από τις εξισώσεις (3.2.11) και (3.2.16). Αντικαθιστώντας αυτούς τους τύπους στην εξίσωση (3.2.20) βρίσκουμε ότι

$$\langle \bar{\mathbf{p}}^{(1)} \rangle = \frac{1}{\hbar} \sum_p \sum_m \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_{gm} [\boldsymbol{\mu}_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]}{\omega_{mg} - \omega_p} e^{-i\omega_p t} + \frac{[\boldsymbol{\mu}_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]^* \boldsymbol{\mu}_{mg}}{\omega_{mg}^* - \omega_p} e^{i\omega_p t} \right). \quad (3.2.21)$$

Γράφοντας την εξίσωση (3.2.21) με τη μορφή που φαίνεται, έχουμε επιτρέψει την πιθανότητα ότι η συχνότητα μετάβασης ω_{mg} είναι μία σύνθετη ποσότητα. Το έχουμε κάνει αυτό καθώς ένας άτεχνος τρόπος ενσωμάτωσης φαινομένων ω_{mg}^0 θεωρία είναι να λάβουμε ω_{mg} ως μία σύνθετη ποσότητα $\omega_{mg} = \omega_{mg}^0 - i\Gamma_m/2$ όπου είναι η (πραγματική) συχνότητα μετάβασης και Γ_m είναι ο ρυθμός φθοράς του πληθυσμού του παραπάνω επιπέδου m . Αυτή η διαδικασία δεν είναι απόλυτα αποδεκτή, επειδή δεν μπορεί να περιγράψει το μέγεθος του πληθυσμού μεταξύ των διεγερμένων καταστάσεων ούτε μπορεί να περιγράψει τις μη σταδιακές διαδικασίες που δεν συνοδεύονται από μετακίνηση πληθυσμού. Παρόλα αυτά, για το υπόλοιπο μέρος της ενότητας, θα επιτρέψουμε τη συχνότητα μετάβασης να είναι μία σύνθετη ποσότητα ώστε να δώσουμε μία ένδειξη του πώς τα αποτελέσματα απόσβεσης θα μπορούσαν να ενσωματωθούν στην παρούσα θεωρία.

Η εξίσωση (3.2.21) είναι γραμμένη ως συνάθροιση για όλες τις θετικές και αρνητικές συχνότητες πεδίων ω_p . Αυτό το αποτέλεσμα είναι ευκολότερο να το εξηγήσουμε εάν αντικαταστήσουμε το ω_p κατά $-\omega_p$ στο δεύτερο όρο, στην οποία περίπτωση ο τύπος γίνεται

$$\langle \bar{\mathbf{p}}^{(1)} \rangle = \frac{1}{\hbar} \sum_p \sum_m \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_{gm} [\boldsymbol{\mu}_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]}{\omega_{mg} - \omega_p} + \frac{[\boldsymbol{\mu}_{gm} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)] \boldsymbol{\mu}_{mg}}{\omega_{mg}^* + \omega_p} \right) e^{-i\omega_p t}. \quad (3.2.22)$$

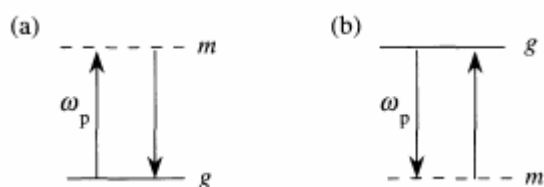
Έπειτα χρησιμοποιούμε το αποτέλεσμα για να υπολογίσουμε το τύπο της γραμμικής επιδεκτικότητας. Παίρνουμε την γραμμική πόλωση ως $\bar{\mathbf{P}}^{(1)} = N \langle \bar{\mathbf{p}}^{(1)} \rangle$, όπου N είναι η αριθμητική πυκνότητα των ατόμων. Στη συνέχεια εκφράζουμε την πόλωση υπό τους

$$\bar{\mathbf{P}}^{(1)} = \sum_p \mathbf{P}^{(1)}(\omega_p) \exp(-i\omega_p t)$$

$$P_i^{(1)}(\omega_p) = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j(\omega_p)$$

όρους του δικού της σύνθετου εύρους ως . Τέλος,
 εισάγουμε τη γραμμική επιδεκτικότητα που ορίστηκε μέσω της σχέσης
 Έτσι βρίσκουμε ότι

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega_p) = \frac{N}{\hbar} \sum_m \left(\frac{\mu_{gm}^i \mu_{mg}^j}{\omega_{mg} - \omega_p} + \frac{\mu_{gm}^j \mu_{mg}^i}{\omega_{mg}^* + \omega_p} \right). \quad (3.2.23)$$



ΕΙΚΟΝΑ 3.2.1

Οι πρώτοι και οι δεύτεροι όροι στην εξίσωση (3.2.23) μπορούν να αποδοθούν ως οι ηχηρές και μη ηχηρές εισφορές στην επιδεκτικότητα, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.2.1. Σε αυτή την εικόνα δείχνουμε πού θα έπρεπε να έχει τοποθετηθεί το επίπεδο m ώστε ο αντίστοιχος όρος να γίνει ηχηρός. Σημειώνουμε ότι εάν το g υποδεικνύει τη κατάσταση του εδάφους, είναι αδύνατο ο δεύτερος όρος να γίνει ηχηρός, το οποίο εξηγεί και το λόγο για τον οποίο ονομάζεται μη ηχηρή συμβολή.

Επιδεκτικότητα δεύτερης τάξης

Ο τύπος της δεύτερης-τάξης επιδεκτικότητας προκύπτει με ανάλογο τρόπο με εκείνο που χρησιμοποιήθηκε για τη γραμμική επιδεκτικότητα. Η συμβολή της δεύτερης-τάξης στην επαγόμενη διπολική ροπή ανά άτομο δίνεται ως

$$\langle \vec{p}^{(2)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | \hat{\mu} | \psi^{(2)} \rangle + \langle \psi^{(1)} | \hat{\mu} | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(2)} | \hat{\mu} | \psi^{(0)} \rangle, \quad (3.2.24)$$

Όπου $\psi^{(0)}$ δίνεται από την εξίσωση (3.2.10) και $\psi^{(1)}$ και $\psi^{(2)}$ δίνονται από τις εξισώσεις (3.2.11), (3.2.16) και (3.2.17). Βρίσκουμε ότι $\langle \tilde{\mathbf{p}}^{(2)} \rangle$ δίνεται ξεκάθαρα ως

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\mathbf{p}}^{(2)} \rangle = & \frac{1}{\hbar^2} \sum_{pq} \sum_{mn} \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_{gn} [\boldsymbol{\mu}_{nm} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)] [\boldsymbol{\mu}_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]}{(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} e^{-i(\omega_p + \omega_q)t} \right. \\ & + \frac{[\boldsymbol{\mu}_{ng} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)]^* \boldsymbol{\mu}_{nm} [\boldsymbol{\mu}_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)]}{(\omega_{ng}^* - \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} e^{-i(\omega_p - \omega_q)t} \\ & \left. + \frac{[\boldsymbol{\mu}_{ng} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)]^* [\boldsymbol{\mu}_{nm} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]^* \boldsymbol{\mu}_{mg}}{(\omega_{ng}^* - \omega_q)(\omega_{mg}^* - \omega_q - \omega_q)} e^{i(\omega_p + \omega_q)t} \right). \end{aligned} \quad (3.2.25)$$

Όπως στην περίπτωση της γραμμικής επιδεκτικότητας, αυτή η εξίσωση μπορεί να αποδοθεί με μεγαλύτερη διαφάνεια αντικαθιστώντας το ω_q με $-\omega_q$ στο δεύτερο όρο και αντικαθιστώντας το ω_q με $-\omega_q$ και ω_p με $-\omega_p$ στον τρίτο όρο. Αυτές οι αντικαταστάσεις είναι αποδεκτές καθώς ο τύπος πρόκειται να αθροιστεί πάνω σε συχνότητες ω_p και ω_q .

Έτσι βρίσκουμε το αποτέλεσμα

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\mathbf{p}}^{(2)} \rangle = & \frac{1}{\hbar^2} \sum_{pq} \sum_{mn} \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_{gn} [\boldsymbol{\mu}_{nm} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)] [\boldsymbol{\mu}_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]}{(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} \right. \\ & + \frac{[\boldsymbol{\mu}_{gn} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)] \boldsymbol{\mu}_{nm} [\boldsymbol{\mu}_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]}{(\omega_{ng}^* + \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} \\ & \left. + \frac{[\boldsymbol{\mu}_{gn} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)] [\boldsymbol{\mu}_{nm} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)] \boldsymbol{\mu}_{mg}}{(\omega_{ng}^* + \omega_q)(\omega_{mg}^* + \omega_q + \omega_q)} \right) e^{-i(\omega_p + \omega_q)t}. \end{aligned} \quad (3.2.26)$$

Στη συνέχεια, παίρνουμε τη δεύτερης-τάξης πόλωση $\omega \tilde{\mathbf{P}}^{(2)} = N \langle \tilde{\mathbf{p}}^{(2)} \rangle$ και την αναπαριστούμε υπό τους όρους των δικών της συνιστώσεων συχνότητας ως $\tilde{\mathbf{P}}^{(2)} = \sum_r \mathbf{P}^{(2)}(\omega_r) \exp(-i\omega_r t)$. Επίσης εισάγουμε το βασικό ορισμό της δεύτερης-τάξης επιδεκτικότητας (βλέπε εξίσωση (1.3.13)):

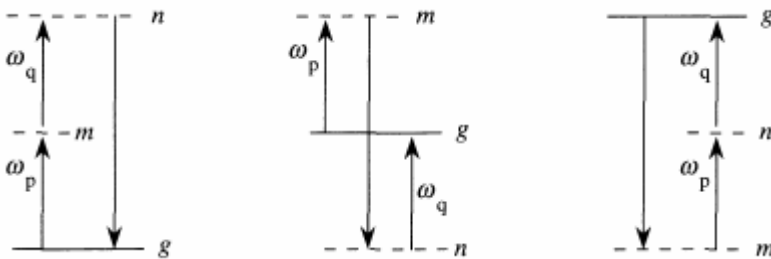
$$P_i^{(2)} = \sum_{jk} \sum_{(pq)} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) E_j(\omega_q) E_k(\omega_p)$$

Και βρίσκουμε ότι η δεύτερης-τάξης επιδεκτικότητα δίνεται ως

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) = \frac{N}{\hbar^2} \mathcal{P}_I \sum_{mn} & \left(\frac{\mu_{gn}^i \mu_{nm}^j \mu_{mg}^k}{(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} \right. \\ & + \frac{\mu_{gn}^j \mu_{nm}^i \mu_{mg}^k}{(\omega_{ng}^* + \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} \\ & \left. + \frac{\mu_{gn}^j \mu_{nm}^k \mu_{mg}^i}{(\omega_{ng}^* + \omega_q)(\omega_{mg}^* + \omega_p + \omega_q)} \right). \end{aligned} \quad (3.2.27)$$

Σε αυτό τον τύπο, το σύμβολο \mathcal{P}_I υποδεικνύει τον συντελεστή εσωτερικής μετάθεσης. Αυτός ο συντελεστής μας λέει να καταναίμουμε τον τύπο που ακολουθεί και στις δύο μεταθέσεις των συχνοτήτων ω_p και ω_q των εφαρμοσμένων πεδίων. Οι Καρτεσιανοί δείκτες j και k πρόκειται να μετατεθούν ταυτοχρόνως. Εισάγουμε τον συντελεστή μετάθεσης στην εξίσωση (3.2.27) για να διαβεβαιώσουμε ότι τύπος που προκύπτει υπακούει τον όρο της συμμετρίας της μετάθεσης, όπως περιγράφηκε στη συζήτηση των εξισώσεων (1.4.52) και (1.5.6). Η φύση του τύπου (3.2.27) για τη δεύτερη-τάξη επιδεκτικότητα μπορεί να γίνει αντιληπτή μέσα από τα διαγράμματα των ενεργειακών επιπέδων όπως αυτά φαίνονται στην εικόνα 3.2.2, όπου και φαίνεται που θα έπρεπε να έχουν τοποθετηθεί τα επίπεδα m και n ώστε κάθε όρος του τύπου να γίνει ηχηρός.

Ο κβαντομηχανικός τύπος για την επιδεκτικότητα δεύτερης τάξης αποτελείται από έξι όρους: μέσα από τη χρήση του συντελεστή μετάθεσης \mathcal{P}_I , μπορούμε να εκφράσουμε την επιδεκτικότητα με το τύπο (3.2.27), όπου μόνο τρεις όροι απεικονίζονται ρητά.



EIKONA 3.2.2

Στην περίπτωση μη ηχηρής διέγερσης, τέτοια ώστε οι ηχηρές συχνότητες ω_{mg} και ω_{ng} να μπορούν να θεωρηθούν πραγματικές ποσότητες, ο τύπος $\chi^{(2)}$ μπορεί να απλοποιηθεί ακόμα περισσότερο. Πιο συγκεκριμένα, κάτω από τέτοιες συνθήκες η εξίσωση (3.2.27) μπορεί να εκφραστεί ως

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_\sigma, \omega_q, \omega_p) = \frac{N}{\hbar^2} \mathcal{P}_F \sum_{mn} \frac{\mu_{gn}^i \mu_{nm}^j \mu_{mg}^k}{(\omega_{ng} - \omega_\sigma)(\omega_{mg} - \omega_p)} \quad (3.2.28)$$

Όπου $\omega_\sigma = \omega_p + \omega_q$. Εδώ συστήνουμε ολόκληρο το συντελεστή μετάθεσης \mathcal{P}_F που ορίζεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε ο τύπος που ακολουθεί να συναθροιστεί για όλες τις μεταθέσεις των συχνοτήτων ω_p , ω_q , και $-\omega_\sigma$, δηλαδή, για όλες τις συχνότητες εισόδου και εξόδου. Οι Καρτεσιανοί δείκτες πρόκειται να μετατεθούν μαζί με τις συχνότητες. Το τελικό αποτέλεσμα θα διαιρεθεί με τον αριθμό των μεταθέσεων των εισερχόμενων συχνοτήτων. Η ισοδυναμία των εξισώσεων (3.2.27) και (3.2.28) μπορεί να επιβεβαιωθεί με την επέκταση του δεξιού μέρους κάθε εξίσωσης και στους έξι όρους. Οι έξι μεταθέσεις που υποδηλώθηκαν από τον συντελεστή \mathcal{P}_F είναι

$$\begin{aligned} (-\omega_\sigma, \omega_q, \omega_p) \rightarrow & (-\omega_\sigma, \omega_p, \omega_q), (\omega_q, -\omega_\sigma, \omega_p), (\omega_q, \omega_p, -\omega_\sigma), \\ & (\omega_p, -\omega_\sigma, \omega_q), (\omega_p, \omega_q, -\omega_\sigma). \end{aligned}$$

Καθώς μπορούμε να εκφράσουμε τη μη γραμμική επιδεκτικότητα με τη μορφή της εξίσωσης (3.2.28), έχουμε αποδείξει τη δήλωση που έγινε στην Ενότητα 1.5 ότι η μη γραμμική επιδεκτικότητα ενός μέσου χωρίς απώλειες διαθέτει πλήρη συμμετρία μετάθεσης.

Τρίτης-τάξης επιδεκτικότητα

Τώρα υπολογίζουμε τη τρίτης-τάξεως επιδεκτικότητα. Η διπολική ροπή ανά άτομο, δίνεται ως

$$\langle \tilde{\mathbf{p}}^{(3)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi^{(3)} \rangle + \langle \psi^{(1)} | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi^{(2)} \rangle + \langle \psi^{(2)} | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(3)} | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi^{(0)} \rangle. \quad (3.2.29)$$

Οι τύποι για $\psi^{(0)}$, $\psi^{(1)}$, $\psi^{(2)}$, $\psi^{(3)}$, δίνονται από τις εξισώσεις (3.2.10), (3.2.11), (3.2.16), (3.2.17) και (3.2.18). Έτσι βρίσκουμε ότι

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\mathbf{p}}^{(3)} \rangle = & \frac{1}{\hbar^3} \sum_{pqr} \sum_{mnv} \\ & \times \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_{gv} [\boldsymbol{\mu}_{vn} \cdot \mathbf{E}(\omega_r)] [\boldsymbol{\mu}_{nm} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)] [\boldsymbol{\mu}_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]}{(\omega_{vg} - \omega_r - \omega_q - \omega_p)(\omega_{ng} - \omega_q - \omega_p)(\omega_{mg} - \omega_p)} \right. \\ & \times e^{-i(\omega_p + \omega_q + \omega_r)t} \\ & + \frac{[\boldsymbol{\mu}_{vg} \cdot \mathbf{E}(\omega_r)]^* \boldsymbol{\mu}_{vn} [\boldsymbol{\mu}_{nm} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)] [\boldsymbol{\mu}_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]}{(\omega_{vg}^* - \omega_r)(\omega_{ng} - \omega_q - \omega_p)(\omega_{mg} - \omega_p)} \\ & \times e^{-i(\omega_p + \omega_q - \omega_r)t} \\ & + \frac{[\boldsymbol{\mu}_{vg} \cdot \mathbf{E}(\omega_r)]^* [\boldsymbol{\mu}_{nv} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)]^* \boldsymbol{\mu}_{nm} [\boldsymbol{\mu}_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]}{(\omega_{vg}^* - \omega_r)(\omega_{ng}^* - \omega_r - \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} \\ & \times e^{-i(\omega_p - \omega_q - \omega_r)t} \\ & + \frac{[\boldsymbol{\mu}_{vg} \cdot \mathbf{E}(\omega_r)]^* [\boldsymbol{\mu}_{nv} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)]^* [\boldsymbol{\mu}_{mn} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]^* \boldsymbol{\mu}_{mg}}{(\omega_{vg}^* - \omega_r)(\omega_{ng}^* - \omega_r - \omega_q)(\omega_{mg}^* - \omega_r - \omega_q - \omega_p)} \\ & \left. \times e^{+i(\omega_p + \omega_q + \omega_r)t} \right). \quad (3.2.30) \end{aligned}$$

Καθώς ο τύπος αθροίζεται για όλες τις θετικές και αρνητικές τιμές του ω_p , ω_q και ω_r , μπορούμε να αντικαταστήσουμε αυτές τις ποσότητες με τα αρνητικά τους όπου εμφανίζεται ο συζυγής μιγαδικός ενός εύρους πεδίου. Έτσι καταλήγουμε με τον τύπο

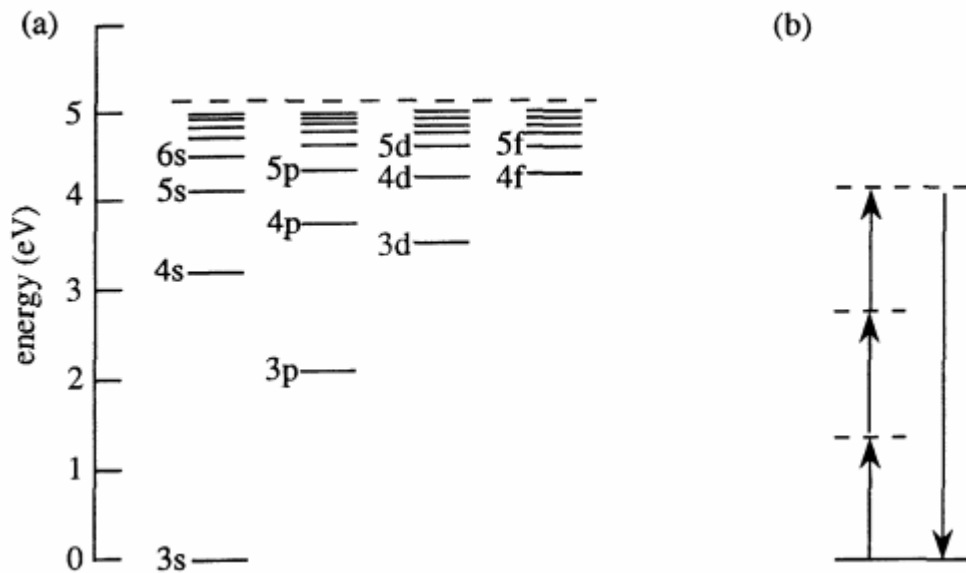
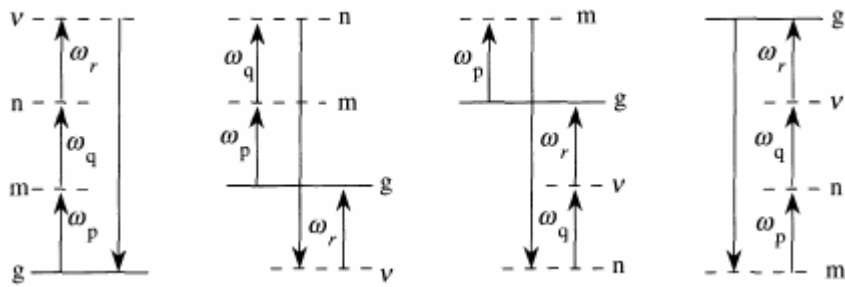
$$\begin{aligned}
\langle \tilde{\mathbf{p}}^{(3)} \rangle &= \frac{1}{\hbar^3} \sum_{pqr} \sum_{mnp} \\
&\times \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_{gv} [\boldsymbol{\mu}_{vn} \cdot \mathbf{E}(\omega_r)] [\boldsymbol{\mu}_{nm} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)] [\boldsymbol{\mu}_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]}{(\omega_{vg} - \omega_r - \omega_q - \omega_p)(\omega_{ng} - \omega_q - \omega_p)(\omega_{mg} - \omega_p)} \right. \\
&+ \frac{[\boldsymbol{\mu}_{gv} \cdot \mathbf{E}(\omega_r)] \boldsymbol{\mu}_{vn} [\boldsymbol{\mu}_{nm} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)] [\boldsymbol{\mu}_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]}{(\omega_{vg}^* + \omega_r)(\omega_{ng} - \omega_q - \omega_p)(\omega_{mg} - \omega_p)} \\
&+ \frac{[\boldsymbol{\mu}_{gv} \cdot \mathbf{E}(\omega_r)] [\boldsymbol{\mu}_{vn} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)] \boldsymbol{\mu}_{nm} [\boldsymbol{\mu}_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]}{(\omega_{vg}^* + \omega_r)(\omega_{ng}^* + \omega_r + \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} \\
&+ \left. \frac{[\boldsymbol{\mu}_{gv} \cdot \mathbf{E}(\omega_r)] [\boldsymbol{\mu}_{vn} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)] [\boldsymbol{\mu}_{nm} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)] \boldsymbol{\mu}_{mg}}{(\omega_{vg}^* + \omega_r)(\omega_{ng}^* + \omega_r + \omega_q)(\omega_{mg}^* + \omega_r + \omega_q + \omega_p)} \right) \\
&\times e^{-i(\omega_p + \omega_q + \omega_r)t}.
\end{aligned} \tag{3.2.31}$$

Χρησιμοποιούμε αυτό το αποτέλεσμα για να υπολογίσουμε τη τρίτης τάξεως επιδεκτικότητα. Αφήνουμε το $\tilde{\mathbf{P}}^{(3)} = N \langle \tilde{\mathbf{p}}^{(3)} \rangle = \sum_s \mathbf{P}^{(3)}(\omega_s) \exp(-i\omega_s t)$ και εισάγουμε τον ορισμό (1.3.21) της τρίτης τάξεως επιδεκτικότητας:

$$P_k(\omega_p + \omega_q + \omega_r) = \sum_{hij} \sum_{(pqr)} \chi_{kjih}^{(3)}(\omega_r, \omega_q, \omega_p) E_j(\omega_r) E_i(\omega_q) E_h(\omega_p).$$

Συνεπώς παίρνουμε το αποτέλεσμα

$$\begin{aligned}
&\chi_{kjih}^{(3)}(\omega_r, \omega_q, \omega_p) \\
&= \frac{N}{\hbar^3} \mathcal{P}_I \sum_{mnp} \left[\frac{\boldsymbol{\mu}_{gv}^k \boldsymbol{\mu}_{vn}^j \boldsymbol{\mu}_{nm}^i \boldsymbol{\mu}_{mg}^h}{(\omega_{vg} - \omega_r - \omega_q - \omega_p)(\omega_{ng} - \omega_q - \omega_p)(\omega_{mg} - \omega_p)} \right. \\
&+ \frac{\boldsymbol{\mu}_{gv}^j \boldsymbol{\mu}_{vn}^k \boldsymbol{\mu}_{nm}^i \boldsymbol{\mu}_{mg}^h}{(\omega_{vg}^* + \omega_r)(\omega_{ng} - \omega_q - \omega_p)(\omega_{mg} - \omega_p)} \\
&+ \frac{\boldsymbol{\mu}_{gv}^j \boldsymbol{\mu}_{vn}^i \boldsymbol{\mu}_{nm}^k \boldsymbol{\mu}_{mg}^h}{(\omega_{vg}^* + \omega_r)(\omega_{ng}^* + \omega_r + \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} \\
&+ \left. \frac{\boldsymbol{\mu}_{gv}^j \boldsymbol{\mu}_{vn}^i \boldsymbol{\mu}_{nm}^h \boldsymbol{\mu}_{mg}^k}{(\omega_{vg}^* + \omega_r)(\omega_{ng}^* + \omega_r + \omega_q)(\omega_{mg}^* + \omega_r + \omega_q + \omega_p)} \right].
\end{aligned} \tag{3.2.32}$$



Η συνάρτηση (3.2.37) μπορεί να αξιολογηθεί μέσα από τη χρήση της γνωστής δομής του ενεργειακού επιπέδου και τις διπολικές ροπές μετάπτωσης του ατόμου νατρίου.

3.3 ΦΟΡΜΑΛΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

Στην παρούσα ενότητα μέχρι την 3.7, υπολογίζουμε τη μη γραμμική οπτική επιδεκτικότητα μέσα από τη χρήση της διατύπωσης της μήτρας πυκνότητας της

κβαντικής μηχανικής. Χρησιμοποιούμε αυτό το φορμαλισμό επειδή είναι ικανός να θεραπεύσει επιδράσεις όπως μοριακές συγκρούσεις των ατομικών συντονισμών, που δεν μπορούν να θεραπευτούν από τον απλό θεωρητικό φορμαλισμό βασιζόμενο στην ατομική κυματοσυνάρτηση. Είναι σημαντικό ο φορμαλισμός να μπορεί να θεραπεύσει τις μοριακές συγκρούσεις για τους εξής λόγους:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_s(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi_s(\mathbf{r}, t). \quad (3.3.1)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t), \quad (3.3.2)$$

Συχνά χρησιμοποιείται το γεγονός ότι η ενέργεια ιδιοκαθιστάται από ελεύθερα άτομα Χαμιλτονιανού σχήματος \hat{H}_0 σχηματίζουν ένα ολοκληρωμένο σύνολο βασικών συναρτήσεων. Ως εκ τούτου,, μπορούμε να παρουσιάσουμε την κυματοσυνάρτηση της κατάστασης s ως:

$$\psi_s(\mathbf{r}, t) = \sum_n C_n^s(t) u_n(\mathbf{r}), \quad (3.3.3)$$

όπου όπως το κεφάλαιο 3.2 οι συναρτήσεις $U_n(\mathbf{r})$ είναι οι λύσεις της ενέργειας ως προς το χρόνο, ανεξάρτητες από τη συνάρτηση του Schrodinger

$$\hat{H}_0 u_n(\mathbf{r}) = E_n u_n(\mathbf{r}) \quad (3.3.4)$$

και για να γίνει ορθοκανονική χρησιμοποιείται η σχέση

$$\int u_m^*(\mathbf{r}) u_n(\mathbf{r}) d^3r = \delta_{mn}. \quad (3.3.5)$$

Ο συντελεστής επέκτασης $C_n^s(t)$ δίνει την πιθανότητα ότι το άτομο το οποίο είναι στην κατάσταση s είναι στην ενέργεια ιδιοκατάστασης n στον χρόνο t . Ο χρόνος εξέλιξης της $\Psi(s)(\mathbf{r}, t)$ μπορεί να οριστεί από τον χρόνο εξέλιξης του κάθε συντελεστή

επέκτασης. Για να ορίσουμε τους συντελεστές στον χρόνο, εισάγουμε την εξίσωση (3.3.3) στην εξίσωση του Schrodinger (3.3.1) ως:

$$i\hbar \sum_n \frac{dC_n^s(t)}{dt} u_n(\mathbf{r}) = \sum_n C_n^s(t) \hat{H} u_n(\mathbf{r}). \quad (3.3.6)$$

Κάθε μέρος της εξίσωσης περιλαμβάνει το άθροισμα όλων των ενεργειών του συστήματος. Προκειμένου να απλοποιήσουμε την εξίσωση, πολλαπλασιάζουμε κάθε μεριά από αριστερά με το $U_m(\mathbf{r})$ και ενσωματώνονται σε όλο το χώρο. Η άθροιση της αριστερής μεριάς του αποτελέσματος της εξίσωσης, μειώνεται σε ένα όρο χρησιμοποιώντας την ορθοκανονική συνάρτηση (3.3.5). η δεξιά μεριά απλοποιείται εισάγοντας ένα πίνακα στοιχείων από Χαμιλτονιανούς τελεστές H και ορίζεται ως εξής:

$$H_{mn} = \int u_m^*(\mathbf{r}) \hat{H} u_n(\mathbf{r}) d^3r. \quad (3.3.7)$$

Παρουσιάζουμε το αποτέλεσμα

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_m^s(t) = \sum_n H_{mn} C_n^s(t). \quad (3.3.8)$$

Αυτή η εξίσωση είναι ισοδύναμη με την εξίσωση Schrodinger (3.3.1), αλλά ορίζεται με τις πιθανότητες $C_n^s(t)$.

Η αναμενόμενη αξία κάθε ποσότητας μπορεί να υπολογιστεί από την κυματομορφή του συστήματος. Μια βασική απαίτηση της κβαντικής μηχανικής είναι ότι οποιαδήποτε ποσότητα A συνδέεται με ένα τελεστή \hat{A} . η αναμενόμενη τιμή A είναι

$$\langle A \rangle = \int \psi_s^* \hat{A} \psi_s d^3 r. \quad (3.3.9)$$

Οι γωνιακές παρενθέσεις είναι ο μέσος όρος της κβαντικής μηχανικής. Αυτή η σχέση γράφεται με τον συμβολισμό Dirac ως

$$\langle A \rangle = \langle \psi_s | \hat{A} | \psi_s \rangle = \langle s | \hat{A} | s \rangle. \quad (3.3.10)$$

όπου μπορούμε εναλλακτικά να χρησιμοποιήσουμε (ψ_s) ή (s) για να καθορίσουμε την κατάσταση s . Η αναμενόμενη τιμή (A) μπορεί να εκφραστεί σύμφωνα με τους όρους σε $C_n^s(t)$ που περιγράφηκαν στον τύπο (3.3.3) και (3.3.9) οπότε έχουμε:

$$\langle A \rangle = \sum_{mn} C_m^{s*} C_n^s A_{mn}, \quad (3.3.11)$$

όπου A_{mn} τα στοιχεία του πίνακα του τελεστή A ορίζονται:

$$A_{mn} = \langle u_m | \hat{A} | u_n \rangle = \int u_m^* \hat{A} u_n d^3 r. \quad (3.3.12)$$

Καθώς η αρχική κατάσταση του συστήματος και ο χαμιλτινιανός τελεστής H του συστήματος είναι γνωστοί, ο φορμαλισμός που περιγράφεται παραπάνω στην (3.3.1) μέσω της (3.3.12) είναι συμβατός και παρέχει μια ολοκληρωμένη περιγραφή του χρόνου εξέλιξης του συστήματος και όλων των αισθητών ιδιοτήτων. Ωστόσο, υπάρχουν περιπτώσεις κάτω από τις οποίες η κατάσταση του συστήματος δεν είναι γνωστός τρόπος. Παράδειγμα, μια συλλογή από άτομα σε ένα ατομικό ατμό, όπου τα άτομα μπορούν να αντιδρούν το ένα με το άλλο, μέσα από συγκρούσεις. Κάθε φορά που μια σύγκρουση εμφανίζεται, η κυματομορφή κάθε αντιδρώντος ατόμου είναι διαφορετική. Αν οι συγκρούσεις είναι αδύναμες, η τροποποίηση μπορεί να

περιλαμβάνει μια ολική αλλαγή στη φάση της κυματομορφής. Όμως, είναι ακατόρθωτο να παρακολουθήσεις τη φάση κάθε ατόμου σε ένα ατομικό ατόμο, από πρακτική άποψη το να δεις την κατάσταση κάθε ατόμου, δεν είναι δυνατό. Κάτω από κάποιες περιπτώσεις όπου η ακριβής κατάσταση του συστήματος είναι άγνωστη, η πυκνότητα του πίνακα φορμαλισμού, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει το σύστημα από στατιστική άποψη. Ας σημειώσουμε από το $p(s)$ την πιθανότητα ότι το σύστημα είναι στην κατάσταση s .

Η ποσότητα $p(s)$ είναι για να γίνει κατανοητή σαν ένα κλασικό γεγονός από ότι μια κβαντομηχανική πιθανότητα. Το $p(s)$ απλά αντανακλά την έλλειψη γνώσης της πραγματικής κβαντομηχανικής κατάστασης του συστήματος. Δεν είναι μια συνέπεια οποιουδήποτε είδους κβαντομηχανικής να έχει μη συγκεκριμένη σχέση.

Υπο όρους της $p(s)$, ορίζουμε τα στοιχεία του πίνακα πυκνότητας του συστήματος:

$$\rho_{nm} = \sum_s p(s) C_m^{s*} C_n^s. \quad (3.3.13)$$

Η σχέση μπορεί να γραφτεί συμβολικά:

$$\rho_{nm} = \overline{C_m^* C_n}, \quad (3.3.14)$$

όπου η πάνω γραμμή, είναι ο συνολικός μέσος όρος, ο οποίος είναι η μέση τιμή όλων των πιθανών καταστάσεων του συστήματος. Τα στοιχεία του πίνακα έχουν την ακόλουθη φυσική αναπαράσταση: τα στοιχεία της διαγωνίου P_{nn} δίνουν την πιθανότητα στο σύστημα να βρίσκεται στην ενεργειακή κατάσταση n . Τα υπόλοιπα στοιχεία έχουν κάτι περισσότερο αφηρημένο: το P_{nm} δίνει τη συνοχή ανάμεσα στα επίπεδα n και m υπό την αίσθηση ότι το P_{nm} θα είναι μη μηδενικό, μόνο αν το σύστημα είναι σε μια συνεκτική θέση της ενεργειακής κατάστασης n και m . Δείχνουμε παρακάτω ότι τα στοιχεία που δεν βρίσκονται στην διαγώνιο του πίνακα, είναι υπό ορισμένες συνθήκες, είναι αναλογικά της εισαγόμενης ηλεκτρικής διπολικής ροπής του ατόμου. Ο πίνακας είναι χρήσιμος γιατί μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υπολογίσει την τιμή μιας αισθητής ποσότητας A του συστήματος γνωρίζοντας την κατάσταση s που δίνεται από τον τύπο 3.3.11 με $\langle A \rangle = \sum_{mn} C_m^{s*} C_n^s A_{mn}$, η αναμενόμενη τιμή στην περίπτωση αυτή, στην οποία η

ακριβής κατάσταση του συστήματος δεν είναι γνωστή, υπολογίζεται παίρνοντας τον μέσο όρο (3.3.11) όλων των πιθανών καταστάσεων του συστήματος, έτσι έχουμε:

$$\overline{\langle A \rangle} = \sum_s p(s) \sum_{nm} C_m^{s*} C_n^s A_{mn}. \quad (3.3.15)$$

Η σημείωση χρησιμοποιείται στην δεξιά μεριά της παραπάνω εξίσωσης που υπολογίζουμε το συνολικό μέσο όρο της κβαντομηχανικής αναμενόμενης τιμής της ποσότητας A. χρησιμοποιώντας την εξίσωση (3.3.13), αυτή η ποσότητα εναλλακτικά εκφράζεται:

$$\overline{\langle A \rangle} = \sum_{nm} \rho_{nm} A_{mn}. \quad (3.3.16)$$

Η διπλή πρόσθεση στην εξίσωση μπορεί να απλοποιηθεί:

$$\sum_{nm} \rho_{nm} A_{mn} = \sum_n \left(\sum_m \rho_{nm} A_{mn} \right) = \sum_n (\hat{\rho} \hat{A})_{nn} \equiv \text{tr}(\hat{\rho} \hat{A}),$$

όπου έχουμε εισαγάγει τη λειτουργία των ίχνων, η οποία ορίζεται για κάθε χειριστή

$$\hat{M} = \sum_n M_{nn}. \quad \text{Η αναμενόμενη τιμή του A ως εκ τούτου, δίνεται από:}$$

$$\overline{\langle A \rangle} = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{A}). \quad (3.3.17)$$

Η σημειογραφία που χρησιμοποιείται σε αυτές τις εξισώσεις είναι ότι το ρ χαρακτηρίζει τον χειριστή της πυκνότητας, του οποίου τα n, m συστατικό του πίνακα συμβολίζονται με ρ_{nm} όπου ρA υποδηλώνει το προϊόν του ρ με τον φορέα εκμετάλλευσης A? και $(\rho A)_{nn}$ δηλώνει το n, n συστατικό του πίνακα αναπαράστασης αυτού του προϊόντος.

Μόλις είδαμε ότι η αξία της τιμής στην παρατηρήσιμη ποσότητα μπορεί να προσδιορισθεί ευθέως από την άποψη του πίνακα πυκνότητας. Για να καθορίσουν τον τρόπο που κάθε αξία εξελίσσεται στο χρόνο, είναι, επομένως, απαραίτητο μόνο για να

καθορίσουν τον τρόπο που η ίδια η μήτρα πυκνότητας εξελίσσεται στο χρόνο. Με άμεσο χρόνο διαφοροποίησης των Εξ. (3.3.13), παίρνουμε

$$\dot{\rho}_{nm} = \sum_s \frac{dp(s)}{dt} C_m^{s*} C_n^s + \sum_s p(s) \left(C_m^{s*} \frac{dC_n^s}{dt} + \frac{dC_m^{s*}}{dt} C_n^s \right). \quad (3.3.18)$$

Προς το παρόν, ας υποθέσουμε ότι $p(s)$ δεν μεταβάλλεται στο χρόνο, έτσι ώστε ο πρώτος όρος σε αυτή την έκφραση εξαφανίζεται. Μπορούμε να αξιολογήσουμε στη συνέχεια τον δεύτερο όρο ευθέως με τη χρήση της εξίσωσης του Schrodinger για τη χρονική εξέλιξη των πλατών πιθανότητας εξίσωσης (3.3.8). Από αυτή την εξίσωση παίρνουμε τις εκφράσεις

$$C_m^{s*} \frac{dC_n^s}{dt} = \frac{-i}{\hbar} C_m^{s*} \sum_\nu H_{n\nu} C_\nu^s,$$

$$C_n^s \frac{dC_m^{s*}}{dt} = \frac{i}{\hbar} C_n^s \sum_\nu H_{m\nu}^* C_\nu^{s*} = \frac{i}{\hbar} C_n^s \sum_\nu H_{\nu m} C_\nu^{s*}.$$

Αυτά τα αποτελέσματα τώρα τα αντικαθιστούμε στην Εξ. (3.3.18) (με τον πρώτο όρο για την παραλειφθεί η δεξιά πλευρά) για να ληφθεί

$$\dot{\rho}_{nm} = \sum_s p(s) \frac{i}{\hbar} \sum_\nu (C_n^s C_\nu^{s*} H_{\nu m} - C_m^{s*} C_\nu^s H_{n\nu}). \quad (3.3.19)$$

Η δεξιά πλευρά της εξίσωσης αυτής μπορεί να γραφτεί πιο συμπαγώς εισάγοντας τη μορφή (3.3.13) για να αποκτήσει η πυκνότητα

$$\dot{\rho}_{nm} = \frac{i}{\hbar} \sum_\nu (\rho_{n\nu} H_{\nu m} - H_{n\nu} \rho_{\nu m}). \quad (3.3.20)$$

Τέλος, πάνω από το άθροισμα ν μπορεί να γράψουμε αυτό το αποτέλεσμα ως

$$\dot{\rho}_{nm} = \frac{i}{\hbar}(\hat{\rho}\hat{H} - \hat{H}\hat{\rho})_{nm} = \frac{-i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}]_{nm}. \quad (3.3.21)$$

Έχουμε γράψει την τελευταία μορφή από την άποψη του συλλέκτη, που ορίζεται για οποιαδήποτε από τους δύο φορείς A και B κατά $[A, B] = AB - BA$.

Η εξίσωση (3.3.21) περιγράφει πώς η μήτρα πυκνότητας εξελίσσεται στο χρόνο, ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων που περιλαμβάνονται στην Hamiltonian θεωρία. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, υπάρχουν ορισμένες αλληλεπιδράσεις (όπως αυτά που προκύπτουν από τις συγκρούσεις μεταξύ των ατόμων), οι οποίες δεν μπορούν εύκολα να περιλαμβάνονται σε μια Χαμιλτονιανή περιγραφή. Τέτοιες αλληλεπιδράσεις μπορούν να οδηγήσουν σε μία αλλαγή στην κατάσταση του συστήματος, και συνεπώς σε μη εξαφάνιση της αξίας $dp(s)/dt$. Περιλαμβάνουμε τα αποτελέσματα αυτά στο φορμαλισμό, με την προσθήκη φαινομενολογική απόσβεσης όρους για την εξίσωση (3.3.21 της κίνησης). Υπάρχουν περισσότεροι από ένας τρόποι για να διαμορφώσει κανείς τέτοιες διαδικασίες αποσύνθεσης. Για το μεγαλύτερο μέρος, θα μοντελοποιήσουμε τέτοιες διεργασίες με τη λήψη της μήτρας πυκνότητας στις εξισώσεις για να έχουν τη μορφή

$$\dot{\rho}_{nm} = \frac{-i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}]_{nm} - \gamma_{nm}(\rho_{nm} - \rho_{nm}^{eq}). \quad (3.3.22)$$

Εδώ ο δεύτερος όρος στη δεξιά πλευρά είναι ένας φαινομενολογικής απόσβεσης όρος, ο οποίος δείχνει ότι ρ_{nm} χαλαρώνει σε τιμή ισορροπίας του ρ_{nm}^{eq} , στο γ_{nm} ρυθμό. Η γ_{nm} είναι μια τιμή απόσβεσης, υποθέτουμε ότι $\gamma_{nm} = \gamma_{mn}$. Επιπλέον, κάνουμε τη φυσική παραδοχή ότι

$$\rho_{nm}^{eq} = 0 \quad \text{for } n \neq m. \quad (3.3.23)$$

Υποθέτουμε ως εκ τούτου, ότι σε θερμική ισορροπία των διεγερμένων καταστάσεων του συστήματος μπορεί να περιέχει πληθυσμό, αλλά ότι η θερμική διέγερση, η οποία αναμένεται να είναι μια ασυνάρτητη διαδικασία, δεν μπορεί να παράγει οποιαδήποτε

συνεκτική υπέρθεση των ατομικών καταστάσεων ($\rho_{nm}^{eq} = \bar{0}$ for $n \neq m$).

Μία εναλλακτική μέθοδος περιγραφής φαινομένων διάσπασης είναι να υποθέσουμε ότι τα μη-διαγώνια στοιχεία της μήτρας πυκνότητας κάνουν απόσβεση με τον τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω, αλλά να περιγράψουμε τις απόσβεση των διαγώνιων στοιχείων επιτρέποντας την αποσύνθεση του πληθυσμού από τα υψηλότερα-επίπεδα που βρίσκονται σε χαμηλότερο υψόμετρο επίπεδα. Σε μια τέτοια περίπτωση, οι εξισώσεις του πίνακα πυκνότητας της κίνησης δίνονται από

$$\dot{\rho}_{nm} = -i\hbar^{-1}[\hat{H}, \hat{\rho}]_{nm} - \gamma_{nm}\rho_{nm}, \quad n \neq m, \quad (3.3.24a)$$

$$\dot{\rho}_{nn} = -i\hbar^{-1}[\hat{H}, \hat{\rho}]_{nn} + \sum_{E_m > E_n} \Gamma_{nm}\rho_{mm} - \sum_{E_m < E_n} \Gamma_{mn}\rho_{nn}. \quad (3.3.24b)$$

Εδώ το Γ_{nm} δίνει το ρυθμό ανά άτομο στο οποίο διασπάται πληθυσμός από το m επίπεδο στο επίπεδο n , και, όπως παραπάνω, δίνει την γ_{nm} ταχύτητα αποσβέσεως της συνοχής ρ_{nm} .

Οι συντελεστές απόσβεσης γ_{nm} για τα μη-διαγώνια στοιχεία του πίνακα πυκνότητας δεν είναι τελείως ανεξάρτητα από τα ποσοστά απόσβεσης των διαγώνιων στοιχείων. Στην πραγματικότητα, κάτω από πολύ γενικούς όρους τα μη-διαγώνια στοιχεία μπορεί να είναι

$$\gamma_{nm} = \frac{1}{2}(\Gamma_n + \Gamma_m) + \gamma_{nm}^{col}. \quad (3.3.25)$$

Εδώ, τα Γ_n και Γ_m δηλώνουν τα συνολικά ποσοστά διάσπασης του πληθυσμού από τα επίπεδα n και m , αντίστοιχα. Στο συμβολισμό της εξίσωσης, (3.3.24b), για παράδειγμα, το Γ_n δίνεται από την έκφραση

$$\Gamma_n = \sum_{n' (E_{n'} < E_n)} \Gamma_{n'n}. \quad (3.3.26)$$

Η ποσότητα γ_{nm}^{col} στην εξίσωση (3.3.25) είναι ο συντελεστής της δίπολικής μη σταδιακής λόγω των διεργασιών (όπως ελαστικές συγκρούσεις) που δεν συνδέονται

με τη μεταβίβαση του πληθυσμού. Το γ_{nm}^{col} ονομάζεται μερικές φορές η σωστή μη τακτική αναλογία. Για να δείτε γιατί η εξίσωση (3.3.25) εξαρτάται από τις τιμές απόσβεσης του πληθυσμού με τον τρόπο που υποδεικνύεται, εμείς

Σημειώνουμε ότι εάν το επίπεδο n έχει διάρκεια ζωής $\tau_n = 1/\Gamma_n$, η πιθανότητα να διασπάται, όπως

$$|C_n(t)|^2 = |C_n(0)|^2 e^{-\Gamma_n t}, \quad (3.3.27)$$

και ως εκ τούτου το πλάτος πιθανότητας πρέπει να κυμαίνεται με το χρόνο όπως

$$C_n(t) = C_n(0) e^{-i\omega_n t} e^{-\Gamma_n t/2}. \quad (3.3.28)$$

Ομοίως, το πλάτος πιθανότητας της ύπαρξης σε m επίπεδο πρέπει να ποικίλλει ως

$$C_m(t) = C_m(0) e^{-i\omega_m t} e^{-\Gamma_m t/2}. \quad (3.3.29)$$

Έτσι, η συνοχή μεταξύ των δύο επιπέδων πρέπει να διαφέρει ως

$$C_n^*(t)C_m(t) = C_n^*(0)C_m(0) e^{-i\omega_{mn}t} e^{-(\Gamma_n + \Gamma_m)t/2}. \quad (3.3.30)$$

Ομως, δεδομένου ότι ο μέσος όρος του συνόλου $C_n^* C_m$ είναι μόνο ρ_{mn} , των οποίων η ταχύτητα αποσβέσεως συμβολίζεται γ_{mn} , συνάγεται ότι

$$\gamma_{mn} = \frac{1}{2}(\Gamma_n + \Gamma_m). \quad (3.3.31)$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΔΥΟ ΕΠΙΠΕΔΩΝ ΑΤΟΜΩΝ:

Ως ένα παράδειγμα της χρήσης της τυπικότητας μήτρας πυκνότητας, έχουμε χρησιμοποιήσει για την απλή περίπτωση που απεικονίζεται στο Σχήμα. 3.3.1, στην

οποία μόνο οι δύο ατομικές καταστάσεις a και b αλληλεπιδρούν αισθητά με το περιστατικό οπτικό πεδίο. Η κυματοσυνάρτηση

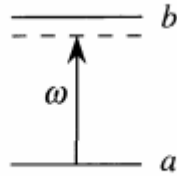


FIGURE 3.3.1 A two-level atom.

περιγράφουν την κατάσταση s ενός τέτοιου ατόμου και δίνεται από

$$\psi_s(\mathbf{r}, t) = C_a^s(t)u_a(\mathbf{r}) + C_b^s(t)u_b(\mathbf{r}), \quad (3.3.32)$$

και επομένως η μήτρα πυκνότητας που περιγράφει το άτομο είναι η δύο-προς-δύο και δίνεται ρητά από

$$\begin{bmatrix} \rho_{aa} & \rho_{ab} \\ \rho_{ba} & \rho_{bb} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \overline{C_a C_a^*} & \overline{C_a C_b^*} \\ \overline{C_b C_a^*} & \overline{C_b C_b^*} \end{bmatrix}. \quad (3.3.33)$$

Η αναπαράσταση μήτρας του διπολικού φορέα ροπής είναι

$$\hat{\mu} \Rightarrow \begin{bmatrix} 0 & \mu_{ab} \\ \mu_{ba} & 0 \end{bmatrix}, \quad (3.3.34)$$

όπου $\mu_{ij} = \mu_{ji}^* = -e\langle i|\hat{z}|j\rangle$, $-e$ είναι το φορτίο ηλεκτρονίου, και Z είναι η θέση χειριστή για το ηλεκτρόνιο. Έχουμε θέσει τα διαγώνια στοιχεία του χειριστή διπολικής ροπής ίση με το μηδέν, με βάση την υπόθεση ότι τα μέλη a και b έχουν σαφή ισοτιμία, στην περίπτωση $\langle a|\hat{\mathbf{r}}|a\rangle$ και $\langle b|\hat{\mathbf{r}}|b\rangle$ εξαφανίζονται ταυτόσημα ως συνέπεια των λόγων συμμετρίας. Η προσδοκία της αξία της διπολικής ροπής δίνεται σύμφωνα με την Εξ. (3.3.17) από $\langle \hat{\mu} \rangle = \text{tr}(\hat{\rho}\hat{\mu})$.

Ρητά, ρ , μ παρουσιάζονται ως

$$\hat{\rho}\hat{\mu} \Rightarrow \begin{bmatrix} \rho_{aa} & \rho_{ab} \\ \rho_{ba} & \rho_{bb} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & \mu_{ab} \\ \mu_{ba} & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \rho_{ab}\mu_{ba} & \rho_{aa}\mu_{ab} \\ \rho_{bb}\mu_{ba} & \rho_{ba}\mu_{ab} \end{bmatrix} \quad (3.3.35)$$

και επομένως η αναμενόμενη τιμή της επαγόμενης διπολικής ροπής δίνεται από

$$\langle \mu \rangle = \text{tr}(\hat{\rho}\hat{\mu}) = \rho_{ab}\mu_{ba} + \rho_{ba}\mu_{ab}. \quad (3.3.36)$$

Όπως αναφέρθηκε σε σχέση με την Εξ. (3.3.14), η αναμενόμενη τιμή του διπόλου ροπής φαίνεται να εξαρτάται από τα μη-διαγώνια στοιχεία της μήτρας πυκνότητας.

Η κατεργασία μήτρας πυκνότητας των δύο επιπέδων ατόμων αναπτύσσεται πληρέστερα στο Κεφάλαιο 6.

3.6 ΛΥΣΗ ΔΙΑΤΑΡΑΧΩΝ ΤΟΥ ΠΙΝΑΚΑ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΚΙΝΗΣΗΣ

Στην τελευταία ενότητα, είδαμε ότι η εξίσωση πινάκων πυκνότητας της κίνησης με την φαινομενολογική ένταξη της απόσβεσης δίνεται από:

$$\dot{\rho}_{nm} = \frac{-i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}]_{nm} - \gamma_{nm} (\rho_{nm} - \rho_{nm}^{\text{eq}}). \quad (3.4.1)$$

Σε γενικές γραμμές, η εξίσωση αυτή δεν μπορεί να λυθεί με ακρίβεια για τα φυσικά συστήματα ενδιαφέροντος, και για το λόγο αυτό έχουμε αναπτύξει μια διαταρακτική τεχνική για την επίλυση του.

Αυτή η τεχνική προϋποθέτει όπως στην Εξίσωση (3.3.2) όπως στην προηγούμενη ενότητα, ότι η Χαμιλτονιανή θεωρία μπορεί να χωριστεί σε δύο μέρη, όπως:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t), \quad (3.4.2)$$

Ho όπου αντιπροσωπεύει την Χαμιλτονιανή θεωρία του ελεύθερου ατόμου και $V(t)$ αντιπροσωπεύει την ενέργεια της αλληλεπίδρασης του ατόμου με το εξωτερικά

εφαρμοζόμενο πεδίο ακτινοβολίας. Αυτή η αλληλεπίδραση υποτίθεται ότι είναι αδύναμη με την έννοια ότι η αναμενόμενη τιμή και τα στοιχεία μήτρας του V είναι πολύ μικρότερη από την αναμενόμενη τιμή του H_0 . Εμείς συνήθως υποθέτουμε ότι αυτή η ενέργεια αλληλεπίδρασης δίνεται επαρκώς από το ηλεκτρικό δίπολο προσέγγισης ως:

$$\hat{V} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \tilde{\mathbf{E}}(t), \quad (3.4.3)$$

όπου $\hat{\boldsymbol{\mu}} = -e\hat{\mathbf{r}}$ υποδηλώνει την ηλεκτρική διπολική ροπή φορέα του ατόμου. Ωστόσο, για την γενικότητα και την πυκνότητα του συμβολισμού, εισάγεται στην εξίσωση (3.4.3) μόνο όταν είναι απαραίτητο.

Όταν η εξίσωση (3.4.2) εισάγεται στην εξίσωση (3.4.1) ο μεταγωγέας (H, ρ) χωρίζεται σε δυο όρους. Εξετάζουμε πρώτα τον μεταγωγέα H_0 και ρ . Υποθέτουμε ότι η κατάσταση n αντιπροσωπεύουν τις ιδιοσυναρτήσεις της ενέργειας του U_n από την χαμιλτονιανή θεωρία H_0 , αν και, ως εκ τούτου ικανοποιούν την εξίσωση $\hat{H}_0 u_n = E_n u_n$. Κατά συνέπεια, η αναπαράσταση του πίνακα της H_0 είναι διαγώνιος, δηλαδή,

$$H_{0,nm} = E_n \delta_{nm}. \quad (3.4.4)$$

Ο μεταγωγέας μπορεί έτσι να επεκταθεί ως:

$$\begin{aligned} [\hat{H}_0, \hat{\rho}]_{nm} &= (\hat{H}_0 \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}_0)_{nm} = \sum_{\nu} (H_{0,n\nu} \rho_{\nu m} - \rho_{n\nu} H_{0,\nu m}) \\ &= \sum_{\nu} (E_n \delta_{n\nu} \rho_{\nu m} - \rho_{n\nu} \delta_{\nu m} E_m) \\ &= E_n \rho_{nm} - E_m \rho_{nm} = (E_n - E_m) \rho_{nm}. \end{aligned} \quad (3.4.5)$$

Για μελλοντική ευκολία, ορίζουμε τη συχνότητα μετάβασης (σε γωνιακή συχνότητα μονάδες), όπως:

$$\omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar}. \quad (3.4.6)$$

Μέσω της χρήσης των εξισώσεων (3.4.2), (3.4.5) και (3.4.6) η εξίσωση πινάκων πυκνότητας της κίνησης (3.4.1), έτσι γίνεται:

$$\dot{\rho}_{nm} = -i\omega_{nm}\rho_{nm} - \frac{i}{\hbar}[\hat{V}, \hat{\rho}]_{nm} - \gamma_{nm}(\rho_{nm} - \rho_{nm}^{\text{eq}}). \quad (3.4.7)$$

Μπορούμε επίσης να αναπτύξουμε τον μεταγωγέα του V και ρ για να επιτευχθεί η εξίσωση της πυκνότητας κίνησης με την μορφή:

$$\dot{\rho}_{nm} = -i\omega_{nm}\rho_{nm} - \frac{i}{\hbar} \sum_{\nu} (V_{n\nu}\rho_{\nu m} - \rho_{n\nu}V_{\nu m}) - \gamma_{nm}(\rho_{nm} - \rho_{nm}^{\text{eq}}). \quad (3.4.8)$$

Για τα περισσότερα προβλήματα του φυσικού ενδιαφέροντος, η Εξίσωση (3.4.8) δεν μπορεί να λυθεί αναλυτικά. Αναζητούμε συνεπώς μια λύση με τη μορφή μιας επέκτασης διαταραχής. Για να πραγματοποιηθεί αυτή τη διαδικασία, θα αντικαταστήσουμε το V_{ij} στην εξίσωση. (3.4.8) από λV_{ij} , όπου το λ είναι μια παράμετρος που κυμαίνεται μεταξύ μηδέν και που χαρακτηρίζει τη δύναμη της διαταραχής. Η τιμή λ θεωρείται ότι αντιπροσωπεύει την πραγματική φυσική κατάσταση. Εμείς τώρα αναζητούμε μια λύση για την εξίσωση (3.4.8) με τη μορφή μιας σειράς δυνάμεων στο λ , δηλαδή,

$$\rho_{nm} = \rho_{nm}^{(0)} + \lambda\rho_{nm}^{(1)} + \lambda^2\rho_{nm}^{(2)} + \dots. \quad (3.4.9)$$

Χρειαζόμαστε την εξίσωση (3.4.9) να είναι λύση της εξίσωσης (3.4.8) για κάθε τιμή της παραμέτρου λ . Για να κρατήσει αυτή η κατάσταση, οι συντελεστές της κάθε δύναμης του λ πρέπει να πληρούν την εξίσωση. (3.4.8) χωριστά. Έχουμε αποκτήσει έτσι το σύνολο των εξισώσεων:

$$\dot{\rho}_{nm}^{(0)} = -i\omega_{nm}\rho_{nm}^{(0)} - \gamma_{nm}(\rho_{nm}^{(0)} - \rho_{nm}^{\text{eq}}), \quad (3.4.10a)$$

$$\dot{\rho}_{nm}^{(1)} = -(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})\rho_{nm}^{(1)} - i\hbar^{-1}[\hat{V}, \hat{\rho}^{(0)}]_{nm}, \quad (3.4.10b)$$

$$\dot{\rho}_{nm}^{(2)} = -(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})\rho_{nm}^{(2)} - i\hbar^{-1}[\hat{V}, \hat{\rho}^{(1)}]_{nm}, \quad (3.4.10c)$$

Αυτό το σύστημα των εξισώσεων μπορεί τώρα να ενσωματωθεί άμεσα, αφού, αν το σύνολο των εξισώσεων λύνεται με την αναφερόμενη σειρά, κάθε εξίσωση περιέχει μόνο γραμμικούς ομοιογενείς όρους και ανομοιογενείς όρους που είναι ήδη γνωστοί. Η εξίσωση (3.4.10a) περιγράφει την χρονική εξέλιξη του συστήματος με απουσία οποιουδήποτε εξωτερικού πεδίου. Παίρνουμε τη σταθερή κατάσταση που σε αυτήν την εξίσωση είναι:

$$\rho_{nm}^{(0)} = \rho_{nm}^{\text{eq}} \quad (3.4.11a)$$

όπου

$$\rho_{nm}^{\text{eq}} = 0 \quad \text{for } n \neq m. \quad (3.4.11b)$$

Τώρα, το $\rho_{nm}^{(0)}$ είναι γνωστό και μπορεί να ενσωματωθεί στην εξίσωση (3.4.10b). Για να γίνει αυτό, κάνουμε μια αλλαγή των μεταβλητών που αντιπροσωπεύουν το $\rho_{nm}^{(1)}$ ως

$$\rho_{nm}^{(1)}(t) = S_{nm}^{(1)}(t)e^{-(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})t}. \quad (3.4.12)$$

Το παράγωγο $\dot{\rho}_{nm}^{(1)}$ μπορεί να αναπαρασταθεί από την άποψη της ως $S_{nm}^{(1)}$ ως

$$\dot{\rho}_{nm}^{(1)} = -(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})S_{nm}^{(1)}e^{-(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})t} + \dot{S}_{nm}^{(1)}e^{-(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})t}. \quad (3.4.13)$$

Αυτές οι μορφές υποκαταστούνται στην εξίσωση (3.4.10b) οι οποίες στη συνέχεια γίνονται

$$\dot{S}_{nm}^{(1)} = \frac{-i}{\hbar}[\hat{V}, \hat{\rho}^{(0)}]_{nm}e^{(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})t} \quad (3.4.14)$$

και τα οποία μπορούν να ενσωματωθούν για να δώσουν

$$S_{nm}^{(1)} = \int_{-\infty}^t \frac{-i}{\hbar} [\hat{V}(t'), \hat{\rho}^{(0)}]_{nm} e^{(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})t'} dt'. \quad (3.4.15)$$

Αυτή η έκφραση έχει αποκατασταθεί στην εξίσωση (3.4.12) για να ληφθεί

$$\rho_{nm}^{(1)}(t) = \int_{-\infty}^t \frac{-i}{\hbar} [\hat{V}(t'), \hat{\rho}^{(0)}]_{nm} e^{(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})(t'-t)} dt'. \quad (3.4.16)$$

Κατά παρόμοιο τρόπο, το σύνολο των υψηλότερης τάξης διορθώσεις στον πίνακα πυκνότητας μπορεί να ληφθούν. Αυτές οι εκφράσεις είναι τυπικά όμοιες με την εξίσωση (3.4.16). Οι εκφράσεις είναι $\rho_{nm}^{(q)}$, για παράδειγμα, και λαμβάνονται με την αντικατάσταση των $\hat{\rho}^{(0)}$ with $\hat{\rho}^{(q-1)}$ στην δεξιά πλευρά της εξίσωσης (3.4.16).

3.5 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΙΝΑΚΑ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗ ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΕΠΙΔΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

Ως μια πρώτη εφαρμογή του διαλύματος διατάραξης στις εξισώσεις του πίνακα πυκνότητας της κίνησης, έχουμε υπολογίσει τη γραμμική επιδεκτικότητα ενός ατομικού συστήματος. Η σχετική εξίσωση εκκίνησης για αυτό τον υπολογισμό βρίσκεται στο διάγραμμα (3.4.16), που γράφουμε και με τη μορφή:

$$\rho_{nm}^{(1)}(t) = e^{-(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})t} \int_{-\infty}^t dt' \frac{-i}{\hbar} [\hat{V}(t'), \hat{\rho}^{(0)}]_{nm} e^{(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})t'}. \quad (3.5.1)$$

Όπως είπαμε και πριν, η Χαμιλτονιανή αλληλεπίδραση δίνεται από την εξίσωση (3.4.3), όπως:

$$\hat{V}(t') = -\hat{\mu} \cdot \tilde{\mathbf{E}}(t'), \quad (3.5.2)$$

και υποθέτουμε ότι η αδιατάρακτη μήτρα πυκνότητας δίνεται από:

$$\rho_{nm}^{(0)} = 0 \quad \text{for } n \neq m. \quad (3.5.3)$$

Παρουσιάζουμε το εφαρμοζόμενο πεδίο ως:

$$\tilde{\mathbf{E}}(t) = \sum_p \mathbf{E}(\omega_p) e^{-i\omega_p t}. \quad (3.5.4)$$

Το πρώτο βήμα για να βρούμε τη ρητή έκφραση που εμφανίζεται στον τελεστή:

$$\begin{aligned} [\hat{V}(t), \hat{\rho}^{(0)}]_{nm} &= \sum_v [V(t)_{nv} \rho_{vm}^{(0)} - \rho_{nv}^{(0)} V(t)_{vm}] \\ &= - \sum_v [\mu_{nv} \rho_{vm}^{(0)} - \rho_{nv}^{(0)} \mu_{vm}] \cdot \tilde{\mathbf{E}}(t) \quad (3.5.5) \\ &= -(\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \mu_{nm} \cdot \tilde{\mathbf{E}}(t). \end{aligned}$$

Η δεύτερη μορφή επιτυγχάνεται με την εισαγωγή $V_{(t)}$ ρητά από την εξίσωση (3.5.2). και η Τρίτη μορφή λαμβάνεται πραγματοποιώντας την άθροιση πάνω από όλα v κατά τη χρήση και την κατάσταση (3.5.3). Αυτός ο τρόπος έκφρασης φαίνεται στην εξίσωση (3.5.1) ώστε να έχουμε:

$$\rho_{nm}^{(1)}(t) = \frac{i}{\hbar} (\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \mu_{nm} \cdot e^{-(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})t} \int_{-\infty}^t \tilde{\mathbf{E}}(t') e^{(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})t'} dt'. \quad (3.5.6)$$

Στη συνέχεια εισάγει την επόμενη εξίσωση για το $E_{(t)}$

$$\begin{aligned} \rho_{nm}^{(1)}(t) &= \frac{i}{\hbar} (\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \boldsymbol{\mu}_{nm} \cdot \sum_p \mathbf{E}(\omega_p) \\ &\times e^{-(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})t} \int_{-\infty}^t e^{[i\omega_{nm} - \omega_p + \gamma_{nm}]t'} dt'. \end{aligned} \quad (3.5.7)$$

Η δεύτερη γραμμή της έκφρασης αυτής μπορεί να αξιολογηθεί ρητά ως:

$$e^{-(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})t} \left(\frac{e^{[i(\omega_{nm} - \omega_p) + \gamma_{nm}]t'}}{i(\omega_{nm} - \omega_p) + \gamma_{nm}} \right) \Big|_{-\infty}^t = \frac{e^{i\omega_p t}}{i(\omega_{nm} - \omega_p) + \gamma_{nm}}, \quad (3.5.8)$$

και $\rho_{nm}^{(1)}$ δίνεται:

$$\rho_{nm}^{(1)} = \hbar^{-1} (\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \sum_p \frac{\boldsymbol{\mu}_{nm} \cdot \mathbf{E}(\omega_p) e^{-i\omega_p t}}{(\omega_{nm} - \omega_p) - i\gamma_{nm}}. \quad (3.5.9)$$

Στη συνέχεια χρησιμοποιούμε αυτό το αποτέλεσμα για να υπολογίσουμε την τιμή της επαγόμενης διπολικής ροής:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\boldsymbol{\mu}}(t) \rangle &= \text{tr}(\hat{\rho}^{(1)} \hat{\boldsymbol{\mu}}) = \sum_{nm} \rho_{nm}^{(1)} \boldsymbol{\mu}_{mn} \\ &= \sum_{nm} \hbar^{-1} (\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \sum_p \frac{\boldsymbol{\mu}_{mn} [\boldsymbol{\mu}_{nm} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)] e^{-i\omega_p t}}{(\omega_{nm} - \omega_p) - i\gamma_{nm}}. \end{aligned} \quad (3.5.10)$$

Διασπάται το $\langle \tilde{\boldsymbol{\mu}}(t) \rangle$ σε συνιστώσες συχνότητας σύμφωνα με:

$$\langle \tilde{\boldsymbol{\mu}}(t) \rangle = \sum_p \langle \boldsymbol{\mu}(\omega_p) \rangle e^{-i\omega_p t} \quad (3.5.11)$$

Και καταλήγουμε στην γραμμική επιδεκτικότητα $\chi^{(1)}(\omega)$ από την εξίσωση:

$$\mathbf{P}(\omega_p) = N \langle \boldsymbol{\mu}(\omega_p) \rangle = \chi^{(1)}(\omega_p) \cdot \mathbf{E}(\omega_p), \quad (3.5.12)$$

όπου N δηλώνει τον ατομικό αριθμό της πυκνότητας. Συγκρίνοντας την ποσότητα με την εξίσωση (3.5.10) βρίσκουμε ότι η γραμμική επιδεκτικότητα δίνεται από:

$$\chi^{(1)}(\omega_p) = \frac{N}{\hbar} \sum_{nm} (\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \frac{\mu_{mn} \mu_{nm}}{(\omega_{nm} - \omega_p) - i\gamma_{nm}}. \quad (3.5.13)$$

Το αποτέλεσμα δίνεται από τις εξισώσεις (3.5.12) και (3.5.13) και μπορεί να γραφτεί ως:

$$P_i(\omega_p) = N \langle \mu_i(\omega_p) \rangle = \sum_j \chi_{ij}^{(1)}(\omega_p) E_j(\omega_p) \quad (3.5.14)$$

Και

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega_p) = \frac{N}{\hbar} \sum_{nm} (\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \frac{\mu_{mn}^i \mu_{nm}^j}{(\omega_{nm} - \omega_p) - i\gamma_{nm}}. \quad (3.5.15)$$

Βλέπουμε ότι η γραμμική επιδεκτικότητα είναι ανάλογη προς την διαφορά του πληθυσμού $\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}$, όπου εάν τα επίπεδα m και n περιέχουν ίσους πληθυσμούς, η $m \rightarrow n$ μετάβαση δεν συνεισφέρει στην γραμμική επιδεκτικότητα.

Η εξίσωση (3.5.15) είναι ένας εξαιρετικά συμπαγής τρόπος που αντιπροσωπεύει τη γραμμική επιδεκτικότητα. Μερικές φορές είναι πιο ευφύες = να εκφράσουν την επιδεκτικότητα σε μια μορφή επέκτασης. Έτσι, ξαναγράφουμε την εξίσωση (3.5.15) ως:

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega_p) = \frac{N}{\hbar} \sum_{nm} \rho_{mm}^{(0)} \frac{\mu_{mn}^i \mu_{nm}^j}{(\omega_{nm} - \omega_p) - i\gamma_{nm}} - \frac{N}{\hbar} \sum_{nm} \rho_{nn}^{(0)} \frac{\mu_{mn}^i \mu_{nm}^j}{(\omega_{nm} - \omega_p) - i\gamma_{nm}}. \quad (3.5.16)$$

Στη συνέχεια εναλλάσσουμε τους εικονικούς δείκτες n και m στη δεύτερη άθροιση οπότε και οι δύο αθροίσεις μπορούν να ανασυνδυαστούν ως εικονική δείκτες:

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega_p) = \frac{N}{\hbar} \sum_{nm} \rho_{mm}^{(0)} \left[\frac{\mu_{mn}^i \mu_{nm}^j}{(\omega_{nm} - \omega_p) - i\gamma_{nm}} - \frac{\mu_{nm}^i \mu_{mn}^j}{(\omega_{mn} - \omega_p) - i\gamma_{mn}} \right]. \quad (3.5.17)$$

Τώρα χρησιμοποιούμε το δεδομένο ότι $\omega_{mn} = -\omega_{nm}$ and $\gamma_{nm} = \gamma_{mn}$ ώστε να γράψουμε το αποτέλεσμα ως:

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega_p) = \frac{N}{\hbar} \sum_{nm} \rho_{mm}^{(0)} \left[\frac{\mu_{mn}^i \mu_{nm}^j}{(\omega_{nm} - \omega_p) - i\gamma_{nm}} + \frac{\mu_{nm}^i \mu_{mn}^j}{(\omega_{nm} + \omega_p) + i\gamma_{nm}} \right]. \quad (3.5.18)$$

Για να ερμηνεύσουμε αυτό το αποτέλεσμα, ας κάνουμε πρώτα την απλουστευτική παραδοχή ότι ο πληθυσμός είναι σε ένα επίπεδο (συνήθως η κατάσταση του εδάφους), η οποία θα δηλώνει το επίπεδο ένα. Από μαθηματική άποψη, η υπόθεση αυτή μπορεί να διατυπωθεί ως:

$$\rho_{aa}^{(0)} = 1, \quad \rho_{mm}^{(0)} = 0 \quad \text{for } m \neq a. \quad (3.5.19)$$

Πραγματοποιούμε τώρα το άθροισμα του m στην εξίσωση (3.5.18) δηλώνοντας:

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega_p) = \frac{N}{\hbar} \sum_n \left[\frac{\mu_{an}^i \mu_{na}^j}{(\omega_{na} - \omega_p) - i\gamma_{na}} + \frac{\mu_{na}^i \mu_{an}^j}{(\omega_{na} + \omega_p) + i\gamma_{na}} \right]. \quad (3.5.20)$$

Βλέπουμε ότι για θετικές συχνότητες μόνο ο πρώτος όρος μπορεί να γίνει ηχηρός. Ο δεύτερος όρος είναι γνωστός ως μη ηχηρός ή αντίθετης περιστροφής όρος. Μπορούμε να ρίξουμε τον δεύτερο όρο, ειδικά όταν το ω_p είναι κοντά σε μια από τις συχνότητες συντονισμού του ατόμου. Ας υποθέσουμε ότι το ω_p είναι σχεδόν συντονισμένο με την ω_{na} συχνότητα μετάβασης. Έτσι, η καλή προσέγγιση της γραμμικής επιδεκτικότητας δίνεται από:

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega_p) = \frac{N}{\hbar} \frac{\mu_{an}^i \mu_{na}^j}{(\omega_{na} - \omega_p) - i\gamma_{na}} = \frac{N}{\hbar} \mu_{an}^i \mu_{na}^j \frac{(\omega_{na} - \omega_p) + i\gamma_{na}}{(\omega_{na} - \omega_p)^2 + \gamma_{na}^2}. \quad (3.5.21)$$

Τα πραγματικά και φανταστικά μέρη της έκφρασης αυτής δίνονται στην εξίσωση (3.5.1) βλέπουμε ότι το φανταστικό μέρος του χ_{ij} έχει τη μορφή της Λορεντζιανής γραμμής το σχήμα με το πλάτος (πλήρες πλάτος στο ήμισυ του μέγιστου) ίσο προς $2\gamma_{na}$

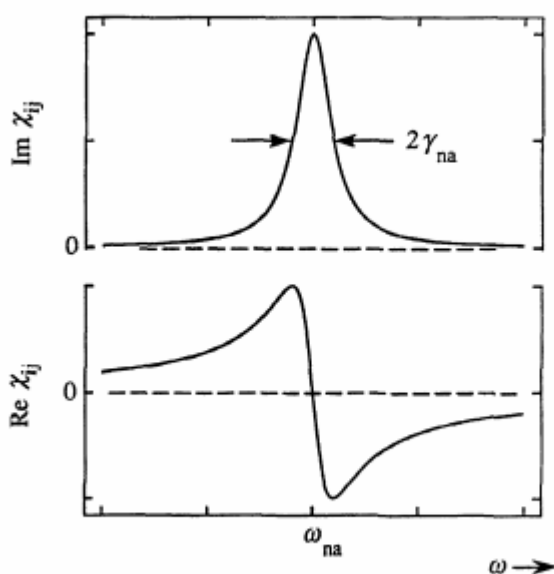


FIGURE 3.5.1 Resonance nature of the linear susceptibility.

ΘΕΩΡΙΑ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ

Δεδομένου ότι η γραμμική θεωρία διασποράς παίζει σημαντικό ρόλο στην κατανόηση των οπτικών φαινομένων, το υπόλοιπο αυτής της ενότητας είναι αφιερωμένο στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων που αναφέρονται ανωτέρω.

Ειδικεύομαστε πρώτα στα αποτελέσματα στην περίπτωση του ιστροπικού υλικού. Ως συνέπεια των σκέψεων συμμετρίας, \mathbf{P} πρέπει να είναι παράλληλη με το \mathbf{E} σε ένα τέτοιο μέσο, και μπορούμε να εκφράσουμε συνεπώς τη γραμμική επιδεκτικότητα ως η ποσότητα ανυσμάτων $\chi^{(1)}(\omega)$ ορίζεται ανάμεσα στο $\mathbf{P}(\omega) = \chi^{(1)}(\omega)\mathbf{E}(\omega)$, και δίνεται από:

$$\chi^{(1)}(\omega) = N\hbar^{-1} \sum_n \frac{1}{3} |\mu_{na}|^2 \left[\frac{1}{(\omega_{na} - \omega) - i\gamma_{na}} + \frac{1}{(\omega_{na} + \omega) + i\gamma_{na}} \right]. \quad (3.5.22)$$

Για λόγους απλότητας υποθέτουμε την περίπτωση μιας θεμελιώδους κατάστασης μη πλεονασματικής ($J=0$). Έχουμε συμπεριλάβει τον παράγοντα του $1/3$ στον αριθμητή του αυτήν την έκφραση για τον εξής λόγο: Η άθροιση πάνω από το n περιλαμβάνει όλες τα μαγνητικά υποεπίπεδα των ατομικών διεγερμένων καταστάσεων. Ωστόσο, κατά μέσο όρο μόνο το ένα τρίτο των $a \rightarrow n$ μεταβάσεων θα έχουν διπολικές ροπές μετάβασης τους παράλληλα προς το άνυσμα πόλωσης του προσπίπτοντος πεδίου, και συνεπώς μόνο το ένα τρίτο αυτών των μεταβάσεων συμβάλλουν αποτελεσματικά στην επιδεκτικότητα.

Η ποσότητα ορίζεται ως:

$$f_{na} = \frac{2m\omega_{na} |\mu_{na}|^2}{3\hbar e^2}. \quad (3.5.23)$$

Πρότυπα βιβλία σχετικά με την κβαντική μηχανική δείχνουν ότι η ποσότητα αυτή υπακούει στην αντοχή αθροίσματος του ταλαντωτή, το οποίο είναι:

$$\sum_n f_{na} = 1. \quad (3.5.24)$$

Αν a είναι η ατομική κατάσταση εδάφους, η συχνότητα ω_{na} είναι αναγκαστικά θετική, και ο κανόνας αθροίσματος δείχνει συνεπώς ότι η αντοχή του ταλαντωτή είναι μια θετική ποσότητα και οριοθετείται από την ενότητα, όπου, $0 \leq f_{na} \leq 1$. Η έκφραση για τη γραμμική ευαισθησία μπορεί να γραφτεί από την άποψη της αντοχής του ταλαντωτή ως:

$$\begin{aligned}\chi^{(1)}(\omega) &= \sum_n \frac{Nf_{na}e^2}{2m\omega_{na}} \left[\frac{1}{(\omega_{na} - \omega) - i\gamma_{na}} + \frac{1}{(\omega_{na} + \omega) + i\gamma_{na}} \right] \\ &\simeq \sum_n f_{na} \left[\frac{Ne^2/m}{\omega_{na}^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_{na}} \right].\end{aligned}\quad (3.5.25)$$

Σε τελευταία μορφή, η έκφραση στις αγκύλες είναι τυπικά όμοια με την έκφραση για τη γραμμική επιδεκτικότητα που μπορεί να προβλεφθεί από το κλασικό Λορεντζιανό μοντέλο του ατόμου. Βλέπουμε, ότι η κβαντομηχανική πρόβλεψη διαφέρει από εκείνη του μοντέλου Lorentz μόνο κατά το ότι στην κβαντομηχανική θεωρία μπορεί να υπάρχουν περισσότερες από μία συχνότητες συντονισμού ω_{na} . Η ισχύς της κάθε τέτοιας μετάβασης δίνεται από την τιμή της ισχύος του ταλαντωτή.

Ας δούμε πώς υπολογίζουμε το δείκτη διάθλασης και τον συντελεστή απορρόφησης. Ο δείκτης διάθλασης $n(\omega)$ σχετίζεται με την γραμμική διηλεκτρική σταθερά $\epsilon(\omega)$ και την γραμμική επιδεκτικότητα $\chi^{(1)}(\omega)$ ως:

$$n(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)} = \sqrt{1 + 4\pi\chi^{(1)}(\omega)} \simeq 1 + 2\pi\chi^{(1)}(\omega). \quad (3.5.26)$$

Η σημασία του δείκτη διάθλασης $n(\omega)$ είναι ότι η διάδοση ενός επίπεδου κύματος μέσω του υλικού συστήματος περιγράφεται από:

$$\vec{E}(z, t) = E_0 e^{i(kz - \omega t)} + \text{c.c.}, \quad (3.5.27)$$

όπου η σταθερά διάδοσης k δίνεται από:

$$k = n(\omega)\omega/c. \quad (3.5.28)$$

Συνεπώς, η ένταση $I = (nc/4\pi)\langle \vec{E}(z, t)^2 \rangle$ αυτού του κύματος ποικίλλει ανάλογα με τη θέση στο μέσο σύμφωνα με το:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}, \quad (3.5.29)$$

όπου ο συντελεστής απορρόφησης α δίνεται από:

$$\alpha = 2n''\omega/c, \quad (3.5.30)$$

και όπου έχουμε καθορίσει τα πραγματικά και φανταστικά μέρη του διαθλαστικού ως δείκτης $n(\omega) = n' + in''$. Εναλλακτικά, μέσω της χρήσης της εξίσωσης (3.5.26), μπορούμε να παρουσιάσουμε το συντελεστή απορρόφησης από την άποψη της επιδεκτικότητας ως:

$$\alpha = 4\pi \chi^{(1)''}\omega/c, \quad (3.5.31a)$$

όπου $\chi^{(1)}(\omega) = \chi^{(1)'} + i\chi^{(1)''}$. Μέσω της χρήσης της εξίσωσης (3.5.25) διαπιστώνουμε ότι ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού του συστήματος δίνεται από:

$$\alpha = \sum_n \frac{2\pi f_{na} N e^2}{mc\gamma_{na}} \left[\frac{\gamma_{na}^2}{(\omega_{na} - \omega)^2 + \gamma_{na}^2} \right]. \quad (3.5.31b)$$

Είναι συχνά χρήσιμο για να περιγράψουμε την απόκριση ενός υλικού συστήματος σε ένα εφαρμοζόμενο πεδίο υπό την άποψη των μικροσκοπικών παρά μακροσκοπικών ποσοτήτων. Ορίζουμε την ατομική πολωσιμότητα $\alpha^{(1)}(\omega)$ ως ο συντελεστής που σχετίζεται με την επαγόμενη διπολική ροπή ($\mu(\omega)$) και το εφαρμοζόμενο πεδίο $E(\omega)$:

$$\langle \mu(\omega) \rangle = \alpha^{(1)}(\omega) \mathbf{E}(\omega). \quad (3.5.32)$$

Η επιδεκτικότητα και η πολωσιμότητα σχετίζονται μέσω:

$$\chi^{(1)}(\omega) = N\alpha^{(1)}(\omega), \quad (3.5.33)$$

Και ως εκ τούτου βρίσκουμε από την εξίσωση (3.5.22) ότι η πολωσιμότητα δίνεται από:

$$\alpha^{(1)}(\omega) = \hbar^{-1} \sum_n \frac{1}{3} |\mu_{na}|^2 \left[\frac{1}{(\omega_{na} - \omega) - i\gamma_{na}} + \frac{1}{(\omega_{na} + \omega) + i\gamma_{na}} \right]. \quad (3.5.34)$$

Μια άλλη μικροσκοπική ποσότητα που συχνά συναντάται είναι η απορρόφηση εγκάρσιας τομής α , η οποία ορίζεται μέσω της σχέσης:

$$\sigma = \alpha/N. \quad (3.5.35)$$

Η εγκάρσια τομή μπορεί επομένως να ερμηνευθεί ως η αποτελεσματική περιοχή του ενός ατόμου για την απομάκρυνση ακτινοβολίας από μία προσπίπτουσα δέσμη φωτός. Σε σύγκριση με τις εξισώσεις (3.5.31 α) και (3.5.33) βλέπουμε ότι η διατομή απορρόφησης σχετίζεται με την ατομική πολωσιμότητα $\alpha^{(1)} = \alpha^{(1)'} + i\alpha^{(1)''}$ μέσω

$$\sigma = 4\pi\alpha^{(1)''} \omega/c. \quad (3.5.36)$$

Στην εξίσωση (3.5.34) δείχνει πώς η πολωσιμότητα μπορεί να υπολογιστεί από την άποψη των συχνοτήτων μετάβασης ω_{na} . Η διπολική μετάβαση ροπών μ_{na} . Και τα ποσοστά διπολικών μη σταδιακών τιμών γ_{na} . Οι συχνότητες μετάβασης και οι διπολικές ροπές είναι εγγενείς ιδιότητες του κάθε ατομικού συστήματος και μπορεί να ληφθεί είτε με την επίλυση της εξίσωσης Schrodinger για το άτομο ή μέσω εργαστηριακής μέτρησης. Ο δίπολος μη σταδιακός ρυθμός ωστόσο, δεν εξαρτάται μόνο από τις εγγενείς ιδιότητες του ατόμου αλλά επίσης από το τοπικό περιβάλλον. Βλέπουμε στην εξίσωση (3.3.25) ότι η διπολική μη σταδιακή τιμή γ_{nm} παρουσιάζεται ως:

$$\gamma_{nm} = \frac{1}{2}(\Gamma_n + \Gamma_m) + \gamma_{nm}^{col}. \quad (3.5.37)$$

Στη συνέχεια υπολογίζουμε τις μέγιστες τιμές όπου η πολωσιμότητα και απορρόφηση διατομής μπορεί να επιτύχει. Θεωρούμε την περίπτωση του συντονισμού διέγερσης ($\omega = \omega_{na}$) διεγερόμενη από κάποιο επίπεδο n . Βρίσκουμε ότι η χρήση της εξίσωσης (3.5.34) και η πτώση του μη συντονισμού, ότι η πολωσιμότητα είναι καθαρά φανταστική και δίνεται από:

$$\alpha_{\text{res}}^{(1)} = \frac{i |\mu_{n'a}|^2}{\hbar \gamma_{n'a}}. \quad (3.5.38)$$

Έχουμε αφήσει το n το οποίο ορίζει την κατάσταση που συνδέεται με το επίπεδο n που διεγείρεται από το προσπίπτον φως. Σημειώστε ότι ο συντελεστής $1/3$ δεν εμφανίζεται πλέον την εξίσωση (3.5.38) επειδή έχουμε πραγματοποιήσει την άθροιση πάνω από όλες τις καταστάσεις του επιπέδου n . Η πολωσιμότητα θα λάβει τη μέγιστη δυνατή τιμή του αν γ_{na} είναι μικρή ως πιθανότητα η οποία σύμφωνα με την εξίσωση (3.5.37) παρουσιάζεται όταν $\gamma_{n'a}^{\text{col}} = 0$. Αν a είναι η ατομική κατάσταση του εδάφους, καθώς έχουμε την παραδοχή, ο ρυθμός διάσπασης Γ_a πρέπει να εξαφανιστεί, και ως εκ τούτου η ελάχιστη δυνατή τιμή του $\gamma_{n'a}$ is $\frac{1}{2}\Gamma_{n'}$.

Ο ρυθμός φθοράς του πληθυσμού από την κατάσταση n 'συνήθως κυριαρχείται από αυθόρμητη εκπομπή. Αν η κατάσταση n μπορεί να διασπαστεί μόνο για την κατάσταση του εδάφους, το ποσοστό αποσύνθεσης είναι ίσο με τον συντελεστή του Einstein και δίνεται από:

$$\Gamma_{n'} = \frac{4\omega_{na}^3 |\mu_{n'a}|^2}{3\hbar c^3}. \quad (3.5.39)$$

Αν $\gamma_{n'a} = \frac{1}{2}\Gamma_{n'}$ εισάγεται στην εξίσωση (3.5.38) βρίσκουμε ότι η μέγιστη δυνατή τιμή που η πολωσιμότητα μπορεί να κατέχει είναι:

$$\alpha_{\text{max}}^{(1)} = i \frac{3}{2} \left(\frac{\lambda}{2\pi} \right)^3. \quad (3.5.40)$$

Βρίσκουμε την τιμή της διατομής της απορρόφησης που σχετίζεται με αυτή την τιμή από την πολωσιμότητα μέσω της χρήσης της εξίσωσης (3.5.36):

$$\sigma_{\max} = \frac{3\lambda^2}{2\pi}. \quad (3.5.41)$$

Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι κάτω από συντονιζόμενη διέγερση ένα ατομικό σύστημα διαθέτει μια αποτελεσματική γραμμική διάσταση περίπου ίση με ένα οπτικό μήκος κύματος.

3.6 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΤΡΙΤΗΣ ΤΑΞΗΣ ΕΠΙΔΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

Σε αυτή την ενότητα θα υπολογίσουμε τη δεύτερη σειρά (i.e., $\chi^{(2)}$) επιδεκτικότητας ενός ατομικού συστήματος. Παρουσιάζουμε τον υπολογισμό με σημαντική λεπτομέρεια, για τους ακόλουθους δύο λόγους: Α) η δεύτερη σειρά-επιδεκτικότητας είναι εγγενώς σημαντική για πολλές εφαρμογές και Β) ο υπολογισμός της τρίτης τάξης επιδεκτικότητας προχωρά κατά μήκος των γραμμών που είναι ανάλογες με εκείνες που ακολουθούνται από την παρούσα παραγωγή. Ωστόσο, η έκφραση για τη τρίτης τάξης επιδεκτικότητα χ^3 είναι τόσο περίπλοκη (περιέχει 48 όρους) και είναι ανέφικτο να δείξει όλα τα βήματα στον υπολογισμό του χ^3 . Έτσι, η παρούσα εξέλιξη χρησιμεύει ως πίνακας για τον υπολογισμό των υψηλότερης τάξης επιδεκτικότητας.

Από την επέκταση διαταραχής (3.4.16), το γενικό αποτέλεσμα για την δεύτερη διόρθωση για το ρ δίνεται από

$$\rho_{nm}^{(2)} = e^{-(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})t} \int_{-\infty}^t \frac{-i}{\hbar} [\hat{V}, \hat{\rho}^{(1)}]_{nm} e^{(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})t'} dt', \quad (3.6.1)$$

όπου ο μεταγωγέας μπορεί να εκφραστεί (κατ' αναλογία με την εξίσωση (3.5.5)) ως

$$[\hat{V}, \hat{\rho}^{(1)}]_{nm} = - \sum_{\nu} (\mu_{n\nu} \rho_{\nu m}^{(1)} - \rho_{n\nu}^{(1)} \mu_{\nu m}) \cdot \tilde{\mathbf{E}}(t). \quad (3.6.2)$$

Προκειμένου να αξιολογηθεί αυτός ο μεταγωγέας, η πρώτη σειρά-λύση δίνεται από την εξίσωση (3.5.9) και είναι γραμμένο με αλλαγές σε δείκτες,

$$\rho_{vm}^{(1)} = \hbar^{-1}(\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{vv}^{(0)}) \sum_n \frac{\boldsymbol{\mu}_{vm} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)}{(\omega_{vm} - \omega_p) - i\gamma_{vm}} e^{-i\omega_p t} \quad (3.6.3)$$

Και όπως

$$\rho_{nv}^{(1)} = \hbar^{-1}(\rho_{vv}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \sum_p \frac{\boldsymbol{\mu}_{nv} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)}{(\omega_{nv} - \omega_p) - i\gamma_{nv}} e^{-i\omega_p t}. \quad (3.6.4)$$

Το εφαρμοζόμενο οπτικό πεδίο $|\tilde{\mathbf{E}}(t)\rangle$ εκφράζεται ως

$$\tilde{\mathbf{E}}(t) = \sum_q \mathbf{E}(\omega_q) e^{-i\omega_q t}. \quad (3.6.5)$$

Ο μεταγωγέας της εξίσωσης (3.6.2) γίνεται έτσι

$$\begin{aligned} [\hat{V}, \hat{\rho}^{(1)}]_{nm} &= -\hbar^{-1} \sum_v (\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{vv}^{(0)}) \\ &\times \sum_{pq} \frac{[\boldsymbol{\mu}_{nv} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)][\boldsymbol{\mu}_{vm} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]}{(\omega_{vm} - \omega_q) - i\gamma_{vm}} e^{-i(\omega_p + \omega_q)t} \\ &+ \hbar^{-1} \sum_v (\rho_{vv}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \\ &\times \sum_{pq} \frac{[\boldsymbol{\mu}_{nv} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)][\boldsymbol{\mu}_{vm} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)]}{(\omega_{nv} - \omega_p) - i\gamma_{nv}} e^{-i(\omega_p + \omega_q)t}. \quad (3.6.6) \end{aligned}$$

Αυτή η έκφραση εισάγεται τώρα στην εξίσωση (3.6.1), και η ενσωμάτωση πραγματοποιείται για να ληφθεί

$$\begin{aligned}
\rho_{nm}^{(2)} &= \sum_v \sum_{pq} e^{-i(\omega_p + \omega_q)t} \\
&\times \left\{ \frac{\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{vv}^{(0)}}{\hbar^2} \frac{[\boldsymbol{\mu}_{nv} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)][\boldsymbol{\mu}_{vm} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]}{[(\omega_{nm} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{nm}][(\omega_{vm} - \omega_p) - i\gamma_{vm}]} \right. \\
&\quad \left. - \frac{\rho_{vv}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}}{\hbar^2} \frac{[\boldsymbol{\mu}_{nv} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)][\boldsymbol{\mu}_{vm} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)]}{[(\omega_{nm} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{nm}][(\omega_{nv} - \omega_p) - i\gamma_{nv}]} \right\} \\
&\equiv \sum_v \sum_{pq} K_{nmv} e^{-i(\omega_p + \omega_q)t}. \tag{3.6.7}
\end{aligned}$$

Έχουμε δώσει την περίπλοκη έκφραση σε άγκιστρα η ετικέτα K_{nmv} επειδή εμφανίζεται σε πολλές επόμενες εξισώσεις.

Υπολογίζουμε την επόμενη αναμενόμενη τιμή της ατομικής διπολικής ροπής, η οποία (σύμφωνα με την εξίσωση. (3.3.16)) δίδεται από:

$$\langle \tilde{\boldsymbol{\mu}} \rangle = \sum_{nm} \rho_{nm} \boldsymbol{\mu}_{mn}. \tag{3.6.8}$$

Μας ενδιαφέρει στις διάφορες συνιστώσες συχνότητας του $\langle \tilde{\boldsymbol{\mu}} \rangle$ των οποίων τα πολύπλοκα πλάτη $\langle \boldsymbol{\mu}(\omega_r) \rangle$ ορίζονται μέσω

$$\langle \tilde{\boldsymbol{\mu}} \rangle = \sum_r \langle \boldsymbol{\mu}(\omega_r) \rangle e^{-i\omega_r t}. \tag{3.6.9}$$

Στη συνέχεια, ειδικότερα, το σύνθετο πλάτος του συστατικού της ατομικής διπολικής ροπής ταλαντώνεται σε συχνότητα $\omega_p + \omega_q$ η οποία δίνεται από:

$$\langle \boldsymbol{\mu}(\omega_p + \omega_q) \rangle = \sum_{nmv} \sum_{(pq)} K_{nmv} \boldsymbol{\mu}_{mn}, \tag{3.6.10}$$

και κατά συνέπεια το σύνθετο πλάτος του συστατικού της μη γραμμικής πόλωσης ταλαντώνεται σε συχνότητα $\omega_p + \omega_q$ που δίνεται

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_p + \omega_q) = N \langle \boldsymbol{\mu}(\omega_p + \omega_q) \rangle = N \sum_{nmv} \sum_{(pq)} K_{nmv} \boldsymbol{\mu}_{mn}. \quad (3.6.11)$$

Ορίζουμε τη γραμμική επιδεκτικότητα μέσω της εξίσωσης

$$P_i^{(2)}(\omega_p + \omega_q) = \sum_{jk} \sum_{(pq)} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) E_j(\omega_q) E_k(\omega_p), \quad (3.6.12)$$

Χρησιμοποιώντας την ίδια σημειολογία αναφοράς όπως και εκείνη που χρησιμοποιήσαμε προηγουμένως. Συγκρίνοντας τις εξισώσεις (3.6.7), (3.6.11), και (3.6.12), παίρνουμε μια ενδεικτική έκφραση για την επιδεκτικότητα του ταυστή που δίνεται από:

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)'}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) &= \frac{N}{\hbar^2} \\ &\times \sum_{mnv} \left\{ (\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{vv}^{(0)}) \frac{\mu_{mn}^i \mu_{nv}^j \mu_{vm}^k}{[(\omega_{nm} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{nm}][(\omega_{vm} - \omega_p) - i\gamma_{vm}]} \right. \\ &\left. - (\rho_{vv}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \frac{\mu_{mn}^i \mu_{vm}^j \mu_{nv}^k}{[(\omega_{nm} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{nm}][(\omega_{nv} - \omega_p) - i\gamma_{nv}]} \right\}. \end{aligned} \quad (3.6.13)$$

Η εξίσωση (3.6.13) μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με την εξίσωση (3.6.12) για να κάνει σωστή πρόβλεψη της μη γραμμικής πόλωσης, το οποίο είναι ένα φυσικό νόημα ποσότητας. Ωστόσο, η εξίσωση (3.6.13) δεν διαθέτει εγγενή μετάθεση συμμετρίας (βλ. Ενότητα 1.5), η οποία θα απαιτήσει την επιδεκτικότητα. Ορίζουμε συνεπώς τη μη γραμμική επιδεκτικότητα να είναι ένα-το ήμισυ του αθροίσματος της δεξιάς πλευράς της εξίσωσης (3.6.13) με ένα ανάλογο που λαμβάνεται με έκφραση ταυτόχρονα με εναλλαγή των ω_p και ω_q και j και k . Έχουμε έτσι το αποτέλεσμα:

$$\begin{aligned}
\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) &= \frac{N}{2\hbar^2} \\
&\times \sum_{mny} \left\{ (\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{yy}^{(0)}) \left[\frac{\mu_{mn}^i \mu_{ny}^j \mu_{ym}^k}{[(\omega_{nm} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{nm}][(\omega_{ym} - \omega_p) - i\gamma_{ym}]} \right. \right. \\
&+ \left. \frac{\mu_{mn}^i \mu_{ny}^k \mu_{ym}^j}{[(\omega_{nm} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{nm}][(\omega_{ym} - \omega_q) - i\gamma_{ym}]} \right] \\
&- (\rho_{yy}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \left[\frac{\mu_{mn}^i \mu_{ym}^j \mu_{ny}^k}{[(\omega_{nm} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{nm}][(\omega_{ny} - \omega_p) - i\gamma_{ny}]} \right. \\
&+ \left. \left. \frac{\mu_{mn}^i \mu_{ym}^k \mu_{ny}^j}{[(\omega_{nm} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{nm}][(\omega_{ny} - \omega_q) - i\gamma_{ny}]} \right] \right\}. \tag{3.6.14}
\end{aligned}$$

Αυτή η έκφραση εμφανίζει εγγενή μετάθεση συμμετρίας και δίνει μη γραμμική επιδεκτικότητα σε ένα αρκετά συμπαγή τρόπο. Είναι σαφές από την μορφή του ότι ορισμένες εισφορές για την επιδεκτικότητα εξαφανίζονται όταν δύο από τα επίπεδα που συνδέονται με τη συμβολή περιέχουν ίσους πληθυσμούς. Εξετάζουμε τη φύση της εν λόγω ακύρωσης λεπτομερέστερα αργότερα (βλ. εξίσωση (3.6.17)). Σημειώστε ότι οι διαφορές του πληθυσμού που εμφανίζονται σε αυτήν την έκφραση είναι πάντα συνδεδεμένες με τα δύο επίπεδα που διαχωρίζονται από ένα-ένα φωτόνιο της διακριτικής συντήρησης, όπως μπορούμε να δούμε από επιθεώρηση από τους παράγοντες αποσυντονισμού που εμφανίζονται στον παρονομαστή.

Η έκφραση της δεύτερης τάξης μη γραμμικής επιδεκτικότητας μπορεί να ξαναγραφτεί σε αρκετές διαφορετικές μορφές, οι οποίες είναι ισοδύναμες, αλλά παρέχουν διαφορετικές ιδέες για τη φύση της μη γραμμικής σύζευξης. Δεδομένου ότι οι δείκτες m , n και y αθροίζονται, αποτελούν εικονικούς δείκτες. Μπορούμε να αντικαταστήσουμε συνεπώς τους δείκτες y , n και m στους τελευταίους δύο όρους της εξίσωσης (3.6.15) από m , n , και n , αντίστοιχα, έτσι ώστε ο όρος διαφοράς πληθυσμού να είναι ίδιος όπως των δύο πρώτων όρων. Έχουμε έτσι την αναδιατύπωση δεύτερης τάξης επιδεκτικότητας με την μορφή

$$\begin{aligned}
\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) &= \frac{N}{2\hbar^2} \sum_{mnv} (\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{vv}^{(0)}) \\
&\times \left\{ \frac{\mu_{mn}^i \mu_{nv}^j \mu_{vm}^k}{[(\omega_{nm} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{nm}][(\omega_{vm} - \omega_p) - i\gamma_{vm}]} \right. \quad (a_1) \\
&+ \frac{\mu_{mn}^i \mu_{nv}^k \mu_{vm}^j}{[(\omega_{nm} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{nm}][(\omega_{vm} - \omega_q) - i\gamma_{vm}]} \quad (a_2) \quad (3.6.15) \\
&- \frac{\mu_{nv}^i \mu_{mn}^j \mu_{vm}^k}{[(\omega_{vn} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{vn}][(\omega_{vm} - \omega_p) - i\gamma_{vm}]} \quad (b_1) \\
&\left. - \frac{\mu_{nv}^i \mu_{mn}^k \mu_{vm}^j}{[(\omega_{vn} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{vn}][(\omega_{vm} - \omega_q) - i\gamma_{vm}]} \right\}. \quad (b_2)
\end{aligned}$$

Μπορούμε να κάνουμε αυτό το αποτέλεσμα πιο διαφανές, πραγματοποιώντας μια άλλη αλλαγή στους εικονικούς δείκτες: αντικαθιστούμε τους m, n και η με I, m και η , αντίστοιχα. Επιπλέον, αντικαθιστούμε ω_{lm}, ω_{ln} , και ω_{mn} by $-\omega_{ml}, -\omega_{nl}$, and $-\omega_{nm}$, αντίστοιχα, κάθε φορά που ένας από αυτούς εμφανίζεται. Επίσης, έχουμε αναδιατάξει το προϊόν των στοιχείων στον αριθμητή έτσι ώστε οι δείκτες n, m και I να «αλυσοδέονται» και έτσι παίρνουμε το αποτέλεσμα

$$\begin{aligned}
\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) &= \frac{N}{2\hbar^2} \sum_{lmn} (\rho_{ll}^{(0)} - \rho_{mm}^{(0)}) \\
&\times \left\{ \frac{\mu_{ln}^i \mu_{nm}^j \mu_{ml}^k}{[(\omega_{nl} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{nl}][(\omega_{ml} - \omega_p) - i\gamma_{ml}]} \right. \quad (a_1) \\
&+ \frac{\mu_{ln}^i \mu_{nm}^k \mu_{ml}^j}{[(\omega_{nl} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{nl}][(\omega_{ml} - \omega_q) - i\gamma_{ml}]} \quad (a_2) \quad (3.6.16) \\
&+ \frac{\mu_{ln}^j \mu_{nm}^i \mu_{ml}^k}{[(\omega_{nm} + \omega_p + \omega_q) + i\gamma_{nm}][(\omega_{ml} - \omega_p) - i\gamma_{ml}]} \quad (b_1) \\
&\left. + \frac{\mu_{ln}^k \mu_{nm}^i \mu_{ml}^j}{[(\omega_{nm} + \omega_p + \omega_q) + i\gamma_{nm}][(\omega_{ml} - \omega_q) - i\gamma_{ml}]} \right\}. \quad (b_2)
\end{aligned}$$

Ένας τρόπος ερμηνείας αυτού του αποτελέσματος είναι να εξετάσει όπου τα επίπεδα I, m και n θα πρέπει να βρίσκονται σε σειρά για καθένα από τους όρους για να γίνει

συντονισμός. Οι θέσεις αυτών των ενεργειών απεικονίζονται στην Εικ. 3.6.1. Για οριστικότητα, εμείς έχουμε επιστήσει την εικόνα $\omega_p \leftrightarrow \omega_q$. Σε κάθε περίπτωση η συμβολή στην μη γραμμική επιδεκτικότητα είναι ανάλογη με τον πληθυσμό ανάμεσα στα επίπεδα l και m .

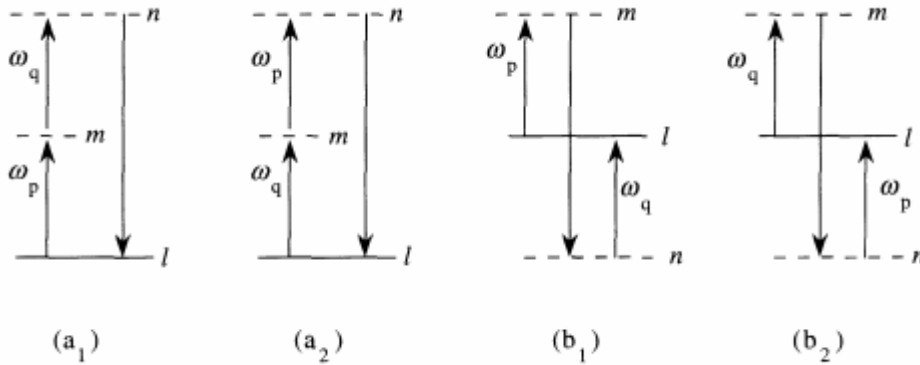


FIGURE 3.6.1 The resonance structure of Eq. (3.6.16).

Για να δείξουμε πώς να εφαρμόσουμε την εξίσωση (3.6.16) και προκειμένου να εξεταστεί η φύση της ακύρωσης που μπορεί να προκύψει όταν περισσότερα από ένα των ατομικών επιπέδων περιέχει πληθυσμό, θεωρούμε την απλή μέθοδο τριών επιπέδων ατομικού συστήματος που απεικονίζεται στο Σχήμα. 3.6.2. Υποθέτουμε ότι μόνον επίπεδα a , b , και c αλληλεπιδρούν σημαντικά με τα οπτικά πεδία, και ότι το εφαρμοζόμενο πεδίο σε συχνότητα ω_1 είναι σχεδόν σε συντονισμό με την a, β μετάβαση, η εφαρμοζόμενη πεδίου σε συχνότητα ω_2 σε σχεδόν συντονισμού με την $\beta \rightarrow \gamma$ μετάβαση, καθώς και η συχνότητα που παράγεται στο πεδίο $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ είναι σχεδόν συντονισμένη με την μετάβαση $c-a$. Εάν πραγματοποιηθεί τώρα η άθροιση πάνω των εικονικών δεικτών l, m και n στην Εξ. (3.6.16) και διατηρήσει μόνο τις όρους με τους οποίους οι δύο παράγοντες στον παρονομαστή είναι ηχηροί, θα διαπιστώσετε ότι η μη γραμμική επιδεκτικότητα δίνεται από

$$\begin{aligned}
& \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3, \omega_2, \omega_1) \\
&= \frac{N}{2\hbar^2} \left\{ (\rho_{aa}^{(0)} - \rho_{bb}^{(0)}) \left[\frac{\mu_{ac}^i \mu_{cb}^j \mu_{ba}^k}{[(\omega_{ca} - \omega_3) - i\gamma_{ca}][(\omega_{ba} - \omega_1) - i\gamma_{ba}]} \right] \right. \\
& \quad \left. + (\rho_{cc}^{(0)} - \rho_{bb}^{(0)}) \left[\frac{\mu_{ac}^i \mu_{cb}^j \mu_{ba}^k}{[(\omega_{ca} - \omega_3) - i\gamma_{ca}][(\omega_{cb} - \omega_2) - i\gamma_{cb}]} \right] \right\}. \quad (3.6.17)
\end{aligned}$$

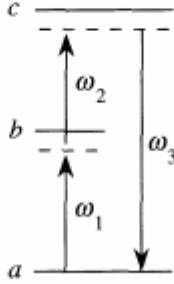


FIGURE 3.6.2 Three-level atomic system.

Εδώ ο πρώτος όρος προέρχεται από τον πρώτος όρο της σχέσης. (3.6.16), και ο δεύτερος όρος προέρχεται από το τελευταίο (τέταρτο) στην εξίσωση. (3.6.16).

Σημειώστε ότι ο πρώτος όρος εξαφανίζεται αν $\rho_{aa}^{(0)} = \rho_{bb}^{(0)}$ και ο δεύτερος όρος εξαφανίζεται αν $\rho_{bb}^{(0)} = \rho_{cc}^{(0)}$. Αν οι τρεις πληθυσμοί είναι ίσοι, η συμβολή συντονισμού εξαφανίζεται με τον ίδιο τρόπο. Για ορισμένους σκοπούς, είναι χρήσιμο να εκφραστεί το γενικό αποτέλεσμα (3.6.16) για την δεύτερη τάξη επιδεκτικότητας όσον αφορά ένα άθροισμα πάνω από πληθυσμούς παρά από ένα άθροισμα πάνω από τις διαφορές του πληθυσμού. Για να θέσουμε την επιδεκτικότητα σε μια τέτοια μορφή, αλλάζουμε τους εικονικούς δείκτες I, m, και n, n, I και m στο άθροισμα που περιέχει $\rho_{mm}^{(0)}$ αφήνοντας αμετάβλητη την άθροιση που περιέχει $\rho_{II}^{(0)}$ ρ Έχουμε αποκτήσει έτσι το αποτέλεσμα:

$$\begin{aligned}
& \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) \\
&= \frac{N}{2\hbar^2} \sum_{lmn} \rho_{ll}^{(0)} \left\{ \frac{\mu_{ln}^i \mu_{nm}^j \mu_{ml}^k}{[(\omega_{nl} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{nl}][(\omega_{ml} - \omega_p) - i\gamma_{ml}]} \right. \quad (a_1) \\
&+ \frac{\mu_{ln}^i \mu_{nm}^k \mu_{ml}^j}{[(\omega_{nl} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{nl}][(\omega_{ml} - \omega_q) - i\gamma_{ml}]} \quad (a_2) \\
&+ \frac{\mu_{ln}^k \mu_{nm}^i \mu_{ml}^j}{[(\omega_{mn} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{mn}][(\omega_{nl} + \omega_p) + i\gamma_{nl}]} \quad (a'_1) \\
&+ \frac{\mu_{ln}^j \mu_{nm}^i \mu_{ml}^k}{[(\omega_{mn} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{mn}][(\omega_{nl} + \omega_q) + i\gamma_{nl}]} \quad (a'_2) \\
&+ \frac{\mu_{ln}^j \mu_{nm}^i \mu_{ml}^k}{[(\omega_{nm} + \omega_p + \omega_q) + i\gamma_{nm}][(\omega_{ml} - \omega_p) - i\gamma_{ml}]} \quad (b_1) \\
&+ \frac{\mu_{ln}^k \mu_{nm}^i \mu_{ml}^j}{[(\omega_{nm} + \omega_p + \omega_q) + i\gamma_{nm}][(\omega_{ml} - \omega_q) - i\gamma_{ml}]} \quad (b_2) \\
&+ \frac{\mu_{ln}^k \mu_{nm}^j \mu_{ml}^i}{[(\omega_{ml} + \omega_p + \omega_q) + i\gamma_{ml}][(\omega_{nl} + \omega_p) + i\gamma_{nl}]} \quad (b'_1) \\
&+ \left. \frac{\mu_{ln}^j \mu_{nm}^k \mu_{ml}^i}{[(\omega_{ml} + \omega_p + \omega_q) + i\gamma_{ml}][(\omega_{nl} + \omega_q) + i\gamma_{nl}]} \right\}. \quad (b'_2) \\
& \hspace{15em} (3.6.18)
\end{aligned}$$

Όπως και πριν, μπορούμε να ερμηνεύσουμε αυτό το αποτέλεσμα με την εξέταση των όρων υπό τους οποίους κάθε όρος της εξίσωσης μπορεί να γίνει όρος συντονισμού. Το σχήμα 3.6.3 παρουσιάζει την ενέργεια των επιπέδων I, m και η και θα πρέπει να βρίσκονται έτσι ώστε για κάθε όρο συντονισμού, με την παραδοχή ω_p, ω_q να είναι θετική.

Σημειώστε ότι τα μη εναρχθέντα διαγράμματα είναι τα ίδια με εκείνα της Εικ. 3.6.1

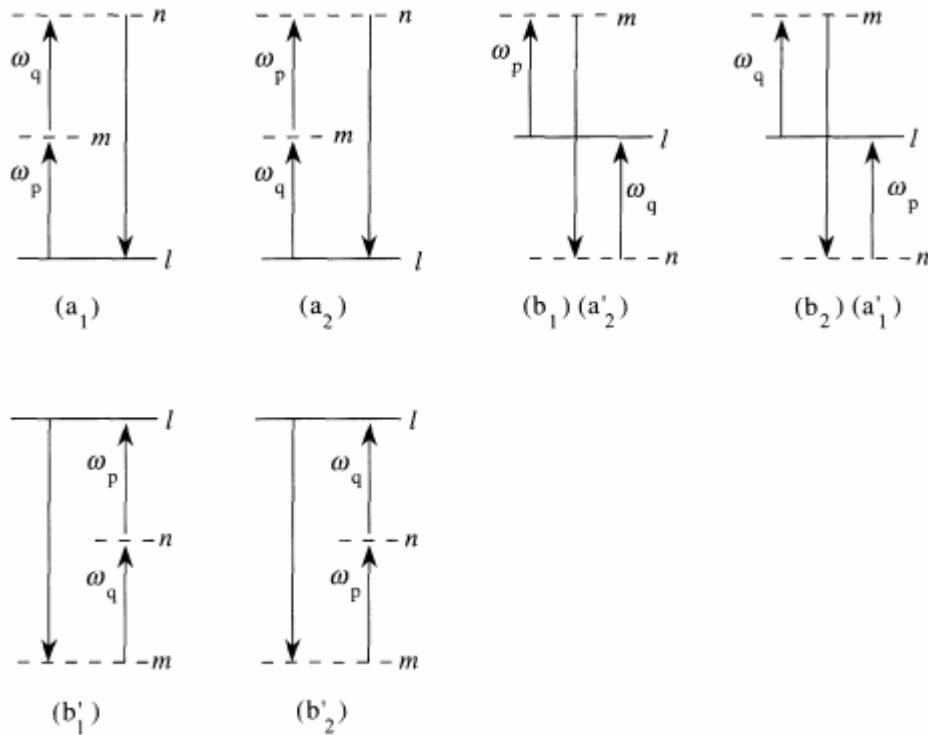


FIGURE 3.6.3 The resonances of Eq. (3.6.18).

Ένας άλλος τρόπος για να έχουν νόημα οι οκτώ όροι έκφρασης του $\chi^{(2)}$ Εξ. (3.6.18) είναι να παρακολουθείτε το πώς ο πίνακας πυκνότητας τροποποιείται σε κάθε εντολή της θεωρίας διαταραχών. Μέσα από την εξέταση των Εξ. (3.6.1) μέσω (3.6.7), διαπιστώνουμε ότι οι όροι του τύπου a, a \ b, b ' προκύπτουν ως αποτέλεσμα της ακόλουθης επέκτασης διαταραχής:

$$\begin{aligned}
 \text{(a): } \rho_{mm}^{(0)} &\rightarrow \rho_{vm}^{(1)} \rightarrow \rho_{nm}^{(2)}, & \text{(a'): } \rho_{vv}^{(0)} &\rightarrow \rho_{vm}^{(1)} \rightarrow \rho_{nm}^{(2)}, \\
 \text{(b): } \rho_{vv}^{(0)} &\rightarrow \rho_{nv}^{(1)} \rightarrow \rho_{nm}^{(2)}, & \text{(b'): } \rho_{nn}^{(0)} &\rightarrow \rho_{nv}^{(1)} \rightarrow \rho_{nm}^{(2)}.
 \end{aligned}
 \tag{3.6.19}$$

Ωστόσο, στην Εξ. (3.6.18) στην μορφή που εμφανίζεται, έχουμε αλλάξει τους εικονικούς δείκτες που περιλαμβάνονται σε αυτή. Σε όρους των νέων αυτών δεικτών, η διατάραξη επέκτασης είναι:

$$\begin{aligned}
\text{(a): } \rho_{ll}^{(0)} &\rightarrow \rho_{ml}^{(1)} \rightarrow \rho_{nl}^{(2)}, & \text{(a'): } \rho_{ll}^{(0)} &\rightarrow \rho_{ln}^{(1)} \rightarrow \rho_{mn}^{(2)}, \\
\text{(b): } \rho_{ll}^{(0)} &\rightarrow \rho_{ml}^{(1)} \rightarrow \rho_{mn}^{(2)}, & \text{(b'): } \rho_{ll}^{(0)} &\rightarrow \rho_{ln}^{(1)} \rightarrow \rho_{lm}^{(2)}.
\end{aligned}
\tag{3.6.20}$$

Σημειώστε ότι οι διάφοροι όροι διαφέρουν αν είναι αριστερός ή δεξιός δείκτης που μεταβάλλεται από κάθε στοιχειώδη αλληλεπίδραση και από τη σειρά με την οποία συμβαίνει μια τέτοια τροποποίηση.

Ένας βολικός τρόπος για την παρακολούθηση της σειράς με την οποία οι στοιχειώδεις αλληλεπιδράσεις συμβαίνουν, είναι μέσω διπλής όψης των διαγραμμάτων του Feynman. Αυτά τα διαγράμματα αντιπροσωπεύουν τον τρόπο με τον οποίο η πυκνότητα του φορέα τροποποιήθηκε με την αλληλεπίδραση του ατόμου με το πεδίο λέιζερ. Η πυκνότητα σημειώνεται ως:

$$\hat{\rho} = \overline{|\psi\rangle\langle\psi|}, \tag{3.6.21}$$

Όπου το ψ αντιπροσωπεύει τον φορέα ket για κάποια κατάσταση του συστήματος, το $\langle\psi|$ αντιπροσωπεύει μέσω του χαμιλτιανού συστήματος ένα μέσω σύνολο. Τα στοιχεία του πίνακα πυκνότητας μέσω της εξίσωσης

$$\rho_{nm} = \langle n|\hat{\rho}|m\rangle. \tag{3.6.22}$$

Το διάγραμμα 3.6.4 δίνει μία εικονογραφημένη περιγραφή της τροποποίησης της πυκνότητας όπως υποδεικνύεται από τις εκφράσεις (3.6.20). Η αριστερή πλευρά του κάθε διαγράμματος δείχνει την χρονική εξέλιξη του $\langle\psi|$ και η δεξιά πλευρά δείχνει

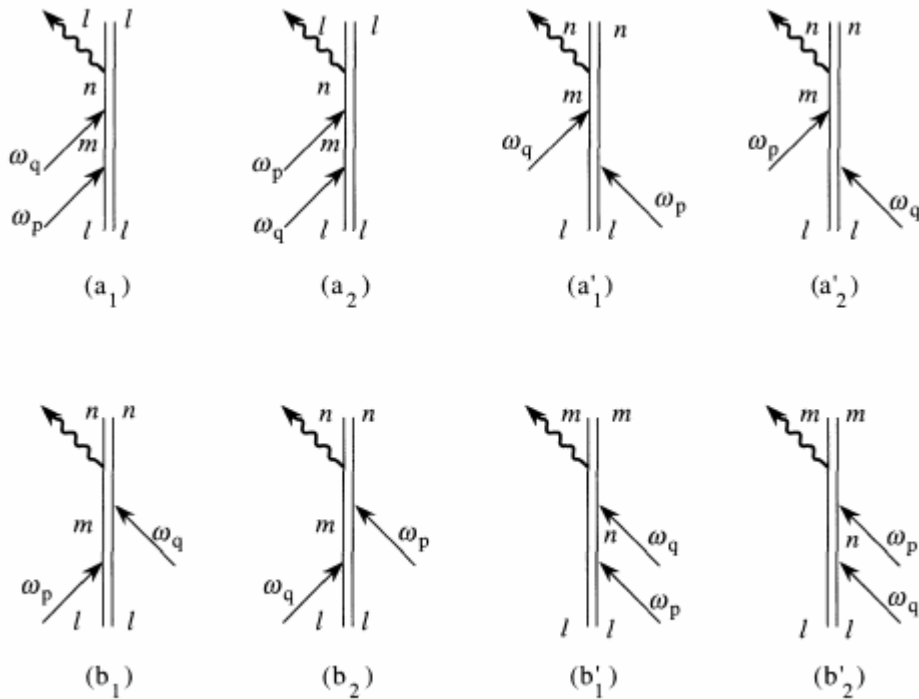


FIGURE 3.6.4 Double-sided Feynman diagrams.

η χρονική εξέλιξη του (ψ) με το χρόνο αυξάνεται κατακόρυφα προς τα πάνω. Κάθε αλληλεπίδραση με το εφαρμοζόμενο πεδίο υποδεικνύεται από ένα συμπαγές βέλος επισημαίνοντας τη συχνότητα πεδίου. Η λειτουργία του ίχνους, το οποίο αντιστοιχεί για τον υπολογισμό του εξωτερικού τομέα, υποδεικνύεται από την κυματιστή σειρά. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχουν πολλές διαφορετικές συμβάσεις σχετικά με τους κανόνες για την κατάρτιση διπλής όψης διαγραμμάτων Feynman (Yee και Gustafson, 1978, Prior, 1984, Boyd και Mukamel, 1984).

χ^2 ΣΤΟ ΟΡΙΟ ΤΗΣ ΜΗ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΕΝΗΣ ΟΠΤΙΚΗΣ ΔΙΕΓΕΡΣΗΣ

Όταν όλες οι συχνότητες ω_p , ω_q και $\omega_p + \omega_q$ διαφέρουν σημαντικά από οποιαδήποτε συχνότητα συντονισμού του ατομικού συστήματος, οι φανταστικές συνεισφορές στους παρονομαστές στην Εξ. (3.6.18) μπορεί να αγνοηθεί. Σε αυτήν την περίπτωση η έκφραση για το χ^2 μπορεί να απλοποιηθεί. Ειδικότερα, οι όροι (a_2) και (b_1) μπορούν να συνδυαστούν σε ένα μόνο όρο, και ομοίως για τους όρους (a_1) και (b_2).

Σημειώνουμε ότι οι αριθμητές των όρων (a_2) και (b_1) είναι ταυτόσημοι, και ότι παρονομαστές τους μπορούν να συνδυαστούν ως ακολούθως:

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{(\omega_{mn} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{nl} + \omega_q)} + \frac{1}{(-\omega_{mn} + \omega_p + \omega_q)(\omega_{ml} - \omega_p)} \\
 &= \frac{1}{(\omega_{mn} - \omega_p - \omega_q)} \left[\frac{1}{\omega_{nl} + \omega_q} - \frac{1}{\omega_{ml} - \omega_p} \right] \\
 &= \frac{1}{(\omega_{mn} - \omega_p - \omega_q)} \left[\frac{\omega_{ml} - \omega_p - \omega_{nl} - \omega_q}{(\omega_{nl} + \omega_q)(\omega_{ml} - \omega_p)} \right] \quad (3.6.23) \\
 &= \frac{1}{(\omega_{mn} - \omega_p - \omega_q)} \left[\frac{\omega_{mn} - \omega_p - \omega_q}{(\omega_{nl} + \omega_q)(\omega_{ml} - \omega_p)} \right] \\
 &= \frac{1}{(\omega_{nl} + \omega_q)(\omega_{ml} - \omega_p)}.
 \end{aligned}$$

Η ίδια διαδικασία μπορεί να πραγματοποιηθεί σε όρους (a_1) και (b_2). Η μόνη διαφορά μεταξύ αυτής της περίπτωσης είναι στην Εξ. (3.6.23) είναι ότι ω_p και ω_q έχουν αλλάξει ρόλους. Η εξάρτηση συχνότητας είναι έτσι:

$$\frac{1}{(\omega_{nl} + \omega_p)(\omega_{ml} - \omega_q)}. \quad (3.6.24)$$

Η έκφραση του χ^2 στην περίπτωση εκτός συντονισμού γίνεται:

$$\begin{aligned}
& \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) \\
&= \frac{N}{2\hbar^2} \sum_{lmn} \rho_{ll}^{(0)} \left\{ \frac{\mu_{ln}^i \mu_{nm}^j \mu_{ml}^k}{[(\omega_{nl} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{ml} - \omega_p)]} \right. \quad (a_1) \\
&+ \frac{\mu_{ln}^i \mu_{nm}^k \mu_{ml}^j}{(\omega_{nl} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{ml} - \omega_q)} \quad (a_2) \\
&+ \frac{\mu_{ln}^j \mu_{nm}^i \mu_{ml}^k}{(\omega_{nl} + \omega_q)(\omega_{ml} - \omega_p)} \quad (b_1), (a'_2) \\
&+ \frac{\mu_{ln}^k \mu_{nm}^i \mu_{ml}^j}{(\omega_{nl} + \omega_p)(\omega_{ml} - \omega_q)} \quad (b_2), (a'_1) \\
&+ \frac{\mu_{ln}^k \mu_{nm}^j \mu_{ml}^i}{(\omega_{ml} + \omega_p + \omega_q)(\omega_{nl} + \omega_p)} \quad (b'_1) \\
&+ \left. \frac{\mu_{ln}^j \mu_{nm}^k \mu_{ml}^i}{(\omega_{ml} + \omega_p + \omega_q)(\omega_{nl} + \omega_q)} \right\}. \quad (b'_2) \\
& \quad \quad \quad (3.6.25)
\end{aligned}$$

Σημειώστε ότι μόνο έξι όροι εμφανίζονται σε αυτή την έκφραση για τον εκτός συντονισμό επιδεκτικότητα, λαμβάνοντας υπόψη ότι οκτώ όροι εμφανίζονται στη γενική έκφραση της εξίσωσης (3.6.18). Κάποιος μπορεί να ελέγξει με ρητό υπολογισμό ότι η εξίσωση (3.6.25) ικανοποιεί τον όρο της πλήρους μετάθεσης συμμετρίας (βλέπε επίσης την εξίσωση 3.5.7)). Επιπλέον, κάποιος μπορεί να δει ότι η εξίσωση (3.6.25) είναι πανομοιότυπη με το αποτέλεσμα που λαμβάνεται παραπάνω (Εξ. 3.2.27)) με βάση τη θεωρία διαταραχών της ατομικής κυματοσυνάρτησης.

Υπάρχουν διάφορες διαγραμματικές μέθοδοι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ερμηνεία αυτή έκφρασης. Ένα από το πιο απλό είναι να σχεδιάσετε τις ενέργειες φωτονίου σε ατομική ενέργεια σε επίπεδο διαγράμματος. Η μέθοδος αυτή εμφανίζει σε συνθήκες υπό τις οποίες κάθε συνεισφορά μπορεί να γίνει συντονισμός. Τα αποτελέσματα αυτής της ανάλυσης δίνουν ακριβώς τα ίδια διαγράμματα που εμφανίζονται στην εικόνα. 3.6.3. Η εξίσωση (3.6.25) μπορεί επίσης να γίνει κατανοητή από την άποψη της διαγραμματικής προσέγγισης που υιοθετήθηκε από τον Ward (1965).

3.9 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΙΝΑΚΑ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΤΡΙΤΗΣ ΤΑΞΗΣ ΕΠΙΔΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

Η τρίτης τάξης του πίνακα διόρθωσης δίνεται από τη διατάραξη επέκτασης στην εξίσωση (3.4.16) ως

$$\rho_{nm}^{(3)} = e^{-(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})t} \int_{-\infty}^t \frac{-i}{\hbar} [\hat{V}, \hat{\rho}^{(2)}]_{nm} e^{(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})t'} dt', \quad (3.7.1)$$

όπου ο μεταγωγέας μπορεί να αναπαρασταθεί ρητά ως:

$$[\hat{V}, \hat{\rho}^{(2)}]_{nm} = - \sum_v (\mu_{nv} \rho_{vm}^{(2)} - \rho_{nv}^{(2)} \mu_{vm}) \cdot \tilde{\mathbf{E}}(t). \quad (3.7.2)$$

Οι εκφράσεις για $\rho_{vm}^{(2)}$ και $\rho_{nv}^{(2)}$ είναι διαθέσιμα από την εξίσωση (3.6.7). Δεδομένου ότι αυτές οι εκφράσεις είναι πολύ περίπλοκες, χρησιμοποιούμε την θεωρία του συμβολισμού:

$$\rho_{vm}^{(2)} = \sum_l \sum_{pq} K_{vml} e^{-i(\omega_p + \omega_q)t}, \quad (3.7.3)$$

όπου

$$K_{vml} = \frac{\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{ll}^{(0)}}{\hbar^2} \frac{[\boldsymbol{\mu}_{vl} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)][\boldsymbol{\mu}_{lm} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]}{[(\omega_{vm} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{vm}][(\omega_{lm} - \omega_p) - i\gamma_{lm}]} - \frac{\rho_{ll}^{(0)} - \rho_{vv}^{(0)}}{\hbar^2} \frac{[\boldsymbol{\mu}_{vl} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)][\boldsymbol{\mu}_{lm} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)]}{[(\omega_{vm} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{vm}][(\omega_{vl} - \omega_p) - i\gamma_{vl}]} \quad (3.7.4)$$

Και

$$\rho_{nv}^{(2)} = \sum_l \sum_{pq} K_{nvl} e^{-i(\omega_p + \omega_q)t}, \quad (3.7.5)$$

όπου

$$K_{nvl} = \frac{\rho_{vv}^{(0)} - \rho_{ll}^{(0)}}{\hbar^2} \frac{[\boldsymbol{\mu}_{nl} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)][\boldsymbol{\mu}_{lv} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]}{[(\omega_{nv} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{nv}][(\omega_{lv} - \omega_p) - i\gamma_{lv}]} - \frac{\rho_{ll}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}}{\hbar^2} \frac{[\boldsymbol{\mu}_{vl} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)][\boldsymbol{\mu}_{lm} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)]}{[(\omega_{nv} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{nv}][(\omega_{nl} - \omega_p) - i\gamma_{nl}]}. \quad (3.7.6)$$

Εκπροσωπούμε επίσης το ηλεκτρικό πεδίο ως:

$$\tilde{\mathbf{E}}(t) = \sum_r \mathbf{E}(\omega_r) e^{-i\omega_r t}. \quad (3.7.7)$$

Ο μεταγωγές γίνεται έτσι:

$$[\hat{V}, \hat{\rho}^{(2)}]_{nm} = - \sum_{vl} \sum_{pqr} [\boldsymbol{\mu}_{nv} \cdot \mathbf{E}(\omega_r)] K_{vml} e^{-i(\omega_p + \omega_q + \omega_r)t} + \sum_{vl} \sum_{pqr} [\boldsymbol{\mu}_{vm} \cdot \mathbf{E}(\omega_r)] K_{nvl} e^{-i(\omega_p + \omega_q + \omega_r)t}. \quad (3.7.8)$$

Η ενσωμάτωση της εξίσωσης (3.7.1) με τον μεταγωγέα δίνεται από την εξίσωση (3.7.8) μπορεί πλέον να πραγματοποιείται. Έχουμε λάβει :

$$\rho_{nm}^{(3)} = \frac{1}{\hbar} \sum_{vl} \sum_{pqr} \left\{ \frac{[\boldsymbol{\mu}_{nv} \cdot \mathbf{E}(\omega_r)] K_{vml}}{(\omega_{nm} - \omega_p - \omega_q - \omega_r) - i\gamma_{nm}} - \frac{[\boldsymbol{\mu}_{vm} \cdot \mathbf{E}(\omega_r)] K_{nvl}}{(\omega_{nm} - \omega_p - \omega_q - \omega_r) - i\gamma_{nm}} \right\} e^{-i(\omega_p + \omega_q + \omega_r)t}. \quad (3.7.9)$$

Η μη γραμμική πόλωση ταλαντώνεται σε συχνότητα $\omega_p + \omega_q + \omega_r$ δίνεται από

$$\mathbf{P}(\omega_p + \omega_q + \omega_r) = N \langle \boldsymbol{\mu}(\omega_p + \omega_q + \omega_r) \rangle, \quad (3.7.10)$$

Όπου

$$\langle \tilde{\boldsymbol{\mu}} \rangle = \sum_{nm} \rho_{nm} \boldsymbol{\mu}_{nm} \equiv \sum_s \langle \boldsymbol{\mu}(\omega_s) \rangle e^{-i\omega_s t}. \quad (3.7.11)$$

Εκφράζουμε την μη γραμμική πόλωση όσον αφορά την τρίτης τάξης επιδεκτικότητα και ορίζεται από

$$P_k(\omega_p + \omega_q + \omega_r) = \sum_{hij} \sum_{pqr} \chi_{kjih}^{(3)}(\omega_p + \omega_q + \omega_r, \omega_r, \omega_q, \omega_p) \times E_j(\omega_r) E_i(\omega_q) E_h(\omega_p). \quad (3.7.12)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (3.7.9) και (3.7.12) διαπιστώνουμε ότι η τρίτης τάξης επιδεκτικότητα δίνεται από:

$$\begin{aligned}
\chi_{kjih}^{(3)}(\omega_p + \omega_q + \omega_r, \omega_r, \omega_q, \omega_p) &= \frac{N}{\hbar^3} \mathcal{P}_I \sum_{nmvl} \\
&\left\{ \frac{(\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{ll}^{(0)}) \mu_{mn}^k \mu_{nv}^j \mu_{vl}^i \mu_{lm}^h}{[(\omega_{nm} - \omega_p - \omega_q - \omega_r) - i\gamma_{nm}][(\omega_{vm} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{vm}][(\omega_{lm} - \omega_p) - i\gamma_{lm}]} \right. \quad (a) \\
&\frac{(\rho_{ll}^{(0)} - \rho_{vv}^{(0)}) \mu_{mn}^k \mu_{nv}^j \mu_{lm}^i \mu_{vl}^h}{[(\omega_{nm} - \omega_p - \omega_q - \omega_r) - i\gamma_{nm}][(\omega_{vm} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{vm}][(\omega_{vl} - \omega_p) - i\gamma_{vl}]} \quad (b) \\
&\frac{(\rho_{vv}^{(0)} - \rho_{ll}^{(0)}) \mu_{mn}^k \mu_{vm}^j \mu_{nl}^i \mu_{lv}^h}{[(\omega_{nm} - \omega_p - \omega_q - \omega_r) - i\gamma_{nm}][(\omega_{nv} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{nv}][(\omega_{lv} - \omega_p) - i\gamma_{lv}]} \quad (c) \\
&\left. + \frac{(\rho_{ll}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \mu_{mn}^k \mu_{vm}^j \mu_{lv}^i \mu_{nl}^h}{[(\omega_{nm} - \omega_p - \omega_q - \omega_r) - i\gamma_{nm}][(\omega_{nv} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{nv}][(\omega_{nl} - \omega_p) - i\gamma_{nl}]} \right\}. \quad (d)
\end{aligned} \tag{3.7.13}$$

Εδώ έχουμε κάνει και πάλι χρήση της εγγενούς μετάθεσης χειριστή ρ_i , των οποίων η σημασία είναι ότι τα πάντα στα δεξιά του είναι να μέσο όρο πάνω από όλες τις δυνατές αντιμεταθέσεις των συχνοτήτων εισόδου ω_p ω_q ω_r με τους καρτεσιανούς δείκτες h, l, j ιονανταλλαγή ταυτόχρονα. Έπειτα ξαναγράφουμε την ποσότητα ως και οκτώ ξεχωριστούς όρους αλλάζοντας τους εικονικούς δείκτες, έτσι ώστε l να είναι πάντα ο δείκτης $\rho_{ii}^{(0)}$. Επίσης, απαιτείται ότι μόνο οι θετικές συχνότητες συντονισμού εμφανίζονται εάν οι ενέργειες ταξινομούνται έτσι ώστε $E_v > E_n > E_m > E_l$, και να οργανώσει τα στοιχεία του πίνακα, έτσι ώστε να εμφανίζονται σε "φυσική" τάξη, $\vec{l} \rightarrow m \rightarrow n \rightarrow \vec{v}$, βρίσκουμε:

$$\begin{aligned}
\chi_{kji\hbar}^{(3)}(\omega_p + \omega_q + \omega_r, \omega_r, \omega_q, \omega_p) &= \frac{N}{\hbar^3} \mathcal{P}_I \sum_{vnm\ell} \rho_{I\ell}^{(0)} \\
&\times \left\{ \frac{\mu_{lv}^k \mu_{vn}^j \mu_{nm}^i \mu_{m\ell}^h}{[(\omega_{vl} - \omega_p - \omega_q - \omega_r) - i\gamma_{vl}][(\omega_{nl} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{nl}][(\omega_{ml} - \omega_p) - i\gamma_{ml}]} \right. \quad (\text{a}_1) \\
&+ \frac{\mu_{lv}^h \mu_{vn}^k \mu_{nm}^j \mu_{m\ell}^i}{[(\omega_{nv} - \omega_p - \omega_q - \omega_r) - i\gamma_{nv}][(\omega_{mv} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{mv}][(\omega_{vl} + \omega_p) + i\gamma_{vl}]} \quad (\text{a}_2) \\
&+ \frac{\mu_{lv}^i \mu_{vn}^k \mu_{nm}^j \mu_{m\ell}^h}{[(\omega_{nv} - \omega_p - \omega_q - \omega_r) - i\gamma_{nv}][(\omega_{vm} + \omega_p + \omega_q) + i\gamma_{vm}][(\omega_{ml} - \omega_p) - i\gamma_{ml}]} \quad (\text{b}_1) \\
&+ \frac{\mu_{lv}^h \mu_{vn}^i \mu_{nm}^k \mu_{m\ell}^j}{[(\omega_{mv} - \omega_p - \omega_q - \omega_r) - i\gamma_{mv}][(\omega_{nl} + \omega_p + \omega_q) + i\gamma_{nl}][(\omega_{vl} + \omega_p) + i\gamma_{vl}]} \quad (\text{b}_2) \\
&+ \frac{\mu_{lv}^j \mu_{vn}^k \mu_{nm}^i \mu_{m\ell}^h}{[(\omega_{vn} + \omega_p + \omega_q + \omega_r) + i\gamma_{vn}][(\omega_{nl} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{nl}][(\omega_{ml} - \omega_p) - i\gamma_{ml}]} \quad (\text{c}_1) \\
&+ \frac{\mu_{lv}^h \mu_{vn}^j \mu_{nm}^k \mu_{m\ell}^i}{[(\omega_{nm} + \omega_p + \omega_q + \omega_r) + i\gamma_{nm}][(\omega_{mv} - \omega_p - \omega_q) - i\gamma_{mv}][(\omega_{vl} + \omega_p) + i\gamma_{vl}]} \quad (\text{c}_2) \\
&+ \frac{\mu_{lv}^i \mu_{vn}^j \mu_{nm}^k \mu_{m\ell}^h}{[(\omega_{nm} + \omega_p + \omega_q + \omega_r) + i\gamma_{nm}][(\omega_{vm} + \omega_p + \omega_q) + i\gamma_{mv}][(\omega_{ml} - \omega_p) - i\gamma_{ml}]} \quad (\text{d}_1) \\
&+ \left. \frac{\mu_{lv}^h \mu_{vn}^i \mu_{nm}^j \mu_{m\ell}^k}{[(\omega_{ml} + \omega_p + \omega_q + \omega_r) + i\gamma_{ml}][(\omega_{nl} + \omega_p + \omega_q) + i\gamma_{nl}][(\omega_{vl} + \omega_p) + i\gamma_{vl}]} \right\}. \quad (\text{d}_2)
\end{aligned} \tag{3.7.14}$$

Για τη γενική περίπτωση στην οποία ω_p , ω_q και ω_r οι διακριτές, έξι παραλλαγές από τις συχνότητες πεδίου συμβαίνουν, και επομένως η έκφραση για $\chi^{(3)}$ αποτελείται από 48 διαφορετικούς όρους όταν η μετάθεση του χειριστή ρ_i διαστέλλεται. Η δομή συντονισμού της έκφρασης αυτής μπορεί να γίνει κατανοητή από την άποψη των διαγραμμάτων στο επίπεδο ενέργειας που φαίνεται στην εξίσωση (3.7.1.) Επιπλέον, η φύση της διαταραχής διαστολής οδηγεί στην Εξίσωση (3.7.14) και μπορεί να γίνει κατανοητή από την άποψη των δύο όψεων στα διαγράμματα Feynman και φαίνεται στην εξίσωση (3.7.2).

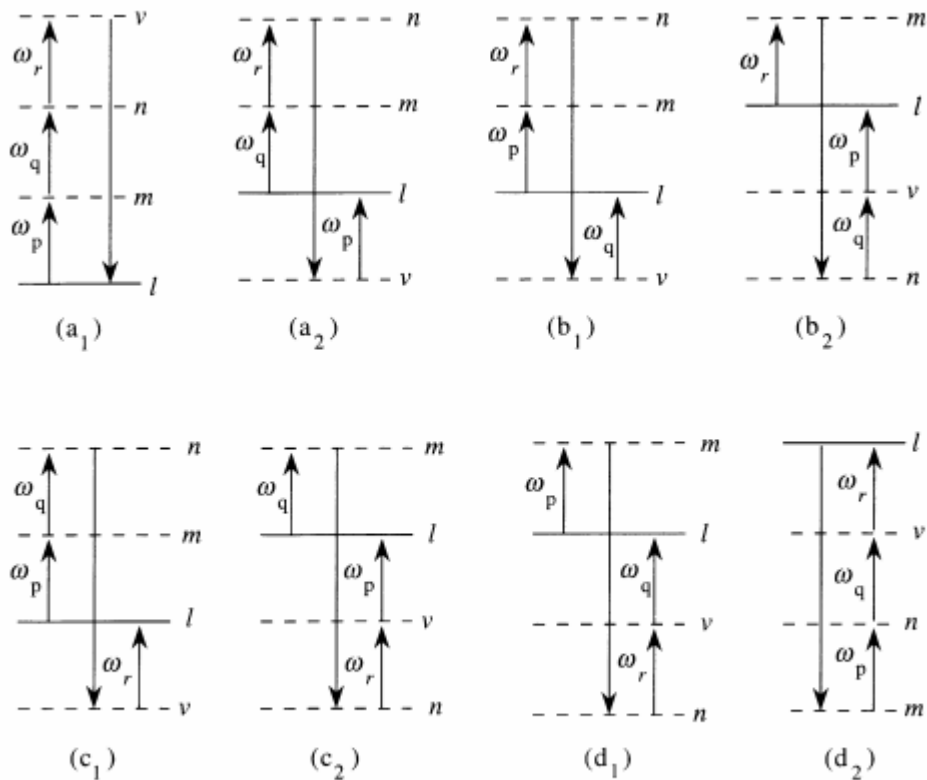


FIGURE 3.7.1 The resonance structure of the expression (3.7.14) for the third-order nonlinear susceptibility.

Είδαμε στο σημείο 3.2 ότι η γενική έκφραση για την τρίτη τάξη επιδεκτικότητας υπολογίστηκε με τη χρήση θεωρίας διαταραχών που εφαρμόζεται στην ατομική κυματοσυνάρτηση και περιείχε 24 όρους. Στην εξίσωση (3.2.33) φαίνονται τέσσερις από αυτούς τους όρους ρητά και οι άλλοι όροι που λαμβάνονται από τις έξι παραλλαγές των συχνοτήτων του εφαρμοζόμενου πεδίου. Μπορεί ναδειχθεί ότι στην εξίσωση (3.7.14) μειώνεται στην εξίσωση (3.2.33) στο όριο της μη τακτικής διέγερσης, όπου οι φανταστικές εισφορές που εμφανίζονται στην εξίσωση (3.7.14) μπορούν να αγνοηθούν. Κάποιος μπορεί να αποδείξει το γεγονός αυτό με τη βοήθεια ενός υπολογισμού παρόμοιο με εκείνο που χρησιμοποιείται για να προκύψει η εξίσωση (3.6.24), το οποίο ισχύει και για την περίπτωση της δεύτερης τάξης της επιδεκτικότητας.

Στην πραγματικότητα, ακόμη και στην γενική περίπτωση στην οποία οι φανταστικές εισφορές εμφανίζονται στην Εξίσωση (3.7.14) διατηρούνται, είναι δυνατόν να ξαναγράψουμε τους 48 όρους έκφρασης (3.7.14) στην μορφή των 24-όρων έκφρασης (3.2.33), επιτρέποντας το συντελεστή καθενός από τους 24 όρους για να εξαρτώνται από ασθενείς συχνότητες. Αυτές εξαρτώνται από τη συχνότητα συντελεστών που

συνήθως εμφανίζει συντονισμούς σε συχνότητες άλλες από εκείνες που εμφανίζονται στην Εικ. 3.7.1, και συμβαίνουν αυτοί οι νέοι συντονισμοί μόνο αν

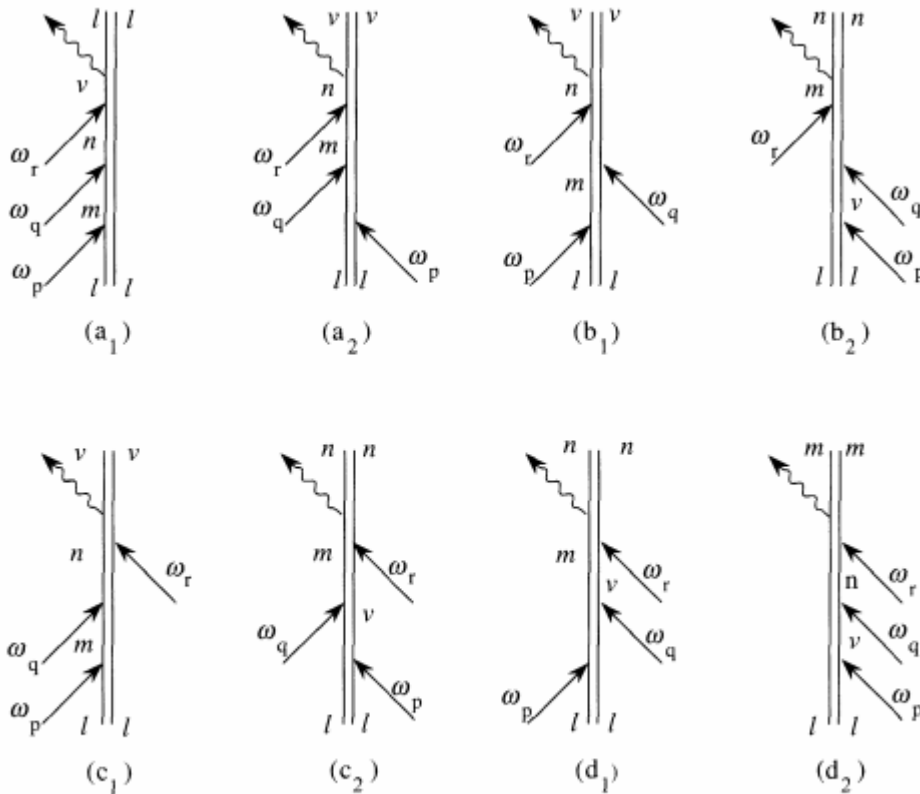


FIGURE 3.7.2 Double-sided Feynman diagrams associated with the various terms in Eq. (3.7.14).

η γραμμή-διεύρυνση μηχανισμού είναι προσκρουστική (και όχι ακτινοβολίας). Η φύση αυτών προκαλούμενη από σύγκρουση συντονισμών έχει συζητηθεί από τους Bloembergen (1978), Prior (1984), και Rothberg (1987).

3.8 ΤΟΠΙΚΟ ΠΕΔΙΟ ΔΙΟΡΘΩΣΗΣ ΤΗΣ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΟΠΤΙΚΗΣ ΕΠΙΔΕΞΙΟΤΗΤΑΣ

Η κατεργασία της μη γραμμικής οπτικής επιδεκτικότητας που παρουσιάζεται μέχρι στιγμής έχει κάνει τη σιωπηρή παραδοχή ότι το ηλεκτρικό πεδίο που ενεργεί για κάθε άτομο ή μόριο είναι το μακροσκοπικό ηλεκτρικό πεδίο που εμφανίζεται στις εξισώσεις του Maxwell. Σε γενικές γραμμές, πρέπει κανείς να διακρίνει μεταξύ του

μακροσκοπικά ηλεκτρικού πεδίου και του αποτελεσματικού ηλεκτρικού πεδίου ότι κάθε άτομο με την εμπειρία, η οποία είναι επίσης γνωστή ως το Lorentz τοπικό πεδίο. Η διάκριση μεταξύ των δύο αυτών πεδίων είναι σημαντική εκτός από την περίπτωση ενός μέσου που είναι τόσο αραιό ώστε η γραμμική διηλεκτρική σταθερά του είναι σχεδόν ίση με τη μονάδα.

ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΟΠΙΚΩΝ ΠΕΔΙΩΝ ΤΗΣ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΟΠΤΙΚΗΣ

Ας εξετάσουμε πρώτα τη θεωρία των τοπικών επιπτώσεων στον τομέα της γραμμικής οπτικής. Το ηλεκτρικό πεδίο E που εμφανίζεται στις εξισώσεις Maxwell με τη μορφή των Εξ. (2.1.1) μέσω της (2.1.8) είναι γνωστή ως το μακροσκοπικό ή Maxwell πεδίο. Αυτό το πεδίο επιτυγχάνεται εκτελώντας ένα χωρική μέσο όρο της πραγματικής (ή μικροσκοπική) του ηλεκτρικού πεδίου σε μια περιοχή του χώρου του οποίου η γραμμική διάσταση είναι της τάξης των πολλών ατομικών διαμέτρων. Είναι χρήσιμο να γίνει ένας τέτοιος μέσος όρος για να εξομαλύνουν τις διακυμάνσεις στο ηλεκτρικό πεδίο που συμβαίνουν σε άμεση γειτνίαση στους ατομικούς πυρήνες και τα ηλεκτρόνια. Το μακροσκοπικό ηλεκτρικό πεδίο έχει έτσι συνεισφορές από πηγές εκτός του συστήματος υλικού και από το δίπολο στιγμές όλων των διπόλων που αποτελούν το σύστημα.

Ας δούμε τώρα πώς υπολογίζουμε τη διπολική ροπή που προκαλείται σε ένα αντιπροσωπευτικό μόριο που περιέχεται εντός του συστήματος υλικού. Υποθέτουμε για απλότητα ότι το μέσο είναι χωρίς απώλειες και χωρία ακρίβεια έτσι ώστε να μπορούν εύκολα να εκπροσωπούν τα πεδία, όπως τις χρονικά μεταβαλλόμενες ποσότητες αντί να χρειάζεται να εισαγάγει πολύπλοκα πλάτη πεδίου. Αφήνουμε το E να αντιπροσωπεύει το μακροσκοπικό τομέα και P η πόλωση εντός της μάζας του υλικού. Επιπλέον, εμείς εκπροσωπούμε τη διπολική ροπή που επάγεται σε ένα τυπικό μόριο όπως:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_{loc}, \quad (3.8.1)$$

όπου α είναι η συνήθης γραμμική πολωσιμότητα και όπου E_{loc} είναι το τοπικό πεδίο,

δηλαδή, το αποτελεσματικό ηλεκτρικό πεδίο που δρα επί του μορίου. Το τοπικό πεδίο είναι το πεδίο που προκύπτει από όλες τις εξωτερικές πηγές και από όλα τα μόρια εντός του δείγματος, εκτός από το υπό εξέταση.

Έχουμε υπολογίσει αυτό το πεδίο μέσω της χρήσης μιας διαδικασίας που περιγράφεται από τον Lorentz (1952). Φανταζόμαστε την κατάρτιση μια μικρή σφαίρα με κέντρο το μόριο, όπως φαίνεται στο Σχ. 3.8.1. Αυτή η σφαίρα υποτίθεται ότι είναι επαρκώς μεγάλη και ότι περιέχει πολλά άτομα. Το ηλεκτρικό πεδίο που παράγεται στο κέντρο της σφαίρας από μόρια που περιέχονται εντός της σφαίρας (μη συμπεριλαμβανομένου του μορίου στο κέντρο), θα τείνουν να ακυρώσουν, και για την περίπτωση ενός υγρού, αερίου, ή κυβικού κρύσταλλο, η διαγραφή μπορεί να αποδειχθεί για να είμαστε ακριβείς. Μπορούμε να φανταστούμε τότε αφαιρώντας αυτά τα μόρια από την σφαίρα, αφήνοντας μόνο το μόριο υπό

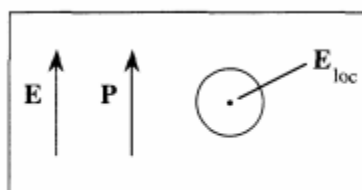


FIGURE 3.8.1 Calculation of the Lorentz local field.

εξέταση, η οποία στη συνέχεια βρίσκεται στο κέντρο μιας εκκενωμένης σφαίρας εντός σε ένα άλλο μέσο πολωμένο ομοιόμορφα. Είναι λοιπόν ένα απλό πρόβλημα ηλεκτροστατισμού για να υπολογίσει την τιμή του πεδίου στο κέντρο της σφαίρας. Το πεδίο, το οποίο ταυτιζόμαστε ως Lorentz τοπικό πεδίο, δίνεται από τον τύπο (βλέπε Born επίσης και

Wolf, 1975, κεφάλαιο 2.3, ή Jackson, 1975, άρθρο 4,5)

$$\vec{E}_{\text{loc}} = \vec{E} + \frac{4}{3}\pi\vec{P}. \quad (3.8.2)$$

Εξ ορισμού, η πόλωση του υλικού δίνεται από:

$$\tilde{\mathbf{P}} = N\tilde{\mathbf{p}}, \quad (3.8.3)$$

όπου N είναι ο αριθμός πυκνότητας των ατόμων και το ρ είναι η διπολική ροπή ανά άτομο, η οποία υπό τις παρούσες συνθήκες δίνεται από την Εξ. (3.8.1). Με το συνδυασμό των εξισώσεων (3.8.1) μέσω 3.8.3), διαπιστώνουμε ότι το πεδίο πόλωσης και η μακροσκοπική συνδέονται μέσω

$$\tilde{\mathbf{P}} = N\alpha(\tilde{\mathbf{E}} + \frac{4}{3}\pi\tilde{\mathbf{P}}). \quad (3.8.4)$$

Είναι χρήσιμο να εκφράσουμε αυτό το αποτέλεσμα από την άποψη της γραμμικής επιδεκτικότητας $\chi^{(1)}$ που ορίζονται από:

$$\tilde{\mathbf{P}} = \chi^{(1)}\tilde{\mathbf{E}}. \quad (3.8.5)$$

Αν αντικαταστήσουμε αυτή την έκφραση για το \mathbf{P} στην εξίσωση (3.8.4) και να λύσουμε την ποσότητα για το $\chi^{(1)}$ διαπιστώνουμε ότι:

$$\chi^{(1)} = \frac{N\alpha}{1 - \frac{4}{3}\pi N\alpha}. \quad (3.8.6)$$

Για τη συνήθη περίπτωση κατά την οποία η πολωσιμότητα α είναι θετική, βλέπουμε ότι η επιδεκτικότητα είναι μεγαλύτερη από την τιμή $N\alpha$ που προβλέπεται από τις θεωρίες που αγνοούν τις τοπικές πεδίου διορθώσεις. Βλέπουμε επίσης ότι η επιδεκτικότητα αυξάνεται με το N πιο γρήγορα από γραμμικά.

Εναλλακτικά, μπορούμε να εκφράσουμε το αποτέλεσμα που δίνεται από την Εξ. (3.8.6) όσον αφορά το ποσοστό της γραμμικής διηλεκτρικής σταθεράς.

$$\epsilon^{(1)} = 1 + 4\pi\chi^{(1)}. \quad (3.8.7)$$

Εάν η αριστερή πλευρά της Εξ. (3.8.6) αντικαθίσταται από $\chi^{(1)} = (\epsilon^{(1)} - 1)/4\pi \chi_A$ και το αποτέλεσμα της εξίσωσης; αναδιαταχθεί έτσι ώστε η δεξιά πλευρά να είναι σε γραμμική, βρίσκουμε ότι η διηλεκτρική σταθερά δίνεται από την έκφραση

$$\frac{\epsilon^{(1)} - 1}{\epsilon^{(1)} + 2} = \frac{4}{3}\pi N\alpha. \quad (3.8.8a)$$

Αυτή η εξίσωση είναι γνωστή ως ο νόμος του Lorentz-Lorenz. Σημειώστε ότι, μέσω ανακατάταξης, της Εξ. (3.8.8a) μπορεί να γραφεί ως:

$$\frac{\epsilon^{(1)} + 2}{3} = \frac{1}{1 - \frac{4}{3}\pi N\alpha}. \quad (3.8.8b)$$

Η εξίσωση (3.8.6) μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\chi^{(1)} = \frac{\epsilon^{(1)} + 2}{3} N\alpha. \quad (3.8.8c)$$

Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι το $\chi^{(1)}$ από το $N\alpha$ κατά τον παράγοντα $(\epsilon^{(1)} + 2)/3$, μπορεί έτσι να ερμηνευθεί ως το τοπικό πεδίο συντελεστή διόρθωσης για τη γραμμική επιδεκτικότητα.

Τοπικό-Πεδίο Επίδρασης της Μη Γραμμικής Οπτικής

Στην γραμμική-οπτική περίπτωση, το τοπικό πεδίο Λόρεντζ εξακολουθεί δίνεται από την Εξ. (3.8.2), αλλά η πόλωση έχει τώρα δύο γραμμικές και μη γραμμικές συνεισφορές:

$$\tilde{\mathbf{P}} = \tilde{\mathbf{P}}^L + \tilde{\mathbf{P}}^{NL}. \quad (3.8.9)$$

Εκπροσωπούμε τη γραμμική συμβολή ως:

$$\tilde{\mathbf{P}}^L = N\alpha\tilde{\mathbf{E}}_{\text{loc}}. \quad (3.8.10)$$

Σημειώστε ότι αυτή η συμβολή είναι γραμμική, με την έννοια ότι είναι γραμμική στη δύναμη του τοπικού πεδίου. Σε γενικές γραμμές, δεν είναι γραμμική στην αντοχή του μακροσκοπικού πεδίου. Έχουμε εισαγάγει στις επόμενες εξισώσεις, (3.8.2) και (3.8.9) σε αυτή την εξίσωση για τη λήψη

$$\tilde{\mathbf{P}}^L = N\alpha\left(\tilde{\mathbf{E}} + \frac{4}{3}\pi\tilde{\mathbf{P}}^L + \frac{4}{3}\pi\tilde{\mathbf{P}}^{\text{NL}}\right). \quad (3.8.11)$$

Μπορούμε τώρα να επιλύσουμε την εξίσωση για $\tilde{\mathbf{P}}^L$ και τη χρήση των εξισώσεων (3.8.6) και (3.8.7) για να εκφράσουν το $N\alpha$ παράγοντα που εμφανίζεται στην προκύπτουσα έκφραση όσον αφορά την γραμμική διηλεκτρική σταθερά. Έχουμε, συνεπώς,

$$\tilde{\mathbf{P}}^L = \frac{\epsilon^{(1)} - 1}{4\pi} \left(\tilde{\mathbf{E}} + \frac{4}{3}\pi\tilde{\mathbf{P}}^{\text{NL}}\right). \quad (3.8.12)$$

Στη συνέχεια θεωρούμε ότι το διάνυσμα μετατόπισης:

$$\tilde{\mathbf{D}} = \tilde{\mathbf{E}} + 4\pi\tilde{\mathbf{P}} = \tilde{\mathbf{E}} + 4\pi\tilde{\mathbf{P}}^L + 4\pi\tilde{\mathbf{P}}^{\text{NL}}. \quad (3.8.13)$$

Αν η έκφραση (3.8.12) για την γραμμική πόλωση είναι υποκατεστημένη σε αυτή έκφραση, παίρνουμε:

$$\tilde{\mathbf{D}} = \epsilon^{(1)}\tilde{\mathbf{E}} + 4\pi\left(\frac{\epsilon^{(1)} + 2}{3}\right)\tilde{\mathbf{P}}^{\text{NL}}. \quad (3.8.14)$$

Βλέπουμε ότι ο δεύτερος όρος δεν είναι απλά $4\pi\tilde{\mathbf{P}}^{\text{NL}}$, όπως θα περίμενε κανείς, αλλά ότι η μη γραμμική πόλωση εμφανίζεται πολλαπλασιάζεται με το συντελεστή $(\epsilon^{(1)} + 2)/3$. Υπενθυμίζουμε ότι στην παραγωγή της πόλωσης με γνώμονα την κυματική εξίσωση της μη γραμμικής οπτικής, μια μη γραμμική πηγή

εμφανίζεται όταν η δεύτερη χρονική παραγωγή της D υπολογίζεται (βλέπε, για παράδειγμα, η Εξ. (3.1.9a)). Ως συνέπεια της Εξ. (3.8.14), βλέπουμε ότι ο όρος γραμμική πηγή είναι στην πραγματικότητα η μη γραμμική πόλωση $\tilde{\mathbf{P}}^{\text{NL}}$ πολλαπλασιάζεται με το συντελεστή $(\epsilon^{(1)} + 2)/3$. Για να τονίσει αυτό το σημείο, ο Bloembergen (1965) εισάγει την μη γραμμική πόλωση πηγής και ορίζεται από:

$$\tilde{\mathbf{P}}^{\text{NLS}} = \left(\frac{\epsilon^{(1)} + 2}{3} \right) \tilde{\mathbf{P}}^{\text{NL}} \quad (3.8.15)$$

Έτσι η εξίσωση (3.8.14) μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\tilde{\mathbf{D}} = \epsilon^{(1)} \tilde{\mathbf{E}} + 4\pi \tilde{\mathbf{P}}^{\text{NLS}}. \quad (3.8.16)$$

Όταν η παραγωγή της εξίσωσης κύματος πραγματοποιείται ως το σημείο 2.1 χρησιμοποιώντας αυτή την έκφραση για την D , παίρνουμε το αποτέλεσμα

$$\nabla \times \nabla \times \tilde{\mathbf{E}} + \frac{\epsilon^{(1)}}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{E}}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{P}}^{\text{NLS}}}{\partial t^2}. \quad (3.8.17)$$

Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει πως οι τοπικές πεδίου διορθώσεις ενσωματώνονται στην κυματοσυνάρτηση.

Η διάκριση μεταξύ των τοπικών και μακροσκοπικών πεδίων προκύπτει επίσης από το γεγονός ότι το πεδίο που επάγει μια διπολική ροπή σε κάθε άτομο είναι το τοπικό πεδίο, ενώ η μη γραμμική επιδεκτικότητα σχετίζεται με την μη γραμμική πόλωση στο μακροσκοπικό πεδίο. Για καλή προσέγγιση, μπορούμε να συσχετίσουμε το τοπικό και μακροσκοπικό πεδίο αντικαθιστώντας P από P^L στην εξίσωση. (3.8.2) για να έχουμε:

$$\tilde{\mathbf{E}}_{\text{loc}} = \tilde{\mathbf{E}} + \frac{4}{3}\pi\chi^{(1)}\tilde{\mathbf{E}} = \left(1 + \frac{4\pi}{3} \frac{\epsilon^{(1)} - 1}{4\pi}\right)\tilde{\mathbf{E}},$$

ή

$$\tilde{\mathbf{E}}_{\text{loc}} = \left(\frac{\epsilon^{(1)} + 2}{3}\right)\tilde{\mathbf{E}}. \quad (3.8.18)$$

Εφαρμόζουμε τώρα τα αποτελέσματα των Εξ. (3.8.17) και (3.8.18) στην περίπτωση της δεύτερης παραγγελίας μη γραμμικών αλληλεπιδράσεων. Ορίζουμε τη μη γραμμική επιδεκτικότητα μέσω της εξίσωσης:

$$P_i^{\text{NLS}}(\omega_m + \omega_n) = \sum_{jk} \sum_{(mn)} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_m + \omega_n, \omega_m, \omega_n) E_j(\omega_m) E_k(\omega_n), \quad (3.8.19)$$

Όπου

$$P_i^{\text{NLS}}(\omega_m + \omega_n) = \left(\frac{\epsilon^{(1)}(\omega_m + \omega_n) + 2}{3}\right) P_i^{\text{NL}}(\omega_m + \omega_n) \quad (3.8.20)$$

και όταν οι ποσότητες $E_j(\omega_m)$ αντιπροσωπεύουν μακροσκοπικά πεδία. η μη γραμμική πόλωση (δηλαδή, η δεύτερης τάξης συνεισφορά στην διπολική ροπή ανά μονάδα όγκου) μπορεί να αναπαρασταθεί ως:

$$P_i^{\text{NL}}(\omega_m + \omega_n) = N \sum_{jk} \sum_{(mn)} \beta_{ijk}(\omega_m + \omega_n, \omega_m, \omega_n) E_j^{\text{loc}}(\omega_m) E_k^{\text{loc}}(\omega_n), \quad (3.8.21)$$

όπου η σταθερά αναλογίας β_{ijk} είναι γνωστή ως δεύτερης τάξης υπερπολωσιμότητα. Τα τοπικά πεδία που εμφανίζονται σε αυτή την έκφραση που σχετίζονται με τα μακροσκοπικά πεδία, σύμφωνα με την Εξ. (3.8.18), τα οποία τώρα θα ξαναγράψουμε ως:

$$E_j^{\text{loc}}(\omega_m) = \left(\frac{\epsilon^{(1)}(\omega_m) + 2}{3} \right) E_j(\omega_m). \quad (3.8.22)$$

Με το συνδυασμό των Εξ. (3.8.19) μέσω (3.8.22), διαπιστώνουμε ότι η μη γραμμική επιδεκτικότητα μπορεί να αναπαρασταθεί ως:

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_m + \omega_n, \omega_m, \omega_n) \\ = \mathcal{L}^{(2)}(\omega_m + \omega_n, \omega_m, \omega_n) N \beta_{ijk}(\omega_m + \omega_n, \omega_m, \omega_n), \end{aligned} \quad (3.8.23)$$

όπου

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{(2)}(\omega_m + \omega_n, \omega_m, \omega_n) \\ = \left(\frac{\epsilon^{(1)}(\omega_m + \omega_n) + 2}{3} \right) \left(\frac{\epsilon^{(1)}(\omega_m) + 2}{3} \right) \left(\frac{\epsilon^{(1)}(\omega_n) + 2}{3} \right) \end{aligned} \quad (3.8.24)$$

δίνει το τοπικό πεδίο διορθωτικού συντελεστής- για την δεύτερης τάξης επιδεκτικότητα. Για παράδειγμα, η Εξ. (3.6.18) για $x^{(2)}$ θα πρέπει να πολλαπλασιάζετε με το συντελεστή αυτό να αποκτήσει τη σωστή έκφραση συμπεριλαμβανομένων των τοπικών πεδίου αποτελέσματα.

Το αποτέλεσμα αυτό είναι εύκολα γενικευμένο για ανώτερης τάξης μη γραμμική αλληλεπίδραση. Για παράδειγμα, η έκφραση για $\chi^{(3)}$ που ελήφθη αγνοώντας τις διορθώσεις του τοπικού πεδίου θα πρέπει να πολλαπλασιάζετε με το συντελεστή

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{(3)}(\omega_l + \omega_m + \omega_n, \omega_l, \omega_m, \omega_n) = \\ \left(\frac{\epsilon^{(1)}(\omega_l + \omega_m + \omega_n) + 2}{3} \right) \left(\frac{\epsilon^{(1)}(\omega_l) + 2}{3} \right) \left(\frac{\epsilon^{(1)}(\omega_m) + 2}{3} \right) \left(\frac{\epsilon^{(1)}(\omega_n) + 2}{3} \right). \end{aligned} \quad (3.8.25)$$

Η παραγωγή μας για τη μορφή του τοπικού πεδίου του συντελεστή διόρθωσης έχει ουσιαστικά ακολουθήσει την διαδικασία του Bloembergen (1965). Η φύση του τοπικού πεδίου σε μη γραμμικά οπτικά μπορεί να γίνει κατανοητή από ένα πολύ διαφορετικό σημείο της άποψης των Mizrahi και Sipe (1986). Η μέθοδος αυτή έχει το επιθυμητό χαρακτηριστικό ότι, σε αντίθεση με την διαδικασία που περιγράφεται παραπάνω, δεν απαιτεί την αυθαίρετη διάκριση μεταξύ της μη γραμμικής πόλωσης και τη μη γραμμική πόλωση. Για απλότητα, έχουμε περιγράψει αυτή τη διαδικασία μόνο για την περίπτωση της τρίτης αρμονικής στο βαθμωτό πεδίο προσέγγισης. Υποθέτουμε ότι η συνολική πόλωση (συμπεριλαμβανομένων τόσο τη γραμμική όσο και τις μη γραμμικές εισφορές) η τρίτη αρμονική συχνότητα δίνεται από

$$P(3\omega) = N\alpha(3\omega)E_{loc}(3\omega) + N\gamma(3\omega, \omega, \omega, \omega)E_{loc}^3(\omega), \quad (3.8.26)$$

όπου $\alpha(3\omega)$ είναι η γραμμική πολωσιμότητα για την ακτινοβολία σε 3ω συχνότητα και όπου $\gamma(3\omega, \omega, \omega, \omega)$ είναι η υπερπολωσιμότητα που οδηγεί στην τρίτη αρμονική γενιά. Χρησιμοποιούμε επόμενες εξισώσεις. (3.8.2) και (3.8.18) για να ξαναγράψουμε την εξίσωση. (3.8.26) ως:

$$P(3\omega) = N\alpha(3\omega) \left[E(3\omega) + \frac{4}{3}\pi P(3\omega) \right] + N\gamma(3\omega, \omega, \omega, \omega) \left(\frac{\epsilon^{(1)}(\omega) + 2}{3} \right)^3 E^3(\omega). \quad (3.8.27)$$

Αυτή η εξίσωση μπορεί πλέον να λυθεί αλγεβρικά για $p(3\omega)$ για τη λήψη:

$$P(3\omega) = \frac{N\alpha(3\omega)E(3\omega)}{1 - \frac{4}{3}\pi N\alpha(3\omega)} + \frac{N\gamma(3\omega, \omega, \omega, \omega)}{1 - \frac{4}{3}\pi N\alpha(3\omega)} \left(\frac{\epsilon^{(1)}(\omega) + 2}{3} \right)^3 E(\omega)^3. \quad (3.8.28)$$

Μπορούμε να προσδιορίσουμε την πρώτη και δεύτερη άποψη αυτής της έκφρασης, όπως η γραμμική και τρίτης τάξης πόλωση, που εμείς εκπροσωπούμε ως:

$$P(3\omega) = \chi^{(1)}(3\omega)E(3\omega) + \chi^{(3)}(3\omega, \omega, \omega, \omega)E(\omega)^3, \quad (3.8.29)$$

όπου (σε συμφωνία με τον ασυνήθιστο νόμο Lorentz-Lorenz), η γραμμική επιδεκτικότητα δίνεται από:

$$\chi^{(1)}(3\omega) = \frac{N\alpha(3\omega)}{1 - \frac{4}{3}\pi N\alpha(3\omega)}, \quad (3.8.30)$$

και όταν η τρίτης τάξης επιδεκτικότητα δίνεται από:

$$\chi^{(3)}(3\omega, \omega, \omega, \omega) = \left(\frac{\epsilon^{(1)}(\omega) + 2}{3}\right)^3 \left(\frac{\epsilon^{(1)}(3\omega) + 2}{3}\right) N\gamma(3\omega, \omega, \omega, \omega). \quad (3.8.31)$$

Έχουμε κάνει χρήση της εξίσωσης (3.8.8b) στην εξίσωση (3.8.31) στη μορφή που φαίνεται. Σημειώστε ότι το αποτέλεσμα στην (3.8.31) συμφωνεί με το προηγούμενο αποτέλεσμα που περιγράφεται από την Εξ. (3.8.25).

ΠΗΓΕΣ

Κβαντική Μηχανική

H. A. Bethe and E. E. Salpeter, Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms, Plenum, New York, 1977.

E. Merzbacher, Quantum Mechanics, Wiley, New York, 1970.

M. Sargent III, M. O. Scully, and W. E. Lamb, Jr., Laser Physics, Addison-Wesley, Reading, MA, 1974.

Κβαντικές- μηχανικές θεωρίες της μη γραμμικής οπτικής επιδεκτικότητας

J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P. S. Pershan, Phys. Rev. 127, 1918 (1962).

N. Bloembergen, Nonlinear Optics, Benjamin, New York, 1965.

N. Bloembergen and Y. R. Shen, Phys. Rev. 133, A37 (1964).

N. Bloembergen, H. Lotem, and R. T. Lynch, Jr., Indian J. PureAppl. Phys. 16, 151 (1978).

R. W. Boyd and S. Mukamel, Phys. Rev. A29, 1973 (1984).

- R. W. Boyd and L.-Q. Xiang, *IEEE J. Quantum Electron.* 18, 1242 (1982).
- R. W. Boyd, D. J. Gauthier, J. Krasinski, and M. S. Malcuit, *IEEE J. Quantum Electron.* 20, 1074 (1984).
- P. N. Butcher, *Nonlinear Optical Phenomena*, Ohio State University, 1965.
- J. Ducuing, in *Quantum Optics* (R. J. Glauber, ed.), Academic Press, New York, 1969.
- C. Flytzanis, in *Quantum Electronics, a Treatise*, Vol. 1, Part A (H. Rabin and C. L. Tang, eds.), Academic Press, New York, 1975.
- D. J. Gauthier, J. Krasinski, and R. W. Boyd, *Opt. Lett.* 8, 211 (1983).
- D. C. Hanna, M. A. Yuratich, and D. Cotter, *Nonlinear Optics of Free Atoms and Molecules*, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
- D. Marcuse, *Principles of Quantum Electronics*, Academic Press, New York, 1980.
- R. B. Miles and S. E. Harris, *IEEE J. Quantum Electron.* 9, 470 (1973).
- B. J. Orr and J. F. Ward, *Mol Phys.* 20, 513 (1971).
- Y. Prior, *IEEE J. Quantum Electron.* 20, 37 (1984).
- L. Rothberg, in *Progress in Optics XXIV* (E. Wolf, ed.), Elsevier, 1987.
- Y. R. Shen, *Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, New York, 1984.
- J. F. Ward, *Rev. Mod. Phys.* 37, 1 (1965).
- T. K. Yee and T. K. Gustafson, *Phys. Rev. A* 18, 1597 (1978).

Επιδράσεις τοπικών πεδίων:

- M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, Oxford, 1975.
- G. L. Fischer, R. W. Boyd, R. J. Gehr, S. A. Jenekhe, J. A. Osaheni, J. E. Sipe, and L. A. Weller-Brophy, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1871 (1995).
- J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Wiley, New York, 1975.
- H. A. Lorentz, *The Theory of Electrons*, Dover, New York, 1952.
- J. J. Maki, M. S. Malcuit, J. E. Sipe, and R. W. Boyd, *Phys. Rev. Lett.* 68, 972 (1991).
- V. Mizrahi and J. E. Sipe, *Phys. Rev. B* 34, 3700 (1986).
- R. L. Nelson and R. W. Boyd, *Appl. Phys. Lett.* 74, 2417 (1999).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΟΠΤΙΚΗ

5. ΜΟΡΙΑΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΗΣ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΟΠΤΙΚΗΣ ΑΠΑΝΤΗΣΗΣ.

Νωρίτερα, στο κεφάλαιο 3, παρουσιάσαμε μια γενική κβαντομηχανική θεωρία της μη γραμμικής οπτικής επιδεκτικότητας. Ο υπολογισμός αυτός έγινε με βάση το χρόνο που εξαρτάται από την θεωρία διαταραχών και οδήγησε σε σαφείς προβλέψεις για την πλήρη συχνότητα εξάρτησης των γραμμικών και μη γραμμικών οπτικών επιδεκτικότητας. Δυστυχώς, ωστόσο, αυτές οι κβαντομηχανικές εκφράσεις είναι συνήθως πολύ πολύπλοκες ώστε να χρησιμοποιηθούν για πρακτικούς υπολογισμούς.

Στο παρόν κεφάλαιο θα αναθεωρήσουμε ορισμένες από τις απλούστερες προσεγγίσεις που έχουν εφαρμοστεί για να βοηθήσουν στην κατανόηση της μη γραμμικής οπτικής από χαρακτηριστικά των διαφόρων υλικών. Πολλές από αυτές τις προσεγγίσεις βασίζονται στην κατανόηση των οπτικών ιδιοτήτων σε μοριακό επίπεδο. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζουμε επίσης σύντομες περιγραφές των μη γραμμικών οπτικών χαρακτηριστικών συζευγμένων πολυμερών χειρόμορφων μορίων και των υλικών υγρών κρυστάλλων.

5.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΩΝ ΕΠΙΔΕΚΤΙΚΟΤΗΤΩΝ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΤΟΝ ΧΡΟΝΟ- ΑΝΕΞΑΡΤΗΤΑ ΑΠΟ ΤΗ ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΑΤΑΡΑΧΩΝ

Μία προσέγγιση για την πρακτική υπολογισμό των μη γραμμικών οπτικών επιδεκτικότητων βασίζεται στην χρήση του χρόνου-ανεξάρτητα από τη θεωρία διαταραχών (Jha and Bloembergen, 1968). Το κίνητρο για τη χρήση αυτής της προσέγγισης είναι ότι ο χρόνος- ανεξάρτητα από τη θεωρία διαταραχών, είναι συνήθως πολύ πιο εύκολο να εφαρμόζεται τον χρόνο που εξαρτάται από την θεωρία διαταραχών. Η αιτιολόγηση της χρήσης αυτής της προσέγγισης είναι ότι το ένα είναι συχνά ενδιαφέρον για τη μελέτη των μη γραμμικών οπτικών αλληλεπιδράσεων στο ιδιαίτερα μη συντονισμένο όριο $\omega \ll \omega_0$ (όπου θ είναι η οπτική συχνότητα και ω_0 η

συχνότητα συντονισμού του συστήματος υλικού), προκειμένου να αποφευχθούν απώλειες απορρόφησης. Για

$\omega \ll \omega_0$ το οπτικό πεδίο μπορεί να λάβει καλή προσέγγιση όντας μια οιονεί στατική ποσότητα. Για να δείτε πως προχωρά αυτή η μέθοδος, ας αντιπροσωπεύσει την πόλωση ενός υλικού συστήματος στην συνηθισμένη μορφή.

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots \quad (5.1.1)$$

Μπορούμε στη συνέχεια να υπολογίσουμε την ενέργεια που αποθηκεύεται σε πολωτικό μέσο καθώς

$$\begin{aligned} W &= - \int_0^{\vec{E}} \vec{P}(\vec{E}') d\vec{E}' = -\frac{1}{2} \chi^{(1)} \vec{E}^2 - \frac{1}{3} \chi^{(2)} \vec{E}^3 - \frac{1}{4} \chi^{(3)} \vec{E}^3 \dots \\ &\equiv W^{(2)} + W^{(3)} + W^{(4)} + \dots \end{aligned} \quad (5.1.2)$$

Η σημασία αυτού του αποτελέσματος είναι ότι δείχνει ότι αν γνωρίζουμε το W ως λειτουργία του E (είτε με υπολογισμούς, η για παράδειγμα από Stark μετρήσεις αποτελέσματος), μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε αυτή τη γνώση για να συμπεράνουμε τις διάφορες εντολές της επιδεκτικότητας $\chi^{(n)}$. Για παράδειγμα, αν γνωρίζουμε το W ως σειρά ισχύος στο E μπορούμε να καθορίσουμε τις επιδεκτικότητες ως

$$\chi^{(n-1)} = -n \frac{W^{(n)}}{\vec{E}^n}. \quad (5.1.3)$$

Γενικότερα, ακόμη και αν η σειρά επέκτασης ισχύος δεν είναι γνωστή, η μη γραμμικές επιδεκτικότητες μπορούν να αποκτηθούν μέσω της διαφοροποίησης, όπως

$$\chi^{(n-1)} = \frac{-1}{(n-1)!} \left. \frac{\partial^n W}{\partial \vec{E}^n} \right|_{E=0}. \quad (5.1.4)$$

Πριν στρέψουμε την προσοχή μας στο γενικό κβαντομηχανικό υπολογισμό του $W^{(n)}$ ας δούμε πώς εφαρμόζεται το αποτέλεσμα που δίνεται από την ειδική εξίσωση (5.1.3) για την ειδική περίπτωση του ατόμου του υδρογόνου.

ΑΤΟΜΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Από τις εκτιμήσεις του αποτελέσματος του STARK, είναι γνωστό ότι ο υπολογισμός εδάφους ενεργειακής κατάστασης w , του ατόμου του υδρογόνου ως συνάρτηση της ισχύος E του εφαρμοσμένου ηλεκτρικού πεδίου (Sewell, 1949; Schiff, 1968). Δεν θα παρουσιάσουμε τις λεπτομέρειες του υπολογισμού επειδή είναι εύκολα διαθέσιμες στην επιστημονική βιβλιογραφία και επειδή η απλούστερη μέθοδος για την επίτευξη αυτού του αποτελέσματος κάνει χρήση των ειδικών ιδιοτήτων συμμετρίας του ατόμου του υδρογόνου και δεν είναι άμεσα γενικευμένες σε άλλες καταστάσεις. Διαπιστώνουμε ότι

$$\frac{w}{2R} = -\frac{1}{2} - \frac{9}{4} \left(\frac{E}{E_{at}} \right)^2 - \frac{3555}{64} \left(\frac{E}{E_{at}} \right)^4 + \dots \quad (5.1.5)$$

Όπου $R = e^2 \hbar^2 / mc^2 = 13.6 \text{ eV}$ είναι η σταθερά RYDBERG όπου $E_{at} = e/a_0^2 = m^2 e^5 / \hbar^4 = 5.14 \times 10^9 \text{ V/cm}$ είναι η ατομική μονάδα της έντασης ηλεκτρικού πεδίου. Τώρα ας πάρουμε το $W = N w$ όπου N είναι ο αριθμός πυκνότητας των ατόμων και εισάγει την εξίσωση (5.1.5) στην εξίσωση (5.1.3). έτσι βρίσκουμε

$$\chi^{(1)} = N\alpha \quad \text{where} \quad \alpha = \frac{9}{2} a_0^3, \quad (5.1.6a)$$

$$\chi^{(3)} = N\gamma \quad \text{where} \quad \gamma = \frac{3555}{16} \frac{a_0^7}{e^6}, \quad (5.1.6b)$$

όπου $a_0 = \hbar^2 / me^2$ είναι η ακτίνα του Bohr. Σημειώνεται ότι τα αποτελέσματα αυτά είναι πρότυπα νόμων κλιμάκωσης για μη συντονισμένες πολώσεις.

$$\alpha \simeq \text{atomic volume } V, \quad (5.1.7a)$$

$$\gamma \simeq V^{7/3}. \quad (5.1.7b)$$

ΓΕΝΙΚΗ ΕΚΦΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΕΠΙΔΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΤΟ ΟΙΟΝΕΙ ΣΤΑΤΙΚΟ ΟΡΙΟ

Ένα τυπικό πρόβλημα στην κβαντική μηχανική περιλαμβάνει τον καθορισμό του τρόπου ενέργειας κάποιας κατάστασης (Ψ_n) ενός ατομικού συστήματος είναι τροποποιημένη σε απόκριση προς μια διαταραχή του ατόμου. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος μαθηματικά, υποθέτουμε ότι το Χαμιλτονιανό σύστημα μπορεί να παρασταθεί ως

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (5.1.8)$$

όπου H_0 αντιπροσωπεύει τη συνολογική ενέργεια ενός ελεύθερου ατόμου και το V αντιπροσωπεύει την οιονεί στατική διαταραχή που οφείλεται σε κάποιο εξωτερικό πεδίο. Για το πρόβλημα αυτό υποθέτουμε ότι

$$\hat{V} = -\hat{\mu}\vec{E}, \quad (5.1.9)$$

όπου $\mu = -e\hbar$ είναι ο φορέας ηλεκτρικής διπολικής ροπής και το E είναι ένα εφαρμοσμένο οιονεί στατικό πεδίο. Υποστηρίζουμε ότι η ατομική κυματοσυνάρτηση υπακούει στο χρόνο ανεξάρτητα από την εξίσωση Schrodinger.

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = w_n|\psi_n\rangle. \quad (5.1.10)$$

Οι περισσότερες περιπτώσεις των ενδιαφερουσών εξισώσεων (5.1.8) – (5.1.10) δεν μπορούν να λυθούν με κλειστό τύπο, αλλά πρέπει να λυθούν χρησιμοποιώντας την θεωρία των διαταραχών. Αντιπροσωπεύοντας την ενέργεια w_n και το διάνυσμα κατάστασης Ψ_n ως σειρά δύναμης στην διατάραξη ως

$$w_n = w_n^{(0)} + w_n^{(1)} + w_n^{(2)} + \dots, \quad (5.1.11a)$$

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + |\psi_n^{(1)}\rangle + |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots. \quad (5.1.11b)$$

Οι λεπτομέρειες της διαδικασίας είναι καλά τεκμηριωμένες στην επιστημονική βιβλιογραφία, βλέπε για παράδειγμα: (Dalgarno 1961). Ένα εύρημα είναι ότι οι ενέργειες δίνονται από

$$w_n^{(1)} = e\tilde{E}\langle n|x|n\rangle, \quad (5.1.12a)$$

$$w_n^{(2)} = e^2\tilde{E}^2\sum_s' \frac{\langle n|x|s\rangle\langle s|x|n\rangle}{w_s^{(0)} - w_n^{(0)}}, \quad (5.1.12b)$$

$$w_n^{(3)} = e^3\tilde{E}^3\sum_{st}' \frac{\langle n|x|s\rangle\langle s|x|t\rangle\langle t|x|n\rangle}{(w_s^{(0)} - w_n^{(0)})(w_t^{(0)} - w_n^{(0)})}, \quad (5.1.12c)$$

$$w_n^{(4)} = e^4\tilde{E}^3\sum_{st'u}' \frac{\langle n|x|s\rangle\langle s|x|t\rangle\langle t|x|u\rangle\langle u|x|n\rangle}{(w_s^{(0)} - w_n^{(0)})(w_t^{(0)} - w_n^{(0)})(w_u^{(0)} - w_n^{(0)})} - e^2\tilde{E}^2w_n^{(2)}\sum_u' \frac{\langle n|x|u\rangle\langle u|x|n\rangle}{(w_u^{(0)} - w_n^{(0)})^2}. \quad (5.1.12d)$$

Η αρχή μετά από κάθε σύμβολο άθροισης δείχνει ότι η κατάσταση n είναι η παράλειψη από την υποδεικνυόμενη άθροιση. Μέσω της χρήσης αυτών των εκφράσεων, κάποιος μπορεί να συμπεράνει ρητές μορφές για τις γραμμικές και μη γραμμικές επιδεκτικότητες. Αν $W=Nw$ ας υποθέσουμε ότι η κατάσταση που μας ενδιαφέρει είναι η g και κάνουμε χρήση της εξίσωσης (5.1.3) βρίσκουμε ότι

$$\chi^{(1)} = N\alpha, \quad \alpha = \alpha_{xx} = \frac{2e^2}{\hbar} \sum_{s \neq g} \frac{x_{gs}x_{sg}}{\omega_{sg}}, \quad (5.1.13a)$$

$$\chi^{(2)} = N\beta, \quad \beta = \beta_{xxx} = \frac{3e^3}{\hbar^2} \sum_{s,t \neq g} \frac{x_{gt}x_{ts}x_{sg}}{\omega_{tg}\omega_{sg}}, \quad (5.1.13b)$$

$$\chi^{(3)} = N\gamma, \quad \gamma = \gamma_{xxx} = \frac{4e^4}{\hbar^3} \left(\sum_{s,t,u \neq g} \frac{x_{gu}x_{ut}x_{ts}x_{sg}}{\omega_{ug}\omega_{tg}\omega_{sg}} - \sum_{s,t \neq g} \frac{x_{gt}x_{tg}x_{gs}x_{sg}}{\omega_{tg}\omega_{sg}^2} \right), \quad (5.1.13c)$$

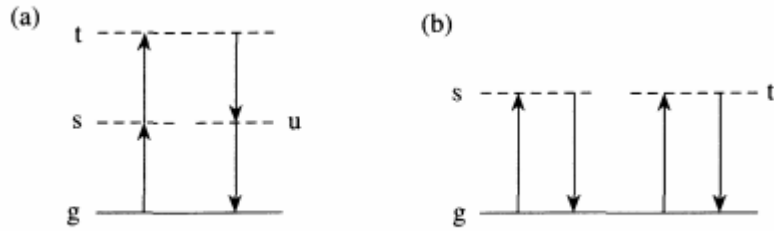


FIGURE 5.1.1 Schematic representation of the two terms appearing in Eq. (5.1.13c).

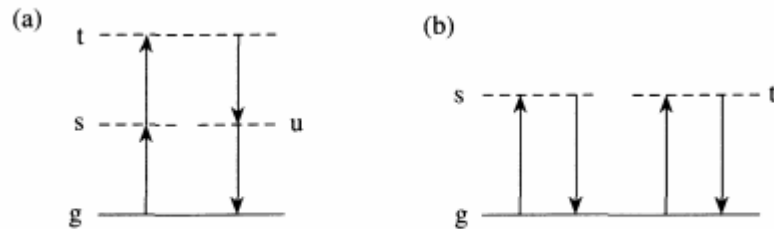


FIGURE 5.1.1 Schematic representation of the two terms appearing in Eq. (5.1.13c).

Όπου $h\omega_{sg} = w_s^{(0)} - w_g^{(0)}$ κλπ. Είδαμε ότι $\chi^{(3)}$ φυσικά αποσυντίθεται στο άθροισμα των δυο όρων το οποίο μπορεί να παρασταθεί σχηματικά στα διαγράμματα που φαίνονται στο σχήμα 5.1.1. Σημειώστε ότι αυτό το αποτέλεσμα είναι απόλυτα συνεπές με τις προβλέψεις του μοντέλου της μη γραμμικής επιδεκτικότητας με βάση το χρόνο-εξαρτώμενο από την θεωρία διαταραχών, αλλά είναι πιο απλό να προβλεφτεί από τον παρόν φορμαλισμό.

Οι εξισώσεις 5.1.13 αποτελούν τις κβαντομηχανικές προβλέψεις για τις στατικές τιμές των γραμμικών και μη γραμμικών επιδεκτικότητας. Η αξιολόγηση από αυτές τις εκφράσεις μπορεί να είναι αρκετά απαιτητική, δεδομένου ότι απαιτεί γνώση όλων των συχνοτήτων συντονισμού και των διπολικών ροπών μετάβασης που συνδέονται με την ατομική κατάσταση του εδάφους. Πολλές προσεγγίσεις μπορούν να γίνουν για την απλοποίηση αυτών των εκφράσεων. Ένα παράδειγμα είναι η Unsold προσέγγιση η οποία συνεπάγεται την αντικατάσταση κάθε συχνότητα συντονισμού (π.χ w_{sg}) με κάποιο μέσο μετάβασης της συχνότητας W_0 . Η έκφραση (5.1.13a) για την γραμμική πολωσιμότητα γίνεται

$$\alpha = \frac{2e^2}{\hbar\omega_0} \sum'_s \langle g|x|s\rangle \langle s|x|g\rangle. \quad (5.1.14)$$

Θα ξαναγράψουμε αυτή την έκφραση επίσημα ως

$$\alpha = \frac{2e^2}{\hbar\omega_0} \langle g|x\hat{O}|g\rangle \quad \text{where} \quad \hat{O} = \sum'_s |s\rangle \langle s|. \quad (5.1.15)$$

Αντικαθιστάμε τώρα με O από το απεριόριστο ποσό

$$\hat{O} = \sum_s |s\rangle \langle s|, \quad (5.1.16)$$

που δικαιολογούμε, σημειώνοντας ότι για τις καταστάσεις της σταθερής ισοτιμίας ($g/h/g$) που εξαφανίζονται και ως εκ τούτου δεν έχει σημασία αν ή όχι η κατάσταση g περιλαμβάνεται στο άθροισμα s . Στη συνέχεια σημειώνουμε ότι

$$\sum_s |s\rangle \langle s| = 1 \quad (5.1.17)$$

με την κλειστή υπόθεση της κβαντικής μηχανικής. Θεωρούμε επομένως ότι

$$\alpha = \frac{2e^2}{\hbar\omega_0} \langle x^2 \rangle. \quad (5.1.18a)$$

Το αποτέλεσμα δείχνει ότι η γραμμική επιδεκτικότητα είναι ανάλογη με το ηλεκτρικό τετραπολικό στιγμής της κατανομής ηλεκτρονίων εδάφους. Μπορούμε να εφαρμόσουμε παρόμοια λογική με την απλοποίηση των εκφράσεων για τη δεύτερη και τρίτη τάξη μη γραμμικών συντελεστών για να διαπιστώσετε ότι

$$\beta = -\frac{3e^3}{\hbar^2\omega_0^2} \langle x^3 \rangle, \quad (5.1.18b)$$

$$\gamma = \frac{4e^4}{\hbar^3\omega_0^3} [\langle x^4 \rangle - 2\langle x^2 \rangle^2]. \quad (5.1.18c)$$

Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι Υπερπολωσιμότητες μπορεί να ερμηνευθούν ως μέτρα των διαφόρων ροπών ανώτερης τάξης της κατανομής ηλεκτρονίων εδάφους. Σημειώνουμε ότι η γραμμική πολωσιμότητα και υπερπολωσιμότητα αυξάνονται ραγδαία με τις φυσικές διαστάσεις του νέφους ηλεκτρονίων που σχετίζεται με την ατομική κατάσταση εδάφους. Σημειώνουμε επίσης ότι οι εξισώσεις (5.1.18a) και (5.1.18c) μπορούν να συνδυαστούν για να εκφράσουν το γ στην ενδιαφέρουσα μορφή

$$\gamma = \alpha^2 \frac{g}{\hbar\omega_0} \quad \text{where} \quad g = \left[\frac{\langle x^4 \rangle}{\langle x^2 \rangle^2} - 2 \right]. \quad (5.1.19)$$

Εδώ το g είναι μια αδιάστατη ποσότητα (γνωστή στις στατιστικές ως κύρτωση) που παρέχει ένα μέτρο της κανονικοποιημένη τέταρτης στιγμής της ροπής του εδάφους-ηλεκτρονίου διανομής. Αυτές οι εκφράσεις μπορούν να απλοποιηθούν ακόμα περισσότερο σημειώνοντας ότι εντός του πλαισίου του παρών μοντέλου, η μέση συχνότητα ω_0 μπορεί να εκπροσωπηθεί από μόνη της σε σχέση με τις στιγμές του χ . Ξεκινάμε με τον κανόνα αθροίσματος του Thomas-Reiche-Kuhn (βλέπε για παράδειγμα την εξίσωση 61.1 των Bethe and Salpeter, 1977), η οποία αναφέρει ότι

$$\frac{2m}{\hbar} \sum_k \omega_{kg} |x_{kg}|^2 = Z, \quad (5.1.20)$$

Όπου Z είναι ο αριθμός οπτικών ενεργών ηλεκτρονίων. Αν αντικαταστήσουμε τώρα το ω_{kg} από την μέση συχνότητα μετάβασης ω_0 και αν εκτελέσουμε την άθροιση πάνω στο k με τον ίδιο τρόπο όπως στην παραγωγή της εξίσωσης (5.1.18a) βρίσκουμε

$$\omega_0 = \frac{Z\hbar}{2m\langle x^2 \rangle}. \quad (5.1.21)$$

Αυτός ο τρόπος έκφρασης για ω_0 μπορεί τώρα να εισαχθεί στην εξίσωση (5.1.18) για να βρούμε ότι

$$\alpha = \frac{4e^2 m}{Z\hbar^2} \langle x^2 \rangle^2, \quad (5.1.22a)$$

$$\beta = -\frac{12e^3 m^2}{Z^2 \hbar^4} \langle x^2 \rangle^2 \langle x^3 \rangle, \quad (5.1.22b)$$

$$\gamma = \frac{32e^4 m^3}{Z^3 \hbar^6} \langle x^2 \rangle^3 (\langle x^4 \rangle - 2\langle x^2 \rangle^2). \quad (5.1.22c)$$

Σημειώστε ότι αυτοί οι τύποι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την δημιουργία νόμων κλιμάκωσης που αφορούν τις οπτικές σταθερές του χαρακτηριστικού μεγέθους L ενός μορίου. Ειδικότερα βρίσκει κανείς ότι $a \sim L^4$, $\beta \sim L^7$ και $\gamma \sim L^{10}$. σημειώστε ότι το σημαντικό αποτέλεσμα μη γραμμικών συντελεστών αυξάνεται γρήγορα με το μέγεθος ενός μορίου. Να σημειωθεί επίσης ότι το a είναι ένα μέτρο της ηλεκτρικής ροπής τετράπολου, της κατανομής ηλεκτρονίων εδάφους, το β είναι ένα μέτρο οκτάπολης κατανομής ηλεκτρονίων εδάφους και το γ εξαρτάται και από τον δεκαεξαδικό πόλο και από τον τετραπολικό κατανομής ηλεκτρονίων εδάφους.

5.2 ΗΜΙΕΜΠΕΙΡΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΤΗΣ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΟΠΤΙΚΗΣ ΕΠΙΔΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

Σημειώνουμε προηγουμένως στην ενότητα 1.4 ότι ο κανόνας του Miller μπορεί να χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για να προβλέψουμε της δεύτερης τάξης μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες από ένα ευρύ φάσμα υλικών. Ο κανόνας του Miller μπορεί να γενικευτεί σε τρίτης τάξης μη γραμμική οπτική αλληλεπιδράσεων, όπου παίρνει τη μορφή

$$\chi^{(3)}(\omega_4, \omega_3, \omega_2, \omega_1) = A \chi^{(1)}(\omega_4) \chi^{(1)}(\omega_3) \chi^{(1)}(\omega_2) \chi^{(1)}(\omega_1), \quad (5.2.1)$$

όπου $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ και το A είναι μια ποσότητα η οποία υποτίθεται ότι είναι η συχνότητα ανεξάρτητη και σχεδόν ίδια για όλα τα υλικά. Ο Wynne (1969), έχει δείξει ότι η γενίκευση του κανόνα του Miller, ισχύει για ορισμένα οπτικά υλικά, όπως οι ιοντικοί κρύσταλλοι. Ωστόσο, αυτή η γενίκευση δεν έχει καθολική ισχύ. Ο Wang (1970), έχει προτείνει μια διαφορετική σχέση που φαίνεται να είναι πιο γενικευμένη.

Η σχέση του Wang, έχει διαμορφωθεί για τη μη γραμμική οπτική απόκριση σε οιονεί στατικό όριο και δηλώνει ότι

$$\chi^{(3)} = Q' (\chi^{(1)})^2 \quad \text{where} \quad Q' = g' / N_{\text{eff}} \hbar \omega_0, \quad (5.2.2)$$

όπου N_{eff} είναι το προϊόν της μοριακής πυκνότητας αριθμού με την ισχύ του ταλαντωτή, ω_0 είναι μία μέση συχνότητα μετάβασης και g είναι ένας αδιάστατος παράμετρος της τάξης της ενότητας που υποτίθεται ότι είναι σχεδόν η ίδια για όλα τα υλικά. Ο Wang έχει αποδείξει εμπειρικά ότι οι προβλέψεις της εξίσωσης (5.2.2) είναι ακριβείς, τόσο για την χαμηλή πίεση αέρα (όπου ο κανόνας του Miller δεν κάνει ακριβείς προβλέψεις) όσο για τους ιοντικούς κρυστάλλους (όπου ο κανόνας του Miller δεν κάνει ακριβείς προβλέψεις). Συγκρίνοντας αυτή τη σχέση με την εξίσωση (5.1.19), βλέπουμε ότι το g είναι στενά συνδεδεμένο με την κύρτωση της κατανομής ηλεκτρονίων εδάφους. Δεν φαίνεται να υπάρχει κανένα απλό φυσικό επιχείρημα για το γιατί η ποσότητα g θα πρέπει να είναι η ίδια για όλα τα υλικά.

ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΟΥ ΒΡΑΣΜΟΥ, ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ, ΤΟΥ OWYOUNG

Ο τύπος (5.2.2) του Wang χρησιμεύει ως σημείο εκκίνησης για το μοντέλο του βρασμού, του γυαλιού του Owyong (1978), όπου επιτρέπει σε κάποιον να προβλέψει το μη γραμμικό δείκτη διάθλασης σταθεράς n_2 με βάση τις γραμμικές οπτικές ιδιότητες. Κάποιος υποθέτει ότι ο γραμμικός δείκτης διάθλασης περιγράφεται από τον Lorentz – Lorentz δίκαιο (βλέπε εξίσωση 3.8.8α και το μοντέλο Lorentz-ταλαντωτή (βλέπε εξίσωση 1.4.17 ή 3.5.25) ως

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha, \quad (5.2.3a)$$

$$\alpha = \frac{f e^2 / m}{\omega_0^2 - \omega^2}, \quad (5.2.3b)$$

όπου f είναι η ισχύς ταλαντωτή ης μετάβασης καθιστώντας την κυρίαρχη συνεισφορά στις οπτικές ιδιότητες. Σημειώστε ότι με την μέτρηση του δείκτη διάθλασης ως συνάρτηση της συχνότητας είναι δυνατή μέσω της χρήσης αυτών των εξισώσεων για

τον προσδιορισμό τόσο της συχνότητας συντονισμού ω_0 όσο και η πραγματική πυκνότητα του αριθμού Nf . Ο μη γραμμικός δείκτης διάθλασης καθορίζεται από το τυπικό σύνολο των εξισώσεων

$$n_2 = \frac{12\pi^2}{n^2 c} \chi^{(3)}, \quad \chi^{(3)} = L^4 N \gamma, \quad L = \frac{n^2 + 2}{3}, \quad (5.2.4a)$$

$$\gamma = \frac{g\alpha^2}{\hbar\omega_0}. \quad (5.2.4b)$$

Η εξίσωση (5.2.4b) είναι η μικροσκοπική μορφή του τύπου του Wang (5.2.3b), όπου το g θεωρείται ότι είναι μια ελεύθερη παράμετρος. Αν η εξίσωση (5.2.3a) έχει λυθεί από την α η οποία στη συνέχεια εισάγεται στην εξίσωση (5.2.4b) και χρησιμοποιείται στην δημιουργία της εξίσωσης (5.2.4a) βρίσκουμε ότι η έκφραση n_2 δίνεται από

$$n_2 = \frac{\pi(n^2 + 2)^2(n^2 - 1)^2(gf)}{3n^2 c \hbar\omega_0(Nf)}. \quad (5.2.5)$$

Αυτή η εξίσωση δίνει μια πρόβλεψη για το n_2 , άποψη του γραμμικού δείκτη διάθλασης n , οι ποσότητες ω_0 και (Nf) η οποία (όπως περιγράφηκε παραπάνω) μπορεί να συναχθεί από τη διασπορά στο δείκτη διάθλασης, και ο συνδυασμός (gf) , όπου θεωρείται μια σταθερή ποσότητα για ένα ευρύ φάσμα των οπτικών υλικών. Η τιμή $(gf) = 3$ έχει βρεθεί εμπειρικά για να δώσει καλή συμφωνία με μέτρηση αξιών. Μια σύγκριση των προβλέψεων αυτού του μοντέλου με μετρούμενες τιμές του n_2 έχει εκτελεστεί από τους Adair et al (1989), και μερικά από τα αποτελέσματά τους φαίνονται από το σχήμα 5.2.1. Οι δυο θεωρητικές καμπύλες σ' αυτό το σχήμα φαίνεται να αντιστοιχούν σε δυο διαφορετικές επιλογές της παραμέτρου (gf) της εξίσωσης (5.2.5). Οι Lenz et al (2000), έχουν περιγράψει ένα μοντέλο που σχετίζεται με αυτό του βρασμού, του γυαλιού και του Owyong όπου

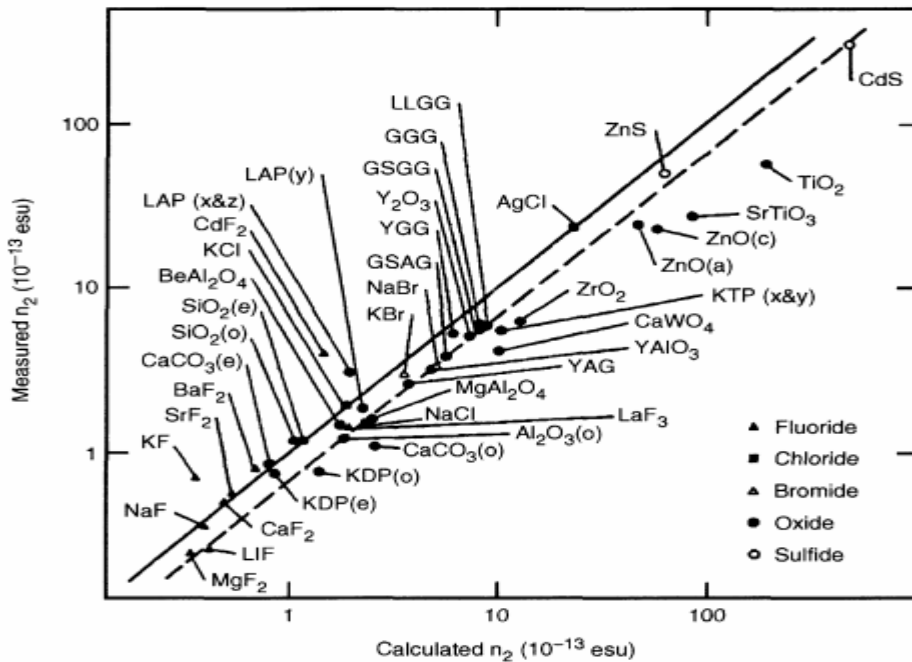


FIGURE 5.2.1 Comparison of the predictions of Eq. (5.2.5) with experimental results. After Adair *et al.* (1989).

έχει καλή προγνωστική αξία για την περιγραφή των μη γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων των χαλκογονούχων γυαλιών.

5.3 ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΕΣ ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Ορισμένα πολυμερή γνωστά ως συζευγμένα πολυμερή μπορούν να έχουν μια εξαιρετικά μεγάλη γραμμική οπτική απόκριση. Για παράδειγμα, μια συγκεκριμένη μορφή της είναι γνωστή ως πολυδιακετυλένιο PTS και διαθέτει μιας τρίτης τάξης επιτακτικότητα των $2,5 \times 10^{-10}$ όπως σε σύγκριση με την τιμή του $1,9 \times 10^{-12}$ διθειάνθρακα. Σε αυτή την ενότητα περιγράφονται μερικές από τις ιδιότητες των πολυμερών συζευγμένων.

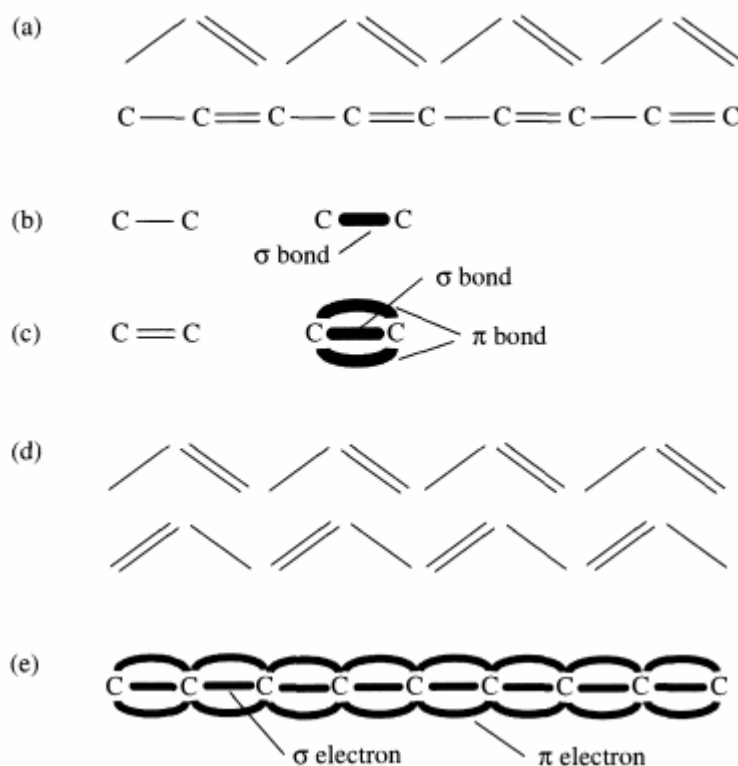
Ένα πολυμερές λέγεται ότι είναι συζευγμένο εάν περιέχει εναλλασσόμενα μονού και διπλού δεσμού. Εναλλακτικά, ένα πολυμερές λέγεται ότι είναι κορεσμένο εάν περιέχει μόνο απλούς δεσμούς. Μία ειδική κατηγορία των συζευγμένων πολυμερών είναι η πολυένια, τα οποία είναι μόρια που περιέχουν πολλούς διπλούς δεσμούς.

Στην ενότητα α, στο διάγραμμα 5.3.1 βλέπουμε τη δομή του πολυακετελενίου, ένα τυπικό αλυσιδωτό, συζευγμένο πολυμερές. Σύμφωνα με τη σύμβαση, οι απλές γραμμές σε αυτό το διάγραμμα αντιπροσωπεύουν μόνο τους μονούς δεσμούς και οι διπλές γραμμές αντιπροσωπεύουν διπλούς δεσμούς. Ένας απλός δεσμός έχει πάντα την δομή του σ δεσμού ο οποίος φαίνεται σχηματικά στο μέρος b του σχήματος. Αντίθετα, ένας διπλός δεσμός αποτελείται από α σ δεσμό και α π δεσμό, όπως φαίνεται στο μέρος c του σχήματος. Ένας δεσμός π αποτελείται από επικάλυψη των 2 p τροχών ένα από κάθε άτομο που είναι συνδεδεμένη με τον δεσμό.

Η οπτική απόκριση των σ δεσμών είναι πολύ διαφορετική από εκείνη των δεσμών π για τους εξής λόγους: σ ηλεκτρονίων (δηλαδή τα ηλεκτρόνια που περιέχονται στο δεσμό σ), τείνουν να εντοπίζονται στο χώρο. Αντίθετα τα ηλεκτρόνια π τείνουν να μην εντοπίζονται. Επειδή τα ηλεκτρόνια π δεν εντοπίζονται, τείνουν να είναι λιγότερο στενά συνδεδεμένα και να ανταποκρίνονται πιο ελεύθερα σε ένα εφαρμοσμένο οπτικό πεδίο, και έτσι τείνουν να παράγουν μεγαλύτερες γραμμικές και μη γραμμικές οπτικές αποκρίσεις.

Τα ηλεκτρόνια π, τείνουν να μην εντοπίζονται με την έννοια ότι ένα συγκεκριμένο ηλεκτρόνιο μπορεί να βρεθεί σε οποιοδήποτε σημείο κατά μήκος της αλυσίδας του πολυμερούς. Δεν εντοπίζονται διότι (σε αντίθεση με τα σ ηλεκτρόνια) τείνουν να βρίσκονται σε κάποια απόσταση από τον άξονα συμμετρίας. Επιπλέον, αν και ένα εφιστά συμβατικά ενός πολυμερούς αλυσίδας με τη μορφή που φαίνεται στο μέρος (α) του σχήματος, για μια μακρά αλυσίδα θα ήταν εξίσου έγκυρο να ανταλλάξει τις θέσεις των απλών και διπλών δεσμών, όπως φαίνεται στο μέρος (δ) του σχήματος. Η πραγματική μορφή της αλυσίδας του πολυμερούς είναι έτσι μια υπέρθεση των δύο διαμορφώσεων που εμφανίζονται στο διάγραμμα. Η προοπτική αυτή συνεχίζεται σημειώνοντας ότι οι p τροχοί έχουν επεκταθεί τόσο προς τα αριστερά όσο και από τα δεξιά του κάθε ατόμου άνθρακα και ως εκ τούτου υπάρχει μεγάλη αυθαιρεσία ως προς το ποιοι δεσμοί θα πρέπει να ονομάζονται διπλοί δεσμοί. Έτσι, η πραγματική κατανομή ηλεκτρονίων μπορεί να φαίνεται περισσότερο σαν αυτή του σχήματος e του διαγράμματος.

5.3. Nonlinear Optical Properties of Conjugated Polymers



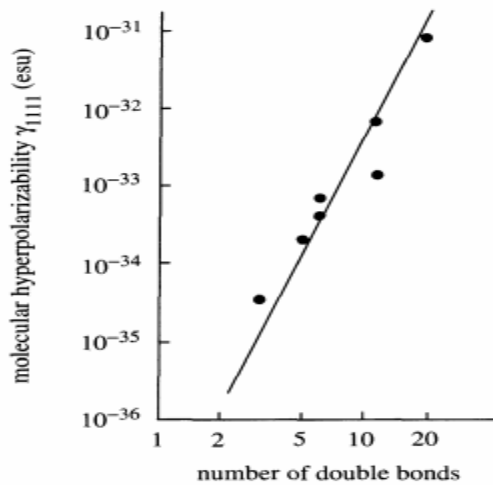
Σχήμα 5.3.1 (α) Δύο κοινές αναπαραστάσεις μιας συζευγμένης μορφής αλυσίδας πολυμερούς, (β) Πρότυπο αναπαράστασης ενός απλού δεσμού (αριστερά) και μια σχηματική αναπαράσταση της κατανομής ηλεκτρονίων του φορτίου του ενιαίου ομολόγου (δεξιά), (γ) Πρότυπο αναπαράστασης ενός διπλού δεσμού (αριστερά) και μια σχηματική αναπαράσταση της κατανομής ηλεκτρονίων του φορτίου της ο διπλός δεσμός (δεξιά), (δ) Δύο αναπαραστάσεις της ίδιας αλυσίδας πολυμερούς με τις θέσεις των απλών και διπλών δεσμών εναλλάσσονται, γεγονός που υποδηλώνει την αυθαιρεσία της όπου ο δεσμός ονομάζεται απλός δεσμός και ο διπλός δεσμός σε μια πραγματική πολυμερή αλυσίδα, (ε) Εκπροσώπηση της κατανομής φορτίου του συζευγμένου αλυσιδωτού πολυμερές.

Περίληπτικά, μπορεί κανείς να μοντελοποιήσει τα π ηλεκτρόνια σε συζευγμένο αλυσιδωτό πολυμερές και απόλυτα ελεύθερα να προχωρήσουμε σε ένα μονοδιάστατο πηγάδι δυναμικού του οποίου το μήκος L είναι ότι της αλυσίδας του πολυμερούς. Οι Rustagi και Ducuing πραγματοποίησαν ένα τέτοιο υπολογισμό, το 1974 και διαπίστωσαν ότι οι γραμμικές και τρίτης τάξης πολώσεις δίνονται από

$$\alpha = \frac{8L^3}{3a_0\pi^2\mathcal{N}} \quad \text{and} \quad \gamma = \frac{256L^5}{45a_0^3e^2\pi^6\mathcal{N}^5}, \quad (5.3.1)$$

όπου \mathcal{N} είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά μονάδα μήκους και όπου a_0 είναι η ακτίνα Bohr. (Βλέπε επίσης το Πρόβλημα 3 στο τέλος αυτού του κεφαλαίου). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η γραμμική οπτική απόκριση αυξάνεται ταχέως με το μήκος L του πολυμερούς

5 ◊ Molecular Origin of the Nonlinear Optical Response

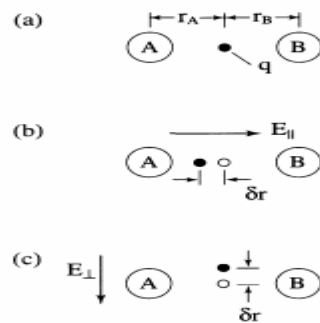


Σχήμα 5.3.2 Μετρηθείσα εξάρτηση της αξίας της υπερπολωσιμότητας / επί τον αριθμό των διπλών δεσμών στο μόριο. Τα στοιχεία είναι από τους Hermann και Ducuing (1974) και η ευθεία γραμμή έχει μια κλίση 5 σύμφωνα με το διάγραμμα (5.3.1).

αλυσιδωτού, και ότι η μη γραμμική οπτική απόκριση αυξάνεται ακόμη πιο γρήγορα. Φυσικά, για την συμπυκνωμένη ύλη, ο αριθμός των αλυσίδων του πολυμερούς ανά μονάδα όγκου \mathcal{N} θα μειώνεται με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας L , έτσι ώστε οι ευαισθησίες χ^1 και χ^3 θα αυξηθούν με βραδύτερο ρυθμό από ό, τι με τις L εξαρτήσεις που δίνονται στο διάγραμμα (5.3.1). Παρ'όλα αυτά, το παρόν μοντέλο προβλέπει ότι συζευγμένα πολυμερή, με τη μορφή των μακρών αλυσίδων θα πρέπει να διαθέτουν εξαιρετικά μεγάλες τιμές της μη γραμμικής οπτικής ευαισθησίας. Ορισμένα πειραματικά αποτελέσματα που επιβεβαιώνουν την L^5 εξάρτηση της υπερπολωσιμότητας εμφανίζονται στο διάγραμμα (5.3.2).

5.7 ΔΕΣΜΟΣ-ΦΟΡΤΙΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΤΩΝ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΩΝ ΟΠΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

Σε μια συλλογή από ελεύθερα άτομα, η φυσική βάση που ορίζεται για την περιγραφή των οπτικών ιδιοτήτων του ατομικού συστήματος είναι οι ιδιοκαταστάσεις ενέργειας των μεμονωμένων ατόμων. Ωστόσο, όταν τα άτομα είναι διατεταγμένα σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα, γίνεται πιο φυσικό να σκεφτούμε τα εξωτερικά ηλεκτρόνια ως εντοπισμένα εντός των δεσμών που περιορίζουν τα άτομα μέσα στο στερεό. (Τα εσωτερικού πυρήνα ηλεκτρόνια είναι τόσο στενά δεσμευμένα που κάνουν αμελητέα συνεισφορά στην οπτική απόκριση σε κάθε περίπτωση.) Εκτεταμένα στοιχεία δείχνουν ότι μπορεί κανείς να προσδώσει μία γραμμική πολωσιμότητα,



Σχήμα 5.4.1. Το μοντέλο δεσμού-φόρτισης εφαρμόζεται σε ένα χημικό δεσμό μεταξύ των συστατικών A και B. Τα μέρη β και γ δείχνουν πως η φόρτιση κινείται σε απάντηση των εφαρμοσμένων ηλεκτρικών πεδίων.

και υψηλότερης τάξης πολώσεων, σε κάθε δεσμό σε ένα μόριο ή κρυσταλλικό στερεό. Τα στοιχεία αυτά δείχνουν επίσης ότι η πολωσιμότητα του ενός δεσμού είναι εύλογα ανεπηρέαστη από τη φύση των κοντινών δεσμών. Έτσι, η ευαισθησία ενός πολύπλοκου συστήματος μπορεί να προβλεφθεί με άθροιση (λαμβάνοντας δεόντως υπόψη τον προσανατολισμό τους) την απόκριση των διαφόρων δεσμών που υπάρχουν στο υλικό. Υπερπολωσιμότητα δεσμού μπορεί να προσδιορισθεί είτε πειραματικά ή από μία ή από αρκετές διαφορετικές θεωρητικές προσεγγίσεις.

Το μοντέλο δεσμού-φόρτισης περιγράφεται στο διάγραμμα 5.4.1. Το μέρος α αυτού του αριθμού παρουσιάζει ένα δεσμό που συνδέει τα άτομα A και B. Ως εξιδανίκευση,

ο δεσμός θεωρείται ότι είναι ένα σημείο φόρτισης του q φορτίου που βρίσκεται μεταξύ των δύο ιόντων. Εδώ τα r_A και r_B είναι ομοιοπολικές ακτίνες των ατόμων A και B και $d = r_A + r_B$ είναι γνωστά ως το μήκος δεσμού. Σύμφωνα με τον Levine (1973), το φορτίο του δεσμού δίνεται από

$$q = en_v \left(1/\epsilon + \frac{1}{3} f_c \right), \quad (5.4.1)$$

όπου n_u είναι ο αριθμός ηλεκτρονίων ανά δεσμό, E είναι η στατική διηλεκτρική σταθερά του υλικού, και f_c είναι ο κλασματικός βαθμός ομοιοπολικότητας του δεσμού.

Στο μέρος b του διαγράμματος 5.4.1 δείχνει πως ο δεσμός του φορτίου q κινείται υπό την παρουσία του ηλεκτρικού πεδίου E που εφαρμόζεται παράλληλα προς τον άξονα δεσμού. Το φορτίο φαίνεται να κινείται από ένα ποσό $\delta r = \alpha_{\parallel} E/q$, όπου α_{\parallel} στην πολωσιμότητα μετράται κατά μήκος του άξονα δεσμού, και συνεπώς οι αποστάσεις των ιόντων – δεσμών φορτίου r_A και r_B .

$$-\Delta r_A = \Delta r_B = \delta r = \alpha_{\parallel} E/q. \quad (5.4.2)$$

Το μέρος (c) του σχήματος δείχνει πως η φόρτιση δεσμού κινείται όταν το E εφαρμόζεται κάθετα προς τον άξονα δεσμού. Σε αυτή την περίπτωση $\delta r = \alpha_{\perp} E/q$, και στη χαμηλότερη τάξη οι αποστάσεις r_A και r_B φορτίζονται με τα ποσά

$$\Delta r_A = \frac{\delta r^2}{2r_A} = \frac{\alpha_{\perp}^2 E^2}{2r_A q^2}, \quad (5.4.3a)$$

$$\Delta r_B = \frac{\delta r^2}{2r_B} = \frac{\alpha_{\perp}^2 E^2}{2r_B q^2}. \quad (5.4.3b)$$

Βλέπουμε ότι ένα πεδίο παράλληλο προς τον άξονα δεσμού μπορεί να προκαλέσει μία γραμμική μεταβολή στις αποστάσεις r_A και r_B . Ra αλλά ότι ένα πεδίο κάθετο προς τον άξονα μπορεί να προκαλέσει μόνον μια δεύτερη σειρά αλλαγών σε αυτές τις ποσότητες.

Ας δούμε τώρα πώς κάνουμε ποσοτικές προβλέψεις χρησιμοποιώντας το μοντέλο δεσμού-φόρτισης (Chemla et al, 1974). Σύμφωνα με τον Phillips (1967) και Van Vechten (1969), η (γραμμική) πολωσιμότητα δεσμού μπορεί να παρασταθεί ως

$$\alpha \equiv \frac{1}{3}(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}) = (2a_0)^3 D \frac{E_0^2}{E_g^2}, \quad (5.4.4)$$

όπου $a_0 = \hbar^2/me^2$, $E_0 = me^4/2\hbar^2$, D είναι ένας αριθμητικός παράγοντας της τάξης της ενότητας, και E_g είναι η μέση διαφορά ενέργειας που σχετίζεται με το δεσμό. Η ποσότητα αυτή μπορεί να αναπαρασταθεί ως

$$E_g^2 = E_h^2 + C^2, \quad (5.4.5)$$

όπου E_h είναι η ομοιοπολική συμβολή και δίνεται από

$$E_h = 40d^{-2.5}, \quad (5.4.6a)$$

Όπου C είναι η ετεροπολική συμβολή και δίνεται από

$$C = 1.5e^{-kR} \left(\frac{z_A}{r_A} - \frac{z_B}{r_B} \right) e^2, \quad (5.4.6b)$$

Όπου Z_A και Z_B είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους των ατόμων A και B, αντιστοίχως, και όπου $\exp(-kR)$ είναι ο παράγοντας ελέγχου του Thomas-Fermi με $R = \frac{1}{2}(r_A + r_B) = \frac{1}{2}d$. Ο αριθμητικός παράγοντας του διαγράμματος (5.4.6a) προϋποθέτει ότι το d μετράται σε angstrom και σε ηλεκτρονιοβόλτ. Το μοντέλο του δεσμού-φορτίου αποδίδει την μη γραμμική οπτική απόκριση ενός υλικού συστήματος στην παραλλαγή του δεσμού πολωσιμότητας α_{ij} επάγεται από ένα εφαρμοσμένο πεδίο E_j . Ρητά εκφράζεται ο δεσμός ως διπολική ροπή

$$\begin{aligned}
p_i &= p_i^{(1)} + p_i^{(2)} + p_i^{(3)} + \dots \\
&= \left[(\alpha_{il})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{il}}{\partial E_j} \right) E_j + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{il}}{\partial E_j \partial E_k} \right) E_j E_k \right] E_l + \dots \\
&\equiv (\alpha_{il})_0 E_l + \beta_{ijk} E_j E_l + \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots. \quad (5.4.7)
\end{aligned}$$

Ας δούμε τώρα πως υπολογίζουμε τις υποροπολωσιμότητες β_{ijk} και γ_{ijkl} . Από το μοντέλο μας, υποθέτουμε ότι οι δεσμοί είναι αξονικά συμμετρικοί, είναι τα μόνα συστατικά μη εξαφάνισης των Υπεροπολωσιμότητων.

$$\beta_{\parallel} = \beta_{zzz}, \quad \beta_{\perp} = \beta_{xzx}, \quad (5.4.8a)$$

$$\gamma_{\parallel} = \gamma_{zzzz}, \quad \gamma_{\perp} = \gamma_{xxxx}, \quad \gamma_{\parallel\perp} = \gamma_{zzxx}, \quad (5.4.8b)$$

όπου έχουμε υποθέσει ότι το Z βρίσκεται κατά μήκος του άξονα των δεσμών. Εμείς επομένως σημειώνουμε ότι, ως συνέπεια της εξίσωσης (5.4.3) ένα εγκάρσιο πεδίο E_{\perp} δεν μπορεί να παράγει μιας πρώτης τάξεως (η οποιαδήποτε σειρά) φόρτιση στο α_{ij} που είναι

$$\left(\frac{\partial}{\partial E_{\perp}} \right)^q \alpha_{ij} = 0 \quad \text{for } q \text{ odd.} \quad (5.4.9)$$

Σημειώνουμε επίσης ότι το σημερινό μοντέλο υπακούει στη συμμετρία του Kleinman, δεδομένου ότι δεν λαμβάνει υπόψη την εξάρτηση από τη συχνότητα της οποιαδήποτε από τις οπτικές ιδιότητες. Λόγω της συμμετρίας Kleinman, μπορούμε να εκφράσουμε $\beta_{\perp} \equiv \partial \alpha_{xx} / \partial E_z$ as

$$\beta_{\perp} = \frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial E_x}, \quad (5.4.10)$$

που εξαφανίζεται στο διάγραμμα (5.4.9). Θα βρείτε επίσης ότι

$$\gamma_{\parallel\perp} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \alpha_{xz}}{\partial E_x \partial E_z} = 0. \quad (5.4.11)$$

Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα μόνα στοιχεία που δεν χάνονται είναι β_{\parallel} , γ_{\parallel} , και γ_{\perp} , όπου εκφράζονται ως

$$\beta_{\parallel} = \frac{\partial \alpha_{\parallel}}{\partial E_{\parallel}} = 3 \frac{\partial \alpha}{\partial E_{\parallel}}, \quad (5.4.12a)$$

$$\gamma_{\parallel} = \frac{\partial^2 \alpha_{\parallel}}{\partial E_{\parallel}^2} = \frac{3}{2} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial E_{\parallel}^2}, \quad (5.4.12b)$$

$$\gamma_{\perp} = \frac{\partial^2 \alpha_{\perp}}{\partial E_{\perp}^2} = \frac{3}{4} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial E_{\perp}^2}. \quad (5.4.12c)$$

TABLE 5.4.1 Representative bond hyperpolarizabilities γ in units of 10^{-36} esu^a

Bond	$\lambda = 1.064 \mu\text{m}$	$\lambda = 1.907 \mu\text{m}$
C-Cl	0.90 ± 0.04	0.7725
C-H	0.05 ± 0.04	-0.0275
O-H	0.42 ± 0.02	0.5531
C-C	0.32 ± 0.42	0.6211
C=C	1.03 ± 1.52	0.61
C-O	0.24 ± 0.19	0.30
C=O	0.82 ± 1.1	0.99

^a After Kajzar and Messier (1985).

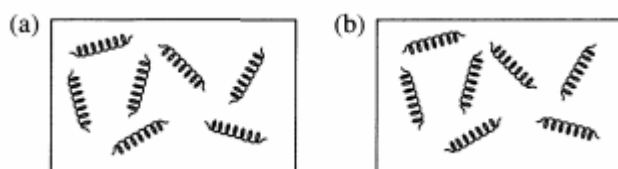
Οι εξισώσεις που παρουσιάσαμε πριν λίγο παρέχουν τη βάση του μοντέλου δεσμύφορτίου. Η εφαρμογή αυτού του μοντέλου απαιτεί εκτενή αριθμητικούς υπολογισμούς που δεν αναπαράγονται εδώ. Περιληπτικά, οι ποσότητες E_{\parallel} και C του διαγράμματος (5.4.6) έχουν αναπτυχθεί σε σειρά δυναμική που εφαρμόζεται στα πεδία E_{\parallel} και E_{\perp} μέσω της χρήσης των διαγραμμάτων (5.4.2) και (5.4.3). Η έκφραση του (5.5.4) για το α μπορεί στη συνέχεια να εκφράζεται σε μια σειρά ισχύος στο εφαρμοζόμενο πεδίο, και οι Υπερπολωσιμότητες μπορούν να εξαχθούν από αυτή την έκφραση σειρά ισχύος μέσω της χρήσης των διαγραμμάτων (5.4.12). Τέλος, οι επιδεκτικότητες $\chi_{ijk}^{(2)}$ και $\chi_{ijkl}^{(3)}$ προσδιορίζεται αθροίζοντας πάνω από όλα τους δεσμούς σε μια μονάδα όγκου λαμβάνοντας υπόψη τον προσανατολισμό του κάθε συγκεκριμένου δεσμού. Αυτό το μοντέλο έχει δείχθει ότι παρέχει καλή προγνωστική αξία. Για παράδειγμα οι Chemla et al (1974), έχουν βρει ότι το μοντέλο αυτό παρέχει -30% ακρίβεια για τον υπολογισμό της τρίτης τάξης μη γραμμικής οπτικής απόκρισης

για Ge, Si, και GaAs. Ο πίνακας 5.4.1 δίνει τιμές κάποιων μετρούμενων πολώσεων δεσμών. Επιπλέον ο Levine (1973) παρέχει εκτενείς πίνακες που συγκρίνουν τις προβλέψεις αυτού του μοντέλου με τα πειραματικά αποτελέσματα.

5.8 ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΕΣ ΟΠΤΙΚΕΣ ΤΩΝ ΧΕΙΡΟΜΟΡΦΩΝ MEDIA

Ειδικές θεωρήσεις ισχύουν και για την ανάλυση των μη γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων ενός μέσου που αποτελείται από μια συλλογή από χειρόμορφων μορίων. Ένα χειρομορφικό μόριο είναι ένα μόριο "χεροποίητο", που είναι, η κατοπτρική εικόνα ενός τέτοιου μορίου και φαίνεται διαφορετικό από το ίδιο το μόριο. Για παράδειγμα, απλά μόρια όπως CS_2 , H_2O , CH_4 είναι αχειραλικά (δηλαδή, δεν είναι ασύμμετρο) όπως, πολλά οργανικά μόρια συμπεριλαμβανομένων απλών σακχάρων όπως η δεξτρόζη είναι χειρομορφικά. Στον τομέα της γραμμικής οπτικής, είναι καλά γνωστό ότι τα χειραλικά μέσα, οδηγούν στην ιδιοκτησία των οπτικών δραστηριοτήτων, δηλαδή, στην περιστροφή κατεύθυνσης της γραμμικής.

Στο πεδίο της γραμμικής οπτικής είναι γνωστό ότι τα χειραλικά μέσα οδηγούν στην ιδιοκτησία την οπτικής δραστηριότητας, δηλαδή, η περιστροφή στην κατεύθυνση της γραμμικής



Σχήμα 5.5.1 (α) Μια συλλογή από δεξιόχειρες σπείρες και (β) μια συλλογή από αριστερόχειρες σπείρες. Κάθε μέσο είναι ισότροπο (φαίνεται το ίδιο σε όλες τις κατευθύνσεις), αλλά δεν διαθέτει ένα κέντρο συμμετρίας αναστροφής.

πόλωσης της δέσμης φωτός καθώς αυτή διαδίδεται διαμέσω ενός τέτοιου υλικού. (Βλέπε, για παράδειγμα, Jenkins και White, 1976). Ένα υλικό λέγεται ότι είναι δεξιόστροφο εάν η κατεύθυνση της πόλωσης περιστρέφεται σε μια δεξιόστροφη έννοια ως η δέσμη διαδίδεται εάν η πόλωση περιστρέφεται αριστερόστροφα, το μέσο λέγεται ότι είναι αριστερόστροφο. Δύο μόρια που είναι κατοπτρικές εικόνες του άλλου λέγεται ότι είναι εναντιομερή. Ένα ίσο μίγμα δύο εναντιομερών λέγεται πως

να είναι ένα ρακεμικό μίγμα. Οπτική δραστηριότητα εξαφανίζεται προφανώς για ένα ρακεμικό μίγμα.

Ας έρθουμε τώρα σε μια συζήτηση για τις μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες των χειρόμορφων υλικών. Ένα υγρό αποτελούμενο από χειρόμορφα μόρια είναι ιστροπικό, αλλά παρ'όλα αυτά μη κεντροσυμμετρικό (βλέπε Εικ.. 5.5.1), και έτσι μπορεί να διαθέτουν μια δεύτερης τάξης μη γραμμική οπτική απόκριση. Όπως θα δούμε, ένα τέτοιο μέσο μπορεί να παράγει ποσό ή συχνότητα διαφοράς γενεάς, αλλά όχι δεύτερης αρμονικής γενεάς, και επιπλέον μπορεί να παράγει άθροισμα ή συχνότητα διαφοράς γενιά μόνο εάν τα δύο δοκάρια εισόδου είναι μη-συγγραμμικά. Η θεωρία της δεύτερης τάξης διεργασιών σε χειρομορφικά μέσα ενημέρωσης αναπτύχθηκε από τον Giordmaine A965 (και επιβεβαιώθηκε πειραματικά από τους Rentzipis et al A966). Πιο πρόσφατες έρευνες σχετικά με τα μη γραμμικά οπτικά χειρόμορφα μέσα μαζικής ενημέρωσης περιλαμβάνονται στους Verbiest et al. A998).

Ας έρθουμε τώρα σε μια θεωρητική περιγραφή της δεύτερης τάξης διαδικασίας χειρόμορφων υλικών. Εμείς αντιπροσωπεύουμε την δεύτερης τάξης πόλωση και επάγεται σε ένα τέτοιο υλικό, όπως

$$P_i(\omega_\sigma) = \sum_{jk} 2\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2) E_j F_k, \quad (5.5.1)$$

όπου E_j αντιπροσωπεύει ένα πεδίο σε συχνότητα και ω_1 και f_R . Και αντιπροσωπεύουν ένα πεδίο συχνοτήτων ω_2 ((το οποίο μπορεί να είναι μια αρνητική συχνότητα)). Εμείς τώρα επίσημα ξαναγράφουμε το διάγραμμα 5.5.1 ως

$$P_i = \sum_{jk} S_{ijk}(E_j F_k + E_k F_j) + \sum_{jk} A_{ijk}(E_j F_k - E_k F_j), \quad (5.5.2)$$

όπου S_{ijk} και A_{ijk} είναι τα συμμετρικά και αντισυμμετρικά μέρη του $\chi_{ijk}^{(2)}$ και δίνονται ως

$$S_{ijk} = \frac{1}{2} (\chi_{ijk}^{(2)} + \chi_{ikj}^{(2)}), \quad (5.5.3a)$$

$$A_{ijk} = \frac{1}{2} (\chi_{ijk}^{(2)} - \chi_{ikj}^{(2)}). \quad (5.5.3b)$$

Σημειώνεται ότι το A_{ijk} μηδενίζεται για δεύτερη αρμονική γενεά ή, γενικότερα, κάθε φορά που η σταθερά Kleinman είναι έγκυρη.

Οι ιδιότητες του τανυστή από τους τανυστές S_{ijk} και A_{ijk} μπορεί να συναχθεί χρησιμοποιώντας μεθόδους ανάλογες με εκείνες που περιγράφονται στην Ενότητα 1.5. Για την περίπτωση ισοτροπικού, αλλά και μη κεντροσυμμετρικού μέσου (το οποίο αντιστοιχεί στο σημείο της ομάδας $oo\ oo$) θα διαπιστωθεί ότι ο S_{ijk} τανυστής εξαφανίζεται πανομοιότυπα και ότι τα μόνα στοιχεία των μη εξαφανιζόμενων στοιχείων του A_{ijk} είναι:

$$A_{123} = A_{231} = A_{312}. \quad (5.5.4)$$

Κατά συνέπεια, η μη γραμμική πόλωση μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\mathbf{P} = A_{123} \mathbf{E} \times \mathbf{F}. \quad (5.5.5)$$

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται από τους Rentzipis et al, είναι να μελετήσει αυτά τα αποτελέσματα που φαίνονται στο σχήμα. 5.5.2. Οι δύο δέσμες εισόδου είναι σε διαφορετικές συχνότητες, σαν επανακωδικοποιημένες χρειάζονται το A_{123} να είναι μη μηδενικό. Επιπλέον, είναι ορθογωνικά πολωμένες να διασφαλίζουν ότι $\mathbf{E} \times \mathbf{F}$ είναι μη μηδενικό και μη συγγραμμικό να διασφαλιστεί ότι το \mathbf{P} έχει μία εγκάρσια συνιστώσα. Γενικά ένα άθροισμα σήματος συχνότητας σε 2314 Α παρατηρήθηκε τόσο για δεξιόστροφες και αριστερόστροφες μορφές της αραβινόζης, αλλά δεν παρατηρήθηκε σήμα όταν το κύτταρο περιείχε ένα ρακεμικό μίγμα των δύο μορφών. Η μετρούμενη τιμή του A_{123} ήταν $0,9 \times 10^{-10}$ esu: Για σύγκριση σημειώνουμε ότι $d_{11}(\text{quartz}) = 1.15 \times 10^{-9}$ esu. Μια λεπτομερής επανεξέταση των δεύτερων τάξεων μη γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων του συστήματος αυτού έχει υποβληθεί από τους Belkin et al. (2001).

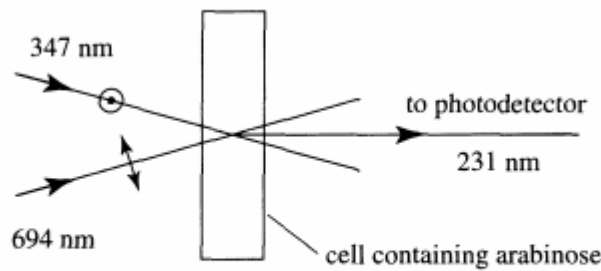


FIGURE 5.5.2 Experimental setup to observe sum-frequency generation in an isotropic, chiral medium.

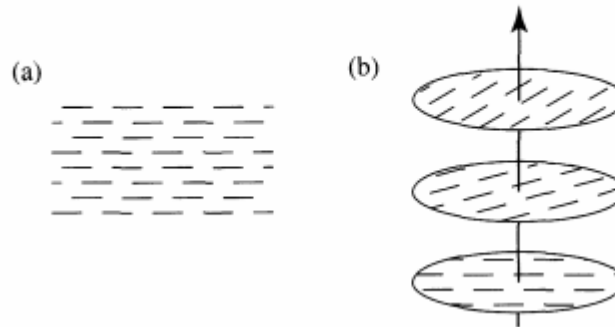
5.9 ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΕΣ ΟΠΤΙΚΕΣ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ

Τα Υλικά υγρών κρυστάλλων εμφανίζονται συχνά σε μεγάλα γραμμικά οπτικά εφέ. Ο χρόνος κλίμακας για την ανάπτυξη τέτοιων αποτελεσμάτων είναι συχνά αρκετά μεγάλος (ίσως ως μακρύ ως χιλιοστά του δευτερολέπτου), αλλά ακόμη και για τους χρόνους απόκρισης αυτό είναι κατάλληλο για πολλές εφαρμογές.

Οι υγροί κρύσταλλοι αποτελούνται από μεγάλα, ανισότροπα μόρια. Πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία μετάβασης, η οποία ποικίλλει σημαντικά μεταξύ των διαφόρων υλικών υγρών κρυστάλλων, αλλά που θα μπορούσε τυπικά να είναι 100°C , αυτά τα υλικά υπάρχουν σε μια ισότροπη φάση στην οποία συμπεριφέρονται σαν συνήθη υγρά. Κάτω από αυτή τη θερμοκρασία μετάβασης, οι υγροί κρυστάλλοι υπάρχουν σε μια μεσοτροπική φάση στην οποία ο προσανατολισμός των παρακείμενων μορίων καθίσταται υψηλή συσχέτιση, η οποία οδήγησε στο όνομα των υγρών κρυστάλλων. Σε ακόμη χαμηλότερες θερμοκρασίες υλικά υγρών κρυστάλλων μπορούν να υποβληθούν σε μια άλλη φάση μετάβασης και να συμπεριφέρονται ως απλά στερεά.

Αρκετοί διαφορετικοί τύποι της σειράς μπορούν να συμβούν στη μεσοτροπική φάση. Δύο από τους πιο κοινούς είναι η νηματική φάση και η χηλική νηματική φάση (η οποία είναι επίσης γνωστή ως η φάση χοληστερικών), οι οποίες απεικονίζονται στο Σχήμα. 5.6.1. Υγρά κρυσταλλικά υλικά έχουν ισχυρές μη γραμμικές οπτικές επιδράσεις τόσο στις ισότροπικές και μεσοτροπικές φάσεις.

Στην ισοτροπική φάση, τα υλικά υγρών κρυστάλλων εμφανίζουν ένα μοριακό προσανατολισμό μη γραμμική απόκριση του είδους που περιγράφεται στην παράγραφο 4.4, αλλά συνήθως με ένα πολύ μεγαλύτερο μέγεθος το οποίο έντονα εξαρτάται από την θερμοκρασία. Σε μία συγκεκριμένη περίπτωση, οι Hanson et al, βρίσκουν ότι ο μη γραμμικός συντελεστής n_2



ΣΧΗΜΑ: 5.6.1

Δύο παραδείγματα διάταξης-φάσεις (μεσοφάσεων ή μεσοτροπικές φάσεις) των υγρών κρυστάλλων, (α) Κατά την νηματική φάση, τα μόρια κατανομούνται τυχαία στο χώρο, αλλά είναι ευθυγραμμισμένα έτσι ώστε ο μεγάλος άξονας του κάθε μορίου να σημειώνεται κατά την ίδια διεύθυνση, που είναι γνωστή ως ο σύμβουλος, (β) Κατά την χειρομορφική νηματική φάση, τα μόρια σε κάθε επίπεδο ευθυγραμμισμένο όπως στην νηματική φάση, αλλά ο προσανατολισμός συμβούλου περιστρέφεται μεταξύ διαδοχικών επιπέδων.

και ο χρόνος απόκρισης τ δίνεται από:

$$\bar{n}_2 = \frac{6.35 \times 10^{-9}}{T - T^*} \text{ esu K}, \quad T > T^*, \quad (5.6.1)$$

$$\tau = \frac{e^{2800/T(^{\circ}\text{K})}}{T - T^*} 7 \times 10^{-11} \text{ ns K}, \quad T > T^*, \quad (5.6.2)$$

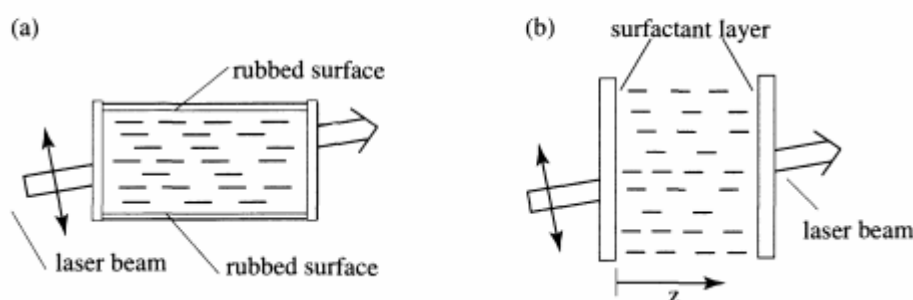
όπου $T^* = 77^{\circ}\text{C}$ είναι η υγρού κρυστάλλου θερμοκρασία μετάπτωσης. Στο εύρος των θερμοκρασιών 130 έως 80°C , η n_2 κυμαίνεται από 12 έως 237×10^{-11} esu και το τ ποικίλλει από 1 έως 72 nsec. Αυτές οι n_2 τιμές είναι 10 έως 200 φορές μεγαλύτερες από εκείνες του διθειάνθρακα.

Υλικά υγρών κρυστάλλων έχουν ακόμη ισχυρότερες μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες στην μεσοφάση. Για άλλη μια φορά, ο μηχανισμός είναι ένας μοριακός προσανατολισμός, αλλά στην περίπτωση αυτή η αλληλεπίδραση περιλαμβάνει το συλλογικό προσανατολισμό πολλών αλληλεπιδρώντων μορίων. Η αποτελεσματική μη γραμμική απόκριση μπορεί να είναι τόσο πολύ όσο 109 φορές μεγαλύτερο από εκείνη του διθειάνθρακα.

Πειραματικές μελέτες των μη γραμμικών οπτικών διεργασιών των νηματικών υγρών κρυσταλλικών μετάλλων αλκαλίων εκτελούνται συχνά με τα μόρια αγκυρώνονται στα τοιχώματα του κελιού που περιέχει το υλικό υγρών κρυστάλλων, όπως φαίνεται στο Σχ. 5.6.2.

Η ανάλυση μιας τέτοιας κατάστασης προχωρά με την εξέταση της γωνίας $\theta + \beta$ μεταξύ του συμβούλου και του διανύσματος \mathbf{k} διάδοσης της ακτίνας λέιζερ. Εδώ το β είναι η γωνία είναι απουσία του πεδίου λέιζερ και θ είναι η γωνία αναπροσανατολισμού που επάγεται από τη δέσμη λέιζερ. Μπορεί να αποδειχθεί (Kho, 1995) ότι η ποσότητα υπακούει τη σχέση (για οριστικότητα υποθέτουμε τη γεωμετρία του σχήματος. 5.6.2b)

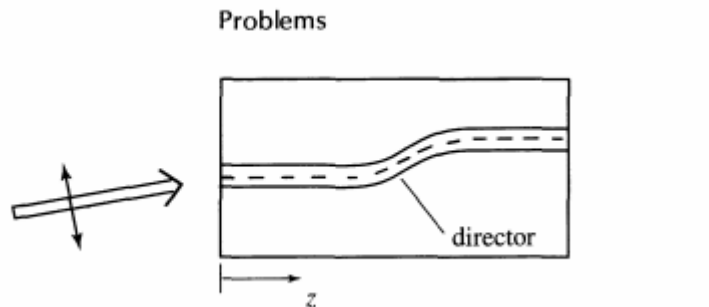
$$K_1 \frac{d^2\theta}{dz^2} + (n_c^2 - n_o^2) \frac{|A|^2}{4\pi} \sin 2(\theta + \theta_0) = 0. \quad (5.6.3)$$



ΣΧΗΜΑ 5.6.2

Τυπικές διαμορφώσεις για τη μελέτη κυτταρικών διεργασιών σε οπτικές νηματικών υγρών κρυστάλλων, (α) ευθυγράμμιση Planar: Τα μόρια επάγονται την αγκύρωση στο ανώτερο και κατώτερο τοίχωμα από γυαλί τρίψιμο σε αυτές τις επιφάνειες να επάγει μικρές γρατσουνιές στα οποία τα μόρια αποδίδουν, (β) ομοιοτροπική ευθυγράμμιση : Ένα επιφανειοδραστικό εφαρμόζεται στα παράθυρα των κυψελίδων

με σκοπό να επάγει τα μόρια για την ευθυγράμμιση κάθετα προς το επίπεδο του παραθύρου.



ΣΧΗΜΑ 5.6.3

Φύση του επαναπροσανατολισμού συμβούλου και τυπικό μοριακό ευθυγράμμισης μιας ομοιοτροπικής ευθυγράμμισης, νηματικό-κυττάρου υγρού κρυστάλλου με την παρουσία μιας έντονης ακτίνας λέιζερ.

Εδώ το K_1 είναι μια ελαστική σταθερά του υγρού κρυστάλλου και n_0 και n_e είναι οι συνήθεις και έκτακτες τιμές του δείκτη διάθλασης του υγρού κρυστάλλου νηματικής απουσίας της επιρροής στην προσπίπτουσα δέσμη λέιζερ. Η εξίσωση αυτή μπορεί να επιλυθεί υπό τις οριακές συνθήκες στην είσοδο ($z = 0$) και εξόδου ($z = d$) επίπεδα του κυττάρου. Ο Khoo (1995) δείχνει ότι αν αυτή η διαδικασία γίνεται μέσω μιας διαπίστωσης, ο προσανατολισμός σύμβουλος θα μπορούσε να έχει τη μορφή που φαίνεται στο Σχήμα. 5.6.3 και ότι η προκύπτουσα μεταβολή του δείκτη διάθλασης, κατά μέσο όρο πάνω από το μήκος του κυττάρου, μπορεί να εκφράζεται σαν $\Delta n = n_2 I$ όπου

$$n_2 = \frac{(n_e^2 - n_0^2)^2 \sin^2(2\beta) d^2}{24K_1 c}. \quad (5.6.4)$$

Αυτή η έκφραση μπορεί να αξιολογηθεί για τις συνθήκες: $d = 100 \mu\text{m}, n_e^2 - n_0^2 = 0.6,$

$K_1 = 10^{-6}(\text{cgs}), \beta = 45^\circ,$
δίνοντας,

$$n_2 = 5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{W}. \quad (5.6.5)$$

ΠΗΓΕΣ:

Βιβλία Μοριακής Μη Γραμμικής Οπτικής

D. S. Chemla and J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vols. 1 and 2, Academic Press, New York, 1987.

M. G. Kuzyk and C. W. Dirk, eds., *Characterization Techniques and Tabulation for Organic Nonlinear Optical Materials*, Marcel Dekker, Inc., 1998.

P. N. Prasad and D. J. Williams, *Introduction of Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, John Wiley and Sons, New York, 1991.

Ενότητα 5.1. Μη γραμμική Επιδεκτικότητα ...Ανεξάρτητου χρόνου

Θεωρία διαταραχών

H. A. Bethe and E. A. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*, Plenum, New York, 1977.

A. Dalgarno, in *Quantum Theory* (D. R. Bates, ed.), Academic Press, New York, 1961.

J. Ducuing, in *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi," Course LXIV* (N. Bloembergen, ed.), North Holland, Amsterdam, 1977.

S. S. Jha and N. Bloembergen, *Phys. Rev.* 171, 891 (1968).

G. L. Sewell, *Proc. Cam. Phil. Soc.* 45, 678 (1949).

L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, 3rd ed., McGraw Hill, New York, 1968. See especially Eq. (5.3.9).

Ενότητα 5.2. Ημι Εμπειρικά Μοντέλα

R. Adair, L. L. Chase, and S. A. Payne, *Phys. Rev. B* 39, 3337 (1989).

N. L. Boling, A. J. Glass, and A. Owyong, *IEEE J. Quantum Electron* 14, 601 (1978).

G. Lenz, J. Zimmermann, T. Katsufuji, M. E. Lines, H. Y. Hwang, S. Spalter, R. E. Slusher, and S.-W. Cheong, *Opt. Lett.* 25, 254 (2000).

C. C. Wang, *Phys. Rev. B* 2, 2045 (1970).

J. J. Wynne, *Phys. Rev.* 178, 1295 (1969).

Ενότητα 5.3. Μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες των συζευγμένων πολυμερών

W. J. Blau, H. J. Byrne, D. J. Cardin, T. J. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, and D. R. M. Walton, *Phys. Rev. Lett.* 67,1423 (1991); see also R. J. Knize and J. P. Partanen, *Phys. Rev. Lett.* 68, 2704 (1992) and Z. H. Kafafi, F. J. Bartoli, J. R. Lindle, and R. G. S. Pong, *Phys. Rev. Lett.* 68, 2705 (1992).

J. Ducuing, in *Proceedings of the International School of Physics, "Enrico Fermi," Course LXIV*(N. Bloembergen, ed.), North Holland, Amsterdam, 1977.

J. P. Hermann and J. Ducuing, *J. Appl. Phys.* 45, 5100 (1974).

K. C. Rustagi and J. Ducuing, *Opt. Commun.* 10, 258 (1974).

Ενότητα 5.4. Δεσμός-φόρτιση του μοντέλου

D. S. Chemla, *Phys. Rev. Lett.* 26, 1441 (1971).

D.S. Chemla, R. F. Begley, and R. L. Byer, *IEEE Jr. Quantum Electron.* 10, 71 (1974).

F. Kajzar and J. Messier, *Phys. Rev. A* 32, 2352 (1985).

B. F. Levine, *Phys. Rev. Lett.* 22, 787 (1969).

B. F. Levine, *Phys. Rev. B* 7, 2600 (1973).

J. C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* 19, 415 (1967).

J. A. Van Vechten, *Phys. Rev.* 182, 891 (1969).

Ενότητα 5.5 Μη γραμμικές οπτικές των χειρόμορφων media

M. A. Belkin, S. H. Han, X. Wei, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* 87, 113001 (2001).

J. A. Giordmaine, *Phys. Rev.* 138, A1599 (1965).

F.A. Jenkins and H. E. White, *Fundamentals of Optics*, McGraw-Hill, New York, 1976.

P. M. Rentzipis, J. A. Giordmaine, and K. W. Wecht, *Phys. Rev. Lett.* 16, 792 (1966).

T. Verbiest, S. Van Elshocht, M. Kauranen, L. Hellemans, J. Snauwaert, C. Nuckolls, T. J. Katz, and A. Persoons, *Science* 282, 913 (1998).

Ενότητα 5.6 Μη γραμμικές οπτικές των υγρών κρυστάλλων

E.G. Hanson, Y. R. Shen, and G. K. L. Wang, *Appl. Phys.* 14, 65 (1977).

I. C. Khoo, *Liquid Crystals*, John Wiley, New York, 1995.

I. C. Khoo and Y. R. Shen, *Opt. Eng.* 24, 579 (1985).

M. Peccianti, A. De Rossi, G. Assanto, A. De Luca, C. Umeton, and I. C. Khoo, *Appl. Phys. Lett.* 77, 7 (2000).

G.K. L. Wang and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* 30, 895 A973) and *Phys. Rev. A* 10, 1277 (1974).