

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

CONVERSÃO PARAMÉTRICA DE LUZ

EM MEIOS GASOSOS\*

Flavio Horowitz

Dissertação realizada sob a orientação do Dr. Hans Peter Grieneisen e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

\*Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes Instituições: Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FINEP).

Porto Alegre

1977

Para

Normal

Eis um problema! E cada sábio nele aplica  
As suas lentes abismais.  
Mas quem com isso ganha é o problema, que fica  
Sempre com um x a mais ...

(Mário Quintana)

## Agradeço

ao Dr. Hans Peter Grieneisen, pela valiosa orientação desta tese;

a meus professores do Instituto de Física, pelos conhecimentos transmitidos, ponto-de-partida para a realização deste trabalho;

a Silvio Luiz Souza Cunha, pelo proveitoso intercâmbio de informações teórico-experimentais;

a Lívio Amaral, Alexandre Lago e Jason Gallas, pelo pronto auxílio nos trabalhos de computação;

a Lia de Oliveira, Mercedes e Miguel Gusmão, Rosa Couto, César Vasconcellos e Alfredo Aveline, pela sempre presente atenção e incentivo durante todo o desenvolvimento deste trabalho;

a Estela Suzana Milstein Kleiman, pela ativa colaboração nos gráficos e figuras;

a Zuleika Berto, pelo eficiente ordenamento das referências, e a Mirela da Rosa Bonetti, pela alegre multiplicação do texto original;

a Beatriz Regina D'Arrigo, pela atenciosa dedicação ao datilografar os indecifráveis manuscritos;

ao pessoal da Gráfica e do Setor de Ensino, pela pronta disposição ao executar os serviços de offset e encadernação;

ao pessoal da Murilo 235, pelo constante apoio e incentivo ao longo destes últimos anos.

- Com todos os colegas e amigos que me ajudaram de alguma maneira, gostaria de compartilhar as alegrias proporcionadas por este trabalho.

Porto Alegre, 05 de outubro de 1977

F.H.

## RESUMO

A geração paramétrica de luz a uma frequência  $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ , resultante da interação de tres campos distintos com um meio gasoso é investigada em termos de Teoria Semiclássica da Radiação. Quando estes campos aproximam-se da situação de ressonância com as transições atômicas, a magnitude da susceptibilidade não-linear à nova frequência aumenta significativamente.

A teoria aqui desenvolvida é aplicada a uma situação experimental em que o meio de conversão é o vapor de sódio. Os resultados indicam que uma escolha apropriada das frequências incidentes permite que com a utilização de lasers de corante com potências relativamente baixas ( $\sim \text{KW/cm}^2$ ) seja atingida a mesma potência convertida que se obteria em conversão não-ressonante envolvendo lasers de alta potência ( $\sim \text{MW/cm}^2$ ).

## ABSTRACT

The parametric generation of light at a frequency  $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$  which results from the interaction of three different fields with a gaseous medium is investigated in terms of the Semiclassical Theory of Radiation. When these fields are tuned close to resonance with the relevant atomic transitions, the magnitude of the nonlinear susceptibility at the new frequency is shown to increase significantly.

The theory developed in this work is then applied to an experimental situation, where sodium vapor is considered as the conversion medium. For a proper choice of the input frequencies one obtains results which allow the use of dye lasers with relative low intensities ( $\sim \text{KW}/\text{cm}^2$ ) for obtaining the same converted light power as in the off-resonant case with lasers of high intensities ( $\sim \text{MW}/\text{cm}^2$ ).

## ÍNDICE

Introdução	1
CAPÍTULO 1 - O Formalismo de Matriz Densidade	5
1.1 - Introdução: A Necessidade de Uma Estatística Quântica	5
1.2 - A Matriz e O Operador Densidade	6
1.2.a - Caso particular: Estados Puros em Um Sistema de Dois Níveis	6
1.2.b - Caso Geral: Estados Puros e Mixtos	8
1.3 - Algumas Propriedades do Operador Densidade	10
1.4 - A Equação de Movimento da Matriz Densidade	12
1.5 - Exemplo	14
CAPÍTULO 2 - Interação Luz-Matéria: A Face Clássica	18
2.1 - Introdução: O Tratamento Semiclássico	18
2.2 - Formulação da Interação Não-Linear	21
2.3 - A Aproximação Paramétrica	27
CAPÍTULO 3 - Interação Luz-Matéria: A Face Quântica	35
3.1 - A Polarização Induzida	35
3.2 - Introdução dos Termos de Relaxação	36
3.3 - A Emissão Estimulada e o Método Perturbativo	42
3.4 - Discussão	45



CAPÍTULO 4 - Sistema de Dois Níveis	52
4.1 - Introdução	52
4.2 - Caso Ressonante com Relaxação	53
4.2.a - Cálculo Perturbativo	53
4.2.b - Cálculo Exato	59
4.2.c - Comparação e Conclusões	63
4.3 - Caso Quase-Ressonante Sem Relaxação	72
4.3.a - Cálculo Perturbativo	72
4.3.b - Cálculo Exato	75
4.3.c - Comparação e Conclusões	76
 CAPÍTULO 5 - A Conversão Paramétrica com Proximidade das Ressonâncias	 87
5.1 - Introdução	87
5.2 - Resolução do Sistema de Quatro Níveis	88
5.3 - Obtenção da Polarização Induzida	89
5.4 - Os Efeitos de Absorção e Dispersão	100
5.4.a - Dispersão e Absorção Natural	101
5.4.b - A Influência do Efeito Doppler	 105
5.5 - A Conversão Paramétrica em Vapor de Sódio	 113
 CONCLUSÃO	 122
APÊNDICE A - Equação Diferencial Linear de 1. <sup>a</sup> Ordem	126
APÊNDICE B - Obtenção das igualdades (4.31) e (4.61)	127
APÊNDICE C - Obtenção das relações (5.45) e (5.46)	131
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 134

## Introdução

O advento do laser como fonte de intensas radiações com alta pureza espectral tem gerado um interesse crescente na interação da luz coerente com a matéria envolvendo transições de múltiplos fótons.

Em geral, um efeito de n-fótons está associado a uma probabilidade de transição que varia com a n-ésima potência da radiação incidente. Não estando em regime de saturação, estes processos serão, portanto, tanto mais pronunciados quanto mais aumentada for a intensidade da radiação.

Paralelamente, a estreita largura espectral permite uma análise mais simples e mais direta da interação da luz com a matéria, fornecendo valiosas informações sobre as propriedades e sobre a própria natureza de ambos.

A combinação desses dois aspectos talvez tenha sido a principal razão pela qual não foi devidamente considerada no final do século passado, mesmo que em linhas puramente clássicas, a propagação de uma onda em um meio não-linear. Na ausência do estímulo de possíveis descobertas experimentais neste campo, Maxwell, Hertz, Drude e Lorentz provavelmente não se sentiram inclinados a estender seus estudos sobre as propriedades óticas lineares para situações em que estaria presente a não-linearidade.

Em 1961, Franken e colaboradores relataram, pela primeira vez, a geração de segunda harmônica, produzida através da incidência de um intenso feixe luminoso a  $6943 \text{ \AA}$  em quartzo cristalino [F61]. Desde então, a ótica

não-linear tem assumido uma posição de destacada importância no campo da eletrônica quântica.

Já em 1962, era discutida a possibilidade de interação não-linear em gases [A62]. Os sistemas atômicos parecem ser o único meio no qual pode ser gerada radiação ultravioleta de alta frequência via processos não-lineares [S76].

Nos últimos anos, tem sido abordado um número considerável de interessantes processos de geração de terceira harmônica em vapores atômicos [Y71, M73, E75]. Um outro esquema, bastante engenhoso, de conversão sintonizável de radiação infravermelha em ultravioleta, a uma frequência  $2w_p + w_t$ , foi discutido por Harris e Bloom para o vapor de Mg [HB 74], sendo posteriormente utilizado por Bloom e colaboradores em vapor de Na [B74] e, com o emprego de lasers de corante, em vapor de Sr por Hodgson e outros [H 74].

Estes dois esquemas apresentam uma importante característica em comum: a necessidade de fontes com alta intensidade luminosa (da ordem de alguns  $MW/cm^2$ ) para uma geração significativa da luz à nova frequência. Geralmente, nestes processos os campos incidentes estão bastante afastados da situação de ressonância com as transições do vapor atômico, fazendo-se, no segundo caso, excessão apenas para a transição proibida em termos de dipolo elétrico via um único fóton.

Um ponto ainda pouco explorado na literatura é a conveniência da utilização de tres ondas luminosas

distintas, às frequências  $w_1$ ,  $w_2$  e  $w_3$ , de modo a aproximá-las, simultaneamente, a correspondentes transições entre os níveis de energia do meio material. Tal possibilidade, discutida neste trabalho, permitiria uma razoável eficiência na conversão paramétrica com fontes de luz bem menos intensas, abrindo caminho para uma grande gama de novas situações experimentais [S76].

Argumenta-se contra este procedimento que, a pesar de expressivo aumento da susceptibilidade não-linear, a luz incidente seria fortemente absorvida, anulando todos os esforços para uma conversão paramétrica significativa [H74].

Para a realização deste trabalho, procuramos primeiramente fazer uma análise crítica das bases teóricas que sustentam o atual nível de conhecimento sobre os processos de conversão paramétrica em gases atômicos. Os quatro primeiros capítulos são o resultado direto desta análise. No capítulo 1 fazemos uma breve apresentação do formalismo de matriz densidade, que será aplicado aos sistemas de dois e quatro níveis nos capítulos 4 e 5, respectivamente. No capítulo 2 introduzimos o tratamento semi-clássico da radiação eletromagnética, detendo-nos na formulação clássica da interação não-linear, deixando que seus aspectos quânticos sejam abordados no capítulo 3. Já no capítulo 4, buscamos uma melhor compreensão das potencialidades e limitações do cálculo perturbativo através do sistema de dois níveis, tendo em vista a sua utilização no capítulo 5. Neste último, finalmente, comentamos as vanta-

gens e desvantagens dos atuais esquemas de conversão paramétrica para a obtenção de radiação ultravioleta, e tentamos elucidar quantitativamente a questão da proximidade das ressonâncias.

No desenvolvimento deste trabalho procuramos apresentar as principais idéias em forma auto-consistente, a partir dos seus primeiros princípios, uma vez que muitas das informações aqui utilizadas são encontradas de maneira dispersa na literatura. Os cinco capítulos são estreitamente interligados, um reflexo, talvez, da própria natureza da interação da luz com a matéria que estaremos considerando.

## CAPÍTULO I

### O Formalismo de Matriz Densidade

#### 1.1 Introdução: A Necessidade de Uma Estatística Quântica

Ao tratarmos um sistema com muitos graus de liberdade, torna-se uma meta extenuante - e em geral praticamente impossível - realizar um número suficiente de medidas que determine completamente o seu estado. Assim sendo, a necessidade de métodos estatísticos em Mecânica Quântica faz-se sentir pela mesma razão que na Mecânica Clássica: a pequena quantidade de informação disponível sobre o sistema em consideração.

No entanto, há uma característica adicional na estatística quântica que não está presente no estudo de sistemas clássicos. Supondo que conhecemos o estado do sistema, descrito pela função  $|\psi\rangle$  (após ter sido realizado suficiente número de medidas para esta determinação), devemos ainda nos limitar a dizer que a medida de um observável  $A$ , tal que  $A|a\rangle = a|a\rangle$ , terá uma probabilidade  $|\langle a|\psi\rangle|^2$  de resultar em um valor  $a$ . Neste caso, o aspecto estatístico pode ser atribuído à implicação probabilística da função de onda, cuja interpretação pode ser associada à natureza fundamental da perturbação causada pelo próprio processo de medida [164].

Embora os aspectos interpretativos da estatística quântica constituam um tema interessante por si mes

no [F57, H61] , nosso propósito neste primeiro capítulo está bem limitado: desenvolver algumas de suas características mais importantes que poderão vir a ser úteis para os capítulos posteriores.

Inicialmente, introduziremos na seção 1.2 a matriz densidade como uma forma alternativa de tratamento para um sistema de dois níveis. Neste ponto, estaremos nos fixando em um particular "estado puro", isto é, um estado de um sistema quântico para o qual é acessível uma quantidade suficiente de informações que permita a determinação da função de onda a ele associada. Segue-se a generalização para quaisquer estados, "puros" ou "mixtos", com ênfase na passagem da mecânica quântica usual para o novo formalismo. Nas seções 1.3 e 1.4 desenvolveremos algumas propriedades úteis e a equação de movimento da matriz densidade, respectivamente. Por último, apresentaremos um pequeno exemplo ilustrativo.

## 1.2 A Matriz e O Operador Densidade

### 1.2(a) Caso particular: Estados Puros em Um Sistema de Dois Níveis

Consideremos o sistema de dois níveis para o qual podemos escrever a função de onda na representação de Schrödinger com amplitudes  $a(t)$  e  $b(t)$ :

$$\psi(\vec{r}, t) = a(t)u_a(\vec{r}) + b(t)u_b(\vec{r}) \quad (1.1)$$

A matriz densidade correspondente a esta função de onda pode ser definida pelos produtos bilineares:

$$\begin{aligned}
 \rho_{aa} &\equiv aa^* , \text{ probabilidade de estar no nível inferior} \\
 \rho_{ab} &\equiv ab^* , \text{ proporcional ao momento de dipolo}^+ \\
 \rho_{ba} &\equiv ba^* = \rho_{ab}^* \\
 \rho_{bb} &\equiv bb^* , \text{ probabilidade de estar no nível superior}
 \end{aligned}
 \tag{1.2}$$

ou em notação matricial:

$$\rho = \begin{pmatrix} aa^* & ab^* \\ ba^* & bb^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{aa} & \rho_{ab} \\ \rho_{ba} & \rho_{bb} \end{pmatrix}
 \tag{1.3}$$

ou, ainda, através do produto:

$$\rho = \psi\psi^* = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} (a^*b^*) = \begin{pmatrix} aa^* & ab^* \\ ba^* & bb^* \end{pmatrix}
 \tag{1.4}$$

O valor esperado de um operador qualquer  $A$  pode ser obtido em termos da matriz densidade. Para justificar esta afirmação, usamos (1.1) e (1.2)

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle = \rho_{aa} A_{aa} + \rho_{ab} A_{ba} + \rho_{ba} A_{ab} + \rho_{bb} A_{bb}
 \tag{1.5}$$

---

<sup>+</sup> Supondo que é permitida a transição dipolar elétrica entre os dois níveis.



e, através de (1.3), obtemos simplesmente:

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A) \quad (1.6)$$

Podemos notar que a matriz densidade (1.4) é uma representação particular do operador densidade

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| \quad (1.7)$$

Por exemplo,  $\rho_{ab} = \langle a|\rho|b\rangle = \langle a|\psi\rangle\langle\psi|b\rangle = ab^*$ . A igualdade acima é a definição do operador densidade para o caso de estado puro com vetor de onda  $|\psi\rangle$ .

### 1.2(b) Caso Geral: Estados Puros e Mixtos

De modo geral, um estado puro é identificado no formalismo usual de mecânica quântica pelos coeficientes  $c_n$  da expansão de seu vetor estado correspondente  $\psi$  em auto-funções  $u_n$  de um conjunto completo de operadores:

$$\psi = \sum_n c_n u_n \quad (1.8)$$

Para um sistema neste estado, um operador qualquer B, representado pela matriz de elementos  $B_{mn}$ , tem como valor esperado

$$\langle B \rangle = \sum_{m,n} B_{mn} c_m^* c_n \quad (1.9)$$

No entanto, muitas vezes não temos um conhecimento completo sobre o estado de um sistema. Dizemos então que o sistema se encontra num estado "mixto", uma vez que ele pode ser descrito pela superposição de distintos estados "puros". Este "ensemble" de possíveis estados puros terá cada um de seus elementos  $\psi^{(i)}$  associado a um peso estatístico  $p^{(i)}$ , de acordo com a informação que for disponível sobre o sistema. [F57, L64]

Se a cada estado puro corresponder um valor esperado  $\langle B \rangle_i$ , o valor esperado para o estado mixto terá a forma:

$$\langle B \rangle = \sum_i p^{(i)} \langle B \rangle_i = \sum_{m,n} B_{mn} \sum_i p^{(i)} c_m^{(i)*} c_n^{(i)} \quad (1.10)$$

Se definirmos a matriz densidade como,

$$\rho_{nm} = \sum_i p^{(i)} c_m^{(i)*} c_n^{(i)} \quad (1.11)$$

sendo esta uma representação particular do operador

$$\rho = \sum_i |\psi^{(i)}\rangle p^{(i)} \langle \psi^{(i)}| \quad (1.12)$$

então (1.10) reduz-se a uma expressão simples

$$\langle B \rangle = \sum_{m,n} B_{mn} \rho_{nm} = \sum_m (B\rho)_{mm} = \text{Tr}(\rho B) \quad (1.13)$$

Esta propriedade fundamental é válida tanto para os estados mixtos como para os puros (que obviamente

são um caso particular destes com  $\rho^{(i)} = \delta_{ij}$  e pode ser encarada como a própria definição da matriz densidade, no lugar de (1.11). Tendo em vista que através dela pode ser obtido o valor esperado de qualquer observável, concluímos que o operador densidade contém toda a informação significativa que pode ser conhecida sobre o sistema.

### 1.3 Algumas Propriedades do Operador Densidade

O operador densidade, introduzido em 1927 por von Neumann e tendo hoje importantes aplicações em diversas áreas da física, tem sido detalhadamente discutido por alguns autores. [T38, F57, H61]

Nesta seção procuraremos destacar algumas de suas propriedades que poderão ser utilizadas ao longo do texto.

Estas propriedades são:

- a)  $\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A)$
- b)  $\text{Tr}(\rho) = 1$
- c)  $\rho_{mn} = \rho_{nm}^*$  (Hermiticidade) (1.14)
- d) Os elementos diagonais da matriz de  $\rho$  em qualquer representação devem ser reais e pertencer ao intervalo  $[0,1]$ .

A primeira igualdade é a equação (1.13).

Para demonstrar as propriedades seguintes, assumimos que:

- a) As funções de onda  $|\psi^{(i)}\rangle$  em (1.12) foram normalizadas, i.e.,  $\langle\psi^{(i)}|\psi^{(i)}\rangle = 1$ .
- b) Como os  $p^{(i)}$ 's são probabilidades, eles devem ser reais e satisfazer:  $p^{(i)} > 0$  e  $\sum_i p^{(i)} = 1$ .

Da definição de traço para uma matriz, obtemos

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\rho) &= \sum_k \langle\phi_k|\rho|\phi_k\rangle = \\ &= \sum_{k,n} p_n \langle\phi_k|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\phi_k\rangle = \\ &= \sum_n p_n \langle\psi_n|\psi_n\rangle = 1 \end{aligned}$$

onde foi usado o fato de que  $\sum_k |\phi_k\rangle\langle\phi_k|$  é o operador identidade.

Por outro lado,

$$\begin{aligned} \rho_{mn} &= \langle\phi_m|\rho|\phi_n\rangle = \sum_{\ell} \langle\phi_m|\psi_{\ell}\rangle p_{\ell} \langle\psi_{\ell}|\phi_n\rangle = \\ &= \sum_{\ell} (\langle\phi_n|\psi_{\ell}\rangle p_{\ell} \langle\psi_{\ell}|\phi_m\rangle)^* = \\ &= (\langle\phi_n|\rho|\phi_m\rangle)^* = \rho_{nm}^* \end{aligned}$$

de modo que fica demonstrada a relação c) .

Para demonstrar a quarta propriedade,

$$\begin{aligned} \langle \chi | \rho | \chi \rangle &= \sum_n p_n \langle \chi | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \chi \rangle = \\ &= \sum_n p_n |\langle \psi_n | \chi \rangle|^2 > 0, \forall |\chi \rangle \end{aligned}$$

onde a desigualdade resulta do fato de que  $p_n$  é real e positivo. Vemos assim que os elementos diagonais de  $\rho$  são reais e positivos. Juntamente com a segunda propriedade, esta desigualdade implica no fato de que os elementos diagonais de  $\rho$ , em qualquer representação, devem ser reais e pertencer ao intervalo  $[0,1]$ .

#### 1.4 A Equação de Movimento da Matriz Densidade

As equações de onda para os autovetores do sistema podem ser escritas

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi_n \rangle = \frac{1}{i\hbar} H |\psi_n \rangle, \quad \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_n | = - \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_n | H$$

Usando estas equações na derivada temporal de (1.12), obtemos diretamente a evolução do operador densidade no tempo:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho] \quad (1.15)$$

onde  $[H, \rho]$  é o comutador que representa o operador  $H\rho - \rho H$ .

As equações (1.13) e (1.15) são fundamentais no formalismo de matriz densidade, uma vez que é a sua solução simultânea que nos conduz às equações de movimento dos observáveis.

Podemos notar que um elemento matricial de (1.15) tem a forma

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{mn} &= \frac{1}{i\hbar} \langle m | H\rho - \rho H | n \rangle = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{\ell} | \langle m | H | \ell \rangle \langle \ell | \rho | n \rangle - \langle m | \rho | \ell \rangle \langle \ell | H | n \rangle | = \\ &= \frac{1}{i\hbar} [H, \rho]_{mn} \quad , \end{aligned} \quad (1.16)$$

onde  $[H, \rho]_{mn} = \sum_{\ell} | H_{m\ell} \rho_{\ell n} - \rho_{m\ell} H_{\ell n} |$

Quando tratamos com sistemas sujeitos a algum tipo de perturbação externa fraca, com hamiltoniano

$$H = H_0 + H_1 \quad , \quad (1.17)$$

torna-se geralmente útil descrever a variação temporal dos elementos da matriz densidade em termos da base constituída pelos autovetores de  $H_0$ , hamiltoniano associado ao meio não-perturbado. Para um vetor  $|k\rangle$  desta base

$$H_0 |k\rangle = E_k |k\rangle$$

e a expressão (1.16) passa a ter a forma

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{mn}}{\partial t} = \hbar w_{mn} \rho_{mn} + [H_1, \rho]_{mn} \quad (1.18)$$

onde

$$w_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$$

e  $H_1$  é o hamiltoniano a ser especificado pela natureza da perturbação aplicada.

### 1.5 Exemplo

Como uma primeira ilustração aos elementos da matriz densidade, consideremos a situação mais simples possível, em que o sistema está em equilíbrio térmico, na ausência de perturbações externas.

Nestas condições, sabemos da mecânica estatística que os elementos diagonais  $\rho_{nn}^e$ , representando probabilidades de ocupação, são determinados pela distribuição de Boltzmann

$$\rho_{nn}^e = \frac{e^{-E_n/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}}, \quad (1.19)$$

onde  $T$  é a temperatura absoluta de equilíbrio,  $k$  é a constante de Boltzmann e a soma é feita sobre todos os estados ligados.

Além disso, em equilíbrio termodinâmico a

matriz densidade  $\rho^e$  deve ser independente do tempo, e vemos de (1.15) que deve ser satisfeita a relação para  $H = H_0$

$$[H_0, \rho^e] = 0 \quad (1.20)$$

a qual indica que  $\rho^e$  pode ser escrita em termos do hamiltoniano não-perturbado do sistema.

A igualdade (1.19) parece nos sugerir um operador densidade segundo a formulação canônica de ter Haar  $|H61|^+$

$$\rho^e = \frac{e^{-\beta H_0}}{\text{Tr}(e^{-\beta H_0})} \quad (1.21)$$

em que  $\beta^{-1} = kT$ .

Assim sendo, um elemento qualquer da matriz densidade passa a ser determinado por

$$\rho_{mn}^e = \frac{\langle m | e^{-\beta H_0} | n \rangle}{\sum_i \langle i | e^{-\beta H_0} | i \rangle} = \frac{e^{-E_n/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}} \langle m | n \rangle \quad (1.22)$$

onde lembramos que  $|m\rangle$  e  $|n\rangle$  são autofunções de  $H_0$ .

---

<sup>+</sup> Esta expressão está demonstrada com muita elegância por Louisell na seção 6.6 da ref. [L64]. Aí podemos ver, através do método de multiplicadores de Lagrange, que este é o operador densidade que maximiza a entropia, sujeita às condições  $\text{Tr} \rho = 1$  e  $\text{Tr}(\rho H) = \langle E \rangle$ , onde  $\langle E \rangle$  é conhecida.



Como estas autofunções satisfazem a condição de ortonormalização,

$$\rho_{mn}^e = 0 \quad \text{para} \quad m \neq n \quad (1.23)$$

enquanto recaímos em (1.19) para  $m = n$ . Neste caso, podemos fazer uma estimativa dos valores relativos dos **elementos diagonais**

$$\frac{\rho_{nn}^e}{\rho_{00}^e} = e^{-\hbar w_{n0}/kT}, \quad (1.24)$$

onde  $\hbar w_{n0} = E_n - E_0$ .

Considerando uma situação típica, com o sistema à temperatura ambiente e  $w_{10}$  da ordem da frequência da luz no espectro visível ( $\lambda \sim 0.5\mu$ ),

$$\frac{\hbar w_{10}}{kT} \sim 10^2, \text{ logo: } \rho_{11}^e \ll \rho_{00}^e \quad (1.25)$$

e, já que menores ainda serão as probabilidades de ocupação dos níveis superiores, obteremos com o uso da propriedade (1.14b)

$$\rho_{00}^e \approx 1 \quad (1.26)$$

$$\rho_{11}^e \approx \rho_{22}^e \approx \rho_{33}^e \approx \dots \approx 0 \quad (1.27)$$

Reunindo (1.22), (1.24) e (1.25), concluímos neste exemplo que para um sistema não-perturbado, no estado de equilíbrio, em condições típicas, avaliar os elementos da matriz densidade em

$$\rho_{mn}^e = \delta_{m0} \delta_{n0} \quad (1.28)$$

constitui-se numa excelente aproximação.

Interação Luz-Matéria: A Face Clássica

2.1 Introdução: O Tratamento Semiclássico

Nos próximos capítulos nos deteremos em alguns dos aspectos desta multifacetada (e - porque não dizer ? - multicolorida!) interação da luz com a matéria, responsável por muitos dos fenômenos associados a importantes propriedades físicas dos materiais, tais como a absorção e a dispersão da luz, e a emissão estimulada de radiação, presente na cavidade de um laser.

Nossa investigação será guiada por um "approach" semiclássico, i.e., será considerado o aspecto quântico do meio material enquanto que o campo eletromagnético será tratado classicamente. Este procedimento está fundamentado no fato de que aos campos macroscopicamente observáveis correspondem grandes números de ocupação em um formalismo de segunda quantização e, pelo princípio da correspondência, devemos deles esperar um comportamento essencialmente clássico.

Para uma compreensão globalizante da interação, podemos observar qualitativamente os seguintes passos essenciais:

1. Dado um campo  $E(\vec{r}, t)$  presente no meio material, ele induzirá momentos dipolares  $\langle \mu_i \rangle$  no meio de acordo com as leis da mecânica quântica.

2. A polarização macroscópica do meio pode ser obtida através da soma estatística das contribuições individuais.
3. Esta polarização macroscópica atuará como uma fonte nas equações de Maxwell que governam a propagação do campo resultante  $\underline{E}'(\vec{r}, t)$ .
4. A condição de auto-consistência deve ser satisfeita, i.e., o campo  $\underline{E}'$  resultante do processo de interação coincide como o campo suposto  $\underline{E}$  que induz a polarização no meio.

Os quatro passos acima estabelecidos constituem, em seu conjunto, um processo iterativo, na medida em que: dado o campo, ele induz uma polarização no meio em que se propaga; dada a polarização, ela regula a propagação do campo ao longo deste mesmo meio material. Esta situação está esquematizada na figura (2.1).

A interdependência entre a presença da polarização e o comportamento do campo resultará, em última análise, no acoplamento das equações da mecânica quântica com as Equações de Maxwell.

Na seção (2.2) suporemos que o campo  $\underline{E}$  é composto por quatro componentes a quatro distintas frequências e obteremos as equações que descrevem suas amplitudes, acopladas em consequência de sua interação não-linear. Para resolvê-las, consideraremos na seção (2.3) a Aproximação Parabólica. A seguir, ainda sob o tratamento clássico ao

qual nos conduzem as Equações de Maxwell, determinaremos a relação entre a intensidade do campo gerado e a polarização à nova frequência. Ao final, introduziremos os conceitos de "comprimento de coerência" e "ajuste de fases", em geral de grande utilidade para o estudo da conversão paramétrica.

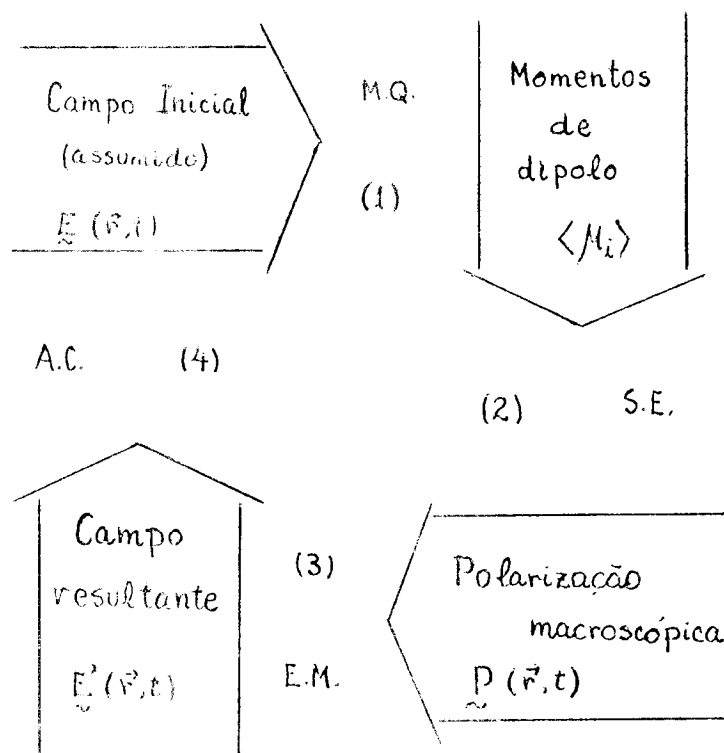


figura (2.1) Os quatro passos essenciais na descrição da interação luz-matéria pelo "approach semiclassico"

## 2.2 Formulação da Interação Não-Linear

O comportamento de campos eletromagnéticos em um meio material isotrópico, não magnético e polarizável, na ausência de cargas livres, é descrito pelas Equações de Maxwell no sistema MKS [SSL 74]:

$$\begin{aligned}
 \nabla \cdot \underline{B} &= 0 & (a) & & \nabla \cdot \underline{D} &= 0 & (b) \\
 \nabla \times \underline{H} &= \underline{J} + \frac{\partial \underline{D}}{\partial t} & (c) & & \nabla \times \underline{E} &= - \frac{\partial \underline{B}}{\partial t} & (d)
 \end{aligned}
 \tag{2.1}$$

onde

$$\underline{B} = \mu_0 \underline{H}, \quad \underline{D} = \epsilon_0 \underline{E} + \underline{P}, \quad \underline{J} = \sigma \underline{E}
 \tag{2.2}$$

As diversas modalidades de perda no material associadas a outras causas que não as consideradas neste capítulo ficam neste ponto representadas por uma condutividade de  $\sigma$ , que caracteriza o meio dissipativo.

Torna-se também conveniente a separação da polarização em dois termos, um linear e outro não-linear:

$$\underline{P} = \underline{P}^L + \underline{P}^{NL}$$

O termo linear pode ser escrito na forma

$$\underline{P}^L(\underline{r}, \omega) = \epsilon_0 \chi^L(\omega) \underline{E}(\underline{r}, \omega),$$

para o caso de moléculas independentes (desprezada a interação entre seus momentos dipolares), a uma dada frequência  $\omega$  do campo aplicado.

$\epsilon_0$  é a permeabilidade do vácuo e  $\chi^L$  é a constante de proporcionalidade conhecida como susceptibilidade elétrica linear do meio.

Desta forma, a segunda igualdade em (2.2) pode ser transformada em

$$\underline{D} = \epsilon \underline{E} + \underline{P}^{NL} \quad (2.3)$$

onde 
$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi^L)$$

Substituindo (2.2) e (2.3) com a derivada temporal de (2.1c) no rotacional de (2.1d), chegamos à equação de onda\*,

$$\nabla \times \nabla \times \underline{E} + \frac{n}{c} \alpha \frac{\partial \underline{E}}{\partial t} + \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \underline{E}}{\partial t^2} = - \mu_0 \frac{\partial^2 \underline{P}^{NL}}{\partial t^2} \quad (2.4)$$

onde

$$c^2 = \frac{1}{\mu_0 \epsilon_0}, \quad n = \left( \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right)^{1/2}$$

---

\* Nas equações para os campos eletromagnéticos não introduzimos o fator de Lorentz | PP 69 |  $L = \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2$ , pois os resultados desta seção serão aplicados a um sistema gasoso "diluído" em que o índice de refração  $n \approx 1$  e os campos locais são praticamente idênticos aos campos macroscópicos.

e  $\alpha = \frac{\mu_0 \sigma c}{n}$  é um coeficiente de amortecimento tal que a energia de uma onda plana, proporcional a  $|E|^2$ , tem um decaimento do tipo  $e^{-\alpha z}$  para propagação na direção  $z$ , na ausência de polarização.

Partindo de uma relação da análise vetorial,

$$\nabla \times \nabla \times \underline{\tilde{E}} = \nabla (\nabla \cdot \underline{\tilde{E}}) - \nabla^2 \underline{\tilde{E}} = \frac{1}{\epsilon_0} \nabla (\nabla \cdot \underline{\tilde{D}} - \nabla \cdot \underline{\tilde{P}}) - \nabla^2 \underline{\tilde{E}} = -\nabla^2 \underline{\tilde{E}}$$

onde nas duas últimas igualdades usamos (2.1b) e assumimos que  $\nabla \cdot \underline{\tilde{P}} \approx 0$  (meio homogêneo), a equação (2.4) torna-se

$$\nabla^2 \underline{\tilde{E}} = \frac{n}{c} \alpha \frac{\partial \underline{\tilde{E}}}{\partial t} + \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \underline{\tilde{E}}}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \underline{\tilde{P}}^{NL} \quad (2.5)$$

Neste ponto, particularizaremos o problema para uma dimensão, desprezando as variações transversais à propagação da onda, suposta ao longo do eixo  $z$ . Além disso, restringiremos o campo a quatro componentes, com frequências  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  e  $\omega_4$ \*,

---

\* Em princípio, o problema não poderia estar limitado a estas quatro frequências, uma vez que a não-linearidade produziria outras combinações de frequências na forma  $\pm \ell_1 \omega_1 \pm \ell_2 \omega_2 \pm \ell_3 \omega_3 \pm \ell_4 \omega_4$ . No entanto, espera-se que na prática seja possível excluir os demais conjuntos de números inteiros  $\ell_1, \ell_2, \ell_3$  e  $\ell_4$  porque as amplitudes das ondas correspondentes serão extremamente pequenas. [B 65]



$$E(z,t) = \sum_{j=1}^4 E^{(w_j)}(z,t) \quad (2.6)$$

que se propagam na forma de ondas planas \*\*

$$E^{(w_j)}(z,t) = \frac{1}{2} \tilde{E}_j(z) e^{-i(k_j z - w_j t)} + \text{c.c.} \quad (2.7)$$

onde  $j = 1, 2, 3, 4$ ; c.c.  $\equiv$  complexo conjugado e o til (-) colocado acima de  $E_j(z)$  indica uma magnitude complexa.

Podemos notar que para  $\alpha = 0$  e na ausência da polarização não-linear  $P^{NL}$  a solução de (2.5) é dada por (2.7) com as amplitudes  $\tilde{E}_j$  independentes da posição  $z$  e  $k_j = k_{j0} = \frac{nw_j}{c}$ .

Simplificando a notação,

$$E^{(w_j)}(z,t) \equiv E_j$$

$$P^{NL(w_j)}(z,t) \equiv P_j^{NL}$$

---

\*\*

Neste ponto estamos considerando ondas linearmente polarizadas na mesma direção e ignoramos o caráter vetorial dos campos. A validade desta hipótese fica mantida quando há interação com o meio material, pois este contribui somente para a mesma componente de polarização do campo elétrico durante o processo.

supomos que a relação (2.5) deva ser satisfeita separadamente por cada campo  $E_j$  especificado em (2.7), associado à polarização  $P_j^{NL}$  de mesma frequência,

$$\nabla^2 E_j = i k_{j0} \alpha_j E_j - k_{j0}^2 E_j + \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} P_j^{NL} \quad (2.2)$$

onde permitimos que o coeficiente de amortecimento  $\alpha$  seja função da frequência e que a variação da amplitude de cada campo  $E_j$  seja suficientemente suave para que

$$\frac{d^2 \tilde{E}_j}{dz^2} \ll \frac{d \tilde{E}_j}{dz} k_j \quad (2.9)$$

Se tomarmos, por exemplo, a polarização não-linear em  $w_1 = w_4 - w_3 - w_2$

$$P_1^{NL} = \frac{1}{2} \tilde{P}_1^{NL} e^{-i(k_4 - k_3 - k_2)z + (w_4 - w_3 - w_2)t} + c.c. \quad (2.10)$$

onde  $\tilde{P}_1^{NL} = \chi_1^{NL}(w_1 = w_4 - w_3 - w_2) \tilde{E}_4 \tilde{E}_3^* \tilde{E}_2^*$

e  $\chi_1^{NL}$  é a susceptibilidade elétrica não-linear à frequência  $w_1$ ,

obteremos, com a consideração (2.9), a expressão (2.8) em termos das amplitudes dos campos

$$\begin{aligned} -2ik_1 \frac{d \tilde{E}_1}{dz} e^{-ik_1 z} &\approx ik_{10} \alpha_1 \tilde{E}_1 e^{-ik_1 z} - \\ &- \mu_0 w_1^2 \chi_1^{NL} \tilde{E}_4 \tilde{E}_3^* \tilde{E}_2^* e^{-i(k_4 - k_3 - k_2)z} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Admitimos que a influência do efeito não-linear sobre o vetor de propagação de  $E_1$  seja desprezível, i. e.,  $k_1 \approx k_{10}$ . Assim sendo, podemos reescrever (2.11) e, com o mesmo procedimento, obter relações equivalentes para as demais amplitudes

$$\frac{d\tilde{E}_1}{dz} = -B_1 \tilde{E}_1 - iC_1 \chi_1^{NL} \tilde{E}_4 \tilde{E}_3^* \tilde{E}_2^* e^{-i(k_4 - k_3 - k_2 - k_1)z} \quad (a)$$

$$\frac{d\tilde{E}_2}{dz} = -B_2 \tilde{E}_2 - iC_2 \chi_2^{NL} \tilde{E}_4 \tilde{E}_3^* \tilde{E}_1^* e^{-i(k_4 - k_3 - k_1 - k_2)z} \quad (b)$$

(2.12)

$$\frac{d\tilde{E}_3}{dz} = -B_3 \tilde{E}_3 - iC_3 \chi_3^{NL} \tilde{E}_4 \tilde{E}_2^* \tilde{E}_1^* e^{-i(k_4 - k_2 - k_1 - k_3)z} \quad (c)$$

$$\frac{d\tilde{E}_4}{dz} = -B_4 \tilde{E}_4 - iC_4 \chi_4^{NL} \tilde{E}_3 \tilde{E}_2 \tilde{E}_1 e^{-i(k_1 + k_2 + k_3 - k_4)z} \quad (d)$$

onde  $B_j = \frac{\alpha_j}{2}$  e  $C_j = \eta \frac{w_j}{2}$ ;  $\eta = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon}}$ ,  $j = 1, 2, 3, 4$

Estas equações descrevem as amplitudes dos campos ao longo de suas trajetórias no meio material. Podemos facilmente verificar que para  $\chi_j^{NL} = 0$  (ausência de polarização não-linear), a energia associada a cada campo  $E_j$  decai proporcionalmente a  $e^{-\alpha_j z}$ , como havíamos antecipado após (2.4). Paralelamente, a presença dos termos não-lineares produz um acoplamento das equações, tornando interdependentes os comportamentos dos campos descritos por elas.

A seguir, veremos como é possível obter soluções analíticas aproximadas para este sistema de equações, desacoplando-o por meio de considerações simples, válidas para uma grande gama de situações experimentais.

### 2.3 A Aproximação Paramétrica

O sistema de equações (2.12) é aplicável na situação em que tres campos, propagando-se na forma de ondas planas com frequências  $w_1$ ,  $w_2$  e  $w_3$  e amplitudes  $E_{10}$ ,  $E_{20}$  e  $E_{30}$ , incidem sobre um meio material e, como resultado de sua interação com este, geram um quarto campo  $E_4$  de frequência  $w_4 = w_1 + w_2 + w_3$ .

Neste caso, as amplitudes dos campos no meio material satisfazem às seguintes condições de contorno iniciais,

$$\begin{aligned} \tilde{E}_j(z=0) &= \tilde{E}_{j0}, & j &= 1, 2, 3 \\ \tilde{E}_4(z=0) &= 0 \end{aligned} \tag{2.13}$$

Podemos simplificar nossa análise, e ainda manter sua validade para a maioria das situações experimentais, supondo que é desprezível a potência dispendida pelos campos incidentes no processo de conversão não-linear. A amplitude da nova onda em  $w_4$  será tão pequena que a sua reação sobre as ondas originais pode ser ignorada. O sistema de equações (2.12) fica então desacoplado

$$\frac{d\tilde{E}_1}{dz} \approx -\frac{\alpha_1}{2} \tilde{E}_1$$

$$\frac{d\tilde{E}_2}{dz} \approx -\frac{\alpha_2}{2} \tilde{E}_2$$

(2.14)

$$\frac{d\tilde{E}_3}{dz} \approx -\frac{\alpha_3}{2} \tilde{E}_3$$

$$\frac{d\tilde{E}_4}{dz} \approx -\frac{\alpha_4}{2} \tilde{E}_4 - \frac{i}{2} \eta w_4 \chi_4^{NL} \tilde{E}_3 \tilde{E}_2 \tilde{E}_1 e^{-i(k_1+k_2+k_3-k_4)z}$$

Usualmente despreza-se os termos de amortecimento ( $\alpha_j \approx 0$ ) e os campos nas frequências originais passam a ser vistos como parâmetros fixos. Nesta "aproximação paramétrica" [B65] apenas a última equação precisa ser considerada.

Consideremos a situação em que há perdas significativas em  $E_1$ , enquanto  $\alpha_2 \approx \alpha_3 \approx \alpha_4 \approx 0$ . Então (2.13) e (2.14) reduzem-se a duas equações

$$\frac{d\tilde{E}_1}{dz} \approx -\frac{\alpha_1}{2} \tilde{E}_1 \quad (a)$$

(2.15)

$$\frac{d\tilde{E}_4}{dz} \approx -\frac{i}{2} \eta w_4 \tilde{P}_4^{NL}(z) e^{i\Delta k z}, \quad \Delta k = k_4 - (k_1 + k_2 + k_3) \quad (b)$$

onde

$$\tilde{P}_4^{NL}(z) = \chi_4^{NL} \tilde{E}_{30} \tilde{E}_{20} \tilde{E}_{10}(z)$$

com duas condições de contorno iniciais

$$\tilde{E}_1(z=0) = \tilde{E}_{10} \quad (2.16)$$

$$\tilde{E}_4(z=0) = 0$$

A equação (2.15a) tem como solução,

$$\tilde{E}_1(z) = \tilde{E}_{10} e^{-\frac{\alpha_1}{2} z} \quad (2.17)$$

de modo que a equação (2.15b) torna-se

$$\frac{d\tilde{E}_4}{dz} \approx -\frac{i}{2} \eta w_4 \tilde{P}_4^{NL} e^{i\Delta kz} e^{-\alpha_1 z/2} \quad (2.18)$$

com

$$\tilde{P}_4^{NL} = \chi_4^{NL} \tilde{E}_{30} \tilde{E}_{20} \tilde{E}_{10} \quad (2.19)$$

independente de  $z$ .

Usando a condição (2.16), obtemos a amplitude do campo gerado em qualquer posição no interior do meio material,

$$\tilde{E}_4(z) \approx \frac{\eta w_4}{2} \tilde{P}_4^{NL} \frac{1 - e^{i(\Delta k + i\alpha_1/2)z}}{\Delta k + i\alpha_1/2} \quad (2.20)$$

correspondendo a uma intensidade,

$$I_4 \propto \tilde{E}_4^*(z) \tilde{E}_4(z) \approx \eta^2 \frac{w_4^2}{4} \tilde{P}_4^{NL^2} F(\alpha_1, \Delta k) z^2/2 \quad (2.21)$$

com um fator de atenuação:

$$F(\alpha_1, \Delta k) = \frac{\sinh^2(\alpha_1 z/4) + \sin^2(\Delta k z/2)}{(\alpha_1 z/4)^2 + (\Delta k z/2)^2} e^{-\alpha_1 z} \quad (2.22)$$

Consideremos agora o caso particular em que não há absorção significativa ( $\alpha_1 = 0$ ). F torna-se

$$F(0, \Delta k) = \frac{\sin^2 \Delta k z/2}{(\Delta k \cdot z/2)^2} \quad (2.23)$$

de modo que (2.21) fica reduzida à expressão

$$I_4 \approx C \eta^2 \frac{w_4^2}{4} \tilde{P}_4^{NL^2} z^2 \frac{\sin^2(\Delta k z/2)}{(\Delta k z/2)^2}, \quad C = \frac{n^2 \epsilon_0}{2} \quad (2.24)$$

Aqui notamos que a intensidade gerada passa, quando variamos  $z$ , por uma sucessão de zeros e máximos. Podemos compreender fisicamente esta situação levando em conta os seguintes fatos. O campo  $E_4$  à frequência  $w_4 = w_1 + w_2 + w_3$  propaga-se com um vetor de onda,

$$k_4 = k(w_1 + w_2 + w_3) = n(w_4) \frac{w_4}{c} \quad (2.25)$$

enquanto a polarização  $P_4^{NL}$ , à mesma frequência, induzida pelos campos  $E_1$ ,  $E_2$  e  $E_3$  propaga-se em termos destes, com

$$k_4^P = k_1 + k_2 + k_3 \quad (2.26)$$

onde

$$k_j = n(\omega_j) \frac{\omega_j}{c} ; \quad j = 1, 2, 3 \quad (2.27)$$

A dispersão natural do meio provoca, então, uma defasagem  $\Delta k = k_4 - k_4^P$  entre o campo gerado e a polarização induzida. Propagando-se com velocidades de fases diferentes ao longo do meio, eles interferirão ora construtiva, ora destrutivamente, resultando no comportamento oscilatório da linha cheia na figura (2.2). Considerando-os inicialmente defasados de  $180^\circ$ , surgirá o primeiro máximo de intensidade após uma distância  $\ell_c$ , definida de maneira tal que

$$\Delta k \cdot \ell_c = \pi \quad (2.28)$$

Conhecida na literatura [B65, Y67] como comprimento de coerência ("coherence length"), é esta distância  $\ell_c$  que geralmente determina a extensão conveniente do material em que se processa a conversão não-linear.



Em circunstâncias especiais, pode ser satisfeita a condição

$$k_4^p = k_4 = k_1 + k_2 + k_3, \quad \Delta k = 0 \quad (2.29)$$

e então dizemos que há um ajuste de fases ("phase matching"). Esta possibilidade já havia sido reconhecida nos primeiros anos do desenvolvimento da ótica não-linear [A62, FW63, B65]. Quando ela ocorre, o meio comporta-se como um dipolo elétrico gigante, constituído de contribuições individuais com ordenamento de fases. Neste caso, o comprimento de coerência  $l_c$  torna-se a própria dimensão  $L$  do material na direção de propagação. Há então um crescimento acentuado da intensidade gerada  $I_4 \propto L^2$ , indicado pela linha pontilhada na figura (2.2). Evidentemente, esta curva parabólica se aplica dentro dos limites de validade de nossa aproximação, isto é, enquanto não for significativa a reação do campo sobre o meio.

Experimentalmente, é possível satisfazer a igualdade (2.29) em cristais birefringentes através de uma escolha adequada das polarizações das componentes do campo participantes da interação e da direção de propagação [FW63, Y 67]. No caso de vapores metálicos, esta situação pode ser alcançada com o ajuste conveniente das frequências dos campos incidentes. A introdução de gases inertes como o Xenônio, em condições favoráveis de pressão e concentração, tem trazido resultados bastante satisfatórios [Y71, MH73]. A obtenção do ajuste de fases via dispersão anômala foi tam-

bém comprovada em meios líquidos [BGR 67].

Conhecida a defasagem  $\Delta k$ , para obter pela expressão (2.24) a intensidade gerada pelo processo paramétrico em qualquer posição  $z$  na região em que ocorre a interação não-linear, necessitamos determinar a polarização induzida à nova frequência. Este será um dos principais objetivos do tratamento quântico nos capítulos que se seguem.

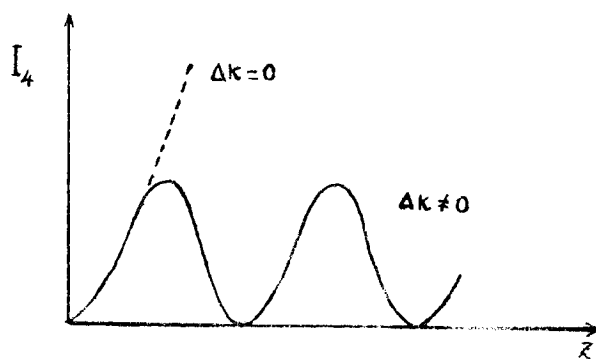


figura (2.2) A dependência espacial da intensidade gerada.

## CAPÍTULO 3

### Interação Luz-Matéria: A Face Quântica

#### 3.1 A Polarização Induzida

A polarização macroscópica induzida no meio é determinada quando somamos as contribuições moleculares individuais.

Lembrando a propriedade (1.14a) do operador densidade

$$\langle A \rangle = \text{Tr} (\rho A), \quad (3.1)$$

supondo que há  $N_v = N/V$  moléculas por unidade de volume e que o campo aplicado se propaga na direção  $z$ , podemos expressar a polarização induzida na forma

$$P_x = N_v \text{Tr} (\rho \mu_x), \quad (3.2)$$

onde  $\mu_x$  é o operador momento de dipolo elétrico induzido na direção  $x$ .

Para um meio isotrópico, a média orientacional sobre uma grande quantidade de moléculas resulta num momento de dipolo com a mesma direção que o campo elétrico aplicado. Isto porque, se admitirmos por hipótese que determinadas moléculas em orientações particulares possam ter uma componente  $y$  do momento de dipolo como resultante da componente  $x$  do campo aplicado, estas contribuições se cancelarão como consequência da simetria do meio.

Interação Luz-Matéria: A Face Quântica3.1 A Polarização Induzida

A polarização macroscópica induzida no meio é determinada quando somamos as contribuições moleculares individuais.

Lembrando a propriedade (1.14a) do operador densidade

$$\langle A \rangle = \text{Tr} (\rho A), \quad (3.1)$$

supondo que há  $N_v = N/V$  moléculas por unidade de volume e que o campo aplicado se propaga na direção  $z$ , podemos expressar a polarização induzida na forma

$$P_x = N_v \text{Tr} (\rho \mu_x), \quad (3.2)$$

onde  $\mu_x$  é o operador momento de dipolo elétrico induzido na direção  $x$ .

Para um meio isotrópico, a média orientacional sobre uma grande quantidade de moléculas resulta num momento de dipolo com a mesma direção que o campo elétrico aplicado. Isto porque, se admitirmos por hipótese que determinadas moléculas em orientações particulares possam ter uma componente  $y$  do momento de dipolo como resultante da componente  $x$  do campo aplicado, estas contribuições se cancelam como consequência da simetria do meio.

A magnitude da polarização  $\underline{P} = P_x \hat{x}$ , através de (3.2), pode ser escrita

$$P = N_v \sum_{mn} \rho_{mn} (\mu_x)_{nm} \quad (3.3)$$

onde a soma é feita pelos possíveis autoestados ligados

e

$$(\mu_x)_{nm} = \langle n | -ex | m \rangle = -ex_{nm} \quad , \quad (3.4)$$

sendo  $e$  a magnitude da carga do elétron.

Para a obtenção dos elementos de  $\rho$  em (3.2), utilizaremos o formalismo desenvolvido no primeiro capítulo. Trataremos da equação de movimento da matriz densidade para o caso de interação de uma onda eletromagnética com o meio material, que incluirá os termos de relaxação introduzidos na seção 3.2. Na seção 3.3 nos deteremos em alguns aspectos da emissão estimulada e lançaremos as bases para o cálculo perturbativo dos elementos da matriz densidade. Finalmente, na seção 3.4 discutiremos a implicação física do procedimento desenvolvido na seção 3.2.

### 3.2 Introdução dos Termos de Relaxação

O hamiltoniano associado à influência de um campo externo aplicado em um meio material pode ser representado pela soma de dois termos,

$$H_1 = H^C + H^R \quad (3.4)$$

onde  $H^C$  corresponde à interação meio-campo aplicado e  $H^R$  a efeitos aleatórios, como o decaimento espontâneo e as colisões intermoleculares, que afetam os elementos da matriz densidade até mesmo na ausência do campo.

A equação do movimento (1.18), agora sob a forma,

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{mn}}{\partial t} = \hbar w_{mn} \rho_{mn} + [H^C, \rho]_{mn} + [H^R, \rho]_{mn} \quad (3.5)$$

descreve a evolução do sistema na presença da perturbação externa.

Decorrido um certo intervalo de tempo, se "desligarmos" esta perturbação o efeito de  $H^R$  será produzir mudanças em  $\rho_{mn}$  de tal modo que o sistema retorne ao seu estado de equilíbrio original com o meio circundante. Essencialmente, tres processos são responsáveis por estas mudanças. Os dois primeiros provocam transições de um nível  $m$  para um nível  $n$ , enquanto que no último não há alterações

efetivas na energia do sistema. Estes processos são:

- a) O decaimento espontâneo, quando  $E_m > E_n$ . Neste processo um fóton é emitido com energia  $E_m - E_n$ .
- b) Colisões inelásticas, tanto com as moléculas do gás entre si como entre estas e as do meio circundante.
- c) Colisões elásticas, intermoleculares como em b).

Para  $H^C = 0$ , os termos  $\rho_{mn}$  fora da diagonal da matriz densidade ( $m \neq n$ ) tornam-se nulos no equilíbrio, de modo que podemos fenomenologicamente representar o efeito randômico por um termo de relaxação

$$[H^r, \rho]_{m \neq n} \rightarrow - \frac{i\hbar}{\tau_{mn}} \rho_{mn}, \quad (3.6)$$

modificando (3.4) para:

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{mn}}{\partial t} = \hbar \omega_{mn} \rho_{mn} + [H^C, \rho]_{mn} - \frac{i\hbar}{\tau_{mn}} \rho_{mn}, \quad m \neq n \quad (3.7)$$

Notemos que, admitindo que o campo foi "desligado" no tempo  $t = t_0$ , a menos de um termo oscilatório obtemos o decaimento exponencial,

$$\rho_{m \neq n}(t) = \rho_{mn}(t_0) e^{-\frac{t-t_0}{\tau_{mn}}}, \quad t \geq t_0 \quad (3.8)$$

pelo qual é responsável o termo de relaxação introduzido em

(3.6). As constantes  $\tau_{mn}$  devem ser reais e positivas para que seja satisfeita a condição de equilíbrio

$$\rho_{m \neq n}(t) \rightarrow 0 \quad \text{quando} \quad t \rightarrow \infty \quad (t - t_0 \gg \tau_{mn}) \quad (3.9)$$

e  $\tau_{nm} = \tau_{mn}$ , como consequência da hermiticidade do operador densidade, propriedade (1.14c).

Admitindo que em  $t=t_0$  todas as moléculas estão vibrando em fase, podemos interpretar  $\tau_{mn}$  como uma medida da quantidade de tempo necessária para que elas passem a ter fases relativas arbitrárias entre si. A ela nos referiremos ao longo do texto como o tempo de relaxação transversal.

Quanto às equações diferenciais para os elementos diagonais da matriz densidade, elas devem incluir termos de relaxação que permitam transições modificadoras da distribuição populacional dos diversos níveis. Estas transições podem ser atribuídas aos dois primeiros processos citados anteriormente.

No caso de uma colisão elástica na qual, por exemplo, uma molécula perfaz a transição  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$  e a outra a transição  $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ , haverá efeitos sobre os elementos não-diagonais da matriz densidade, pois geralmente este processo produz mudanças de fase. No entanto, o sistema como um todo não terá sua energia modificada, permanecendo os números de ocupação e, portanto, os elementos diagonais inalterados.

Seguindo a formulação de Eicher |E75|, para



um elemento genérico  $\rho_{nn}$  podemos fazer a substituição:

$$\left[ H^r, \rho \right]_{nn} \rightarrow i\hbar \sum_k (\rho_{kk} W_{kn} - \rho_{nn} W_{nk}) \quad (3.10)$$

onde

$\rho_{kk} \equiv$  densidade de probabilidade do sistema estar no estado  $k$ .

$W_{kn} \equiv$  taxa de transição do estado  $k$  para o estado  $n$  quando  $H^c = 0$  (por unidade de tempo)

de modo que (3.4) torna-se:

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{nn}}{\partial t} = \left[ H^c, \rho \right]_{nn} + i\hbar \sum_k (\rho_{kk} W_{kn} - \rho_{nn} W_{nk}) \quad (3.11)$$

Nesta igualdade, observamos que o processo de relaxação contribui com um aumento da probabilidade de ocupação do estado  $n$  por unidade de tempo  $\rho_{kk} W_{kn}$ , resultante das transições do estado  $k$  para o estado  $n$ , e com um decréscimo equivalente  $\rho_{nn} W_{nk}$ , resultante das transições do estado  $n$  para o estado  $k$ .

Se "desligarmos" o campo, esperamos que o sistema tenda a um estado de equilíbrio, no qual  $\rho_{nn}$  assume um valor  $\rho_{nn}^e$  independente do tempo. Em equilíbrio não há emissão ou absorção líquidas a qualquer frequência de transição, válido o Princípio do Balanceamento Detalhado para cada par de níveis  $n$  e  $k$ :

$$\rho_{nn}^e W_{nk} = \rho_{kk}^e W_{kn} \quad (3.12)$$

Esta relação permite a definição de um tempo de relaxação  $T_{nk}$

$$T_{nk} = \frac{\rho_{kk}^e}{W_{nk}}, \quad T_{kn} = \frac{\rho_{nn}^e}{W_{kn}} \quad (3.13)$$

com  $T_{nk} = T_{kn}$  (3.14)

de modo que (3.11) pode ser reescrita

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{nn}}{\partial t} = [H^C, \rho]_{nn} + i\hbar \sum_k (\rho_{kk} \frac{\rho_{nn}^e}{T_{kn}} - \rho_{nn} \frac{\rho_{kk}^e}{T_{nk}}) \quad (3.15)$$

onde

$$[H^C, \rho]_{nn} = \sum_{\ell} (H_{n\ell}^C \rho_{\ell n} - \rho_{n\ell} H_{\ell n}^C) \quad (3.16)$$

Aqui notamos que se escrevermos o conjunto de equações na forma (3.15) para vários níveis, elas estarão claramente interligadas. A relação (3.16) associa um elemento diagonal  $\rho_{nn}$  com elementos não-diagonais  $\rho_{\ell \neq n}$  e  $\rho_{n \neq \ell}$ . Paralelamente, o termo de relaxação em (3.15) contribui para a dependência de cada  $\rho_{nn}$  em todos os outros elementos diagonais  $\rho_{kk}$ , tornando mais complexo e intrincado o acoplamento das equações.

Usualmente [PP69, E75], esta contribuição é negligenciada, sob o argumento de que há interesse apenas em transições induzidas entre estados, e não em transições resultantes dos processos de relaxação.

No entanto, os processos de relaxação desempenham importante papel neste trabalho, tendo em vista que consideraremos efeitos de saturação em níveis com transições muito próximas à ressonância com os campos eletromagnéticos incidentes. Devemos então buscar uma maneira de tratar o termo de relaxação da equação (3.15) que mantenha viável o cálculo analítico dos elementos da matriz densidade.

Nossa estratégia consiste em admitir que todos os  $T_{kn}$  sejam iguais a um único tempo de relaxação efetivo, passando (3.15) da forma,

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{nn}}{\partial t} = [H^C, \rho]_{nn} + \frac{i\hbar}{T} \sum_k (\rho_{kk} \rho_{nn}^e - \rho_{nn} \rho_{kk}^e)$$

através da propriedade (1.14b),

$$\text{Tr}(\rho) = 1 = \text{Tr}(\rho^e)$$

para a expressão mais simples

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{nn}}{\partial t} = [H^C, \rho]_{nn} - i\hbar \frac{\rho_{nn} - \rho_{nn}^e}{T} \quad (3.17)$$

em que cada elemento diagonal da matriz densidade deixa de estar acoplado aos demais.

Verificamos agora que, "desligado" o campo em  $t=t_0$ , (3.17) pode ser reescrita, para  $t > t_0$ ,

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta \rho_{nn} = - \frac{\Delta \rho_{nn}}{T} \quad (3.18)$$

onde vemos que  $\Delta\rho_{nn}$ , a diferença que separa  $\rho_{nn}$  de seu valor no equilíbrio, tem sua diminuição regulada pelo tempo de relaxação efetivo  $T$ , de modo que a solução de (3.17)

$$\rho_{nn}(t) = \Delta\rho_{nn}(t_0) e^{-\frac{t-t_0}{T}} + \rho_{nn}^e, \quad t > t_0 \quad (3.19)$$

satisfaça a condição de contorno

$$\rho_{nn}(t) \rightarrow \rho_{nn}^e \quad \text{quando} \quad t \rightarrow \infty \quad (t-t_0 \gg T) \quad (3.20)$$

Através das igualdades acima, constatamos que a constante  $T$  pode ser interpretada fisicamente como uma medida do tempo requerido para que o sistema perturbado atinja o equilíbrio com o meio circundante. De agora em diante, nos referiremos a  $T$  como o tempo de relaxação longitudinal.

### 3.3 A Emissão Estimulada e o Método Perturbativo

Representado o hamiltoniano  $H^r$  pelos termos de relaxação introduzidos na seção anterior, o hamiltoniano total do sistema torna-se

$$H = H_0 + \lambda H' \quad (3.21)$$

onde substituímos  $H^c$  por  $\lambda H'$ , com o parâmetro  $\lambda$  indicando que a efeito de interação meio-campo aplicado é uma perturbação.

A aproximação dipolar elétrica, na qual [PP69],

$$H' = - \vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad , \quad \vec{\mu} = - e \vec{r} \quad (3.22)$$

fica justificada pelo fato de que o campo eletromagnético, mesmo na região do ultravioleta, não varia de modo significativo nas dimensões atômicas. A variação do campo é sensível para distâncias da ordem de um comprimento de onda (com valores típicos de centenas ou milhares de Angströms), enquanto as regiões atômicas estão em torno de alguns poucos Angströms. Para as finalidades deste trabalho, a aproximação dipolar é excepcionalmente boa.

Pela mesma razão, escreveremos os elementos matriciais de  $H'$

$$H'_{mn} = \langle m | H' | n \rangle = \langle m | -\vec{\mu} \cdot \vec{E} | n \rangle \quad , \quad (3.23)$$

na forma mais explícita,

$$H'_{mn} = - E \langle m | \mu_z | n \rangle = - E (\mu_z)_{mn} \quad (3.24)$$

em que já tomamos o caso particular com  $\vec{E}$  na direção  $z$ .

O hamiltoniano  $H'$  em (3.22) estimula transições entre os vários níveis que compõem o sistema, respeitadas as regras de seleção para o caso dipolar elétrico [M70],

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta s = 0 \quad (3.25)$$

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad (\text{exceto } 0 \rightarrow 0)$$

$$\Delta m = 0, \pm 1$$

que serão utilizadas oportunamente.

Associando (3.7) e (3.17) com  $H^C = \lambda H'$ , obtemos a equação de movimento para um elemento genérico  $\rho_{mn}$

$$i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial t} + i w_{mn} + \Gamma_{mn} \right) (\rho_{mn} - \rho_{mn}^e) = \lambda [H', \rho]_{mn} \quad (3.26)$$

$$\text{onde } \Gamma_{mn} = \frac{1}{T}, m \neq n; \Gamma_{nn} = \Gamma = \frac{1}{T} \quad (3.27)$$

Se expandirmos convenientemente cada elemento matricial do operador densidade em potências de perturbação,

$$\rho_{mn} = \sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p \rho_{mn}^{(p)}, \quad \rho_{mn}^{(0)} = \rho_{mn}^e \quad (3.28)$$

e substituirmos esta expansão em (3.26), obteremos após a comparação dos termos de mesma potência em  $\lambda$

$$i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial t} + i w_{mn} + \Gamma_{mn} \right) \rho_{mn}^{(p)} = [H', \rho^{(p-1)}]_{mn}, \quad p \geq 1 \quad (3.29)$$

Para  $p=0$ , estaremos considerando a situação inicial de equilíbrio térmico não-perturbado, onde assumiremos que o sistema se encontra no estado fundamental\*, isto é,

$$\rho_{mn}^{(0)} = \rho_{mn}(t=0) = \rho_{mn}^e, \quad \rho_{mn}^e = \delta_{m0} \delta_{n0} \quad (3.30)$$

---

\* Esta hipótese é uma excelente aproximação para gases reais em equilíbrio térmico à temperatura ambiente, de acordo com o exemplo da seção 1.5.

tendo sido considerado que a perturbação foi "ligada" no tempo  $t = 0$ , correspondente à situação inicial do sistema.

A equação diferencial (3.29) e a condição de contorno inicial (3.30) constituem a base do cálculo perturbativo para a obtenção dos elementos da matriz densidade.

### 3.4 Discussão

Antes de encerrarmos este capítulo, seria interessante que discutíssemos a hipótese introduzida na seção 3.2, que nos permitiu moldar a equação diferencial (3.15) para a sua forma simplificada (3.17), e que restringe de alguma forma o problema que estamos considerando.

Apenas para um sistema de dois níveis (3.17) é geral. Este é o único sistema que pode ser plenamente caracterizado por dois tempos de relaxação, sendo  $T_1$  relativo aos elementos diagonais da matriz densidade e  $T_2$  aos não-diagonais.

Nosso propósito agora é investigar a implicação física desta restrição. Suponhamos um sistema de quatro níveis, por exemplo. Na ausência de campos externos, para

alcançar o estado de equilíbrio em que,

$$\rho_{00}^e = 1, \rho_{11}^e = \rho_{22}^e = \rho_{33}^e = 0 \quad (3.31)$$

o sistema deve decair via processos de relaxação para o nível fundamental, como mostra a figura (3.1).

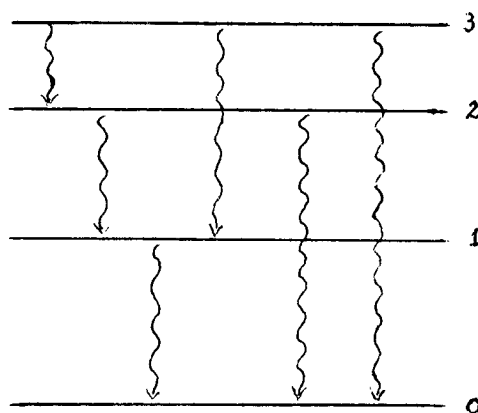


figura (3.1) Várias formas de decaimento para o nível fundamental em um sistema a 4 níveis.

Retomando (3.11) com  $H^C = 0$ , consideradas as transições no sentido descendente de energia, obtemos o sistema

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{33} &= -\rho_{33}W_{32} - \rho_{33}W_{31} - \rho_{33}W_{30} \\ \frac{\partial}{\partial t} \rho_{22} &= \rho_{33}W_{32} - \rho_{22}W_{21} - \rho_{22}W_{20} \\ \frac{\partial}{\partial t} \rho_{11} &= \rho_{33}W_{31} + \rho_{22}W_{21} - \rho_{11}W_{10} \\ \frac{\partial}{\partial t} \rho_{00} &= \rho_{33}W_{30} + \rho_{22}W_{20} + \rho_{11}W_{10} \end{aligned} \quad (3.32)$$



Se somarmos todas as equações diferenciais de (3.33), chegaremos à igualdade

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{00} + \rho_{11} + \rho_{22} + \rho_{33}) = 0 \quad (3.33)$$

que confirma a conservação do número de ocupação total, mantendo as taxas de transição  $W_{kn}$  com valores independentes entre si.

Mesmo se todos os  $W_{kn}$ 's forem iguais a uma única taxa de transição  $W$ , não reobteremos um conjunto de equações como em (3.17). Se postularmos que:

$$W_{32} = W_{31} = W_{21} = 0 \quad (3.34)$$

e 
$$W_{30} = W_{20} = W_{10} = W \quad , \quad (3.35)$$

o sistema (3.33) torna-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{33} &= -\rho_{33} W \\ \frac{\partial}{\partial t} \rho_{22} &= -\rho_{22} W \\ \frac{\partial}{\partial t} \rho_{11} &= -\rho_{11} W \\ \frac{\partial}{\partial t} \rho_{00} &= (1 - \rho_{00}) W \quad . \end{aligned} \quad (3.36)$$

Lembrando a definição (3.13) ,

$$T_{n0} = \frac{\rho_{00}^e}{W_{n0}} = \frac{1}{W} \quad (3.37)$$

onde na segunda igualdade utilizamos (3.31) e (3.35), podemos então expressar o tempo de relaxação longitudinal como o inverso da taxa de transição "efetiva"  $W$  ,

$$T = \frac{1}{W} \quad (3.38)$$

de modo que o sistema (3.36), com o auxílio da condição de contorno (3.31), pode ser finalmente escrito,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{33} &= - \frac{\rho_{33} - \rho_{33}^e}{T} , & \rho_{33}^e &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial t} \rho_{22} &= - \frac{\rho_{22} - \rho_{22}^e}{T} , & \rho_{22}^e &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial t} \rho_{11} &= - \frac{\rho_{11} - \rho_{11}^e}{T} , & \rho_{11}^e &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial t} \rho_{00} &= - \frac{\rho_{00} - \rho_{00}^e}{T} , & \rho_{00}^e &= 1 \end{aligned} \quad (3.39)$$

o que está em pleno acordo com (3.17), na ausência de campos externos.

Mas esta é uma nova situação!

Se observarmos atentamente o significado do que postulamos em (3.34-5), veremos que, de modo diverso ao representado na figura (3.1), agora cada nível excitado de-

cai diretamente para o estado fundamental. Esta nova situação está indicada na figura (3.2).

Em síntese, buscando uma forma tratável para a equação (3.15), introduzimos uma simplificação que nos conduziu à situação de independência entre os elementos diagonais da matriz densidade em (3.17), a qual está intimamente ligada à particularização do problema para efeitos de relaxação via transições diretas.

Este último exemplo nos mostra que mesmo um simples modelo de relaxação pode tornar complexo o quadro geral de comportamento para um sistema de quatro níveis na presença de radiação.

Entretanto, existe uma situação física que poderá estar bastante próxima do tratamento simplificado aqui desenvolvido. Em condições experimentais, ondas eletromagnéticas na forma de feixes luminosos são focadas em uma re-

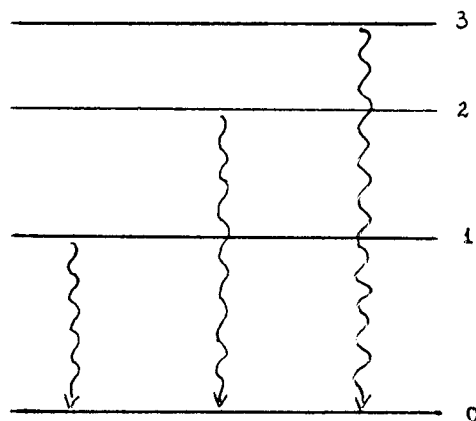


figura (3.2) Vias de decaimento direto para o nível fundamental em um sistema de quatro níveis.

gião do recipiente de vapor com diâmetro da ordem de 100 microns. Se fixarmos nossa atenção dentro dos limites dessa diminuta região, constataremos uma contínua renovação das moléculas causada pelo movimento térmico. Em termos quantitativos, a velocidade de uma molécula correspondente à temperatura ambiente está por volta de  $10^5$  cm/s. O tempo de percurso na região de interação, independente do estado de excitação da molécula, estará portanto em torno de  $10^{-7}$  s.

Esta é uma estimativa bastante grosseira, em que desprezamos alguns efeitos como a difusão e as colisões das moléculas ao longo do feixe. No entanto, ela é suficiente para podermos visualizar uma situação em que os tempos de decaimento entre os níveis excitados são maiores ou próximos ao tempo de percurso das moléculas na região de interação.

Nestas circunstâncias, tudo se passa como se permanecessem as mesmas moléculas durante todo o processo associadas a um decaimento para o nível fundamental via transições diretas, justificando o procedimento simplificado com um único tempo de relaxação longitudinal.

Sistema de Dois Níveis

4.1 Introdução

A imagem mais simples que podemos fazer de um meio quantizado em interação com uma onda luminosa consiste em considerar um sistema composto por dois níveis de energia com transições induzidas por um campo eletromagnético. Mesmo nesta situação, a obtenção de soluções exatas para os elementos da matriz densidade torna-se, quando possível, uma tarefa bastante complexa.

Na seção 4.2 tentaremos nos aproximar destas soluções usando o método perturbativo desenvolvido no capítulo anterior para o caso em que o sistema está em ressonância com o campo aplicado. Os resultados assim obtidos serão então comparados às soluções exatas\*, visando uma melhor compreensão das potencialidades e limitações do cálculo perturbativo. Tendo em vista a viabilidade da determinação de soluções relativamente simples, consideraremos os tempos de relaxação, longitudinal e transversal, iguais a uma única constante  $T$ .

---

\* A expressão "soluções exatas" não está sendo usada em seu sentido rigoroso, uma vez que no cálculo destas soluções utilizaremos uma aproximação, denominada RWA, como veremos mais adiante.

Um outro caso particular, que pode ser encarado como complementar ao primeiro, será tratado na seção 4.3. Aí analisaremos, com o mesmo procedimento, um sistema de dois níveis com transição próxima à ressonância com o campo aplicado. Mais uma vez a bem da simplicidade, desta feita buscaremos uma resposta na ausência de efeitos de relaxação.

Antes de iniciarmos o cálculo dos elementos da matriz densidade, é interessante transformar a equação (3.29),

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iw_{mn} + \Gamma_{mn}\right) \rho_{mn}^{(p)} = \frac{1}{i\hbar} \left[ H', \rho^{(p-1)} \right]_{mn}, \quad p \geq 1 \quad (4.1)$$

com,

$$H'_{ij} = -\mu_{ij}^x E \quad (4.2)$$

$$E = \frac{\tilde{E}}{2} e^{i(kz - \omega t)} + \text{c.c.} \quad (4.3)$$

onde c.c. denota o complexo conjugado do termo anterior, e a condição de contorno (3.30)

$$\rho_{mn}(t=0) = \rho_{mn}^e = \delta_{m0} \delta_{n0} \quad (4.4)$$

em uma forma mais explícita

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + iw_{mn} + \Gamma_{mn}\right) \rho_{mn}^{(p)} &= \frac{i}{2} \sum_{\ell} \left[ (\alpha_{m\ell} e^{i(kz - \omega t)} + \text{c.c.}) \rho_{\ell n}^{(p-1)} - \right. \\ &\left. - \rho_{m\ell}^{(p-1)} (\alpha_{\ell n} e^{i(kz - \omega t)} + \text{c.c.}) \right], \quad p \geq 1 \quad (4.5) \end{aligned}$$

onde

$$\alpha_{ij} = \frac{\mu_{ij}^x E}{\hbar} \quad (4.6)$$

A aplicação direta desta fórmula nos permitirá encontrar sucessivamente valores de ordem crescente da ex pansão perturbativa dos elementos da matriz densidade.

#### 4.2 Caso Ressonante com Relaxação

##### (a) Cálculo Perturbativo

Consideremos o sistema de dois níveis separados por uma energia de transição,

$$E_1 - E_0 = \hbar(w_1 - w_0) = \hbar w_{10} \quad (4.7)$$

e o campo (4.3) aplicado em ressonância, isto é,  $w \approx w_{10}$ . Esta situação está esquematizada na figura (4.1).

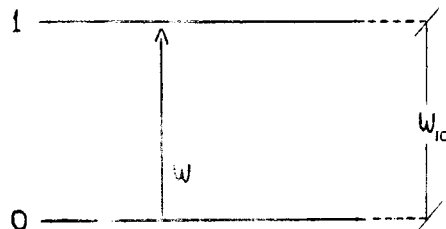


Figura (4.1): Caso ressonante em um sistema de dois níveis. Diagrama com energias em unidades de  $\hbar$ .

Em ordem zero ( $p = 0$ ), o sistema encontra-se em equilíbrio térmico não-perturbado, sendo descrito pelas igualdades

$$\rho_{00}^{(0)} = 1 \quad (4.8)$$

$$\rho_{11}^{(0)} = \rho_{10}^{(0)} = \rho_{01}^{(0)} = 0$$

Para obtermos os elementos de  $\rho$  em primeira aproximação, utilizamos (4.5) com  $\mathbf{p} = 1$ . Partindo de (4.8), com todos os  $\Gamma_{mn}$ 's iguais a uma única constante  $\Gamma$ , chegamos à igualdade,

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iw_{10} + \Gamma\right) \rho_{10}^{(1)} = \frac{i}{2} (\alpha_{10} e^{i(kz-wt)} + c.c.) \rho_{00}^{(0)} \quad (4.9)$$

onde os elementos diagonais de  $\alpha$  se anulam, pois este é um operador de paridade ímpar.

Para resolver esta equação diferencial linear de primeira ordem, utilizamos o fator de integração (vide apêndice A),

$$\text{F.I.} = e^{\int (iw_{10} + \Gamma) dt} = e^{(iw_{10} + \Gamma)t}$$

de modo a obter a expressão facilmente integrável,

$$\rho_{10}^{(1)} e^{iw_{10}t} e^{\Gamma t} = \frac{i}{2} \int \alpha_{10} (e^{ikz} e^{-iwt} + c.c.) e^{iw_{10}t} e^{\Gamma t} dt + C$$

chegando então à solução geral



$$\rho_{10}^{(1)} = -\frac{\alpha_{10}}{2} \frac{e^{ikz} e^{-i\omega t}}{\omega - \omega_{10} + i\Gamma} + \frac{\alpha_{10}}{2} \frac{e^{-ikz} e^{i\omega t}}{\omega + \omega_{10} - i\Gamma} + C e^{-i\omega_{10}t} e^{-\Gamma t} \quad (4.10)$$

A primeira parcela à direita, com denominador envolvendo a diferença entre a frequência do campo aplicado e a frequência de transição entre os níveis do sistema, cresce à medida em que nos aproximamos da situação de ressonância. Por esta razão, ela é usualmente denominada "termo de ressonância". Quando isto ocorre, o termo anti-ressonante, envolvendo a soma de frequências, torna-se muito menor que o primeiro e pode ser desprezado. Este procedimento simplifica bastante o cálculo que estamos fazendo e será empregado por diversas vezes daqui em diante.

Quanto à terceira parcela, esta contém uma constante a determinar pelas condições iniciais, um termo oscilatório à frequência de transição e um fator de decaimento, tendo o inverso do tempo de relaxação como parâmetro. Este fator faz com que a contribuição da terceira parcela seja significativa apenas no caso transiente ( $t \lesssim T$ ) e nos permite fazer uma interessante analogia com a oscilação forçada de uma mola clássica amortecida. À medida em que aumenta o tempo de interação, a contribuição em que o sistema oscila à sua "frequência natural" torna-se cada vez menor até chegarmos à situação estacionária ( $t \gg T$ ), na qual o sistema oscila à frequência da perturbação aplicada.

Adaptando (4.10) para a situação de ressonância que estamos considerando, obtemos

$$\rho_{10}^{(1)} \approx i \frac{\alpha_{10}}{2} \frac{1 - e^{-\Gamma t}}{\Gamma} e^{ikz} e^{-i\omega t} \quad (4.11)$$

onde utilizamos as condições de contorno (4.4). O outro elemento da matriz densidade não nulo em 1ª ordem de aproximação é determinado diretamente pela propriedade (1.14c)

$$\rho_{01}^{(1)} = \rho_{10}^{(1)*} \quad (4.12)$$

Estas duas últimas igualdades nos permitem passar à obtenção dos elementos diagonais de  $\rho$  em 2ª ordem. Aqui, assim como nos próximos cálculos semelhantes a este, procederemos de maneira análoga ao tratamento desenvolvido em 1ª ordem, admitidas implicitamente as justificativas ali apresentadas. A equação (4.5) torna-se para  $p=2$  e  $m=n=0$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \Gamma\right) \rho_{00}^{(2)} = \frac{i}{2} \alpha_{01} (e^{i(kz-\omega t)} + \text{c.c.}) (\rho_{10}^{(1)} - \rho_{01}^{(1)}) \quad (4.13)$$

Usando (4.11) e (4.12), esta equação torna-se,

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \Gamma\right) \rho_{00}^{(2)} \approx -\frac{\alpha_{01}^2}{2\Gamma} (1 - e^{-\Gamma t}) \quad (4.14)$$

onde os termos anti-ressonantes foram desprezados de antemão.

Esta equação tem como solução ,

$$\rho_{00}^{(2)} \approx - \frac{\alpha_{01}^2}{2\Gamma^2} [1 - (\Gamma t + 1) e^{-\Gamma t}] \quad (4.15)$$

onde foi lembrada a condição de contorno (4.4), com

$$\rho_{00}^{(2)}(t=0) = 0.$$

Para  $p=2$  e  $m = n = 1$ , (4.5) torna-se

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \Gamma\right) \rho_{11}^{(2)} = \frac{i}{2} \alpha_{10} (e^{i(kz-wt)} + c.c.) (\rho_{01}^{(1)} - \rho_{10}^{(1)}) \quad (4.16)$$

Comparando esta equação com (4.13) e reconhecendo que  $\rho_{11}^{(2)}$  satisfaz o mesmo tipo de condição inicial que  $\rho_{00}^{(2)}$ , concluímos diretamente que

$$\rho_{11}^{(2)} = - \rho_{00}^{(2)} \quad (4.17)$$

Fisicamente, esta relação está de acordo com a conservação do número de ocupação total do sistema.

Em 3ª ordem, de (4.5) obtemos a equação para

$$\rho_{10}^{(3)},$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iw + \Gamma\right) \rho_{10}^{(3)} = \frac{i}{2} \alpha_{10} (e^{i(kz-wt)} + c.c.) (\rho_{00}^{(2)} - \rho_{11}^{(2)}) \quad (4.18)$$

onde já consideramos a condição de ressonância  $w = w_{10}$ . Desprezados os termos anti-ressonantes, utilizadas (4.15), (4.17) e (4.4), obtemos a sua solução aproximada,

$$\rho_{10}^{(3)} = i \frac{\alpha_{10}^3}{2\Gamma^3} \left[ (1 + \Gamma t + \frac{(\Gamma t)^2}{2}) e^{-\Gamma t} - 1 \right] e^{i(kz - \omega t)}, \quad \rho_{01}^{(3)} = \rho_{10}^{(3)*} \quad (4.19)$$

composta de um termo transiente e outro que subsiste na situação estacionária.

Utilizando este resultado na equação (4.5) com  $p = 4$ ,

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \Gamma \right) \rho_{00}^{(4)} = \frac{i}{2} \alpha_{01} (e^{i(kz - \omega t)} + \text{c.c.}) (\rho_{10}^{(3)} - \rho_{01}^{(3)}) \quad (4.20)$$

e, procedendo de modo análogo, encontramos as expressões para os termos diagonais de  $\rho$  em 4ª ordem

$$\rho_{00}^{(4)} = \frac{\alpha_{01}^4}{2\Gamma^4} \left[ 1 - \left( 1 + \Gamma t + \frac{(\Gamma t)^2}{2} + \frac{(\Gamma t)^3}{6} \right) e^{-\Gamma t} \right], \quad \rho_{11}^{(4)} = -\rho_{00}^{(4)}. \quad (4.21)$$

Neste ponto, podemos fazer uma breve observação, "ad hoc" para uma teoria semi-clássica. Considerando (4.15) e (4.6), notamos que os termos em 2ª ordem dos elementos diagonais da matriz densidade dependem linearmente da intensidade da luz aplicada, correspondendo a processos que envolvem um único fóton por transição. Já na expressão acima, a dependência quadrática das densidades de população na intensidade nos sugere a presença dos processos de dois fótons.

Definindo convenientemente,

$$\epsilon \equiv \frac{t}{T} = \Gamma t$$

$$\zeta \equiv \alpha_{01} T = \frac{\alpha_{01}}{\Gamma}$$
(4.22)

podemos sintetizar os resultados desta seção, até a 4<sup>a</sup> ordem da expansão perturbativa, nas seguintes expressões

$$\rho_{00} \approx 1 - \frac{\zeta^2}{2} \left[ 1 - (1+\epsilon) e^{-\epsilon} \right] + \frac{\zeta^4}{2} \left[ 1 - \left( 1 + \epsilon + \frac{\epsilon^2}{2} + \frac{\epsilon^3}{6} \right) e^{-\epsilon} \right],$$
(4.23)

$$\rho_{11} = 1 - \rho_{00}$$
(4.24)

Esta nova notação tornará mais clara a comparação destes resultados com os advindos do cálculo exato, assunto de nossas próximas considerações.

### (b) Cálculo Exato

Utilizando a igualdade (3.26), o conjunto das equações diferenciais que governam os elementos da matriz densidade, com um único tempo de relaxação  $T$ , pode ser escrito

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + iw_{10} + \Gamma \right) \rho_{10} = \frac{1}{i\hbar} (H'_{10} \rho_{00} - \rho_{11} H'_{10})$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} - iw_{10} + \Gamma \right) \rho_{01} = \frac{1}{i\hbar} (-\rho_{00} H'_{01} + H'_{01} \rho_{11})$$
(4.25)

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \Gamma\right) (\rho_{00} - 1) = \frac{1}{i\hbar} (H'_{01} \rho_{10} - \rho_{01} H'_{10}) \quad (4.25)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \Gamma\right) \rho_{11} = \frac{1}{i\hbar} (H'_{10} \rho_{01} - \rho_{10} H'_{10})$$

Fazendo valer a condição de ressonância  $w = w_{10}$  e supondo a seguinte forma para os elementos não-diagonais,

$$\rho_{01} = \lambda_{01}(t) e^{-i(kz-wt)} \quad (4.26)$$

$$\rho_{10} = \lambda_{10}(t) e^{i(kz-wt)}, \quad \lambda_{10} = \lambda_{01}^*$$

as equações (4.25) tornam-se,

$$\dot{\lambda}_{10} + \Gamma \lambda_{10} = \frac{i}{2} \alpha_{10} (1 + e^{-2i(kz-wt)}) (\rho_{00} - \rho_{11}) \quad (4.27)$$

$$\dot{\lambda}_{01} + \Gamma \lambda_{01} = \frac{i}{2} \alpha_{01} (1 + e^{2i(kz-wt)}) (\rho_{11} - \rho_{00})$$

$$\dot{\rho}_{00} + \Gamma \rho_{00} = \frac{i}{2} \alpha_{01} (e^{i(kz-wt)} + c.c.) (\lambda_{10} e^{i(kz-wt)} - c.c.) + \Gamma$$

$$\dot{\rho}_{11} + \Gamma \rho_{11} = \frac{i}{2} \alpha_{10} (e^{i(kz-wt)} + c.c.) (\lambda_{01} e^{-i(kz-wt)} - c.c.)$$

onde consideramos (4.2), (4.3) e (4.6).

Se definirmos ,

$$\omega(t) = \rho_{00} - \rho_{11}$$

$$v(t) = i (\lambda_{10} - \lambda_{01}) \quad (4.28)$$

$$\mu(t) = \lambda_{10} + \lambda_{01}$$

e combinarmos convenientemente as equações (4.27), obtemos ,

$$\dot{\mu} + \Gamma\mu = 0$$

$$\dot{v} + \Gamma v = - \alpha_{10} \omega \quad (4.29)$$

$$\dot{\omega} + \Gamma(\omega-1) = \alpha_{10} v$$

onde os termos que oscilam à frequência  $2\omega$ , invertendo seus valores  $10^{15}$  e  $10^{16}$  vezes em um segundo quando trabalhamos com frequências óticas, foram desprezados. Esta aproximação é conhecida na literatura como RWA ("Rotating Wave Approximation") [AE 57].

O conjunto de equações (4.29), associado às condições iniciais (4.4) na forma,

$$\mu(0) = 0$$

$$v(0) = 0 \quad (4.30)$$

$$\omega(0) = 1$$

apresenta como solução para a diferença entre densidades de população (vide apêndice B)

$$\omega(t) = \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + \alpha_{10}^2} + \left( \frac{\alpha_{10}^2}{\Gamma^2 + \alpha_{10}^2} \cos \alpha_{10}t + \frac{\alpha_{10} \Gamma}{\Gamma^2 + \alpha_{10}^2} \operatorname{sen} \alpha_{10}t \right) e^{-\Gamma t} . \quad (4.31)$$

Utilizando a propriedade (1.14b), que expressa a conservação do número de ocupação total do sistema,

$$\operatorname{Tr} \rho(t) = \rho_{00}(t) + \rho_{11}(t) = 1, \quad \forall t \quad (4.32)$$

juntamente com a primeira das igualdades (4.28), encontramos as soluções exatas de (4.25),

$$\rho_{11}(t) = \frac{1}{2} \frac{\alpha_{10}^2 T^2}{1 + \alpha_{10}^2 T^2} - \frac{1}{2} \left( \frac{\alpha_{10}^2 T^2}{1 + \alpha_{10}^2 T^2} \cos at + \frac{\alpha_{10} T}{1 + \alpha_{10}^2 T^2} \operatorname{sen} at \right) e^{-t/T} \quad (4.33)$$

$$\rho_{00}(t) = \frac{1 + \alpha_{10}^2 T^2 / 2}{1 + \alpha_{10}^2 T^2} + \frac{1}{2} \left( \frac{\alpha_{10}^2 T^2}{1 + \alpha_{10}^2 T^2} \cos at + \frac{\alpha_{10} T}{1 + \alpha_{10}^2 T^2} \operatorname{sen} at \right) e^{-t/T} \quad (4.34)$$

que satisfazem às condições iniciais (4.4).

Quando  $t \ll T$ , expandindo  $\cos at$  e  $\operatorname{sen} at$  em potências do argumento  $at$ , assumido suficientemente pequeno para que seja necessário considerar apenas até os termos lineares da expansão, obtemos

$$\rho_{11} \approx \frac{1}{2} \frac{\alpha_{10}^2 T^2}{1 + \alpha_{10}^2 T^2} - \frac{1}{2} \left( \frac{\alpha_{10}^2 T^2}{1 + \alpha_{10}^2 T^2} + \frac{\alpha_{10} T}{1 + \alpha_{10}^2 T^2} t \right) \left( 1 - \frac{t}{T} \right)$$



e as soluções tornam-se

$$\rho_{11} \approx t^2, \quad \rho_{00} = 1 - \rho_{11} \quad (4.35)$$

onde notamos que para a situação transiente, com  $\alpha t$  pequeno, devemos esperar um crescimento parabólico da população do nível excitado à medida em que aumenta o tempo de interação.

No outro extremo em que  $t \gg T$ , os primeiros termos de (4.33) e (4.34) passam a predominar. De frente com, então, com as soluções independentes do tempo,

$$\rho_{11} \approx \frac{1}{2} \frac{\alpha_{10}^2 T^2}{1 + \alpha_{10}^2 T^2}, \quad \rho_{00} = 1 - \rho_{11} \quad (4.36)$$

correspondentes ao regime estacionário em que se encontra o sistema.

Estes dois aspectos podem ser visualizados nas curvas em linha contínua nos gráficos (4.1) a (4.5), ao final desta seção.

### (c) Comparação e Conclusões

Considerando as definições (4.22), a solução exata (4.34) pode ser escrita

$$\rho_{00} = \frac{1 + \zeta^2/2}{1 + \zeta^2} + \frac{1}{2} \left( \frac{\zeta^2}{1 + \zeta^2} \cos \varepsilon \zeta + \frac{\zeta}{1 + \zeta^2} \sin \varepsilon \zeta \right) e^{-\varepsilon} \quad (4.37)$$

$$\rho_{11} = 1 - \rho_{00}$$

Se fizermos as expansões em série de Maclaurin,

$$(1 + \zeta^2)^{-1} = 1 - \zeta^2 + \zeta^4 - \dots, \quad \zeta^2 < 1$$

$$\cos \varepsilon \zeta = 1 - \frac{(\varepsilon \zeta)^2}{2} + \frac{(\varepsilon \zeta)^4}{4!} - \dots \quad (4.38)$$

$$\sin \varepsilon \zeta = \varepsilon \zeta - \frac{(\varepsilon \zeta)^3}{3!} + \frac{(\varepsilon \zeta)^5}{5!} - \dots$$

e assumirmos satisfeitas as condições,

$$\zeta^2 \ll 1, \quad \zeta = \alpha_{01} T \quad (4.39)$$

$$(\varepsilon \zeta)^2 \ll 1, \quad \varepsilon \zeta = \alpha_{01} t \quad (4.40)$$

de modo a predominarem fortemente os primeiros termos em (4.38), obteremos, agrupando a expressão resultante de (4.37) em potências de até 4ª ordem em  $\zeta$ ,

$$\rho_{00} = 1 - \frac{\zeta^2}{2} \left[ 1 - (1 + \varepsilon) e^{-\varepsilon} \right] + \frac{\zeta^4}{2} \left[ 1 - \left( 1 + \varepsilon + \frac{\varepsilon^2}{2} + \frac{\varepsilon^3}{6} \right) e^{-\varepsilon} \right] \quad (4.41)$$

que é justamente o resultado (4.23) do cálculo perturbativo.

Desta forma, constatamos que os resultados da expansão da solução exata em potências de  $\zeta$  correspondem aos termos em  $\zeta^p$  gerados em ordem  $p$  pelo cálculo perturbativo quando satisfeitas as condições (4.39) e (4.40). Esta constatação analítica é confirmada no gráfico (4.1) pela coincidência inicial das curvas pontilhadas, representando os resultados do cálculo perturbativo em até 2ª e 4ª ordens, com a cur

va em linha contínua da solução exata.

Ainda neste gráfico, podemos observar que, mesmo quando o tempo de interação é várias vezes maior que o tempo de relaxação  $T$ , o resultado em até 4ª ordem mantém-se bastante próximo (com desvio menor que 1%) ao resultado exato, evidenciando a validade do cálculo perturbativo para pequenos ângulos  $\zeta$ .

Este fato pode ser explicado da seguinte maneira. Quando o intervalo de tempo em que a luz perturba o meio é maior do que  $T$ , os efeitos aleatórios interrompem a interação coerente, fazendo com que  $\zeta = \alpha_{10}T$  seja uma medida de sua magnitude. Dado um meio com determinados valores para  $\mu_{10}$  e  $T$ , o cálculo perturbativo será válido para campos fracos, satisfazendo à relação

$$\zeta^2 = \left( \frac{\mu_{10}^x \bar{E}}{\hbar} \right)^2 T^2 \ll 1 \quad (4.42)$$

Para um valor maior de  $\zeta$ ,  $\pi/2$  por exemplo, sua validade fica bem mais limitada. Analisando o gráfico (4.3), podemos dividi-lo em tres regiões principais. Na primeira, com  $\epsilon$  aproximadamente entre 0 e 0,6, o resultado em até 2ª ordem do cálculo perturbativo é uma boa aproximação (com desvio menor que 10%). A dependência linear deste resultado na intensidade do campo indica que nesta região predominam os processos de um único fóton. Daí até  $\epsilon \approx 1,5$ , é satisfatória a aproximação em 4ª ordem, sendo também importantes os processos de dois fótons. Na terceira região, com  $\epsilon > 1,5$ , tornam-se significativos os processos de tres ou

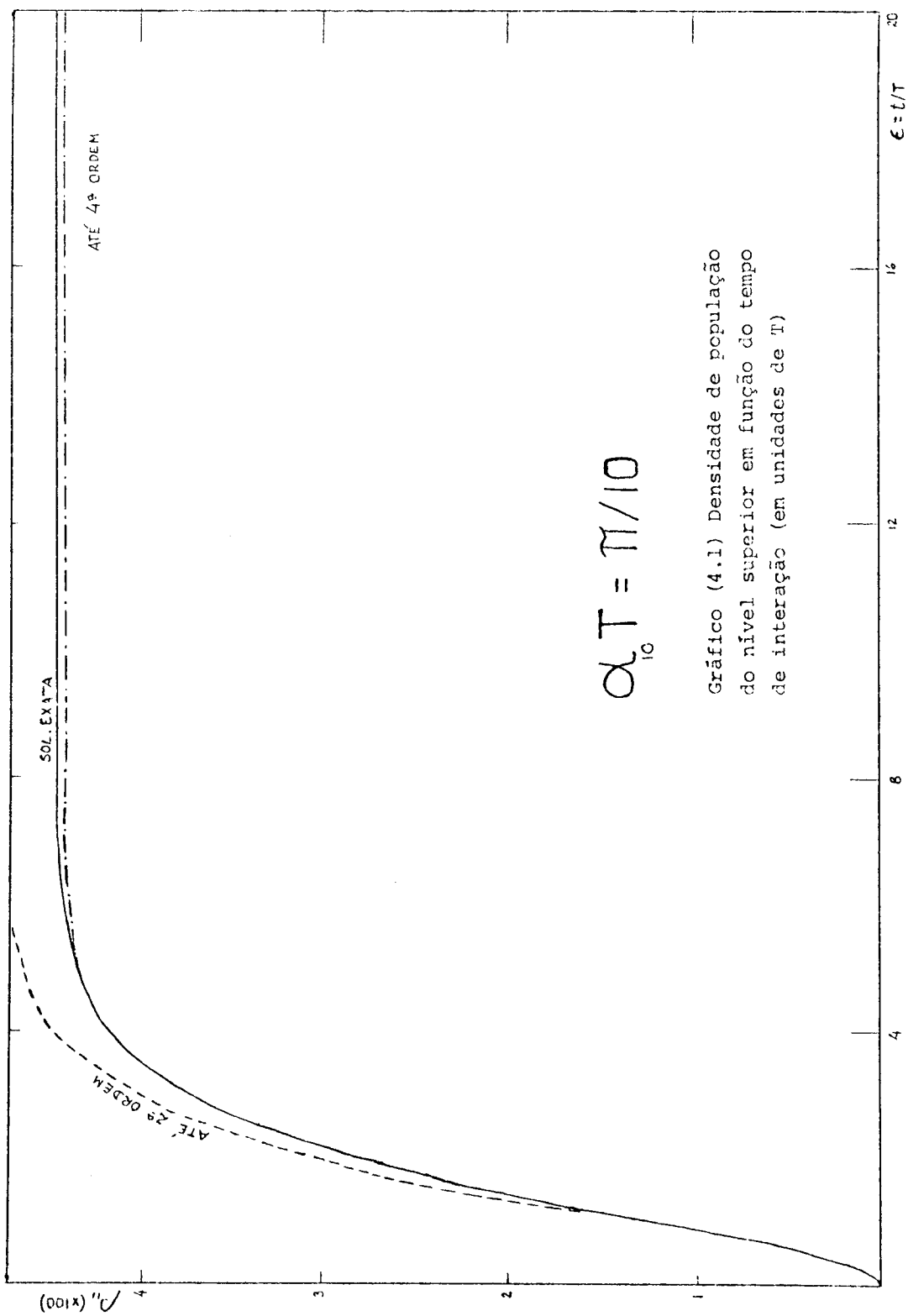
mais fótons, invalidando as aproximações até agora obtidas pelo cálculo perturbativo.

Nos gráficos (4.4) e (4.5), com  $\zeta > \frac{\pi}{2}$ , notamos que estas aproximações são válidas apenas até um tempo  $t < T$ . Nestes casos, vemos que a expansão perturbativa pode ser aplicada com sucesso para campos fortes em regime pulso do com a condição adicional,

$$\frac{\mu_{10}^x \tilde{E}}{2\hbar} t_c \ll 1, \quad t_c < T \quad (4.43)$$

onde  $t_c$  é o tempo característico do pulso do laser.

Em última análise, comparando os gráficos (4.1) a (4.5) em seu conjunto, constatamos uma estreita ligação entre a intensidade do campo aplicado, o número de ocupação do nível superior e os limites de validade do cálculo perturbativo. Assumindo um tempo de relaxação  $T$  fixo para o meio, quando aumentarmos a intensidade do campo, o valor estacionário do número de ocupação do nível excitado aumenta (de aproximadamente 4 a 50%), enquanto a região de validade do cálculo perturbativo restringe-se a valores cada vez menores do tempo de interação.



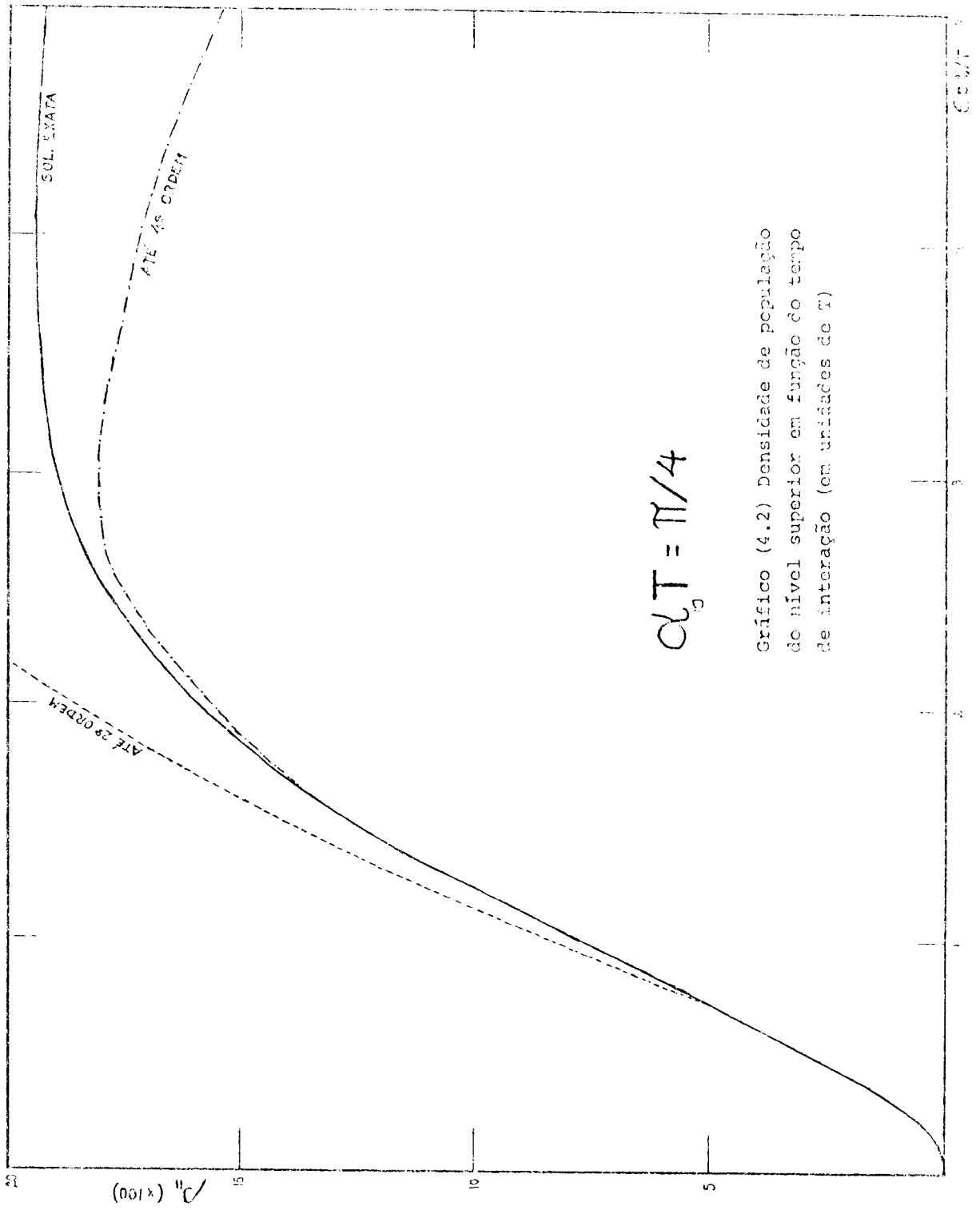


Gráfico (4.2) Densidade de população de nível superior em função do tempo de interação (em unidades de T)

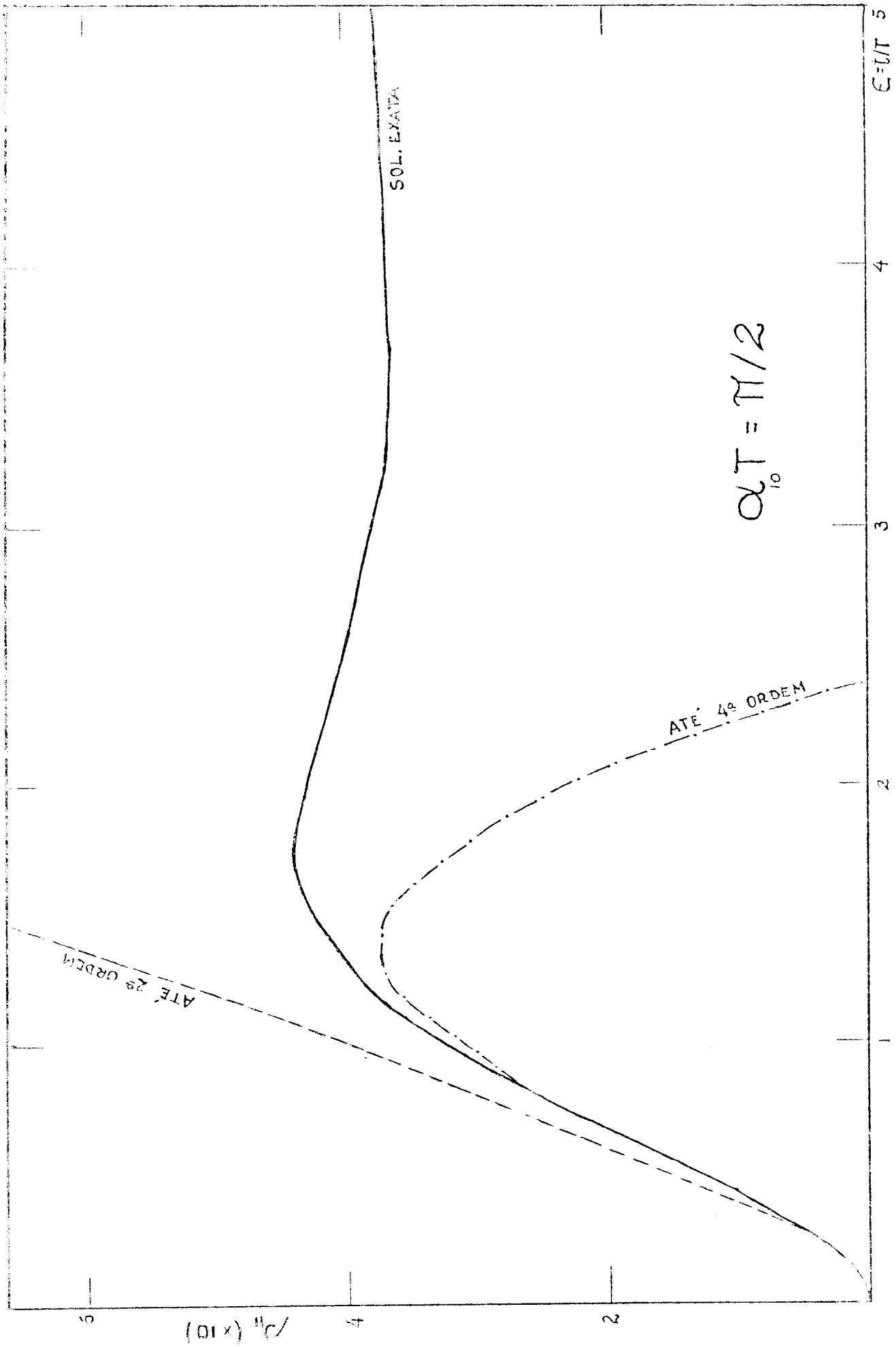


Gráfico (4.3) Densidade de população do nível superior em função do tempo de interação (em unidades de  $T$ )

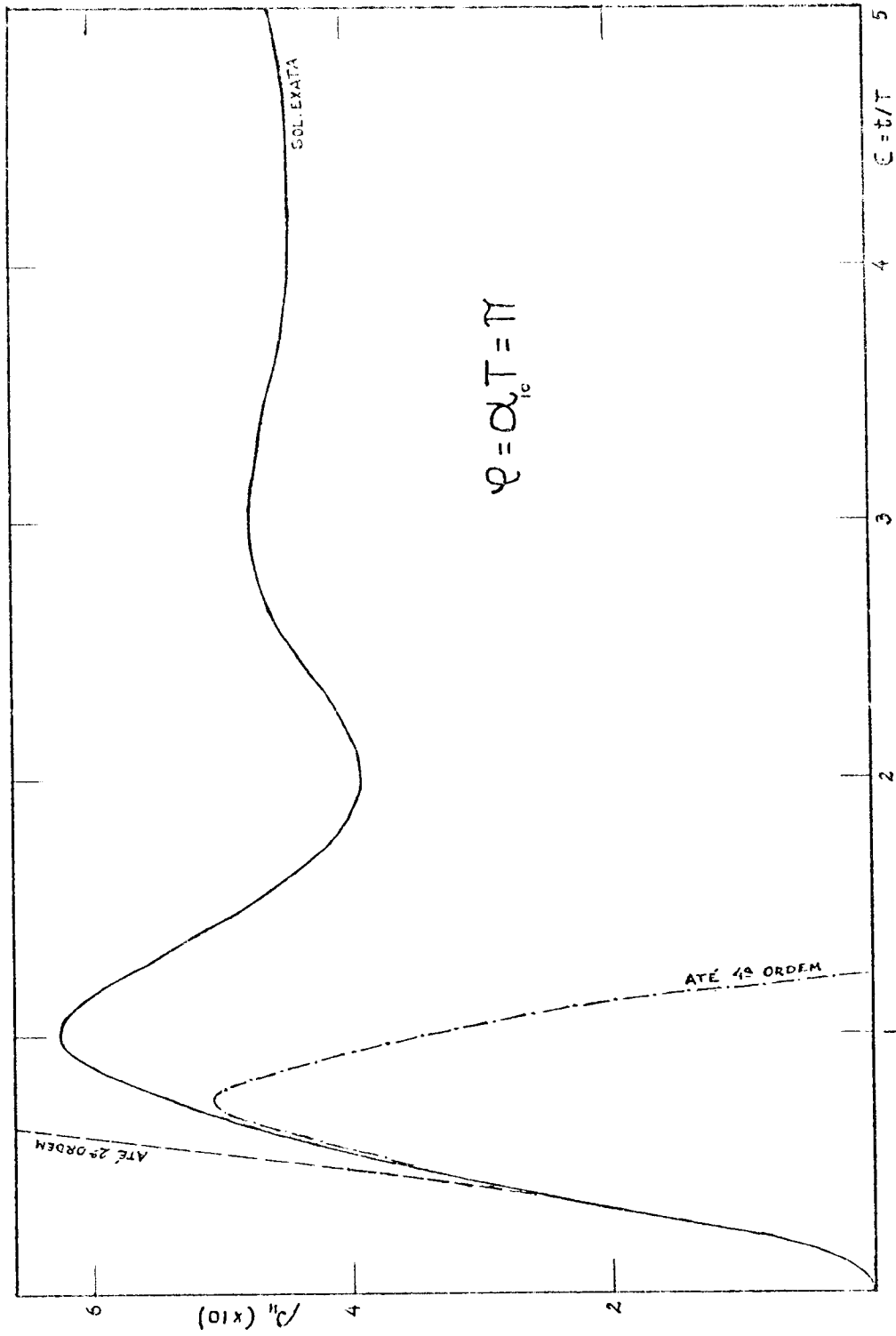
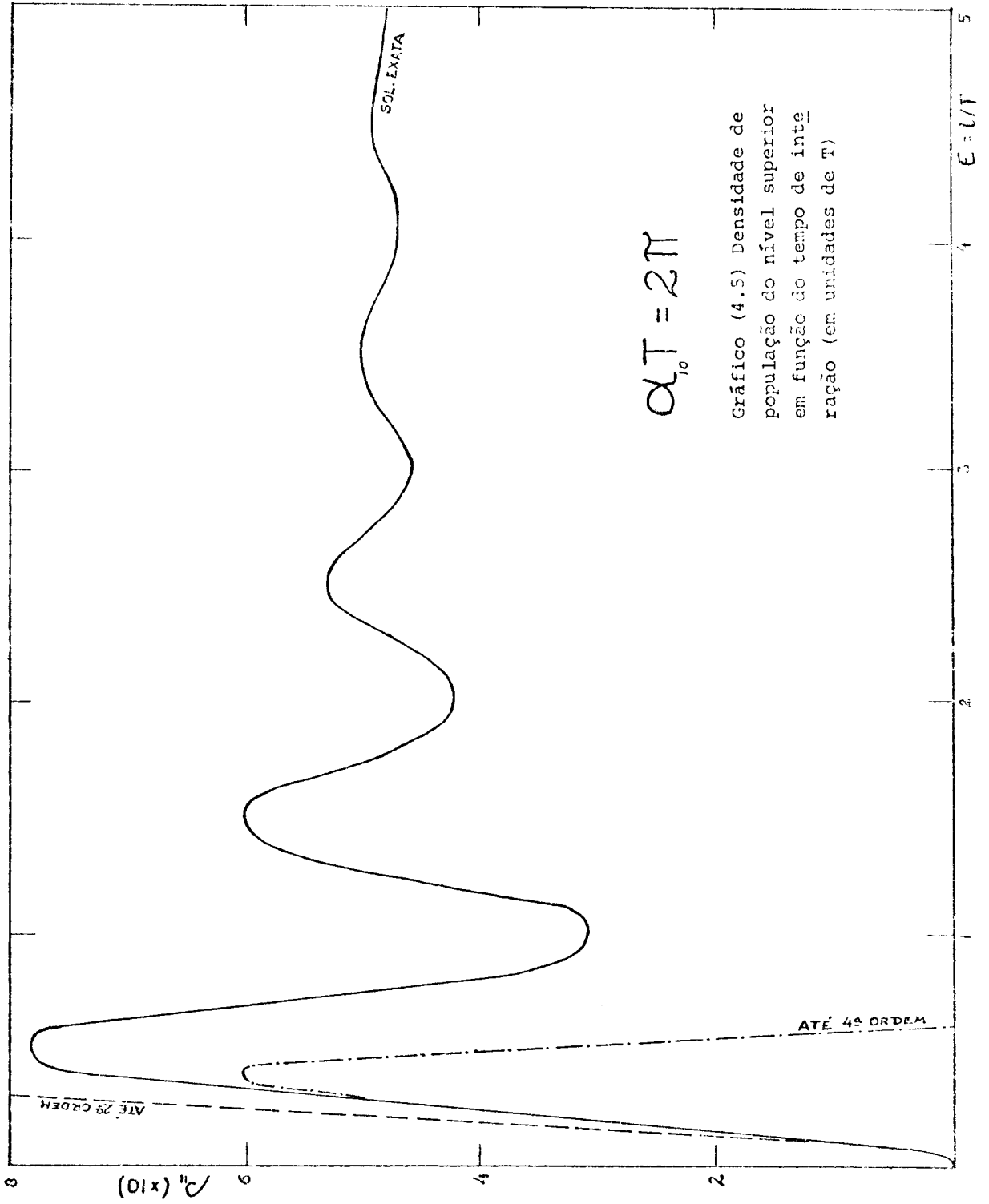


Gráfico (4.4) Densidade de população do nível superior em função do tempo de interação (em unidades de T)





### 4.3 Caso Quase-Ressonante Sem Relaxação

#### (a) Cálculo Perturbativo

Consideremos o sistema de dois níveis na situação de quase-ressonância esquematizada na figura (4.2), com deslocamento de frequência

$$\Delta w = w - w_{10} , \quad w_{10} - w_1 = w_0 . \quad (4.45)$$

Quando em equilíbrio térmico não-perturbado, este sistema pode ser descrito pelas igualdades

$$\rho_{00}^{(0)} = 1 , \quad \rho_{11}^{(0)} = \rho_{10}^{(0)} = \rho_{01}^{(0)} = 0 . \quad (4.46)$$

Nesta seção desenvolveremos o caso simples em que não há efeitos de relaxação, correspondendo a um tempo de decaimento infinito. Assim sendo, a equação (4.5) em primeira aproximação toma a forma,

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + iw_{10} \right) \rho_{10}^{(1)} = \frac{i}{2} (\alpha_{10} e^{i(kz-wt)} + c.c.) \rho_{00}^{(0)} \quad (4.47)$$

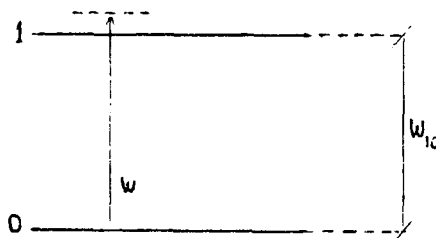


figura (4.2) Caso quase-ressonante em um sistema de dois níveis.

de modo que, desenvolvendo um procedimento semelhante ao empregado na seção anterior obtemos,

$$\rho_{10}^{(1)} \approx -\frac{\alpha_{10}}{2\Delta\omega} (e^{-i\omega t} - e^{-i\omega_{10}t}) e^{ikz}, \quad \rho_{01}^{(1)} = \rho_{10}^{(1)*} \quad (4.48)$$

onde notamos que trata-se de uma situação em que há uma mistura de oscilações, sendo significativos tanto o termo à frequência do campo aplicado como o que oscila à "frequência natural" do sistema.

Da equação,

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{00}^{(2)} = \frac{i}{2} \alpha_{01} (e^{i(kz-\omega t)} + \text{c.c.}) (\rho_{10}^{(1)} - \rho_{01}^{(1)}) \quad (4.49)$$

com (4.4) e (4.48), encontramos os elementos diagonais de  $\rho$  em 2ª ordem,

$$\rho_{00}^{(2)} \approx -\frac{\alpha_{01}^2}{2\Delta\omega^2} [1 - \cos(\Delta\omega \cdot t)] \quad , \quad \rho_{11}^{(2)} = -\rho_{00}^{(2)} \quad (4.50)$$

indicando uma diminuição da população do nível fundamental, com correspondente acréscimo no nível superior.

Utilizando este resultado e as condições iniciais (4.4) na equação,

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + i\omega_{10}\right) \rho_{10}^{(3)} = \frac{i}{2} \alpha_{10} (e^{i(kz-\omega t)} + \text{c.c.}) (\rho_{00}^{(2)} - \rho_{11}^{(2)}) \quad (4.51)$$

chegamos aos elementos não-diagonais em 3ª ordem,

$$\rho_{10}^{(3)} = \frac{\alpha_{10}^3}{2\Delta\omega^3} \left[ e^{-i\omega t} + \frac{1}{4} e^{-i(\omega+\Delta\omega)t} - \left(\frac{5}{4} - \frac{i}{2}\Delta\omega \cdot t\right) e^{-i\omega t} \right] e^{ikz},$$

$$\rho_{01}^{(3)} = \rho_{10}^{(3)*} \quad (4.52)$$

que, devidamente utilizados com as condições iniciais (4.4) na equação diferencial,

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{00}^{(4)} = \frac{1}{2} \alpha_{01} (e^{-(kz-\omega t)} + \text{c.c.}) (\rho_{10}^{(3)} - \rho_{01}^{(3)}) \quad (4.53)$$

permitem-nos obter os termos em 4ª ordem dos elementos diagonais da matriz densidade

$$\rho_{00}^{(4)} = \frac{\alpha_{01}^4}{2\Delta\omega^4} \left[ 1 - \cos(\Delta\omega \cdot t) - \frac{\Delta\omega \cdot t}{2} \text{sen}(\Delta\omega \cdot t) \right] \quad (4.54)$$

Aqui também torna-se conveniente definir,

$$\delta \equiv \Delta\omega \cdot t$$

$$\xi \equiv \alpha_{01} / \Delta\omega \quad (4.55)$$

de modo que os resultados para as densidades de população em até a 4ª ordem da expansão perturbativa ficam sintetizados pelas expressões

$$\rho_{00} \approx 1 - \frac{\xi^2}{2} (1 - \cos\delta) + \frac{\xi^4}{2} \left( 1 - \cos\delta - \frac{\delta}{2} \text{sen}\delta \right) \quad (4.56)$$

$$\text{e} \quad \rho_{11} = 1 - \rho_{00} \quad (4.57)$$

(b) Cálculo exato

Partindo de (3.29), podemos escrever as equações diferenciais,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + iw_{10}\right) \rho_{10} &= \frac{1}{i\hbar} (H'_{10} \rho_{00} - \rho_{11} H'_{10}) \\ \left(\frac{\partial}{\partial t} - iw_{10}\right) \rho_{01} &= \frac{1}{i\hbar} (-\rho_{00} H'_{01} + H'_{01} \rho_{11}) \\ \frac{\partial}{\partial t} \rho_{00} &= \frac{1}{i\hbar} (H'_{01} \rho_{10} - \rho_{01} H'_{10}) \\ \frac{\partial}{\partial t} \rho_{11} &= \frac{1}{i\hbar} (H'_{10} \rho_{01} - \rho_{10} H'_{01}) \end{aligned} \tag{4.58}$$

que, associadas às condições de contorno (4.4), governam a evolução temporal dos elementos da matriz densidade.

De modo análogo ao que foi feito na seção (4.2b), se combinarmos convenientemente estas equações, usar mos as transformações (4.26) e as definições (4.28), obte remos, através da RWA, o conjunto de equações acopladas

$$\begin{aligned} \dot{\mu} &= -\Delta w v \\ \dot{v} &= -\Delta w \mu + \alpha_{01} \omega \\ \dot{\omega} &= \alpha_{01} v \end{aligned} \tag{4.59}$$

que, com as condições iniciais,

$$\begin{aligned} \mu(0) &= v(0) = 0 \\ \omega(0) &= 1 \end{aligned} \tag{4.60}$$

nos conduz à diferença entre as densidades de população (vide apêndice B)

$$\omega(t) = 1 - \frac{2\alpha_{01}^2}{\alpha_{01}^2 + \Delta w^2} \operatorname{sen}^2 \left( \sqrt{\alpha_{01}^2 + \Delta w^2} \frac{t}{2} \right) \quad (4.61)$$

Usando (4.32), obtemos as soluções exatas de (4.58),

$$\rho_{11}(t) = \frac{\alpha_{01}^2}{\alpha_{01}^2 + \Delta w^2} \operatorname{sen}^2 \left( \sqrt{\alpha_{01}^2 + \Delta w^2} \frac{t}{2} \right) \quad (4.62)$$

$$\rho_{00}(t) = 1 - \rho_{11}(t) \quad (4.63)$$

Em ressonância,  $\Delta w = 0$  e (4.62) fica,

$$\rho_{11}(t) = \operatorname{sen}^2 \frac{\alpha_{01} t}{2} \quad (4.64)$$

concordando com o resultado (4.33) com  $T \rightarrow \infty$ .

### (c) Comparação e Conclusões

Usando as definições (4.55), as soluções exatas (4.62) e (4.63) podem ser escritas

$$\rho_{11} = \frac{\xi^2}{\xi^2 + 1} \operatorname{sen}^2 \left( \sqrt{\xi^2 + 1} \frac{\delta}{2} \right), \quad \rho_{00} = 1 - \rho_{11} \quad (4.65)$$

Aplicando a relação trigonométrica,

$$\operatorname{sen}^2 a = \frac{1 - \cos 2a}{2}$$

(4.65) torna-se

$$\rho_{11} = \frac{1}{2} \frac{\xi^2}{\xi^2 + 1} \left[ 1 - \cos (\xi^2 \delta^2 + \delta^2)^{1/2} \right], \quad \rho_{00} = 1 - \rho_{11} \quad (4.66)$$

Se fizermos as expansões em séries de Maclaurin,

$$(1 + \xi^2)^{-1} = 1 - \xi^2 + \xi^4 - \dots \quad (4.67)$$

$$\cos (\xi^2 \delta^2 + \delta^2)^{1/2} = \cos \delta - \delta \operatorname{sen} \delta \frac{\xi^2}{2} + \dots$$

e assumirmos satisfeitas as condições,

$$\xi^2 \ll 1, \quad \xi = \alpha_{01} / \Delta w \quad (4.68)$$

$$(\delta \xi)^2 \ll 1, \quad \delta \xi = \alpha_{01} t$$

de modo que os primeiros termos em (4.67) sejam muito maiores que os seguintes, obteremos, agrupando a expressão resultante de (4.66) em potências de até 4ª ordem de  $\xi$ ,

$$\rho_{11} \approx \frac{\xi^2}{2} (1 - \cos \delta) - \frac{\xi^4}{2} (1 - \cos \delta - \frac{\delta}{2} \operatorname{sen} \delta), \quad \rho_{00} = 1 - \rho_{11} \quad (4.69)$$

coincidindo exatamente com os resultados (4.56) e (4.57) do cálculo perturbativo. Esta constatação é confirmada no gráfico (4.6) pela coincidência inicial das curvas pontilhadas, representando os resultados do cálculo perturbativo em

até 2ª e 4ª ordens, com a curva em linha contínua, correspondente ao cálculo exato.

Ainda neste gráfico, podemos observar que, mesmo para um tempo de interação muitas vezes maior que  $1/\Delta\omega$ , o resultado em até 4ª ordem mantém-se bastante próximo à solução exata, evidenciando a validade do cálculo perturbativo para pequenos ângulos  $\xi$ .

Podemos compreender este fato se notarmos que para campos satisfazendo à relação,

$$\xi^2 = \left( \frac{\mu_{10}^x \tilde{E}}{\hbar \Delta\omega} \right)^2 \ll 1 \quad (4.70)$$

a igualdade (4.62) torna-se,

$$\rho_{11}(t) \approx \xi^2 \sin \frac{\delta}{2} \quad (4.71)$$

indicando que praticamente não há inversão de população, o que corresponde a uma interação de fraca magnitude.

Para um valor maior de  $\xi$ ,  $\frac{\pi}{2}$  por exemplo, a validade do cálculo perturbativo fica bem mais limitada. Podemos dividir o gráfico (4.8) em tres regiões. Na primeira, com  $\delta$  aproximadamente entre 0 e 0,6, é boa a aproximação em 2ª ordem da expansão perturbativa (com desvio menor que 10% do resultado exato). Daí até  $\delta \approx 1,5$ , é satisfatório o resultado em 4ª ordem do cálculo perturbativo. A dependência quadrática deste resultado na intensidade do campo indica que, além dos processos de um único fóton, serão importantes os de dois fótons. Na terceira região, com



$\delta > 1.5$ , tornam-se significativos os processos de tres ou mais fótons, invalidando as aproximações até agora obtidas da expansão perturbativa.

Nos gráficos (4.9) e (4.10), com  $\xi > \frac{\pi}{2}$ , observamos que estas aproximações são válidas apenas até um tempo  $t < 1/\Delta\omega$ . Nestes casos, quando é satisfeita a condição adicional,

$$\frac{\mu_{10}^x \tilde{E}}{2\hbar} t \ll 1 \quad (4.72)$$

que corresponde à relação (4.43), podemos utilizar com sucesso o cálculo perturbativo.

Em última análise, dos gráficos (4.6) a (4.10) constatamos que a região de validade do cálculo perturbativo torna-se mais limitada à medida em que aumenta a magnitude da interação. Esta, por sua vez, está diretamente associada ao número de ocupação do estado superior do sistema, cujo valor máximo aumenta aproximadamente de 9 a 97 % quando  $\xi$  varia de  $\pi/10$  a  $2\pi$ . Este significativo aumento pode ser compreendido se passarmos da situação com interação de fraca magnitude descrita pelas relações (4.70) e (4.71) para o outro extremo, em que,

$$\xi^2 \gg 1, \quad \alpha_{01}^2 \gg \overline{\Lambda\omega}^2 \quad (4.73)$$

de modo que (4.62) torna-se,

$$\rho_{11}(t) \approx \text{sen}^2 \frac{\alpha_{01} t}{2} \quad (4.74)$$

indicando que para um tempo  $t = \pi/\alpha_{01}$  ocorre uma inversão praticamente total do sistema, como pode ser verificado no gráfico (4.10).

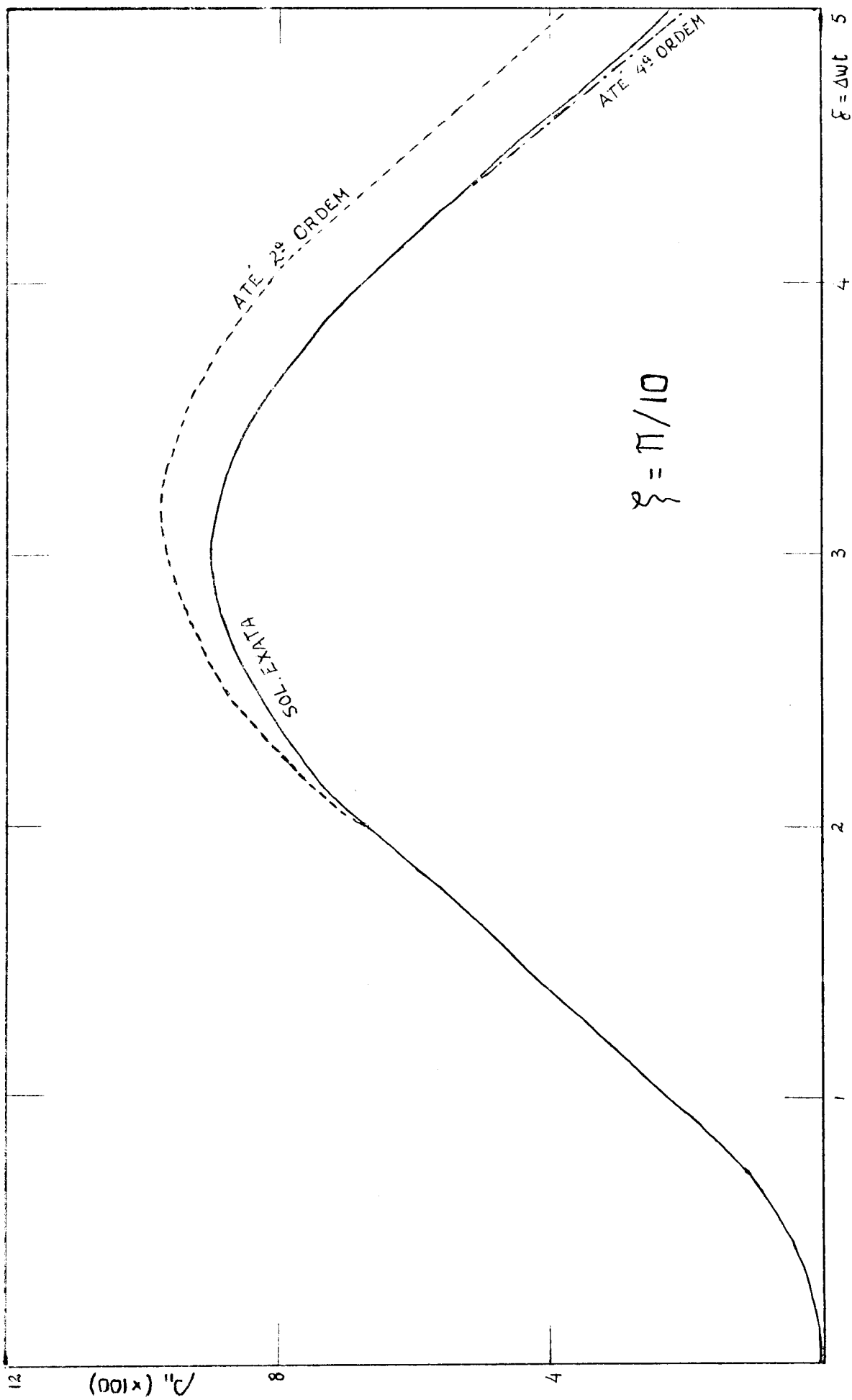
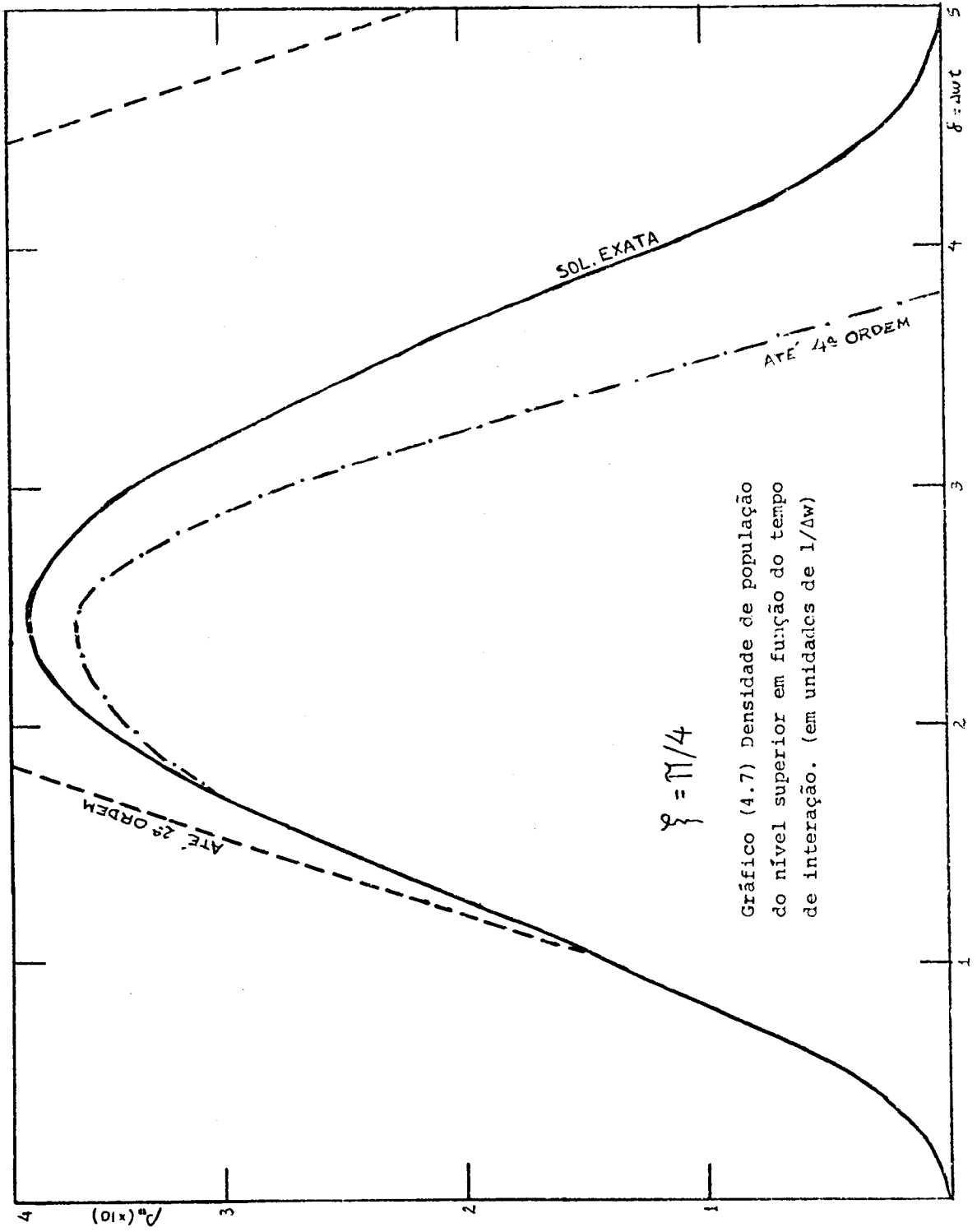
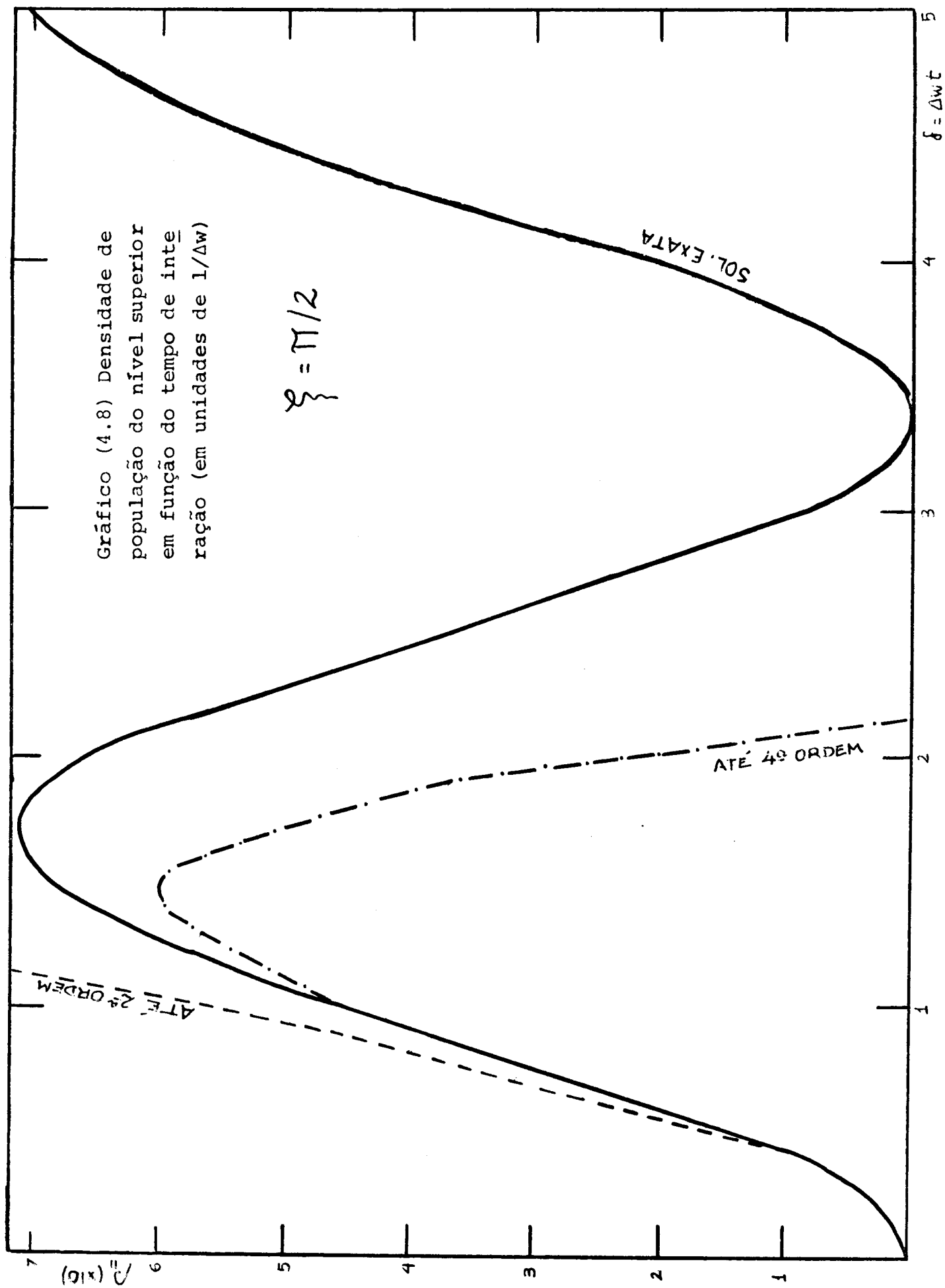


Gráfico (4.6) Densidade de população do nível superior em função do tempo de interação  
(em unidades de  $1/\Delta w$ )





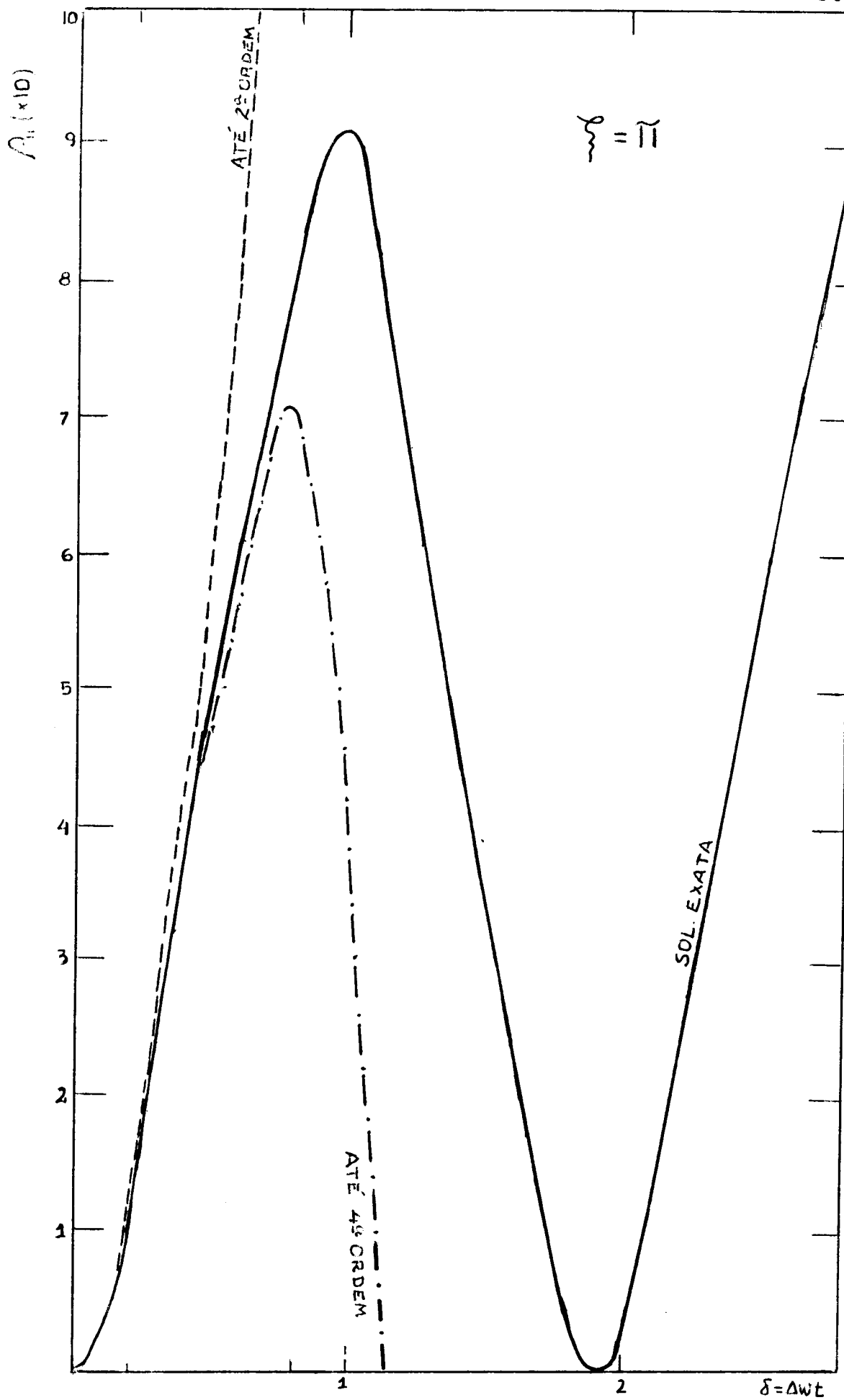


Gráfico (4.9) Densidade de população do nível superior em função do tempo de interação (em unidades de  $1/\Delta\omega$ )

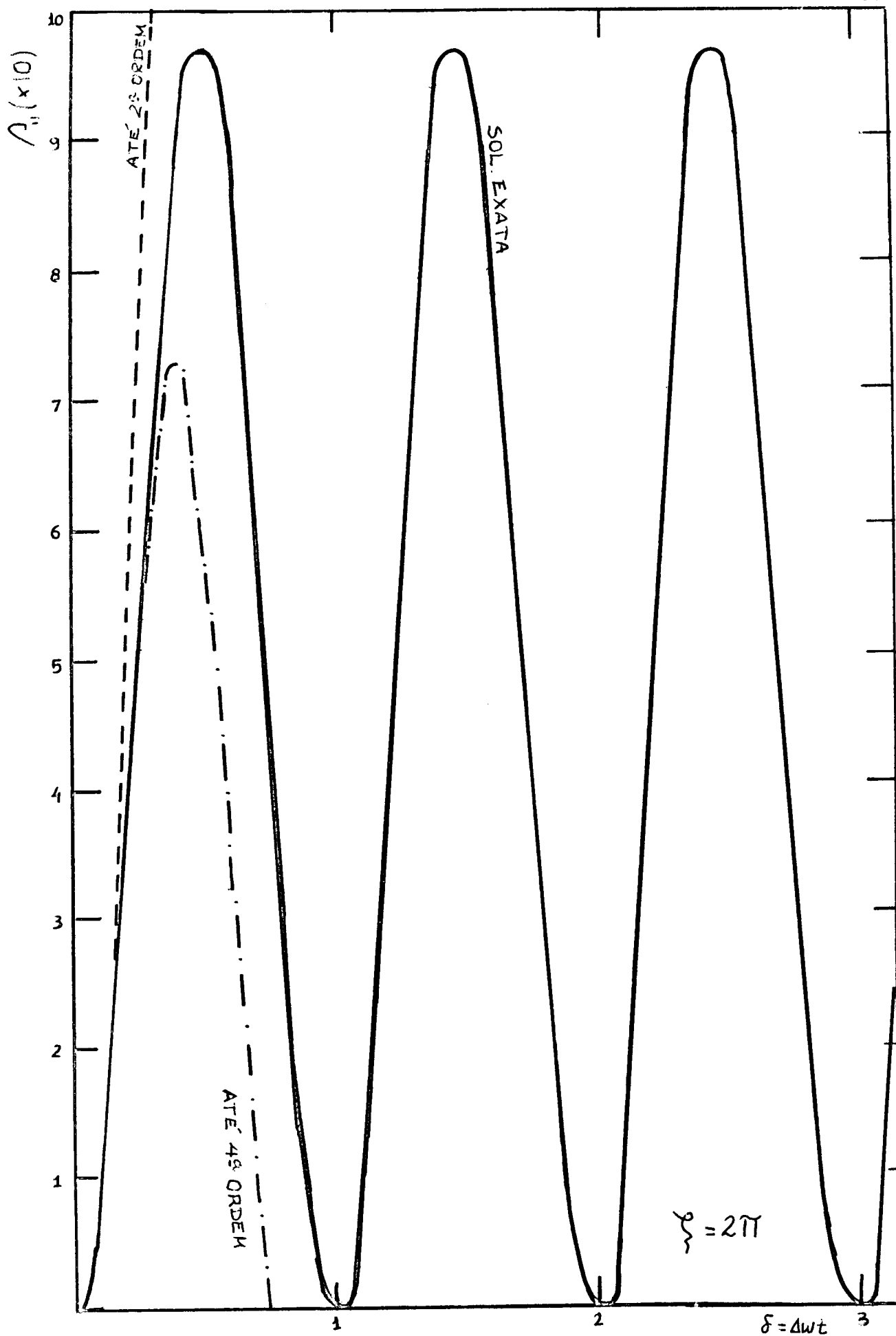


Gráfico (4.10) Densidade de população do nível superior em função do tempo de interação (em unidades de  $1/\Delta\omega$ )

## CAPÍTULO 5

### A Conversão Paramétrica com Proximidade das Ressonâncias

#### 5.1 Introdução

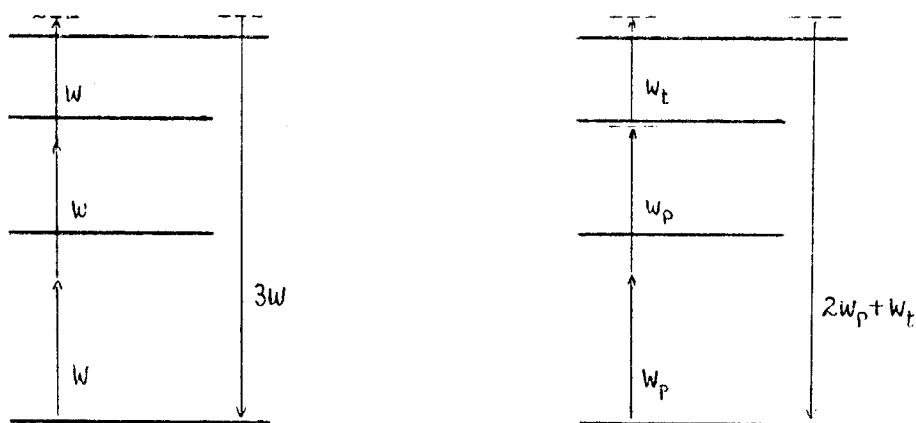
A geração de terceira harmônica é um caso particular de conversão paramétrica a quatro níveis com frequências de incidência  $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$ , como está indicado na figura (5.1a). Neste processo, apesar da utilização de fontes com alta intensidade luminosa, estão presentes duas limitações de fundamental importância. Em primeiro lugar, havendo uma única frequência variável  $\omega$ , geralmente apenas uma ressonância pode ampliar o valor de  $|\chi(3\omega)|$ , uma vez que raramente encontramos  $\omega$ ,  $2\omega$  e  $3\omega$  simultaneamente próximas à situação de ressonância. Em segundo lugar, somente em estreitas regiões de frequência esta susceptibilidade apresenta valores pronunciados, resultantes da proximidade de alguma ressonância.

Estas limitações podem ser contornadas se permitirmos que os feixes luminosos incidentes tenham frequências distintas. No engenhoso esquema de conversão discutido por Harris e Bloom pode-se obter uma melhor eficiência de obtenção da radiação ultravioleta. A conveniência deste esquema reside essencialmente no fato de que, havendo proximidade de ressonância apenas na transição proibida em termos de dipolo elétrico, praticamente não há dispersão ou perdas com os campos envolvidos no processo. Faz



se conveniente limitar a intensidade do campo incidente  $E_p$  somente quando esta alcança valores suficientemente altos para tornar significativa a absorção via dois fótons. [HB74]

Tendo em vista a utilização de tres frequências de incidência distintas, na próxima seção procuramos resolver o sistema de quatro níveis na sua forma mais geral, detendo-nos ao final nos limites de validade do cálculo perturbativo para a situação estacionária. Os resultados aí obtidos serão utilizados na seção 5.3 para a determinação das susceptibilidades, recaindo nos processos da terceira harmônica e da ressonância a dois fótons como casos particulares. Na seção 5.4 investigamos os efeitos de absorção e dispersão nas proximidades das ressonâncias, situação na qual trataremos, já na seção 5.5, da conversão paramétrica em vapor de Na.



(a) Obtenção da terceira harmônica

(b) Processo com ressonância a dois fótons

figura (5.1) Esquemas de conversão paramétrica a quatro níveis.

## 5.2 Resolução do Sistema de Quatro Níveis

Consideremos o sistema de quatro níveis separados pelas energias de transição,

$$E_m - E_n = \hbar (w_m - w_n) = \hbar w_{mn} \quad (5.1)$$

onde  $m, n = 0, 1, 2, 3$ . Esta situação está esquematizada na figura (5.2).

Em ordem zero, o sistema encontra-se em equilíbrio térmico não-perturbado satisfazendo à condição inicial

$$\rho_{mn}^{(0)} = \rho_{mn}(t=0) = \delta_{m0} \delta_{n0} \quad (5.2)$$

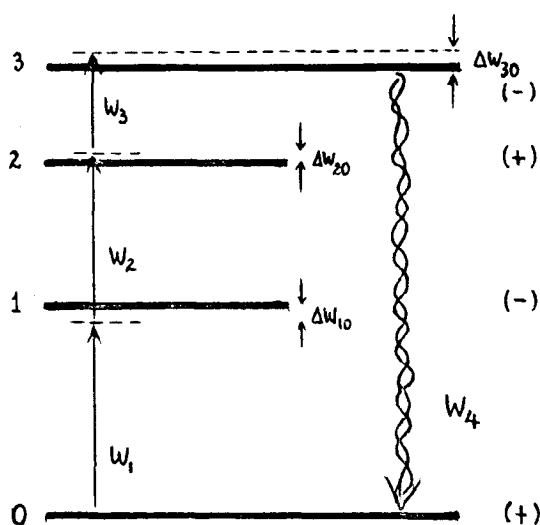


figura (5.2) Esquema geral do processo de geração de  $w_4 = w_1 + w_2 + w_3$

Para esta situação, suporemos um campo a quatro componentes, com frequências  $w_1, w_2, w_3$  e  $w_4$ ,

$$E(z,t) = \sum_{j=1}^4 E^{(w_j)}(z,t) \quad (5.3)$$

que se propagam na forma de ondas planas\*

$$E_j \equiv E^{(w_j)}(z,t) = \frac{1}{2} \tilde{E}_j e^{i(k_j z - w_j t)} + \text{c.c.}, \quad j=1,2,3,4 \quad (5.4)$$

onde ignoramos seu caráter vetorial, admitindo que fica mantido o caráter unidimensional da propagação ao longo de todo o processo de sua interação com o meio.

Utilizando novamente as expressões (4.5) e (4.6), podemos escrever a equação diferencial para os elementos de  $\rho$  em 1a. aproximação, com  $m=1$  e  $n=0$ ,

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iw_{10} + \Gamma_{10}\right) \rho_{10}^{(1)} \approx \frac{i}{2} \alpha_{10} (e^{i(k_1 z - w_1 t)} + \text{c.c.}) \rho_{00}^{(0)} \quad (5.5)$$

onde desprezamos de antemão a influência das componentes do campo às frequências  $w_2, w_3$  e  $w_4$ . Isto porque, estando estas muito afastadas do valor da frequência de transição  $w_{10}$ , os termos que representariam a contribuição de  $E_2, E_3$  e  $E_4$  teriam denominadores muito maiores que o relativo a  $E_1$ , tornando-se muito menores do que este. Desta forma, deve ser aqui entendido que

$$\alpha_{10} = \frac{(\mu_x)_{10} \tilde{E}_1}{\hbar} \quad (5.6)$$

\* Aqui estamos supondo ondas linearmente polarizadas com campo na direção x.

Pela mesma razão, o elemento da matriz densidade  $\rho_{30}$ , apesar de  $\alpha_{30}$  ser uma quantidade não-nula em princípio (por considerações de paridade e regras de seleção), será desprezado em 1ª ordem, uma vez que cada uma das frequências dos tres campos incidentes não está suficientemente próxima de  $w_{30}$  e a intensidade do campo gerado é muito menor que a daqueles. Este raciocínio simplifica bastante o tratamento do problema e será implicitamente considerado no cálculo dos termos de ordem superior.

A equação (5.5) tem como solução

$$\rho_{10}^{(1)} \approx -\frac{\alpha_{10}}{2} \frac{e^{-iw_1 t} - e^{-i(w_{10} - i\Gamma_{10})t}}{\Delta w_{10} + i\Gamma_{10}} e^{ik_1 z}, \quad \rho_{01}^{(1)} = \rho_{10}^{(1)*} \quad (5.7)$$

Podemos notar que esta igualdade com  $w_1=0$  e  $\Gamma_{10} = \Gamma$  recai em (4.11), enquanto que na situação transiente com  $\Gamma_{10} = 0$  reencontramos (4.48).

Como estamos apenas interessados na situação estacionária, com  $\Gamma_{10}t \gg 1$ , (5.7) reduz-se a,

$$\rho_{10}^{(1)} \approx -\frac{\alpha_{10}}{2} \frac{e^{i(k_1 z - w_1 t)}}{\Delta w_{10} + i\Gamma_{10}}, \quad \rho_{01}^{(1)} = \rho_{10}^{(1)*} \quad (5.8)$$

ocorrendo oscilação apenas à frequência do campo  $E_1$ .

Utilizando este resultado nas equações diferenciais em 2ª ordem,

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \Gamma_{00}\right) \rho_{00}^{(2)} \approx \frac{i}{2} \alpha_{01} \left( e^{i(k_1 z - w_1 t)} + \text{c.c.} \right) (\rho_{10}^{(1)} - \rho_{01}^{(1)}) \quad (5.9)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + i\omega_{20} + \Gamma_{20}\right) \rho_{20}^{(2)} \approx \frac{i}{2} \alpha_{21} \left( e^{i(k_2 z - \omega_2 t)} + \text{c.c.} \right) \rho_{10}^{(1)} \quad (5.10)$$

com

$$\alpha_{21} = \frac{(\mu_{\mathbf{x}})_{21} \tilde{E}_2}{\hbar} \quad (5.11)$$

encontramos as soluções estacionárias,

$$\rho_{00}^{(2)} \approx -\frac{1}{2} \frac{\alpha_{10}^2}{\Delta\omega_{10}^2 + \Gamma_{10}^2}, \quad \rho_{11}^{(2)} = -\rho_{00}^{(2)} \quad (5.12)$$

$$\rho_{20}^{(2)} \approx \frac{1}{4} \frac{\alpha_{21} \alpha_{10}}{(\Delta\omega_{10} + i\Gamma_{10})(\Delta\omega_{20} + i\Gamma_{20})} e^{i[(k_1 + k_2)z - (\omega_1 + \omega_2)t]}, \quad (5.13)$$

$$\rho_{02}^{(2)} = \rho_{20}^{(2)*}$$

evidenciando a existência de duas vias de transição importantes. A primeira igualdade indica que o nível do primeiro estado excitado fica populado por intermédio dos processos de um fóton, coincidindo com a parte estacionária de (4.15) quando  $\Delta\omega_1 = 0$ . Aqui assumimos a hipótese de que todos os tempos de relaxação longitudinais podem ser representados por um único tempo "efetivo"  $T$ , cujas implicações físicas foram discutidas na seção (3.4). Paralelamente, o resultado (5.13) indica uma interação envolvendo o primeiro e o segundo níveis excitados, sob a ação dos campos  $E_1$  e  $E_2$ .

Em 3ª ordem, trabalhamos com a equação para

$$\rho_{30}^{(3)},$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iw_{30} + \Gamma_{30}\right) \rho_{30}^{(3)} = \frac{1}{2} \alpha_{32} (e^{i(k_3 z - w_3 t)} + c.c.) \rho_{20}^{(2)} \quad (5.14)$$

onde foi eliminada a contribuição via  $\rho_{00}^{(2)}$ , pois esta não nos conduziria a termos ressonantes, e

$$\alpha_{32} = \frac{(\mu_x)_{32} \tilde{E}_3}{\hbar}, \quad (5.15)$$

chegando à solução,

$$\rho_{30}^{(3)} = -\frac{1}{8} \frac{\alpha_{32} \alpha_{21} \alpha_{10}}{(\Delta w_{10} + i\Gamma_{10})(\Delta w_{20} + i\Gamma_{20})(\Delta w_{30} + i\Gamma_{30})} \cdot e^{i[(k_1 + k_2 + k_3)z - (w_1 + w_2 + w_3)t]} \quad (5.16)$$

enquanto

$$\rho_{03}^{(3)} = \rho_{30}^{(3)*} \quad (5.17)$$

Este resultado apresenta uma peculiaridade: nele, os tres campos incidentes e todos os quatro níveis es são envolvidos, ocorrendo uma oscilação à freqüência  $w_4 = w_1 + w_2 + w_3$ . Isto parece nos indicar que há uma estreita ligação entre estes elementos de matriz e a geração do campo  $E_4$ , propagando-se com um vetor de onda  $k_4 = k_1 + k_2 + k_3$ . Este fato será confirmado na seção 5.3.

Além de (5.14), as outras equações diferenciais úteis em 3ª ordem,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + iw_{10} + \Gamma_{10}\right) \rho_{10}^{(3)} &\approx \frac{1}{2} \left[ \alpha_{10} \left( e^{i(k_1 z - w_1 t)} + \text{c.c.} \right) \left( \rho_{00}^{(2)} - \rho_{11}^{(2)} \right) + \right. \\ &\left. + \alpha_{12} \left( e^{i(k_2 z - w_2 t)} + \text{c.c.} \right) \rho_{20}^{(2)} \right] \end{aligned} \quad (5.18)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + iw_{21} + \Gamma_{21}\right) \rho_{21}^{(3)} &\approx \frac{1}{2} \left[ \alpha_{21} \left( e^{i(k_2 z - w_2 t)} + \text{c.c.} \right) \rho_{11}^{(2)} - \right. \\ &\left. - \rho_{20}^{(2)} \alpha_{01} \left( e^{i(k_1 z - w_1 t)} + \text{c.c.} \right) \right] \end{aligned} \quad (5.19)$$

cujas soluções são, respectivamente,

$$\begin{aligned} \rho_{10}^{(3)} &\approx \frac{1}{8} \frac{\alpha_{10}}{(\Delta w_{10} + i\Gamma_{10})^2} \left( \frac{4\alpha_{10}^2}{\Delta w_{10} - i\Gamma_{10}} - \frac{\alpha_{21}^2}{\Delta w_{20} + i\Gamma_{20}} \right) e^{i(k_1 z - w_1 t)}, \\ \rho_{01}^{(3)} &= \rho_{10}^{(3)*} \end{aligned} \quad (5.20)$$

$$\begin{aligned} \rho_{21}^{(3)} &\approx \frac{1}{8} \frac{\alpha_{21} \alpha_{10}^2}{(\Delta w_{10}^2 + \Gamma_{10}^2) (w_2 - w_{21} + i\Gamma_{21})} \left( -2 + \frac{\Delta w_{10} - i\Gamma_{10}}{\Delta w_{20} + i\Gamma_{20}} \right) e^{i(k_2 z - w_2 t)}, \\ \rho_{12}^{(3)} &= \rho_{21}^{(3)*} \end{aligned} \quad (5.21)$$

permitted-nos passar à determinação dos elementos diagonais em 4ª ordem, com as equações,

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \Gamma\right) \rho_{22}^{(4)} \approx \frac{1}{2} \alpha_{21} \left( e^{i(k_2 z - w_2 t)} + \text{c.c.} \right) \left( \rho_{12}^{(3)} - \rho_{21}^{(3)} \right) \quad (5.22)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \Gamma\right) \rho_{11}^{(4)} \approx \frac{1}{2} \left[ \alpha_{10} \left( e^{i(k_1 z - w_1 t)} + \text{c.c.} \right) \left( \rho_{01}^{(3)} - \rho_{10}^{(3)} \right) + \right. \\ \left. + \alpha_{12} \left( e^{i(k_2 z - w_2 t)} + \text{c.c.} \right) \left( \rho_{21}^{(3)} - \rho_{12}^{(3)} \right) \right] \quad (5.23) \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \Gamma\right) \rho_{00}^{(4)} \approx \frac{1}{2} \alpha_{01} \left( e^{i(k_1 z - w_1 t)} + \text{c.c.} \right) \left( \rho_{10}^{(3)} - \rho_{01}^{(3)} \right) \quad (5.24)$$

onde já foram eliminados os termos que não resultariam em expressões ressonantes, assim como os que dependem de  $\alpha_{03}$  e  $\alpha_{30}$ , pois a amplitude do campo gerado à frequência  $w_4$  será muito menor que as de  $E_1$  e  $E_2$ . Combinando convenientemente estas equações, podemos notar que elas são compatíveis com a identidade

$$\rho_{00}^{(4)} + \rho_{11}^{(4)} + \rho_{22}^{(4)} = 0 \quad (5.25)$$

Neste ponto, verificamos que o fato de termos assumido um único tempo de relaxação longitudinal  $T$  manteve válida a exigência de conservação do número de ocupação total do sistema.



De (5.22), (5.23) e (5.24), obtemos as contribuições significativas em 4ª ordem para as densidades de população

$$\rho_{22}^{(4)} = \frac{1}{8} \frac{\alpha_{10}^2 \alpha_{21}^2}{(\overline{\Delta w}_{10}^2 + \Gamma_{10}^2)(\overline{\Delta w}_{21}^2 + \Gamma_{21}^2)} \left[ 2 \frac{\Gamma_{21}}{\Gamma} - \frac{\Delta w_{10} \Delta w_{20} \Gamma_{21} + \Delta w_{21} \Delta w_{20} \Gamma_{10} + \Delta w_{21} \Delta w_{10} \Gamma_{20} - \Gamma_{10} \Gamma_{20} \Gamma_{21}}{\Gamma (\overline{\Delta w}_{20}^2 + \Gamma_{20}^2)} \right] \quad (5.26)$$

$$\rho_{00}^{(4)} = \frac{1}{8} \frac{\alpha_{10}^4}{(\overline{\Delta w}_{10}^2 + \Gamma_{10}^2)^2} \left[ \frac{4\Gamma_{10}}{\Gamma} + \frac{\alpha_{21}^2}{\alpha_{10}^2} \cdot \frac{\overline{\Delta w}_{10}^2 \Gamma_{20} + 2\Delta w_{10} \Delta w_{20} \Gamma_{10} - \Gamma_{10}^2 \Gamma_{20}}{\Gamma (\overline{\Delta w}_{20}^2 + \Gamma_{20}^2)} \right] \quad (5.27)$$

$$\rho_{11}^{(4)} = -\rho_{22}^{(4)} - \rho_{00}^{(4)} \quad (5.28)$$

Consideremos que o nível 2 esteja em ressonância com o campo, isto é,

$$\Delta w_{20} \approx 0, \quad \Delta w_{10} \approx -\Delta w_{21} \quad (5.29)$$

Consideremos também que todos os tempos de relaxação transversal sejam aproximadamente iguais ao tempo "efetivo" longitudinal  $T$ , com

$$\Gamma_{10} \sim \Gamma_{20} \sim \Gamma_{21} \sim \Gamma \quad . \quad (5.30)$$

As igualdades (5.26) e (5.27) podem, então, ser convenientemente escritas

$$\rho_{22}^{(4)} \approx \frac{1}{8} \frac{\alpha_{10}^2 \alpha_{21}^2}{(\overline{\Delta w}_{10}^2 + \Gamma)(\overline{\Delta w}_{21}^2 + \Gamma^2)} \left[ 3 - \frac{\overline{\Delta w}_{10}^2}{\Gamma^2} \right] \quad (5.31)$$

$$\rho_{00}^{(4)} \approx \frac{1}{2} \frac{\alpha_{10}^4}{(\overline{\Delta w}_{10}^2 + \Gamma)^2} + \frac{1}{8} \frac{\alpha_{10}^2 \alpha_{21}^2}{(\overline{\Delta w}_{10}^2 + \Gamma^2)(\overline{\Delta w}_{21}^2 + \Gamma^2)} \left[ \frac{\overline{\Delta w}_{10}^2}{\Gamma^2} - 1 \right] \quad (5.32)$$

Suponhamos uma situação na qual (5.29) e (5.30) são válidas, ao mesmo tempo em que as expressões entre colchetes têm valores não muito afastadas da unidade. Nestas condições, se definirmos,

$$\phi_{10}^2 = \frac{\alpha_{10}^2}{\overline{\Delta w}_{10}^2 + \Gamma^2} \quad (5.33)$$

$$\phi_{21}^2 = \frac{\alpha_{21}^2}{\overline{\Delta w}_{21}^2 + \Gamma^2} \quad (5.34)$$

então, utilizando (5.31), (5.32), (5.12) e (5.2), verificamos que para pequenos valores de  $\phi_{10}$  e  $\phi_{21}$ ,

$$\rho_{22}^{(4)} \ll 1$$

e

(5.35)

$$\rho_{00}^{(4)} \ll \rho_{00}^{(2)} \ll 1 \quad , \quad \rho_{00}^{(0)} = 1$$

ficando evidenciada a validade do cálculo perturbativo aqui desenvolvido.

Podemos ainda notar que quando há ressonância com o nível 1,  $\Delta w_{10} = 0$  e  $\phi_{10} = \zeta$ , onde  $\zeta$  é o parâmetro definido em (4.22) que caracteriza a magnitude da interação para o sistema de dois níveis no caso ressonante com relaxação. Da mesma forma, se  $\Gamma = 0$  em (5.33), então  $\phi_{10} = \xi$ , sendo  $\xi$  o ângulo definido em (4.55) para o caso quase-ressonante sem relaxação. Consequentemente, podemos interpretar esta validade do cálculo perturbativo no regime estacionário para pequenos valores de  $\phi_{10}$  e  $\phi_{21}$  como uma extensão da situação correspondente no capítulo quatro, envolvendo os parâmetros  $\zeta$  e  $\xi$  no caso do sistema de dois níveis.

### 5.3 Obtenção da Polarização Induzida

Utilizando a relação (3.3), a polarização macroscópica à frequência  $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$  pode ser escrita,

$$\begin{aligned}
 P_4^{NL} &= N_V \sum_{mn} \rho_{mn}(\omega_4) \mu_{mn}^{\mathbf{x}} = \\
 &= N_V (\rho_{30} \mu_{03}^{\mathbf{x}} + \rho_{03} \mu_{30}^{\mathbf{x}}) , \quad \mu_{mn}^{\mathbf{x}} = (\mu_{\mathbf{x}})_{mn}
 \end{aligned} \tag{5.36}$$

e, através de (5.16) e (5.17), ela toma a forma geral,

$$\begin{aligned}
 P_4^{NL} &= - \frac{N_V}{8\hbar^3} \frac{\mu_{32}^{\mathbf{x}} \mu_{21}^{\mathbf{x}} \mu_{10}^{\mathbf{x}} \mu_{03}^{\mathbf{x}}}{(\Delta\omega_{10} + i\Gamma_{10}) (\Delta\omega_{20} + i\Gamma_{20}) (\Delta\omega_{30} + i\Gamma_{30})} \tilde{E}_1 \tilde{E}_2 \tilde{E}_3 \cdot \\
 &\cdot e^{i(k_4 z - \omega_4 t)} + c.c.
 \end{aligned} \tag{5.37}$$

onde consideramos as definições (5.6), (5.11) e (5.15). Podemos aqui notar que esta polarização apresenta-se numa forma semelhante à admitida a nível clássico na igualdade (2.10), com

$$P_4^{NL} = \frac{1}{2} \tilde{P}_4^{NL} e^{i[(k_1 + k_2 + k_3)z - (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)t]} + c.c. \tag{5.38}$$

onde

$$\tilde{P}_4^{NL} = \chi_4^{NL}(\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \tilde{E}_1 \tilde{E}_2 \tilde{E}_3 , \tag{5.39}$$

e sendo a susceptibilidade não-linear à frequência  $w_4$

$$\chi_4^{NL}(w_4) \approx - \frac{N_V}{4\hbar^3} \frac{\mu_{32}^x \mu_{21}^x \mu_{10}^x \mu_{03}^x}{(\Delta w_{10} + i\Gamma_{10}) (\Delta w_{20} + i\Gamma_{20}) (\Delta w_{30} + i\Gamma_{30})} \quad (5.40)$$

Quando há geração da 3.<sup>a</sup> harmônica, com o campo incidente longe da situação de ressonância com as transições envolvidas, (5.40) torna-se,

$$\tilde{P}_4^{NL} \approx - \frac{N_V}{4\hbar^3} \frac{\mu_{32}^x \mu_{21}^x \mu_{10}^x \mu_{03}^x}{(\Delta w_{10}) (\Delta w_{20}) (\Delta w_{30})} \tilde{E}^3 \quad (5.41)$$

recaindo na situação considerada por Miles e Harris | MH73| .

No caso particular em que apenas o segundo nível excitado está numa situação próxima à ressonância com o campo aplicado, como vemos na figura (5.1a), os deslocamentos de frequência em torno do primeiro e terceiro níveis excitados são muito maiores que os respectivos tempos de relaxação. Deste modo, a amplitude da polarização com  $E_1 = E_2 = E_p$  e  $E_3 = E_t$  pode ser escrita

$$\tilde{P}_4^{NL} \approx - \frac{N_V}{4\hbar^3} \frac{\mu_{32}^x \mu_{21}^x \mu_{10}^x \mu_{03}^x}{(\Delta w_{10}) (\Delta w_{20} + i\Gamma_{20}) (\Delta w_{30})} \tilde{E}_p^2 \tilde{E}_t \quad (5.42)$$

Este resultado concorda com a expressão obtida por Harris e Bloom | HB 74| , tendo em vista que a largura à meia-altura da linha de absorção em torno da transição  $w_{20}$ , por eles representada como  $\delta w_2$ , tem o dobro do valor de  $\Gamma_{20}$ .

A presença dos deslocamentos de frequência nos denominadores das expressões (5.40) e (5.42) parece nos indicar que a diminuição das diferenças entre as frequências de incidência e as de transição implicaria em um aumento de algumas ordens de magnitude na susceptibilidade não-linear. No entanto, com a proximidade das ressonâncias torna-se mais acentuado o efeito de absorção (e dispersão) envolvendo um único fóton, que atua como importante agente limitador da conversão paramétrica.

#### 5.4 Os Efeitos de Absorção e Dispersão

Nesta seção consideramos os campos incidentes próximos à situação de ressonância. Satisfeitas as condições de validade (5.35), estes campos devem ser suficientemente fracos para que os níveis excitados, ordenados em uma escala com valores crescentes de energia, apresentem um correspondente decréscimo acentuado de população. Nesta situação, a absorção ao primeiro nível excitado predomina sobre todas as outras resultantes de processos de dois ou mais fótons.

Tendo em vista a relação (2.17), a atenuação da intensidade do campo  $E_1$ , com frequência  $\omega_1$ , próximo à ressonância com esta primeira transição, pode ser descrita através do coeficiente de absorção  $\alpha_1$ , pela igualdade

$$I_1 = I_{10} e^{-\alpha_1 z}, \quad (5.43)$$

onde  $z$  representa a distância percorrida pelo feixe luminoso ao longo do meio material e  $I_{10}$  o valor inicial de sua intensidade.

Definida a susceptibilidade linear  $P_1$  de tal modo que,

$$\tilde{P}_1 = \epsilon_0 \chi(w_1) \tilde{E}_1, \quad \chi(w_1) \equiv \chi_1 = \chi_1' + i\chi_1'' \quad (5.44)$$

o coeficiente de absorção estará relacionado à sua parte imaginária pela expressão simples (vide apêndice C)

$$\alpha_1 = \frac{w_1}{nc} \chi''(w_1) \quad (5.45)$$

#### 5.4 (a) Dispersão e Absorção Natural

Lembrando a propriedade (1.14a),

$$\begin{aligned} P_1 &= N_V \text{Tr} (\rho(w_1) \mu) = \\ &= \rho_{10} \mu_{01}^x + \rho_{01} \mu_{10}^x \end{aligned} \quad (5.46)$$

e utilizando (5.8), a polarização macroscópica fica na forma

$$P_1 = \frac{\tilde{P}_1}{2} e^{i(k_1 z - w_1 t)} + \text{c.c.} \quad , \quad (5.47)$$

com amplitude

$$\tilde{P}_1 = - \frac{N_V}{\hbar} \frac{|\mu_{10}^x|^2}{\Delta\omega_{10} + i\Gamma_{10}} \tilde{E}_1. \quad (5.48)$$

Comparando este resultado com (5.44), encontramos a susceptibilidade linear

$$\chi(\omega_1) = - \frac{\pi N_V}{\hbar \epsilon_0} |\mu_{01}^x|^2 \tilde{g}_L(\omega_1, \omega_{10}), \quad (5.49)$$

onde

$$\tilde{g}_L(\omega_1, \omega_{10}) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{(\omega_1 - \omega_{10}) + i\Gamma_{10}} \quad (5.50)$$

é um fator dependente da frequência, que pode ser subdividido em suas partes real e imaginária,

$$\tilde{g}_L = \tilde{g}_L' + i\tilde{g}_L'' \quad (5.51)$$

com

$$\tilde{g}_L' = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega_{10}}{\Delta\omega_{10}^2 + \Gamma_{10}^2} \quad (5.52)$$

e

$$\tilde{g}_L'' = - \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{10}}{\Delta\omega_{10}^2 + \Gamma_{10}^2}, \quad (5.53)$$

sendo representado pela função Lorentziana complexa na figu



ra (5.3). A parte imaginária de susceptibilidade pode, portanto, ser expressa como

$$\chi''(\omega_1) = -\frac{\pi N}{\hbar \epsilon_0} |\mu_{10}^x|^2 \tilde{g}_L''(\omega_1, \omega_{10}) \quad (5.54)$$

e, através de (5.44), podemos obter o coeficiente de absorção para  $\omega_1 \approx \omega_{10}$ ,

$$\alpha_1(\omega_1, \Delta\omega_{10}) = f(\Delta\omega_1) \alpha_1(\omega_{10}, 0)$$

onde

$$f(\Delta\omega_1) = \frac{\Gamma_{10}^2}{\Delta\omega_{10}^2 + \Gamma_{10}^2}$$

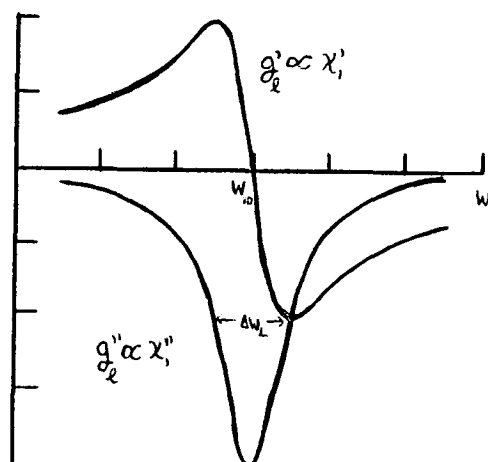


figura (5.3) Partes real e imaginária da função Lorentziana complexa. A linha de absorção possui uma largura à meia-altura  $\Delta\omega_L = 2\Gamma_{10}$ .

e

$$\alpha_1(w_{10}, 0) = \frac{N_V w_{10}}{\hbar \epsilon_0 n c} |\mu_{01}^x|^2 T_{10} \quad (5.55)$$

Este resultado coincide exatamente com o coeficiente de absorção para um sistema de dois níveis [PP 69] quando a população do nível superior pode ser desprezada frente à de nível fundamental.

Por outro lado, tendo em vista a relação (vide apêndice C),

$$k' = \frac{nw_1}{c} \left[ 1 + \frac{\chi'(w_1)}{2n^2} \right] \quad (5.56)$$

a velocidade de fase da onda à frequência  $w_1$  será dada por

$$v_f^{(1)} = \frac{w_1}{k'} = \frac{c}{n_{ef}(w_1)} \quad (5.57)$$

onde

$$n_{ef}(w_1) = n \left[ 1 + \frac{\chi'(w_1)}{2n^2} \right] \quad (5.58)$$

é o índice de refração efetivo que resulta da influência da transição entre os dois níveis sobre as propriedades dispersivas do meio.

Utilizando (5.44) e (5.49), vemos que a parte real da susceptibilidade linear na expressão acima pode ser escrita explicitamente

$$\chi'(w_1, w_{10}) = - \frac{N_V}{\hbar \epsilon_0} |\mu_{01}^x|^2 \frac{\Delta w_{10}}{\Delta w_{10}^2 + \Gamma_{10}^2} \quad (5.59)$$

A dependência do índice de refração efetivo em  $w_1$  indica que experimentalmente é possível favorecer a obtenção do ajuste de fases mediante uma escolha conveniente das frequências dos campos incidentes, tirando-se proveito tanto das variações de magnitude na linha de dispersão, como de sua antisimetria em relação à situação de ressonância [vide figura (5.3)].

#### 5.4(b) A Influência do Efeito Doppler

Geralmente, o movimento térmico das moléculas do gás ou vapor contribui de modo significativo na formação de sua linha de absorção [MZ 61].

À temperatura absoluta  $T_0$ , a probabilidade de que o valor da componente na direção  $z$  da velocidade de uma molécula do gás esteja entre  $v_z^i$  e  $v_z^i + \Delta v_z^i$  é proporcional a  $e^{-m(v_z^i)^2/2\beta} \Delta v_z^i$ , onde  $\beta = kT_0$ .

Para esta molécula, movendo-se, por exemplo, com sua componente de velocidade  $v_z^i$  em sentido oposto à da propagação da onda eletromagnética, a frequência de interação máxima será [J 62],

$$\Omega_i = w_{10} \left( 1 + \frac{v_z^i}{c} \right) \quad (5.60)$$

resultante do deslocamento Doppler (não relativístico) da

frequência de transição  $w_{10}$  da molécula estacionária.

Assim sendo, o número de moléculas por unidade de volume no intervalo de frequências de transição  $d\Omega_i$  é determinado pela distribuição de Maxwell,

$$dN = N_V P_0 \exp \left[ - \frac{mc^2}{2\beta} \left( \frac{\Omega_i - w_{10}}{w_{10}} \right)^2 \right] d\Omega_i \quad (5.61)$$

onde

$$P_0 = \frac{c}{w_{10}} \left( \frac{m}{2\pi\beta} \right)^{1/2}$$

de modo a satisfazer a condição de normalização

$$\frac{1}{N_V} \int_{-\infty}^{+\infty} dN = 1$$

Podemos escrever (5.61) na forma,

$$dN = N_V g_G(\Omega_i, w_{10}) d\Omega_i \quad (5.62)$$

sendo  $g_G$  o fator dependente da frequência de transição representado pela linha Gaussiana na figura (5.4),

$$g_G(\Omega_i, w_{10}) = \frac{[(4/\pi) \ln 2]^{1/2}}{\Delta w_G} \exp \left[ -4 (\ln 2) \left( \frac{\Omega_i - w_{10}}{\Delta w_G} \right)^2 \right] \quad (5.63)$$

sendo a largura à meia-altura

$$\Delta w_G = 2 \frac{w_{10}}{c} \left( \frac{2\beta \ln 2}{m} \right)^{1/2} \quad (5.64)$$

Quando o campo  $E_1$  interage com o sistema gasoso, assim como ocorre no caso de alargamento homogêneo que consideramos há pouco, cada linha de absorção correspondente ao conjunto de moléculas com freqüências de transição centradas num determinado valor  $\Omega_i$ , usualmente denominada SP ("spin packet"), contribui com um incremento de polarização à freqüência  $w_1$  tal que

$$d\tilde{P} = \epsilon_0 d\chi(w_1, \Omega_i) \tilde{E}_1, \quad d\chi \equiv \frac{d\chi}{d\Omega_i} d\Omega_i, \quad (5.65)$$

Para encontrarmos a expressão apropriada para  $d\chi(w_1, \Omega_i)$ , devemos notar que neste caso o alargamento homogêneo não mais está associado a todas as  $N_V$  moléculas por unidade de volume. Dentre elas, apenas  $dN = N_V g_G(\Omega_i, w_0) d\Omega_i$  moléculas por unidade de volume no intervalo de freqüências  $d\Omega_i$  serão responsáveis por esta susceptibilidade.

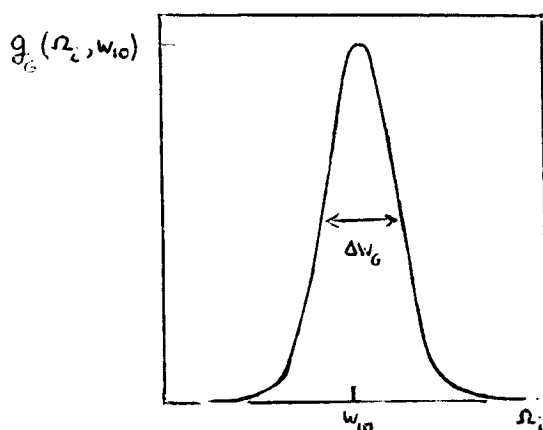


figura (5.4) Linha Gaussiana,  
com largura à meia-altura  $\Delta w_G$ .

Com estas considerações, a expressão (5.49) transforma-se em,

$$d\chi(w_1, \Omega_i) = - \frac{\pi N_V}{\hbar \epsilon_0} |\mu_{01}^x|^2 \tilde{g}_L(w_1, \Omega_i) g_G(\Omega_i, w_{10}) d\Omega_i \quad (5.66)$$

e a susceptibilidade total resultará da **integração** das contribuições deste tipo, varrendo todos os valores possíveis de  $\Omega_i$ ,

$$\chi(w_1) = - \frac{\pi N_V}{\hbar \epsilon_0} |\mu_{01}^x|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{g}_L(w_1, \Omega_i) g_G(\Omega_i, w_{10}) d\Omega_i \quad (5.67)$$

onde  $\tilde{g}_L$  e  $g_G$  são dadas por (5.50) e (5.63), respectivamente.

Na aplicação prática que faremos na seção 5.5, a largura à meia-altura  $2\Gamma_{10}$  da linha homogênea associada ao SP Lorentziano é muito menor que a correspondente largura  $\Delta w_G$  da linha Gaussiana. Isto nos permite tomar [M65],

$$\lim_{\Gamma_{10} \rightarrow 0} \tilde{g}_L(w_1, \Omega_i) = \lim_{\Gamma_{10} \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \left[ \frac{w_1 - \Omega_i}{(w_1 - \Omega_i)^2 + \Gamma_{10}^2} - i \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{10}}{(w_1 - \Omega_i)^2 + \Gamma_{10}^2} \right] = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \frac{1}{w_1 - \Omega_i} - i \delta(w_1 - \Omega_i) \quad (5.68)$$

onde  $\mathcal{P}$  denota valor principal de Cauchy e  $\delta(\Omega_i - w)$  é a função delta de Dirac.

Substituindo (5.68) em (5.67), obtemos para a parte imaginária da susceptibilidade

$$\chi''(\omega_1) = \frac{\pi N \nu}{\hbar \epsilon_0} |\mu_{10}^x|^2 g_G(\omega_1, \omega_{10}) \quad (5.69)$$

Neste ponto, observamos que este resultado equivale à expressão (5.54), com  $g_G$  no lugar de  $\tilde{g}_L''$ . Podemos compreender fisicamente esta observação pelo fato de que, sendo a linha homogênea associada aos SP's Lorentzianos muito estreita quando comparada à largura da linha Gaussiana, o alargamento da linha de absorção pode ser encarado essencialmente como pura consequência do Efeito Doppler.

Nesta situação, usando (5.45) e (5.63), o coeficiente de absorção torna-se para  $\omega_1 \approx \omega_{10}$ ,

$$\alpha_D(\omega_1, \Delta\omega_{10}) = h(\omega_1, \omega_{10}) \alpha_D(\omega_{10}, 0)$$

onde

$$h(\omega_1, \omega_{10}) = \exp \left[ -4 (\ln 2) \left( \frac{\Delta\omega_{10}}{\Delta\omega_G} \right)^2 \right]$$

$$\alpha_D(\omega_{10}, 0) = \frac{\pi N \nu \omega_{10}}{\hbar \epsilon_0 n c} |\mu_{10}^x|^2 \frac{[(4/\pi) \ln 2]^{1/2}}{\Delta\omega_G} \quad (5.70)$$

A susceptibilidade não-linear à frequência  $\omega_4$  em (5.40) também é alterada pelo Efeito Doppler. Para obtê-la levando em conta o movimento térmico das moléculas

las, tomamos novamente a distribuição Maxwelliana de velocidades,

$$\chi_4^{NL}(w_4) = - R_0 \frac{N_v}{4\pi^3} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mu_{32}^x \mu_{21}^x \mu_{10}^x \mu_{03}^x e^{-mv_z^2/2\beta}}{(w_1 - \gamma w_{10} + i\Gamma_{10})(w_1 + w_2 - \gamma w_{20} + i\Gamma_{20})(w_4 - \gamma w_{30} + i\Gamma_{30})} \cdot dv_z \quad (5.71)$$

onde

$$w_4 = w_1 + w_2 + w_3 \quad ,$$

$$\gamma = 1 + \frac{v_z}{c}$$

é o fator de correção Doppler das frequências de transição,

$$e \quad R_0 = \left(\frac{m}{2\pi\beta}\right)^{1/2} \quad , \quad \beta = kT_0$$

é a constante de normalização tal que

$$\frac{1}{N_v} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2\beta}\right) dv_z = 1$$



No esquema de conversão que consideraremos a seguir, o deslocamento de frequência em torno do primeiro e terceiro níveis excitados será suficientemente grande para que não ocorra uma absorção significativa pelo processo de transição com um único fóton. Isto nos permite simplificar o integrando em (5.71) com a eliminação do fator de correção Doppler para  $w_{10}$  e  $w_{30}$ ,

$$\chi_4^{NL} \approx - \frac{R_0}{4\hbar^3} \frac{N_v \mu_{32}^x \mu_{21}^x \mu_{10}^x \mu_{03}^x}{(\Delta w_{10} + i\Gamma_{10})(\Delta w_{30} + i\Gamma_{30})} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left(-\frac{mv_z^2}{2\beta}\right)}{\Delta w_{20} - \frac{v}{c} w_{20} + i\Gamma_{20}} dv_z \quad (5.72)$$

apoiados pelo argumento de que, a uma frequência suficientemente distante do pico de absorção, a simples substituição da linha Gaussiana pela sua correspondente Lorentziana não alterará de modo significativo o valor da susceptibilidade resultante.

Se definirmos,

$$\begin{aligned} t &\equiv \left(\frac{m}{2\beta}\right)^{1/2} v_z \\ x' &\equiv \left(\frac{m}{2\beta}\right)^{1/2} \frac{c}{w_{20}} \Delta w_{20} \\ y' &\equiv \left(\frac{m}{2\beta}\right)^{1/2} \frac{c}{w_{20}} \Gamma_{20} \\ z' &\equiv x' + iy' \end{aligned} \quad (5.73)$$

a igualdade (5.72) transforma-se em,

$$\chi_4^{NL} \approx - \frac{cN_V}{4\sqrt{\pi} \hbar^3} \left(\frac{m}{2\beta}\right)^{1/2} \frac{\mu_{32}^x \mu_{21}^x \mu_{10}^x \mu_{03}^x}{(\Delta w_{10} + i\Gamma_{10}) (\Delta w_{30} + i\Gamma_{30}) w_{20}} \frac{\pi}{i} \omega(z) \quad (5.74)$$

onde a integral tabelada [AS 66]

$$\omega(z) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{z^L t} dt, \quad \text{Im}(z) > 0 \quad (5.75)$$

é a Função Erro para argumentos complexos.

### 5.5 A Conversão Paramétrica em Vapor de Sódio

Consideremos uma pequena cela com vapor de Na a uma temperatura de 714 K. Seguindo a formulação de Miles e Harris, a densidade de átomos pode ser obtida pela relação [MH 73]

$$N_v = 9,66084 \times 10^{18} \frac{P(\text{mm})}{T_0} \text{ átomos/cm}^3, \quad (5.76)$$

sendo

$$P(\text{mm}) \approx \exp(-a/T_0 + d) \quad (5.77)$$

uma boa aproximação para pressões de vapor próximas a 1 mmHg, com as constantes  $a = 12423,3$  e  $d = 17,3914$  para o caso do sódio.

Utilizando estas expressões, constatamos que à temperatura de 714 K corresponde uma densidade atômica  $N_v = 1,35 \times 10^{16}$  átomos/cm<sup>3</sup> no interior da cela de vapor, sobre a qual incidem tres feixes luminosos. Esta situação está esquematizada na figura (5.5).

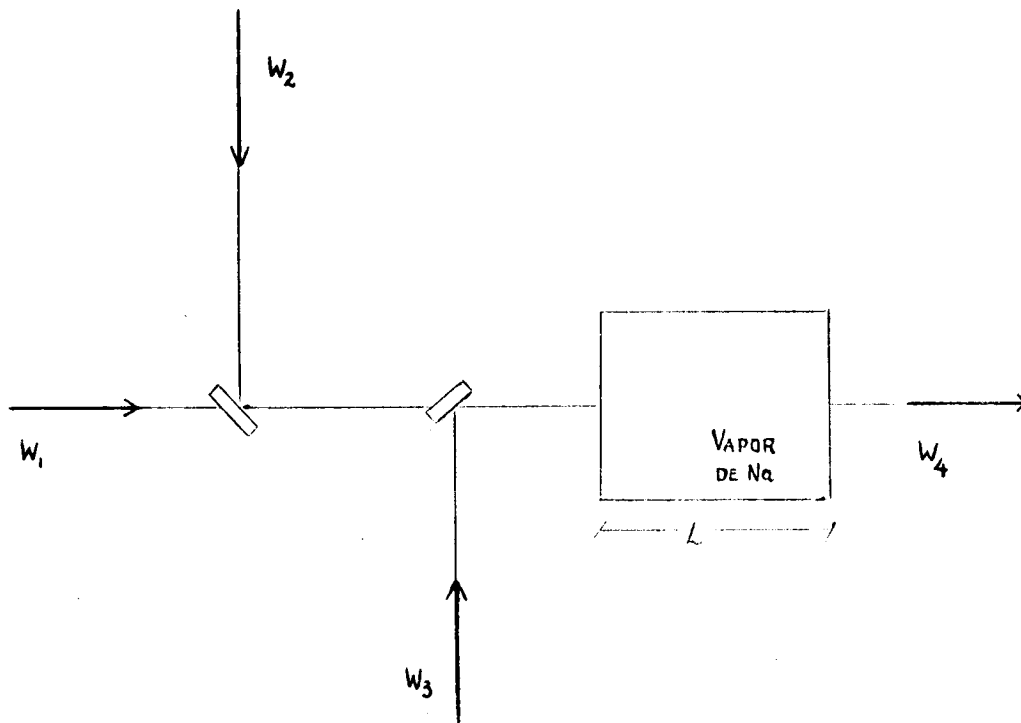


figura (5.5) Esquema da conversão paramétrica em vapor de Na com a incidência de tres feixes luminosos.

Nas colunas 2-9 da Tabela I são fornecidos dados de interesse sobre os níveis de energia do sódio. O quadrado do valor absoluto dos momentos de dipolo associados às transições entre os níveis numerados de 0 a 3 na coluna 1 podem ser encontrados na Tabela II.

1	2*	3*	4*	5*	6	7	8	9	10	11
n	Config. Desig. J	Nível $\lambda_n^{-1}$ (cm <sup>-1</sup> )	Nível $\lambda_n$ (Å)	Inter- valo (Å)	$w_{no} = 2\pi c \lambda_k^{-1}$ (x10 <sup>-15</sup> rad/s)	Intervalo (x10 <sup>-10</sup> rad/s)	$\Delta w_G$ (x10 <sup>-10</sup> rad/s)	$\Delta w_{n0}$ (x10 <sup>-10</sup> rad/s)		
0	3s	3s <sup>2</sup> S 1/2	0,000						-	-
1	3p	3p <sup>2</sup> P 1/2	16 956,183	5 897,55	6,02	3,19616	325		1,27	3,81
2	3d	3d <sup>2</sup> D 5/2	29 172,855	5 891,57		3,19941			2,19	-0.00
		3d <sup>2</sup> D 3/2	29 172,904	3 427,844	-0,006	5,49895				
3	4p	4p <sup>2</sup> P 1/2	30 266,88	3 303,94	0,62	5,70517	106		2,27	4,54
		3/2	30 272,51	3 303,32		5,70623				

TABELA I - Dados de interesse sobre os níveis de energia do Na .

TABELA III - Largura de linha e deslocamento de frequência.

\*Ref.: M49

Tabela II

(referência: E75)

Transição		Valos abs.momentos dipolares		$ \mu_{nm} ^2$
n+m	Desig.	em Coul.m(x10 <sup>30</sup> )	em debye	em (Coul.m) <sup>2</sup> (x10 <sup>60</sup> )
0+1	$3^2S_{1/2} + 3^2P_{1/2}$	12,25	3,68	$1,50 \times 10^2$
1+2	$3^2P_{1/2} + 3^2D_{3/2}$	23,47	7,05	$5,51 \times 10^2$
	$3^2P_{1/2} + 3^2D_{5/2}$	-	-	-
2+3	$3^2D_{3/2} + 4^2P_{1/2}$	38,86	11,67	$1,51 \times 10^3$
3+0	$4^2P_{1/2} + 3^2S_{1/2}$	1,15	0,35	1,32

Podemos também observar que, para o vapor de Na à temperatura  $T_0 = 714$  K,

$$\frac{h\nu_{10}}{kT_0} \sim 34,1 \gg 1 \quad (5.78)$$

permanecendo a condição inicial (5.2) que postulamos para o sistema de quatro níveis como uma excelente aproximação.

A fim de selecionar valores convenientes para as frequências dos campos, devemos obter informações sobre as propriedades de absorção do vapor de Na, nas condições há pouco especificadas.

Utilizando a igualdade (5.55), com um tempo de

vida  $T_{10} = 1,6 \times 10^{-8}$  s [MZ61], encontramos o valor do coeficiente de absorção natural na situação de ressonância com a transição ao primeiro nível excitado, que apresentamos a companhia da largura à meia-altura da linha Lorentziana correspondente

$$\alpha_1(\omega_{10}, 0) \approx 3,73 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}, \quad \Delta\omega_L = \frac{2}{T_{10}} \approx 1,25 \times 10^8 \text{ rad/s} . \quad (5.79)$$

Por outro lado, se usarmos (5.70) e (5.64), obteremos

$$\alpha_D(\omega_{10}, 0) \approx 5,38 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}, \quad \Delta\omega_G(\omega_{10}) \approx 1,27 \times 10^{10} \text{ rad/s} . \quad (5.80)$$

Neste ponto notamos que o Efeito Doppler reduziu por um fator de  $10^2$  a altura do pico da linha de absorção, alargando-a por um fator da mesma ordem de grandeza.

Analogamente, determinamos o coeficiente de absorção Doppler na situação de ressonância entre  $E_4(\omega_4)$  e a transição  $0 \rightarrow 3$ ,

$$\alpha_D(\omega_{30}, 0) \approx 4,73 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}, \quad \Delta\omega_G(\omega_{30}) \approx 2,27 \times 10^{10} \text{ rad/s} \quad (5.81)$$

enquanto ignoramos a absorção via dois fótons para o 2º nível excitado, tendo em vista que estamos trabalhando com campos fracos.

Como critério de escolha das frequências de incidência, procuramos aquelas que, por um lado, estejam suficientemente próximas da situação de ressonância para que o denominador da expressão da susceptibilidade (5.74) torne-se relativamente pequeno e que, por outro lado, estejam suficientemente afastadas das ressonâncias para que a atenuação dos campos ao longo do meio não assuma valores significativos.

Utilizando a igualdade (5.43) com um comprimento  $L = 2$  cm da cela de vapor, constatamos que, para que a intensidade do campo à frequência  $w_1$  tenha sido atenuada em 10% de seu valor original o coeficiente de absorção deve valer aproximadamente  $0,05 \text{ cm}^{-1}$ , correspondendo, através de (5.70), a um deslocamento de frequência  $\Delta w_{10} \approx 2,2 \Delta w_G(w_{10})$ . Em nossos cálculos consideraremos  $w_{10} = 3\Delta w_G(w_{10})$ , situação para a qual  $I_1(L) \approx I_{10}$ , não havendo praticamente atenuação.

Analogamente, a um decréscimo de 10% na intensidade do campo à frequência  $w_4$  corresponde um deslocamento de frequência  $\Delta w_{30} \approx 1,8 \Delta w_G(w_{30})$ . Tomaremos o valor  $\Delta w_{30} = 2\Delta w_G(w_{30})$ , para o qual a atenuação de  $I_4$  (da ordem de 1%) pode ser desprezada.

Nas colunas 10 e 11 da Tabela III apresentam-se as larguras à meia altura das linhas Gaussianas em torno das frequências de transição e os deslocamentos que as separam das combinações mais próximas das frequências incidentes, respectivamente. Para a transição  $0 \rightarrow 2$ , desconsiderada a absorção via dois fótons, assumimos que é pratica-



mente satisfeita a condição de ressonância.

Esta tabela foi colocada ao lado da Tabela I para facilitar a comparação entre os deslocamentos de frequência e os intervalos entre os subníveis do átomo de Na. Desta comparação, vemos porque somente alguns dentre estes contribuem sensivelmente para o efeito de absorção às frequências de incidência que consideramos.

Detemo-nos agora na obtenção de  $\omega(z)$ , através de (5.73), com  $x' = 0,00$  e  $y' = 0,23$ . Por meio de uma interpolação linear entre os valores de  $\omega(x' = 0,00, y' = 0,20)$  e  $\omega(x' = 0,00, y' = 0,30)$  da Tabela 7.9 da referência AS66, determinamos que  $\text{Re}[\omega(z)] = 0,786694$ ,  $\text{Im}[\omega(z)] = 0,000000$ . Aqui assumimos uma meia largura à meia-altura  $\Gamma_{20} = 0,1 \text{ cm}^{-1}$  [E75].

Introduzindo os valores numéricos aqui obtidos na expressão (5.74),

$$|X_4^{\text{NL}}| = \frac{c\sqrt{\pi} N_v}{4\hbar^3} \left(\frac{m}{2\beta}\right)^{1/2} \frac{\mu_{32}^x \mu_{21}^x \mu_{10}^x \mu_{03}^x}{(\Delta\omega_{10})(\Delta\omega_{30})\omega_{20}} \omega(z), \quad (5.82)$$

onde já desprezamos as larguras de linha em torno do primeiro e terceiro níveis excitados frente aos correspondentes deslocamentos de frequência, encontramos finalmente para a susceptibilidade não-linear

$$|X_4^{\text{NL}}| = 2,28 \times 10^{-24} \frac{\text{Coul/m}^2}{(\text{V/m})^3} = 1,85 \times 10^{-5} \text{ e.s.u.} \quad (5.83)$$

Este valor da susceptibilidade é da ordem de  $10^{10}$  vezes maior do que o que obteríamos se  $w_4$  resultasse da geração da 3.<sup>a</sup> harmônica da onda com  $\lambda \approx 0,99\mu$ , no esquema de conversão de Miles e Harris (vide figura 3, referência MH73). Estes números indicam a possibilidade de obtenção de eficiências relativamente altas através do esquema aqui proposto.

No entanto, a presença da absorção via um único fóton faz com que a magnitude dos campos incidentes seja mais limitada do que nos casos em que há grandes afastamentos das situações de ressonância. Da relação (5.12), podemos estimar o limite de validade do cálculo perturbativo que estamos considerando; quando há saturação no primeiro nível excitado,

$$\rho_{00} = \frac{1}{2}, \quad \text{com} \quad \phi_{10} = \frac{\alpha_{10}^2}{\Delta w_{10}^2 + \Gamma_{10}^2} = 1, \quad (5.84)$$

correspondendo a uma intensidade-limite de aproximadamente  $14 \text{ KW/cm}^2$ .

Nos últimos anos, Bloom e colaboradores utilizaram radiação infravermelha, com frequência sintonizável, a uma potência de 5 mW, e obtiveram radiação ultravioleta a uma potência máxima de 81 mW, correspondendo a uma eficiência de 1620% em intensidade (ou de 58% em número de fótons). Nesta experiência em vapor de Na empregou-se o esquema de ressonância a dois fótons, envolvendo intensidades de  $10 \text{ MW/cm}^2$  [B74].

Com os convenientes deslocamentos de frequência que determinamos, indicados na coluna 11 da Tabela III, investigaremos agora se é possível obter radiação ultravioleta à mesma potência de 81 mW com a utilização de fontes bem menos intensas.

Utilizando (2.19) e (2.24), a eficiência máxima pode ser escrita

$$\epsilon_{\text{m\~{a}x}} = \frac{(I_4)_{\text{m\~{a}x}}}{I_{30}} = \frac{\eta_w^2}{4} z^2 \left| \chi_4^{\text{NL}} \right|^2 |\bar{E}_{10}|^2 |\bar{E}_{20}|^2 \quad . \quad (5.85)$$

Se os campos  $E_{10}$  e  $E_{20}$  estiverem a uma intensidade de  $10 \text{ kw/cm}^2$ , através de (5.83) com  $z = L = 2 \text{ cm}$ , encontramos uma eficiência máxima de aproximadamente 13,6%. Para uma potência convertida de 81 mW necessitamos de radiação infravermelha a 0,6 W, um valor bastante razoável para o qual são válidas nossas considerações, evidenciando a viabilidade da conversão paramétrica envolvendo baixas intensidades.

## CONCLUSÃO GERAL

O cálculo desenvolvido por Miles e Harris [MH 73] para a geração de terceira harmônica em vapores alcalinos torna-se inválido quando a frequência de incidência recai nas vizinhanças de uma ressonância.

Além de levar em conta a influência do acoplamento spin-órbita sobre os níveis atômicos de energia, Eicher [E75] estendeu a teoria anterior, introduzindo um único tempo de relaxação transversal. Isto permitiu que fosse tratada quantitativamente a situação em que o campo gerado à frequência  $3\omega$  era ressonante com a correspondente transição entre os estados inicial e final do processo de conversão. Porém, este cálculo é restrito à situação em que os campos elétricos às frequências  $\omega$  e  $2\omega$  estão longe de qualquer ressonância.

Neste trabalho consideramos também os termos de relaxação longitudinal. Estes termos acoplam os elementos diagonais da matriz densidade. A fim de manter viável a resolução analítica das equações de movimento dos elementos da matriz densidade, supuzemos um único tempo "efetivo"  $T$  que representaria todos os tempos de relaxação longitudinal. Fisicamente, esta suposição implica na particularização do problema para efeitos de relaxação via transições diretas ao nível fundamental. Visualizamos uma situação física à qual poderia ser aplicado este modelo simplificado.

Introduzido o tratamento semi-clássico da radiação eletromagnética, outros pontos essenciais aqui

desenvolvidos foram: a Aproximação Paramétrica como método de resolução do sistema de equações acopladas que descreve a interação não-linear, os conceitos de comprimento de coerência e ajuste de fases, a obtenção da polarização macroscópica induzida a partir das contribuições moleculares individuais por meio do formalismo de matriz densidade.

Tratado através deste formalismo, o sistema de dois níveis evidencia-se como um passo fundamental para uma boa compreensão da interação de uma onda eletromagnética com um meio material quantizado.

Aí estabelecemos as potencialidades e limitações do cálculo perturbativo, considerando o grau de excitação do estado superior em termos da magnitude da interação. Esta, além da dependência direta na intensidade do campo aplicado e nos momentos de dipolo atômicos, é determinada pelo tempo de interação e pelo deslocamento de frequência em torno da situação ressonante. Tanto o regime estacionário como o regime transiente foram analisados neste contexto, fornecendo uma compreensão física básica para a extensão do tratamento perturbativo à situação em que quatro níveis estão envolvidos no processo de conversão.

Neste caso, quando as frequências  $w_1$ ,  $w_2$ ,  $w_3$  e  $w_4$  do campo elétrico são levadas para perto das ressonâncias obtém-se um acréscimo considerável no valor da susceptibilidade não-linear, atingindo várias ordens de grandeza se comparado ao obtido no caso não-ressonante ou na geração de terceira harmônica.

O efeito da absorção resultante, principalmente, das transições que conectam o nível fundamental ao segundo e ao quarto nível tende a deteriorar a conversão paramétrica envolvendo ressonâncias exatas. Porém, mostramos que este efeito de absorção pode ser minorado através da escolha apropriada das frequências  $w_1$  e  $w_4$ , sendo estas sintonizadas para as extremidades das linhas inhomogêneas alargadas pelo Efeito Doppler.

Com o objetivo de ilustrar o considerável a crêscimo na eficiência da conversão paramétrica quando os campos aplicados estão numa situação de quase-ressonância com as correspondentes transições atômicas, elaboramos uma análise quantitativa em vapor de sódio, sob a condição de que todas as quatro frequências são quase-ressonantes.

Para fins de comparação com o esquema de conversão paramétrica experimentalmente utilizado por Bloom e colaboradores [B74], em que somente a soma  $w_1 + w_2$  é ressonante com o terceiro nível, supuzemos condições experimentais semelhantes. Consideramos uma célula de vapor de Na a  $714^\circ\text{K}$ , com correspondente pressão de 1 mmHg e um comprimento de 2 cm. Se sobre ela incidirmos dois feixes luminosos com  $10 \text{ kw/cm}^2$  de intensidade, um com deslocamento de frequência de  $3,81 \times 10^{10} \text{ rad/s}$  em torno do nível  $3p^2P_{1/2}$  e outro praticamente em exata ressonância com o nível  $3d^2D_{3/2}$ , satisfeita a condição para o ajuste de fases, convertemos 0,6 W de luz infravermelha a  $4,54 \times 10^{10} \text{ rad/s}$  do nível  $4p^2P_{1/2}$  em 81 mW de luz ultravioleta. Esta mesma potência convertida foi obtida por Bloom e colabora-

cores, com a utilização de intensidades de  $10 \text{ MW/cm}^2$ .

Este resultado indica a possibilidade de obtenção eficiente de luz ultravioleta com o emprego de lasers de corante sintonizáveis a uma intensidade de alguns  $\text{KW/cm}^2$ . A sintonizabilidade destes lasers torna viável a utilização de outras sequências de transições tanto no vapor de sódio como em outros elementos ou, ainda, em meios moleculares.

## Apêndice A

### Equação Diferencial Linear de 1.ª Ordem\*

#### Resolução Geral

Seja a equação geral linear de primeira ordem,

$$\frac{dy}{dx} + y P(x) = Q(x) \quad (\text{A.1})$$

onde  $P(x)$  e  $Q(x)$  são funções quaisquer, sendo  $P(x)$  integrável em  $x$ .

Se observarmos que,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} (y e^{\int P(x) dx}) &= \frac{dy}{dx} e^{\int P(x) dx} + y P(x) e^{\int P(x) dx} = \\ &= \left[ \frac{dy}{dx} + y P(x) \right] e^{\int P(x) dx} = \\ &= Q(x) e^{\int P(x) dx} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

concluiremos que  $e^{\int P(x) dx}$  é um fator de integração de (A.1) e sua primitiva é

$$y e^{\int P(x) dx} = \int Q(x) e^{\int P(x) dx} dx + C \quad (\text{A.3})$$

#### \* Referência do Apêndice A:

AYRES JR., Equações Diferenciais. Coleção Schaum. Editora McGraw-Hill do Brasil, Ltda., pg. 53 (1970)



Apêndice B

(a) Obtenção da igualdade (4.31)

Seja o conjunto de equações (4.29),

$$\dot{\mu}(t) + \Gamma\mu(t) = 0$$

$$\dot{v}(t) + \Gamma v(t) = -\alpha_{10}\omega(t) \quad (\text{B.1})$$

$$\dot{\omega}(t) + \Gamma(\omega(t)-1) = \alpha_{10} v(t)$$

com as condições de contorno (4.30)

$$\mu(0) = 0$$

$$v(0) = 0 \quad (\text{B.2})$$

$$\omega(0) = 1$$

Utilizando a Transformada de Laplace, definida por,

$$L\{F(t)\} = \hat{f}(s) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-st} dt \quad (\text{B.3})$$

com a propriedade,

$$L\{f'(t)\} = sL\{f(t)\} - f(0); f'(t) \equiv \frac{d}{dt} f(t) \quad (\text{B.4})$$

as duas últimas equações de (B.1) tornam-se,

$$s\hat{v}(s) + \Gamma\hat{v}(s) = -\alpha_{10} \hat{\omega}(s) \quad (\text{B.5})$$

$$s\hat{\omega}(s) - 1 + \Gamma\hat{\omega}(s) - \frac{\Gamma}{s} = \alpha_{10} \hat{v}(s)$$

onde (B.2) foi considerada.

Deste sistema, obtemos algebricamente,

$$\hat{\omega}(s) = \hat{g}(s) + \frac{\Gamma}{s} \hat{g}(s), \quad \hat{g}(s) = \frac{s+\Gamma}{(s+\Gamma)^2 + \alpha_{10}^2} \quad (\text{B.6})$$

cuja transformada inversa é,

$$\omega(t) = g(t) + \Gamma \int_0^t g(t') dt', \quad g(t) = e^{-\Gamma t} \cos \alpha_{01} t \quad (\text{B.7})$$

De (B.7) encontramos diretamente,

$$\omega(t) = \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + \alpha_{10}^2} + \left( \frac{\alpha_{10}^2}{\Gamma^2 + \alpha_{10}^2} \cos \alpha_{10} t + \frac{\alpha_{10} \Gamma}{\Gamma^2 + \alpha_{10}^2} \text{sen } \alpha_{10} t \right) e^{-\Gamma t} \quad (\text{B.8})$$

a igualdade (4.31) que queríamos obter.

(b) Obtenção da igualdade (4.61)

Seja o conjunto de equações (4.59),

$$\begin{aligned} \dot{\mu}(t) &= -\Delta \omega v(t) \\ \dot{v}(t) &= -\Delta \omega \mu(t) + \alpha_{01} \omega(t) \\ \dot{\omega}(t) &= \alpha_{01} v(t) \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

com as condições de contorno (4.60)

$$\mu(0) = v(0) = 0 \quad (\text{B.10})$$

$$\omega(0) = 1 .$$

Através de (B.3) e (B.4), (B.9) torna-se,

$$s\bar{\mu}(s) = -\Delta\omega \bar{v}(s)$$

$$s\bar{v}(s) = -\Delta\omega \bar{\mu}(s) + \alpha_{01} \bar{\omega}(s) \quad (\text{B.11})$$

$$s\hat{\omega}(s) - 1 = \alpha_{01} \hat{v}(s)$$

onde utilizamos as condições iniciais (B.10).

Resolvendo algebricamente este sistema, obtemos

$$\hat{\omega}(s) = \frac{1}{s} \frac{s^2 - \overline{\Delta\omega}^2}{s^2 - (\overline{\Delta\omega}^2 + \alpha_{01}^2)} \quad (\text{B.12})$$

Se definirmos,

$$a^2 = \overline{\Delta\omega}^2 + \alpha_{01}^2 \quad (\text{B.13})$$

$$b = \Delta\omega$$

podemos escrever (B.12) na forma

$$\hat{\omega}(s) = \frac{s^2 - b^2}{s(s+a)(s-a)} \quad (\text{B.14})$$

Lembrando a propriedade,

$$L^{-1} \left\{ \frac{P(s)}{Q(s)} \right\} = \sum_{k=1}^n \frac{P(\alpha_k)}{Q'(\alpha_k)} e^{\alpha_k t} \quad (\text{B.15})$$

onde os  $\alpha_k$ 's são as raízes distintas de

$$Q(s) = (s-\alpha_1) (s-\alpha_2) \dots (s-\alpha_n)$$

e o grau de  $P(s)$  é menor do que  $n$ ,

obtemos a transformada inversa de (B.14),

$$\omega(t) = \frac{b^2}{a^2} + \frac{a^2-b^2}{a^2} \cos at \quad (\text{B.16})$$

que, consideradas as relações (B.13), resulta na igualdade (4.61) que procurávamos.

#### Referência do apêndice B:

SPIEGEL, M.R. Manual de Fórmulas e Tabelas Matemáticas. Coleção Schaum, Editora McGraw-Hill do Brasil, Ltda. pgs. 162-164 (1974).

## Apêndice C

### Obtenção das relações (5.45) e (5.46)

Utilizando convenientemente as Equações de Maxwell (2.1) e as igualdades (2.2), obtemos a equação de onda para o campo  $\underline{E}_1$ ,

$$\nabla \times \nabla \times \underline{E}_1 + \frac{n}{c} \alpha \frac{\partial \underline{E}_1}{\partial t} + \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \underline{E}_1}{\partial t^2} = - \mu_0 \frac{\partial^2 \underline{P}_1}{\partial t^2} \quad (\text{C.1})$$

onde a polarização total  $\underline{P}$  foi separada em duas partes. A primeira está associada à transição de interesse  $0 \rightarrow 1$ , que denominamos  $\underline{P}_1$ . A segunda, resultante de todas as outras transições, tendo sido reescrita a expressão para  $\underline{D}$  na forma

$$\underline{D} = \epsilon \underline{E} + \underline{P}_1, \quad (\text{C.2})$$

está presente na equação (C.1) através do índice de refração  $\underline{n}$ .

Particularizemos agora o problema para uma única dimensão, supondo a propagação da onda ao longo do eixo  $z$ , ignorando o caráter vetorial dos campos e da polarização linear. Para esta, assumimos uma propagação na forma de uma onda plana, na mesma direção que a do campo,

$$\underline{P}_1 = \frac{1}{2} \tilde{P}_1 e^{i(k_1 z - w_1 t)} + \text{c.c.}, \quad \underline{E}_1 = \frac{1}{2} \tilde{E}_1 e^{i(k_1 z - w_1 t)} + \text{c.c.} \quad (\text{C.3})$$

com

$$\vec{P}_1 = \epsilon_0 \chi_1(w_1) \vec{E}_1 \quad (C.4)$$

Supondo que a amplitude  $\vec{E}_1$  se mantém constante ao longo da direção de propagação e desprezando o efeito de atenuação\* ( $\alpha = 0$ ), encontramos a equação de onda (C.1) resultante,

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} E_1 - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E_1 = - \mu_0 \frac{\partial^2 P_1}{\partial t^2} \quad (C.5)$$

que, com o uso de (C.3) e (C.4), conduz-nos à relação

$$k_1 = \frac{n^2 w_1^2}{c^2} \left[ 1 + \frac{\chi_1(w_1)}{n^2} \right] \quad (C.6)$$

Se escrevermos a susceptibilidade e o vetor de onda na forma,

$$\chi_1 = \chi_1' + i\chi_1'' \quad , \quad k_1 = k_1' + ik_1'' \quad (C.7)$$

obteremos de (C.6),

$$k_1' = \frac{nw_1}{c} \left[ 1 + \frac{\chi_1'(w_1)}{2n^2} \right] \quad (C.8)$$

$$k_1'' = \frac{w_1}{2nc} \chi_1''(w_1) \quad (C.9)$$

\* Estamos nos referindo à atenuação relacionada a outras transições que não a de interesse.

onde supuzemos que  $\chi_1(w_1)/n^2 \ll 1$ , de modo que  $(1 + \chi_1/n^2)^{1/2} \approx 1 + \chi_1/2n^2$ , hipótese válida para transições não muito fortes.

A igualdade (C.8) é justamente a relação (5.56) que procurávamos. Por outro lado, lembramos (2.21) e (5.43)

$$I_1 = \frac{nc\epsilon_0}{2} E_1 E_1^* \quad (C.10)$$

$$I_1 = I_{10} e^{-\alpha_1 z} \quad (C.11)$$

Utilizando (C.3) e (C.7) em (C.10), e comparando a expressão resultante com (C.11), encontramos, através de (C.9),

$$\alpha_1 = 2k_1'' = \frac{w_1}{nc} \chi_1'' w_1 \quad (C.12)$$

que é a relação (5.45) que queríamos obter.

---

#### Referência do Apêndice C

PANTELL, R.H. and PUTHOFF, H.E. *Fundamentals of Quantum Electronics*. John Wiley & Sons, Inc. (1969)

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A62 ARMSTRONG, J.A.; BLOEMBERGEN, N.; DUCUING, J.; PERSHAN, P.S.  
Interactions between light waves in a nonlinear dielectric. Phys. Rev., New York, 127(6):1918-39, Sept. 1962.
- AE75 ALLEN, L. & EBERLY, J.H. Optical resonance and two-level atoms. New York, John Wiley, 1975. Cap.2-3.
- AS65 ABRAMOWITZ, M. & STEGUN, I.A. Handbook of mathematical functions. Washington, National Bureau of Standards, 1966. (Applied mathematics series; 55) p.297, 325.
- B65 BLOEMBERGEN, N. Nonlinear optics; frontiers in physics. New York, Benjamin, 1965.
- B74 BLOOM, D.M.; YARDLEY, J.T.; YOUNG, J.F.; HARRIS, S.E.  
Infrared up-conversion with resonantly two-photon pumped metal vapors. Appl. Phys. Lett., New York, 24(9):427-8, May, 1974.
- BGR67 BEY, P.P.; GIULIANI, J.F.; RABIN, H. Generation of a phase-matched optical third harmonic by introduction of anomalous dispersion into a liquid medium. Phys. Rev. Lett., New York, 19(15):819-21, Oct. 1967.
- E75 EICHER, H. Third-order susceptibility of alkali metal vapors. IEEE J. Quantum Electron., New York, 11(4):121-30, Apr. 1975.
- F57 FANO, U. Description of states in quantum mechanics by density matrix and operator techniques. Rev. Mod. Phys., New York, 29(1):74-93, Jan. 1957.



- F61 FRANKEN, P.A.; HILL, A.E.; PETERS, C.W.; WEINREICH, G.  
Generation of optical harmonics. Phys. Rev. Lett.,  
New York, 7(4):118-9, Aug. 1961.
- FW63 FRANKEN, P.A. & WARD, J.F. Optical harmonics and nonlinear  
phenomena. Rev. Mod. Phys., New York, 35(1):23-39,  
Jan. 1963.
- H61 HAAR, D. ter. Theory and applications of the density  
matrix. Rep. Prog. Phys., London, 24:304-62, 1961.
- H74 HODGSON, R.T.; SOROKIN, P.P.; WYNNE, J.J. Tunable coherent  
vacuum-ultraviolet generation in atomic vapors. Phys.  
Rev. Lett., New York, 32(7):343-6, Feb. 1974.
- HB74 HARRIS, S.E. & BLOOM, D.M. Resonantly two-photon pumped  
frequency converter. Appl. Phys. Lett., New York, 24  
(5):229-30, Mar. 1974.
- J62 JACKSON, J.D. Classical electrodynamics. New York, John  
Wiley, 1962. p.364.
- L64 LOUISELL, W.H. Radiation and noise in quantum mechanics.  
New York, McGraw-Hill, 1964. Cap.6, s.6.1-6.6.
- M49 MOORE, C.E. Atomic energy levels. Washington, National  
Bureau of Standards, 1949. (Circular; 467) v.1, p.89.
- M65 MESSIAH, A. Mécanique quantique. Paris, Dunod, 1965. p.399.
- M70 MERZBACHER, E. Quantum mechanics. 2nd.ed. New York, John  
Wiley, 1970.
- MH73 MILES, R.B. & HARRIS, S.E. Optical third-harmonic generation  
in alkali metal vapors. IEEE J. Quantum Electron., New  
York, 9(4):470-84, Apr. 1973.
- MZ61 MITCHELL, A.C.G. & ZEMANSKY, M.W. Resonance radiation and  
excited atoms. Cambridge, University Press, 1961.

- PP69 PANTELL, R.H. & PUTHOFF, H.E. Fundamentals of quantum electronics. New York, John Wiley, 1969.
- S76 SHEN, Y.R. Recent advances in nonlinear optics. Rev. Mod. Phys. New York, 48(1):1-32, Jan. 1976.
- SSL74 SARGENT, M.; SCULLY, M.O.; LAMB Jr., W.E. Laser physics. London, Addison-Wesley, 1974.
- T38 TOLMAN, R.C. The principles of statistical mechanics. Oxford, Clarendon, 1938.
- Y67 YARIV, A. Quantum electronics New York, John Wiley, 1967.
- Y71 YOUNG, J.F.; BJORKLUND, G.C.; KUNG, A.H.; MILES, R.B.; HARRIS, S.E. Third-harmonic generation in phase-matched Rb vapor. Phys. Rev. Lett., New York. 27(23):1551-3, Dec. 1971.