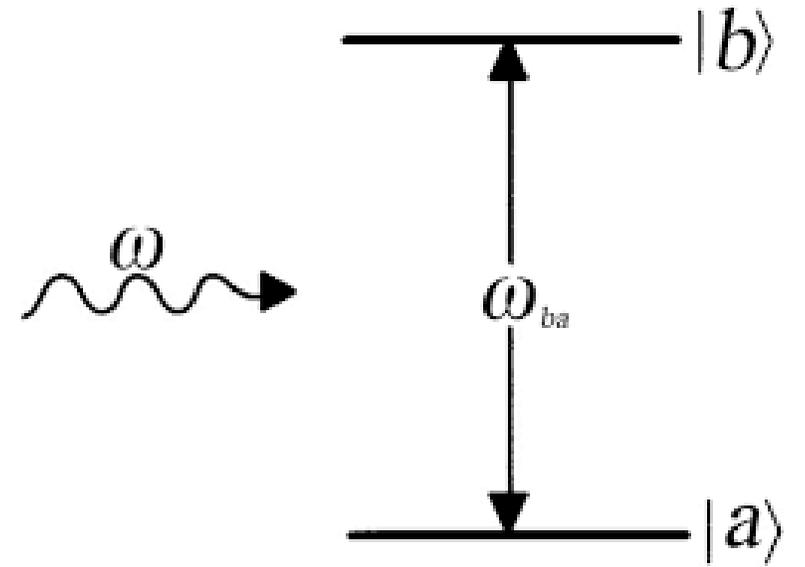




Optica no lineal y ultra-rápida

Clase 8





Formalismo cuántico de la interacción de átomos con campos resonantes

La susceptibilidad no lineal o más generalmente la respuesta no lineal de un material puede estar muy intensificada en regiones del espectro en donde la radiación es resonante (o cuasi) con una transición de energía

Cerca de esas resonancias no vale el tratamiento perturbativo que vinimos haciendo

Sin embargo hay fenómenos relevantes que suceden en régimen lineal como no lineal y que suceden cerca de resonancias

- absorción, emisión estimulada y espontánea
- saturación
- *hole burning*, transparencia electromagnética inducida (EIT), luz lenta...
-

La expresión en serie de potencias que usábamos, por ejemplo:

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

Deja de ser válida para ciertos fenómenos y no converge

Formalismo cuántico de la interacción de átomos con campos resonantes

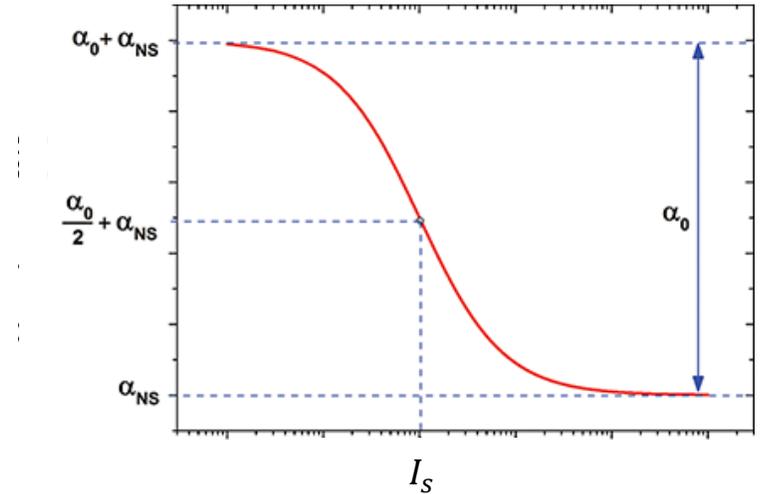
Por ejemplo el caso del absorbente saturable, que tiene una forma para el coeficiente de absorción del tipo:

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I}{I_s}} \quad \text{donde } I_s \text{ es una intensidad de saturación}$$

Se puede expandir en principio en serie de potencias

$$\alpha = \alpha_0 \left[1 - \frac{I}{I_s} - \left(\frac{I}{I_s} \right)^2 - \left(\frac{I}{I_s} \right)^3 - \dots \right]$$

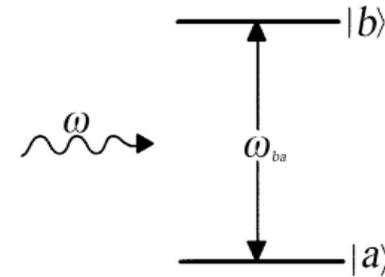
y esta serie solo converge para $I < I_s$



En los casos en los cuales falla el tratamiento perturbativo uno puede preguntarse si es válido modelar el sistema como un sistema de 2 niveles y resolver en forma exacta. Además podemos agregar complejidad usando el formalismo de la matriz densidad en donde tratamos estadísticamente muchos de esos sistemas simultáneamente.

Sistema de dos niveles

Quando podemos modelar el sistema como 2 niveles?



Si escribimos la función de onda de manera de poner toda la dependencia temporal en los coeficientes complejos nos queda para un sistema de muchos niveles n

$$|\psi_I(t)\rangle = \sum_n C_n(t) |n\rangle$$

Y si tenemos al sistema inicialmente en el estado $|i\rangle$ nos preguntamos cual es la probabilidad de transición a otro estado, tenemos que resolver la ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo, para un hamiltoniano de interacción con un campo e-m oscilante. Usando teoría de perturbaciones a primer orden se obtiene:

$$C_n(t) \simeq C_n^{(1)}(t) = -i \frac{\mathcal{V}_{ni}}{2\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{ni} + \nu)t} - 1}{i(\omega_{ni} + \nu)} + \frac{e^{i(\omega_{ni} - \nu)t} - 1}{i(\omega_{ni} - \nu)} \right]$$

$$\begin{aligned} \mathcal{V} &= \mathcal{V}_0 \cos \nu t \\ \mathcal{V}_{ni} &= \langle n | \mathcal{V}_0 | i \rangle \\ \omega_{ni} &= \omega_n - \omega_i \end{aligned}$$

Sistema de dos niveles

$$C_n(t) \simeq C_n^{(1)}(t) = -i \frac{\mathcal{V}_{ni}}{2\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{ni} + \nu)t} - 1}{i(\omega_{ni} + \nu)} + \frac{e^{i(\omega_{ni} - \nu)t} - 1}{i(\omega_{ni} - \nu)} \right]$$

oscila muy rápido

denominador resonante

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_0 \cos \nu t$$

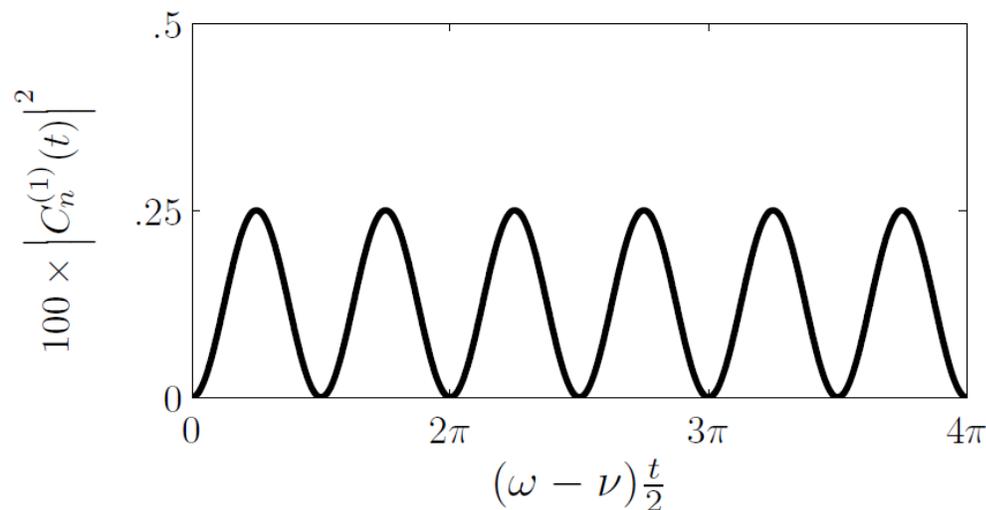
$$\mathcal{V}_{ni} = \langle n | \mathcal{V}_0 | i \rangle$$

$$\omega_{ni} = \omega_n - \omega_i$$

cerca de la resonancia, nos vamos a quedar sólo con el término de la derecha, usando lo que se llama *rotating wave approximation* (RWA), aproximación de onda rotante, y podemos justificar en este tipo de casos el modelo de 2 niveles

En ese caso (RWA):

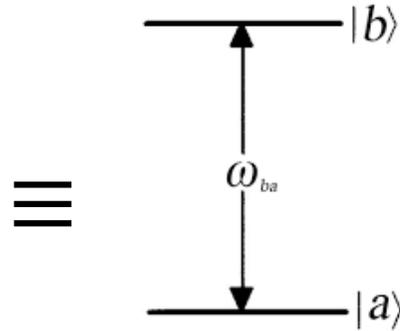
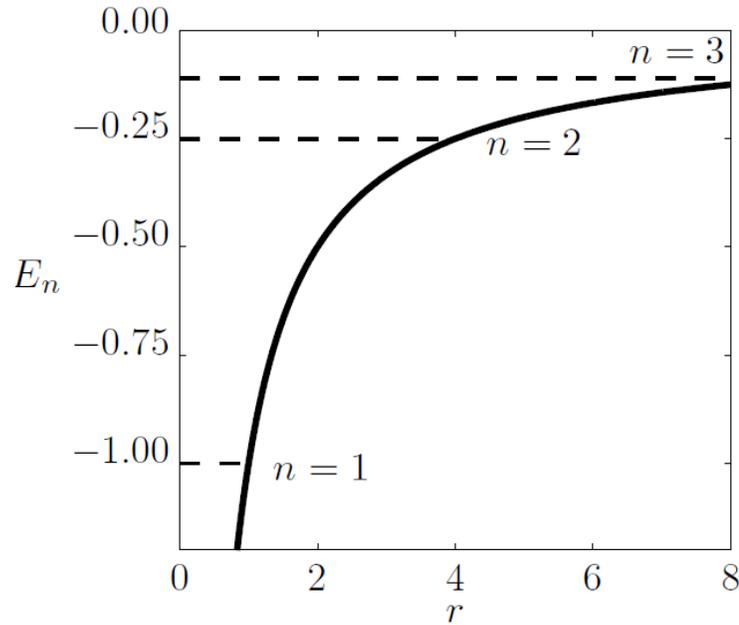
$$|C_n^{(1)}|^2 = \frac{|\mathcal{V}_{ni}|^2}{4\hbar^2} \frac{\sin^2[(\omega_{ni} - \nu)t/2]}{(\omega_{ni} - \nu)^2/4}$$



La probabilidad de transición es muy chica salvo justo en resonancia

Nota: en resonancia diverge, cosa que vamos a ver de arreglar

Sistema de dos niveles para el átomo de H



De nuevo aplicamos RWA y nos quedamos con 1 transición

La función de onda va a ser la superposición de los estados a y b

$$\psi(\mathbf{r}, t) = C_a(t)e^{-i\omega_a t}u_a(\mathbf{r}) + C_b(t)e^{-i\omega_b t}u_b(\mathbf{r})$$

Sin considerar el campo incidente veamos como evoluciona en el tiempo la función de onda electrónica

Supongamos que la superposición es entre el 1s y el 2p

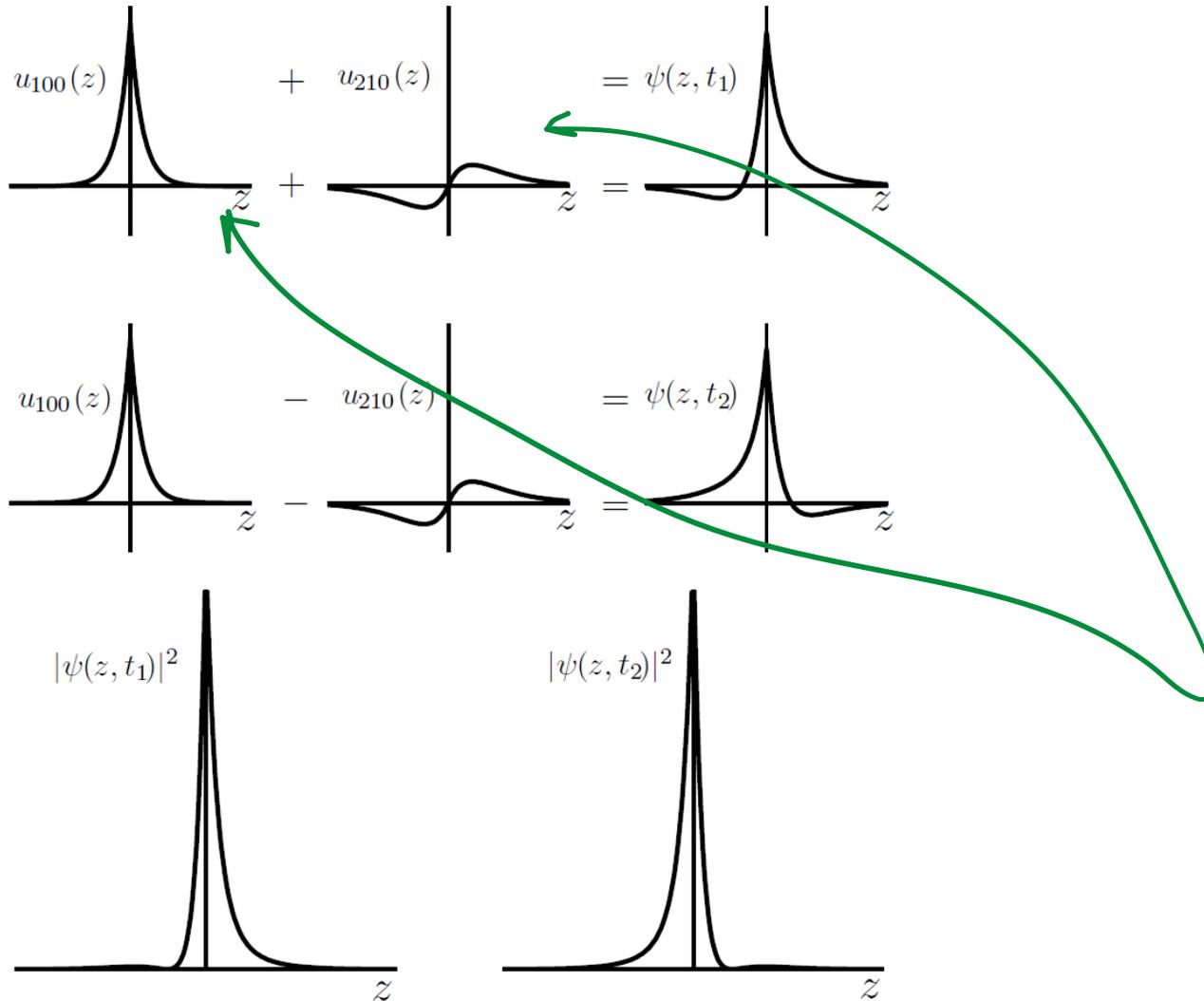
Primeros niveles de energía del átomo de H

$$E_n = -\frac{e^2}{2a_0 n^2} = -\frac{R_\infty}{n^2}$$

$n = 1, 2, 3, \dots$ \swarrow radio de Bohr

Sistema de dos niveles para el átomo de H

Libro Meystre, Sargent



De nuevo aplicamos RWA y nos quedamos con 1 transición

La función de onda va a ser la superposición de los estados a y b

$$\psi(\mathbf{r}, t) = C_a(t)e^{-i\omega_a t}u_a(\mathbf{r}) + C_b(t)e^{-i\omega_b t}u_b(\mathbf{r})$$

Sin considerar el campo incidente vemos como evoluciona en el tiempo la función de onda electrónica

Supongamos que la superposición es entre el 1s y el 2p

✓ OK con el modelo de resortes clásico

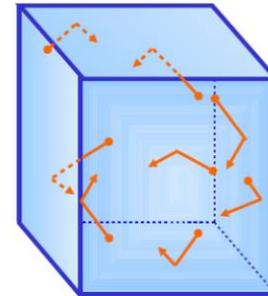
Esta densidad de probabilidad multiplicada por e^- , nos da la densidad de carga. Los tiempos t_1 y t_2 en la figura están tomados a π/ω_{ab} de separación. Se ven las oscilaciones periódicas de la densidad de carga.

Sistema de dos niveles – Matriz densidad

La solución exacta de un sistema de 2 niveles cuantizando campo y materia, usando la función de onda describe la absorción pero da singularidades que son difíciles de sortear en ese formalismo. Además escalar el sistema es difícil.

Entonces esa descripción no es conveniente para describir sistemas más reales, en el que el material interactúa con el mundo exterior por ejemplo, o en situaciones en las que hay muchos sistemas y se necesita conocer un promedio estadístico del sistema.

A la manera de la mecánica estadística cuando nos preguntamos por ejemplo cual es la fuerza sobre la pared sobre la que una gran cantidad de átomos están colisionando



Hay una forma de ver el mundo cuántico de una manera “estadística”. Ese formalismo es el de la matriz densidad, que es una manera consistente de describir la mecánica cuántica introduciendo un análisis estadístico. Este análisis puede usarse tanto en situaciones complejas de muchas partículas interactuando, etc, como en sistemas simples.

Así que nosotros vamos a adoptar este formalismo de la matriz densidad para el análisis de todo lo que veamos de descripción cuántica (microscópica básicamente). Vamos a cuantizar la materia y no los campos, es decir un análisis semiclásico. Los campos entran como parámetros y no como operadores

Estados puros y estados mezcla

Ej: Estados puros en un pozo de potencial

Lo ponemos en un estado “puro”, es decir x ej en una superposición lineal de los dos estados más bajos del pozo

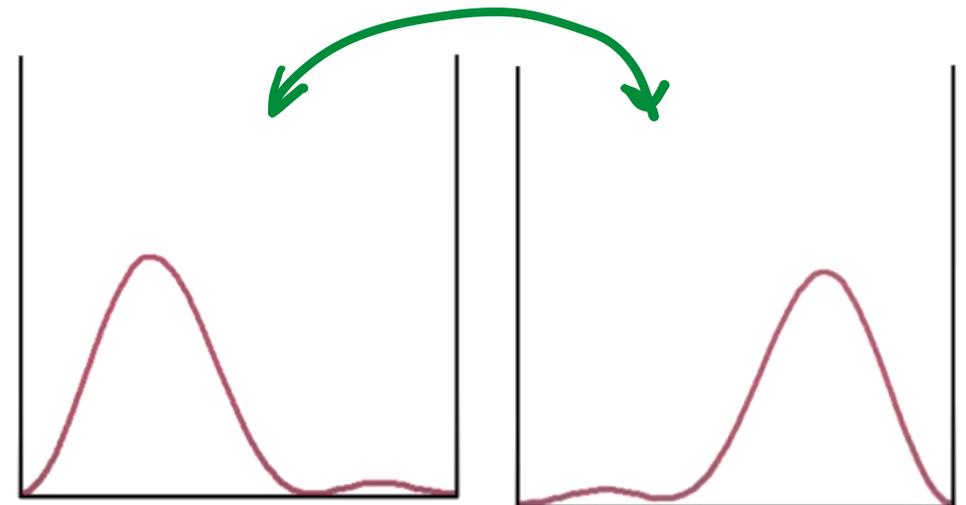
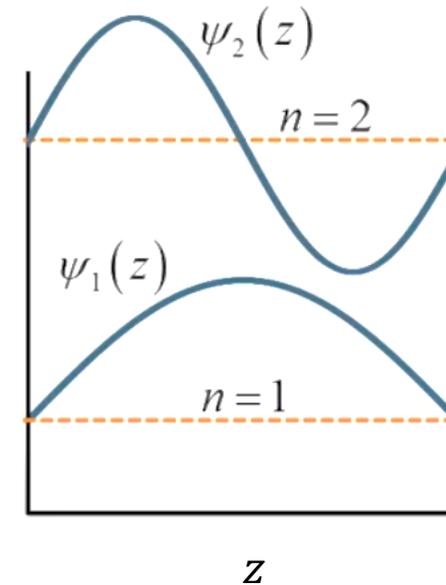
$$|\psi\rangle = (1/\sqrt{2})(|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle)$$



distintos factores de evolución temporal $e^{-i\frac{E_m}{\hbar}t}$

Entonces, como en el caso del H, se obtiene una oscilación de la posición de la partícula

Esto es lo que pasa cuando se pone a una partícula en un estado puro que es la superposición de estos autoestados del potencial



Estados puros y estados mezcla

Supongamos ahora que tenemos un ensamble de pozos con dos niveles y que preparamos un estado en donde en forma aleatoria colocamos la mitad de las partículas en el estado 1 y la otra mitad en el estado 2

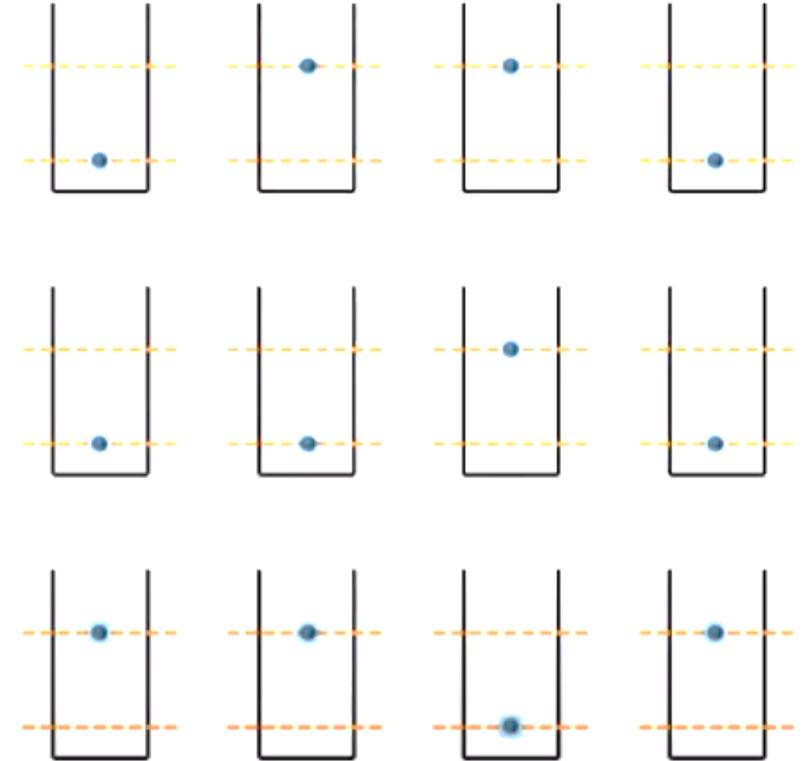
Estadísticamente, cada uno de los pozos está en un estado “mezcla”, con 50% de probabilidad de estar en uno u otro estado

Si ahora evaluamos el valor esperado $\langle z \rangle$ del operador posición \hat{z} en cada pozo, va a dar cero porque cada una de las funciones de onda de cada autoestado 1 y 2 son simétricas respecto a ese punto

Y si ahora calculamos el promedio del ensamble $\overline{\langle z \rangle}$ también va a dar cero

$$\overline{\langle z \rangle} = P_1 z_1 + P_2 z_2 \equiv \sum_{j=1}^2 P_j \langle \psi_j | \hat{z} | \psi_j \rangle \quad (8.1)$$

Para el estado mezcla tenemos una forma de calcular el promedio del ensamble del valor esperado de la posición como en ecuación 8.1, que es un promedio pesado con la probabilidad de que hayamos preparado cada pozo en uno u otro estado



Estados puros y estados mezcla

Entonces generalizando para cualquier operador \hat{A} que corresponde a un observable

$$\overline{\langle A \rangle} = \sum_j P_j \langle \psi_j | \hat{A} | \psi_j \rangle \quad (8.2)$$

Notación: la línea arriba denota el promedio del ensamble

Entonces para estados mezcla el sistema puede estar en cualquiera de las posibilidades para $|\psi_j\rangle$ con una probabilidad P_j pero los distintos $|\psi_j\rangle$ no tienen por qué ser necesariamente ortogonales.

Por ejemplo podemos considerar que $|\psi_j\rangle$ representan distintos estados de polarización que están muy cerca en ángulo, por ejemplo proveniente de fluctuaciones temporales en la polarización “fija” de un laser, dando así un estado mezcla de muchas diferentes polarizaciones similares pero no iguales (en nuestro ejemplo del pozo eran ortogonales pero no es necesario)

Como representamos entonces estos estados mezcla? Ya vimos que una simple superposición de estados no me da un estado mezcla si no un estado puro

Operador densidad o matriz densidad

$$\overline{\langle A \rangle} = \sum_j P_j \langle \psi_j | \hat{A} | \psi_j \rangle$$

Promedio del ensamble del valor esperado de \hat{A}

Vamos a representar el estado mezcla (que contiene obviamente a los estados puros)

Debe contener las probabilidades P_j

Y los estados puros $|\psi_j\rangle$

No puede ser una simple combinación lineal

Se propone el operador densidad

$$\rho = \sum_j P_j |\psi_j\rangle\langle\psi_j| \quad (8.3)$$

Contiene el producto exterior $|\psi_j\rangle\langle\psi_j|$

(que es un operador lineal que mapea un ket $|\delta\rangle$ en el ket $|\psi_j\rangle$, ya que $|\psi_j\rangle\langle\psi_j|\delta\rangle$ da $|\psi_j\rangle$ ya que $\langle\psi_j|\delta\rangle$ es un escalar)

Operador densidad o matriz densidad

$$\rho = \sum_j P_j |\psi_j\rangle\langle\psi_j| \quad (8.3)$$

Notación: el operador densidad NO lleva “sombbrero” para enfatizar que el significado físico de este operador es diferente a los otros

- ρ → No es un operador que representa un observable físico
- Representa el estado del sistema, en general un estado mezcla
- Nos debe permitir calcular $\overline{\langle A \rangle}$ para todos los operadores \hat{A} que corresponden a observables físicos

$$|\psi_j\rangle = \sum_u c_u^{(j)} |\phi_u\rangle \quad (8.4)$$

Notación: el superíndice en paréntesis en los $c_u^{(j)}$ es para recordar que viene de los estados puros $|\psi_j\rangle$

Expandimos ahora sí los estados puros en una base ortonormal $|\phi_u\rangle$

⇒

$$\rho = \sum_j P_j \left(\sum_u c_u^{(j)} |\phi_u\rangle \right) \left(\sum_v (c_v^{(j)})^* \langle\phi_v| \right) = \sum_{u,v} \left(\sum_j P_j c_u^{(j)} (c_v^{(j)})^* \right) |\phi_u\rangle\langle\phi_v| \quad (8.5)$$

(8.4) en (8.3)

Matriz densidad

$$\rho = \sum_{u,v} \left(\sum_j P_j c_u^{(j)} (c_v^{(j)})^* \right) |\phi_u\rangle \langle \phi_v| \equiv \sum_{u,v} \rho_{uv} |\phi_u\rangle \langle \phi_v| \quad (8.6)$$

Entonces los elementos de matriz de la matriz densidad en esta base ortonormal son:

$$\rho_{uv} \equiv \langle \phi_u | \rho | \phi_v \rangle = \sum_j P_j c_u^{(j)} (c_v^{(j)})^* \equiv \overline{c_u c_v^*} \quad (8.7)$$

Donde definimos además el promedio del ensamble del producto de los coeficientes $\overline{c_u c_v^*}$

Propiedades de la matriz densidad:

- es hermítica $\rho_{uv}^* = \rho_{vu}$
- los elementos de la diagonal ρ_{mm} nos dan la probabilidad de encontrar al sistema en uno de los estados $|\phi_m\rangle$
- la suma de los elementos diagonales es 1, es decir $Tr(\rho) = 1$

$$Tr(\rho) = \sum_m \rho_{mm} = \sum_m \sum_j P_j |c_m^{(j)}|^2 = \sum_j P_j \sum_m |c_m^{(j)}|^2 = \sum_j P_j = 1 \quad (8.8)$$

Cómo calculamos con la matriz densidad?

Consideremos ahora un operador \hat{A} y además el producto $\rho\hat{A}$

de (8.5)

$$\rho\hat{A} = \sum_{u,v} \left(\sum_j P_j c_u^{(j)} (c_v^{(j)})^* \right) |\phi_u\rangle \langle \phi_v| \hat{A} \quad (8.9)$$

Si queremos escribir elementos diagonales

$$\begin{aligned} \langle \phi_q | \rho\hat{A} | \phi_q \rangle &= \sum_{u,v} \left(\sum_j P_j c_u^{(j)} (c_v^{(j)})^* \right) \langle \phi_q | \phi_u \rangle \langle \phi_v | \hat{A} | \phi_q \rangle \\ &= \sum_{u,v} \left(\sum_j P_j c_u^{(j)} (c_v^{(j)})^* \right) \delta_{qu} \langle \phi_v | \hat{A} | \phi_q \rangle = \sum_v \sum_j P_j c_q^{(j)} (c_v^{(j)})^* \langle \phi_v | \hat{A} | \phi_q \rangle \end{aligned} \quad (8.10)$$

Ahora la suma de todos los elementos diagonales es

$$\sum_q \langle \phi_q | \rho\hat{A} | \phi_q \rangle = \sum_j P_j \left(\sum_v (c_v^{(j)})^* \langle \phi_v | \right) \hat{A} \left(\sum_q c_q^{(j)} | \phi_q \rangle \right) = \sum_j P_j \langle \psi_j | \hat{A} | \psi_j \rangle = \overline{\langle A \rangle} \quad (8.11)$$

Cómo calculamos con la matriz densidad?

Resultado importante

$$\langle \overline{A} \rangle = \text{Tr}(\rho \hat{A}) \quad (8.12)$$

La matriz densidad puede ser usada para calcular cualquier promedio de ensamble del valor esperado de cualquier operador que represente un observable físico. De manera que demostramos que el formalismo de la matriz densidad da una descripción completa de cualquier estado mezcla

Ejercicio 4.1: demostrar que (8.12) vale para estado puro

Otro resultado importante (que no voy a demostrar y queda como opcional en ejercicios):

Es la evolución temporal de la matriz densidad

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\rho, \hat{H}] \quad (8.13)$$

(Se sale de la ec. de Schrodinger dependiente del tiempo $\hat{H}|\psi_j\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}|\psi_j\rangle$ y se llega despues de mucha algebra)

Dipolo eléctrico inducido y sistema de 2 niveles

Usemos la formulación de la matriz densidad para resolver el sistema de 2 niveles

Además de poder representar estados mixtos y puros, este formalismo nos va a permitir introducir el concepto de tiempo de relajación o decaimiento que nos va a salvar de las singularidades en resonancia

Tenemos los 2 niveles y aplicamos un campo en la dirección z, suponiéndolo constante en los tamaños del átomo.

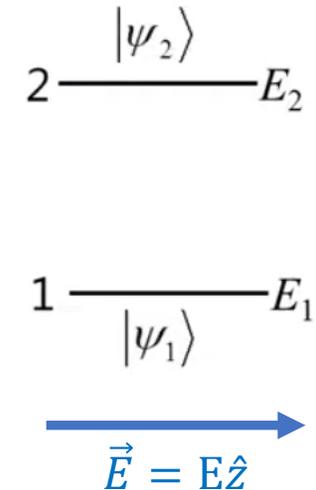
Vamos a considerar una interacción dipolar eléctrica entre la luz y el electrón en el sistema

Hamiltoniano de la perturbación

$$\hat{H}_p = eEz \equiv -E\hat{\mu} \quad (8.14)$$


 operador dipolo eléctrico

Con elementos de matriz $\mu_{mn} = -e\langle\psi_m|z|\psi_n\rangle \quad (8.15)$



los elementos de matriz del hamiltoniano de perturbación son $(\hat{H}_p)_{mn} \equiv H_{pmn} = -E\mu_{mn} \quad (8.16)$

Dipolo eléctrico inducido y sistema de 2 niveles

Para 1 y 2 estados con paridad definida, los elementos de matriz diagonal del operador dipolar y por ende del hamiltoniano de perturbación son cero

$$\mu_{mm} = -e \langle \psi_m | z | \psi_m \rangle$$

Además podemos elegir arbitrariamente las fases de las funciones de onda de manera que el valor del dipolo sea real $\mu_{12} = \mu_{21} \equiv \mu_d$

$$\hat{\mu} = \begin{bmatrix} 0 & \mu_d \\ \mu_d & 0 \end{bmatrix}$$

$$\hat{H}_p = \begin{bmatrix} 0 & -E\mu_d \\ -E\mu_d & 0 \end{bmatrix}$$

Como el hamiltoniano no perturbado es diagonal entonces

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{H}_p = \begin{bmatrix} E_1 & -E\mu_d \\ -E\mu_d & E_2 \end{bmatrix} \quad (8.17)$$

Y la matriz densidad es simplemente

$$\rho = \begin{bmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{bmatrix} \quad (8.18)$$

De (8.12) podemos escribir

$$\overline{\langle \mu \rangle} = Tr(\rho \hat{\mu})$$

Haciendo multiplicación de matrices y tomando la traza tenemos

$$\overline{\langle \mu \rangle} = \mu_d (\rho_{12} + \rho_{21})$$

$$2 \xrightarrow{|\psi_2\rangle} E_2$$

$$1 \xrightarrow{|\psi_1\rangle} E_1$$



$$\vec{E} = E\hat{z}$$

Dipolo eléctrico inducido y sistema de 2 niveles

Vamos a ver ahora la evolución en el tiempo, para eso traemos la ecuación (8.13)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\rho, \hat{H}]$$

Explícitamente
(la derivada se convierte en total)

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} (\rho \hat{H} - \hat{H} \rho) \quad (8.19)$$

Haciendo al
multiplicación de
matrices

Usado (8.17, 18 y 19)

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} \begin{bmatrix} -E\mu_d(\rho_{12} - \rho_{21}) & -E\mu_d(\rho_{11} - \rho_{22}) + (E_2 - E_1)\rho_{12} \\ -E\mu_d(\rho_{22} - \rho_{11}) + (E_1 - E_2)\rho_{21} & -E\mu_d(\rho_{21} - \rho_{12}) \end{bmatrix} \quad (8.20)$$

De (8.20) podemos mirar la evolución por ejemplo de ρ_{21} y $(\rho_{11} - \rho_{22})$ 

Diferencia de
población entre el
estado 1 y 2

$$\frac{d\rho_{21}}{dt} = -i\omega_{21}\rho_{21} + i\frac{\mu_d}{\hbar} E(\rho_{11} - \rho_{22}) \quad (8.21a)$$

$$\frac{d}{dt}(\rho_{11} - \rho_{22}) = 2i\frac{\mu_d}{\hbar} E(\rho_{21} - \rho_{21}^*) \quad (8.21b)$$

con $\hbar\omega_{21} = E_2 - E_1$

Resolviendo (8.21) tenemos la solución exacta

Dipolo eléctrico inducido y sistema de 2 niveles

Ahora podemos agregar un tiempo de relajación o decaimiento que de cuenta de la interacción con el mundo exterior (modelar esto puede ser objeto ppal de estudio!). Para muchos sistemas que empiezan desde una diferencia de población dada, luego de la perturbación vuelven exponencialmente a su estado de equilibrio con cierta constante de tiempo T_1 , entonces se agrega un término a (8.12a) para dar cuenta de eso

$$\frac{d}{dt}(\rho_{11} - \rho_{22}) = 2i \frac{\mu_d}{\hbar} E (\rho_{21} - \rho_{21}^*) - \frac{(\rho_{11} - \rho_{22}) - (\rho_{11} - \rho_{22})_o}{T_1} \quad (8.22)$$

Diferencia poblacional fraccional de equilibrio

Tiempo de decaimiento

Si se apaga el campo en (8.22), la diferencia poblacional va a volver a su valor de equilibrio exponencialmente con un tiempo característico T_1

Podemos considerar lo mismo ahora para los términos fuera de la diagonal, ec. (8.21a)

$$\frac{d\rho_{21}}{dt} = -i\omega_{21}\rho_{21} + i \frac{\mu_d}{\hbar} E (\rho_{11} - \rho_{22})$$

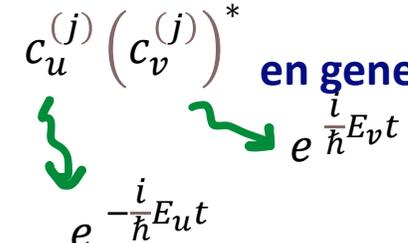
Qué significan estos términos?
Recordar de ec. (8.7)

$$\rho_{uv} \equiv \langle \phi_u | \rho | \phi_v \rangle = \sum_j P_j c_u^{(j)} (c_v^{(j)})^* \equiv \overline{c_u c_v^*} \quad \text{con } u \neq v$$

Es el promedio del ensamble de estos coeficientes sobre todos los estados j

Dipolo eléctrico inducido y sistema de 2 niveles

Si j es un estado puro el producto $c_u^{(j)} (c_v^{(j)})^*$ en general oscila con $\exp\left(-\frac{i}{\hbar}(E_\mu - E_\nu)t\right)$



A medida que el tiempo pasa el sistema puede pasar de un estado puro j a un estado puro k (*scattering*), que incluso puede no cambiar demasiado las poblaciones pero procesos para los cuales las fases de los coeficientes $c_u^{(k)}$ y $(c_v^{(k)})^*$ sean diferentes

Entonces en un determinado momento el sistema puede ser un ensamble de distintos estados cuánticos, todos con distintas fases de oscilación

Ahora en un estado mezcla si hay muchas de esas fases aleatorias diferentes $c_u c_v^*$ va a promediar a cero para el ensamble

Pero recordemos que $\rho_{uv} \equiv \overline{c_\mu c_\nu^*}$ son los elementos fuera de la diagonal de la matriz densidad



Contiene información de lo que se llama “coherencia” de las poblaciones de distintos estados

Dipolo eléctrico inducido y sistema de 2 niveles

Este proceso de scattering de un estado a otro se llama pérdida de fase o “*dephasing*”

La forma mas fácil de modelar ese proceso de pérdida de fase es considerando que los términos fuera de la diagonal van a ir decayendo exponencialmente a cero con un tiempo T_2

Entonces se agrega un término a la ec (8.21a)

$$\frac{d\rho_{21}}{dt} = -i\omega_{21}\rho_{21} + i\frac{\mu_d}{\hbar}E(\rho_{11} - \rho_{22}) - \frac{\rho_{21}}{T_2} \quad (8.23)$$

Si se apaga el campo en (8.23) va a quedar un término oscilando a ω_{21} y uno exponencial decreciente decayendo a cero con T_2