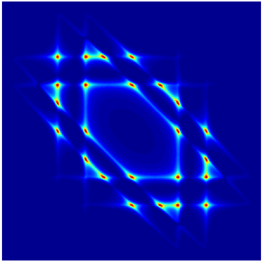
Cours n°2 : Modèle semi-classique de la susceptibilité

Manuel Joffre



Plan du cours

1. Développement non-linéaire
2. Calcul de la polarisation
3. Calcul des susceptibilités

Développement multilinéaire de la polarisation

On suppose $E \ll E_{at}$, où E_{at} est le champ atomique.

Développement perturbatif

$$P = \epsilon_0 \left(\alpha \frac{E}{E_{at}} + \beta \left(\frac{E}{E_{at}} \right)^2 + \gamma \left(\frac{E}{E_{at}} \right)^3 + ... \right)$$

ou, plus précisément :

$$\vec{P}(\vec{r},t) = \vec{P}^{(1)}(\vec{r},t) + \vec{P}^{(2)}(\vec{r},t) + \vec{P}^{(3)}(\vec{r},t) + ...$$

avec $\vec{P}^{(n)}(\vec{r},t)$ d'ordre n en $\{\vec{E}(\vec{r},t')\}$.

Terme d'ordre n de la polarisation

Multi-linéarité (ordre n) et localité

$$P_i^{(n)}(\vec{r},t) = \epsilon_0 \int dt_1 ... \int dt_n T^{(n)}_{ii_1...i_n}(t;t_1,...,t_n) E_{i_1}(\vec{r},t_1)...E_{i_n}(\vec{r},t_n)$$

Invariance par translation dans le temps

$$T^{(n)}_{ii_1...i_n}(t;t_1,...,t_n) = R^{(n)}_{ii_1...i_n}(t-t_1,...,t-t_n)$$

$$\begin{aligned} P_i^{(n)}(\vec{r},t) = \epsilon_0 \int d\tau_1 ... \int \quad d\tau_n \quad & R^{(n)}_{ii_1...i_n}(\tau_1,...,\tau_n) \\ & E_{i_1}(\vec{r},t-\tau_1)...E_{i_n}(\vec{r},t-\tau_n) \end{aligned}$$

Réponse non-linéaire d'ordre n

Domaine temporel

$$P_i^{(n)}(\vec{r},t) = \epsilon_0 \int d\tau_1 ... \int d\tau_n \quad R^{(n)}_{ii_1...i_n}(\tau_1, ..., \tau_n) \\ E_{i_1}(\vec{r}, t-\tau_1) ... E_{i_n}(\vec{r}, t-\tau_n)$$

Domaine spectral

$$P_i^{(n)}(\vec{r},t) = \epsilon_0 \int \frac{d\omega_1}{2\pi} ... \int \frac{d\omega_n}{2\pi} \chi^{(n)}_{ii_1...i_n}(\omega_1, ..., \omega_n) \\ E_{i_1}(\vec{r}, \omega_1) ... E_{i_n}(\vec{r}, \omega_n) \exp\left(-i(\omega_1 + \omega_2 + ... + \omega_n)t\right)$$

Susceptibilité non-linéaire

$\chi^{(n)}_{ii_1...i_n}(\omega_1, ..., \omega_n) = \mathcal{F}^{-1} R^{(n)}_{ii_1...i_n}(\tau_1, ..., \tau_n)$
Par définition, invariant par les permutations de $\{(i_1, \omega_1), ..., (i_n, \omega_n)\}$.

1. Développement non-linéaire

2. **Calcul de la polarisation**

3. Calcul des susceptibilités

Equation de Bloch

$$i\hbar\frac{d\hat{\rho}}{dt} = [\hat{H}_0, \hat{\rho}] + [\hat{W}(t), \hat{\rho}] + i\hbar \left.\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t}\right|_{relax}$$

avec $\hat{H}_0 = \sum_n \hbar\omega_n |n\rangle\langle n|,\qquad \hat{W}(t) = -\hat{\vec{\mu}}.\vec{E}(t) = -\hat{\mu}^i E_i(t)$

et $\left.\frac{\partial\rho_{nm}}{dt}\right|_{relax} = -\Gamma_{nm}\left(\rho_{nm} - \rho_{nm}^{(0)}\right)$

$$\left(i\frac{d}{dt} - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm}\right)\left(\rho_{nm}(t) - \rho_{nm}^{(0)}\right) = -\frac{\xi_{nm}(t)}{\hbar}$$

où

$$\xi_{nm}(t) = E_i(t)\sum_\ell (\mu^i_{n\ell}\rho_{\ell m}(t) - \rho_{n\ell}(t)\mu^i_{\ell m})$$

Résolution à l'aide de la fonction de Green

$$\left(i\frac{d}{dt} - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm}\right)\left(\rho_{nm}(t) - \rho_{nm}^{(0)}\right) = -\frac{\xi_{nm}(t)}{\hbar}$$

$$\rho_{nm}(\omega) - \rho_{nm}^{(0)}(\omega) = \frac{-1/\hbar}{\omega - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm}}\xi_{nm}(\omega)$$

Fonction de Green

$$G_{nm}(\omega) = \frac{-1/\hbar}{\omega - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm}} \xrightarrow{\mathcal{F}} G_{nm}(t) = \frac{i}{\hbar}\Theta(t)e^{-i\omega_{nm}t - \Gamma_{nm}t}$$

$$\rho_{nm}(\omega) = \rho_{nm}^{(0)}(\omega) + G_{nm}(\omega)\xi_{nm}(\omega) \xrightarrow{\mathcal{F}} \rho_{nm}(t) = \rho_{nm}^{(0)} + G_{nm}(t) \otimes \xi_{nm}(t)$$

Développement perturbatif : $\rho = \rho^{(0)} + \rho^{(1)} + \rho^{(2)} + \ldots$

$$\rho_{nm}(t) = \rho_{nm}^{(0)} + G_{nm}(t) \otimes \xi_{nm}(t) \left(E_i(t) \sum_{\ell} (\mu^i_{n\ell} \rho_{\ell m}(t) - \rho_{n\ell}(t) \mu^i_{\ell m}) \right)$$

$$\rho_{nm}^{(p+1)}(t) = G_{nm}(t) \otimes \left(E_i(t) \sum_{\ell} (\mu^i_{n\ell} \rho^{(p)}_{\ell m}(t) - \rho^{(p)}_{n\ell}(t) \mu^i_{\ell m}) \right)$$

$$\rho_{nm}^{(1)}(t) = G_{nm}(t) \otimes \left(E_i(t) \sum_{\ell} (\mu^i_{n\ell} \rho^{(0)}_{\ell m} - \rho^{(0)}_{n\ell} \mu^i_{\ell m}) \right)$$

$$\rho_{nm}^{(2)}(t) = G_{nm}(t) \otimes \left(E_i(t) \sum_{\ell} (\mu^i_{n\ell} \rho^{(1)}_{\ell m}(t) - \rho^{(1)}_{n\ell}(t) \mu^i_{\ell m}) \right)$$

Expression de la polarisation non-linéaire

$\mathcal{N}$ systèmes identiques et indépendants par unité de volume.

$$\begin{aligned} P_i(t) &= \mathcal{N}\langle\hat{\mu}^i(t)\rangle \\ &= \mathcal{N}\ \mathrm{Tr}\ \hat{\mu}^i\hat{\rho}(t) \\ &= \mathcal{N}\ \sum_{nm}\langle m|\hat{\mu}^i|n\rangle\langle n|\hat{\rho}(t)|m\rangle \\ &= \mathcal{N}\sum_{nm}\mu^i_{mn}\rho_{nm}(t) \end{aligned}$$

Polarisation non-linéaire

$$P_i^{(p)}(t) = \mathcal{N}\sum_{nm}\mu^i_{mn}\rho^{(p)}_{nm}(t)$$

1 Développement non-linéaire

2 Calcul de la polarisation

3 Calcul des susceptibilités

Réponse linéaire

$$\rho_{nm}^{(1)}(t) = G_{nm}(t) \otimes \left(E_j(t) \sum_{\ell} (\mu_{n\ell}^{j} \rho_{\ell m}^{(0)} - \rho_{n\ell}^{(0)} \mu_{\ell m}^{j}) \right)$$

$$\rho_{nm}^{(1)}(t) = \mu_{nm}^{j} (\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) G_{nm}(t) \otimes E_j(t)$$

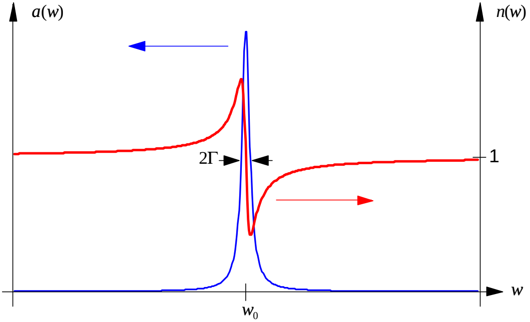
Polarisation linéaire

$$\begin{aligned}
P_i^{(1)}(t) &= \mathcal{N} \sum_{nm} \mu_{mn}^{i} \rho_{nm}^{(1)}(t) \\
&= \mathcal{N} \left(\sum_{nm} \mu_{mn}^{i} \mu_{nm}^{j} (\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) G_{nm}(t) \right) \otimes E_j(t) \\
P_i^{(1)}(\omega) &= \mathcal{N} \left(\sum_{nm} \mu_{mn}^{i} \mu_{nm}^{j} (\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) G_{nm}(\omega) \right) E_j(\omega)
\end{aligned}$$

Susceptibilité linéaire (à température nulle)

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega) = \sum_{n \neq g} \frac{-\mathcal{N}}{\epsilon_0 \hbar} \left(\frac{\mu_{gn}^i \mu_{ng}^j}{\omega - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng}} - \frac{\mu_{ng}^i \mu_{gn}^j}{\omega + \omega_{ng} + i\Gamma_{ng}} \right)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{c} \mathrm{Im}\chi(\omega) = \sum_{n \neq g} \frac{\mathcal{N}\omega}{\epsilon_0 \hbar c} \left(\frac{|\mu_{ng}|^2 \Gamma_{ng}}{(\omega - \omega_{ng})^2 + \Gamma_{ng}^2} - \frac{|\mu_{ng}|^2 \Gamma_{ng}}{(\omega + \omega_{ng})^2 + \Gamma_{ng}^2} \right)$$



Polarisation non-linéaire du deuxième ordre

$$\rho^{(2)}_{nm}(t) = G_{nm}(t) \otimes \left(E_j(t) \sum_\ell (\mu^j_{n\ell}\rho^{(1)}_{\ell m}(t) - \rho^{(1)}_{n\ell}(t)\mu^j_{\ell m}) \right)$$

$$= \sum_\ell G_{nm}(t) \otimes \Big(E_j(t) \Big(\mu^j_{n\ell}\mu^k_{\ell m}(\rho^{(0)}_{mm} - \rho^{(0)}_{\ell\ell}) G_{\ell m}(t) \otimes E_k(t)$$

$$- \mu^j_{\ell m}\mu^k_{n\ell}(\rho^{(0)}_{\ell\ell} - \rho^{(0)}_{nn}) G_{n\ell}(t) \otimes E_k(t) \Big) \Big)$$

$$P^{(2)}_i(t) = \mathcal{N} \sum_{nm} \mu^i_{mn}\rho^{(2)}_{nm}(t)$$

$$= \mathcal{N} \sum_{nm\ell} \Big(\mu^i_{mn}\mu^j_{n\ell}\mu^k_{\ell m}(\rho^{(0)}_{mm} - \rho^{(0)}_{\ell\ell}) G_{nm}(t) \otimes (E_j(t)(G_{\ell m}(t) \otimes E_k(t)))$$

$$+ \mu^i_{mn}\mu^k_{n\ell}\mu^j_{\ell m}(\rho^{(0)}_{nn} - \rho^{(0)}_{\ell\ell}) G_{nm}(t) \otimes (E_j(t)(G_{n\ell}(t) \otimes E_k(t))) \Big)$$

Somme de quatre termes du type $G_1(t) \otimes (E_j(t)(G_2(t) \otimes E_k(t)))$

Un choix possible de susceptibilité non-linéaire

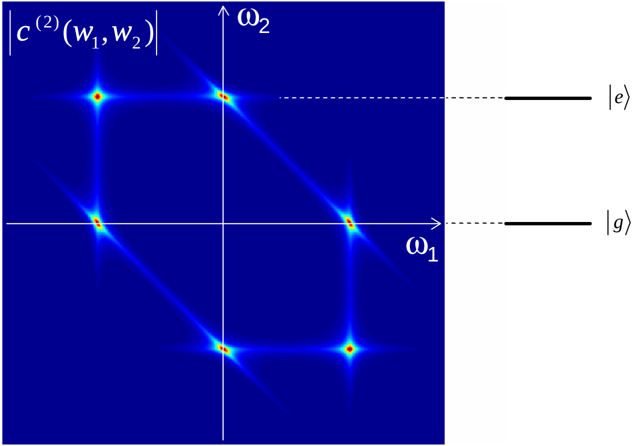
$$X^{(2)}_{ijk}(\omega_1,\omega_2) = \frac{\mathcal{N}}{\epsilon_0}\sum_{nm\ell}\Big(\mu^i_{mn}\mu^j_{n\ell}\mu^k_{\ell m}(\rho^{(0)}_{mm}-\rho^{(0)}_{\ell\ell})G_{nm}(\omega_1+\omega_2)G_{\ell m}(\omega_2)$$
$$+\mu^i_{mn}\mu^j_{\ell m}\mu^k_{n\ell}(\rho^{(0)}_{nn}-\rho^{(0)}_{\ell\ell})G_{nm}(\omega_1+\omega_2)G_{n\ell}(\omega_2)\Big)$$
$$= \frac{\mathcal{N}}{\epsilon_0}\sum_{nm\ell}\left(\rho^{(0)}_{mm}-\rho^{(0)}_{\ell\ell}\right)\Big(\mu^i_{mn}\mu^j_{n\ell}\mu^k_{\ell m}G_{nm}(\omega_1+\omega_2)G_{\ell m}(\omega_2)$$
$$+\mu^i_{nm}\mu^j_{\ell n}\mu^k_{m\ell}G_{mn}(\omega_1+\omega_2)G_{m\ell}(\omega_2)\Big)$$

$$X^{(2)}_{ijk}(\omega_1,\omega_2) = \frac{\mathcal{N}}{\epsilon_0}\sum_{nm\ell}\rho^{(0)}_{\ell\ell}\,\Big(\mu^i_{\ell n}\mu^j_{nm}\mu^k_{m\ell}G_{n\ell}(\omega_1+\omega_2)G_{m\ell}(\omega_2)$$
$$+\,\mu^k_{\ell m}\mu^j_{mn}\mu^i_{n\ell}G_{\ell n}(\omega_1+\omega_2)G_{\ell m}(\omega_2)$$
$$-\,\mu^k_{\ell m}\mu^i_{mn}\mu^j_{n\ell}G_{nm}(\omega_1+\omega_2)G_{\ell m}(\omega_2)$$
$$-\mu^j_{\ell n}\mu^i_{nm}\mu^k_{m\ell}G_{mn}(\omega_1+\omega_2)G_{m\ell}(\omega_2)\Big)$$

Susceptibilité non-linéaire du deuxième ordre

$$
\begin{aligned}
\chi^{(2)}_{ijk}(\omega_1,\omega_2) = \mathcal{P}_2 X^{(2)}_{ijk}(\omega_1,\omega_2) = \frac{\mathcal{N}}{2\epsilon_0\hbar^2}\sum_{\ell mn}\rho^{(0)}_{ll}\Bigg[& \frac{\mu^i_{\ell n}\mu^j_{nm}\mu^k_{m\ell}}{(\omega_3-\omega_{n\ell}+i\Gamma_{n\ell})(\omega_2-\omega_{m\ell}+i\Gamma_{m\ell})} \\
& + \frac{\mu^k_{\ell m}\mu^j_{mn}\mu^i_{n\ell}}{(\omega_3-\omega_{\ell n}+i\Gamma_{\ell n})(\omega_2-\omega_{\ell m}+i\Gamma_{\ell m})} \\
& + \frac{\mu^i_{\ell n}\mu^k_{nm}\mu^j_{m\ell}}{(\omega_3-\omega_{n\ell}+i\Gamma_{n\ell})(\omega_1-\omega_{m\ell}+i\Gamma_{m\ell})} \\
& + \frac{\mu^j_{\ell m}\mu^k_{mn}\mu^i_{n\ell}}{(\omega_3-\omega_{\ell n}+i\Gamma_{\ell n})(\omega_1-\omega_{\ell m}+i\Gamma_{\ell m})} \\
& - \frac{\mu^k_{\ell m}\mu^i_{mn}\mu^j_{n\ell}}{(\omega_3-\omega_{nm}+i\Gamma_{nm})(\omega_2-\omega_{\ell m}+i\Gamma_{\ell m})} \\
& - \frac{\mu^j_{\ell n}\mu^i_{nm}\mu^k_{m\ell}}{(\omega_3-\omega_{mn}+i\Gamma_{mn})(\omega_2-\omega_{m\ell}+i\Gamma_{m\ell})} \\
& - \frac{\mu^j_{\ell m}\mu^i_{mn}\mu^k_{n\ell}}{(\omega_3-\omega_{nm}+i\Gamma_{nm})(\omega_1-\omega_{\ell m}+i\Gamma_{\ell m})} \\
& - \frac{\mu^k_{\ell n}\mu^i_{nm}\mu^j_{m\ell}}{(\omega_3-\omega_{mn}+i\Gamma_{mn})(\omega_1-\omega_{m\ell}+i\Gamma_{m\ell})}\Bigg]
\end{aligned}
$$

$\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$ pour un système à deux niveaux



$\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$ pour un système à trois niveaux