

Dispense di ottica non lineare

Emilio Giovanale – ENEA Frascati
giovenale@frascati.enea.it

Queste dispense sono il riassunto di una serie di lezioni tenute per il corso di spettroscopia, nel corso di laurea in fisica, presso l'Università di Roma Tre. Non si pretende qui di presentare materiale originale, avendo l'autore avendo ampiamente attinto alla letteratura sull'argomento, ma solo di fornire un'introduzione elementare ai concetti dell'ottica non lineare.

1.1 Introduzione

E' ben noto che le proprietà ottiche di un mezzo dipendono dalla frequenza della radiazione incidente; anche i materiali "trasparenti", come il vetro, possono esibire assorbimento ottico a frequenze fuori dall'intervallo visibile.

La dipendenza delle proprietà ottiche dalla frequenza è ciò che permette l'esistenza della branca dell'ottica denominata spettroscopia.

E' legittimo chiedersi se le proprietà ottiche del mezzo non siano influenzate anche dall'**intensità** della radiazione incidente. Prima dell'avvento dei laser la risposta a quest'ultima domanda era negativa. Per comprenderne i motivi è possibile valutare l'intensità dei campi elettrici prodotti da un'onda elettromagnetica e confrontarli con quelli presenti all'interno della materia: una sorgente termica classica di radiazione elettromagnetica ha intensità del campo elettrico che non superano i 10^3 V/cm, mentre i campi elettrici all'interno degli atomi sono compresi nell'intervallo tra 10^7 V/cm (per i semiconduttori) e 10^9 V/cm (per i dielettrici). E' evidente che i campi prodotti dalla sorgente di luce sono troppo piccoli per influenzare le caratteristiche del materiale irraggiato.

Tuttavia lo sviluppo dei laser ha modificato radicalmente questa situazione. In virtù dell'elevata coerenza spaziale con il laser è possibile ottenere fasci di radiazione con potenze per unità di superficie dell'ordine di 10^{11} W/cm², che corrispondono a campi elettrici nell'intervallo tra 10^5 V/cm e 10^8 V/cm. Questi campi sono paragonabili a quelli esistenti all'interno della materia, per cui la radiazione di elevata intensità generata del laser potrà modificare le caratteristiche del mezzo irraggiato.

Quindi, oltre a studiare la risposta di un materiale al variare della frequenza di irraggiamento, sarà possibile studiarne la risposta al variare dell'intensità dell'irraggiamento.

Gli effetti che si osserveranno non sono trascurabili: spesso sono osservabili su scala macroscopica e conducono a modifiche consistenti della risposta del mezzo irraggiato.

Lo studio degli effetti dell'intensità luminosa sulle caratteristiche ottiche di un mezzo ha creato una nuova branca dell'ottica, detta **ottica non lineare**

1.2 Descrizione dell'ottica lineare tramite grandezze macroscopiche

Nella descrizione classica la propagazione della luce in un mezzo materiale è descritta adeguatamente dalle equazioni di Maxwell

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{B}, & \operatorname{div} \vec{D} &= 0, \\ \operatorname{rot} \vec{H} &= \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}, & \operatorname{div} \vec{B} &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (1.1)$$

completate dalle cosiddette “Equazioni della meccanica”

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \epsilon \vec{E} \\ \vec{B} &= \mu \vec{H} \end{aligned} \quad (1.2)$$

Nella trattazione classica queste ultime equazioni sono considerate lineari, e di conseguenza tutto il sistema di equazioni è anch'esso lineare. La conseguenza principale della linearità del sistema di equazioni consiste nella **validità del principio di sovrapposizione**: onde elettromagnetiche con caratteristiche differenti (per esempio la frequenza) si propagano nel mezzo indipendentemente l'una dall'altra. Questa situazione corrisponde al regime di **ottica lineare**.

In una trattazione più generale, che tenga in conto la anisotropia del mezzo materiale, la costante dielettrica (o permittività) può essere espressa in forma tensoriale e la prima delle equazioni della meccanica, che lega il vettore induzione elettrica col vettore intensità del campo elettrico si può scrivere come:

$$D_i = \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ik} E_k \quad (1.3)$$

Questo significa che all'interno di un mezzo materiale i vettori \mathbf{D} ed \mathbf{E} possono avere orientazioni differenti.

Ricordiamo inoltre che l'equazione della meccanica, per mezzi isotropi, può essere scritta nella forma:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\alpha\vec{E} \quad (1.4)$$

Questa forma è più aderente alla realtà fisica del fenomeno: il vettore induzione elettrica \mathbf{D} risulta composto dalla somma di due vettori: il primo è il vettore \mathbf{E} dell'onda incidente, il secondo sarà il vettore $4\pi\alpha\mathbf{E}$, che descrive la risposta del mezzo, vale a dire il campo prodotto dal mezzo stesso quando investito dall'onda. Il vettore

$$\vec{P} = \alpha\vec{E} \quad (1.5)$$

Prende il nome di vettore di polarizzazione del mezzo. Esso rappresenta il momento di dipolo elettrico per unità di volume indotto dal campo elettromagnetico incidente. Il parametro α che

descrive il legame tra il campo \mathbf{E} e la risposta del mezzo \mathbf{P} al campo si chiama suscettività dielettrica del mezzo. È facile, a partire dalla eq. 1.4 mostrare che:

$$\alpha = (\varepsilon - 1) / 4\pi \quad (1.6)$$

L'equazione 1.5, nel caso di un mezzo anisotropo, può essere scritta come:

$$P_i = \sum_{k=1}^3 \alpha_{ik} E_k \quad (1.7)$$

introducendo il tensore suscettività dielettrica, che in termini del tensore permittività si scrive:

$$\alpha_{ik} = (\varepsilon_{ik} - \delta_{ik}) / 4\pi \quad (1.8)$$

Col l'avvento dei laser e dei loro intensi fasci di radiazione, ci si è trovati costretti a considerare gli effetti dell'intensità luminosa sulle caratteristiche ottiche del mezzo. Questo significa che il coefficiente α che descrive il legame tra il campo \mathbf{E} e la risposta del mezzo \mathbf{P} sarà esso stesso funzione del campo elettrico, e l'eq. 1.7 assume la forma più generale:

$$P_i = \sum_{k=1}^3 \alpha_{ik}(\vec{E}) E_k \quad (1.9)$$

È possibile sviluppare $\alpha_{ik}(\vec{E})$ in serie di potenze in termini dell'intensità del campo elettrico. In prima approssimazione si può scrivere:

$$\alpha_{ik}(\vec{E}) = \alpha_{ik} + \sum_j \chi_{ikj} E_j \quad (1.10)$$

E la polarizzazione si scrive:

$$P_i = \sum_k \alpha_{ik} E_k + \sum_k \sum_j \chi_{ikj} E_k E_j \quad (1.11)$$

Quest'ultima equazione è non lineare. In questa equazione α_{ik} sono le componenti **del tensore suscettività lineare**, mentre χ_{ikj} sono le componenti del **tensore suscettività non lineare**.

La non linearità dell'equazione della meccanica (1.11) implica come conseguenza la non linearità di tutto il sistema di equazioni che descrive l'interazione della radiazione con il mezzo materiale. La principale conseguenza della non linearità è legata alla perdita della validità del principio di sovrapposizione: ora **le onde luminose che si propagano nel mezzo possono interagire tra loro, scambiandosi reciprocamente energia**. Questo può dar luogo alla creazione di nuove onde e all'attenuazione di altre... Questo è appunto il principale effetto dell'ottica non lineare.

Nella trattazione sinora svolta non abbiamo considerato gli effetti della dispersione spaziale e temporale: infatti se si considera la dispersione temporale, la polarizzazione di un mezzo isotropo si scrive:

$$P(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(\tau) \vec{E}(t - \tau) d\tau \quad (1.12)$$

Che nel caso di un'onda monocromatica $\vec{E} = \vec{E}_\omega e^{-i\omega t}$ è più pratico scrivere nella forma:

$$\vec{P}_\omega = \alpha(\omega)\vec{E}_\omega \quad (1.13)$$

E se si considera sia la dispersione temporale che quella spaziale si ha:

$$P(\vec{r}, t) = \int \int \alpha(\vec{\rho}, \tau) \vec{E}(\vec{r} - \vec{\rho}, t - \tau) d\vec{\rho} d\tau \quad (1.14)$$

Di conseguenza, se si tiene conto anche dell'anisotropia e della non linearità (eq. 1.11), l'espressione assume la forma piuttosto complessa:

$$P_i(\vec{r}, t) = \sum_k \int d\vec{r}' \int_{-\infty}^t dt' \alpha_{ik}(\vec{r}, t; \vec{r}', t') \times E_k(\vec{r}', t') + \quad (1.15)$$

$$+ \sum_k \sum_j \int d\vec{r}' \int d\vec{r}'' \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \chi_{ikj}(\vec{r}, t; \vec{r}', t'; \vec{r}'', t'') E_k(\vec{r}', t') E_j(\vec{r}'', t'')$$

E' evidente che trattare un simile formalismo può risultare troppo pesante, per cui opereremo di volta in volta le necessarie approssimazioni per semplificare la trattazione.

1.3 Alcuni fenomeni ottici non lineari

Elenchiamo brevemente alcuni dei fenomeni caratteristici dell'ottica non lineare

Raddrizzamento ottico

All'interno del mezzo viene creato un campo elettrico statico la cui intensità è proporzionale all'intensità dell'onda elettromagnetica incidente

Generazione di armonica

Il mezzo investito da un'onda elettromagnetica di pulsazione ω , produce onde di pulsazione 2ω (seconda armonica), 3ω (terza armonica) e così via...

Generazione parametrica

Utilizzando parte dell'energia di un'onda elettromagnetica di pulsazione ω si eccitano nel mezzo due nuove onde di pulsazione ω_1 e $\omega - \omega_1$. E' possibile ottenere così un'onda di pulsazione ω_1 variabile con continuità da zero a ω .

Autofocalizzazione della luce

Quando il valore dell'intensità dell'onda incidente supera un certo valore di soglia, si osserva la "contrazione" del fascio di luce nel mezzo in un "filamento" sottile. Questo fenomeno è particolarmente impressionante, in quanto in genere un fascio luminoso in un mezzo tende ad espandersi. Qui invece si ha l'impressione che il fascio si focalizzi, concentrando tutta l'energia in un canale molto sottile.

Scomparsa del limite a basse frequenze per l'effetto fotoelettrico

Quando l'intensità dell'onda elettromagnetica diventa sufficientemente elevata, l'effetto fotoelettrico si manifesta anche per frequenze molto più basse della soglia fotoelettrica ω_0 .

Oscuramento del mezzo

Un mezzo che risulta otticamente trasparente per irraggiamento relativamente poco intenso, diventa opaco quando l'intensità incidente diventa elevata

Trasparenza indotta

Un mezzo opaco per irraggiamento relativamente poco intenso, diventa trasparente quando l'intensità incidente diventa elevata

Effetto di saturazione

Quando il fascio di radiazione si propaga in un mezzo in cui è possibile avere inversione di popolazione, esso risulta amplificato se il numero di processi di emissione stimolata è maggiore del numero di processi di assorbimento. Man mano che l'intensità del fascio aumenta, le popolazioni dei centri interessati dall'effetto laser tendono a diventare uguali, producendo un effetto di saturazione: la crescita dell'intensità rallenta fino a fermarsi

1.4 Interpretazione quantistica di alcuni fenomeni ottici non lineari: processi a più fotoni

Per avere un'idea di cosa siano i processi "a più fotoni" consideriamo per esempio il fenomeno di generazione di seconda armonica. Qui l'interazione nel mezzo tra le onde elettromagnetiche a frequenza ω ha come effetto la generazione di onde a frequenza 2ω . In termini di meccanica quantistica il processo può essere schematizzato come un processo a 3 fotoni, in cui due fotoni di energia $\hbar\omega$ vengono annichilati e viene creato un fotone di energia $2\hbar\omega$.

Alcuni dei fenomeni ottici non lineari non si prestano ad una trattazione classica e per essere spiegati richiedono l'uso della meccanica quantistica, nella descrizione di un fenomeno a più fotoni. Ad esempio il fenomeno della scomparsa del limite a bassa frequenza per l'effetto fotoelettrico ha origine nell'assorbimento di più fotoni da parte del mezzo: se ho un insieme di fotoni la cui energia è più bassa di quella necessaria per causare l'effetto fotoelettrico, per basse intensità di irraggiamento l'effetto non si produrrà. Esiste tuttavia la probabilità che due (o più) fotoni vengano assorbiti simultaneamente, e che la somma delle energie sia sufficiente a produrre l'effetto fotoelettrico, anche se il relativo elemento di matrice che esprime la probabilità di un tale evento è molto piccolo, per cui in condizioni normali tale contributo è trascurabile. Quando però il numero di fotoni, vale a dire l'intensità dell'irraggiamento, diventa molto elevato, la probabilità di un assorbimento multifotonico per il numero di fotoni presenti fornisce un valore macroscopicamente non trascurabile ed è possibile osservare l'effetto fotoelettrico

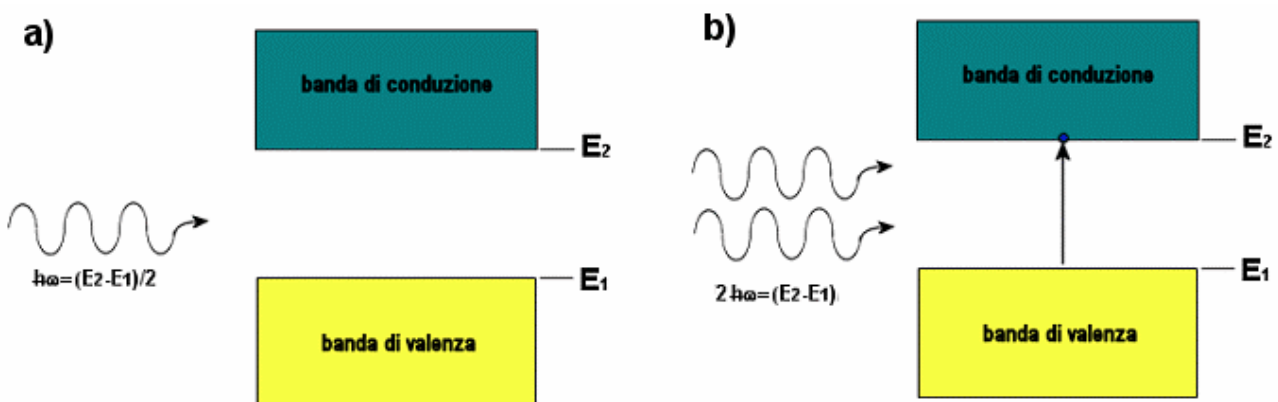


Fig.1.1 : Abbattimento della soglia per l'effetto fotoelettrico: (a) il singolo fotone non riesce a produrre effetto fotoelettrico; (b) l'assorbimento di due fotoni simultaneamente fornisce energia sufficiente a produrre l'effetto

L'assorbimento multifotonico è alla base di altri fenomeni di ottica non lineare, quali l'opacizzazione del mezzo esposto a elevate intensità luminose: Supponiamo che il mezzo abbia due livelli energetici E_1 ed E_2 , e che questo sia investito da fotoni di energia $\hbar\omega = (E_2 - E_1)/2$ (fig. 1.2).

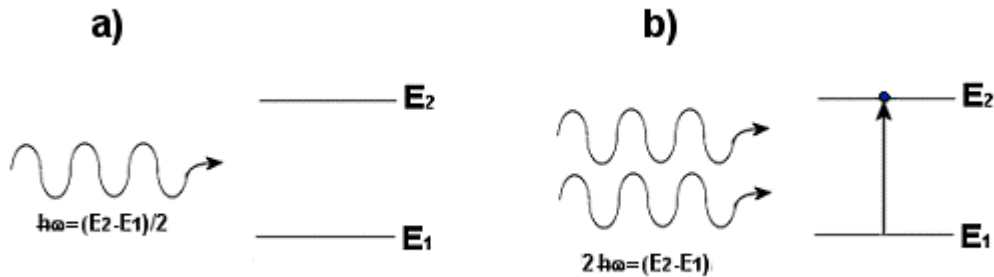


Fig. 1.2: Opacizzazione indotta nel mezzo: (a) per basse intensità incidenti il singolo fotone non riesce ad eccitare le transizioni tra E_1 ed E_2 ed il mezzo è trasparente; (b) il mezzo diventa opaco per processi a due fotoni

Singolarmente questi fotoni non sono in grado di eccitare le transizioni tra i livelli energetici del sistema atomico, e quindi il mezzo risulta trasparente alla radiazione. Ma se il numero di fotoni è assai elevato, il fenomeno di assorbimento multifotonico può aver luogo, ed è possibile eccitare transizioni elettroniche da E_1 a E_2 , producendo quindi assorbimento della radiazione. Il mezzo diventa quindi opaco alla radiazione.

Un altro esempio è quello di un **processo multiplo a un fotone**, che caratterizza la trasparenza indotta in un mezzo non lineare. Supponiamo di fare interagire un mezzo che abbia livelli energetici E_1 ed E_2 con fotoni di energia $\hbar\omega = (E_2 - E_1)$. In questo caso avrà luogo assorbimento ottico ed il mezzo risulterà opaco. Se però il numero di fotoni è assai elevato ed il livello E_2 ha un tempo di rilassamento grande, a seguito del grande assorbimento ottico, in breve tempo tutti gli atomi passano dal livello E_1 al livello eccitato E_2 , e quindi il mezzo non sarà più in grado di assorbire fotoni e sotto intenso irraggiamento ottico diventerà trasparente.

1.5 Ottica non lineare ed elettroottica

Mentre l'ottica non lineare studia gli effetti dovuti alle variazioni delle caratteristiche di un mezzo investito da un'onda elettromagnetica, l'elettroottica studia gli effetti dovuti alle variazioni delle caratteristiche di un mezzo soggetto ad un campo elettrico statico. E' evidente la "parentela" tra le due classi di interazioni: gli effetti differiscono solo per il tipo di campo in esame: per l'ottica non lineare ho il campo di un'onda elettromagnetica (che per semplicità supponiamo armonico), vale a dire $E_0 \cos(\omega t)$, mentre per l'elettroottica ho un campo statico (o quasi statico) E_0 .

E' possibile quindi sostenere che i fenomeni di ottica non lineare comprendono anche i fenomeni di elettroottica, come limite per frequenza nulla. In tal caso è possibile vedere cosa succede ad un mezzo soggetto simultaneamente ad un campo statico e ad un'onda elettromagnetica:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_\omega \cos(\omega t) \quad (1.16)$$

1.6 Mezzi non lineari e polarizzazione non lineare

Torniamo ora all'analisi del nostro sistema non lineare. I fenomeni di ottica non lineare si verificano perché il sistema di equazioni che descrive la propagazione dell'onda elettromagnetica nel mezzo è non lineare. In particolare la non linearità nasce dalla forma del vettore polarizzazione, espresso nell'equazione 1.11. Generalizzeremo ora questa equazione: nello sviluppo 1.10 della suscettività dielettrica ci eravamo fermati ai termini del primo ordine nel campo elettrico. Se consideriamo anche i termini del secondo ordine, il vettore polarizzazione può essere riscritto come:

$$P_i = \sum_k \alpha_{ik} E_k + \sum_k \sum_j \chi_{ikj} E_k E_j + \sum_k \sum_j \sum_m \theta_{ikjm} E_k E_j E_m \quad (1.17)$$

Questa equazione è cubica nel campo elettrico e può essere spezzata in due parti: la polarizzazione lineare:

$$P_i^l = \sum_k \alpha_{ik} E_k \quad (1.18)$$

E la polarizzazione non lineare:

$$P_i^{nl} = \sum_k \sum_j \chi_{ikj} E_k E_j + \sum_k \sum_j \sum_m \theta_{ikjm} E_k E_j E_m \quad (1.19)$$

α_{ik} è la suscettività lineare ed è un tensore di rango 2, χ_{ikj} e θ_{ikjm} sono le componenti del tensore di suscettività non lineare, e sono tensori di rango 3 e 4 rispettivamente. I tensori χ e θ descrivono le proprietà ottiche non lineari del mezzo considerato.

Il motivo per cui è stato necessario introdurre uno sviluppo al secondo ordine nel campo del tensore suscettività nasce da considerazioni di simmetria: per i corpi isotropi (liquidi e gas) e per i cristalli a centro di simmetria il tensore χ ha componenti nulle. Questo nasce da considerazioni di simmetria: operiamo un'operazione di inversione di coordinate: $x \rightarrow -x$, $y \rightarrow -y$, $z \rightarrow -z$. Quindi tutte le componenti dei vettori \mathbf{P} ed \mathbf{E} cambieranno di segno. Tuttavia le componenti del tensore χ_{ikj} , rispecchiando le caratteristiche di un corpo a centro di simmetria non possono cambiare segno.

Quindi, a seguito dell'inversione di coordinate la relazione $P_i = \sum_k \sum_j \chi_{ikj} E_k E_j$ dovrà prendere la forma $-P_i = \sum_k \sum_j \chi_{ikj} E_k E_j$. Risulterà quindi che $P_i = -P_i$, e quindi $P_i = 0$, e quindi $\chi_{ikj} = 0$.

Se introduciamo i termini non lineari dall'equazione 1.8 si ricava:

$$\varepsilon_{ik} = \delta_{ik} + 4\pi\alpha_{ik} + 4\pi \sum_j \chi_{ikj} E_j + 4\pi \sum_j \sum_m \theta_{ikjm} E_j E_m \quad (1.20)$$

In generale quando si trattano corpi isotropi (liquidi e gas) è meglio omettere nell'espressione della polarizzazione il termine quadratico nel campo ($\chi = 0$). Con questa ipotesi l'espressione 1.17 si riduce a:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} + \theta E^2 \vec{E} \quad (1.21)$$

Quindi i tensori suscettività lineare e non lineare diventano grandezze scalari quando si trattano liquidi o gas ed il termine quadratico nel campo scompare. Per questo motivo si dice che liquidi e gas sono mezzi non lineari cubici.

1.7 Calcolo della polarizzazione non lineare

Cerchiamo di calcolare la polarizzazione non lineare di un mezzo soggetto simultaneamente all'azione di un campo statico \mathbf{E}_0 e di un'onda monocromatica di frequenza ω . Per semplicità supponiamo che i due campi abbiano la stessa direzione, in modo da poter utilizzare la somma scalare:

$$E = E_0 + E_\omega \cos(\omega t) \quad (1.22)$$

Se consideriamo la variazione della polarizzazione solo in funzione del tempo, è possibile utilizzare l'approssimazione scalare che fornisce:

$$P^l = \alpha E \quad (1.23)$$

$$P^{nl} = \chi E^2 + \theta E^3 \quad (1.24)$$

In questa approssimazione χ sarà diversa da zero solo nei cristalli.

Inserendo la 1.22 nelle 1.23 si ha:

$$P^l = \alpha E_0 + \alpha E_\omega \cos(\omega t) \quad (1.25)$$

Inserendo la 1.22 nella 1.24 il conto è un poco più complesso:

$$P^{nl} = \chi E^2 + \theta E^3 = \chi E_0 E_0 + 2\chi E_0 E_\omega \cos(\omega t) + \chi E_\omega E_\omega \cos^2(\omega t) + \theta E_0 E_0 E_0 + \theta E_\omega E_\omega E_0 \cos^3(\omega t) + 3\theta E_0 E_0 E_\omega \cos(\omega t) + 3\theta E_0 E_\omega E_\omega \cos^2(\omega t) \quad (1.26)$$

ricordando che $\cos^2 \alpha = (1 + \cos(2\alpha))/2$ e $\cos^3 \alpha = (\cos(3\alpha) + 3\cos \alpha)/4$ si ha

$$P^{nl} = P^0 + P^\omega \cos(\omega t) + P^{2\omega} \cos(2\omega t) + P^{3\omega} \cos(3\omega t)$$

dove:

$$P^0 = \chi E^0 E^0 + \theta E^0 E^0 E^0 + 3/2 \theta E^0 E^\omega E^\omega + 1/2 \chi E^\omega E^\omega \quad (1.27a)$$

$$P^\omega = 2\chi E^0 E^\omega + 3\theta E^0 E^0 E^\omega + 3/4 \theta E^\omega E^\omega E^\omega \quad (1.27b)$$

$$P^{2\omega} = 3/2 \theta E^0 E^\omega E^\omega + 1/2 \chi E^\omega E^\omega \quad (1.27c)$$

$$P^{3\omega} = 1/4 \theta E^\omega E^\omega E^\omega \quad (1.27d)$$

In un mezzo lineare la polarizzazione segue la “forma” del campo, cosa che non accade in un mezzo non lineare. La polarizzazione di un mezzo non lineare ($P^l + P^{nl}$) può essere scomposta in quattro componenti: una polarizzazione statica che comprende una componente lineare (αE^0) ed una componente non lineare (P^0), una prima armonica, anch'essa composta da una componente lineare ($\alpha E_\omega \cos(\omega t)$) e da una componente non lineare ($P^\omega \cos(\omega t)$); una seconda armonica ($P^{2\omega} \cos(2\omega t)$) dovuta alla sola polarizzazione non lineare e una terza armonica ($P^{3\omega} \cos(3\omega t)$) dovuta anch'essa alla sola polarizzazione non lineare.

Ognuno dei termini (tranne la terza armonica) si scompone a sua volta in altri termini che differiscono per il coefficiente di suscettività non lineare (χ o θ) e per la natura della loro origine (ottica, elettrica o optoelettrica). In totale la polarizzazione non lineare si divide in 10 termini, a ciascuno dei quali corrisponde un fenomeno ottico non lineare determinato. E' evidente che il numero di termini dipende dall'essersi fermati nell'espansione in serie della suscettività al secondo ordine nel campo. Se si sviluppa la suscettività ad ordini superiori il numero di termini diventa più elevato ed appariranno armoniche di ordine superiore. Tuttavia il contributo di termini di ordine superiore è in genere trascurabile.

Questi 10 termini possono essere raccolti in una tabella, che permette di identificare la loro natura e la loro origine. L'esame della tabella permette di rilevare che quattro termini sono di origine ottica, cioè derivano dall'interazione con un'onda elettromagnetica, due sono di origine elettrica, cioè sono dovuti all'interazione con un campo elettrico statico esterno, e altri 4 sono di origine opto-elettrica. Sono cioè dovuti all'“interferenza” tra campo statico e onda elettromagnetica.

Fenomeni		Polarizzazione non lineare			
		Statica	Prima armonica	Seconda armonica	Terza armonica
D'origine elettrica	χ	1 $\chi E^0 E^0$			
	θ	2 $\theta E^0 E^0 E^0$			
D'origine opto-elettrica	χ		5 $2\chi E^0 E^\omega$		
	θ	3 $3/2\theta E^0 E^\omega E^\omega$	6 $3\theta E^0 E^0 E^\omega$	8 $3/2\theta E^0 E^\omega E^\omega$	
D'origine ottica	χ	4 $1/2\chi E^\omega E^\omega$		9 $1/2\chi E^\omega E^\omega$	
	θ		7 $3/4\theta E^\omega E^\omega E^\omega$		10 $1/4\theta E^\omega E^\omega E^\omega$

Tabella 1: Componenti della polarizzazione non lineare e loro origine fisica

Per comodità i 10 termini sono stati numerati.

Se si applica la tabella 1 ai cristalli, è necessario ricordare la natura tensoriale delle suscettività non lineari. Per esempio il termine numero 8 verrà scritto per la componente i-esima del vettore polarizzazione nella forma

$$P_i^{(8)} = \frac{3}{2} \sum_k \sum_j \sum_m \theta_{ikjm} E_k^0 E_j^\omega E_m^\omega \quad (1.28)$$

Se poi si vuole tener conto anche della dispersione temporale, si deve ricordare che questo significa che le caratteristiche ottiche del mezzo dipendono dalla frequenza, e quindi anche le componenti dei tensori χ e θ dipenderanno dalla frequenza. Nell'esempio già citato del termine numero 8, stiamo trattando la seconda armonica, quindi la frequenza della componente i -esima della polarizzazione sarà 2ω , alla componente E_k^0 corrisponderà la frequenza zero e alle due componenti E_j^ω e E_m^ω corrisponde la frequenza ω . Bisogna quindi confrontare due serie: una serie di pulsazioni ed una serie di indici delle componenti dei vettori

$$\{2\omega, 0, \omega, \omega\} \leftrightarrow \{i, j, k, m\}$$

La serie delle frequenze appare come indice superiore dei componenti del tensore suscettività non lineare, per cui il termine 8, nella sua forma più generale sarà:

$$P_i^{(8)} = \frac{3}{2} \sum_k \sum_j \sum_m \theta_{ikjm}^{2\omega 0 \omega \omega} E_k^0 E_j^\omega E_m^\omega \quad (1.29)$$

Quando si applica la tabella 1 ai liquidi ed ai gas, si deve ricordare che $\chi = 0$, per cui i termini 1,5,4 e 9 risultano nulli.

Analizziamo ora nel dettaglio alcuni dei termini della tabella:

Polarizzazione non lineare statica

Scriviamo il termine 1 della tabella nella forma:

$$P_i^{(1)} = \sum_k \sum_j \chi_{ikj}^{000} E_k^0 E_j^0 \quad (1.30)$$

Questo termine è responsabile dell'effetto elettro-ottico non lineare (effetto Pokels) che si verifica in un campo elettrico statico esterno. Questo effetto non si verifica in liquidi e gas.

Scriviamo il secondo termine nella forma:

$$P_i^{(2)} = \sum_k \sum_j \sum_m \theta_{ikjm}^{0000} E_k^0 E_j^0 E_m^0 \quad (1.31)$$

Questo termine è responsabile dell'effetto elettro-ottico quadratico (effetto Kerr) che si verifica in un campo elettrico statico esterno. In un liquido l'espressione 1.31 prende la forma

$$P^{(2)} = \theta E^0 E^0 E^0 \quad (1.32)$$

E' possibile esaminare tutti i termini della polarizzazione, risulta però più istruttivo utilizzare le tecniche di calcolo già sperimentate per esaminare fenomeni specifici: consideriamo ad esempio l'interazione di onde monocromatiche di frequenze differenti ω e Ω : tornando all'espressione "scalare" delle polarizzazioni non lineari consideriamo solo il termine quadratico nel campo elettrico

$$P^{nl} = \chi E^2 \quad (1.33)$$

E consideriamo il campo elettromagnetico composto da due onde elettromagnetiche di frequenze ω e Ω :

$$E = E_\omega \cos(\omega t) + E_\Omega \cos(\Omega t) \quad (1.34)$$

Portando la 1.34 nella 1.33 si ottiene:

$$P^{nl} = \chi E_\omega E_\omega \cos^2(\omega t) + \chi E_\Omega E_\Omega \cos^2(\Omega t) + 2\chi E_\omega E_\Omega \cos(\omega t) \cos(\Omega t) \quad (1.35)$$

ricordando che $\cos^2 \alpha = (1 + \cos 2\alpha)/2$ e le espressioni per $\cos(\alpha \pm \beta) = \cos \alpha \cos \beta \mp \sin \alpha \sin \beta$ si ottiene facilmente

$$P^{nl} = 1/2 \chi E_\omega E_\omega - 1/2 \chi E_\omega E_\omega \cos(2\omega t) + 1/2 \chi E_\Omega E_\Omega - 1/2 \chi E_\Omega E_\Omega \cos(2\Omega t) + \chi E_\omega E_\Omega [\cos(\Omega + \omega)t + \cos(\Omega - \omega)t] \quad (1.36)$$

Se definiamo

$$P^{\Omega+\omega} = P^{\Omega-\omega} = \chi E_\Omega E_\omega \quad (1.37)$$

Nell'espressione della polarizzazione non lineare appaiono due termini

$$P^{\Omega+\omega} \cos[(\Omega + \omega)t] \quad \text{e} \quad P^{\Omega-\omega} \cos[(\Omega - \omega)t] \quad (1.38)$$

Questi termini, dovuti all'interazione tra le onde di frequenza ω e Ω nel mezzo, testimoniano la generazione di due nuove frequenze, somma e differenza, all'interno del mezzo.

Il passaggio alla descrizione tensoriale fornisce la forma della polarizzazione per la generazione parametrica di radiazione:

$$P_i^{\Omega\pm\omega} = \sum_k \sum_j \chi_{ikj}^{(\Omega\pm\omega)\Omega\omega} E_k^\Omega E_j^\omega \quad (1.39)$$

Questo termine è analogo al termine 9 della tabella (diventa uguale se $\Omega = \omega$), che descrive la generazione di seconda armonica in assenza di campo statico esterno.

Se esiste un campo statico, nella tabella si dovrà considerare il termine numero 8 (generazione di seconda armonica in presenza di campo statico esterno), e per analogia si ottiene la formula più generale che descrive la polarizzazione non lineare nel caso di generazione parametrica:

$$P_i^{\Omega\pm\omega} = \sum_k \sum_j \sum_m \theta_{ikjm}^{(\Omega\pm\omega)0\Omega\omega} E_k^0 E_j^\Omega E_m^\omega \quad (1.40)$$

2. Modello dell'elettrone come oscillatore classico

Nel calcolo della suscettività dielettrica si fa uso del modello dell'elettrone visto come oscillatore classico. Nel caso in cui questo oscillatore sia considerato classico, si ottiene la suscettività lineare; nel caso in cui appaiano termini di anarmonicità nell'espressione dell'oscillatore, questi daranno luogo a termini non lineari. Prenderemo in esame i casi dell'oscillatore armonico e di quello anarmonico, con anarmonicità quadratica e cubica.

2.1 Modello dell'oscillatore armonico

La teoria della dispersione della luce considera la dipendenza dalla frequenza delle caratteristiche ottiche dei materiali. Tale teoria in genere utilizza un modello semiclassico che tratta la radiazione come un'onda classica e la materia come un insieme di elettroni in interazione con l'onda. Per una descrizione microscopica della materia è possibile utilizzare sia la teoria quantistica in maniera rigorosa, che ricorrere al modello approssimato dell'elettrone classico, cioè di un elettrone il cui moto è regolato dalle leggi della meccanica classica. Sebbene un tale modello sia approssimato, è possibile a partire da questo determinare come si modificano le proprietà ottiche del mezzo in funzione della frequenza. Ricordiamo che in un mezzo isotropo vale la relazione:

$$\tilde{n}^2 = \tilde{\epsilon}(\omega) = 1 + 4\pi\tilde{\alpha}(\omega) \quad (2.1)$$

Vogliamo determinare la forma della funzione $\tilde{\alpha}(\omega)$, vale a dire la dispersione della suscettività dielettrica.

Sia n_e il numero di elettroni per unità di volume nel mezzo, che interagiscono con l'onda $\vec{E}_\omega \exp(-i\omega t)$. Questa interazione produrrà una polarizzazione del mezzo $\vec{P} = \vec{P}_\omega \exp(-i\omega t)$. La suscettività dielettrica è definita dalla relazione

$$\vec{P}_\omega = \tilde{\alpha}(\omega)\vec{E}_\omega \quad (2.2)$$

D'altra parte la polarizzazione è anche definita come momento di dipolo elettrico per unità di volume, per cui nel mezzo considerato essa vale:

$$\vec{P} = n_e \vec{d} \quad (2.3)$$

Dove d è il momento di dipolo elettrico dell'elettrone, indotto dal campo elettromagnetico ($\vec{d} = \vec{d}_\omega \exp(-i\omega t)$). Si ha quindi:

$$\tilde{\alpha}(\omega) = n_e \vec{d}_\omega / \vec{E}_\omega \quad (2.4)$$

Definiamo ora la suscettività dielettrica associata ad un solo elettrone:

$$\tilde{\beta}(\omega) = \tilde{\alpha}(\omega) / n_e = \vec{d}_\omega / \vec{E}_\omega \quad (2.5)$$

Se chiamiamo e la carica dell'elettrone, si ha $\vec{d} = -e\vec{r}$, ove \vec{r} è il raggio vettore dell'elettrone che deve essere determinato.

Supponiamo ora che il moto di un elettrone legato venga descritto dal modello classico di Thomson, vale a dire dall'equazione classica di un oscillatore armonico con una pulsazione propria ω_0 , un coefficiente di smorzamento γ ed un termine forzante che descrive l'interazione tra l'elettrone e l'onda elettromagnetica $-e\vec{E}_\omega \exp(-i\omega t)$:

$$\frac{d^2}{dt^2}\vec{r} + \omega_0^2\vec{r} + \gamma\frac{d}{dt}\vec{r} = -\frac{e}{m}\vec{E}_\omega \exp(-i\omega t) \quad (2.6)$$

Il parametro $1/\omega_0$ descrive il periodo di oscillazione dell'elettrone legato ed il parametro γ riflette i diversi processi che producono lo smorzamento dell'onda nel mezzo. L'equazione 2.6 ha come soluzione:

$$\vec{r} = -\frac{e}{m}E_\omega \frac{\exp(-i\omega t)}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (2.7)$$

Sostituendo la soluzione 2.7 nell'equazione 2.5 si ottiene per la suscettività da singolo elettrone:

$$\tilde{\beta}(\omega) = \frac{e^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (2.8)$$

Essendo la suscettività una grandezza complessa, possiamo scriverne parte reale ed immaginaria, indicandole con $\beta(\omega)$ e $\beta_1(\omega)$ rispettivamente:

$$\beta(\omega) = \frac{e^2}{m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} \quad (2.9)$$

$$\beta_1(\omega) = \frac{e^2}{m} \frac{\omega\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} \quad (2.10)$$

Le curve che descrivono $\beta(\omega)$ e $\beta_1(\omega)$ sono riportate in fig. 2.1

[Fig. 2.1: Parte reale ed immaginaria della suscettività in funzione della frequenza]

Se consideriamo l'intervallo di frequenze

$$\omega_0 - \gamma/2 \leq \omega \leq \omega_0 + \gamma/2 \quad (2.11)$$

In questo intervallo la parte reale della suscettività dielettrica, e di conseguenza la parte reale dell'indice di rifrazione, diminuiscono al crescere della frequenza. Questo intervallo di frequenze è detto intervallo di dispersione anomala. All'interno di questo intervallo la sostanza è caratterizzata da un massimo di estinzione (minimo di trasparenza). In questo intervallo è massima la parte immaginaria della suscettività (e quindi dell'indice di rifrazione) che descrive l'attenuazione dell'onda, vale a dire l'assorbimento ottico della materia.

Per $\omega \gg \omega_0$ l'espressione 2.9 fornisce il risultato:

$$\beta(\omega) \approx -e^2 / m\omega^2 \quad (2.12)$$

Da cui si ricava facilmente la relazione universale che descrive la costante dielettrica a frequenze elevate:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - 4\pi n_e e^2 / m\omega^2 \quad (2.13)$$

Questa relazione riflette il fatto che se la frequenza dell'onda elettromagnetica è troppo elevata rispetto alla frequenza di oscillazione propria dell'oscillatore che rappresenta il mezzo materiale, gli elettroni del mezzo non riescono a seguire il termine forzante e quindi non si ha variazione di energia, vale a dire assorbimento ottico.

Se vogliamo generalizzare il nostro risultato dobbiamo considerare gruppi di elettroni caratterizzati da frequenze differenti, con n_i elettroni caratterizzati dalla frequenza propria ω_i . In questo caso si ottiene:

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \frac{e^2}{m} \sum_i \frac{n_i}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (2.14)$$

Nel caso dei metalli, è opportuno porre $\omega_0 = 0$ nell'equazione differenziale 2.6, per cui al posto dell'espressione 2.8 si ottiene:

$$\tilde{\beta}(\omega) = \frac{e^2}{m} \frac{1}{(-\omega^2 - i\omega\gamma)} \quad (2.15)$$

E le relative parti reale ed immaginaria per i metalli risultano essere:

$$\beta(\omega) = -\frac{e^2}{m} \frac{1}{(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (2.16)$$

$$\beta_1(\omega) = \frac{e^2\gamma}{m\omega} \frac{1}{(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (2.17)$$

Tuttavia nelle espressioni ricavate più sopra non abbiamo tenuto conto dell'interazione tra gli elettroni. Questa approssimazione può risultare accettabile per mezzi rarefatti, come un gas, ma non può essere applicata direttamente a mezzi densi.

Chiamiamo \vec{E}_l un campo locale che agisce sugli elettroni in un determinato punto del mezzo e che induce il momento di dipolo

$$\vec{P} = \tilde{\alpha}\vec{E}_l \quad (2.18)$$

In un mezzo denso si ha:

$$\vec{E}_l = \vec{E} + \vec{E}_1 \quad (2.19)$$

Dove \vec{E} è il campo dell'onda ed \vec{E}_1 è il campo prodotto nel punto considerato a causa della polarizzazione del mezzo circostante; questo campo "tiene conto" dell'interazione tra gli elettroni. Le leggi dell'elettrostatica ci dicono che

$$\vec{E}_1 = \frac{4}{3}\pi\vec{P} \quad (2.20)$$

Quindi si ha:

$$\vec{P} = \tilde{\alpha}\left(\vec{E} + \frac{4}{3}\pi\vec{P}\right) \quad (2.21)$$

Dividendo per il campo:

$$\frac{\vec{P}}{\vec{E}} = \tilde{\alpha}\left(1 + \frac{4}{3}\pi\frac{\vec{P}}{\vec{E}}\right) \quad (2.22)$$

Se ora ricordiamo che $\frac{\vec{P}}{\vec{E}} = \frac{\tilde{\epsilon} - 1}{4\pi}$ e lo inseriamo nell'ultima equazione si ottiene:

$$\frac{\tilde{\epsilon} - 1}{\tilde{\epsilon} + 2} = \frac{4}{3}\pi\tilde{\alpha} \quad (2.23)$$

Quindi al posto della relazione

$$\tilde{\epsilon} - 1 = \frac{4\pi e^2}{m} \sum_i \frac{n_i}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (2.24)$$

valida per i gas rarefatti, ed equivalente alla 2.14, è necessario, per un mezzo denso, utilizzare la relazione:

$$\frac{\tilde{\epsilon} - 1}{\tilde{\epsilon} + 2} = \frac{4\pi e^2}{3m} \sum_i \frac{n_i}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (2.25)$$

Questa relazione prende il nome di formula di Lorentz-Lorenz

E' possibile generalizzare queste formule considerandole da un punto di vista quantistico: per un gas, a frequenze lontano dalla risonanza (quindi con $\gamma = 0$), la formula 2.24 può essere scritta come:

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_i \frac{n_i}{\omega_i^2 - \omega^2} \quad (2.26)$$

Se ora passiamo dal modello dell'elettrone-oscillatore classico ad una descrizione quantistica dell'elettrone legato, la formula classica si trasforma nella relazione di dispersione quantistica:

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_i \sum_k \frac{n_i f_{ik}}{\omega_{ik}^2 - \omega^2} \quad (2.27)$$

Tale formula è assai simile a quella classica; la differenza principale consiste nel termine f_{ik} , detto forza dell'oscillatore. Da un punto di vista fisico questo è importante: infatti, quando si cerca di applicare la formula 2.26 ai casi concreti, ci si rende conto che per avere accordo con i dati sperimentali è necessario "pesare" i termini n_i , vale a dire che anche nella formula classica 2.6, al posto di n_i si deve utilizzare $n_i f_i$, dove le f_i sono costanti empiriche. Queste costanti sono state chiamate forza dell'oscillatore, in quanto esprimono il fattore per cui deve essere moltiplicato il numero "reale" di oscillatori del tipo i -esimo per ottenere un buon accordo tra teoria ed esperimenti. La situazione può essere vista come se oscillatori diversi partecipassero con intensità (o forza) differente alla produzione di un momento di dipolo indotto.

La teoria quantistica ha permesso di dare una spiegazione fisica del parametro f_{ik} : si è riusciti ad esprimerlo in termini delle caratteristiche atomiche del mezzo. Per far questo è stato necessario abbandonare il modello dell'oscillatore, ma il termine "forza dell'oscillatore" è rimasto in uso. Per il parametro f_{ik} vale la relazione:

$$f_{ik} = \frac{m}{\pi e^2} \hbar \omega_{ik} B_{ik} \quad (2.28)$$

dove B_{ik} è il coefficiente di Einstein della transizione stimolata $i \rightarrow k$. Se $E_i < E_k$ si tratta di assorbimento della radiazione, se al contrario $E_i > E_k$ si ha una emissione stimolata.

Eguagliando le due popolazioni $g_i = g_k$ e ricordando che $\omega_{ik} = \frac{E_k - E_i}{\hbar} = -\omega_{ki}$ e $B_{ik} = B_{ki}$ si ha:

$$f_{ik} = -f_{ki} \quad (2.29)$$

Quindi la formula di dispersione quantistica può essere scritta come:

$$n^2 = 1 + 4 \sum_i \sum_k \frac{n_i \hbar \omega_{ik} B_{ik}}{\omega_{ik}^2 - \omega^2} \quad (2.30)$$

Nell'approssimazione di dipolo quest'ultima equazione prende la forma:

$$n^2 = 1 + \frac{2\pi}{\hbar} \sum_i \sum_k \frac{n_i \omega_{ik} |\bar{d}_{ik}|^2}{\omega_{ik}^2 - \omega^2} \quad (2.31)$$

Ove ricordiamo che \bar{d}_{ik} è l'elemento di matrice del momento di dipolo elettrico dell'elettrone. Il suo calcolo richiede la conoscenza delle funzioni d'onda dell'elettrone negli stati di energia E_i ed E_k .

Se si vuole generalizzare questo risultato, includendovi i fattori responsabili della dissipazione dell'energia luminosa nel mezzo, è necessario introdurre i parametri γ_{ik} , e si ottiene per la suscettività dielettrica complessa l'espressione:

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \frac{1}{2\hbar} \sum_i \sum_k \frac{n_i \omega_{ik} |\bar{d}_{ik}|^2}{\omega_{ik}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{ik}} \quad (2.32)$$

2.2 Modello dell'oscillatore anarmonico: anarmonicità quadratica

Torniamo alla trattazione classica e consideriamo di nuovo l'equazione differenziale 2.6 che descrive l'interazione tra gli elettroni del mezzo materiale e l'onda elettromagnetica; se il potenziale che descrive il comportamento degli elettroni legati non è più armonico, nell'equazione dovrà essere aggiunto un termine che descriva questa anarmonicità. Consideriamo ora il caso di un termine anarmonico che descriva una risposta quadratica del sistema; il potenziale sarà:

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{2} m \omega_0^2 \vec{r}^2 + \frac{1}{3} m D \vec{r}^3 \quad (2.33)$$

Dove D è la costante di anarmonicità. Il primo termine rappresenta la risposta lineare, il secondo descrive l'anarmonicità. A questo potenziale corrisponde una forza di richiamo

$$F(\vec{r}) = -\frac{dV(\vec{r})}{d\vec{r}} = -m\omega_0^2 \vec{r} - mD\vec{r}^2 \quad (2.34)$$

Anche in questo caso, analogamente a quanto ricavato in precedenza, considerazioni di simmetria ci portano ad escludere effetti non lineari del secondo ordine in mezzi isotropi (gas o liquidi) e in cristalli che presentino un centro di simmetria. Infatti se il cristallo ha un centro di simmetria, il potenziale dovrà essere una funzione pari, e quindi nell'equazione 2.33 potranno solo apparire potenze pari di \vec{r} . Quindi un cristallo di questo tipo (o un mezzo isotropo) non manifestano effetti non lineari del secondo ordine. Questo corrisponde a dire che il termine di suscettività non lineare $\chi = 0$ per questa categoria di materiali, come già ricavato in precedenza. Ovviamente per questi materiali è sempre possibile considerare il termine successivo nello sviluppo del potenziale, il che equivale a sviluppare la suscettività dielettrica al secondo ordine nel campo elettrico, introducendo il coefficiente di suscettività dielettrica cubica θ .

Se inseriamo la forza di richiamo con il termine non lineare quadratico 2.34 nell'equazione differenziale otteniamo:

$$\frac{d^2}{dt^2} \vec{r} + \omega_0^2 \vec{r} + D\vec{r}^2 + \gamma \frac{d}{dt} \vec{r} = -\frac{e}{m} \vec{E}(t) \quad (2.35)$$

Se ora ipotizziamo che il campo elettrico sia composto dalla sovrapposizione di due onde piane di frequenze diverse ω_1 e ω_2 :

$$E(t) = E_1 \exp(-i\omega_1 t) + E_2 \exp(-i\omega_2 t) + c.c. \quad (2.36)$$

In questa formulazione abbiamo eliminato la dipendenza spaziale del campo e lo abbiamo espresso in forma scalare, assumendo implicitamente che le due onde piane si propaghino nella stessa direzione ed abbiano la stessa polarizzazione, vale a dire che i campi elettrici oscillino nella stessa direzione nello spazio).

Ricordiamo che la polarizzazione è definita come il momento di dipolo per unità di volume, per cui vale:

$$P(t) = -n_e e r(t) \quad (2.37)$$

Dobbiamo quindi inserire l'espressione del campo forzante a due frequenze 2.36 nell'equazione differenziale non lineare 2.35, risolvere l'equazione in $r(t)$ e sostituendo il risultato nella 2.37 ricavare il campo di polarizzazione $P(t)$.

Dato che la deviazione anarmonica è in genere piccola rispetto alla componente lineare dell'oscillatore, l'equazione differenziale 2.35 può essere risolta con metodi perturbativi: ipotizziamo che la soluzione $r(t)$ sia costituita dalla soluzione $r^{(0)}(t)$ dell'oscillatore armonico, a cui vanno aggiunte piccole correzioni di ordine superiore (perturbazioni):

$$r(t) = r^{(0)}(t) + r^{(1)}(t) + r^{(2)}(t) + \dots \quad (2.38)$$

La risposta armonica risulterà ovviamente oscillante alle frequenze ω_1 e ω_2 e può essere espressa come:

$$r^{(0)}(t) = r^{(0)}(\omega_1, t) + r^{(0)}(\omega_2, t) \quad (2.39)$$

Dove le risposte armoniche per ogni singola frequenza sono espresse da soluzioni dell'equazione differenziale lineare, analoghe alla 2.7:

$$r^{(0)}(\omega_j, t) = -\frac{e}{m} E_j \frac{\exp(-i\omega_j t)}{\omega_0^2 - \omega_j^2 + i\omega_j \gamma} + c.c. \quad (2.40)$$

Con $j=1,2$. Se ora inseriamo la 2.38 nell'equazione non lineare 2.35, utilizzando il valore della risposta armonica $r^{(0)}(t)$ dato dalle 2.39 e 2.40, oltre ai termini anarmonici di ordine superiore, risulta ragionevole, dato che i termini superiori sono piccoli rispetto al termine armonico, fare l'approssimazione:

$$D[r(t)]^2 \approx D[r^{(0)}(t)]^2 \quad (2.41)$$

L'equazione differenziale risultante è quindi:

$$\frac{d^2}{dt^2} r(t) + \omega_0^2 r(t) + \gamma \frac{d}{dt} r(t) = -\frac{e}{m} E(t) - D[r^{(0)}(t)]^2 \quad (2.42)$$

Abbiamo cioè inglobato il termine di anarmonicità, e quindi la parte non lineare dell'oscillatore, all'interno del termine forzante, descrivendo quindi l'oscillatore anarmonico tramite una nuova equazione armonica, facilmente risolvibile. Dato che a quest'ordine di approssimazione stiamo cercando una soluzione del tipo $r(t) = r^{(0)}(t) + r^{(1)}(t)$, se inseriamo questa espressione nella 2.42 e sottraiamo l'equazione differenziale armonica:

$$\frac{d^2}{dt^2} r^{(0)}(t) + \omega_0^2 r^{(0)}(t) + \gamma \frac{d}{dt} r^{(0)}(t) = -\frac{e}{m} E(t) \quad (2.43)$$

Si ottiene un'equazione differenziale per la correzione:

$$\frac{d^2}{dt^2} r^{(1)}(t) + \omega_0^2 r^{(1)}(t) + \gamma \frac{d}{dt} r^{(1)}(t) = -D[r^{(0)}(t)]^2 \quad (2.44)$$

La soluzione di questa equazione ci fornisce la correzione dovuta all'anarmonicit  dell'oscillatore.

Se si esplicita il secondo membro facendo uso dell'equazione 2.40 si ottiene:

$$\frac{d^2}{dt^2} r^{(1)}(t) + \omega_0^2 r^{(1)}(t) + \gamma \frac{d}{dt} r^{(1)}(t) = -\frac{De^2}{4m^2} \sum_{\substack{j,k=-2 \\ j,k \neq 0}}^2 \frac{E_j E_k \exp[i(\omega_j + \omega_k)t]}{(\omega_j^2 - \omega_0^2 - i\omega_j \gamma)(\omega_k^2 - \omega_0^2 - i\omega_k \gamma)} \quad (2.45)$$

Considerando che pedici negativi stanno ad indicare il campo elettrico complesso coniugato e la frequenza presa con il segno meno.

Dato che l'equazione 2.44   armonica, la soluzione $r^{(1)}(t)$ deve necessariamente contenere tutte e sole le frequenze del termine forzante. Quindi si avr :

$$r^{(1)}(t) = r^{(1)}(0, t) + r^{(1)}(2\omega_1, t) + r^{(1)}(2\omega_2, t) + r^{(1)}(\omega_1 + \omega_2, t) + r^{(1)}(\omega_1 - \omega_2, t) \quad (2.46)$$

Questa equazione pu  essere riscritta come:

$$r^{(1)}(t) = \frac{1}{2} [R_0 + R_1 \exp(i2\omega_1 t) + R_2 \exp(i2\omega_2 t) + R_3 \exp(i(\omega_1 + \omega_2)t) + R_4 \exp(i(\omega_1 - \omega_2)t)] + c.c. \quad (2.47)$$

In questa soluzione sono visibili le componenti che oscillano a frequenza zero (e che rappresentano la rettificazione ottica), quelle che oscillano a frequenza somma e differenza e quelle che oscillano a frequenza doppia.

Se esaminiamo separatamente le varie componenti troviamo:

$$r^{(1)}(0, t) = \frac{1}{2} R_0 + c.c. = -\frac{D}{2} \left(\frac{e}{m\omega_0} \right)^2 \left\{ \left| \frac{E_1}{\omega_0^2 - \omega_1^2 - i\omega_1 \gamma} \right|^2 + \left| \frac{E_2}{\omega_0^2 - \omega_2^2 - i\omega_2 \gamma} \right|^2 \right\} \quad (2.48)$$

$$\begin{aligned} r^{(1)}(2\omega_j, t) &= \frac{1}{2} R_j \exp(i2\omega_j t) + c.c. = \\ &= -\frac{D e^2}{4 m^2} \frac{E_j^2 \exp(i2\omega_j t)}{(\omega_0^2 - \omega_j^2 + i\omega_j \gamma)^2 (\omega_0^2 - 4\omega_j^2 + i2\omega_j \gamma)} + c.c. \end{aligned} \quad (2.49)$$

$$\begin{aligned} r^{(1)}(\omega_1 + \omega_2, t) &= \frac{1}{2} R_3 \exp[i(\omega_1 + \omega_2)t] + c.c. = \\ &= -\frac{D e^2}{2 m^2} \frac{E_1 E_2 \exp[i(\omega_1 + \omega_2)t]}{(\omega_0^2 - \omega_1^2 + i\omega_1 \gamma)(\omega_0^2 - \omega_2^2 + i\omega_2 \gamma)(\omega_0^2 - (\omega_1 + \omega_2)^2 + i(\omega_1 + \omega_2)\gamma)} + c.c. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Nelle 2.49 e 2.50 si può osservare che è variata la dipendenza funzionale delle risonanze rispetto al caso lineare. Inoltre per la componente non lineare l'ampiezza del dipolo dipende, come ci aspettavamo, dal quadrato del campo elettrico.

Per calcolare la componente R_4 ($\omega = \omega_1 - \omega_2$), è sufficiente sostituire ω_2 con $-\omega_2$ ed E_2 con E_2^* nell'equazione 2.50:

$$r^{(1)}(\omega_1 - \omega_2, t) = \frac{1}{2} R_3 \exp[i(\omega_1 - \omega_2)t] + c.c. =$$

$$= -\frac{D e^2}{2 m^2} \frac{E_1 E_2^* \exp(i2\omega_j t)}{(\omega_0^2 - \omega_1^2 + i\omega_1 \gamma)(\omega_0^2 - \omega_2^2 - i\omega_2 \gamma)[\omega_0^2 - (\omega_1 - \omega_2)^2 + i(\omega_1 - \omega_2)\gamma]} + c.c. \quad (2.51)$$

Se ora inseriamo la soluzione complessiva

$$r(t) = r^{(0)}(t) + r^{(1)}(t) \quad (2.52)$$

nell'equazione 2.37 che esprime la risposta macroscopica del mezzo otteniamo:

$$P(t) = -n_e e[r^{(0)}(\omega_1, t) + r^{(0)}(\omega_2, t) + r^{(1)}(0, t) + r^{(1)}(2\omega_1, t) +$$

$$+ r^{(1)}(2\omega_2, t) + r^{(1)}(\omega_1 - \omega_2, t) + r^{(1)}(\omega_1 + \omega_2, t) = \quad (2.53)$$

$$= \underbrace{P^{\omega_1}(t) + P^{\omega_2}(t)}_{\text{Risposta lineare}} + \underbrace{P^{2\omega_1}(t) + P^{2\omega_2}(t) + P^{\omega_1 + \omega_2}(t) + P^{\omega_1 - \omega_2}(t) + P^0(t)}_{\text{Risposta non lineare}}$$

Quindi il risultato finale è che anche il modello semplice di un oscillatore anarmonico con il solo termine quadratico fornisce, per un mezzo non centro-simmetrico, descrive adeguatamente la risposta non lineare del mezzo: in presenza di due onde piane monocromatiche che si copropagano con la stessa polarizzazione il mezzo, oltre alla risposta lineare $P^{\omega_1}(t) + P^{\omega_2}(t)$, esibisce una risposta non lineare che descrive la generazione di seconda armonica della frequenza ω_1 ($P^{2\omega_1}(t)$), della seconda armonica della frequenza ω_2 ($P^{2\omega_2}(t)$), la generazione di frequenza somma ($P^{\omega_1 + \omega_2}(t)$), la generazione di frequenza differenza ($P^{\omega_1 - \omega_2}(t)$) e la rettificazione ottica ($P^0(t)$).

All'interno di ogni mezzo non lineare quadratico tutti questi effetti avranno luogo simultaneamente, ma in genere uno soltanto prevarrà sugli altri fornendo un effetto macroscopico. Questo accade perché in ogni processo oltre alla conservazione dell'energia dovrà essere soddisfatta anche la conservazione del momento, cosa che in genere si verifica soltanto per uno dei processi, per cui gli altri risulteranno non apprezzabili.

2.3 Modello dell'oscillatore anarmonico: anarmonicità cubica

Nel paragrafo precedente abbiamo visto che per motivi di simmetria, quando si tratta con mezzi isotropi o che abbiano un centro di simmetria, nell'espressione del potenziale possono apparire solo potenze pari di r . Quindi un cristallo di questo tipo (o un mezzo isotropo) non manifestano effetti non lineari del secondo ordine. Questo corrisponde a dire che il termine di suscettività non lineare $\chi = 0$ per questa categoria di materiali, come già ricavato in precedenza. Ovviamente per questi materiale è sempre possibile considerare il termine successivo nello sviluppo del potenziale, il che

equivale a sviluppare la suscettività dielettrica al secondo ordine nel campo elettrico, introducendo il coefficiente di suscettività dielettrica cubica θ . Quest'ultima operazione equivale ad introdurre un termine di ordine superiore nello sviluppo del potenziale; riscriviamo quindi l'eq. 2.33 nella forma più generale:

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{2}m\omega_0^2\vec{r}^2 + \frac{1}{3}mD_1\vec{r}^3 + \frac{1}{4}mD_2\vec{r}^4 \quad (2.54)$$

E' evidente che per cristalli senza centro di simmetria il termine cubico è diverso da zero e risulta essere assai più grande del termine successivo dell'espansione, che può essere quindi trascurato, come fatto nel paragrafo precedente. Se invece dobbiamo trattare con mezzi con centro di simmetria, il termine cubico sarà nullo ed eventuali effetti non lineari saranno imputabili al solo termine successivo. L'espressione del potenziale diventerà quindi, supponendo $D_1=0$ e $D_2=D$:

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{2}m\omega_0^2\vec{r}^2 + \frac{1}{4}mD\vec{r}^4 \quad (2.55)$$

A questo potenziale corrisponde una forza di richiamo con un **termine cubico**:

$$F(\vec{r}) = -\frac{dV(\vec{r})}{d\vec{r}} = -m\omega_0^2\vec{r} - mD\vec{r}^3 \quad (2.56)$$

E l'equazione differenziale che descrive il sistema ora sarà:

$$\frac{d^2}{dt^2}\vec{r} + \omega_0^2\vec{r} + D\vec{r}^3 + \gamma\frac{d}{dt}\vec{r} = -\frac{e}{m}\vec{E} \quad (2.57)$$

Se ora utilizziamo l'approssimazione scalare, come nel capitolo precedente e consideriamo un'onda monocromatica incidente.

Dato che la deviazione anarmonica è in genere piccola rispetto alla componente lineare dell'oscillatore, l'equazione differenziale 2.57 può essere risolta con metodi perturbativi: ipotizziamo come nel paragrafo precedente, che la soluzione $r(t)$ sia costituita dalla soluzione $r^{(0)}(t)$ dell'oscillatore armonico, a cui vanno aggiunte piccole correzioni di ordine superiore (perturbazioni):

$$r(t) = r^{(0)}(t) + r^{(1)}(t) + r^{(2)}(t) + \dots \quad (2.58)$$

Nella nostra approssimazione possiamo arrestarci ai primi due termini dello sviluppo.

Dato che il termine $r^{(1)}(t)$ è molto più piccolo del termine $r^{(0)}(t)$, è legittimo fare l'approssimazione:

$$r^3(t) = [r^{(0)}(t)]^3 \quad (2.59)$$

Se inseriamo questa approssimazione nell'equazione differenziale non lineare 2.57 si ottiene l'equazione approssimata:

$$\frac{d^2}{dt^2}r(t) + \omega_0^2r(t) + \gamma\frac{d}{dt}r(t) = -\frac{e}{m}E(t) - D[r^{(0)}(t)]^3 \quad (2.60)$$

Come nel paragrafo precedente abbiamo inglobato il termine di anarmonicit , e quindi la parte non lineare dell'oscillatore, all'interno del termine forzante, descrivendo quindi l'oscillatore anarmonico tramite una nuova equazione armonica, facilmente risolvibile. Dato che a quest'ordine di approssimazione stiamo cercando una soluzione del tipo $r(t) = r^{(0)}(t) + r^{(1)}(t)$, se inseriamo questa espressione nella 2.60 e sottraiamo l'equazione differenziale armonica:

$$\frac{d^2}{dt^2} r^{(0)}(t) + \omega_0^2 r^{(0)}(t) + \gamma \frac{d}{dt} r^{(0)}(t) = -\frac{e}{m} E(t) \quad (2.61)$$

Si ottiene un'equazione differenziale per la correzione:

$$\frac{d^2}{dt^2} r^{(1)}(t) + \omega_0^2 r^{(1)}(t) + \gamma \frac{d}{dt} r^{(1)}(t) = -D[r^{(0)}(t)]^3 \quad (2.62)$$

La soluzione di questa equazione ci fornisce, come gi  ottenuto nel paragrafo precedente, la correzione dovuta all'anarmonicit  dell'oscillatore.

Da un punto di vista macroscopico   possibile scrivere delle equazioni analoghe per la polarizzazione, in quanto la stessa   definita come momento di dipolo per unit  di volume del mezzo considerato (v. eq 2.37): $P(t) = -n_e e r(t)$, e quindi si avranno le equazioni:

$$\frac{d^2}{dt^2} P^l(t) + \omega_0^2 P^l(t) + \gamma \frac{d}{dt} P^l(t) = \frac{e^2 n_e}{m} E(t) \quad (2.63)$$

Che esprime il termine lineare P^l della polarizzazione e:

$$\frac{d^2}{dt^2} P^{nl}(t) + \omega_0^2 P^{nl}(t) + \gamma \frac{d}{dt} P^{nl}(t) = \frac{D}{e^2 n_e^2 m} [P^l(t)]^3 \quad (2.64)$$

Per trovare facilmente una soluzione facciamo alcune ipotesi: se ci troviamo lontani dalla frequenza propria di risonanza del materiale ω_0 , il termine di smorzamento γ tende a zero. In questo caso l'espressione generale della suscettivit  2.14:

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \frac{e^2}{m} \sum_i \frac{n_i}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}$$

Diventa, per $\gamma=0$ e per una sola frequenza:

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2 n_e}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (2.65)$$

Quindi la componente lineare della polarizzazione pu  essere scritta come:

$$P^l = a(\omega)E = \frac{e^2 n_e E_\omega \cos(\omega t)}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (2.66)$$

Utilizzando l'espressione del campo elettrico in termini del coseno di ωt .

Se inseriamo questa espressione nell'equazione differenziale 2.64, ricordando le approssimazioni fatte, otteniamo:

$$\frac{d^2}{dt^2} P^{nl}(t) + \omega_0^2 P^{nl}(t) = \frac{D\alpha^3(\omega)}{e^2 n_e^2 m} [E_\omega]^2 E_\omega \cos^3(\omega t) \quad (2.67)$$

Dato che:

$$\cos^3 \phi = \frac{3}{4} \cos \phi + \frac{1}{4} \cos(3\phi) \quad (2.68)$$

conviene cercare le soluzioni per P^{nl} nella forma di due armoniche:

$$P^{nl}(t) = P_\omega(t) + P_{3\omega}(t) = P_\omega \cos(\omega t) + P_{3\omega} \cos(3\omega t) \quad (2.69)$$

Quindi, al posto dell'equazione differenziale 2.67, vanno risolte le equazioni:

$$\frac{d^2}{dt^2} P_\omega(t) + \omega_0^2 P_\omega(t) = \frac{3D\alpha^3(\omega)}{4e^2 n_e^2 m} [E_\omega]^2 E_\omega \cos(\omega t) \quad (2.70)$$

$$\frac{d^2}{dt^2} P_{3\omega}(t) + \omega_0^2 P_{3\omega}(t) = \frac{D\alpha^3(\omega)}{4e^2 n_e^2 m} [E_\omega]^2 E_\omega \cos(3\omega t) \quad (2.71)$$

Le cui soluzioni sono:

$$P_\omega = E_\omega \frac{3D\alpha^3(\omega)[E_\omega]^2}{4e^2 n_e^2 m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (2.72)$$

$$P_{3\omega} = E_\omega \frac{D\alpha^3(\omega)[E_\omega]^2}{4e^2 n_e^2 m(\omega_0^2 - 9\omega^2)} \quad (2.73)$$

La soluzione 2.72 riflette il termine numero 7 della tabella 1: $3/4\theta E^\omega E^\omega E^\omega$, per cui si trova, tenendo conto dell'eq. 2.65:

$$\theta(\omega, \omega) = \frac{n_e D e^4}{m^4 (\omega_0^2 - \omega^2)^4} \quad (2.74)$$

La soluzione 2.73 esprime la generazione di terza armonica e riflette il termine numero 10 della tabella 1: $1/4\theta E^\omega E^\omega E^\omega$, per cui si trova:

$$\theta(3\omega, \omega) = \frac{n_e D e^4}{m^4 (\omega_0^2 - \omega^2)^3 (\omega_0^2 - 9\omega^2)} \quad (2.75)$$

3. Effetti ed origine fisica della non linearità

3.1 Considerazioni sulle grandezze macroscopiche

Vediamo ora di analizzare gli effetti e le cause della non linearità delle equazioni che definiscono l'interazione radiazione materia. Da un punto di vista pratico è possibile visualizzare gli effetti della non linearità riportando in un grafico l'andamento della polarizzazione in funzione del campo elettrico. Come si può vedere in Fig. 3.1, la curva che descrive l'andamento di P in funzione di E si discosta dal comportamento lineare, esibendo nel caso in esame un effetto di saturazione, che può essere descritto da un termine quadratico nella risposta.

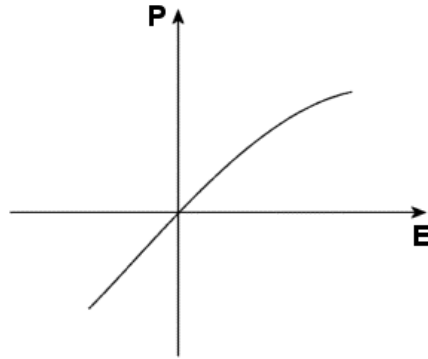


Fig. 3.1: Andamento della polarizzazione in funzione del campo elettrico applicato

Questo significa che a partire da un campo elettrico perfettamente sinusoidale alla frequenza ω , il campo di polarizzazione risulterà "saturato" sui picchi positivi della sinusoide, come mostrato in fig. 3.2.

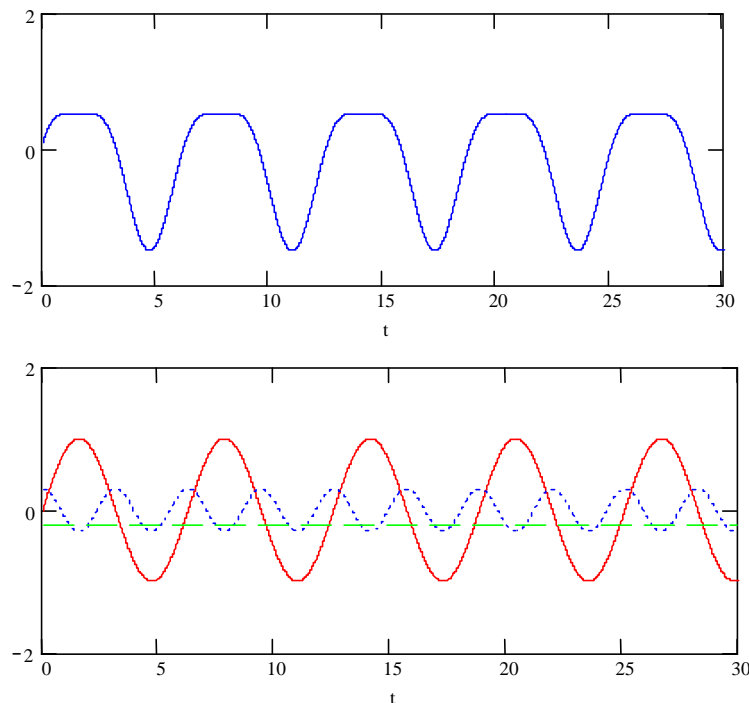


Fig. 3.2: Risposta non lineare e sua scomposizione in armoniche

L'analisi di Fourier ci permette di scomporre questa sinusoide "distorta" nelle sue componenti, che risulteranno essere una componente sinusoidale alla frequenza fondamentale ω (risposta lineare),

una componente anch'essa sinusoidale a frequenza doppia 2ω (generazione di seconda armonica) ed una componente in continua (rettificazione ottica).

E' possibile stimare l'entità della correzione non lineare, in modo da verificare se le assunzioni fatte nei calcoli del precedente capitolo siano legittime:

Abbiamo già scritto la polarizzazione come $P=P^l+P^{nl}$. Vogliamo ora calcolare il rapporto tra la risposta non lineare (in questo caso quadratica) e quella lineare. E' possibile scrivere in maniera approssimata (quando ω è molto distante da ω_0):

$$\frac{P^l(t)}{P^{nl}(t)} = \left| \frac{r^{(1)}(t)}{r^{(0)}(t)} \right| \approx \frac{\frac{E_1^2 D(e/m)^2}{4\omega_0^6}}{\frac{eE_1}{2m\omega_0^2}} \approx \left| \frac{eDE_1}{2m\omega_0^4} \right| \quad (3.1)$$

Per valutare il limite superiore di questa quantità è possibile assumere che la componente anarmonica, cioè la forza di richiamo anelastica, sia al più confrontabile con la componente armonica dell'oscillatore, cioè la forza di richiamo elastica (si tratta in questo caso di una stima ampiamente in eccesso, dato che è verificato che l'effetto della polarizzazione non lineare è molto inferiore a questo limite):

$$m\omega_0^2 r(t) \approx mDr^2(t) \quad (3.2)$$

Ci aspettiamo quindi una oscillazione $r(t)$ con un'ampiezza dell'ordine di ω_0^2 / D . Il limite massimo a cui si può pensare di arrivare utilizzando un laser di potenza, quando il termine anarmonico sia paragonabile al termine armonico, e quello per cui entrambi siano paragonabili alla forza del legame atomico:

$$mDr^2(t) \approx eE_{at\ om} \quad (3.3)$$

questo può essere riscritto, ricavando r^2 dalla 3.2, come:

$$\left| eE_{at\ om} \right| \approx \left| \frac{m\omega_0^4}{D} \right| \quad (3.4)$$

Sostituendo questa espressione nella 3.1 si ottiene:

$$\frac{P^l(t)}{P^{nl}(t)} \approx \left| \frac{eDE_1}{2m\omega_0^4} \right| = \frac{E_1}{2E_{at\ om}} \quad (3.5)$$

Noto che il campo atomico è dell'ordine di 10^8 V/cm, è possibile valutare la percentuale di non linearità della risposta in funzione del campo elettrico E_l associato al fascio laser.

Se ad esempio si considera un campo elettrico associato alla radiazione laser pari a 10^5 V/cm, come ipotizzato nel paragrafo introduttivo 1.1, si otterrà che la correzione non lineare è pari solamente allo 0.1%. Questo conferma la validità dell'approccio perturbativo nella soluzione delle equazioni differenziali dell'oscillatore anarmonico.

E' possibile calcolare il rapporto tra polarizzazione non lineare e lineare anche per la risposta non lineare cubica, analogamente a quanto fatto per la risposta quadratica, ottenendo risultati analoghi e verificando che il termine cubico è una perturbazione al secondo ordine.

3.2 Origine fisica della non linearità in cristalli non centrosimmetrici

Se ora vogliamo capire i motivi fisici alla base della risposta non lineare di alcuni materiali, è opportuno esaminare la struttura dei materiali stessi a livello microscopico. In generale le cause della non linearità quadratica risiedono in determinate configurazioni delle molecole all'interno del reticolo cristallino. Per meglio comprendere come una particolare struttura può dar luogo alla non linearità possiamo esaminare un caso semplice: quello della molecola del KDP.

Tale molecola è formata da 4 atomi, posti ai vertici di un tetraedro. Il generico elettrone risulta legato all'interno di questa struttura, e possiamo immaginare un modello in cui l'elettrone sia legato agli atomi tramite quattro molle.

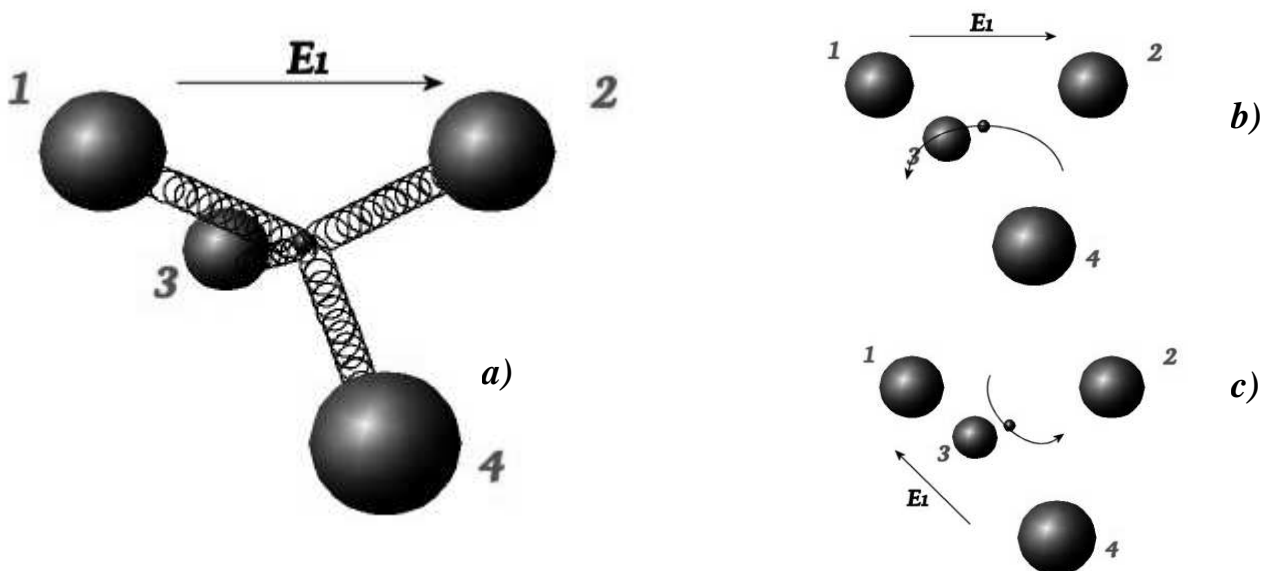


Fig. 4.3: Origine della non linearità quadratica nel KDP. (a) L'elettrone è a riposo in assenza di campo elettromagnetico incidente; le forze di richiamo sono rappresentate dalle molle; (b) applicando un campo elettrico lungo la congiungente 1-2 l'elettrone si muove lungo un arco sul piano del foglio; (c) applicando un campo elettrico lungo la congiungente 3-4 l'elettrone si muove lungo un arco sul piano ortogonale al foglio.

La struttura di un tale sistema è schematizzata nella figura 3.3a: gli atomi 1 e 2 si trovano sul piano del foglio, mentre la congiungente gli atomi 3 e 4 è ortogonale al foglio stesso.

Consideriamo ora un campo elettrico E_1 polarizzato lungo la congiungente gli atomi 1 e 2 (quindi sul piano del foglio). L'elettrone, sotto l'effetto di questo campo è soggetto alla forza $-eE_1$ e tende a muoversi nella direzione opposta al campo stesso. Se fosse libero percorrerebbe una traiettoria rettilinea, ma essendo vincolato agli atomi, le "molle" che lo legano agli atomi 3 e 4 lo costringono a muoversi lungo un arco di circonferenza giacente sul piano del foglio e curvata verso il basso, come in figura 3.3b. Se per contro il campo E_1 viene applicato lungo la congiungente gli atomi 3 e 4, l'elettrone si muoverà lungo un arco di circonferenza ortogonale al piano del foglio, per effetto della forza di richiamo esercitata dagli atomi 1 e 2, come si vede in fig. 3.3c.

Osserviamo ora cosa succede quando il campo elettrico oscilla nel tempo: in fig.3.4 sono riportate le varie fasi del moto dell'elettrone.

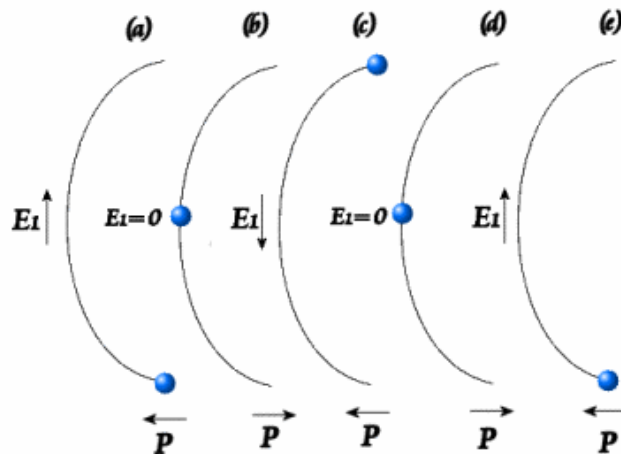


Figura 3.4: Moto dell'elettrone in varie fasi del campo elettrico: (a) E_1 è massimo verso l'alto e P punta a sinistra; (b,d) $E_1=0$, P punta a destra; (c) E_1 è massimo verso il basso e P punta ancora a sinistra; (e) inizio di un nuovo ciclo

Si può osservare che insieme all'oscillazione del campo elettrico si produce una oscillazione della polarizzazione, che risulta ortogonale al campo, e gli elettroni vengono "costretti" su una traiettoria curvilinea. Dall'analisi della figura 3.4 si può facilmente desumere che la componente del campo di polarizzazione ortogonale al campo elettrico ha un periodo pari alla metà di quello del campo elettrico forzante, e quindi appare ragionevole che una configurazione atomica di questo tipo possa dar luogo ad un campo di polarizzazione che oscilla a frequenza doppia di quella della radiazione incidente, dando luogo alla generazione di seconda armonica. Inoltre se si considera che il punto di riposo dell'elettrone in assenza di campo elettrico esterno sia quello di fig. 3.4b, è facile osservare che per effetto del moto periodico la posizione media dell'elettrone è diversa dalla sua posizione a riposo, il che corrisponde ad una componente in continua della polarizzazione, cioè alla rettificazione ottica.

3.3 Suscettività non lineare in materiali differenti

Quando si calcola la suscettività non lineare è necessario tener conto del contributo dovuto ai diversi tipi di moto eccitati all'interno del mezzo considerato, e della dinamica dei moti stessi. Infatti è possibile descrivere questi moti (elettronici, molecolari, di vibrazione del reticolo...) tramite il modello approssimato dell'oscillatore armonico. L'anarmonicità di tali oscillatori porterà un contributo alla suscettività non lineare. Tuttavia nei casi concreti il calcolo della suscettività non lineare risulta complesso e per la sua soluzione è necessario ricorrere ai metodi della fisica dei solidi.

Nel caso di un dielettrico solido, il moto degli elettroni all'interno delle bande non porta nessun contributo alla suscettività non lineare. Il contributo deriverà soltanto dalle transizioni elettroniche tra bande. I calcoli portano a concludere che, detta a la costante reticolare, si ha:

$$\chi \sim a^2 / e, \quad \theta \sim a^4 / e^2 \quad (3.6)$$

E' possibile introdurre la grandezza $E_a = e/a^2$, detta campo atomico; essa rappresenta il valore caratteristico del campo elettrico alla distanza a dal nucleo. Le equazioni 3.6 possono quindi essere riscritte nella forma:

$$\chi \sim 1/E_a, \quad \theta \sim 1/E_a^2 \quad (3.7)$$

Nei semiconduttori la gap tra banda di valenza e banda di conduzione è più piccola rispetto ai dielettrici, e quindi le transizioni banda-banda giocano un ruolo più importante. Al tempo stesso il contributo associato alle transizioni elettroniche all'interno delle bande diventa importante. Tutto ciò ha come effetto la riduzione dei campi atomici e quindi la crescita delle suscettività non lineari nei semiconduttori.

4 Generazione di seconda armonica

4.1 Coefficiente di non linearità e regola di Miller

Consideriamo un campo elettrico incidente

$$E(\omega, t) = E(\omega)[e^{i\omega t} + c.c.] \quad (4.1)$$

Nel caso di generazione di seconda armonica, consideriamo tutti gli altri contributi; nel limite scalare si può scrivere:

$$P(t) = P^\omega(t) + P^{2\omega}(t) \quad (4.2)$$

La componente lineare sarà espressa da:

$$P^\omega(t) = \alpha(\omega)E(\omega)[e^{i\omega t} + c.c.] \quad (4.3)$$

Nel caso unidimensionale questa dovrà essere pari a $-n_e e r^{(0)}(\omega, t)$ dove $r^{(0)}(\omega, t)$ è espresso dall'equazione 2.22, soluzione dell'equazione dell'oscillatore armonico:

$$r^{(0)}(\omega, t) = -\frac{e}{m} E \frac{\exp(-i\omega t)}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega \gamma} + c.c.$$

Si ricava pertanto l'espressione della suscettività lineare:

$$\alpha(\omega) = \frac{n_e e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega \gamma} \quad (4.4)$$

La componente della polarizzazione a frequenza doppia $P^{2\omega}(t) = \chi E^2(\omega, t)$ sarà espresso da:

$$P^{2\omega}(t) = \frac{\chi}{4} E^2(\omega)[e^{i2\omega t} + c.c.] \quad (4.5)$$

Questo termine dovrà essere uguale a $-n_e e r^{(1)}(2\omega, t)$, con $r^{(1)}(2\omega, t)$ espresso dall'eq.2.49

$$r^{(1)}(2\omega, t) = \frac{1}{2} R e^{i2\omega t} + c.c. = -\frac{D e^2}{4 m^2} \frac{E^2 e^{i2\omega t}}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma)^2 (\omega_0^2 - 4\omega^2 + i2\omega\gamma)} + c.c.$$

Si ricava quindi per il coefficiente di suscettività χ l'espressione:

$$\chi(\omega) = \frac{n_e D e^3}{m^2} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma)^2 (\omega_0^2 - 4\omega^2 + i2\omega\gamma)} \quad (4.6)$$

Osserviamo che il termine $(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma)$ appare a denominatore anche nell'espressione della suscettività lineare 4.4; si può quindi scrivere

$$\chi(\omega) = \frac{D}{n_e e} \frac{\alpha^2(\omega)}{(\omega_0^2 - 4\omega^2 + i2\omega\gamma)} \quad (4.7)$$

Ma il termine a denominatore, a parte costanti, può essere scritto in termini della suscettività lineare a frequenza 2ω : $\alpha(2\omega)$:

$$\chi(\omega) = \frac{mD}{n_e^2 e^3} \alpha^2(\omega) \alpha(2\omega) \quad (4.8)$$

Quest'ultima espressione ha un importante significato fisico: essa ci dice che il coefficiente χ che descrive la non linearità del sistema è proporzionale al quadrato della risposta lineare a frequenza ω e alla risposta lineare a frequenza 2ω . Questo ci permette di enunciare la cosiddetta **Regola di Miller**: la risposta non lineare di un sistema è tanto maggiore quanto più grande è la risposta lineare a frequenze ω e 2ω . Per molte classi di materiali questa regola è in generale valida. Quindi per massimizzare la risposta non lineare è sufficiente utilizzare materiali ad alto indice di rifrazione.

4.2 Lunghezza di coerenza

Nel dominio ottico, la lunghezza d'onda della radiazione risulta assai piccola rispetto alle dimensioni geometriche del mezzo. Detta L la lunghezza del mezzo, si ha:

$$\lambda \ll L \quad (4.9)$$

Questo può essere interpretato dicendo che all'interno del campione si verificano moltissimi processi non lineari locali e che l'onda elettromagnetica secondaria, nel nostro caso la generazione di seconda armonica, rappresenta l'effetto macroscopico di interferenza di questi fenomeni locali (la somma di campi secondari locali), corrispondenti ai differenti punti del campione. E' opportuno chiedersi come abbia luogo tale interferenza, in altri termini è importante conoscere le condizioni di "accumulazione" dei fenomeni ottici non lineari nello spazio.

Consideriamo un'onda piana monocromatica in un mezzo non assorbente:

$$E(z, t) = E_{k\omega} \cos(\omega t - kz) \quad (4.10)$$

Dove $k = n\omega/c$, $v = c/n = \omega/k$. In un mezzo non lineare si vedrà apparire la seconda armonica di polarizzazione che si deve propagare all'interno del mezzo alla stessa velocità dell'onda incidente, cioè alla velocità v . Possiamo scrivere l'onda di polarizzazione nella forma seguente (corrispondente alla "variante scalare" della descrizione):

$$P(z, t) = P_{2k2\omega} \cos(2\omega t - 2kz) \quad (4.11)$$

dove

$$P_{2k2\omega} = \frac{1}{2} \chi(2\omega, \omega) E_{k\omega} E_{k\omega} \quad (4.12)$$

utilizzando in questo caso il termine numero 9 della tabella 1.1: $1/2 \chi E^\omega E^\omega$.

L'onda di polarizzazione espressa dall'equazione 4.11 può essere vista come una sorta di "antenna" che si muove nel mezzo a velocità v e che emette radiazione a pulsazione 2ω . Apparirà quindi un'onda secondaria di pulsazione 2ω . Dato che però l'indice di rifrazione dipende dalla frequenza, si produrrà una differenza tra i vettori d'onda, e quindi tra le velocità di propagazione dell'onda di pompaggio e dell'onda riemessa: per l'onda di pompaggio si ha:

$$k = n(\omega) \frac{\omega}{c}, \quad v = \frac{c}{n(\omega)} \quad (4.13)$$

Per l'onda riemessa si ha:

$$k' = n(2\omega) \frac{2\omega}{c}, \quad v' = \frac{c}{n(2\omega)} \quad (4.14)$$

Possiamo scrivere l'onda riemessa nella forma:

$$E'(z, t) = E'_{k'2\omega} \cos(2\omega t - k' z) \quad (4.15)$$

La variazione di fase che si produce tra le onde espresse dalla 4.15 e dalla 4.11, in un mezzo di lunghezza L è pari a:

$$\Delta\phi = L(k' - 2k) \quad (4.16)$$

Si definisce **lunghezza di coerenza** la lunghezza L_k per la quale la variazione di fase è uguale a π .

$$L_k = \frac{\pi}{k' - 2k} \quad (4.17)$$

Per realizzare un trasferimento di energia efficiente dall'onda di pompaggio all'onda riemessa (il che equivale a permettere l'accumulazione dell'effetto di generazione di seconda armonica) è necessario assicurare l'accordo di fase tra le onde. Questo equivale a dire che lo sfasamento 4.16 che si produce nella lunghezza L del mezzo deve essere nettamente inferiore a π :

$$L(k' - 2k) \ll \pi, \quad \text{o equivalentemente } L_k \gg L \quad (4.18)$$

Osserviamo che lo sfasamento cresce con L . Quindi lungo la traiettoria dell'onda nel mezzo, ci saranno dei tratti in cui l'energia viene trasferita dall'onda di pompaggio all'onda riemessa, alternati con tratti in cui il fenomeno avviene in senso inverso.

E' possibile osservare sperimentalmente le oscillazioni dell'intensità I' del campo elettrico dell'onda riemessa in funzione di L . Se facciamo incidere un fascio laser su una barretta di quarzo e facciamo variare l'angolo ψ tra l'asse della barretta e la direzione di propagazione del fascio, con la

rotazione stiamo al tempo stesso variando la lunghezza L percorsa dal fascio all'interno della barretta. In figura 4.1 è visibile l'andamento sperimentale dell'intensità I' del campo elettrico dell'onda riemessa in funzione dell'angolo ψ . Sono evidenti le oscillazioni di intensità che identificano i tratti in cui si ha trasferimento di energia dall'onda di pompaggio all'onda riemessa e quelli in cui avviene il fenomeno inverso. L'andamento di I' in funzione di L segue una legge del tipo:

$$I' \sim [Ik\chi L \sin(\pi L / L_k)(L_k / L)]^2 \quad (4.19)$$

Dove I è l'intensità dell'onda di pompaggio. Dall'equazione 4.19 si evince che lo scambio di energia tra le onde non ha luogo per lunghezze L' che soddisfino la condizione:

$$L' = sL_k \quad (4.20)$$

con s intero. Quindi è possibile definire la lunghezza di coerenza come la distanza minima per la quale lo scambio di energia è nullo.

4.3 Condizioni di sincronismo d'onda

La trasmissione di energia dall'onda di pompa all'onda riemessa è massima quando le velocità di fase delle onde sono uguali, vale a dire quando sono soddisfatte le seguenti condizioni:

$$v' = v, \quad n(2\omega) = n(\omega) \quad (4.21)$$

In questo caso si ha:

$$k' = 2k \quad (4.22)$$

La condizione 4.21 (o equivalentemente la 4.22) prende il nome di condizione di sincronismo d'onda (di sincronismo spaziale). La realizzazione di una tale condizione è necessaria per assicurare una migliore accumulazione dell'effetto di generazione di seconda armonica. Tale accumulazione è tanto meglio realizzata quanto più è completa la realizzazione del sincronismo d'onda.

Ricordiamo che quando la condizione di sincronismo è realizzata, la lunghezza di coerenza risulta infinitamente grande, come è facile rilevare osservando l'eq. 4.17. In queste condizioni l'accumulazione dell'effetto ha luogo lungo tutto il tragitto L percorso dal fascio laser all'interno del mezzo non lineare.

E' importante rilevare che in una interpretazione quantistica del processo di generazione di seconda armonica la condizione di sincronismo d'onda assume il significato fisico della legge di conservazione del momento per i fotoni che intervengono nel processo:

$$2\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}' \quad (4.23)$$

Quindi, nel caso di generazione di seconda armonica la condizione di sincronismo d'onda equivale a dire che la somma degli impulsi dei due fotoni assorbiti deve essere uguale all'impulso del fotone emesso.

Una tale visione del fenomeno coerente evidenzia il fatto che vi è un'interazione "diretta" tra l'onda di pompaggio (i fotoni di impulso $\hbar\vec{k}$) e l'onda secondaria (i fotoni di impulso $\hbar\vec{k}'$): il processo avviene come se i fotoni dell'onda di pompaggio e quelli dell'onda secondaria interagissero direttamente gli uni con gli altri.

Riassumendo tutto quanto detto, possiamo esplicitare le condizioni di conservazione di energia e momento per un evento elementare di generazione di seconda armonica:

$$\begin{aligned} \hbar\omega + \hbar\omega &= \hbar\omega' \\ \hbar\vec{k} + \hbar\vec{k} &= \hbar\vec{k}' \end{aligned} \tag{4.24}$$

4.4 Sincronismo d'onda in mezzi isotropi ed anisotropi

Abbiamo visto che in un mezzo isotropo la parte reale dell'indice di rifrazione è descritto dalla equazione 2.27, che riportiamo di seguito per comodità:

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_i \sum_k \frac{n_i f_{ik}}{\omega_{ik}^2 - \omega^2}$$

Se l'indice di rifrazione è vicino all'unità si può riscrivere questa equazione nella forma:

$$n(\omega) = 1 + \frac{2\pi e^2}{m} \sum_i \sum_k \frac{n_i f_{ik}}{\omega_{ik}^2 - \omega^2} \tag{4.26}$$

L'andamento generale della funzione $n(\omega)$ è espresso dalla curva $\beta(\omega)$ di figura 2.1.

Dall'esame di questa curva appare evidente che se si vuole scegliere una frequenza per la quale $n(\omega) = n(2\omega)$ dovremo per forza restringerci ad un dominio di frequenze, sia per l'onda di pompaggio che per quella riemessa, corrispondente alla regione di dispersione anomala.

Questo significa fisicamente che in questa zona si verifica assorbimento e che quindi l'onda di pompaggio o l'onda riemessa saranno fortemente assorbite dal mezzo. Quindi è evidente che i mezzi isotropi non sono adeguati alla realizzazione di effetti non lineari, in quanto non permettono un'efficiente accumulazione spaziale dei fenomeni ottici non lineari.

Quindi per ottenere un effetto non lineare non trascurabile è necessario sia realizzare la condizione $n(\omega) = n(2\omega)$, sia verificare che alle frequenze considerate non ci sia assorbimento ottico. Una situazione di questo tipo può verificarsi nel caso di mezzi anisotropi. Senza scendere nel dettaglio, è sufficiente far notare che per i mezzi anisotropi non esiste un solo valore dell'indice di rifrazione per il cristallo, per cui è possibile realizzare la condizione di matching nell'indice di rifrazione nella forma $n_1(\omega) = n_2(2\omega)$ al di fuori della zona di dispersione anomala, dove n_1 ed n_2 sono due generici indici di rifrazione associati a differenti direzioni di propagazione della luce nel cristallo anisotropo. In queste condizioni è possibile realizzare un'efficiente accumulazione spaziale dei fenomeni ottici non lineari.