

**EXTENSIONES A LA TEORÍA SEMICLÁSICA ESTÁNDAR
DE LA SUSCEPTIBILIDAD ELÉCTRICA**

JAIRO DAVID GARCÍA JARAMILLO

**TESIS
PARA OPTAR AL TÍTULO DE DOCTOR EN FÍSICA**

**DIRECTOR:
Dr. BORIS ANGHELO RODRÍGUEZ REY**

**GRUPO DE FÍSICA ATÓMICA Y MOLECULAR
INSTITUTO DE FÍSICA
UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
2018**

*A mi esposa e hija: brújula y faro:
ellas han dispensado con benevolencia
que estos menesteres les competieran mi atención.*

Agradecimientos

A la universidad. A la magia que han dejado en mí sus habitantes. A quienes marcaron mi vida con una pelota, un libro, una flauta.

A los profesores. A los buenos y los no tan buenos: de todos se aprende. A los que no solicitaron mi expulsión cuando copiaba.

A mi director de tesis, uno de los buenos.

A quienes me dieron el primer curso de enología en el aeropuerto cuando apenas me estrenaba en esta maraña.

A los que me soportaron.

Al guionista, quien con signos arcanos traza, cierra, bifurca caminos; cuyo brazo es tan visible como la gravedad.

A quien ha transitado conmigo esos caminos.

¡A mis amigos! Los que quedan y los que se fueron. A las flores, ya marchitas, que dejaron en mí su perfume.

A mi amada familia.

Productos Académicos

Del trabajo de investigación objeto del doctorado, que se resume en esta tesis, se derivaron los siguientes productos académicos:

- “Teoría Completamente Cuántica de la Susceptibilidad Eléctrica Lineal”. Jairo D. García, Herbert Vinck-Posada, Boris A. Rodríguez. *Momento*, 57, No 52 (2016).
- “A Quantum Extension of the Semiclassical Theory of Electrical Susceptibility”. Jairo David García, Boris A. Rodríguez. Bajo revisión en *JOSA B*.
- “Bulk second-order optical nonlinearities in centrosymmetric materials”, Jairo D. García, Fabiola Gómez, Víctor Velázquez, and Boris A. Rodríguez, *J. Opt. Soc. Am. B* 39, 2582-2588 (2022).
- “Another Approach to Photonic Crystals”. Ponencia, Mepoch, Armenia (2013).
- “Fully Quantum Mechanical Theory of Linear Electrical Susceptibility”. Ponencia, Mepoch, Armenia (2013).
- “Fully Quantum Mechanical Theory of Electrical Susceptibility”. Ponencia, Focus Latinoamerica, Medellín (2014).

Resumen

La teoría semiclásica de la susceptibilidad eléctrica se ocupa de calcular las formas funcionales de las susceptibilidades de diferentes órdenes a partir de la comparación entre los valores esperados de la polarización considerada, por un lado, como un momento de dipolo y, por el otro, como una expansión en serie de potencias en el campo eléctrico.

En este trabajo mostramos cómo dicha teoría puede generalizarse, tanto en el marco semiclásico, en el que la materia se trata cuánticamente pero el campo eléctrico se trata clásicamente, como en el marco completamente cuántico, en el que materia y radiación se tratan cuánticamente. El método empleado es general y puede aplicarse a susceptibilidades de cualquier orden, aunque, por concreción, lo aplicamos solo a susceptibilidades de primer y segundo orden.

Esas generalizaciones dan origen a nuevas formas funcionales de las susceptibilidades eléctricas que son ricas en consecuencias, llevándonos a predecir nuevos fenómenos, a replantearnos ideas ampliamente aceptadas en la óptica no lineal e, incluso, a ampliar el concepto de índice de refracción. Dentro de las predicciones que se derivan de estas expresiones más generales para las susceptibilidades eléctricas, las más notables son:

- a) que las susceptibilidades de orden par no necesariamente son nulas en materiales centrosimétricos,
- b) que las susceptibilidades y por tanto el índice de refracción, dependen no solo de las propiedades de la materia, sino del estado de la luz.

Finalmente, este trabajo establece límites a la aplicabilidad de la teoría semiclásica estándar de la susceptibilidad eléctrica y propone un experimento para verificar la predicción relativa a las susceptibilidades de orden par.

Palabras clave: Óptica no Lineal, Susceptibilidad Cuántica, Índice de Refracción Dependiente del Estado de la Luz, Susceptibilidad de Segundo Orden no Nula en Medios Centrosimétricos.

Contenido

INTRODUCCIÓN	9
1. LA ÓPTICA NO-LINEAL Y LA TEORÍA ESTÁNDAR DE LA SUSCEPTIBILIDAD ELÉCTRICA 11	
1.1 RESPUESTAS ÓPTICAS LINEALES Y NO LINEALES.....	11
1.2 LAS SUSCEPTIBILIDADES ELÉCTRICAS SEGÚN LA TEORÍA SEMICLÁSICA ESTÁNDAR... 13	
1.3 EJEMPLOS DE FENÓMENOS NO LINEALES.....	15
2. EXTENSIÓN SEMICLÁSICA A LA TEORÍA ESTÁNDAR DE LA SUSCEPTIBILIDAD ELÉCTRICA 19	
2.1 CÁLCULO DE LA MATRIZ DENSIDAD DEL SISTEMA MEDIANTE TEORÍA DE PERTURBACIONES	19
2.2 CÁLCULO DE LA SUSCEPTIBILIDAD	29
3. EXTENSIÓN COMPLETAMENTE CUÁNTICA A LA TEORÍA ESTÁNDAR DE LA SUSCEPTIBILIDAD ELÉCTRICA.....	39
3.1 CÁLCULO DE LA MATRIZ DENSIDAD DEL SISTEMA MEDIANTE TEORÍA DE PERTURBACIONES	39
3.2 CÁLCULO DE LA SUSCEPTIBILIDAD	49
3.2.3 CASOS PARTICULARES DE LA SUSCEPTIBILIDAD LINEAL CUÁNTICA	51
4. APLICACIÓN A UN PUNTO CUÁNTICO.....	65
4.1 APLICACIÓN A LA SUSCEPTIBILIDAD DE ORDEN CERO.....	66
4.2 APLICACIÓN A LA SUSCEPTIBILIDAD LINEAL CASO 1: EXTENSIÓN SEMICLÁSICA	67
4.3 APLICACIÓN A LA SUSCEPTIBILIDAD LINEAL CASO 2: EXTENSIÓN COMPLETAMENTE CUÁNTICA.....	68
4.4 CONTRIBUCIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD DE ORDEN CERO A LA LINEAL.....	71
4.5 APLICACIÓN A LA SUSCEPTIBILIDAD DE SEGUNDO ORDEN CASO 1: EXTENSIÓN SEMICLÁSICA	72
4.6 APLICACIÓN A LA SUSCEPTIBILIDAD DE SEGUNDO ORDEN CASO 2: EXTENSIÓN COMPLETAMENTE CUÁNTICA.....	72
5. NOTAS SOBRE LA VALIDEZ DE ESTE TRABAJO Y PERSPECTIVAS FUTURAS	75
5.1 USO DE LA FORMULACIÓN DE INTERACCIÓN.....	75
5.2 MODIFICACIONES A LA ECUACIÓN MAESTRA	77

5.3	VERIFICACIONES EXPERIMENTALES	81
6.	CONCLUSIONES	85
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	88

Tabla de Figuras

Fig. 1 Parte real de la susceptibilidad de orden cero para un PC, en función de la asimetría. Los diferentes colores corresponden a diferentes estados de equilibrio del PC..... 67

Fig. 2 La parte real de la susceptibilidad de primer orden, en función de la asintonía. Las líneas continuas corresponden a los valores predichos por la extensión semiclassical; las punteadas, a los valores predichos por la TSE. Para esta gráfica se asumió $A=1$ 67

Fig. 3 La parte imaginaria de la susceptibilidad de primer orden, en función de la asintonía. Las líneas continuas corresponden a los valores predichos por la extensión semiclassical; las punteadas, a los valores predichos por la TSE. Para esta gráfica se asumió $A=1$ 68

Fig. 4 La Parte imaginaria de la susceptibilidad lineal de un PC en una cavidad, interactuando con un campo coherente. Cada color corresponde a un estado de equilibrio del PC. Se asume: $\Delta = 2 \times 10^{-4} \omega_x$ y $A=1$ 69

Fig. 5 La parte real de la susceptibilidad lineal en función de la asintonía, para diferentes estados de equilibrio de un PC que interactúa con un estado coherente de la luz ($\bar{n}=3$). Las líneas continuas corresponden la predicción de la extensión completamente cuántica; las líneas punteadas, a la predicción de la TSE. Se asumió $A=1$ 70

Fig. 6 La parte imaginaria de la susceptibilidad de primer orden, en función de la asintonía. Las predicciones de la TSE aparecen en líneas punteadas; las de la extensión semiclassical, en líneas continuas. Para esta gráfica se asumió $A=1$ 70

Fig. 7 Contribución diferencial de la susceptibilidad de orden cero a la parte real de la susceptibilidad lineal de un PC asimétrico ($A = 1$) que interactúa con radiación coherente ($\bar{n}=3$), calculada cerca de la resonancia $\Delta = 0$ 71

Fig. 8 La parte real de la susceptibilidad de segundo orden, $\chi^{(2\omega)}$, en función de la asintonía y la asimetría. El punto cuántico se asume en los estados MM (rojo) y MS (azul), interactuando con un estado coherente ($\bar{n}=1$). 72

Fig. 9 Partes real e imaginaria de la susceptibilidad de segundo orden de un PC ante un estado coherente. Se asumió: $\Delta = 2 \times 10^{-4} \omega_x$ y $A=1$ 73

Fig. 10 Comparación entre los valores de la susceptibilidad de segundo orden, en función de la asintonía, predichos por la TSE (líneas punteadas) y por la extensión cuántica —la interacción se supone con un estado coherente ($\bar{n}=1$). 73

INTRODUCCIÓN

Nuestra capacidad de generar estados no-clásicos de la luz y de experimentar con campos electromagnéticos que interactúen con medios activos en microcavidades ha crecido de manera sorprendente en los últimos años [1], [2], [3], [4]. En todas estas experiencias, las características cuánticas de la luz se vuelven más relevantes y por ello sería interesante conocer las expresiones analíticas para susceptibilidades eléctricas de diferentes órdenes cuando el campo eléctrico está cuantizado. Sin embargo, hasta ahora, estas expresiones solo se conocen bien en el régimen semiclásico [5], en el que se supone que la materia está cuantizada, pero la luz puede describirse clásicamente y, en consecuencia, se asume que la susceptibilidad es un atributo de cada material.

Las expresiones semiclásicas se han utilizado para diversas aplicaciones, desde comprender la dependencia de la susceptibilidad con las propiedades del medio y predecir sus posibles valores [6], hasta diseñar amplificadores ópticos basados en puntos cuánticos (QD) [7], heteroestructuras con mejores respuestas no lineales [8], [9], y celdas solares con mayor absorción o absorción en otras longitudes de ondas [10], [11], por citar unos ejemplos.

Resulta, pues, muy interesante conocer la generalización de estas expresiones al caso en el que la luz está también cuantizada y esa fue la pretensión inicial de este trabajo. En el camino encontramos que generalizaciones aun en el ámbito semiclásico eran igualmente interesantes y por eso hemos decidido tratarlas en un capítulo independiente, que de hecho aparece primero, por ser un caso más simple y de conexión más inmediata con la teoría canónica que usamos como punto de partida.

En adelante, para diferenciar la teoría canónica de las dos versiones generalizadas que hacemos aquí, denominamos a la primera: *“Teoría Semiclásica Estándar de la Susceptibilidad Eléctrica”* (en adelante TSE); la generalización de la misma, aun en el ámbito semiclásico: *“extensión semiclásica”* y la generalización al caso en que el campo eléctrico está cuantizado: *“extensión completamente cuántica”*, o a veces, simplemente, *“extensión cuántica”*.

Este trabajo será presentado así: en el primer capítulo revisaremos algunos conceptos y fenómenos de la óptica no lineal, importantes para las discusiones y desarrollos posteriores, haciendo énfasis en la predicción de la TSE de que las susceptibilidades orden par deben ser nulas en materiales centrosimétricos; en el segundo capítulo mostraremos cómo la TSE puede extenderse, aun en el ámbito semiclásico y cómo esa generalización da origen a nuevas posibilidades respecto a la susceptibilidad no lineal de segundo orden; el tercer

capítulo lo dedicaremos a deducir las expresiones completamente cuánticas para las susceptibilidades de primer y segundo orden. Esta última generalización nos permitirá revelar que los estados cuánticos particulares de la radiación electromagnética influyen en las formas funcionales de la susceptibilidad y cómo lo hacen. En el cuarto capítulo aplicamos las expresiones encontradas a un caso particular, lo que nos permitirá comparar las predicciones de las diferentes teorías. En el último capítulo revisaremos algunas perspectivas futuras de este esfuerzo, como el uso de una ecuación maestra más general y posibles rutas experimentales para comprobar las predicciones más osadas.

Este trabajo, además de permitirnos establecer límites a la aplicabilidad de la TSE, nos lleva a formular interesantes predicciones, como la posibilidad de que las susceptibilidades de orden par sean no nulas en materiales centrosimétricos y la dependencia de la susceptibilidad eléctrica con el estado cuántico de la radiación y en particular con el número medio de fotones, incluso en el caso lineal (fenómeno distinto al índice de refracción dependiente de la intensidad, predicho por la óptica no lineal clásica, que corresponde a un efecto de tercer orden). Como consecuencia de estas últimas predicciones, nos atreveremos a dar voz a un hecho que es prácticamente ignorado en la literatura: que la susceptibilidad eléctrica no es, en general, una propiedad exclusiva de la materia; esto conlleva, desde luego, una ampliación del concepto de índice de refracción.

Hasta donde tenemos noticia, no se ha publicado un trabajo semejante a este. Tenemos referencias de autores que afirman encontrar una expresión completamente cuántica para la susceptibilidad de segundo orden de heteroestructuras semiconductoras tipo III-V y II-VI, usando una teoría cuántica de la interacción electrón-fotón [12], o de cristales, usando el método de la matriz S [13], pero ambos trabajos usan, en algún punto de sus procedimientos la expresión semiclásica de la susceptibilidad. Incluso trabajos más extensos sobre óptica cuántica no lineal, como el de Drummond [14] y Hillery [15], soslayan el cálculo de las expresiones funcionales para las susceptibilidades: se enfocan en la cuantización del campo electromagnético en medios materiales (lineales y no lineales, dispersivos y no dispersivos), y muestran cómo la descripción cuántica revela nuevos aspectos del comportamiento de la luz; entre ellos la existencia de diferentes estados cuánticos de la radiación, pero no se preguntan si la respuesta de la materia cambia en función del estado particular de la radiación con el que interactúe.

1. LA ÓPTICA NO-LINEAL Y LA TEORÍA ESTÁNDAR DE LA SUSCEPTIBILIDAD ELÉCTRICA

Lo que hasta ahora se conoce de la óptica no-lineal y su relación con la susceptibilidad eléctrica está ampliamente documentado en la literatura [5], [6], [16]. Es impropio reproducir aquí lo que en otras partes ha sido expuesto con suficiencia; sin embargo, conviene un breve recuento de los conceptos más relevantes para nuestra discusión...

1.1 RESPUESTAS ÓPTICAS LINEALES Y NO LINEALES

Imaginemos un átomo aislado, compuesto por cargas q_i , que solo responde a sus interacciones internas y en virtud de ellas ha alcanzado un equilibrio dinámico. Si se le aplica un campo eléctrico \mathbf{E} , aparecerán fuerzas $q_i \mathbf{E}$ sobre estas cargas, imponiendo nuevas condiciones de equilibrio. Bajo estas nuevas condiciones, las cargas negativas se separan de las positivas una distancia \mathbf{d} . Tal redistribución de cargas puede caracterizarse por el momento de dipolo eléctrico ($\boldsymbol{\mu}$) del átomo:

$$1.1 \quad \boldsymbol{\mu} = q\mathbf{d},$$

donde q es la carga positiva total del sistema. De este modo se forma un dipolo tendiente a orientarse en la dirección del campo eléctrico aplicado. Si el campo eléctrico varía con el tiempo, como en el caso de la luz, las condiciones de equilibrio se ajustarán y así lo hará la polarización: las cargas del átomo oscilarán al influjo de la radiación.

En un dieléctrico, cuyas cargas tienen poca movilidad con respecto a las dimensiones totales del mismo, las moléculas, que inicialmente pueden ser polares o no, terminarán siendo polares en su mayoría. Los dipolos, sin cesar sus agitaciones propias, tenderán a orientarse en dirección del campo aplicado, de modo que el material ganará finalmente una polarización por unidad de volumen, \mathbf{P} , que puede describirse, en muchos casos, a través de la ecuación:

$$1.2 \quad \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N \frac{q_j \mathbf{d}_j}{\Delta V} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t),$$

donde \mathbf{r} es la posición, t el tiempo y las q_j son las cargas acumuladas en una de las caras de un volumen ΔV del material, perpendicular al campo eléctrico. El vector $\chi^{(1)}$ representa la susceptibilidad eléctrica del material y $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$, es la permitividad eléctrica del vacío. Cuando esta relación es suficiente para describir la situación, se dice que se está en el régimen de la óptica lineal, porque la polarización depende de la primera potencia del campo eléctrico.

Existen casos en los cuales la relación 1.2 es insuficiente, muchos de ellos implican cambios en el índice de refracción del material y generación de campos con frecuencias diferentes a la incidente. Veremos algunos casos concretos un poco más adelante. Generalmente, esos casos quedan bien descritos por una polarización que tiene la forma de una serie de potencias del campo eléctrico:

$$1.3 \quad \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \left\{ \chi^{(1)} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \chi^{(2)} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \chi^{(3)} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \dots \right\}.$$

Nótese que en esta serie no aparece el término de orden cero; más adelante veremos las suposiciones que hay tras esto. Los coeficientes $\chi^{(m)}$ de la serie son las susceptibilidades del medio a las diferentes potencias del campo eléctrico. Estas son, en general, tensores de rango $m + 1$, puesto que en los materiales anisótropos, el efecto del campo depende de su polarización tanto como de las propiedades de simetría del material, de modo que \mathbf{E} y \mathbf{P} no son necesariamente paralelos. El tensor susceptibilidad es en general complejo (material absorbente) y depende de la frecuencia (material dispersivo); para evitar una escritura engorrosa, omitiremos la dependencia de la susceptibilidad con la frecuencia siempre que la consideremos innecesaria o que pueda deducirse del contexto.

Es común que en la literatura se afirme que la óptica no lineal es el estudio de la respuesta óptica de la materia a campos electromagnéticos muy potentes; si bien eso es lo típico, porque las $\chi^{(m)}$ suelen ser muy pequeñas cuando $m > 1$, esa afirmación no es exacta, pues se ha demostrado que los fenómenos no lineales pueden presentarse incluso con potencias bastante bajas, por ejemplo, mediante el uso de transparencias electromagnéticas inducidas que incrementan el efecto Kerr [17], o mediante estructuras como los cristales fotónicos, que reducen considerablemente las velocidades de grupo, conllevando un aumento de la intensidad efectiva [18]. Uno de los resultados interesantes de este trabajo es la posibilidad de examinar qué pasa con las susceptibilidades de diferentes órdenes cuando las intensidades son muy bajas.

1.2 LAS SUSCEPTIBILIDADES ELÉCTRICAS SEGÚN LA TEORÍA SEMICLÁSICA ESTÁNDAR

Desde sus inicios, la óptica no-lineal se ha mantenido como un campo de investigación sumamente dinámico y productivo, tanto en lo eminentemente teórico como en lo práctico. Por eso resulta muy interesante profundizar sobre el significado y la estructura de las susceptibilidades, su naturaleza, su origen, su dependencia con la simetría del material, cómo predecir sus posibles valores y cómo incrementarlos para aprovechar mejor los fenómenos no lineales. Las ecuaciones 1.2 y 1.3 son de gran utilidad en muchos aspectos, pero, en sí mismas, dicen muy poco acerca de estas cuestiones. Consecuentemente, es necesario derivar expresiones funcionales para las susceptibilidades, partiendo de hechos más fundamentales. La TSE, descrita ampliamente en textos clásicos como el de Boyd [6], se encarga precisamente de eso. Ese procedimiento para deducir las expresiones analíticas de las susceptibilidades de diferentes órdenes consiste en comparar los valores esperados de la polarización, expresada, por un lado, como una expansión en serie de potencias en el campo eléctrico del tipo 1.3 y, por otro, como un momento de dipolo; todo esto bajo una serie de aproximaciones, no solo respecto a los valores de los momentos de dipolo y a los posibles estados cuánticos de la materia al interactuar con la luz, sino a la naturaleza misma de la luz, que se supone puede describirse clásicamente. Analizaremos ese procedimiento con más detalle en los próximos capítulos, cuando lo usaremos para extender la TSE. Por ahora, bástenos con decir que, siguiéndolo, se encuentran las expresiones 1.4 y 1.5 para la susceptibilidad lineal y la de segundo orden, respectivamente.

$$1.4 \quad \chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(1)} = \frac{N}{\epsilon_0 \hbar} \sum_{kl} \frac{\rho_{ll}^{(0)} - \rho_{kk}^{(0)}}{\omega_{kl} - \omega - i\gamma_{kl}} \mu_{kl}^{\hat{j}} \mu_{lk}^{\hat{i}}.$$

No es indispensable, en este instante, aclarar el significado de todos los de los símbolos que en ellas aparecen; esto se hará en el momento propicio.

Así mismo, para la susceptibilidad de segundo orden se encuentra:

$$1.5 \quad \chi_{\hat{i}\hat{j}\hat{k}}^{(2\omega)} = \frac{N}{\epsilon_0 \hbar^2} \sum_{lk} \frac{\mu_{lk}^{\hat{i}}}{\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{kl}} \left[\sum_L \left(\frac{(\rho_{ll}^{(0)} - \rho_{LL}^{(0)}) \hat{\mu}_{kl}^{\hat{j}} \hat{\mu}_{Ll}^{\hat{k}}}{\omega_{Ll} - \omega - i\gamma_{Ll}} + \frac{(\rho_{kk}^{(0)} - \rho_{LL}^{(0)}) \hat{\mu}_{Ll}^{\hat{j}} \hat{\mu}_{kl}^{\hat{k}}}{\omega_{kL} - \omega - i\gamma_{kL}} \right) \right]$$

La expresión 1.4 puede compararse, por ejemplo, con la ec. 3.5 de Boyd, mientras que la 1.5 es equivalente a la ec. 3.6.13 de Boyd, que constituye la forma funcional de la susceptibilidad de segundo orden, antes de imponer la condición de simetría intrínseca de permutación.

Una de las predicciones más generales de la TSE indica que las susceptibilidades eléctricas de orden par deben ser nulas para todos los materiales centrosimétricos. La explicación para esto es la siguiente: de acuerdo con 1.7, las polarizaciones no lineales de orden par ($\mathbf{P}^{(2n)}$) valen:

$$1.6 \quad \mathbf{P}^{(2n)} = \epsilon_0 \chi^{(2n)} \mathbf{E}^{2n}.$$

Bajo la operación de inversión de simetría, representada aquí con el operador Π , el campo y la polarización transforman así:

$$1.7 \quad \Pi^+ \mathbf{E} \Pi = -\mathbf{E} \quad \text{y} \quad \Pi^+ \mathbf{P} \Pi = -\mathbf{P}.$$

Reemplazando 1.7 en 1.6, encontramos que debe satisfacerse que:

$$1.8 \quad -\mathbf{P}^{(2n)} = \epsilon_0 \chi^{(2n)} (-\mathbf{E})^{2n}.$$

Si el material es centrosimétrico, la inversión de simetría no debe alterar la polarización, por tanto, podemos igualar 1.8 y 1.6. De ahí se deduce que: $-\mathbf{P}^{(2n)} = \mathbf{P}^{(2n)}$ y eso solo es posible si:

$$1.9 \quad \chi^{(2n)} = 0.$$

De hecho esta condición también puede deducirse examinando cómo transforma la susceptibilidad bajo inversión de paridad; si usamos acentos circunflejos para representar las coordenadas cartesianas, esto se escribe así:

$$1.10 \quad (\hat{i} \cdot \Pi^+) \cdot \chi^{(2n)} : (\Pi^+ \cdot \hat{j})(\Pi^+ \cdot \hat{k}) = -\chi^{(2n)}.$$

Pero, como el material es centrosimétrico, su susceptibilidad no puede cambiar bajo esa transformación, consecuentemente, debe cumplirse que:

$$1.11 \quad \chi^{(2n)} = -\chi^{(2n)}.$$

De nuevo, para que eso se cumpla, debe satisfacerse 1.9. La conclusión de que las susceptibilidades de orden par deben ser nulas para medios centrosimétricos es una de las más generales y conocidas de la óptica no lineal. Tras los dos caminos expuestos para deducir ese hecho hay una sutil pero vital suposición: que la polarización y la susceptibilidad nunca pueden transformarse como un pseudotensor¹. Esta suposición es totalmente

¹ Los pseudotensores, dentro de los cuales están incluidos los pseudovectores o vectores axiales, se caracterizan porque cambian de signo bajo operaciones de inversión de coordenadas, como las que están implícitas en la simetría de inversión (centrosimetría). El momento angular es un ejemplo de un pseudovector.

justificada dentro de las aproximaciones hechas en la TSE, dadas las formas funcionales que allí toman las susceptibilidades de orden par; sin embargo, como veremos más adelante, esas formas funcionales pueden cambiar en circunstancias más generales y es posible que se presenten casos en los que tal suposición no sea rigurosa.

1.3 EJEMPLOS DE FENÓMENOS NO LINEALES

Al reemplazar la expresión para la polarización (ec. 1.3) en la ecuación de ondas electromagnéticas para dieléctricos obtenemos una expresión de la forma:

$$1.12 \quad \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left(\varepsilon_r \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 \right),$$

donde, por simplicidad, nos hemos restringido a una dimensión y hemos introducido la permitividad eléctrica relativa del medio, ε_r , que está relacionada con su permitividad absoluta, ε , y con la susceptibilidad así:

$$1.13 \quad \varepsilon_r = 1 + \chi^{(1)} = \varepsilon \varepsilon_0^{-1}.$$

Para que una superposición de ondas planas con amplitud A_g , frecuencia ω_g , número de onda k_g e índice de refracción n_g ; es decir, un campo del tipo:

$$1.14 \quad \mathbf{E}(z, t) = \sum_{g=-\infty}^{\infty} A_g(z) e^{i(n_g k_g z - \omega_g t)},$$

sea solución de la ecuación de ondas no lineal 1.12, debe cumplirse que:

$$1.15 \quad \sum_{g=-\infty}^{\infty} \left[-c^2 \left(\frac{\partial^2 A_g(z)}{\partial z^2} + 2ik_g n_g \frac{\partial A_g(z)}{\partial z} - A_g(z) k_g^2 n_g^2 \right) e^{in_g k_g z} \right] e^{-i\omega_g t} =$$

$$\sum_{l=-\infty}^{\infty} [\varepsilon \omega_l^2 A_l(z) e^{in_l k_l z}] e^{-i\omega_l t} + \sum_{l,m=-\infty}^{\infty} [\chi^{(2)} (\omega_l + \omega_m)^2 A_l(z) A_m(z) e^{i[n_l k_l + n_m k_m]z}] e^{-i[\omega_l + \omega_m]t}$$

$$+ \sum_{l,m,n=-\infty}^{\infty} [\chi^{(3)} (\omega_l + \omega_m + \omega_n)^2 A_l(z) A_m(z) A_n(z) e^{i[n_l k_l + n_m k_m + n_n k_n]z}] e^{-i[\omega_l + \omega_m + \omega_n]t}.$$

A su vez, esto implica que cada término con coeficiente no nulo a la derecha debe tener una contrapartida a la izquierda que oscile con la misma frecuencia. Por tanto, las posibles soluciones en ondas planas deben satisfacer al menos una de las siguientes relaciones:

$$1.16 \quad \left\{ \begin{array}{l} a) \omega_g = \omega_l \\ b) \omega_g = \omega_l + \omega_m \\ c) \omega_g = \omega_l + \omega_m + \omega_n \end{array} \right. ,$$

La condición 1.16 a) se satisface mediante efectos lineales, la 1.16 b) mediante fenómenos no lineales de segundo orden y la 1.16 c) a través de prodigios no lineales de tercer orden, siendo posible que varias de ellas se satisfagan simultáneamente.

Una muy amplia gama de los fenómenos no lineales están contenidos en las relaciones 1.16. Las frecuencias que aparezcan a la derecha de esas relaciones estarán fijadas por las condiciones de frontera de la ecuación diferencial, es decir, por los campos incidentes. Si en el material incidieran dos campos con frecuencias ω_1, ω_2 , dentro de él se formarían, por efecto de primer orden (por simple refracción), un campo con frecuencia ω_1 y otro con frecuencia ω_2 ; además, por efecto de segundo orden, podrían generarse campos con frecuencias $\omega_1 + \omega_2, \omega_1 - \omega_2, 2\omega_1$, entre otros. De todos estos campos posibles, quizá solo uno sea detectable, si se dan las condiciones para favorecerlo. Veamos a continuación los casos más relevantes para nuestra exposición.

1.3.1 GENERACIÓN DE SEGUNDO ARMÓNICO POR PROCESOS DE SEGUNDO ORDEN

La generación de segundo armónico es un fenómeno mediante el cual incide luz de una cierta frecuencia en un material y de este sale, además de una señal con esa misma frecuencia, otra con una frecuencia que es exactamente el doble —es un caso especial de la relación 1.16 b), en el que las dos frecuencias incidentes son iguales. Este efecto se observó por primera vez en 1961 [19], justo un año después de descubierto el láser. En el experimento se hizo incidir un haz láser de longitud de onda 6943 \AA sobre un cristal, obteniendo a la salida un haz de longitud de onda $3471,5 \text{ \AA}$ (exactamente la mitad). Este es un efecto no-lineal de segundo orden y ello se evidencia en la dependencia de la intensidad del campo emergente con el cuadrado de la intensidad del incidente. De acuerdo con la TSE, la generación de segundo armónico debe ser imposible en todos los materiales centrosimétricos.

1.3.2 EFECTO POCKELS

Otro caso particular de la relación 1.16 b), es aquel en que uno de los campos aplicados es estático y por ende una de las frecuencias es nula. En este caso, la polarización de segundo orden viene dada por:

$$1.17 \quad \mathbf{P}^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}_{dc}.$$

Ocurre entonces que en el medio se genera un campo con la misma frecuencia incidente, ya no solo por un proceso de primer orden, sino también por uno de segundo orden; esto conlleva un cambio en el índice de refracción que experimenta el haz en el medio. Ese cambio es proporcional a la primera potencia del campo estático aplicado y por ese motivo, aunque es un fenómeno de segundo orden, se le conoce como efecto electroóptico lineal o efecto Pockels:

$$1.18 \quad \Delta n_{pockels} \propto \mathbf{E}_{dc}.$$

1.3.3 EFECTO KERR Y GENERACIÓN DE SEGUNDO ARMÓNICO POR PROCESOS DE TERCER ORDEN

Al aplicar un campo estático sobre un material con una no linealidad de tercer orden se presentan, entre otras, polarizaciones del tipo:

$$1.19 \quad \mathbf{P}^{(3)} = \varepsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}_{dc}^2.$$

En el caso derivado de la polarización 1.19 se genera una onda con la misma frecuencia incidente, pero por un proceso de tercer orden. Este caso se conoce como efecto Kerr y puede diferenciarse claramente del Pockels, porque el cambio en el índice de refracción que experimenta depende del cuadrado del campo estático aplicado; por esta razón se lo denomina también efecto electroóptico cuadrático (aunque es un efecto de tercer orden).

$$1.20 \quad \Delta n_{kerr} \propto \mathbf{E}_{dc}^2.$$

Por otro lado, cuando se aplica un campo estático en un material y se excita una no linealidad de tercer orden, se presentan, adicionalmente a las polarizaciones del tipo 1.19, polarizaciones de la siguiente forma:

$$1.21 \quad \mathbf{P}^{(3)} = \varepsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{E}^2(\omega) \mathbf{E}_{dc}.$$

En este caso, se genera una onda con el doble de la frecuencia incidente, pero causada por un proceso de tercer orden. Esto puede usarse para generar segundos armónicos en

materiales en los que, por ser centrosimétricos, dicho fenómeno sería imposible mediante procesos de segundo orden, de acuerdo con la TSE. La intensidad del segundo armónico así generado dependerá de la primera potencia del voltaje aplicado.

2. EXTENSIÓN SEMICLÁSICA A LA TEORÍA ESTÁNDAR DE LA SUSCEPTIBILIDAD ELÉCTRICA

Como ya dijimos, necesitamos obtener dos expresiones para el valor esperado de la polarización: una considerándola como un momento de dipolo y otra considerándola como una expansión en serie de potencias en el campo eléctrico. Vamos a utilizar el formalismo de matriz densidad para encontrar esos valores esperados. La respectiva ecuación maestra será resuelta mediante un método perturbacional; esto nos permitirá comparar términos de diferentes órdenes en las dos expresiones para la polarización y obtener formas funcionales para las susceptibilidades de diferentes órdenes, tal como se hace en la TSE. La generalización que haremos en esta primera parte consiste en aceptar valores no nulos tanto para los elementos no diagonales de la matriz que describe el estado de equilibrio del sistema, como para los momentos de dipolo diagonales, pero seguiremos suponiendo que el campo puede describirse clásicamente.

2.1 CÁLCULO DE LA MATRIZ DENSIDAD DEL SISTEMA MEDIANTE TEORÍA DE PERTURBACIONES

2.1.1 DELIMITACIÓN DEL SISTEMA

Supondremos un medio activo en una cavidad de volumen V , interactuando con un modo del campo electromagnético, \mathbf{E} , cuya frecuencia denotaremos: ω . Por lo demás, la cavidad se asume vacía. Por simplicidad, supondremos que al interactuar con este modo de la radiación, el medio se comporta como un sistema de dos niveles activos. Denotaremos $|1\rangle$ y $|-1\rangle$ a esos dos estados, siendo ϵ_1 y ϵ_{-1} sus respectivas energías, que coinciden con las del hamiltoniano sin perturbar. En ese caso, el hamiltoniano total (\hat{H}) del sistema viene dado por:

$$2.1 \quad \hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}} = (\epsilon_1 - \epsilon_{-1}) \hat{\sigma}_z + \hat{H}_{\text{int}},$$

donde $\hat{\sigma}_z$ es la matriz de Pauli.

En el Gauge de Coulomb y usando la aproximación de dipolo $-\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \approx \mathbf{E}(t)$, el campo electromagnético puede escribirse de la forma:

$$2.2 \quad \mathbf{E}(t) = \tilde{\mathbf{E}}^+ + \tilde{\mathbf{E}}^- = \mathbf{e} \left[E(\omega) e^{-i\omega t} + E(-\omega) e^{i\omega t} \right],$$

donde \mathbf{e} es el vector de polarización del campo.

La representación matricial del operador vectorial momento de dipolo, $\hat{\boldsymbol{\mu}}$, en el medio, será:

$$2.3 \quad \hat{\boldsymbol{\mu}} = \begin{pmatrix} \mu_{ee} & \mu_{eg} \\ \mu_{ge} & \mu_{gg} \end{pmatrix}.$$

En la TSE se asume que

$$2.4 \quad \mu_{kl} = 0 \quad \text{si } k = l,$$

es decir, se asume que, microscópicamente, el medio es simétrico. Tal condición no se satisface en general: estructuras polares, asimétricas o simplemente, expuestas a fuerzas o campos externos, presentan momentos de dipolo diagonales no nulos. Puesto que nos interesa generalizar la TSE, evitaremos esta simplificación innecesaria.

En términos de las matrices de Pauli, el momento de dipolo se expresa así:

$$2.5 \quad \hat{\boldsymbol{\mu}} = \frac{\hat{\boldsymbol{\mu}}_{ee}}{2} (\hat{\mathbf{I}} + \hat{\boldsymbol{\sigma}}_z) + \frac{\hat{\boldsymbol{\mu}}_{gg}}{2} (\hat{\mathbf{I}} - \hat{\boldsymbol{\sigma}}_z) + \hat{\boldsymbol{\mu}}_{eg} \hat{\boldsymbol{\sigma}}^+ + \hat{\boldsymbol{\mu}}_{ge} \hat{\boldsymbol{\sigma}}^-,$$

donde $\hat{\boldsymbol{\sigma}}^\pm = \hat{\boldsymbol{\sigma}}_x \pm i\hat{\boldsymbol{\sigma}}_y$. Así, el hamiltoniano de interacción puede escribirse de la forma:

$$2.6 \quad \hat{H}_{\text{int}} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{E},$$

$$2.7 \quad \hat{H}_{\text{int}} = -(\tilde{\mathbf{E}}^+ + \tilde{\mathbf{E}}^-) \cdot \left[\frac{\hat{\boldsymbol{\mu}}_{ee}}{2} (\hat{\mathbf{I}} + \hat{\boldsymbol{\sigma}}_z) + \frac{\hat{\boldsymbol{\mu}}_{gg}}{2} (\hat{\mathbf{I}} - \hat{\boldsymbol{\sigma}}_z) + \hat{\boldsymbol{\mu}}_{eg} \hat{\boldsymbol{\sigma}}^+ + \hat{\boldsymbol{\mu}}_{ge} \hat{\boldsymbol{\sigma}}^- \right]$$

En la ec. 2.7 es claro que las transiciones que preservan los estados de la materia solo son posibles si los términos asociados a la asimetría no son nulos.

Para hacer explícitas las contribuciones del hamiltoniano que oscilan con frecuencia ω y con frecuencia $-\omega$ lo denotaremos:

$$2.8 \quad \hat{H}_{\text{int}} = \hat{H}^+ + \hat{H}^- = \hat{H}^+ e^{-i\omega t} + \hat{H}^- e^{i\omega t}.$$

Ahora bien, el sistema de nos niveles activos puede ser descrito mediante la siguiente matriz densidad:

$$2.9 \quad \hat{\rho} = \sum_{kl} \rho_{kl} |k\rangle\langle l|,$$

donde las etiquetas k y l aluden a estados de la materia.

En la representación de Schrödinger, los elementos de la matriz densidad evolucionan temporalmente de la forma:

$$2.10 \quad \frac{d\rho_{kl}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0, \hat{\rho}]_{kl} - \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_{\text{int}}, \hat{\rho}]_{kl} - \gamma_{kl} (\hat{\rho} - \hat{\rho}^{as})_{kl}.$$

En 2.10 \hbar representa la constante de Planck y γ_{kl} la rata de decaimiento del sistema al estado $\hat{\rho}^{as}$. El término fenomenológico proporcional a γ_{kl} se incluye, tal como se hace en la TSE, para dar cuenta de procesos no hamiltonianos, como bombeos y decaimientos por colisiones, que forzan al sistema alcanzar el estado asintótico.

Examinando el primer conmutador de la derecha notamos que:

$$2.11 \quad [\hat{H}_0, \hat{\rho}]_{kl} = (\hat{H}_0 \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}_0)_{kl} = \sum_L (\hat{H}_{0,kL} \hat{\rho}_{Ll} - \hat{\rho}_{kL} \hat{H}_{0,Ll}).$$

Además, en la representación diagonal del hamiltoniano sin perturbar se cumple que:

$$2.12 \quad \hat{H}_{0,kl} = \epsilon_k \delta_{kl}.$$

Por tanto:

$$2.13 \quad [\hat{H}_0, \hat{\rho}]_{kl} = \sum_L (\epsilon_k \delta_{kL} \rho_{Ll} - \rho_{kL} \epsilon_l \delta_{Ll}) = \epsilon_k \rho_{kl} - \rho_{kl} \epsilon_l = \rho_{kl} (\epsilon_k - \epsilon_l).$$

De modo que 2.10 toma la apariencia:

$$2.14 \quad \frac{d\rho_{kl}}{dt} = -i\omega_{kl}\rho_{kl} - \frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}_{\text{int}}, \hat{\rho} \right]_{kl} - \gamma_{kl} (\hat{\rho} - \hat{\rho}^{as})_{kl},$$

donde hemos definido la frecuencia de transición:

$$2.15 \quad \omega_{kl} = \hbar^{-1} (\epsilon_k - \epsilon_l).$$

Dada la dificultad de resolver analíticamente la ec. 2.14, dedicaremos las próximas secciones a resolverla mediante una expansión perturbativa.

2.1.2 EXPANSIÓN PERTUBATIVA DE LA MATRIZ DENSIDAD

Podemos buscar una solución perturbativa a 2.14 reemplazando E por λE y expandiendo la matriz densidad en potencias de λ , de la forma:

$$2.16 \quad \rho_{kl} = \sum_s \lambda^s \rho_{kl}^{(s)} = \rho_{kl}^{(0)} + \lambda \rho_{kl}^{(1)} + \lambda^2 \rho_{kl}^{(2)} + \dots,$$

en donde $\rho^{(0)}$ es la matriz densidad del medio activo antes de interactuar con el campo eléctrico y λ un parámetro que modula la intensidad de la perturbación, cuyo valor está entre cero y uno.

Nótese que tanto ρ como $\rho^{(0)}$ deben cumplir estrictamente todas las propiedades de una matriz densidad:

$$2.17 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{a) } \text{Tr}[\rho] = \text{Tr}[\rho^{(0)}] = 1 \\ \text{b) } \rho_{kl} = \rho_{kl}^* \\ \text{c) } \rho_{kk} \geq 0 \end{array} \right.$$

Como consecuencia de esto, las $\rho^{(s)}$ con $s \geq 1$ no son, rigurosamente, matrices densidad.

Al efectuar los reemplazos indicados encontramos:

$$\frac{d \left[\rho_{kl}^{(0)} + \lambda \rho_{kl}^{(1)} + \lambda^2 \rho_{kl}^{(2)} \right]}{dt} = -i\omega_{kl} \left(\rho_{kl}^{(0)} + \lambda \rho_{kl}^{(1)} + \lambda^2 \rho_{kl}^{(2)} \right) - \frac{i}{\hbar} \left[\lambda H_{\text{int}}, \left(\rho^{(0)} + \lambda \rho^{(1)} + \lambda^2 \rho^{(2)} \right) \right]_{kl} - \gamma_{kl} \left(\rho_{kl}^{(0)} + \lambda \rho_{kl}^{(1)} + \lambda^2 \rho_{kl}^{(2)} - \rho^{as} \right)_{kl}$$

Tras igualar términos del mismo orden en λ , notamos que deben cumplirse las siguientes relaciones:

$$2.18 \quad \frac{d\rho_{kl}^{(0)}}{dt} = -i\omega_{kl}\rho_{kl}^{(0)} - \gamma_{kl} \left(\rho_{kl}^{(0)} - \rho_{kl}^{as} \right),$$

$$2.19 \quad \frac{d\rho_{kl}^{(1)}}{dt} = -(i\omega_{kl} + \gamma_{kl})\rho_{kl}^{(1)} - \frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}_{\text{int}}, \hat{\rho}^{(0)} \right]_{kl},$$

$$2.20 \quad \frac{d\rho_{kl}^{(2)}}{dt} = -(i\omega_{kl} + \gamma_{kl})\rho_{kl}^{(2)} - \frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}_{\text{int}}, \hat{\rho}^{(1)} \right]_{kl}.$$

Estas relaciones de recurrencia nos permiten calcular las contribuciones de diferentes órdenes a la matriz densidad. La contribución a orden cero está dada por la solución estacionaria de 2.18, a saber:

$$2.21 \quad \rho_{kl}^{(0)} = \frac{\gamma_{kl}}{\gamma_{kl} + i\omega_{kl}} \rho_{kl}^{as}.$$

En la TSE se supone que los estados térmicos de equilibrio del sistema no pueden tener coherencias, dado que se llega a ellos a través del proceso incoherente descrito por el término fenomenológico $\gamma_{kl}\rho_{kl}^{as}$. En otras palabras, la TSE asume que:

$$2.22 \quad \rho_{kl}^{as} = \rho_{kl}^{as} \delta_{kl}$$

lo que simplifica 2.21 a:

$$2.23 \quad \rho_{kl}^{(0)} = \rho_{kl}^{as}$$

Nótese que 2.22 es una suposición plausible, pero innecesaria y que la forma más general que puede tener la matriz densidad al equilibrio es del tipo 2.21, es decir, una matriz con coherencias. Aquí nos quedaremos con la forma más general 2.21.

La contribución de orden cero a la matriz densidad es de capital importancia para el desarrollo de todos los cálculos, dada la naturaleza iterativa de la solución buscada; conociéndola, podemos integrar la ecuación 2.19, a fin de encontrar la contribución a orden uno, este procedimiento se describe en detalle a continuación.

2.1.3 CONTRIBUCIÓN DE PRIMER ORDEN A LA MATRIZ DENSIDAD

Para integrar 2.19 y hallar $\rho_{kl}^{(1)}$, empecemos por hacer el siguiente cambio de variable:

$$2.24 \quad \rho_{kl}^{(1)} = S_{kl}^{(1)}(t) \exp\{-(i\omega_{kl} + \gamma_{kl}) t\}.$$

La derivada temporal de 2.24 vale:

$$2.25 \quad \frac{d\rho_{kl}^{(1)}}{dt} = \left[\dot{S}_{kl}^{(1)}(t) - (i\omega_{kl} + \gamma_{kl}) S_{kl}^{(1)}(t) \right] \exp\{-(i\omega_{kl} + \gamma_{kl}) t\}.$$

Por tanto, podemos representar 2.19 de este modo:

$$2.26 \quad \begin{aligned} & \left[\dot{S}_{kl}^{(1)}(t) - (i\omega_{kl} + \gamma_{kl}) S_{kl}^{(1)}(t) \right] \exp\{-(i\omega_{kl} + \gamma_{kl}) t\} \\ & = -(i\omega_{kl} + \gamma_{kl}) \rho_{kl}^{(1)} - \frac{i}{\hbar} \left[H_{\text{int}}, \rho^{(0)} \right]_{kl}. \end{aligned}$$

Despejando $\dot{S}_{kl}^{(1)}$ tenemos:

$$2.27 \quad \begin{aligned} \dot{S}_{kl}^{(1)}(t) & = (i\omega_{kl} + \gamma_{kl}) S_{kl}^{(1)}(t) - (i\omega_{kl} + \gamma_{kl}) \rho_{kl}^{(1)} \exp\{(i\omega_{kl} + \gamma_{kl}) t\} \\ & \quad - \frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}_{\text{int}}, \hat{\rho}^{(0)} \right]_{kl} \exp\{(i\omega_{kl} + \gamma_{kl}) t\}. \end{aligned}$$

Al insertar en la expresión anterior la relación 2.24, llegamos a:

$$2.28 \quad \dot{S}_{kl}^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}_{\text{int}}, \hat{\rho}^{(0)} \right]_{kl} \exp\{(i\omega_{kl} + \gamma_{kl}) t\}.$$

La expresión 2.28 puede integrarse a ambos lados para obtener:

$$2.29 \quad S_{kl}^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \left[\hat{H}_{\text{int}}, \hat{\rho}^{(0)} \right]_{kl} \exp\{(i\omega_{kl} + \gamma_{kl}) t'\}.$$

Usando de nuevo la relación 2.24, obtenemos una expresión para la contribución a primer orden de la matriz densidad, en términos de la contribución a orden cero:

$$2.30 \quad \rho_{kl}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \left[\hat{H}_{\text{int}}, \hat{\rho}^{(0)} \right]_{kl} \exp\{(i\omega_{kl} + \gamma_{kl})(t' - t)\}.$$

Por tanto:

$$2.31 \quad \rho_{kl}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \left\{ \langle k | \hat{H}_{\text{int}} \hat{\rho}^{(0)} | l \rangle - \langle k | \hat{\rho}^{(0)} \hat{H}_{\text{int}} | l \rangle \right\} \exp\{(i\omega_{kl} + \gamma_{kl})(t' - t)\}.$$

A fin de emplear los elementos de matriz $\rho_{kl}^{(0)}$ encontrados anteriormente —ec. 2.21—, conviene usar la condición de completéz de los estados de la base:

$$2.32 \quad \sum_L |L\rangle \langle L| = 1.$$

Así, multiplicando en donde conviene por un uno escrito en términos de los elementos de la base, podemos transformar 2.31 en:

$$\rho_{kl}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \sum_L \int_{-\infty}^t dt' \left[\left(\langle k | \hat{H}_{\text{int}} | L \rangle \langle L | \hat{\rho}^{(0)} | l \rangle - \langle k | \hat{\rho}^{(0)} | L \rangle \langle L | \hat{H}_{\text{int}} | l \rangle \right) \exp\{(i\omega_{kl} + \gamma_{kl})(t' - t)\} \right].$$

Teniendo en cuenta las relaciones 2.2 y 2.6:

$$\rho_{kl}^{(1)} = \frac{i}{\hbar} \sum_L \int_{-\infty}^t dt' \left[\left(\langle k | \hat{\mu} \cdot (\tilde{\mathbf{E}}^+ + \tilde{\mathbf{E}}^-) | L \rangle \rho_{Li}^{(0)} - \rho_{kL}^{(0)} \langle L | \hat{\mu} \cdot (\tilde{\mathbf{E}}^+ + \tilde{\mathbf{E}}^-) | l \rangle \right) \exp\{(i\omega_{kl} + \gamma_{kl})(t' - t)\} \right].$$

Dada la dependencia temporal explícita del hamiltoniano de interacción —ec. 2.8—, podemos separar la matriz densidad a primer orden en dos contribuciones aditivas, una que oscila con frecuencia ω y otra que oscila con frecuencia $-\omega$:

2.33

$$\rho_{kl}^{(1)} = \tilde{\rho}_{kl}^{(\omega)} + \tilde{\rho}_{kl}^{(-\omega)} = \rho_{kl}^{(\omega)} e^{-i\omega t} + \rho_{kl}^{(-\omega)} e^{i\omega t}.$$

Desarrollemos inicialmente la contribución con frecuencia ω (que corresponde a un exponente con signo negativo).

$$\tilde{\rho}_{kl}^{(\omega)} = \frac{i}{\hbar} \sum_L \int_{-\infty}^t dt' \left\{ \langle k | \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{e}E(\omega) | L \rangle \rho_{Li}^{(0)} - \rho_{kL}^{(0)} \langle L | \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{e}E(\omega) | l \rangle \right\} \exp\left\{ (i\omega_{kl} + \gamma_{kl})(t' - t) - i\omega t \right\}.$$

Integrando la expresión anterior obtenemos:

$$\tilde{\rho}_{kl}^{(\omega)} = \frac{i}{\hbar} \sum_L \left\{ \langle k | \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{e}E(\omega) | L \rangle \rho_{Li}^{(0)} - \rho_{kL}^{(0)} \langle L | \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{e}E(\omega) | l \rangle \right\} \times \frac{\exp\left\{ (i\omega_{kl} + \gamma_{kl})(t' - t) - i\omega t \right\}}{i\omega_{kl} - i\omega + \gamma_{kl}} \Bigg|_{-\infty}^t.$$

Evaluando en los límites llegamos a:

$$2.34 \quad \tilde{\rho}_{kl}^{(\omega)} = \frac{1}{\hbar} \sum_L \left\{ \langle k | \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{e}E(\omega) | L \rangle \rho_{Li}^{(0)} - \rho_{kL}^{(0)} \langle L | \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{e}E(\omega) | l \rangle \right\} \zeta(\omega),$$

donde:

$$2.35 \quad \zeta(\omega) = e^{-i\omega t} (\omega_{kl} - \omega - i\gamma_{kl})^{-1}.$$

Así, la contribución a frecuencia positiva de la matriz densidad de primer orden equivale a:

$$2.36 \quad \tilde{\rho}_{kl}^{(\omega)} = \frac{1}{\hbar} \sum_L E(\omega) \left\{ \boldsymbol{\mu}_{kL} \cdot \mathbf{e}\rho_{Li}^{(0)} - \boldsymbol{\mu}_{Ll} \cdot \mathbf{e}\rho_{kL}^{(0)} \right\} \zeta(\omega).$$

Desarrollando el producto escalar en términos de las componentes vectoriales, 2.36 toma la apariencia:

$$2.37 \quad \tilde{\rho}_{kl}^{(\omega)} = \frac{1}{\hbar} \sum_{L\tilde{j}} E(\omega) e_{\tilde{j}} \left\{ \rho_{Li}^{(0)} \mu_{kL}^{\tilde{j}} - \rho_{kL}^{(0)} \mu_{Ll}^{\tilde{j}} \right\} \zeta(\omega).$$

De nuevo, usamos los acentos circunflejos para las componentes de los vectores y tensores, a fin de no confundirlos con las etiquetas de los estados cuánticos. Cada uno de esos índices, en una sumatoria, barre las coordenadas cartesianas.

Procediendo de modo semejante encontramos para la frecuencia $-\omega$:

$$2.38 \quad \tilde{\rho}_{kl}^{(-\omega)} = \frac{1}{\hbar} \sum_{L,j} E(-\omega) e_j \left\{ \rho_{Ll}^{(0)} \mu_{kL}^j - \rho_{kL}^{(0)} \mu_{Ll}^j \right\} \zeta(-\omega).$$

Habiendo calculado $\rho_{kl}^{(1)}$, podemos determinar los elementos de matriz de contribuciones de órdenes superiores, mediante las relaciones de recurrencia.

2.1.4 CONTRIBUCIÓN DE SEGUNDO ORDEN A LA MATRIZ DENSIDAD

Ahora que conocemos la matriz densidad de primer orden podemos encontrar la de segundo orden. Para ello notamos que la ec. 2.20 es idéntica a la 2.19 si reemplazamos $\rho_{kl}^{(2)}$ y $\rho_{kl}^{(1)}$ por $\rho_{kl}^{(1)}$ y $\rho_{kl}^{(0)}$ respectivamente. Por tanto, todo el procedimiento para integrar 2.19 puede aplicarse idénticamente a 2.20 obteniendo:

$$2.39 \quad \rho_{kl}^{(2)} = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \left[\hat{H}_{\text{int}}, \hat{\rho}^{(1)} \right]_{kl} \exp\left\{ (i\omega_{kl} + \gamma_{kl})(t' - t) \right\}.$$

El conmutador del lado derecho de contiene términos estáticos y términos que oscilan en el tiempo, para verlos más claramente reescribámoslo de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \left[\hat{H}_{\text{int}}, \rho^{(1)} \right]_{kl} &= \left[\left(\hat{H}^+ e^{-i\omega t} + \hat{H}^- e^{i\omega t} \right), \left(\hat{\rho}^{(\omega)} e^{-i\omega t} + \hat{\rho}^{(-\omega)} e^{i\omega t} \right) \right]_{kl} \\ &= \sum_{L'} \left\{ \left(H_{kL'}^+ \rho_{L'l}^{(\omega)} - \rho_{kL'}^{(\omega)} H_{L'l}^+ \right) e^{-2i\omega t} + H_{kL'}^+ \rho_{L'l}^{(-\omega)} - \rho_{kL'}^{(-\omega)} H_{L'l}^+ \right. \\ &\quad \left. + H_{kL'}^- \rho_{L'l}^{(\omega)} - \rho_{kL'}^{(\omega)} H_{L'l}^- + \left(H_{kL'}^- \rho_{L'l}^{(-\omega)} - \rho_{kL'}^{(-\omega)} H_{L'l}^- \right) e^{2i\omega t} \right\}. \end{aligned}$$

Así, al integrar 2.39 resultan tres contribuciones de segundo orden a la matriz densidad, con dependencias temporales diferentes:

$$2.40 \quad \rho_{kl}^{(2)} = \tilde{\rho}_{kl}^{(2\omega)} + \tilde{\rho}_{kl}^{(-2\omega)} + \rho_{kl}^{(0\omega)} = \rho_{kl}^{(2\omega)} e^{-2i\omega t} + \rho_{kl}^{(-2\omega)} e^{2i\omega t} + \rho_{kl}^{(0\omega)}.$$

Donde, por ejemplo, $\tilde{\rho}_{kl}^{(2\omega)}$ tiene la forma:

$$2.41 \quad \tilde{\rho}_{kl}^{(2\omega)} = \frac{i}{\hbar} \sum_{L'} \left\{ \langle k | \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{e}E(\omega) | L' \rangle \rho_{L'l}^{(\omega)} - \rho_{kL'}^{(\omega)} \langle L' | \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{e}E(\omega) | l \rangle \right\} \times \frac{\exp\{(i\omega_{kl} + \gamma_{kl})(t' - t) - 2i\omega t\}}{i\omega_{kl} - 2i\omega + \gamma_{kl}} \Bigg|_{-\infty}^{t'}$$

Tras evaluar en los límites, la expresión anterior se ve como:

$$\tilde{\rho}_{kl}^{(2\omega)} = \frac{1}{\hbar} \sum_{L'} \left\{ \langle k | \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{e}E(\omega) | L' \rangle \rho_{L'l}^{(\omega)} - \rho_{kL'}^{(\omega)} \langle L' | \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{e}E(\omega) | l \rangle \right\} \frac{\exp\{-2i\omega t\}}{\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{kl}},$$

y tras operar con los bra-kets:

$$2.42 \quad \tilde{\rho}_{kl}^{(2\omega)} = \frac{1}{\hbar} \sum_{L'} \left\{ \boldsymbol{\mu}_{kL'} \rho_{L'l}^{(\omega)} - \rho_{kL'}^{(\omega)} \boldsymbol{\mu}_{L'l} \right\} \cdot \mathbf{e}E(\omega) \frac{e^{-2i\omega t}}{\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{kl}}.$$

Recordando que, en general, el elemento de matriz densidad a primer orden tiene la forma 2.37, vemos que los elementos de matriz que necesitamos valen:

$$\tilde{\rho}_{L'l}^{(\omega)} = \frac{1}{\hbar} \sum_{L''} E(\omega) e_j \left\{ \rho_{L''l}^{(0)} \mu_{L''L}^j - \rho_{L''L}^{(0)} \mu_{L''l}^j \right\} (\omega_{L''l} - \omega - i\gamma_{L''l})^{-1},$$

$$\tilde{\rho}_{kL'}^{(\omega)} = \frac{1}{\hbar} \sum_{L''} E(\omega) e_j \left\{ \rho_{L''L'}^{(0)} \mu_{kL''}^j - \rho_{kL''}^{(0)} \mu_{L''L'}^j \right\} (\omega_{kL''} - \omega - i\gamma_{kL''})^{-1};$$

por tanto:

$$2.43 \quad \tilde{\rho}_{kl}^{(2\omega)} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\substack{L, L' \\ \hat{j}, \hat{k}}} \left\{ \frac{\rho_{Ll}^{(0)} \mu_{L'L}^{\hat{j}} - \rho_{L'L}^{(0)} \mu_{Ll}^{\hat{j}}}{\omega_{L'l} - \omega - i\gamma_{L'l}} \mu_{kL'}^{\hat{k}} - \frac{\rho_{L'L}^{(0)} \mu_{kL}^{\hat{j}} - \rho_{kL}^{(0)} \mu_{L'L}^{\hat{j}}}{\omega_{kL'} - \omega - i\gamma_{kL'}} \mu_{L'l}^{\hat{k}} \right\} \times \frac{e_j e_k E^2(\omega) e^{-2i\omega t}}{\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{kl}}.$$

2.2 CÁLCULO DE LA SUSCEPTIBILIDAD

Del electromagnetismo clásico, sabemos que, en muchos casos de interés, la componente de polarización en la dirección \mathbf{u}_i , experimentada por un medio bajo el influjo de un campo eléctrico, \mathbf{E} puede expandirse en una serie de potencias del campo eléctrico²:

$$2.44 \quad P_i = \varepsilon_0 \left(\chi_i^{(0)} + \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E^{\bar{j}}(t) + \sum_{\bar{j}\bar{k}} \chi_{i\bar{j}\bar{k}}^{(2)} E^{\bar{j}}(t) E^{\bar{k}}(t) + \sum_{\bar{j}\bar{k}\bar{l}} \chi_{i\bar{j}\bar{k}\bar{l}}^{(3)} E^{\bar{j}}(t) E^{\bar{k}}(t) E^{\bar{l}}(t) + \dots \right),$$

donde las $E^{\bar{j}}(t)$, son las componentes del campo en una dirección dada:

$$2.45 \quad E^{\bar{j}}(t) = \mathbf{e} \cdot \mathbf{u}_j (E(\omega) e^{-i\omega t} + E(-\omega) e^{i\omega t}) = e_j E(\omega) e^{-i\omega t} + e_{\bar{j}} E(-\omega) e^{i\omega t}.$$

Nótese que en la TSE se supone que $\chi^{(0)} = 0$. Hemos decidido aquí calcular explícitamente ese término para determinar cuándo es válido asumirlo nulo.

Recordando que hemos reemplazado \mathbf{E} por $\lambda \mathbf{E}$, podemos expresar el valor esperado de la polarización en dirección \hat{i} de la forma:

$$2.46 \quad \langle \hat{P}_i \rangle = \varepsilon_0 \text{Tr} \left[\chi_i^{(0)} \rho + \sum_j \chi_{ij}^{(1)} \lambda \rho E^{\bar{j}}(t) + \sum_{\bar{j}\bar{k}} \chi_{i\bar{j}\bar{k}}^{(2)} \lambda^2 \rho E^{\bar{j}}(t) E^{\bar{k}}(t) + \sum_{\bar{j}\bar{k}\bar{l}} \chi_{i\bar{j}\bar{k}\bar{l}}^{(3)} \lambda^3 \rho E^{\bar{j}}(t) E^{\bar{k}}(t) E^{\bar{l}}(t) + \dots \right].$$

Por otro lado, sabemos que ese mismo valor esperado puede escribirse en términos del momento de dipolo así:

$$2.47 \quad \langle \hat{P}_i \rangle = N \text{Tr} [\rho \hat{\mu}^i],$$

² Usamos aquí la convención de Shen [16] para la polarización no lineal en el SI de unidades. Existe otra convención, en ese mismo sistema de unidades, según la cual

$$P_i = \varepsilon_0 \chi_i^{(0)} + \chi_{ij}^{(1)} E^{\bar{j}} + \chi_{i\bar{j}\bar{k}}^{(2)} E^{\bar{j}} E^{\bar{k}} + \chi_{i\bar{j}\bar{k}\bar{l}}^{(3)} E^{\bar{j}} E^{\bar{k}} E^{\bar{l}} + \dots,$$

donde N es el número de sistemas activos de dos niveles (p.ej. átomos o puntos cuánticos) por unidad de volumen.

Por tanto, y recordando que hemos propuesto para la matriz densidad una expansión perturbativa (2.16), tenemos:

$$2.48 \quad \varepsilon_0 \text{Tr} \left[\sum_s \lambda^s \hat{\rho}^{(s)} \left(\chi_i^{(0)} + \sum_j \chi_{ij}^{(1)} \lambda \hat{E}^j(t) + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} \lambda^2 \hat{E}^j(t) \hat{E}^k(t) + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} \lambda^3 \hat{E}^j(t) \hat{E}^k(t) \hat{E}^l(t) + \dots \right) \right] = N \text{Tr} \left[\sum_s \lambda^s \hat{\rho}^{(s)} \hat{\mu}^i \right].$$

2.2.1 SUSCEPTIBILIDAD A ORDEN CERO

La susceptibilidad de orden cero se asume nula en el tratamiento semiclásico, bajo la lógica de que la polarización es una respuesta del material a un campo eléctrico aplicado y si no hay campo, no puede suscitarse respuesta; sin embargo, como hemos dicho, nos interesa incluir la posibilidad de tener sistemas con distribuciones asimétricas de cargas y estos pueden presentar polarización espontánea, por eso mantendremos ese término. Para encontrar la forma concreta de $\chi^{(0)}$ debemos equiparar, en la relación 2.48, los términos de orden cero en λ :

$$2.49 \quad \varepsilon_0 \chi_i^{(0)} \sum_k \langle k | \hat{\rho}^{(0)} | k \rangle = N \sum_{kl} \langle k | \hat{\rho}^{(0)} | l \rangle \langle l | \hat{\mu}^i | k \rangle,$$

donde hemos hecho, de nuevo, uso de la condición de completez de los estados de la base del hamiltoniano no perturbado —ec. 2.32.

Como la traza de toda matriz densidad vale uno, y $\rho^{(0)}$ es una matriz densidad en propiedad, la susceptibilidad de orden cero toma la forma:

$$2.50 \quad \chi_i^{(0)} = \frac{N}{\varepsilon_0} \sum_{kl} \rho_{kl}^{(0)} \mu_{lk}^i = \frac{N}{\varepsilon_0} \langle \hat{\mu}^i \rangle.$$

Para que la susceptibilidad espontánea sea nula, el sistema debe satisfacer las condiciones 2.4 y 2.22, es decir: debe presentar simetría y simultáneamente, su estado de equilibrio debe ser diagonal. Ambas condiciones están implícitas en el tratamiento semiclásico estándar.

Queremos cerrar este apartado comentando que la susceptibilidad de orden cero no es una función del tiempo, de modo que, al entrar en la ecuación de ondas electromagnéticas, su derivada se anula y por eso no modifica, de manera directa, la relación de dispersión. Sin embargo, la susceptibilidad de orden cero aparecerá en las expresiones de las susceptibilidades de orden superior; en el **Capítulo 4** veremos qué impacto tiene ello.

2.2.2 SUSCEPTIBILIDAD LINEAL

Igualando, en 2.48, los términos de orden uno en λ , obtenemos:

$$2.51 \quad \varepsilon_0 \text{Tr} \left[\chi_i^{(0)} \hat{\rho}^{(1)} + \sum_j \chi_{ij}^{(1)} \hat{\rho}^{(0)} E^j(t) \right] = N \text{Tr} \left[\hat{\rho}^{(1)} \hat{\mu}^i \right]$$

$$\varepsilon_0 \sum_k \left(\chi_i^{(0)} \langle k | \hat{\rho}^{(1)} | k \rangle + \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E^j(t) \langle k | \hat{\rho}^{(0)} | k \rangle \right) = N \sum_k \langle k | \hat{\rho}^{(1)} \hat{\mu}^i | k \rangle$$

Usando 2.17 a) tenemos:

$$\varepsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E^j(t) = \sum_k \left(N \langle k | \hat{\rho}^{(1)} \hat{\mu}^i | k \rangle - \varepsilon_0 \chi_i^{(0)} \langle k | \hat{\rho}^{(1)} | k \rangle \right).$$

De ahí que:

$$2.52 \quad \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E^j(t) = \sum_{kl} \rho_{kl}^{(1)} \left(\frac{N}{\varepsilon_0} \mu_{lk}^i - \chi_i^{(0)} \delta_{kl} \right).$$

Dada las dependencias temporales del campo eléctrico y la matriz densidad a primer orden —ecs. 2.2 y 2.37—, la relación anterior implica dos condiciones, una para la frecuencia ω y otra para la frecuencia $-\omega$. Asociaremos a cada una de estas frecuencias una contribución para la susceptibilidad lineal. Igualando las componentes oscilantes con frecuencia ω y usando la expresión 2.37, tenemos:

$$2.53 \quad \sum_j \chi_{ij}^{(\omega)} E(\omega) e_j = \frac{1}{\hbar} \sum_{kl} \sum_{Lj} E(\omega) e_j \frac{\rho_{Li}^{(0)} \mu_{kL}^j - \rho_{kL}^{(0)} \mu_{Li}^j}{\omega_{kl} - \omega - i\gamma_{kl}} \left(\frac{N}{\varepsilon_0} \mu_{lk}^i - \chi_i^{(0)} \delta_{kl} \right).$$

Entonces, podemos deducir que las componentes del tensor $\chi^{(\omega)}$, según esta extensión semiclásica, vienen dadas por:

$$2.54 \quad \chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(\omega)} = \frac{1}{\hbar} \sum_{kl} \sum_L \frac{\rho_{Li}^{(0)} \mu_{kL}^{\hat{j}} - \rho_{kL}^{(0)} \mu_{Li}^{\hat{j}}}{\omega_{kl} - \omega - i\gamma_{kl}} \left(\frac{N}{\epsilon_0} \mu_{lk}^{\hat{i}} - \chi_{\hat{i}}^{(0)} \delta_{kl} \right).$$

2.2.3 LA EXPRESIÓN PARA LA SUSCEPTIBILIDAD LINEAL DE LA TEORÍA ESTÁNDAR COMO CASO PARTICULAR

Nuestra deducción de la expresión para la susceptibilidad lineal se aleja en varios aspectos importantes del camino seguido por la TSE, no solo porque incluimos situaciones más generales al evitar las suposiciones 2.4 y 2.22, sino también porque en lugar de usar una definición de la susceptibilidad, deducimos la expresión para la misma directamente de 2.48. Si nuestra expresión generalizada es correcta, lo primero que cabe esperar de ella es que contenga como caso particular la expresión derivada por la TSE. Veamos que en efecto así es. Para ello empecemos por reemplazar en 2.54 la expresión para la susceptibilidad de orden cero (2.50):

$$2.55 \quad \chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(\omega)} = \frac{1}{\hbar} \sum_{kl} \sum_L \frac{\rho_{Li}^{(0)} \mu_{kL}^{\hat{j}} - \rho_{kL}^{(0)} \mu_{Li}^{\hat{j}}}{\omega_{kl} - \omega - i\gamma_{kl}} \left(\frac{N}{\epsilon_0} \mu_{lk}^{\hat{i}} - \frac{N}{\epsilon_0} \left(\sum_{k'l'} \rho_{k'l'}^{(0)} \mu_{l'k'}^{\hat{i}} \right) \delta_{kl} \right).$$

Insertemos ahora la condición 2.22 en la expresión anterior:

$$\chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(\omega)} = \frac{1}{\hbar} \sum_{kl} \sum_L \frac{\rho_{Li}^{(0)} \delta_{Li} \mu_{kL}^{\hat{j}} - \rho_{kL}^{(0)} \delta_{kL} \mu_{Li}^{\hat{j}}}{\omega_{kl} - \omega - i\gamma_{kl}} \left(\frac{N}{\epsilon_0} \mu_{lk}^{\hat{i}} - \frac{N}{\epsilon_0} \left(\sum_{k'l'} \rho_{k'l'}^{(0)} \mu_{l'k'}^{\hat{i}} \right) \delta_{kl} \right).$$

Operando con las deltas de Dirac llegamos a:

$$\chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(\omega)} = \frac{N}{\epsilon_0 \hbar} \sum_{kl} \frac{\rho_{ll}^{(0)} \mu_{kl}^{\hat{j}} - \rho_{kk}^{(0)} \mu_{kl}^{\hat{j}}}{\omega_{kl} - \omega - i\gamma_{kl}} \left(\mu_{lk}^{\hat{i}} - \left(\sum_{k'l'} \rho_{k'l'}^{(0)} \mu_{l'k'}^{\hat{i}} \right) \delta_{kl} \right).$$

Finalmente, usando la condición 2.4, la sumatoria sobre k' se anula y recuperamos la fórmula para la susceptibilidad lineal dada por la TSE (compárese la siguiente expresión con la 1.4):

$$2.56 \quad \chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(\omega)} = \frac{N}{\epsilon_0 \hbar} \sum_{kl} \frac{\rho_{ll}^{(0)} - \rho_{kk}^{(0)}}{\omega_{kl} - \omega - i\gamma_{kl}} \mu_{lk}^{\hat{i}} \mu_{kl}^{\hat{j}}.$$

Nótese que, de acuerdo con la TSE, un material que esté en un estado de equilibrio caracterizado por una matriz densidad con poblaciones iguales, debería ser transparente a

todas las frecuencias. Esta predicción resulta extraña, porque aplica a cualquier material y nuestra experiencia con materia ordinaria no refleja eso. La extensión dada por 2.54, en cambio, predice un estado de equilibrio con poblaciones iguales no implicaría transparencia absoluta del material. Esto se da porque en 2.54 aparecen nuevas sumatorias, derivadas del hecho de no haber restringido los posibles estados de equilibrio de la materia ni sus momentos de dipolo. En el **Capítulo 4** ahondaremos sobre las diferencias entre las predicciones de la TSE y las extensiones que aquí hacemos.

2.2.4 SUSCEPTIBILIDAD DE SEGUNDO ORDEN

La susceptibilidad de segundo orden se calcula mediante la igualación de los coeficientes de los términos λ^2 en la expresión 2.48:

$$2.57 \quad \varepsilon_0 \text{Tr} \left[\sum_{\hat{j}\hat{k}} \chi_{\hat{i}\hat{j}\hat{k}}^{(2)} \rho^{(0)} E^{\hat{j}}(t) E^{\hat{k}}(t) \right] = \text{Tr} \left[N\mu^{\hat{i}} \rho^{(2)} - \varepsilon_0 \left(\chi_{\hat{i}}^{(0)} \rho^{(2)} + \sum_{\hat{j}} \chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(1)} \rho^{(1)} E^{\hat{j}}(t) \right) \right].$$

Esta relación equivale, de acuerdo con 2.52, a:

$$2.58 \quad \varepsilon_0 \text{Tr} \left[\sum_{\hat{j}\hat{k}} \chi_{\hat{i}\hat{j}\hat{k}}^{(2)} \hat{\rho}^{(0)} E^{\hat{j}}(t) E^{\hat{k}}(t) \right] \\ = \text{Tr} \left[\left(N\mu^{\hat{i}} - \varepsilon_0 \chi_{\hat{i}}^{(0)} \right) \hat{\rho}^{(2)} - \sum_{kl} \left(N\mu_{lk}^{\hat{i}} - \varepsilon_0 \chi_{\hat{i}}^{(0)} \delta_{kl} \right) \rho_{kl}^{(1)} \hat{\rho}^{(1)} \right].$$

En la ecuación anterior aparecen de nuevo tres series de términos con dependencias temporales semejantes a las que se aprecian en la relación 2.40. Igualando los términos proporcionales a $e^{-i2\omega t}$ en 2.57 obtenemos:

$$\varepsilon_0 \text{Tr} \left[\sum_{\hat{j}\hat{k}} \chi_{\hat{i}\hat{j}\hat{k}}^{(2\omega)} \hat{\rho}^{(0)} E^{\hat{j}}(\omega) E^{\hat{k}}(\omega) \right] e^{-2i\omega t} \\ = \text{Tr} \left[\left(N\mu^{\hat{i}} - \varepsilon_0 \chi_{\hat{i}}^{(0)} \right) \hat{\rho}^{(2\omega)} - \sum_{kl} \left(N\mu_{lk}^{\hat{i}} - \varepsilon_0 \chi_{\hat{i}}^{(0)} \delta_{kl} \right) \rho_{kl}^{(\omega)} \hat{\rho}^{(\omega)} \right] e^{-2i\omega t}$$

Dado que la traza de la matriz densidad de orden cero debe valer uno, la expresión anterior se transforma en:

$$\begin{aligned} & \varepsilon_0 \sum_{\tilde{j}\tilde{k}} \chi_{\tilde{j}\tilde{k}}^{(2\omega)} E(\omega) E(\omega) e_{\tilde{j}} e_{\tilde{k}} \\ &= \sum_k \left(\sum_l N \langle l | \hat{\mu}^{\tilde{i}} | k \rangle \langle k | \hat{\rho}^{(2\omega)} | l \rangle - \varepsilon_0 \chi_{\tilde{i}}^{(0)} \rho_{kk}^{(2\omega)} \right) - \sum_{kl} \left(N \mu_{lk}^{\tilde{i}} - \varepsilon_0 \chi_{\tilde{i}}^{(0)} \delta_{kl} \right) \rho_{kl}^{(2\omega)} \sum_{k'} \rho_{k'k'}^{(\omega)}, \end{aligned}$$

donde, además, hemos usado la relación de completitud de los estados de la base (ec. 2.32). Esta última relación puede simplificarse como sigue:

$$\varepsilon_0 \sum_{\tilde{j}\tilde{k}} \chi_{\tilde{j}\tilde{k}}^{(2\omega)} E(\omega) E(\omega) e_{\tilde{j}} e_{\tilde{k}} = \sum_{lk} \left(N \mu_{lk}^{\tilde{i}} - \varepsilon_0 \chi_{\tilde{i}}^{(0)} \delta_{kl} \right) \left(\rho_{kl}^{(2\omega)} - \rho_{kl}^{(\omega)} \sum_{k'} \rho_{k'k'}^{(\omega)} \right).$$

Insertemos en la expresión anterior las relaciones 2.37 y 2.43 para las contribuciones de la matriz densidad a primer y segundo orden, haciendo un par de cambios en los índices mudos en las sumatorias, para evitar confusión:

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 \sum_{\tilde{j}\tilde{k}} \chi_{\tilde{j}\tilde{k}}^{(2\omega)} E^2(\omega) e_{\tilde{j}} e_{\tilde{k}} &= \frac{E^2(\omega)}{\hbar^2} \sum_{lk} \left\{ \left(N \mu_{lk}^{\tilde{i}} - \varepsilon_0 \chi_{\tilde{i}}^{(0)} \delta_{kl} \right) \times \right. \\ & \sum_{\tilde{L}\tilde{L}'} e_{\tilde{j}} e_{\tilde{k}} \left[\left\{ \frac{\rho_{\tilde{L}\tilde{L}'}^{(0)} \mu_{\tilde{L}'\tilde{L}}^{\tilde{j}} - \rho_{\tilde{L}'\tilde{L}}^{(0)} \mu_{\tilde{L}\tilde{L}'}^{\tilde{j}}}{\omega_{\tilde{L}\tilde{L}'} - \omega - i\gamma_{\tilde{L}\tilde{L}'}} \mu_{k\tilde{L}'}^{\tilde{k}} - \frac{\rho_{\tilde{L}\tilde{L}'}^{(0)} \mu_{\tilde{L}\tilde{L}'}^{\tilde{j}} - \rho_{\tilde{L}'\tilde{L}}^{(0)} \mu_{\tilde{L}'\tilde{L}}^{\tilde{j}}}{\omega_{k\tilde{L}'} - \omega - i\gamma_{k\tilde{L}'}} \mu_{\tilde{L}\tilde{L}'}^{\tilde{k}} \right\} \frac{1}{\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{kl}} \right. \\ & \left. \left. - \sum_{k'} \left(\frac{\rho_{\tilde{L}\tilde{L}'}^{(0)} \mu_{\tilde{L}\tilde{L}'}^{\tilde{j}} - \rho_{\tilde{L}'\tilde{L}}^{(0)} \mu_{\tilde{L}'\tilde{L}}^{\tilde{j}}}{\omega_{kl} - \omega - i\gamma_{kl}} \right) \left(\frac{\rho_{\tilde{L}'k'}^{(0)} \mu_{k'\tilde{L}'}^{\tilde{k}} - \rho_{\tilde{L}'k'}^{(0)} \mu_{\tilde{L}'k'}^{\tilde{k}}}{\omega - i\gamma_{k'k'}} \right) \right\}. \end{aligned}$$

Por tanto, usando el valor de la susceptibilidad de orden cero dado por 2.50, podemos expresar las componentes de la susceptibilidad de segundo orden de la forma:

$$\begin{aligned} \chi_{\tilde{j}\tilde{k}}^{(2\omega)} &= \frac{N}{\varepsilon_0 \hbar^2} \sum_{lk} \left\{ \left(\mu_{lk}^{\tilde{i}} - \sum_{k'l'} \rho_{k'l'}^{(0)} \mu_{l'k}^{\tilde{i}} \delta_{kl} \right) \times \right. \\ 2.59 \quad & \sum_{\tilde{L}\tilde{L}'} \left[\left\{ \frac{\rho_{\tilde{L}\tilde{L}'}^{(0)} \mu_{\tilde{L}'\tilde{L}}^{\tilde{j}} - \rho_{\tilde{L}'\tilde{L}}^{(0)} \mu_{\tilde{L}\tilde{L}'}^{\tilde{j}}}{\omega_{\tilde{L}\tilde{L}'} - \omega - i\gamma_{\tilde{L}\tilde{L}'}} \mu_{k\tilde{L}'}^{\tilde{k}} - \frac{\rho_{\tilde{L}\tilde{L}'}^{(0)} \mu_{\tilde{L}\tilde{L}'}^{\tilde{j}} - \rho_{\tilde{L}'\tilde{L}}^{(0)} \mu_{\tilde{L}'\tilde{L}}^{\tilde{j}}}{\omega_{k\tilde{L}'} - \omega - i\gamma_{k\tilde{L}'}} \mu_{\tilde{L}\tilde{L}'}^{\tilde{k}} \right\} \frac{1}{\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{kl}} \right. \\ & \left. \left. - \sum_{k'} \left(\frac{\rho_{\tilde{L}\tilde{L}'}^{(0)} \mu_{\tilde{L}\tilde{L}'}^{\tilde{j}} - \rho_{\tilde{L}'\tilde{L}}^{(0)} \mu_{\tilde{L}'\tilde{L}}^{\tilde{j}}}{\omega_{kl} - \omega - i\gamma_{kl}} \right) \left(\frac{\rho_{\tilde{L}'k'}^{(0)} \mu_{k'\tilde{L}'}^{\tilde{k}} - \rho_{\tilde{L}'k'}^{(0)} \mu_{\tilde{L}'k'}^{\tilde{k}}}{\omega - i\gamma_{k'k'}} \right) \right\}, \end{aligned}$$

2.2.5 SUSCEPTIBILIDADES DE ORDEN PAR NO NULAS EN ESTRUCTURAS CENTROSIMÉTRICAS

Es clave notar que, al eliminar las restricciones 2.4 y 2.22, aparecen nuevas sumatorias en las expresiones para las susceptibilidades de todos los órdenes. En el caso particular de la susceptibilidad de segundo orden, esto implica que la paridad ya no depende de productos del tipo: $\mu_{lk}\mu_{kl}\mu_{ll}$, sino de productos de la forma: $\mu_{lk}\mu_{kl}\mu_{l'l}\rho_{ll}^{(0)}$. La presencia de términos cruzados en la matriz densidad hace que, bajo inversión de coordenadas, $\chi^{(2\omega)}$ no necesariamente transforme como un tensor (ec. 1.10), sino, eventualmente, como un pseudotensor. Esto se da únicamente cuando el estado de equilibrio del sistema contiene coherencias, porque en este caso

$$2.60 \quad \rho_{ll}^{(0)} \neq 0 \text{ si } L \neq l.$$

En el marco de la TSE, $\chi^{(2\omega)}$ siempre transformará como un tensor, porque la posibilidad 2.60 es descartada de plano. Algo semejante ocurre con la polarización de segundo orden, que transforma como un vector polar si se cumplen 2.4 y 2.22, pero puede, en determinados casos, transformar como un vector axial si no se imponen esas condiciones. La consecuencia inmediata de esta posibilidad es que la susceptibilidad de segundo orden, y en general las susceptibilidades de orden par, no son necesariamente nulas en estructuras centrosimétricas; eso dependerá de si el material puede o no alcanzar un estado de equilibrio con coherencias.

La predicción de que los medios centrosimétricos pueden tener susceptibilidades de orden par no nulas es una de las más fuertes e importantes de este trabajo. Ante un hallazgo tan sorprendente, decidimos consultar qué evidencias experimentales podrían sustentar este hecho y cuáles sustentan la afirmación de la TSE de que $\chi^{(2\omega)} = 0$ en los materiales con simetría de inversión. Encontramos que tan solo un año después de que se generara por primera vez el segundo armónico (SA) en materiales no-centrosimétricos, se descubrió un caso anómalo en el que, utilizando la posibilidad descrita por 1.21, se buscaba generar un SA en una muestra de calcita. Lo anómalo es que, siendo la calcita centrosimétrica, solo debería generar SA con el campo estático aplicado, pero resultó que lo hacía aún sin él [20]. Este hallazgo fue seguido por otros en los cuales se encontró que el SA se generaba en materiales como la fibra óptica, el silicio y el germanio [21], para mencionar unos ejemplos. Existen múltiples posibles explicaciones para estos fenómenos, consistentes con la conclusión, tan cara para la TSE, de que las susceptibilidades de orden par deben ser nulas en medios centrosimétricos. Esas explicaciones se fundamentan en: contribuciones superficiales y rupturas de simetría en las fronteras, impurezas en el material, efectos fotoinducidos, efectos de cuadrupolo eléctrico y efectos de momentos dipolares magnéticos. Sin embargo, nuestra búsqueda bibliográfica no nos permite afirmar que se alcanzara realmente un consenso respecto a los mecanismos que permiten la generación

de SA en materiales centrosimétricos: En un juicioso trabajo posterior, Terhune [22] calculó las eficiencias de generación de SA en fibras ópticas, y concluyó que las contribuciones de la interfaz núcleo-revestimiento, ni las contribuciones cuadrupolares del sólido, ni las contribuciones de la polarización inducida por campos eléctricos, podían explicar las altas tasas de conversión reportadas por otros autores [23]; Guidotti y sus colegas observaron una señal de SA en silicio y el germanio, que no podía explicarse por contribuciones de cuadrupolo eléctrico, dipolo magnético, impurezas o términos superficiales; ellos afirman, tras mediciones muy detalladas, que tal señal debe originarse en sólido cristalino mismo [24]; Fujii y sus colegas encontraron SA en una fibra óptica, cuya intensidad no podría explicarse por medio de momentos cuadrupolares o efectos de límite del revestimiento del núcleo por ser demasiado débiles comparados con lo medido [25]. Estos y otros ejemplos nos llevan a concluir que no hay evidencia experimental conclusiva a favor de la predicción de la TSE según la cual $\chi^{(2)} = 0$ para todos los materiales centrosimétricos y que la pregunta sobre el origen de las señales de SA en ese tipo de estructuras sigue abierta. Creemos que la generalización de la teoría de la susceptibilidad presentada aquí puede constituir una mejor respuesta, al menos en algunos casos.

2.2.6 LA EXPRESIÓN PARA LA SUSCEPTIBILIDAD DE SEGUNDO ORDEN DE LA TEORÍA ESTÁNDAR COMO CASO PARTICULAR

De nuevo, cabe esperar nuestra expresión generalizada contenga como caso particular la expresión derivada por la TSE. Veamos que en efecto así es. Para ello empecemos por reemplazar 2.22 y 2.23 en 2.54 :

$$\chi_{\hat{i}\hat{j}\hat{k}}^{(2\omega)} = \frac{N}{\epsilon_0 \hbar^2} \sum_{ik} \left\{ \left(\mu_{ik}^{\hat{i}} - \sum_{k'l'} \rho_{k'l'}^{(0)} \delta_{k'l'} \mu_{l'k}^{\hat{i}} \delta_{kl} \right) \times \right. \\ \left. \sum_{LL'} \left[\left\{ \frac{\rho_{LI}^{(0)} \delta_{LI} \mu_{L'L}^{\hat{j}} - \rho_{L'L}^{(0)} \delta_{L'L} \mu_{LI}^{\hat{j}}}{\omega_{L'l} - \omega - i\gamma_{L'l}} \mu_{kL'}^{\hat{k}} - \frac{\rho_{LL}^{(0)} \delta_{L'L} \mu_{kL}^{\hat{j}} - \rho_{kL}^{(0)} \delta_{kL} \mu_{LL'}^{\hat{j}}}{\omega_{kL'} - \omega - i\gamma_{kL'}} \mu_{L'l}^{\hat{k}} \right\} \frac{1}{\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{kl}} \right. \right. \\ \left. \left. \sum_{k'} \left(\frac{\rho_{LI}^{(0)} \delta_{LI} \mu_{kL}^{\hat{j}} - \rho_{kL}^{(0)} \delta_{kL} \mu_{LI}^{\hat{j}}}{\omega_{kl} - \omega - i\gamma_{kl}} \right) \left(\frac{\rho_{L'k'}^{(0)} \delta_{L'k'} \mu_{k'L'}^{\hat{k}} - \rho_{k'L}^{(0)} \delta_{k'L} \mu_{L'k'}^{\hat{k}}}{\omega - i\gamma_{k'k'}} \right) \right] \right\}.$$

Operando con los deltas de Dirac, obtenemos:

$$\chi_{\hat{i}\hat{j}\hat{k}}^{(2\omega)} = \frac{N}{\varepsilon_0 \hbar^2} \sum_{lk} \left\{ \left(\mu_{lk}^{\hat{i}} - \sum_{k'l'} \rho_{k'k'}^{(0)} \mu_{k'k'}^{\hat{i}} \delta_{kl} \right) \frac{1}{\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{kl}} \times \right. \\ \left. \left[\sum_{L'} \left(\frac{\rho_{ll}^{(0)} \mu_{L'l}^{\hat{j}} \mu_{kL'}^{\hat{k}}}{\omega_{L'l} - \omega - i\gamma_{L'l}} + \frac{\rho_{kk}^{(0)} \mu_{kL'}^{\hat{j}} \mu_{L'l}^{\hat{k}}}{\omega_{kL'} - \omega - i\gamma_{kL'}} \right) - \sum_L \left(\frac{\rho_{LL}^{(0)} \mu_{Ll}^{\hat{j}} \mu_{kL}^{\hat{k}}}{\omega_{Ll} - \omega - i\gamma_{Ll}} + \frac{\rho_{LL}^{(0)} \mu_{kL}^{\hat{j}} \mu_{Ll}^{\hat{k}}}{\omega_{kL} - \omega - i\gamma_{kL}} \right) \right. \right. \\ \left. \left. - \sum_{L,k'} \frac{\rho_{Ll}^{(0)} \delta_{Ll} \mu_{kL}^{\hat{j}} - \rho_{kL}^{(0)} \delta_{kL} \mu_{Ll}^{\hat{j}}}{\omega_{kl} - \omega - i\gamma_{kl}} \frac{\rho_{k'k'}^{(0)} \mu_{k'k'}^{\hat{k}} - \rho_{k'k'}^{(0)} \mu_{k'k'}^{\hat{k}}}{\omega - i\gamma_{k'k'}} \right] \right\}.$$

Usando la condición 2.4, podemos simplificar a:

$$\chi_{\hat{i}\hat{j}\hat{k}}^{(2\omega)} = \frac{N}{\varepsilon_0 \hbar^2} \sum_{lk} \frac{\mu_{lk}^{\hat{i}}}{\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{kl}} \times \\ \left\{ \sum_{L'} \left(\frac{\rho_{ll}^{(0)} \mu_{L'l}^{\hat{j}} \mu_{kL'}^{\hat{k}}}{\omega_{L'l} - \omega - i\gamma_{L'l}} + \frac{\rho_{kk}^{(0)} \mu_{kL'}^{\hat{j}} \mu_{L'l}^{\hat{k}}}{\omega_{kL'} - \omega - i\gamma_{kL'}} \right) - \left(\sum_L \frac{\rho_{LL}^{(0)} \mu_{Ll}^{\hat{j}} \mu_{kL}^{\hat{k}}}{\omega_{Ll} - \omega - i\gamma_{Ll}} + \frac{\rho_{LL}^{(0)} \mu_{kL}^{\hat{j}} \mu_{Ll}^{\hat{k}}}{\omega_{kL} - \omega - i\gamma_{kL}} \right) \right\}.$$

Cambiando el índice mudo L' por L en la primera sumatoria dentro del corchete, llegamos finalmente a la ec. 2.61, que es la expresión de la TSE para la susceptibilidad de segundo orden (antes de aplicar la condición de simetría intrínseca de permutación):

$$2.61 \quad \chi_{\hat{i}\hat{j}\hat{k}}^{(2\omega)} = \frac{N}{\varepsilon_0 \hbar^2} \sum_{lk} \frac{\mu_{lk}^{\hat{i}}}{\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{kl}} \times \left[\sum_L \left(\frac{(\rho_{ll}^{(0)} - \rho_{LL}^{(0)}) \mu_{kL}^{\hat{j}} \mu_{Ll}^{\hat{k}}}{\omega_{Ll} - \omega - i\gamma_{Ll}} + \frac{(\rho_{kk}^{(0)} - \rho_{LL}^{(0)}) \mu_{Ll}^{\hat{j}} \mu_{kL}^{\hat{k}}}{\omega_{kL} - \omega - i\gamma_{kL}} \right) \right].$$

2.2.7 PRINCIPALES DIFERENCIAS EN LAS EXPRESIONES DE LA TEORÍA SEMICLÁSICA ESTÁNDAR Y LA EXTENSIÓN SEMICLÁSICA

Nótese que las diferencias entre las expresiones de las susceptibilidades según la TSE y según la presente extensión semiclásica, son de dos tipos:

1. Las debidas a que en la TSE se usa una definición de la susceptibilidad, en lugar de despejarla rigurosamente de las expresiones matemáticas resultantes de la solución perturbativa, y por eso en la TSE se desechan las contribuciones de las susceptibilidades de orden cero.
2. Las debidas a que la TSE restringe los estados de equilibrio del PC a ser diagonales y sus momentos de dipolo a ser antidiagonales. Cuando se eliminan estas

restricciones (no se asumen las condiciones 2.4 y 2.22), aparecen nuevas sumatorias en las expresiones para las susceptibilidades de todos los órdenes.

Cabe esperar, por tanto, que la TSE no brinde la mejor descripción cuando el material alcance un estado de equilibrio con coherencias o cuando sus momentos de dipolo diagonales sean no nulos (cualquiera de estas condiciones es suficiente para que $\chi_i^{(0)} \neq 0$). Esas condiciones no son extravagantes, ni de difícil cumplimiento, de hecho, son las más generales, puesto que, como se mostró antes (ver **sección 2.1.2**), incluso una ecuación maestra sencilla como la 2.14 lleva a estados de equilibrio que, en general, tienen coherencias (ver ec. 2.21). En su momento se recalcó que la suposición de que los estados de equilibrio del sistema no tienen coherencias (ec. 2.22), es plausible, pero es, al fin y al cabo, una suposición. Adicionalmente, muchos materiales pueden tener momentos de dipolo diagonales no nulos, ejemplo de ello son los medios polares.

Más adelante veremos ejemplos específicos del notable impacto que estas diferencias tienen en las predicciones de ambas formulaciones.

3. EXTENSIÓN COMPLETAMENTE CUÁNTICA A LA TEORÍA ESTÁNDAR DE LA SUSCEPTIBILIDAD ELÉCTRICA

En este capítulo haremos una nueva extensión a la TSE, siguiendo el camino trazado anteriormente, pero, esta vez, usando el formalismo de segunda cuantización para describir el campo eléctrico. La teoría resultante de la susceptibilidad eléctrica será completamente cuántica en el sentido de que tanto la materia como la radiación estarán cuantizados. En esta nueva generalización admitiremos las mismas posibilidades que nos permitieron efectuar la extensión semiclásica, consecuentemente, la extensión semiclásica y la TSE serán casos particulares de esta.

Una de las principales diferencias del tratamiento completamente cuántico, tanto con la TSE como con el tratamiento de la extensión semiclásica, es la necesidad de tomar la traza del campo eléctrico al calcular los elementos de la matriz densidad. Esto conllevará la aparición de factores que dependen del estado de la radiación en las susceptibilidades. Una clara implicación es que la susceptibilidad resulta ser no simplemente una propiedad de la materia, sino de la interacción de la materia con la radiación. La mayoría de los tratamientos “cuánticos” de la literatura ignoran este hecho crucial, de modo que en algún punto terminan por atribuirle un carácter semiclásico a la susceptibilidad.

3.1 CÁLCULO DE LA MATRIZ DENSIDAD DEL SISTEMA MEDIANTE TEORÍA DE PERTURBACIONES

3.1.1 DELIMITACIÓN DEL SISTEMA

En ese caso, el hamiltoniano total del sistema viene dado por:

$$3.1 \quad \hat{H} = \hat{H}_\omega + \hat{H}_M + \hat{H}_{dip},$$

donde:

$$3.2 \quad \hat{H}_M = (\varepsilon_1 - \varepsilon_{-1}) \hat{\sigma}_z = \delta \hat{\sigma}_z,$$

y

$$3.3 \quad \hat{H}_\omega = \hbar \omega \hat{a}^\dagger(t) \hat{a}(t).$$

Siendo $\hat{a}^\dagger(t)$ y $\hat{a}(t)$ operadores de creación y de aniquilación de fotones en la representación de interacción (ver **sección 5.1**).

$$3.4 \quad \hat{a}^\dagger(t) = \hat{a}^\dagger e^{i\omega t},$$

$$3.5 \quad \hat{a}(t) = \hat{a} e^{-i\omega t}.$$

Usaremos de nuevo el Gauge de Coulomb y la aproximación de dipolo, con lo cual, el operador de campo eléctrico cuantizado puede escribirse de la forma:

$$3.6 \quad \hat{\mathbf{E}}(t) = i \left(\frac{\hbar\omega}{2\varepsilon_0 V} \right)^{1/2} \mathbf{e} (\hat{a} e^{-i\omega t} - \hat{a}^\dagger e^{i\omega t}) = \tilde{\mathbf{E}}^+ + \tilde{\mathbf{E}}^-.$$

Donde, para facilitar referencias futuras usaremos la siguiente notación:

$$3.7 \quad \left\{ \begin{array}{l} a) \quad i \left(\frac{\hbar\omega}{2\varepsilon_0 V} \right)^{1/2} \mathbf{e} \hat{a} e^{-i\omega t} = \hat{\tilde{\mathbf{E}}}^+ = \hat{\mathbf{E}}^+ e^{-i\omega t} \\ b) \quad -i \left(\frac{\hbar\omega}{2\varepsilon_0 V} \right)^{1/2} \mathbf{e} \hat{a}^\dagger e^{i\omega t} = \hat{\tilde{\mathbf{E}}}^- = \hat{\mathbf{E}}^- e^{i\omega t} \end{array} \right.,$$

La principal diferencia del tratamiento completamente cuántico, con respecto al semiclásico, es la necesidad de tomar los valores esperados y elementos de matriz del campo eléctrico. Tal necesidad se convierte en la mayor dificultad de este desarrollo e implicará serias diferencias en la manera en que se evalúa la susceptibilidad.

La representación matricial del operador vectorial momento de dipolo $\boldsymbol{\mu}$ en el medio estaría de nuevo dada por 2.3. Una vez más, como nos interesa calcular la susceptibilidad no-lineal de estructuras no-centrosimétricas, asumiremos que $\boldsymbol{\mu}_{ee}$ y $\boldsymbol{\mu}_{gg}$ toman valores diferentes de cero. Así, el hamiltoniano dipolar puede de la forma:

$$3.8 \quad \begin{aligned} \hat{H}_{dip} &= -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \hat{\mathbf{E}} = -i \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2\varepsilon_0 V}} \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{e} (\hat{a} e^{-i\omega t} - \hat{a}^\dagger e^{i\omega t}) \\ &= i \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2\varepsilon_0 V}} \left[\frac{\boldsymbol{\mu}_{ee}}{2} (\hat{\mathbf{I}} + \hat{\boldsymbol{\sigma}}_z) + \frac{\boldsymbol{\mu}_{gg}}{2} (\hat{\mathbf{I}} - \hat{\boldsymbol{\sigma}}_z) + \boldsymbol{\mu}_{eg} \hat{\boldsymbol{\sigma}}^+ + \boldsymbol{\mu}_{ge} \hat{\boldsymbol{\sigma}}^- \right] \cdot \mathbf{e} (\hat{a}^\dagger e^{i\omega t} - \hat{a} e^{-i\omega t}). \end{aligned}$$

Obsérvese que 3.8 hemos usado la aproximación dipolar y que las transiciones que preservan los estados de la materia son proporcionales a los términos asociados a la asimetría mientras que las transiciones que involucran cambios en los estados de la materia son proporcionales a los términos simétricos.

Por otro lado, para hacer explícitas las contribuciones del hamiltoniano que oscilan con frecuencias ω y $-\omega$, usaremos de nuevo la notación de la ec. 2.8.

Ahora bien, el sistema punto cuántico - radiación, puede ser descrito mediante la siguiente matriz densidad:

$$3.9 \quad \hat{\rho} = \sum_{knlm} \rho_{knlm} |k\rangle \otimes |n\rangle \langle l| \otimes \langle m| = \sum_{knlm} \rho_{knlm} |k, n\rangle \langle l, m|,$$

donde $|k\rangle$ y $|l\rangle$ representan estados del punto cuántico mientras $|n\rangle$ y $|m\rangle$ representan Estados de Fock del campo eléctrico.

En la representación de interacción, los elementos de la matriz densidad evolucionan temporalmente de la forma (ver **sección 5.1**):

$$3.10 \quad \frac{d\rho_{knlm}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}_M + \hat{H}_{dip}, \hat{\rho}(t) \right]_{knlm} - \gamma_{knlm} (\hat{\rho}(t) - \hat{\rho}^{as})_{knlm}.$$

Una vez más, hemos incluido un término fenomenológico para dar cuenta de procesos no hamiltonianos, como bombeos y decaimientos por colisiones, que tienden a llevar al sistema a un estado asintótico ρ^{as} con una tasa γ_{knlm} , la cual esta vez no solo depende de los estados de la materia, sino también de los de la radiación. El tratamiento más general, aún en el régimen de Born-Markov, exigiría usar una ecuación maestra con términos de Lindblad, en lugar de este término fenomenológico; sin embargo, preferimos mantener la forma 3.10 de la ecuación maestra para facilitar la comparación con las expresiones y metodologías de la extensión semiclassical y la TSE. Más adelante, en la **sección 5.2**, demostraremos que la ecuación 3.10 es un caso particular de una ecuación más general que incorpora términos de Lindblad.

Calculemos los elementos de matriz debidos al hamiltoniano del equilibrio. Dada la separación del hamiltoniano que hemos elegido para usar la imagen de Dirac, el hamiltoniano del equilibrio es \hat{H}_ω , por tanto:

$$\left[\hat{H}_\omega, \hat{\rho} \right]_{knlm} = \left\{ \hat{H}_\omega \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}_\omega \right\}_{knlm};$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & \varepsilon_{eg} \rho_{egnm} \\ \varepsilon_{ge} \rho_{gemn} & 0 \end{pmatrix}.$$

Donde:

$$3.11 \quad \varepsilon_{eg} = \varepsilon_e - \varepsilon_g = -\varepsilon_{ge}.$$

Consecuentemente, la frecuencia de transición es:

$$3.12 \quad \omega_{eg} = (\varepsilon_e - \varepsilon_g) \hbar^{-1}.$$

3.1.2 EXPANSIÓN PERTURBATIVA DE LA MATRIZ DENSIDAD

Considerando el resultado 3.12 podemos reescribir la evolución temporal de la matriz densidad (ec. 3.10) así:

$$3.13 \quad \frac{d\rho_{knlm}}{dt} = -i\omega_{kl}\rho_{knlm} - \frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}_{dip}, \hat{\rho}(t) \right]_{knlm} - \gamma_{knlm} (\hat{\rho} - \hat{\rho}^{as})_{knlm}.$$

Tal como lo hicimos antes, buscaremos una solución perturbativa a 3.13 reemplazando $\hat{E}(t)$ por $\lambda \hat{E}(t)$ y expandiendo la matriz densidad en potencias de λ , de la forma:

$$3.14 \quad \rho_{knlm} = \rho_{knlm}^{(0)} + \lambda \rho_{knlm}^{(1)} + \lambda^2 \rho_{knlm}^{(2)} + \dots$$

Al efectuar estos reemplazos en 3.13 encontramos:

$$\begin{aligned} \frac{d \left[\rho_{knlm}^{(0)} + \lambda \rho_{knlm}^{(1)} + \lambda^2 \rho_{knlm}^{(2)} \right]}{dt} &= -i\omega_{kl} \left(\rho_{knlm}^{(0)} + \lambda \rho_{knlm}^{(1)} + \lambda^2 \rho_{knlm}^{(2)} \right) \\ &+ \frac{i}{\hbar} \left[\lambda \hat{H}_{dip}, \left(\rho^{(0)} + \lambda \rho^{(1)} + \lambda^2 \rho^{(2)} \right) \right]_{knlm} - \gamma_{knlm} \left(\rho_{knlm}^{(0)} + \lambda \rho_{knlm}^{(1)} + \lambda^2 \rho_{knlm}^{(2)} - \rho_{knlm}^{as} \right), \end{aligned}$$

de donde, igualando términos del mismo orden en λ , deducimos que deben cumplirse las siguientes relaciones:

$$3.15 \quad \frac{d\rho_{knlm}^{(0)}}{dt} = -i\omega_{kl}\rho_{knlm}^{(0)} - \gamma_{knlm} \left(\rho_{knlm}^{(0)} - \rho_{knlm}^{as} \right),$$

$$3.16 \quad \frac{d\rho_{knlm}^{(1)}}{dt} = -(i\omega_{kl} + \gamma_{knlm})\rho_{knlm}^{(1)} - \frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}_{dip}, \hat{\rho}^{(0)} \right]_{knlm},$$

$$3.17 \quad \frac{\partial \rho_{knlm}^{(2)}}{\partial t} = -(i\omega_{kl} + \gamma_{knlm})\rho_{knlm}^{(2)} - \frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}_{dip}, \hat{\rho}^{(1)} \right]_{knlm}.$$

Una vez más, las relaciones de recurrencia nos permiten calcular las contribuciones de diferentes órdenes a la matriz densidad. La contribución a orden cero está dada por la solución estacionaria de 3.15, que vale:

$$3.18 \quad \rho_{knlm}^{(0)} = \gamma_{knlm} \rho_{knlm}^{as} (\gamma_{knlm} + i\omega_{kl})^{-1}.$$

La contribución de orden cero a la matriz densidad es de capital importancia para el desarrollo de todos los cálculos, dada la naturaleza iterativa de la solución buscada. En la TSE, esta contribución contiene sólo información de la materia y se supone diagonal; resulta inaceptable utilizar esta última suposición en este caso, no solo por las razones dadas cuando hicimos la extensión aún en el ámbito semiclásico, sino porque ahora los elementos de matriz asociados al campo eléctrico pueden ser no diagonales.

3.1.3 CONTRIBUCIÓN DE PRIMER ORDEN A LA MATRIZ DENSIDAD

Conocida la contribución a la matriz densidad de orden cero, podemos integrar la ecuación 3.16, a fin de encontrar la contribución a orden uno. Esta vez, el cambio de variables es del tipo:

$$3.19 \quad \rho_{knlm}^{(1)} = S_{knlm}^{(1)}(t) \exp\{-(i\omega_{kl} + \gamma_{knlm})t\},$$

cuya derivada temporal vale:

$$3.20 \quad \frac{d\rho_{knlm}^{(1)}}{dt} = \left[\dot{S}_{knlm}^{(1)}(t) - (i\omega_{kl} + \gamma_{knlm})S_{knlm}^{(1)}(t) \right] \exp\{-(i\omega_{kl} + \gamma_{knlm})t\}.$$

Por tanto, podemos representar 3.16 de este modo:

$$3.21 \quad \left[\dot{S}_{knlm}^{(1)}(t) - (i\omega_{kl} + \gamma_{knlm})S_{knlm}^{(1)}(t) \right] \exp\{-(i\omega_{kl} + \gamma_{knlm})t\} = \\ - (i\omega_{kl} + \gamma_{knlm})\rho_{knlm}^{(1)} - \frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}_{dip}, \hat{\rho}^{(0)} \right]_{knlm}.$$

Despejando $S_{knlm}^{(1)}$ tenemos:

$$\dot{S}_{knlm}^{(1)}(t) = (i\omega_{kl} + \gamma_{knlm}) S_{knlm}^{(1)}(t) - \left[(i\omega_{kl} + \gamma_{knlm}) \rho_{knlm}^{(1)} + \frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}_{dip}, \hat{\rho}^{(0)} \right]_{knlm} \right] \exp\{(i\omega_{kl} + \gamma_{knlm}) t\}.$$

Al insertar 3.19 en la expresión anterior, llegamos a:

$$3.22 \quad \dot{S}_{knlm}^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}_{dip}, \hat{\rho}^{(0)} \right]_{knlm} \exp\{(i\omega_{kl} + \gamma_{knlm}) t\}.$$

Al integrar ambos lados de 3.22 obtenemos:

$$3.23 \quad S_{knlm}^{(1)}(t) = -\int_{-\infty}^t dt' \frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}_{dip}, \hat{\rho}^{(0)} \right]_{knlm} \exp\{(i\omega_{kl} + \gamma_{knlm}) t'\}.$$

Usando la relación 3.19, obtenemos una expresión para la contribución a primer orden de la matriz densidad completamente cuántica, en términos de la contribución a orden cero:

$$3.24 \quad \rho_{knlm}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \left[\hat{H}_{dip}, \hat{\rho}^{(0)} \right]_{knlm} \exp\{(i\omega_{kl} + \gamma_{knlm})(t' - t)\}.$$

La igualdad 3.24 puede representarse de la forma:

$$3.25 \quad \rho_{knlm}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \left[\left\{ \langle kn | \hat{H}_{dip} \hat{\rho}^{(0)} | lm \rangle - \langle kn | \hat{\rho}^{(0)} \hat{H}_{dip} | lm \rangle \right\} \times \exp\{(i\omega_{kl} + \gamma_{knlm})(t' - t)\} \right].$$

Para poder emplear los elementos de matriz $\rho_{knlm}^{(0)}$, que encontramos anteriormente —ec. 3.18—, conviene usar la condición de completéz:

$$3.26 \quad \sum_{LM} |LM\rangle \langle LM| = 1,$$

así, multiplicando donde convenga por un uno escrito en términos de los elementos de la base, podemos transformar 3.25 en:

$$\rho_{knlm}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \sum_{LM} \int_{-\infty}^t dt' \left[\langle kn | \hat{H}_{dip} | LM \rangle \rho_{LMlm}^{(0)} - \rho_{knLM}^{(0)} \langle LM | \hat{H}_{dip} | lm \rangle \right] \exp\{(i\omega_{kl} + \gamma_{knlm})(t' - t)\}.$$

Una vez más, separamos la matriz densidad a primer orden en dos contribuciones aditivas, una que oscila con frecuencia ω y otra que oscila con frecuencia $-\omega$:

$$3.27 \quad \rho_{knlm}^{(1)} = \tilde{\rho}_{knlm}^{(\omega)} + \tilde{\rho}_{knlm}^{(-\omega)} = \rho_{knlm}^{(\omega)} e^{-i\omega t} - \rho_{knlm}^{(-\omega)} e^{i\omega t}.$$

Desarrollemos inicialmente la contribución con frecuencia positiva, teniendo en cuenta las relaciones 3.6 y 3.8:

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{knlm}^{(\omega)} = \frac{i}{\hbar} \sum_{LM} \int_{-\infty}^t dt' \left\{ \langle kn | \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \hat{\mathbf{E}}^+ | LM \rangle \hat{\rho}_{LMlm}^{(0)} - \hat{\rho}_{knLM}^{(0)} \langle LM | \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \hat{\mathbf{E}}^+ | lm \rangle \right\} \\ \times \exp\{(i\omega_{kl} + \gamma_{knlm})(t' - t) - i\omega t\}. \end{aligned}$$

Integrando la expresión anterior obtenemos:

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{knlm}^{(\omega)} = \frac{i}{\hbar} \sum_{LM} \left\{ \langle kn | \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \hat{\mathbf{E}}^+ | LM \rangle \hat{\rho}_{LMlm}^{(0)} - \hat{\rho}_{knLM}^{(0)} \langle LM | \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \hat{\mathbf{E}}^+ | lm \rangle \right\} \\ \times \frac{\exp\{(i\omega_{kl} + \gamma_{knlm})(t' - t) - i\omega t\}}{i\omega_{kl} - i\omega + \gamma_{knlm}} \Bigg|_{-\infty}^t. \end{aligned}$$

Evaluando en los límites llegamos a:

$$3.28 \quad \tilde{\rho}_{knlm}^{(\omega)} = \hbar^{-1} \sum_{LM} \left\{ \langle kn | \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \hat{\mathbf{E}}^+ | LM \rangle \hat{\rho}_{LMlm}^{(0)} - \hat{\rho}_{knLM}^{(0)} \langle LM | \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \hat{\mathbf{E}}^+ | lm \rangle \right\} \zeta'(\omega),$$

donde:

$$3.29 \quad \zeta'(\omega) = \frac{e^{-i\omega t}}{\omega_{kl} - \omega - i\gamma_{knlm}}.$$

Teniendo en cuenta que los operadores de campo actúan únicamente sobre el universo de estados de la radiación y el operador de momento de dipolo actúa exclusivamente sobre

los estados de materia, la contribución a frecuencia positiva de la matriz densidad de primer orden equivale a:

$$3.30 \quad \tilde{\rho}_{knlm}^{(\omega)} = \hbar^{-1} \sum_{LM} \left\{ \rho_{LMlm}^{(0)} \boldsymbol{\mu}_{kL} \cdot \mathbf{E}_{nM}^+ - \rho_{knLM}^{(0)} \boldsymbol{\mu}_{Ll} \cdot \mathbf{E}_{Mm}^+ \right\} \zeta'(\omega).$$

Reemplazando 3.6 en 3.30 obtenemos:

$$\tilde{\rho}_{knlm}^{(\omega)} = i \left(\frac{\omega}{2\hbar\varepsilon_0 V} \right)^{1/2} \mathbf{e} \cdot \sum_{LM} \left\{ \rho_{LMlm}^{(0)} \boldsymbol{\mu}_{kL} \sqrt{M} \delta_{n,M-1} - \rho_{knLM}^{(0)} \boldsymbol{\mu}_{Ll} \sqrt{m} \delta_{M,m-1} \right\} \zeta'(\omega).$$

Al aplicar las propiedades de la delta de Dirac, la relación anterior se transforma en:

$$3.31 \quad \tilde{\rho}_{knlm}^{(\omega)} = i \left(\frac{\omega}{2\hbar\varepsilon_0 V} \right)^{1/2} \mathbf{e} \cdot \sum_L \left\{ \rho_{L(n+1),lm}^{(0)} \boldsymbol{\mu}_{kL} \sqrt{n+1} - \rho_{kn,L(m-1)}^{(0)} \boldsymbol{\mu}_{Ll} \sqrt{m} \right\} \zeta'(\omega).$$

Nos será útil, para futuras referencias, denotar la matriz densidad así:

$$3.32 \quad \tilde{\rho}_{knlm}^{(\omega)} = i \left(\frac{\omega}{2\hbar\varepsilon_0 V} \right)^{1/2} \sum_{Lj} e^j \left\{ \rho_{L(n+1),lm}^{(0)} \mu_{kL}^j \sqrt{n+1} - \rho_{kn,L(m-1)}^{(0)} \mu_{Ll}^j \sqrt{m} \right\} \frac{e^{-i\omega t}}{\omega_{k,l} - \omega - i\gamma_{kn,lm}}.$$

Procediendo de modo semejante encontramos para la frecuencia $-\omega$:

$$3.33 \quad \tilde{\rho}_{knlm}^{(-\omega)} = \hbar^{-1} \sum_{LM} \left\{ \langle kn | \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \hat{\mathbf{E}}^- | LM \rangle \rho_{LMlm}^{(0)} - \rho_{knLM}^{(0)} \langle LM | \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \hat{\mathbf{E}}^- | lm \rangle \right\} \zeta'(-\omega).$$

Reemplazando 3.7 en 3.33 llegamos a:

$$3.34 \quad \tilde{\rho}_{knlm}^{(-\omega)} = i \left(\frac{\omega}{2\hbar\varepsilon_0 V} \right)^{1/2} \sum_{Lj} e^j \left\{ \mu_{kL}^j \rho_{Ln-1,lm}^{(0)} \sqrt{n} - \mu_{Ll}^j \rho_{knLm+1}^{(0)} \sqrt{m+1} \right\} \zeta'(-\omega).$$

Habiendo calculado $\rho_{knlm}^{(1)}$, podemos determinar los elementos de matriz de contribuciones de órdenes superiores, mediante las relaciones de recurrencia.

3.1.4 CONTRIBUCIÓN DE SEGUNDO ORDEN A LA MATRIZ DENSIDAD

Ahora que conocemos la matriz densidad de primer orden podemos encontrar la de segundo orden. Para ello notamos que todo el procedimiento que se hizo para convertir la

ecuación 3.16 en la 3.24, es válido si reemplazamos $\rho_{knlm}^{(2)}$ y $\rho_{knlm}^{(1)}$ por $\rho_{knlm}^{(1)}$ y $\rho_{knlm}^{(0)}$ respectivamente; por tanto la relación 3.17 equivale a:

$$3.35 \quad \rho_{knlm}^{(2)} = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \left[\hat{H}_{dip}, \rho^{(1)} \right]_{knlm} \exp\{i(\omega_{kl} + \gamma_{knlm})(t' - t)\}.$$

El conmutador del lado derecho de 3.35 contiene términos que oscilan en el tiempo, para verlos más claramente reescribámoslo de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \left[H_{int}, \rho^{(1)} \right]_{knlm} &= \left[\left(\hat{H}_{dip}^+ e^{-i\omega t} + \hat{H}_{dip}^- e^{i\omega t} \right), \left(\rho_{kn,lm}^{(\omega)} e^{-i\omega t} - \rho_{kn,lm}^{(-\omega)} e^{i\omega t} \right) \right]_{knlm} \\ &= \sum_{LM} \left\{ \left(H_{kn,LM}^+ \rho_{LM,lm}^{(\omega)} - \rho_{kn,LM}^{(\omega)} H_{LM,lm}^+ \right) e^{-2i\omega t} + H_{kn,LM}^+ \rho_{LM,lm}^{(-\omega)} - \rho_{kn,LM}^{(-\omega)} H_{LM,lm}^+ \right. \\ &\quad \left. H_{kn,LM}^- \rho_{LM,lm}^{(\omega)} - \rho_{kn,LM}^{(\omega)} H_{LM,lm}^- + \left(H_{kn,LM}^- \rho_{LM,lm}^{(-\omega)} - \rho_{kn,LM}^{(-\omega)} H_{LM,lm}^- \right) e^{2i\omega t} \right\}. \end{aligned}$$

Así, al integrar 3.35 resultan tres series de términos con dependencias temporales diferentes:

$$3.36 \quad \rho_{knlm}^{(2)} = \tilde{\rho}_{knlm}^{(2\omega)} + \tilde{\rho}_{knlm}^{(-2\omega)} + \rho_{knlm}^{(0\omega)} = \rho_{knlm}^{(2\omega)} e^{-2i\omega t} + \rho_{knlm}^{(-2\omega)} e^{2i\omega t} + \rho_{knlm}^{(0\omega)}.$$

Donde, por ejemplo, $\rho_{knlm}^{(2\omega)}$ tiene la forma:

$$3.37 \quad \rho_{knlm}^{(2\omega)} = i e \left(\frac{\omega}{2\hbar\epsilon_0 V} \right)^{1/2} \sum_{LM} \left\{ \mu_{kL} \sqrt{n+1} \rho_{L(n+1),lm}^{(\omega)} - \rho_{kn,L(m-1)}^{(\omega)} \mu_{Ll} \sqrt{m} \right\} \frac{e^{-2i\omega t}}{\omega_{k,l} - 2\omega - i\gamma_{knlm}}$$

Recordando que, en general, el elemento de matriz densidad a primer orden tiene la forma 3.32, vemos que los elementos de matriz que necesitamos valen:

$$\rho_{L(n+1),lm}^{(\omega)} = i \left(\frac{\omega}{2\hbar\epsilon_0 V} \right)^{1/2} \frac{\sum_{L^j} e^{j} \left\{ \rho_{L^j(n+2),lm}^{(0)} \mu_{L^j}^j \sqrt{n+2} - \rho_{L(n+1),L^j(m-1)}^{(0)} \mu_{L^j}^j \sqrt{m} \right\}}{\omega_{L,l} - \omega - i\gamma_{L(n+1),lm}},$$

y

$$\rho_{kn,L(m-1)}^{(\omega)} = i \left(\frac{\omega}{2\hbar\epsilon_0 V} \right)^{1/2} \frac{\sum_{L'\hat{j}} e^{\hat{j}} \left\{ \rho_{L'(n+1),L(m-1)}^{(0)} \mu_{k,L'}^{\hat{j}} \sqrt{n+1} - \rho_{kn,L'(m-2)}^{(0)} \mu_{L',L}^{\hat{j}} \sqrt{m-1} \right\}}{\omega_{k,L} - \omega - i\gamma_{kn,L(m-1)}}.$$

Por tanto:

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{knlm}^{(2\omega)} &= e \left(\frac{\omega}{2\hbar\epsilon_0 V} \right) \frac{e^{-2i\omega t}}{\omega_{k,l} - 2\omega - i\gamma_{knlm}} \\ 3.38 \quad \sum_{LM} &\left\{ \frac{\sum_{L'\hat{j}} e^{\hat{j}} \left\{ \rho_{L'(n+1),L(m-1)}^{(0)} \mu_{k,L'}^{\hat{j}} \sqrt{n+1} - \rho_{kn,L'(m-2)}^{(0)} \mu_{L',L}^{\hat{j}} \sqrt{m-1} \right\}}{\omega_{k,L} - \omega - i\gamma_{kn,L(m-1)}} \mu_{L,l} \sqrt{m} \right. \\ &\left. - \frac{\sum_{L'\hat{j}} e^{\hat{j}} \left\{ \rho_{L'(n+2),lm}^{(0)} \mu_{L',L}^{\hat{j}} \sqrt{n+2} - \rho_{L(n+1),L'(m-1)}^{(0)} \mu_{L',l}^{\hat{j}} \sqrt{m} \right\}}{\omega_{L,l} - \omega - i\gamma_{L(n+1),lm}} \mu_{kL} \sqrt{n+1} \right\} \end{aligned}$$

De nuevo resulta conveniente denotar la matriz densidad con referencia a las componentes cartesianas así:

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{kn,lm}^{(2\omega)} &= \frac{\omega}{2\hbar\epsilon_0 V} \frac{e^{-2i\omega t}}{\omega_{k,l} - 2\omega - i\gamma_{knlm}} \sum_{\hat{k}\hat{j}} e^{\hat{k}} e^{\hat{j}} \\ 3.39 \quad \sum_{L,K} &\left[\frac{\left\{ \rho_{K(n+1),L(m-1)}^{(0)} \mu_{k,K}^{\hat{j}} \sqrt{n+1} - \rho_{kn,K(m-2)}^{(0)} \mu_{K,L}^{\hat{j}} \sqrt{m-1} \right\}}{\omega_{k,L} - \omega - i\gamma_{kn,L(m-1)}} \hat{\mu}_{L,l}^{\hat{k}} \sqrt{m} \right. \\ &\left. - \frac{\left\{ \rho_{K(n+2),lm}^{(0)} \mu_{LK}^{\hat{j}} \sqrt{n+2} - \rho_{L(n+1),K(m-1)}^{(0)} \mu_{Kl}^{\hat{j}} \sqrt{m} \right\}}{\omega_{L,l} - \omega - i\gamma_{L(n+1),lm}} \hat{\mu}_{kL}^{\hat{k}} \sqrt{n+1} \right]. \end{aligned}$$

Donde, para facilitar la notación, hemos reemplazado el índice mudo L' por K .

De nuevo, los elementos de matriz con índices negativos son nulos.

3.2 CÁLCULO DE LA SUSCEPTIBILIDAD

En nuestro tratamiento cuántico necesitamos el valor esperado de la polarización, cuyas componentes cartesianas se expresan de la misma forma que antes (ver ec. 2.48), solo que ahora, al tomar la traza, debemos tener en cuenta que el campo eléctrico es un operador. Veremos en las siguientes subsecciones qué implicaciones tiene eso.

3.2.1 SUSCEPTIBILIDAD A ORDEN CERO

Además de las razones dadas antes para considerar explícitamente la susceptibilidad de orden cero, en el caso completamente cuántico tenemos un motivo adicional: las fluctuaciones del vacío electromagnético. Para encontrar la forma concreta de $\chi_i^{(0)}$ cero debemos equiparar los términos de orden cero en λ de la ec. 2.48:

$$3.40 \quad \varepsilon_0 \chi_i^{(0)} \sum_{kn} \langle kn | \hat{\rho}^{(0)} | kn \rangle = \sum_{knlm} \langle kn | \hat{\rho}^{(0)} | lm \rangle \langle lm | \hat{\mu}^i | kn \rangle.$$

Como la traza de la matriz densidad vale uno, la susceptibilidad de orden cero toma la forma:

$$3.41 \quad \chi_i^{(0)} = \frac{N}{\varepsilon_0} \sum_{knl} \rho_{knl}^{(0)} \mu_{lk}^i = \frac{N}{\varepsilon_0} \langle \hat{\mu}^i \rangle_{mat}.$$

Suponiendo que el estado de equilibrio del medio activo es independiente del estado de equilibrio de la radiación, de modo que se cumple la aproximación de Born, la matriz densidad al equilibrio es factorizable de la forma:

$$3.42 \quad \rho_{klm}^{(0)} = \rho_{kl}^{(0)} \rho_{nm}^{(0)},$$

Dada esta condición, se necesita, de nuevo, para que la susceptibilidad espontánea sea nula, que se satisfagan las ecuaciones 2.4 y 2.22. Por tanto, al ignorar el término de orden cero en la expansión para la susceptibilidad, como típicamente se hace, no solo se está suponiendo que el material es simétrico, sino que se están restringiendo sus posibles estados de equilibrio. Todas estas condiciones, implícitas en el tratamiento de la TSE, implican, como veremos más adelante, el despreciar contribuciones muy relevantes a los valores de todas las demás susceptibilidades.

3.2.2 SUSCEPTIBILIDAD LINEAL

Si en la ec. 2.48 igualamos los términos de orden uno en λ , obtenemos:

$$3.43 \quad \varepsilon_0 \text{Tr} \left[\chi_{\hat{i}}^{(0)} \hat{\rho}^{(1)} + \sum_j \chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(1)} \hat{\rho}^{(0)} \hat{E}^{\hat{j}} \right] = N \text{Tr} \left[\hat{\rho}^{(1)} \hat{\mu}^{\hat{i}} \right].$$

Tomando la traza:

$$\varepsilon_0 \sum_{kn} \left(\chi_{\hat{i}}^{(0)} \langle kn | \hat{\rho}^{(1)} | kn \rangle + \sum_j \chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(1)} \langle kn | \hat{\rho}^{(0)} \hat{E}^{\hat{j}} | kn \rangle \right) = N \sum_{kn} \langle kn | \hat{\rho}^{(1)} \hat{\mu}^{\hat{i}} | kn \rangle.$$

Usemos ahora la condición de completéz de los estados de la base:

$$\begin{aligned} & \varepsilon_0 \sum_{knlm} \left(\sum_j \chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(1)} \langle kn | \hat{\rho}^{(0)} | lm \rangle \langle lm | \hat{E}^{\hat{j}} | kn \rangle \right) \\ &= \sum_{kn} \left(\sum_{lm} N \langle kn | \hat{\rho}^{(1)} | lm \rangle \langle lm | \hat{\mu}^{\hat{i}} | kn \rangle - \varepsilon_0 \chi_{\hat{i}}^{(0)} \langle kn | \hat{\rho}^{(1)} | kn \rangle \right). \end{aligned}$$

Tras operar con los bra-kets la expresión anterior luce de esta forma:

$$\varepsilon_0 \sum_{kn} \left(\sum_j \chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(1)} \sum_m \rho_{kn,km}^{(0)} \langle m | \hat{E}^{\hat{j}} | n \rangle \right) = \sum_{kln} \left[\rho_{kn,ln}^{(1)} \left(N \mu_{lk}^{\hat{i}} - \varepsilon_0 \chi_{\hat{i}}^{(0)} \delta_{kl} \right) \right].$$

Considerando 2.45 y 3.7 podemos reexpresar la igualdad precedente de esta manera:

$$\varepsilon_0 i \left(\frac{\hbar \omega}{2 \varepsilon_0 V} \right)^{1/2} \sum_{knmj} \chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(1)} e^{\hat{j}} \rho_{kn,km}^{(0)} \langle m | (\hat{a} e^{-i\omega t} - \hat{a}^\dagger e^{i\omega t}) | n \rangle = \sum_{knl} \left[\rho_{kn,ln}^{(1)} \left(N \mu_{lk}^{\hat{i}} - \varepsilon_0 \chi_{\hat{i}}^{(0)} \delta_{lk} \right) \right].$$

Dada la dependencia temporal de la matriz densidad a primer orden —ec. 3.27—, la relación anterior implica dos condiciones, una para la frecuencia ω y otra para la frecuencia $-\omega$. Asociaremos a cada una de estas frecuencias una contribución para la susceptibilidad lineal.

Igualando las componentes oscilantes con frecuencia ω (ver 3.27 y 3.32), obtenemos:

$$3.44 \quad \varepsilon_0 \sqrt{\hbar} \sum_j \chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(\omega)} e^{\hat{j}} \sum_{knm} \rho_{kn,km}^{(0)} \langle m | \hat{a} e^{-i\omega t} | n \rangle = \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \sum_{knl} \left(\sum_{Lj} e^{\hat{j}} \left\{ \rho_{L(n+1),ln}^{(0)} \mu_{kL}^{\hat{j}} \sqrt{n+1} - \rho_{kn,L(n-1)}^{(0)} \mu_{Ll}^{\hat{j}} \sqrt{n} \right\} e^{-i\omega t} \frac{N \mu_{lk}^{\hat{i}} - \varepsilon_0 \chi_{\hat{i}}^{(0)} \delta_{lk}}{\omega_{k,l} - \omega - i\gamma_{kn,ln}} \right).$$

Donde los elementos de matriz del tipo $\rho_{k0,L-1}^{(0)}$ son nulos, porque provendrían de aplicar el operador de destrucción a un estado de cero fotones. Nótese, además, que $\rho^{(\omega)}$ no representa la matriz densidad total, por tanto $\sum_{kn} \rho_{kn,kn}^{(\omega)} \neq 1$.

De aquí, podemos deducir que las componentes del tensor $\chi^{(\omega)}$ vienen dadas por:

$$3.45 \quad \chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(\omega)} = \frac{\sum_{knl} \left(\sum_L \left\{ \rho_{L(n+1),ln}^{(0)} \mu_{kL}^{\hat{j}} \sqrt{n+1} - \rho_{kn,L(n-1)}^{(0)} \mu_{Ll}^{\hat{j}} \sqrt{n} \right\} \frac{N\mu_{lk}^{\hat{i}} - \epsilon_0 \chi_i^{(0)} \delta_{lk}}{\omega_{kl} - \omega - i\gamma_{kn,ln}} \right)}{\epsilon_0 \hbar \sum_{kn} \rho_{kn,kn-1}^{(0)} \sqrt{n}}.$$

3.45 es la expresión completamente cuántica que buscábamos para la susceptibilidad lineal. La presencia en ella de términos que dependen del estado de la luz, muestra, como ya habíamos anticipado, que la susceptibilidad no es una propiedad de la materia per se, sino de la interacción entre la materia y la radiación. Esta afirmación, aunque inusual en los textos clásicos de óptica, no debe sonar extraña porque ya antes fenómenos clásicos, como el índice de refracción dependiente de la intensidad, y fenómenos cuánticos, como el efecto Purcell³ apuntaban en esa dirección.

3.2.3 CASOS PARTICULARES DE LA SUSCEPTIBILIDAD LINEAL CUÁNTICA

3.2.3.1 REDUCCIÓN A LA EXPRESIÓN DE LA TEORÍA SEMICLÁSICA ESTÁNDAR

En la TSE se supone implícitamente que se satisface la condición 3.42 y que la tasa de decaimiento al equilibrio de la radiación es independiente del estado $|n\rangle$ del campo electromagnético, lo que puede expresarse así:

$$3.46 \quad \gamma_{knlm} = \gamma_{kl}.$$

Por otro lado, nótese que:

³ El efecto Purcell consiste en la modificación de la tasa de emisión espontánea de un sistema, debida al entorno del mismo. Como la tasa de emisión espontánea depende del índice de refracción, el efecto Purcell indica que el índice de refracción de un sistema puede verse afectado por su entorno.

$$3.47 \quad \sum_{n=0}^{\infty} \rho_{n-1,n}^{(0)} \sqrt{n} = \sum_{n'=-1}^{\infty} \rho_{n',n'+1}^{(0)} \sqrt{n'+1} .$$

Al imponer todas estas condiciones podemos reducir la expresión 3.45 a:

$$\chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(1)} = \frac{1}{\hbar} \sum_{kl} \sum_L \frac{\rho_{L,l}^{(0)} \mu_{kL}^{\hat{j}} - \rho_{k,L}^{(0)} \mu_{Ll}^{\hat{j}}}{\omega_{k,l} - \omega - i\gamma_{k,l}} \left(\frac{N}{\varepsilon_0} \mu_{lk}^{\hat{i}} - \chi_{\hat{i}}^{(0)} \delta_{lk} \right).$$

En otras palabras, hemos demostrado que la expresión 2.54 (la extensión semiclásica de la TSE para la susceptibilidad lineal), es un caso particular de la extensión completamente cuántica.

Adicionalmente, al insertar en la expresión anterior la condición 2.22, que también constituye un supuesto de la TSE, obtenemos finalmente:

$$3.48 \quad \chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(\omega)} = \frac{N}{\varepsilon_0 \hbar} \sum_{kl} \frac{\left\{ \rho_{ll}^{(0)} - \rho_{kk}^{(0)} \right\} \mu_{lk}^{\hat{i}} \mu_{kl}^{\hat{j}}}{\omega_{kl} - \omega - i\gamma_{kl}} .$$

Así que, como cabía esperar, la expresión de la TSE para la susceptibilidad lineal, es un caso particular de la susceptibilidad cuántica aquí calculada.

Para poder comparar las predicciones concretas de la TSE con las de la extensión completamente cuántica, debemos encontrar una expresión formal para la susceptibilidad ante un estado particular de la radiación. Eso es precisamente lo que haremos a continuación.

3.2.3.2 SUSCEPTIBILIDAD LINEAL ANTE UN ESTADO COHERENTE

Si el estado asintótico de la radiación es coherente, y se cumple la aproximación de Born (ec. 3.42), tenemos:

$$\chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(1)} = \frac{\sum_{knl} \left(\sum_L \left\{ \rho_{L,l}^{(0)} \rho_{n+1,n}^{(0)} \sqrt{n+1} \mu_{kL}^{\hat{j}} - \rho_{k,L}^{(0)} \rho_{n,n-1}^{(0)} \sqrt{n} \mu_{Ll}^{\hat{j}} \right\} \frac{N \mu_{lk}^{\hat{i}} - \varepsilon_0 \chi_{\hat{i}}^{(0)} \delta_{lk}}{\omega_{k,l} - \omega - i\gamma_{kn,ln}} \right)}{\varepsilon_0 \hbar \sum_n \rho_{n,n-1}^{(0)} \sqrt{n}} .$$

Los elementos de matriz de un estado coherente caracterizado por los números cuánticos n y m , tienen la forma: $\rho_{n,m}^{(0)} = e^{-\bar{n}} \alpha^n \alpha^{*m} (n!m!)^{-1/2}$. Por otro lado, de acuerdo con la condición

de normalización de dichos estados se cumple que: $e^{-\bar{n}} \sum_n \bar{n}^n (n!)^{-1} = 1$; por ende, la susceptibilidad lineal en este caso vale:

$$\chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(1)} = \frac{e^{-\bar{n}}}{\varepsilon_0 \hbar} \sum_{knl} \left(\sum_L \left\{ \rho_{L,l}^{(0)} \frac{\bar{n}^n}{n!} \mu_{kL}^{\hat{j}} - \rho_{k,L}^{(0)} \frac{\bar{n}^{n-1}}{(n-1)!} \mu_{Ll}^{\hat{j}} \right\} \frac{N\mu_{lk}^{\hat{i}} - \varepsilon_0 \chi_{\hat{i}}^{(0)} \delta_{lk}}{\omega_{k,l} - \omega - i\gamma_{kn,ln}} \right)$$

Una manera equivalente de representar esta expresión es:

$$3.49 \quad \chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(1)} = \frac{e^{-\bar{n}}}{\varepsilon_0 \hbar} \sum_{knl} \left(\frac{\bar{n}^n}{n!} \sum_L \left(\frac{\rho_{Ll}^{eq} \mu_{kL}^{\hat{j}}}{\omega_{k,l} - \omega - i\gamma_{kn,ln}} - \frac{\rho_{kL}^{eq} \mu_{Ll}^{\hat{j}}}{\omega_{k,l} - \omega - i\gamma_{kn+1,ln+1}} \right) \left(N\mu_{lk}^{\hat{i}} - \varepsilon_0 \chi_{\hat{i}}^{(0)} \delta_{lk} \right) \right).$$

Así pues, la susceptibilidad lineal de la materia ante un estado coherente de la radiación, depende, en general, del número medio de fotones \bar{n} , como se aprecia en la Fig. 4, (**ver Capítulo 4**).

Por otro lado, si, por ejemplo, el número medio de fotones vale cero, llegamos a:

$$3.50 \quad \chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(1)} = \frac{1}{\varepsilon_0 \hbar} \left(\sum_{knl} \left[\sum_L \left\{ \frac{\rho_{Ll}^{eq} \mu_{kL}^{\hat{j}}}{\omega_{k,l} - \omega - i\gamma_{k0,l0}} - \frac{\rho_{kL}^{eq} \mu_{Ll}^{\hat{j}}}{\omega_{k,l} - \omega - i\gamma_{k1,l1}} \right\} N\mu_{lk}^{\hat{i}} - \varepsilon_0 \chi_{\hat{i}}^{(0)} \delta_{lk} \right] \right).$$

Esta es la contribución del vacío a la susceptibilidad lineal, que resulta imposible calcular mediante la aproximación semiclásica.

Supongamos ahora que se satisface la condición:

$$3.51 \quad \gamma_{knlm} = \gamma_{kl} + \gamma_{nm}.$$

En ese caso la sentencia 3.49 se traduce en:

$$\chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(\omega)} = \frac{1}{\varepsilon_0 \hbar} \sum_{knl} \sum_L e^{-|\alpha|^2} \left\{ \frac{\rho_{Ll}^{eq} \mu_{kL}^{\hat{j}} |\alpha|^{2(n-1)}}{(n-1)!} - \frac{\rho_{kL}^{eq} \mu_{Ll}^{\hat{j}} |\alpha|^{2n}}{n!} \right\} \frac{\left(\varepsilon_0 \chi_{\hat{i}}^{(0)} \delta_{lk} - N\mu_{lk}^{\hat{i}} \right)}{i\gamma_{kl} + i\gamma_{rad} - \omega_{kl} - \omega}.$$

Al reescribir la primera sumatoria mediante el cambio de índice $m = n-1$ notamos que vale exactamente lo mismo que la segunda sumatoria:

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{|\alpha|^{2m}}{m!} = \frac{|\alpha|^{-2}}{-1!} + 1 + |\alpha|^2 + \frac{|\alpha|^{2 \times 2}}{2!} + \frac{|\alpha|^{2 \times 3}}{3!} + \dots = e^{|\alpha|^2}.$$

De modo que las exponenciales se cancelan y la susceptibilidad pierde la dependencia con el número de fotones:

$$3.52 \quad \chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(\omega)} = \frac{1}{\varepsilon_0 \hbar} \sum_{kl} \left[\sum_L \left\{ \rho_{Ll}^{eq} \mu_{kL}^{\hat{j}} - \rho_{kL}^{eq} \mu_{Ll}^{\hat{j}} \right\} \frac{(\varepsilon_0 \chi_i^{(0)} \delta_{lk} - N \mu_{lk}^{\hat{i}})}{i\gamma_{kl} + i\gamma_{rad} - \omega_{kl} - \omega} \right].$$

3.2.3.3 SUSCEPTIBILIDAD LINEAL ANTE UN ESTADO DE FOCK

Si se cumple si la condición 3.42, la susceptibilidad lineal, dada en general por 3.45, puede expresarse de la forma:

$$3.53 \quad \chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(\omega)} = \frac{\sum_{knl} \left(\sum_L \left\{ \rho_{L,l}^{(0)} \rho_{(n+1),n}^{(0)} \mu_{kL}^{\hat{j}} \sqrt{n+1} - \rho_{k,L}^{(0)} \rho_{n,(n-1)}^{(0)} \mu_{Ll}^{\hat{j}} \sqrt{n} \right\} \frac{N \mu_{lk}^{\hat{i}} - \varepsilon_0 \chi_i^{(0)} \delta_{lk}}{\omega_{kl} - \omega - i\gamma_{kn,ln}} \right)}{\varepsilon_0 \hbar \sum_n \rho_{n,n-1}^{(0)} \sqrt{n}}.$$

Por otro lado, los elementos de la matriz densidad de un estado número con N fotones son todos nulos excepto el ρ_{NN} , es decir: pueden representarse de la forma:

$$3.54 \quad \rho_{n,m} = \delta_{nN} \delta_{mN};$$

por tanto, para dichos estados, la fracción dada por 3.53 es un indeterminado del tipo cero sobre cero. Para hallar un valor aproximado de la susceptibilidad lineal ante un estado número, podemos emplear un nuevo estado de Fock perturbado ligeramente como lo describe la siguiente expresión:

$$3.55 \quad \rho_{n,m}^{FockAux} = \frac{1}{1 + e^{-2\beta}} \left[\delta_{n,N} \delta_{m,N} + e^{-2\beta} \delta_{n,N+1} \delta_{m,N+1} + e^{-\beta} (\delta_{n,N} \delta_{m,N+1} + \delta_{n,N+1} \delta_{m,N}) \right],$$

Donde β se asume suficientemente grande como para garantizar que la perturbación es pequeña. Lógicamente, cuando $\beta \rightarrow \infty$ el estado vuelve a ser estrictamente un estado de Fock.

Este estado N de Fock perturbado también puede escribirse en otros términos:

$$3.56 \quad |N\rangle = \frac{|N\rangle + e^{-\beta} |N+1\rangle}{\sqrt{1 + e^{-2\beta}}}.$$

Los elementos de matriz relevantes en la expresión 3.53 tienen la forma:

$$\rho_{n,n-1}^{FockAux} = e^{-\beta} \delta_{n,N+1} (1 + e^{-2\beta})^{-1}; \quad \rho_{n+1,n}^{FockAux} = e^{-\beta} \delta_{n,N} (1 + e^{-2\beta})$$

Reemplazando 3.55 en 3.53, obtenemos la siguiente expresión para la susceptibilidad lineal de un punto cuántico ante un estado de Fock perturbado ligeramente:

$$3.57 \quad \chi_{ij}^{(1)} = \frac{1}{\varepsilon_0 \hbar} \sum_{kl} \left(\sum_L \left\{ \frac{\rho_{L,l}^{eq} \hat{\mu}_{kl}^j}{\omega_{k,l} - \omega - i\gamma_{kN,lN}} - \frac{\rho_{k,L}^{eq} \hat{\mu}_{Ll}^j}{\omega_{k,l} - \omega - i\gamma_{k(N+1),l(N+1)}} \right\} \left(N \hat{\mu}_{lk}^i - \varepsilon_0 \chi_i^{(0)} \delta_{lk} \right) \right)$$

Uno de los casos posibles es el de un estado número con cero fotones. Así pues, existe una susceptibilidad no nula al vacío cuántico. La existencia de una susceptibilidad lineal al vacío, de naturaleza compleja, puede relacionarse con procesos de absorción y dispersión del vacío electromagnético, justamente como ocurre en el Efecto Purcell. Esa posibilidad es consecuente con la idea de una presión de radiación del vacío electromagnético. Esta presión podría explicar el efecto Casimir, dado que la cantidad de estados del vacío permitidos entre dos placas cercanas es inferior a la cantidad de estados permitidos fuera de ellas y, por ende, la presión de radiación del vacío sería mayor afuera de la región delimitada por las placas que dentro de ella.

Es importante notar que la extensión a segunda cuantización de la teoría de la susceptibilidad no permite encontrar una expresión exacta de la susceptibilidad para estados diagonales de la luz, como el estado de Fock, que acabamos de ver, y como el estado térmico, que veremos a continuación. Esta generalización de la teoría semiclassical solo permite encontrar valores aproximados en esos casos y dichos valores dependerán de cómo se acerque uno al estado diagonal en cuestión. Dado que la teoría semiclassical de la susceptibilidad es solo un caso particular de la que aquí exponemos, es claro que las fórmulas usuales de la susceptibilidad no son las más adecuadas cuando se requiere alta precisión y la interacción tiene lugar con un estado de la luz diagonal.

3.2.3.4 SUSCEPTIBILIDAD LINEAL ANTE UN ESTADO TÉRMICO

Un estado térmico de la luz puede describirse mediante la matriz de estado:

$$3.58 \quad \hat{\rho}_{Th} = \frac{1}{1 + \bar{n}} \sum_{n'=0}^{\infty} \left(\frac{\bar{n}}{1 + \bar{n}} \right)^{n'} |n'\rangle \langle n'|.$$

Por tanto, los únicos elementos de matriz no nulos en el estado térmico son los diagonales:

$$3.59 \quad \hat{\rho}_{nm}^{Th} = \frac{1}{1 + \bar{n}} \sum_{n'=0}^{\infty} \left(\frac{\bar{n}}{1 + \bar{n}} \right)^{n'} \delta_{n'n} \delta_{n'm}.$$

Como los elementos de matriz que cuentan para la susceptibilidad lineal son aquellos no diagonales, la susceptibilidad de un sistema que interactúa con un estado térmico resulta indeterminada. Podemos tomar un estado con elementos de matriz no diagonales no nulos, que en cierto límite caiga a un estado térmico, tal como lo hicimos en el caso de los estados de Fock. Por ejemplo, un estado térmico perturbado con un estado coherente como el descrito a continuación:

$$3.60 \quad \rho_{nm}^{Thp} = (1 - e^{-\beta}) \rho_{nm}^{Th} + e^{-\beta} \rho_{nm}^{Coh} = (1 - e^{-\beta}) \frac{\bar{n}^n}{(1 + \bar{n})^{n+1}} \delta_{nm} + e^{-\beta} \frac{e^{-\bar{n}} \bar{n}^{\frac{n+m}{2}}}{\sqrt{n!m!}},$$

que en el límite $\beta \rightarrow \infty$ converge a un estado térmico. En este caso, la susceptibilidad será la misma del estado coherente, que ya vimos antes. La susceptibilidad así calculada corresponde, no exactamente a la de los estados térmicos, sino a una familia de estados, algunos de cuyos miembros, en principio, pueden diferir solo infinitesimalmente de los estados térmicos, pero no ser iguales a ellos estrictamente.

De nuevo, esta formulación y por tanto la semiclásica, como caso particular, no permiten calcular exactamente las susceptibilidades de un sistema que interactúe con estados de la luz descritos por matrices estrictamente diagonales. Lo máximo que ellas permiten es calcular susceptibilidades aproximadas que dependen de la manera en que se tome el límite al estado buscado.

3.2.4 SUSCEPTIBILIDAD DE SEGUNDO ORDEN

La susceptibilidad de segundo orden se calcula mediante la igualación de los coeficientes de los términos λ^2 en la expresión 2.48:

$$3.61 \quad \varepsilon_0 \text{Tr} \left[\sum_{\hat{j}\hat{k}} \chi_{\hat{i}\hat{j}\hat{k}}^{(2)} \rho^{(0)} E^{\hat{j}} E^{\hat{k}} \right] = \text{Tr} \left[N \mu^{\hat{i}} \rho^{(2)} - \varepsilon_0 \left(\chi_{\hat{i}}^{(0)} \rho^{(2)} + \sum_{\hat{j}} \chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(1)} \rho^{(1)} E^{\hat{j}} \right) \right].$$

En la ecuación anterior aparecen de nuevo tres series de términos con dependencias temporales semejantes a las que se aprecian en la relación 3.36. Para los términos proporcionales a $e^{-i2\omega t}$, el lado izquierdo de 3.61 queda:

$$3.62 \quad -\frac{\hbar\omega e^{-2i\omega t}}{2V} \sum_{kn, \hat{j}\hat{k}} \chi_{\hat{i}\hat{j}\hat{k}}^{(2\omega)} e^{\hat{j}} e^{\hat{k}} \rho_{kn, k(n-2)}^{(0)} \sqrt{n(n-1)}.$$

A su vez, los términos del lado derecho de 3.61, proporcionales a $e^{-i2\omega t}$ pueden reescribirse:

$$3.63 \quad e^{-2i\omega t} \left[\sum_{knl} \rho_{knl}^{(2\omega)} \left(N\mu_{lk}^{\hat{i}} - \varepsilon_0 \chi_{\hat{i}}^{(0)} \delta_{kl} \right) - i \left(\frac{\hbar\varepsilon_0\omega}{2V} \right)^{1/2} \sum_{k'n'j} \sqrt{n'} \rho_{k'n', k'(n'-1)}^{(\omega)} \chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(1)} e^{\hat{j}} \right].$$

Donde hemos tenido en cuenta que $\mu_{lmkn}^{\hat{i}} = \mu_{lk}^{\hat{i}} \delta_{mn}$.

Insertando 3.62 y 3.63 en 3.61, concluimos que:

$$3.64 \quad \sum_{\hat{j}\hat{k}} \chi_{\hat{i}\hat{j}\hat{k}}^{(2\omega)} e^{\hat{j}} e^{\hat{k}} = \frac{2V \sum_{knl} \rho_{knl}^{(2\omega)} \left(\varepsilon_0 \chi_{\hat{i}}^{(0)} \delta_{kl} - N\mu_{lk}^{\hat{i}} \right) + i \left(\frac{\hbar\varepsilon_0\omega}{2V} \right)^{1/2} \sum_{k'n'j} \sqrt{n'} \rho_{k'n', k'(n'-1)}^{(\omega)} \chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(1)} e^{\hat{j}}}{\hbar\omega \sum_{kn} \rho_{kn, kn-2}^{(0)} \sqrt{n(n-1)}}.$$

De acuerdo con 3.27 y 3.32, $\rho_{k'n', k'(n'-1)}^{(\omega)}$ vale:

$$3.65 \quad \rho_{k'n', k'(n'-1)}^{(\omega)} = i \left(\frac{\omega}{2\hbar\varepsilon_0 V} \right)^{1/2} e^{\hat{k}} \sum_{L\hat{k}} \left\{ \rho_{k'n', L(n'-2)}^{(0)} \mu_{L\hat{k}}^{\hat{k}} \sqrt{n'-1} - \rho_{L(n'+1), k'(n'-1)}^{(0)} \mu_{k'L'}^{\hat{k}} \sqrt{n'+1} \right\},$$

por tanto:

$$\sum_{\hat{j}\hat{k}} \chi_{\hat{i}\hat{j}\hat{k}}^{(2\omega)} e^{\hat{j}} e^{\hat{k}} = \frac{2V}{\hbar\omega \sum_{kn} \rho_{kn, k(n-2)}^{(0)} \sqrt{n(n-1)}} \left[\sum_{knl} \rho_{knl}^{(2\omega)} \left(\varepsilon_0 \chi_{\hat{i}}^{(0)} \delta_{kl} - N\mu_{lk}^{\hat{i}} \right) - \frac{\omega}{2V} \sum_{\hat{j}\hat{k}} \sum_{k'n'L'} \frac{e^{\hat{j}} e^{\hat{k}} \sqrt{n'}}{\omega + i\gamma_{k'n', k'(n'-1)}} \left\{ \rho_{k'n', L(n'-2)}^{(0)} \mu_{L\hat{k}}^{\hat{k}} \sqrt{n'-1} - \rho_{L(n'+1), k'(n'-1)}^{(0)} \mu_{k'L'}^{\hat{k}} \sqrt{n'+1} \right\} \chi_{\hat{i}\hat{j}}^{(1)} \right].$$

Reemplazando el valor de la susceptibilidad lineal dada por 3.45 podemos escribir:

$$\begin{aligned}
\sum_{\hat{j}\hat{k}} \chi_{\hat{i}\hat{j}\hat{k}}^{(2\omega)} e^{\hat{j}} e^{\hat{k}} &= \frac{2V(\hbar\omega)^{-1}}{\sum_{kn} \rho_{kn,kn-2}^{(0)} \sqrt{n(n-1)}} \left\{ \sum_{knl} \rho_{knl}^{(2\omega)} \left(\varepsilon_0 \chi_{\hat{i}}^{(0)} \delta_{kl} - N \mu_{lk}^{\hat{i}} \right) - \frac{\omega(2V\varepsilon_0\hbar)^{-1}}{\sum_{k'n'} \rho_{k'n',k'(n'-1)}^{(0)} \sqrt{n'}} \right. \\
3.66 \quad &\times \sum_{k'n'L'} \left[\sum_{\hat{j}\hat{k}} \frac{\sqrt{n'} e^{\hat{j}} e^{\hat{k}} \left\{ \rho_{k'n',L'(n'-2)}^{(0)} \mu_{L'k'}^{\hat{k}} \sqrt{n'-1} - \rho_{L'(n'+1),k'(n'-1)}^{(0)} \mu_{k'L'}^{\hat{k}} \sqrt{n'+1} \right\}}{\omega + i\gamma_{k'n',k'(n'-1)}} \right] \\
&\times \sum_{knl} \sum_L \left\{ \rho_{kn,L(n-1)}^{(0)} \mu_{Ll}^{\hat{j}} \sqrt{n} - \rho_{L(n+1),ln}^{(0)} \mu_{kL}^{\hat{j}} \sqrt{n+1} \right\} \frac{\varepsilon_0 \chi_{\hat{i}}^{(0)} \delta_{lk} - N \mu_{lk}^{\hat{i}}}{\omega_{k,l} - \omega - i\gamma_{kn,ln}} \Bigg\},
\end{aligned}$$

de donde:

$$\begin{aligned}
\sum_{\hat{j}\hat{k}} \chi_{\hat{i}\hat{j}\hat{k}}^{(2\omega)} e^{\hat{j}} e^{\hat{k}} &= \frac{2V}{\hbar\omega \sum_{kn} \left(\rho_{kn,k(n-2)}^{(0)} \sqrt{n(n-1)} \right)} \times \sum_{knl} \left(\varepsilon_0 \chi_{\hat{i}}^{(0)} \delta_{kl} - N \mu_{lk}^{\hat{i}} \right) \left\{ \rho_{knl}^{(2\omega)} \right. \\
&- \left(\frac{\omega}{2V\varepsilon_0\hbar} \frac{\sum_L \left\{ \rho_{kn,L(n-1)}^{(0)} \mu_{Ll}^{\hat{j}} \sqrt{n} - \rho_{L(n+1),ln}^{(0)} \mu_{kL}^{\hat{j}} \sqrt{n+1} \right\}}{\sum_{k'n'} \left(\rho_{k'n',k'(n'-1)}^{(0)} \sqrt{n'} \right) (\omega_{k,l} - \omega - i\gamma_{kn,ln})} \right) \\
&\times \sum_{k'n'L'} \sum_{\hat{j}\hat{k}} \frac{\sqrt{n'} e^{\hat{j}} e^{\hat{k}} \left\{ \rho_{k'n',L'(n'-2)}^{(0)} \mu_{L'k'}^{\hat{k}} \sqrt{n'-1} - \rho_{L'(n'+1),k'(n'-1)}^{(0)} \mu_{k'L'}^{\hat{k}} \sqrt{n'+1} \right\}}{\omega + i\gamma_{k'n',k'(n'-1)}} \Bigg\}.
\end{aligned}$$

De acuerdo con 3.39, $\rho_{knl}^{(2\omega)}$ vale:

$$\begin{aligned}
\rho_{kn,ln}^{(2\omega)} &= \sum_{\hat{k}\hat{j}} \frac{\omega e^{\hat{k}} e^{\hat{j}}}{2\hbar\varepsilon_0 V (\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{knl})} \\
&\sum_L \sum_K \left[\frac{\left\{ \rho_{K(n+1),L(n-1)}^{(0)} \mu_{k,K}^{\hat{j}} \sqrt{n+1} - \rho_{kn,K(n-2)}^{(0)} \mu_{K,L}^{\hat{j}} \sqrt{n-1} \right\}}{\omega_{k,L} - \omega - i\gamma_{kn,L(n-1)}} \hat{\mu}_{Ll}^{\hat{k}} \sqrt{n} \right. \\
&\quad \left. - \frac{\left\{ \rho_{K(n+2),ln}^{(0)} \mu_{LK}^{\hat{j}} \sqrt{n+2} - \rho_{L(n+1),K(n-1)}^{(0)} \mu_{Kl}^{\hat{j}} \sqrt{n} \right\}}{\omega_{L,l} - \omega - i\gamma_{L(n+1),ln}} \hat{\mu}_{kl}^{\hat{k}} \sqrt{n+1} \right].
\end{aligned}$$

Consecuentemente:

$$\begin{aligned}
\sum_{\hat{j}\hat{k}} \chi_{\hat{i}\hat{j}\hat{k}}^{(2\omega)} e^{\hat{j}} e^{\hat{k}} &= \frac{2V}{\hbar\omega \sum_{kn} \left(\rho_{kn,k(n-2)}^{(0)} \sqrt{n(n-1)} \right)} \times \sum_{knl} \left\{ \left(\varepsilon_0 \chi_i^{(0)} \delta_{kl} - N \mu_{lk}^i \right) \times \sum_{\hat{k}\hat{j}} e^{\hat{k}} e^{\hat{j}} \times \right. \\
&\left(\frac{\omega}{2\hbar\varepsilon_0 V} \sum_{KL} \left[\frac{\left\{ \rho_{K(n+1),L(n-1)}^{(0)} \mu_{k,K}^{\hat{j}} \sqrt{n+1} - \rho_{kn,K(n-2)}^{(0)} \mu_{K,L}^{\hat{j}} \sqrt{n-1} \right\}}{(\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{knl}) (\omega_{k,L} - \omega - i\gamma_{kn,L(n-1)})} \hat{\mu}_{Ll}^{\hat{k}} \sqrt{n} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{\left\{ \rho_{K(n+2),ln}^{(0)} \mu_{LK}^{\hat{j}} \sqrt{n+2} - \rho_{L(n+1),K(n-1)}^{(0)} \mu_{Kl}^{\hat{j}} \sqrt{n} \right\}}{(\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{knl}) (\omega_{L,l} - \omega - i\gamma_{L(n+1),ln})} \hat{\mu}_{kL}^{\hat{k}} \sqrt{n+1} \right] \right. \\
&\quad \left. - \frac{\omega}{2V\varepsilon_0 \hbar} \frac{\sum_L \left\{ \rho_{kn,L(n-1)}^{(0)} \mu_{Ll}^{\hat{j}} \sqrt{n} - \rho_{L(n+1),ln}^{(0)} \mu_{kL}^{\hat{j}} \sqrt{n+1} \right\}}{\sum_{k'n'} \left(\rho_{k'n',k'(n'-1)}^{(0)} \sqrt{n'} \right) (\omega_{k,l} - \omega - i\gamma_{kn,ln})} \right. \\
&\quad \left. \times \sum_{k'n'} \left[\frac{\sqrt{n'}}{\omega + i\gamma_{k'n',k'(n'-1)}} \sum_{L'} \left\{ \rho_{k'n',L'(n'-2)}^{(0)} \mu_{L'k'}^{\hat{k}} \sqrt{n'-1} - \rho_{L'(n'+1),k'(n'-1)}^{(0)} \mu_{k'L'}^{\hat{k}} \sqrt{n'+1} \right\} \right] \right\}.
\end{aligned}$$

Cancelando el común $\omega(2V)^{-1}$ y reemplazado el índice L' por K , para facilitar la notación, podemos expresar las componentes de la susceptibilidad de segundo orden de la forma:

$$\begin{aligned}
\chi_{\hat{i}\hat{j}\hat{k}}^{(2\omega)} &= \frac{1}{\hbar^2 \varepsilon_0 \sum_{kn} \left(\rho_{kn,k(n-2)}^{(0)} \sqrt{n(n-1)} \right)} \times \sum_{knl} \left\{ \left(\varepsilon_0 \chi_i^{(0)} \delta_{kl} - N \mu_{lk}^i \right) \times \right. \\
&\left(\sum_{KL} \left[\frac{\left\{ \rho_{K(n+1),L(n-1)}^{(0)} \mu_{k,K}^{\hat{j}} \sqrt{n+1} - \rho_{kn,K(n-2)}^{(0)} \mu_{K,L}^{\hat{j}} \sqrt{n-1} \right\}}{(\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{knl}) (\omega_{k,L} - \omega - i\gamma_{kn,L(n-1)})} \hat{\mu}_{Ll}^{\hat{k}} \sqrt{n} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{\left\{ \rho_{K(n+2),ln}^{(0)} \mu_{LK}^{\hat{j}} \sqrt{n+2} - \rho_{L(n+1),K(n-1)}^{(0)} \mu_{Kl}^{\hat{j}} \sqrt{n} \right\}}{(\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{knl}) (\omega_{L,l} - \omega - i\gamma_{L(n+1),ln})} \hat{\mu}_{kL}^{\hat{k}} \sqrt{n+1} \right] \right. \\
&\quad \left. - \frac{\sum_L \left\{ \rho_{kn,L(n-1)}^{(0)} \mu_{Ll}^{\hat{j}} \sqrt{n} - \rho_{L(n+1),ln}^{(0)} \mu_{kL}^{\hat{j}} \sqrt{n+1} \right\}}{\sum_{k'n'} \left(\rho_{k'n',k'(n'-1)}^{(0)} \sqrt{n'} \right) (\omega_{k,l} - \omega - i\gamma_{kn,ln})} \right. \\
&\quad \left. \times \sum_{k'n'} \left[\frac{\sqrt{n'}}{\omega + i\gamma_{k'n',k'(n'-1)}} \sum_K \left\{ \rho_{k'n',K(n'-2)}^{(0)} \mu_{Kk'}^{\hat{k}} \sqrt{n'-1} - \rho_{K(n'+1),k'(n'-1)}^{(0)} \mu_{k'K}^{\hat{k}} \sqrt{n'+1} \right\} \right] \right\}.
\end{aligned}
\tag{3.67}$$

Finalmente, usando la expresión para la susceptibilidad de orden cero, llegamos a:

$$\begin{aligned}
\chi_{\tilde{ij}\tilde{k}}^{(2\omega)} = & \frac{N(\hbar^2 \varepsilon_0)^{-1}}{\sum_{k'n'} \left(\rho_{k'n',k'(n'-2)}^{(0)} \sqrt{n(n'-1)} \right)} \sum_{knl} \left\{ \left(\sum_{k'n'l'} \rho_{k'n'l'}^{(0)} \mu_{l'k}^{\tilde{i}} \delta_{kl} - \mu_{lk}^{\tilde{i}} \right) \times \right. \\
& \left(\sum_{KL} \left[\frac{\rho_{K(n+1),L(n-1)}^{(0)} \mu_{k,K}^{\tilde{j}} \sqrt{n+1} - \rho_{kn,K(n-2)}^{(0)} \mu_{K,L}^{\tilde{j}} \sqrt{n-1}}{(\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{knl}) (\omega_{k,L} - \omega - i\gamma_{kn,L(n-1)})} \hat{\mu}_{Ll}^{\tilde{k}} \sqrt{n} \right. \right. \\
& \left. \left. - \frac{\rho_{K(n+2),ln}^{(0)} \mu_{LK}^{\tilde{j}} \sqrt{n+2} - \rho_{L(n+1),K(n-1)}^{(0)} \mu_{KL}^{\tilde{j}} \sqrt{n}}{(\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{knl}) (\omega_{L,l} - \omega - i\gamma_{L(n+1),ln})} \hat{\mu}_{kL}^{\tilde{k}} \sqrt{n+1} \right] \right. \\
& \left. \frac{\sum_L \left\{ \rho_{kn,L(n-1)}^{(0)} \mu_{Ll}^{\tilde{j}} \sqrt{n} - \rho_{L(n+1),ln}^{(0)} \mu_{kL}^{\tilde{j}} \sqrt{n+1} \right\}}{\sum_{k'n'} \left(\rho_{k'n',k'(n'-1)}^{(0)} \sqrt{n'} \right) (\omega_{k,l} - \omega - i\gamma_{kn,ln})} \times \right. \\
& \left. \sum_{Kk'n'} \left[\frac{\sqrt{n'}}{\omega + i\gamma_{k'n',k'(n'-1)}} \left\{ \rho_{k'n',K(n'-2)}^{(0)} \mu_{Kk'}^{\tilde{k}} \sqrt{n'-1} - \rho_{K(n'+1),k'(n'-1)}^{(0)} \mu_{k'K}^{\tilde{k}} \sqrt{n'+1} \right\} \right] \right\}.
\end{aligned}
\tag{3.68}$$

3.2.5 CASOS PARTICULARES DE LA SUSCEPTIBILIDAD DE SEGUNDO ORDEN CUÁNTICA

3.2.5.1 REDUCCIÓN A LA EXPRESIÓN DE LA TEORÍA SEMICLÁSICA ESTÁNDAR

Insertando en 3.68 las condiciones 3.42 y 3.46, tenemos:

$$\begin{aligned}
\chi_{\tilde{ij}\tilde{k}}^{(2\omega)} = & \frac{N(\hbar^2 \varepsilon_0)^{-1}}{\sum_{n'} \left(\rho_{n',(n'-2)}^{(0)} \sqrt{n(n'-1)} \right)} \sum_{knl} \left\{ \left(\sum_{k'l'} \rho_{k'l'}^{(0)} \mu_{l'k}^{\tilde{i}} \delta_{kl} - \mu_{lk}^{\tilde{i}} \right) \times \right. \\
& \left(\sum_{KL} \left[\frac{\left\{ \rho_{K,L}^{(0)} \rho_{(n+1),(n-1)}^{(0)} \mu_{k,K}^{\tilde{j}} \sqrt{n+1} - \rho_{k,K}^{(0)} \rho_{n,(n-2)}^{(0)} \mu_{K,L}^{\tilde{j}} \sqrt{n-1} \right\}}{(\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{kl}) (\omega_{k,L} - \omega - i\gamma_{k,L})} \hat{\mu}_{Ll}^{\tilde{k}} \sqrt{n} \right. \right. \\
& \left. \left. - \frac{\left\{ \rho_{K,L}^{(0)} \rho_{(n+1),(n-1)}^{(0)} \mu_{k,K}^{\tilde{j}} \sqrt{n+1} - \rho_{k,K}^{(0)} \rho_{n,(n-2)}^{(0)} \mu_{K,L}^{\tilde{j}} \sqrt{n-1} \right\}}{(\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{kl}) (\omega_{k,L} - \omega - i\gamma_{k,L})} \hat{\mu}_{Ll}^{\tilde{k}} \sqrt{n} \right] \right. \\
& \left. \frac{\sum_L \left\{ \rho_{kn,L(n-1)}^{(0)} \mu_{Ll}^{\tilde{j}} \sqrt{n} - \rho_{L(n+1),ln}^{(0)} \mu_{kL}^{\tilde{j}} \sqrt{n+1} \right\}}{\sum_{k'n'} \left(\rho_{k'n',k'(n'-1)}^{(0)} \sqrt{n'} \right) (\omega_{k,l} - \omega - i\gamma_{kn,ln})} \times \right. \\
& \left. \sum_{Kk'n'} \left[\frac{\sqrt{n'}}{\omega + i\gamma_{k'n',k'(n'-1)}} \left\{ \rho_{k'n',K(n'-2)}^{(0)} \mu_{Kk'}^{\tilde{k}} \sqrt{n'-1} - \rho_{K(n'+1),k'(n'-1)}^{(0)} \mu_{k'K}^{\tilde{k}} \sqrt{n'+1} \right\} \right] \right\}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{\left\{ \rho_{K,l}^{(0)} \rho_{(n+2),n}^{(0)} \mu_{LK}^{\hat{j}} \sqrt{n+2} - \rho_{L,K}^{(0)} \rho_{(n+1),(n-1)} \mu_{Kl}^{\hat{j}} \sqrt{n} \right\}}{(\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{kl})(\omega_{L,l} - \omega - i\gamma_{L,l})} \hat{\mu}_{kL}^{\hat{k}} \sqrt{n+1} \Big] \\
& - \frac{\sum_L \left\{ \rho_{k,L}^{(0)} \rho_{n,(n-1)}^{(0)} \mu_{Ll}^{\hat{j}} \sqrt{n} - \rho_{L,l}^{(0)} \rho_{(n+1),n}^{(0)} \mu_{kL}^{\hat{j}} \sqrt{n+1} \right\}}{\sum_{n'} \left(\rho_{n',(n'-1)}^{(0)} \sqrt{n'} \right) (\omega_{k,l} - \omega - i\gamma_{k,l})} \times \\
& \sum_{KK'n'} \left[\frac{\sqrt{n'}}{\omega + i\gamma_{k',k'}} \left\{ \rho_{k',K}^{(0)} \rho_{n',(n'-2)}^{(0)} \mu_{KK'}^{\hat{k}} \sqrt{n'-1} - \rho_{K,k'}^{(0)} \rho_{(n'+1),(n'-1)} \mu_{k'K}^{\hat{k}} \sqrt{n'+1} \right\} \right] \Big] \Big\}.
\end{aligned}$$

Mediante la imposición de las suposiciones de la TSE 2.4 y 2.22, podemos simplificar la expresión anterior así:

$$\begin{aligned}
\chi_{\hat{i}\hat{j}\hat{k}}^{(2\omega)} &= \frac{N(\hbar^2 \varepsilon_0)^{-1}}{\sum_{n'} \left(\rho_{n',(n'-2)}^{(0)} \sqrt{n(n'-1)} \right)} \sum_{knl} \left\{ \left(\sum_{k'l'} \rho_{k'l'}^{(0)} \mu_{l'k}^{\hat{i}} \delta_{kl} - \mu_{lk}^{\hat{i}} \right) \times \right. \\
& \left(\sum_{KL} \left[\frac{\left\{ \rho_{L,L}^{(0)} \rho_{(n+1),(n-1)}^{(0)} \mu_{k,L}^{\hat{j}} \sqrt{n+1} - \rho_{k,k}^{(0)} \rho_{n,(n-2)}^{(0)} \mu_{k,L}^{\hat{j}} \sqrt{n-1} \right\}}{(\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{kl})(\omega_{k,L} - \omega - i\gamma_{k,L})} \hat{\mu}_{Ll}^{\hat{k}} \sqrt{n} \right. \right. \\
& \left. \left. - \frac{\left\{ \rho_{l,l}^{(0)} \rho_{(n+2),n}^{(0)} \mu_{Ll}^{\hat{j}} \sqrt{n+2} - \rho_{L,L}^{(0)} \rho_{(n+1),(n-1)} \mu_{Ll}^{\hat{j}} \sqrt{n} \right\}}{(\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{kl})(\omega_{L,l} - \omega - i\gamma_{L,l})} \hat{\mu}_{kL}^{\hat{k}} \sqrt{n+1} \right] \right).
\end{aligned}$$

Finalmente, notando que:

$$\sum_n \rho_{(n+1),(n-1)}^{(0)} \sqrt{(n+1)n} = \sum_n \rho_{n,n-2}^{(0)} \sqrt{n(n-1)} = \sum_n \rho_{(n+2),n}^{(0)} \sqrt{(n+2)(n+1)},$$

podemos factorizar y cancelar todas las sumatorias dependientes de estados de la radiación para obtener:

$$3.69 \quad \chi_{\hat{i}\hat{j}\hat{k}}^{(2\omega)} = \frac{N}{\varepsilon_0 \hbar^2} \times \sum_{kl} \frac{\mu_{lk}^{\hat{i}}}{\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{kl}} \sum_L \left[\frac{(\rho_{ll}^{(0)} - \rho_{LL}^{(0)}) \mu_{kL}^{\hat{j}} \mu_{Ll}^{\hat{k}}}{\omega_{Ll} - \omega - i\gamma_{Ll}} + \frac{(\rho_{kk}^{(0)} - \rho_{LL}^{(0)}) \mu_{Ll}^{\hat{j}} \mu_{kL}^{\hat{k}}}{\omega_{kL} - \omega - i\gamma_{kL}} \right].$$

Al comparar la expresión semiclásica derivada para $\chi^{(2\omega)}$ como caso particular de nuestra extensión cuántica, ec. 3.69, con la correspondiente expresión para $\chi^{(2\omega)}$ obtenida por la TSE, ec. 1.5, observamos que son idénticas.

3.2.5.2 SUSCEPTIBILIDAD DE SEGUNDO ORDEN ANTE UN ESTADO COHERENTE

Para calcular la susceptibilidad de segundo orden ante un estado coherente empecemos por asumir la condición 3.42 de separabilidad del estado de equilibrio y recordar que $\rho_{k,k}^{(0)} = \rho_{n,n}^{(0)} = 1$. Además, usaremos la condición de ortogonalidad de los estados coherentes, de acuerdo con la cual:

$$\begin{aligned} \sum_n \left(\rho_{n,(n-2)}^{(0)} \sqrt{n(n-1)} \right) &= \sum_{n'} e^{-\bar{n}} \alpha^n \alpha^{*n-2} (n!(n-2)!)^{-1/2} \sqrt{n(n-1)} \\ &= \alpha^2 \sum_{n'} e^{-\bar{n}} \bar{n}^{n-2} ((n-2)!)^{-1} = \alpha^2 \end{aligned}$$

y

$$\sum_n \left(\rho_{n,(n-1)}^{(0)} \sqrt{n} \right) = \sum_{n'} e^{-\bar{n}} \alpha^n \alpha^{*n-1} (n!(n-1)!)^{-1/2} \sqrt{n} = \alpha \sum_{n'} e^{-\bar{n}} \bar{n}^{n-1} ((n-1)!)^{-1} = \alpha$$

Por tanto:

$$\begin{aligned} \chi_{\hat{i}\hat{j}\hat{k}}^{(2\omega)} &= \frac{N}{\alpha^2 \hbar^2 \varepsilon_0} \sum_{knl} \left\{ \left(\sum_{k'n'l'} \rho_{k'n'l'}^{(0)} \hat{\mu}_{l'k}^{\hat{i}} \delta_{kl} - \hat{\mu}_{lk}^{\hat{i}} \right) \times \right. \\ &\quad \left(\sum_{KL} \left[\frac{\left\{ \rho_{K(n+1),L(n-1)}^{(0)} \hat{\mu}_{k,K}^{\hat{j}} \sqrt{n+1} - \rho_{kn,K(n-2)}^{(0)} \hat{\mu}_{K,L}^{\hat{j}} \sqrt{n-1} \right\}}{(\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{knl}) (\omega_{k,L} - \omega - i\gamma_{kn,L(n-1)})} \hat{\mu}_{Ll}^{\hat{k}} \sqrt{n} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{\left\{ \rho_{K(n+2),ln}^{(0)} \hat{\mu}_{LK}^{\hat{j}} \sqrt{n+2} - \rho_{L(n+1),K(n-1)}^{(0)} \hat{\mu}_{KL}^{\hat{j}} \sqrt{n} \right\}}{(\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{knl}) (\omega_{L,l} - \omega - i\gamma_{L(n+1),ln})} \hat{\mu}_{kl}^{\hat{k}} \sqrt{n+1} \right] \right. \\ &\quad \left. - \frac{\sum_L \left\{ \rho_{kn,L(n-1)}^{(0)} \hat{\mu}_{Ll}^{\hat{j}} \sqrt{n} - \rho_{L(n+1),ln}^{(0)} \hat{\mu}_{kL}^{\hat{j}} \sqrt{n+1} \right\}}{\alpha (\omega_{k,l} - \omega - i\gamma_{kn,ln})} \times \right. \\ &\quad \left. \left. \sum_{KK'n'} \left[\frac{\sqrt{n'}}{\omega + i\gamma_{k'n',k'(n'-1)}} \left\{ \rho_{k'n',K(n'-2)}^{(0)} \hat{\mu}_{Kk'}^{\hat{k}} \sqrt{n'-1} - \rho_{K(n'+1),k'(n'-1)}^{(0)} \hat{\mu}_{k'K}^{\hat{k}} \sqrt{n'+1} \right\} \right] \right\} \right\}. \end{aligned} \quad 3.70$$

Los elementos de matriz relevantes son del tipo $\rho_{n,m}^{(0)} = e^{-\bar{n}} \alpha^n \alpha^{*m} (n!m!)^{-1/2}$ y en todos los casos aparecen multiplicados por factores del tipo \sqrt{nm} que se cancelan como en estos casos particulares:

$$\begin{aligned} \rho_{(n+1),(n-1)}^{(0)} \sqrt{(n+1)n} &= e^{-\bar{n}} \alpha^{n+1} \alpha^{*(n-1)} \left((n+1)!(n-1)! \right)^{-1/2} \sqrt{(n+1)n} \\ &= e^{-\bar{n}} \alpha^2 \bar{n}^{n-1} \left((n+1)n \right)^{-1/2} \left((n-1)! \right)^{-1} \sqrt{(n+1)n} = e^{-\bar{n}} \alpha^2 \bar{n}^{n-1} \left((n-1)! \right)^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho_{n,(n-1)}^{(0)} \sqrt{n} &= e^{-\bar{n}} \alpha^n \alpha^{*(n-1)} \left(n!(n-1)! \right)^{-1/2} \sqrt{n} \\ &= e^{-\bar{n}} \alpha \bar{n}^{n-1} \left((n-1)! \right)^{-1} \end{aligned}$$

Insertando esos elementos de matriz en 3.70, tenemos:

$$\begin{aligned} \chi_{\hat{ij}\hat{k}}^{(2\omega)} &= \frac{N}{\alpha^2 \bar{n}^2 \epsilon_0} \sum_{knl} \left\{ \left(\sum_{k'l'} \rho_{k'l'}^{(0)} \hat{\mu}_{l'k}^{\hat{i}} \delta_{kl} - \hat{\mu}_{lk}^{\hat{i}} \right) \times \right. \\ &\quad \left(e^{-\bar{n}} \alpha^2 \sum_{KL} \left[\frac{\left\{ \rho_{K,L}^{(0)} \hat{\mu}_{k,K}^{\hat{j}} \bar{n}^{n-1} \left((n-1)! \right)^{-1} - \rho_{k,K}^{(0)} \hat{\mu}_{K,L}^{\hat{j}} \bar{n}^{n-2} \left((n-2)! \right)^{-1} \right\}}{\left(\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{knl} \right) \left(\omega_{k,L} - \omega - i\gamma_{kn,L(n-1)} \right)} \hat{\mu}_{Ll}^{\hat{k}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{\left\{ \rho_{K,l}^{(0)} \hat{\mu}_{LK}^{\hat{j}} \bar{n}^n \left(n! \right)^{-1} - \rho_{L,K}^{(0)} \hat{\mu}_{Kl}^{\hat{j}} \bar{n}^{n-1} \left((n-1)! \right)^{-1} \right\}}{\left(\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{knl} \right) \left(\omega_{L,l} - \omega - i\gamma_{L(n+1),ln} \right)} \hat{\mu}_{kL}^{\hat{k}} \right] \right. \\ &\quad \left. - \frac{e^{-\bar{n}} \alpha \sum_L \left\{ \rho_{k,L}^{(0)} \hat{\mu}_{Ll}^{\hat{j}} \bar{n}^{n-1} \left((n-1)! \right)^{-1} - \rho_{L,l}^{(0)} \hat{\mu}_{kL}^{\hat{j}} \bar{n}^n \left(n! \right)^{-1} \right\}}{\alpha \left(\omega_{k,l} - \omega - i\gamma_{kn,ln} \right)} \times \right. \\ &\quad \left. \left. \sum_{Kk'n'} \left[\frac{e^{-\bar{n}} \alpha^2}{\omega + i\gamma_{k'n',k'(n'-1)}} \left\{ \rho_{k',K}^{(0)} \hat{\mu}_{Kk'}^{\hat{k}} \bar{n}^{n-2} \left((n-2)! \right)^{-1} - \rho_{K,k'}^{(0)} \hat{\mu}_{k'K}^{\hat{k}} \bar{n}^{n-1} \left((n-1)! \right)^{-1} \right\} \right] \right\}. \end{aligned}$$

Finalmente, sacando factores comunes y organizando términos, llegamos a la siguiente expresión para la susceptibilidad de segundo orden ante un estado coherente:

$$\begin{aligned}
\chi_{\hat{ij}\hat{k}}^{(2\omega)} &= \frac{N}{e^{\bar{n}} \hbar^2 \varepsilon_0} \sum_{knl} \frac{\bar{n}^n}{n!} \left\{ \left(\sum_{k'l'} \rho_{k'l'}^{(0)} \mu_{l'k}^{\hat{i}} \delta_{kl} - \mu_{lk}^{\hat{i}} \right) \left(\frac{1}{\omega_{kl} - 2\omega - i\gamma_{knl}} \right. \right. \\
3.71 \quad & \left. \left. \sum_{KL} \left[\frac{\rho_{K,L}^{(0)} \mu_{k,K}^{\hat{j}} \bar{n}^{-1} n - \rho_{k,K}^{(0)} \mu_{K,L}^{\hat{j}} \bar{n}^{-2} n(n-1)}{\omega_{k,L} - \omega - i\gamma_{kn,L(n-1)}} \hat{\mu}_{Ll}^{\hat{k}} - \frac{\rho_{K,l}^{(0)} \mu_{LK}^{\hat{j}} - \rho_{L,K}^{(0)} \mu_{Kl}^{\hat{j}} \bar{n}^{-1} n}{\omega_{L,l} - \omega - i\gamma_{L(n+1),ln}} \hat{\mu}_{KL}^{\hat{k}} \right] \right. \\
& \left. \left. - \frac{\sum_L \rho_{k,L}^{(0)} \mu_{Ll}^{\hat{j}} \bar{n}^{-1} n - \rho_{L,l}^{(0)} \mu_{kL}^{\hat{j}}}{e^{\bar{n}} (\omega_{k,l} - \omega - i\gamma_{kn,ln})} \sum_{Kk'n'} \left[\frac{\bar{n}^{n'-1}}{(n'-1)!} \frac{\rho_{k',K}^{(0)} \mu_{Kk}^{\hat{k}} \bar{n}^{-1} (n'-1) - \rho_{K,k}^{(0)} \mu_{k'K}^{\hat{k}}}{\omega + i\gamma_{k'n',k'(n'-1)}} \right] \right\}.
\end{aligned}$$

4. APLICACIÓN A UN PUNTO CUÁNTICO

En lo que sigue nos referiremos a un punto cuántico (PC) en una cavidad, interactuando resonantemente con un modo de frecuencia ω de la radiación, ante la cual se comporta como un sistema de dos niveles activos, con energías $\epsilon_1 = \hbar\omega_x$ y $\epsilon_0 = 0$. Supondremos que el estado de equilibrio inicial del sistema satisface la aproximación de Born — ec. 3.42— siendo el estado de la radiación coherente, o térmico, o de Fock y el del punto cuántico uno de los estados caracterizados mediante la matriz densidad de la forma:

$$4.1 \quad \rho_{PC} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & 1-\alpha \end{pmatrix};$$

Valores de los elementos de matriz	Denominación del Estado
$\alpha = 1, \beta = 0$	Excitado Puro (PE)
$\alpha = 0, \beta = 0$	Base Puro (PG)
$\alpha = 0.5, \beta = 0$	Máximamente mezclado (MM)
$\alpha = 0.5, \beta = \pm 0.5$	Coherente de Superposición Máxima (MS)

Asumimos, adicionalmente, que las tasas de decaimiento del sistema obedecen la ec. 3.51, con las tasas del PC dadas por:

$$4.2 \quad \begin{cases} \gamma_{kk} = \gamma \\ \gamma_{kl} = \gamma_d \quad (l \neq k) \end{cases};$$

donde γ es la tasa de emisión espontánea y γ_d es la tasa de desfase del PC. Por su lado, las tasas de decaimiento del campo pueden ser de alguno de estos tipos:

$$4.3 \quad \gamma_{nm} = \begin{cases} a) & 0 \\ b) & \kappa \\ c) & \frac{\kappa}{2}[2\bar{n} - n - m] \end{cases};$$

Aquí a) corresponde al escenario semiclásico, en el que los estados de radiación no tienen efecto sobre la dinámica; b) a una situación en la que todos los estados de radiación tienen

el mismo efecto sobre la dinámica, y c) a una situación en la que el decaimiento de los niveles excitados al nivel de base y el bombeo desde el nivel base a los estados superiores, tienen diferentes influencias.

Por otro lado, asumiremos que el operador momento dipolar es un vector con componentes iguales en todas las direcciones cartesianas y con la siguiente estructura:

$$4.4 \quad \hat{\mu}^i = g \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \hbar V}{\omega_x}} \begin{pmatrix} 0.1A & 1 \\ 1 & A \end{pmatrix},$$

donde g es la fuerza de acople coherente entre el PC y el modo de la cavidad, y $A \in [0,1]$ es el parámetro de asimetría ($A = 0$ para PCs simétricos y $A = 1$ para PCs asimétricos). Esta descripción corresponde a la de un PC no ferroeléctrico, para los cuales típicamente $\mu_{ee} > \mu_{gg}$, al ser el primero proporcional al tamaño de la celda unitaria del cristal, y el segundo proporcional al tamaño del PC mismo.

Finalmente en todas las gráficas que mostraremos nos referiremos a la asintonía (detuning) como la diferencia de frecuencias entre el campo y el PC $\Delta = \omega - \omega_x$, y usamos los siguientes valores, extractados de la literatura [13], [26]:

$$\begin{aligned} k &= 2\pi \times 27 \text{ GHz}, & g &= 2\pi \times 25 \text{ GHz}, \\ \gamma &= 2\pi \times 100 \text{ GHz}, & \gamma_d &= 2\pi \times 10 \text{ GHz}, \\ V &= 1.44 \times 10^{-20} \text{ m}^3. \end{aligned}$$

4.1 APLICACIÓN A LA SUSCEPTIBILIDAD DE ORDEN CERO

Si se cumple la condición 3.42, la susceptibilidad de orden cero es independiente del estado de la luz y su parte imaginaria es nula para todos los estados de equilibrio y todos los valores de la asimetría. No obstante, su parte real depende de la asimetría, como se ve en la Fig. 1.

Lo más destacado de dicha figura es que, aun para una estructura completamente simétrica, es posible que se presente una $\chi_i^{(0)} \neq 0$, si la matriz del estado de equilibrio del PC tiene coherencias. En cierto sentido, el que la materia alcance ese estado tiene una implicación semejante al hecho de que sea polar.

Por otro lado, nótese que si se cumple 3.42, las predicciones de la extensión semiclásica y la extensión completamente cuántica respecto a la susceptibilidad de orden cero son idénticas.

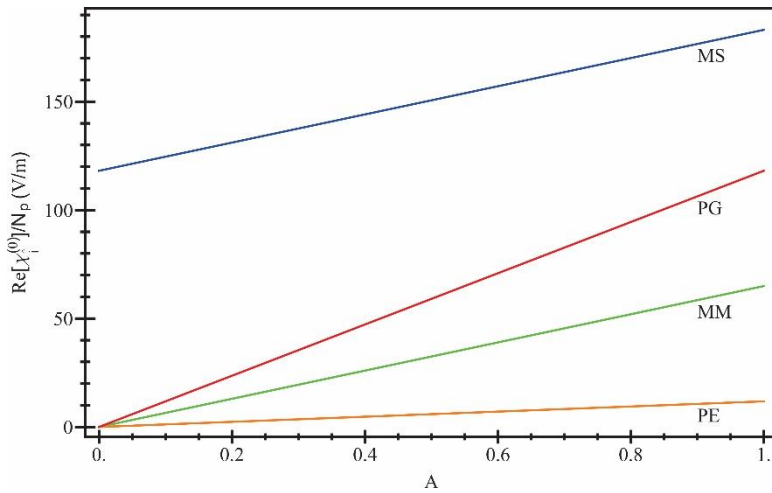


Fig. 1 Parte real de la susceptibilidad de orden cero para un PC, en función de la asimetría. Los diferentes colores corresponden a diferentes estados de equilibrio del PC.

4.2 APLICACIÓN A LA SUSCEPTIBILIDAD LINEAL CASO 1: EXTENSIÓN SEMICLÁSICA

Como ya indicamos antes, la TSE vaticina que cualquier material en un estado de equilibrio caracterizado por una matriz densidad con poblaciones iguales debería tener susceptibilidad lineal nula y, por ende, ser transparente a todas las frecuencias.

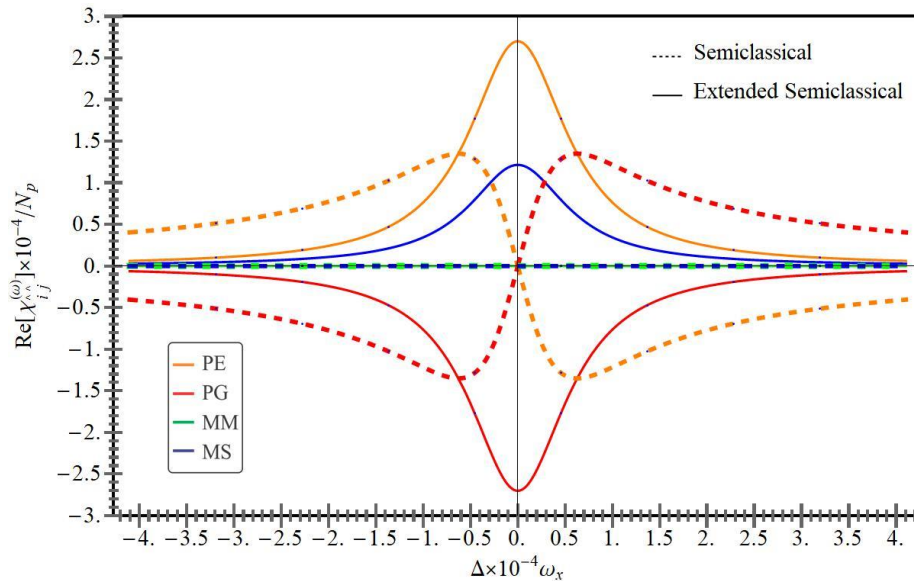


Fig. 2 La parte real de la susceptibilidad de primer orden, en función de la asintonía. Las líneas continuas corresponden a los valores predichos por la extensión semiclásica; las punteadas, a los valores predichos por la TSE. Para esta gráfica se asumió $A=1$.

En cambio, la extensión que hemos hecho en el **Capítulo 2**, aún en el ámbito semiclásico, predice valores no nulos de la susceptibilidad lineal para materiales en tal estado de equilibrio. De hecho, las predicciones de las ecuaciones 1.4 y 2.54 son diferentes para todos los estados de equilibrio, tanto para la parte real (Fig. 2) como para la parte imaginaria de la susceptibilidad lineal (Fig. 3).

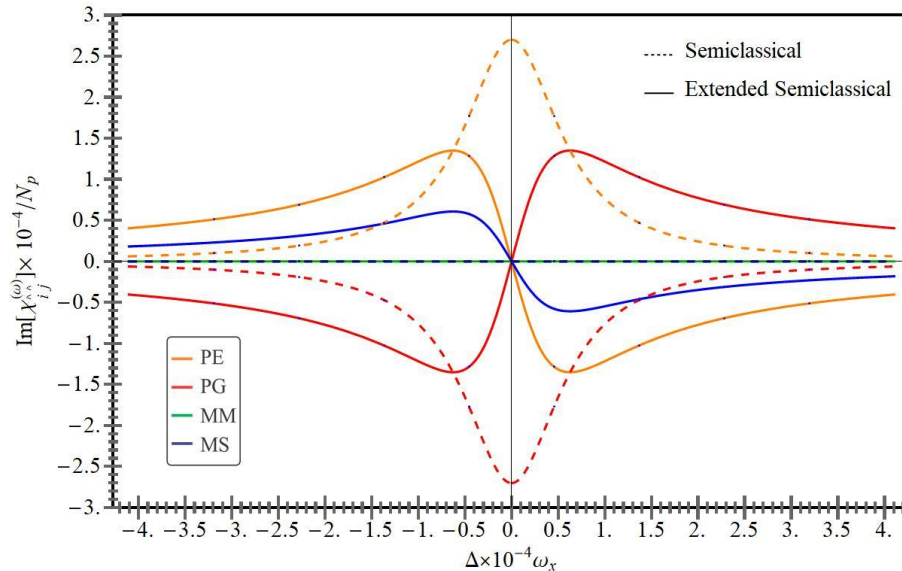


Fig. 3 La parte imaginaria de la susceptibilidad de primer orden, en función de la asintonía. Las líneas continuas corresponden a los valores predichos por la extensión semiclásica; las punteadas, a los valores predichos por la TSE. Para esta gráfica se asumió $A=1$.

4.3 APLICACIÓN A LA SUSCEPTIBILIDAD LINEAL CASO 2: EXTENSIÓN COMPLETAMENTE CUÁNTICA

Como demostramos analíticamente, la susceptibilidad lineal y por tanto el índice de refracción que experimenta la luz, depende, no solo de las propiedades del medio y su estado de equilibrio, sino del estado mismo de la radiación. En particular, la susceptibilidad de un campo coherente depende de su número medio de fotones, como muestra la Fig. 4, para la parte imaginaria de la susceptibilidad. Esta predicción de la extensión cuántica no encuentra par en el tratamiento semiclásico. Si bien podría compararse con el efecto del índice de refracción dependiente de la intensidad, es evidente que se trata de un fenómeno nuevo, porque aquel es un proceso que depende de la susceptibilidad no lineal de tercer orden, que requiere típicamente altas intensidades, mientras éste es un proceso lineal cuyos efectos son evidentes con muy bajas intensidades.

La Fig. 4 también permite ver cómo a medida que el número medio de fotones crece, la susceptibilidad se hace menos sensible a ese parámetro. En ese orden de ideas, podemos pensar en regiones en las que el comportamiento cuántico de la susceptibilidad es más

marcado y regiones en las que se alcanza un régimen semiclásico, en el sentido en que la susceptibilidad prácticamente no varía con el número de fotones.

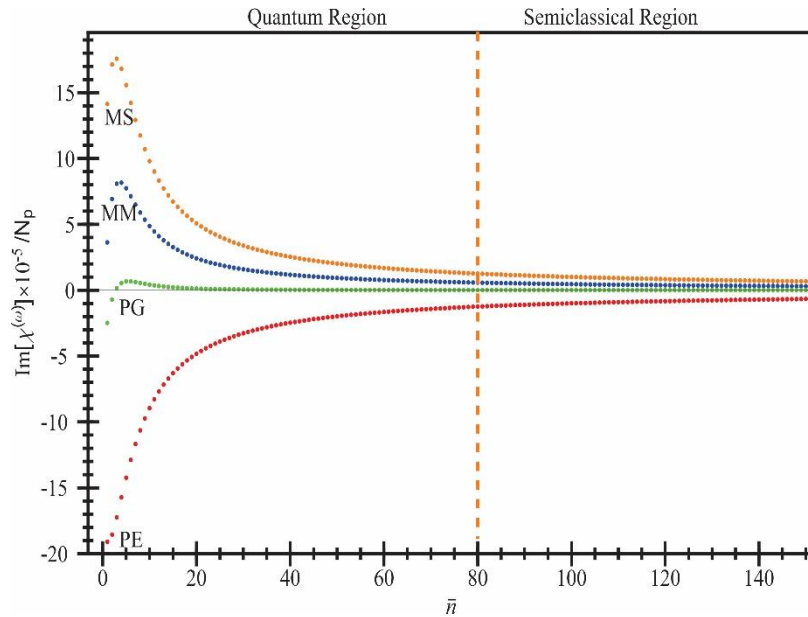


Fig. 4 La Parte imaginaria de la susceptibilidad lineal de un PC en una cavidad, interactuando con un campo coherente. Cada color corresponde a un estado de equilibrio del PC. Se asume: $\Delta = 2 \times 10^{-4} \omega_x$ y $A=1$.

En el caso particular analizado, se necesitarían estados coherentes con muy pocos fotones para poder detectar, por ejemplo, variaciones en el índice de refracción debidas a diferencias en la intensidad. La parte real de la susceptibilidad, no graficada aquí, muestra un comportamiento análogo.

Por otro lado, la Fig. 5 compara las predicciones de la TSE —ec. (1.4)— y la extensión completamente cuántica —ec. (3.49)— en cuanto a los valores de la susceptibilidad lineal. Para los estados de equilibrio PE y PG del punto cuántico analizado, las diferencias entre dichos valores pueden ser hasta de un orden de magnitud, en el caso en que el punto interactúa con un estado coherente de la radiación, con número medio de fotones $\bar{n} = 3$. Para los estados MM y MS, la diferencia puede ser aún más radical: la TSE predice valores nulos en todo el espectro, mientras la extensión completamente cuántica predice un comportamiento resonante, semejante al de los estados PE y PG. En general, tanto para la parte real, como para la imaginaria, los valores predichos por la TSE son menores a los predichos por la extensión cuántica. Esto hecho, sumado al descrito por la Fig. 4 podría tener consecuencias importantes en la calibración de detectores de fotones independientes.

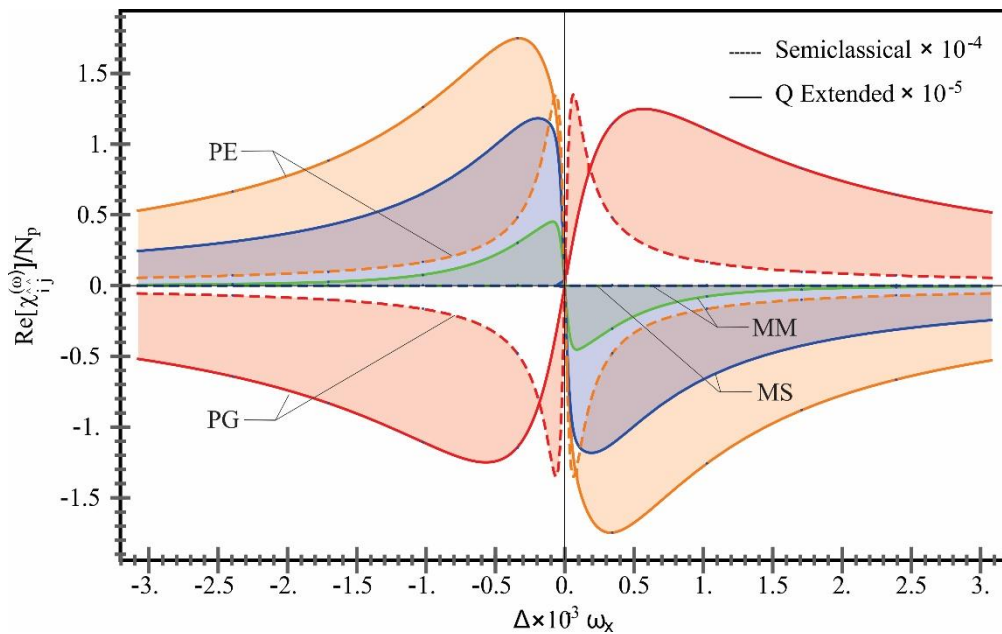


Fig. 5 La parte real de la susceptibilidad lineal en función de la asintonía, para diferentes estados de equilibrio de un PC que interactúa con un estado coherente de la luz ($\bar{n}=3$). Las líneas continuas corresponden la predicción de la extensión completamente cuántica; las líneas punteadas, a la predicción de la TSE. Se asumió $A=1$.

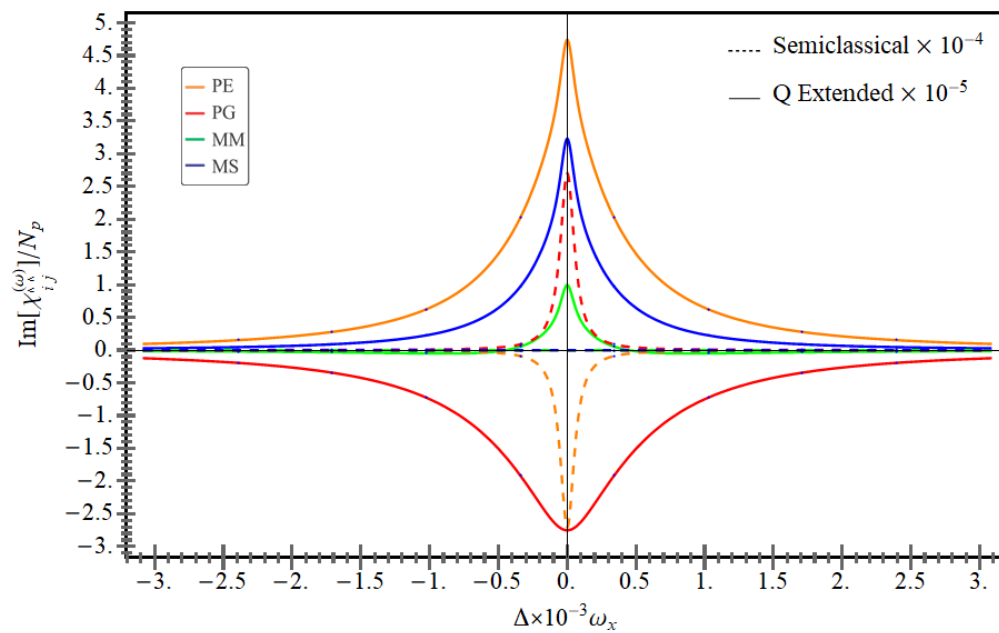


Fig. 6 La parte imaginaria de la susceptibilidad de primer orden, en función de la asintonía. Las predicciones de la TSE aparecen en líneas punteadas; las de la extensión semiclásica, en líneas continuas. Para esta gráfica se asumió $A=1$.

4.4 CONTRIBUCIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD DE ORDEN CERO A LA LINEAL

Como dijimos antes, nuestro proceso de deducción de la expresión para las susceptibilidades (tanto en la extensión semiclásica como en la cuántica), difiere del seguido en la TSE, no solo porque evitamos las suposiciones 2.4 y 2.22, sino también porque en lugar de usar una definición de la susceptibilidad, deducimos la expresión para la misma directamente de 2.48. Eso implica la aparición de una contribución de la susceptibilidad de orden cero a la susceptibilidad lineal. La Fig. 7 muestra qué tan grande es esa contribución para diferentes estados de equilibrio del PC.

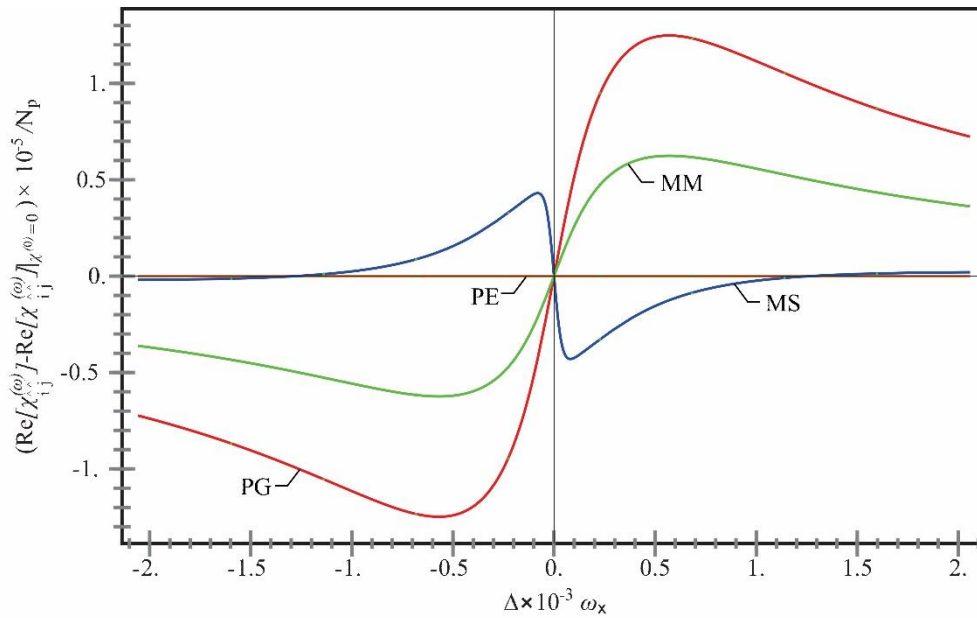


Fig. 7 Contribución diferencial de la susceptibilidad de orden cero a la parte real de la susceptibilidad lineal de un PC asimétrico ($A = 1$) que interactúa con radiación coherente ($\bar{n}=3$), calculada cerca de la resonancia $\Delta = 0$.

De la Fig. 7 podemos deducir que, en general la contribución de la susceptibilidad de orden cero a la susceptibilidad lineal y, por ende, al índice de refracción, es muy relevante para los estados PG, MS y MM. Por tanto, la expresión de la TSE para la susceptibilidad lineal solo puede ser válida si se cumplen las condiciones 2.4 y 2.22 necesarias para que $\chi^{(0)} = 0$.

4.5 APLICACIÓN A LA SUSCEPTIBILIDAD DE SEGUNDO ORDEN CASO 1: EXTENSIÓN SEMICLÁSICA

La Fig. 8 muestra como varía la susceptibilidad de segundo orden, $\chi^{(2\omega)}$, con la asintonía y con la asimetría. Obsérvese que, aún si el PC es simétrico $A = 0$ (y por tanto posee simetría de inversión), el valor de $\chi^{(2\omega)}$ no es necesariamente nulo, si el estado de equilibrio es del tipo MS. Como vimos en la sección 2.2.5, basta abandonar las suposiciones 2.4 y 2.22 para encontrar que esto es posible.

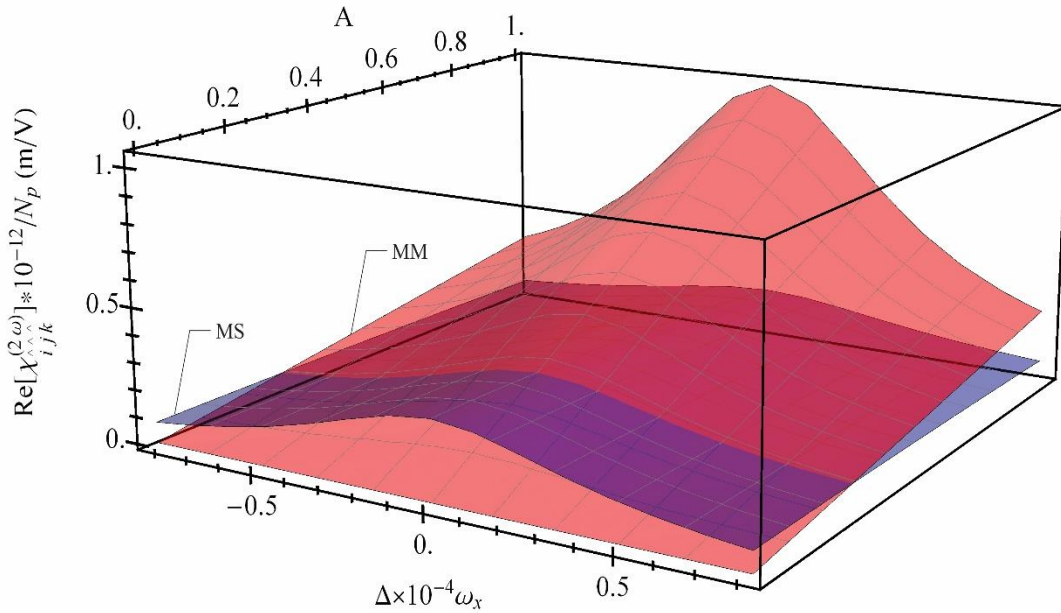


Fig. 8 La parte real de la susceptibilidad de segundo orden, $\chi^{(2\omega)}$, en función de la asintonía y la asimetría. El punto cuántico se asume en los estados MM (rojo) y MS (azul), interactuando con un estado coherente ($\bar{n}=1$).

4.6 APLICACIÓN A LA SUSCEPTIBILIDAD DE SEGUNDO ORDEN CASO 2: EXTENSIÓN COMPLETAMENTE CUÁNTICA

El principal efecto de la cuantización del campo en la susceptibilidad de segundo orden es hacerla dependiente del estado de la radiación, en particular, del número de medio de fotones, si la interacción se lleva a cabo con un estado coherente, como revela la Fig. 9. Nótese que el “límite semiclásico” se alcanza más rápidamente para efectos de segundo orden, que lo que lo hace para efectos de primer orden (comparar la Fig. 4 con la Fig. 9).

La Fig. 10, por su parte, compara las predicciones de la extensión cuántica — ec. (3.71), líneas continuas— con las de la TSE —ec. (1.5), líneas punteadas—, respecto a los valores de la susceptibilidad de segundo orden, para el caso particular de generación de segundo

armónico, en función de la asintonía —el PC se asume asimétrico ($A = 1$) e interactuando con un estado coherente $\bar{n} = 1$.

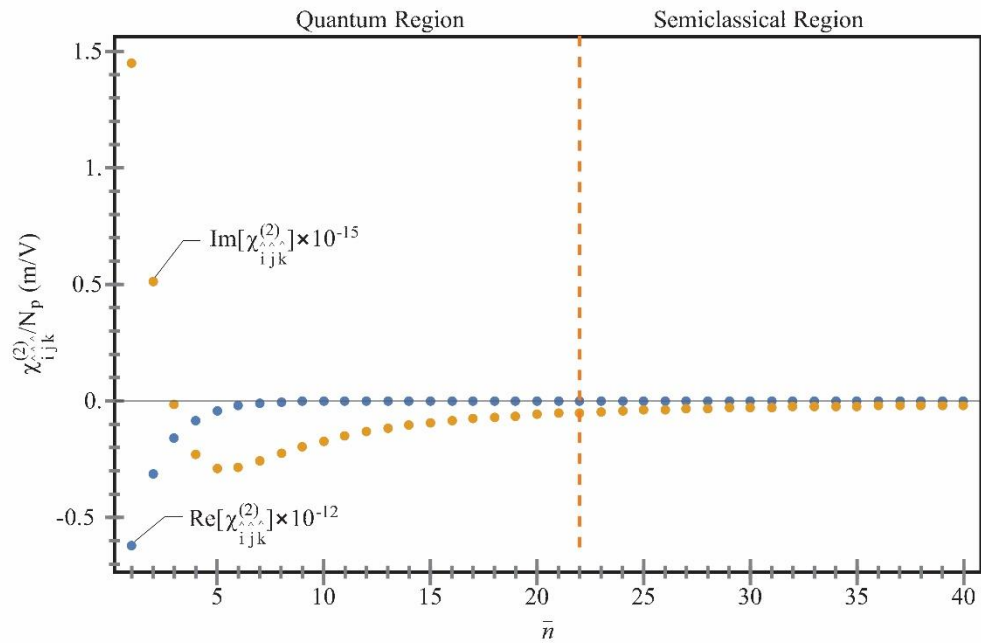


Fig. 9 Partes real e imaginaria de la susceptibilidad de segundo orden de un PC ante un estado coherente. Se asumió: $\Delta = 2 \times 10^{-4} \omega_x$ y $A=1$

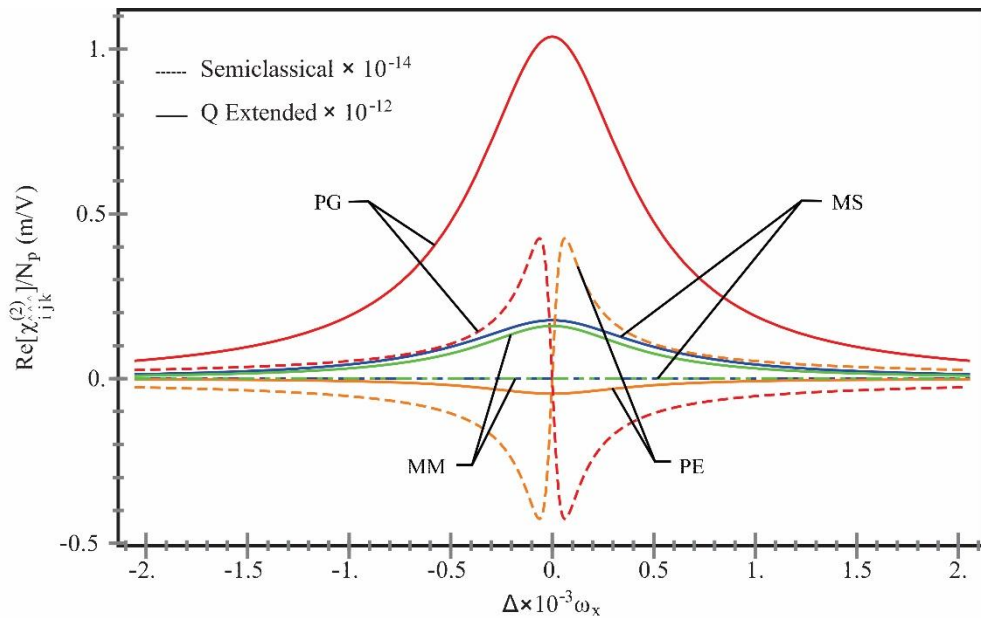


Fig. 10 Comparación entre los valores de la susceptibilidad de segundo orden, en función de la asintonía, predichos por la TSE (líneas punteadas) y por la extensión cuántica —la interacción se supone con un estado coherente ($\bar{n} = 1$).

Los efectos de segundo orden predichos por la extensión cuántica, son superiores, para el caso particular analizado, hasta en dos órdenes de magnitud a los predichos por la TSE. Esto podría tener consecuencias interesantes puesto que fenómenos no lineales como la generación de segundo armónico y conversión paramétrica espontánea serían más eficientes que lo indicado por la TSE.

Las diferencias entre los valores predichos por la TSE y la extensión cuántica, se deben, como se indicó antes, a varios factores: primero, a que en la TSE se usa una definición de la susceptibilidad, en lugar de despejarla rigurosamente de las expresiones matemáticas resultantes de la solución perturbativa; segundo, a que la TSE restringe los estados de equilibrio del PC a ser diagonales y sus momentos de dipolo a ser antidiagonales; tercero, a que la cuantización del campo eléctrico no solo hace que la susceptibilidad dependa del estado de la radiación, sino que modifica el denominador de la expresión de la susceptibilidad de segundo orden, cambiando significativamente las alturas y las posiciones de las resonancias, no solo por cuanto se modifican las tasas de decaimiento, sino porque cambian frecuencias (ver **Sección 3.2.5.1**). Este hecho, ya lo mencionamos, indica que aun si se satisfacen todas las condiciones supuestas por la teoría semiclásica, la expresión para la susceptibilidad de segundo orden debe ser diferente a la predicha tanto por la TSE como por la extensión semiclásica aquí hecha. Este hecho puede usarse para determinar cuál de las expresiones provee una mejor descripción de la susceptibilidad de segundo orden.

5. NOTAS SOBRE LA VALIDEZ DE ESTE TRABAJO Y PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1 USO DE LA FORMULACIÓN DE INTERACCIÓN

Como es bien sabido, la evolución temporal de los sistemas cuánticos puede analizarse mediante las formulaciones equivalentes de Schrödinger, de Heisenberg o Dirac (*representación de interacción*). En la primera, la evolución del sistema en el tiempo recae sobre el vector de estado, mientras que los operadores permanecen constantes; en la segunda, evolucionan los operadores, mientras el vector de estado permanece; en la tercera, la evolución en el tiempo es, de alguna forma, compartida tanto por los vectores de estado como por los operadores.

En este trabajo, hemos empleado la representación de interacción para estudiar la evolución temporal de los estados del sistema. En esta formulación, la matriz de estado cambia en el tiempo según la fórmula:

$$5.1 \quad \frac{d\hat{\rho}_I(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_I(t), \hat{\rho}_I(t)] + \mathcal{L}_I(\hat{\rho}_I(t)).$$

Cuya estructura es idéntica a una ecuación de Schrödinger a la que se han adicionado procesos no hamiltonianos modelados mediante los términos de Lindblad $\mathcal{L}_I(\hat{\rho}_I(t))$.

Los operadores en la representación de interacción, están relacionados con los operadores en la imagen de Schrödinger mediante la transformación unitaria:

$$5.2 \quad \hat{A}_I = \hat{U}_0^\dagger(t) \hat{A}_S \hat{U}_0(t).$$

Mientras que los estados entre ambos formalismos se relacionan de acuerdo con la regla:

$$5.3 \quad \hat{\rho}_0 = \hat{U}_0(t) \hat{\rho}_S \hat{U}_0^\dagger(t).$$

Separando el hamiltoniano total del sistema de la forma:

$$5.4 \quad \hat{H} = \hat{H}_\omega + (\hat{H}_M + \hat{H}_{dip}) = \hat{H}_\omega + \hat{H}_{int},$$

tenemos que:

$$5.5 \quad \hat{U}_0(t) = \exp\left(\frac{-i}{\hbar} \hat{H}_\omega t\right) = e^{-i\omega a^\dagger a t}$$

y

$$5.6 \quad \hat{U}_1(t) = \exp\left(\frac{-i}{\hbar} \hat{H}_{int} t\right)$$

Por tanto, con esa separación particular del hamiltoniano, tenemos que:

$$5.7 \quad \begin{aligned} \hat{H}_I(t) &= \hat{U}_0^\dagger(t) \hat{H}_{int} \hat{U}_0(t) = \hat{U}_0^\dagger(t) (\hat{H}_M + \hat{H}_{dip}) \hat{U}_0(t) \\ \hat{H}_I(t) &= \hat{H}_M + \hat{U}_0^\dagger(t) \hat{H}_{dip} \hat{U}_0(t), \end{aligned}$$

puesto que el hamiltoniano de la materia conmuta con $\hat{U}_0(t)$.

Además, el momento de dipolo en la representación de interacción es igual al momento de dipolo en la representación Schrödinger ($\hat{\mu}_I = \hat{\mu}_S = \hat{\mu}$), puesto que el momento de dipolo conmuta con $\hat{U}_0(t)$. En contraste, los operadores de creación y destrucción del campo eléctrico toman, en este caso, la misma forma que en el cuadro de Heisenberg:

$$5.8 \quad \hat{a}_I(t) = \hat{a}_S e^{-i\omega t}$$

y

$$5.9 \quad \hat{a}_I^\dagger(t) = \hat{a}_S^\dagger e^{i\omega t}.$$

En consecuencia, el campo eléctrico queda representado por:

$$5.10 \quad \hat{\mathbf{E}}_I = \hat{\mathbf{E}}(t) = \mathbf{e} \left(\hat{E}_S^{(\omega)} e^{-i\omega t} + \hat{E}_S^{(-\omega)} e^{i\omega t} \right) = i \left(\frac{\hbar\omega}{2\varepsilon_0 V} \right)^{1/2} \mathbf{e} \left(\hat{a}_S e^{-i\omega t} - \hat{a}_S^\dagger e^{i\omega t} \right)$$

Y la interacción dipolar vale:

$$5.11 \quad \hat{H}_{dip,I} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \hat{\mathbf{E}}(t)$$

Por otro lado, para los términos de Lindblad de nuestro interés se cumple que:

$$5.12 \quad \begin{aligned} L_I(\hat{\rho}_I(t)) &= \hat{O}_I \hat{\rho}_I O_I^\dagger - \frac{1}{2} O_I^\dagger \hat{O}_I \hat{\rho}_I - \frac{1}{2} \hat{\rho}_I O_I^\dagger \hat{O}_I \\ &= \hat{O} \hat{\rho}_I O^\dagger - \frac{1}{2} O^\dagger \hat{O} \hat{\rho}_I - \frac{1}{2} \hat{\rho}_I O^\dagger \hat{O} = \mathcal{L}(\hat{\rho}_I(t))' \end{aligned}$$

donde \hat{O} puede ser cualquiera de los operadores $a, a^\dagger, \sigma^\dagger, \sigma^-, \sigma_z$. Esto se da porque las exponenciales se cancelan: en el caso de operadores de materia, puesto que conmutan con $\hat{U}_0(t)$ en la ec. 5.5, y en el caso de los operadores de campo, porque aparecen siempre con su hermítico conjugado en todas las contribuciones del tipo 5.11. Teniendo en cuenta todo lo expuesto, la ecuación de movimiento para el estado $\hat{\rho}_I(t)$, en el cuadro de interacción, tiene la forma:

$$5.13 \quad \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}_M - \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \hat{\mathbf{E}}(t), \hat{\rho}(t) \right] + \mathcal{L}(\hat{\rho}(t)),$$

donde hemos prescindido del subíndice I para la matriz densidad pues resulta superfluo. Igualmente, los subíndices S para los operadores, son innecesarios, siempre que recordemos que la representación a utilizar para los mismos es la de Schödinger.

Esta forma específica de la ecuación de ecuación maestra —5.13—, derivada de la separación del hamiltoniano 5.4 en el formalismo de interacción, es la que se usa a lo largo del **Capítulo 3**, para calcular las expresiones de las susceptibilidades eléctricas generalizadas.

5.2 MODIFICACIONES A LA ECUACIÓN MAESTRA

Podría criticársele a este trabajo el hecho de usar ecuaciones maestras fenomenológicas, en lugar de usar una ecuación maestra de carácter más general con términos de Lindblad, acorde con la teoría de sistemas cuánticos abiertos en el régimen de Born-Markov. Sin embargo, como mostraremos a continuación, una ecuación maestra del tipo Lindblad, bastante general, puede reducirse, en ciertos casos, a ecuaciones fenomenológicas como la 2.10 y la 3.10.

$$5.14 \quad \frac{\partial \rho_{knlm}}{\partial t} = -i\omega_{kl}\rho_{knlm} + \frac{i}{\hbar} \left[\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \hat{\mathbf{E}}(t), \rho \right]_{knlm} - \mathcal{L}(\rho)_{knlm}.$$

Donde, por ejemplo, se pueden considerar los términos no hamiltonianos del tipo:

$$5.15 \quad \begin{aligned} \mathcal{L}(\rho) = & \frac{\kappa}{2} (2a\rho a^\dagger - a^\dagger a\rho - \rho a^\dagger a) + \frac{P_m}{2} (2\sigma^\dagger \rho \sigma^- - \sigma^- \sigma^\dagger \rho - \rho \sigma^- \sigma^\dagger) \\ & + \frac{\gamma}{2} (2\sigma^- \rho \sigma^\dagger - \sigma^\dagger \sigma^- \rho - \rho \sigma^\dagger \sigma^-) \\ & + \frac{P_f}{2} (2a^\dagger \rho a - a a^\dagger \rho - \rho a a^\dagger) + \frac{\gamma_\varphi}{2} (\sigma_z \rho \sigma_z - \rho). \end{aligned}$$

Por simplicidad, en 5.15 hemos omitido los gorros sobre los operadores. En esa ecuación, los términos proporcionales a κ están relacionados con las pérdidas de la cavidad; los proporcionales a P_m , con el bombeo incoherente de la materia, los proporcionales a γ con la emisión espontánea, los proporcionales a P_f , con el bombeo de fotones y los proporcionales a γ_φ con la decoherencia del sistema. Un elemento de matriz genérico tiene la estructura:

$$5.16 \quad \begin{aligned} \mathcal{L}(\rho)_{kn,lm} = & \frac{\kappa}{2} (2\langle kn|a\rho a^\dagger|lm\rangle - \langle kn|a^\dagger a\rho|lm\rangle - \langle kn|\rho a^\dagger a|lm\rangle) \\ & + \frac{P_m}{2} (2\langle kn|\sigma^\dagger \rho \sigma^-|lm\rangle - \langle kn|\sigma^- \sigma^\dagger \rho|lm\rangle - \langle kn|\rho \sigma^- \sigma^\dagger|lm\rangle) \\ & + \frac{\gamma}{2} (2\langle kn|\sigma^- \rho \sigma^\dagger|lm\rangle - \langle kn|\sigma^\dagger \sigma^- \rho|lm\rangle - \langle kn|\rho \sigma^\dagger \sigma^-|lm\rangle) \\ & + \frac{P_f}{2} (2\langle kn|a^\dagger \rho a|lm\rangle - \langle kn|a a^\dagger \rho|lm\rangle - \langle kn|\rho a a^\dagger|lm\rangle) \\ & + \frac{\gamma_\varphi}{2} (\langle kn|\sigma_z \rho \sigma_z|lm\rangle - \langle kn|\rho|lm\rangle). \end{aligned}$$

Recordando la acción de los operadores de creación a^\dagger y destrucción a de fotones:

$$5.17 \quad \begin{aligned} a|n\rangle &= \sqrt{n}|n-1\rangle & a^\dagger|n\rangle &= \sqrt{n+1}|n+1\rangle \\ \langle n|a^\dagger a|m\rangle &= n\delta_{nm} & \langle n|a a^\dagger|m\rangle &= (m+1)\delta_{nm}, \end{aligned}$$

podemos representar la expresión anterior de la siguiente guisa:

$$\begin{aligned}
\mathcal{L}(\rho)_{kn,lm} = & \frac{\kappa}{2} \left(2\sqrt{n+1}\sqrt{m+1}\rho_{kn+1,lm+1} - (n+m)\rho_{kn,lm} \right) \\
& + \frac{P_m}{2} \left(2\langle k|\sigma^\dagger \langle n|\rho|m\rangle\sigma^-|l\rangle - \langle k|\sigma^-\sigma^\dagger \langle n|\rho|lm\rangle - \langle kn|\rho|m\rangle\sigma^-\sigma^\dagger|l\rangle \right) \\
& + \frac{\gamma}{2} \left(2\langle k|\sigma^- \langle n|\rho|m\rangle\sigma^\dagger|l\rangle - \langle k|\sigma^\dagger\sigma^- \langle n|\rho|lm\rangle - \langle kn|\rho|m\rangle\sigma^\dagger\sigma^-|l\rangle \right) \\
& + \frac{P_f}{2} \left(2\sqrt{n}\sqrt{m}\rho_{kn-1,lm-1} - (n+1+m+1)\rho_{kn,lm} \right) \\
& + \frac{\gamma_\varphi}{2} \left(\langle k|\sigma_z \langle n|\rho|m\rangle\sigma_z|l\rangle - \rho_{kn,lm} \right).
\end{aligned}$$

Considerando ahora la acción de los operadores de escalera σ^\dagger, σ^- y de inversión de población σ_z , sobre nuestro sistema de dos niveles activos:

$$\begin{aligned}
5.18 \quad \sigma^\dagger |k\rangle &= |1\rangle\langle 0|k\rangle = \delta_{k,0} |1\rangle \\
\sigma^- |k\rangle &= |0\rangle\langle 1|k\rangle = \delta_{k,1} |0\rangle \\
\sigma_z |k\rangle &= (|1\rangle\langle 1| - |0\rangle\langle 0|)|k\rangle = (2\delta_{k,1} - 1)|k\rangle,
\end{aligned}$$

obtenemos esta expresión para los elementos de matriz de los términos de Lindblad:

$$\begin{aligned}
5.19 \quad \mathcal{L}(\rho)_{kn,lm} = & \frac{\kappa}{2} \left[2\sqrt{n+1}\sqrt{m+1}\rho_{kn+1,lm+1} - (n+m)\rho_{kn,lm} \right] \\
& + \frac{P_m}{2} \left[2\delta_{l,1}\delta_{k,1}\rho_{0n,0m} - \rho_{kn,lm} (\delta_{k,0} + \delta_{l,0}) \right] \\
& + \frac{\gamma}{2} \left[2\delta_{l,0}\delta_{k,0}\rho_{1n,1m} - \rho_{kn,lm} (\delta_{k,1} + \delta_{l,1}) \right] \\
& + \frac{P_f}{2} \left[2\sqrt{nm}\rho_{kn-1,lm-1} - (n+1+m+1)\rho_{kn,lm} \right] \\
& + \frac{\gamma_\varphi}{2} \left[\delta_{k,1}\delta_{l,1} - \delta_{k,1}\delta_{l,0} - \delta_{k,0}\delta_{l,1} + \delta_{k,0}\delta_{l,0} - 1 \right] \rho_{kn,lm}.
\end{aligned}$$

Podemos reescribir la expresión 5.19 usando los operadores $\Delta_{r,s}^{\pm}$ que operan únicamente sobre los elementos de la matriz densidad, elevando o bajando los índices r y s en una unidad:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}(\rho)_{kn,lm} = & \left\{ \frac{\kappa}{2} \left[2\sqrt{n+1}\sqrt{m+1}\Delta_{n,m}^+ - (n+m) \right] \right. \\
 & + \frac{P_m}{2} \left[2\Delta_{k,l}^- (\delta_{l,1}\delta_{k,1}) - (\delta_{k,0} + \delta_{l,0}) \right] + \frac{\gamma}{2} \left[2\Delta_{k,l}^+ (\delta_{l,0}\delta_{k,0}) - (\delta_{k,1} + \delta_{l,1}) \right] \\
 5.20 & + \frac{P_f}{2} \left[2\sqrt{nm}\Delta_{n,m}^- - (n+1+m+1) \right] \\
 & \left. + \frac{\gamma_\varphi}{2} \left[\delta_{k,1}\delta_{l,1} - \delta_{k,1}\delta_{l,0} - \delta_{k,0}\delta_{l,1} + \delta_{k,0}\delta_{l,0} - 1 \right] \right\} \rho_{kn,lm} = \gamma_{kn,lm} \rho_{kn,lm}
 \end{aligned}$$

De donde es claro que podemos definir unas tasas de decaimiento generalizadas $\gamma_{kn,lm}$, que permiten reescribir la ecuación maestra del tipo Lindblad (5.14) de la forma 3.10, y por tanto, que la ecuación maestra utilizada para la extensión completamente cuántica es válida. Además, aquí podemos ver también que esas tasas tienen contribuciones aditivas que dependen separadamente de la materia y la radiación $\gamma_{kn,lm} = \gamma_{k,l} + \gamma_{n,m}$, como habíamos propuesto al hacer las gráficas (ec. 3.51).

Para el caso de los estados Coherentes, que son aquellos para los que esta teoría se adapta mejor, y asumiendo que se cumple la condición de acople débil o aproximación de Born (ec. 3.42), tenemos que:

$$\begin{aligned}
 \rho_{n,m}^{(0)} &= e^{-\bar{n}} \alpha^n \alpha^{*m} (n!m!)^{-1/2} \\
 \rho_{n+1,m+1}^{(0)} &= e^{-\bar{n}} \alpha^{n+1} \alpha^{*m+1} ((n+1)!(m+1)!)^{-1/2} = \rho_{n,m}^{(0)} \bar{n} ((n+1)(m+1))^{-1/2} \\
 \rho_{n-1,m-1}^{(0)} &= e^{-\bar{n}} \alpha^{n-1} \alpha^{*m-1} ((n-1)!(m-1)!)^{-1/2} = \rho_{n,m}^{(0)} \bar{n}^{-1} (nm)^{1/2}
 \end{aligned}$$

Por ende, la relación 5.20 se torna:

$$\begin{aligned}
5.21 \quad \mathcal{L}(\rho)_{kn,lm} = & \left\{ \frac{\kappa}{2} [2\bar{n} - n - m] + \frac{P_m}{2} [2\Delta_{k,l}^- (\delta_{l,1}\delta_{k,1}) - (\delta_{k,0} + \delta_{l,0})] \right. \\
& + \frac{\gamma}{2} [2\Delta_{k,l}^+ (\delta_{l,0}\delta_{k,0}) - (\delta_{k,1} + \delta_{l,1})] + \frac{P_f}{2} \left[2\frac{nm}{\bar{n}} - n - m - 2 \right] \\
& \left. + \frac{\gamma_\phi}{2} [\delta_{k,1}\delta_{l,1} - \delta_{k,1}\delta_{l,0} - \delta_{k,0}\delta_{l,1} + \delta_{k,0}\delta_{l,0} - 1] \right\} \rho_{k,l} \rho_{n,m}
\end{aligned}$$

En 5.21 podemos ver que las contribuciones relacionadas con $\Delta_{k,l}^\pm$ son nulas para algunos estados y pueden despreciarse para otros si $P_m \approx \gamma$. Esa ecuación también muestra que la rata de decaimiento 4.3c, que hemos usado para algunas gráficas, es plausible para estados coherentes si el bombeo de fotones es pequeño comparado con las pérdidas de la cavidad ($P_f < \kappa$).

El uso de formas más generales de la ecuación maestra queda como proyecto a futuro y el Grupo de Física Atómica y Molecular de la Universidad de Antioquia ya viene avanzando en ese sentido [27]. También puede continuarse este trabajo mediante la aplicación de una ecuación maestra más general al cálculo de la susceptibilidad de otros estados cuánticos de la luz, como estados squeezed y estados gato, incluso en los mismos estados número y térmicos, que, como vimos antes, solo pueden calcularse de manera aproximada usando la ecuación maestra 3.10. Otra posibilidad es la de ampliar este análisis al caso no-markoviano.

5.3 VERIFICACIONES EXPERIMENTALES

Podría ser objeto de otra tesis doctoral el verificar las predicciones y consecuencias de este trabajo, que resultaron ser tanto más ricas como más extrañas de lo que esperábamos en un principio. Dado que una de ellas, la predicción de que las susceptibilidades no lineales de orden par no necesariamente son nulas en estructuras centrosimétricas, choca contra una de las ideas más connotadas de la óptica no lineal canónica, dejaremos aquí la propuesta de un método experimental para intentar demostrarla.

La idea es tratar de generar un efecto no lineal de segundo orden en un material con simetría de inversión macroscópica, que pueda diferenciarse claramente de los efectos no lineales de tercer orden que se producen en dichos materiales y en el que pueda demostrarse que las contribuciones debidas a rupturas de simetría en las superficies del

material, impurezas, efectos fotoinducidos, efectos de cuadrupolo eléctrico y efectos de momentos dipolares magnéticos, son despreciables.

El experimento propuesto es el siguiente: determinar, mediante técnicas interferométricas, y con un láser de baja intensidad, cómo cambia el índice de refracción de una muestra de SiO_2 de alta pureza (o cualquier otro material centrosimétrico), cuando se le aplica un voltaje determinado. En este caso, si el cambio en el índice de refracción se genera por efectos de tercer orden, éste debe ser proporcional al cuadrado del voltaje aplicado y, si genera por efectos de segundo orden (es decir, si $\chi^{(2)} \neq 0$), debe ser proporcional a la primera potencia del voltaje aplicado, tal como se explicó en las secciones **1.3.2** y **1.3.3**. En el ajuste matemático de los datos experimentales es posible encontrar que el corrimiento de las franjas, y por ende el cambio en el índice de refracción, sea del tipo:

$$5.22 \quad \Delta n = aE_{dc}^2 + bE_{dc} + c .$$

De acuerdo con la TSE, el coeficiente b de esta curva debería ser nulo (experimentalmente debería encontrarse que es mucho más pequeño que el coeficiente a). Si se encontrara que b es comparable con, o mayor que a , obtendríamos una importantísima evidencia a favor de la predicción obtenida en este trabajo, dado que:

- La composición de la muestra garantiza que los efectos de las impurezas son despreciables.
- Las contribuciones de cuadrupolo eléctrico, dipolo magnético y efectos fotoinducidos, son despreciables por ser un campo estático el responsable de los efectos no lineales y por usarse un láser de baja intensidad.
- Al deberse el corrimiento de franjas a un cambio en el camino óptico, que ocurre en todo el material, los efectos de frontera pueden descartarse.

Mediante el proceso de polarización electrotérmica, Myers y sus colegas lograron inducir en una muestra de SiO_2 , una susceptibilidad de segundo orden $\chi^{(2)} \approx 10^{-12} \text{ m/V}$ [28]. Suponiendo que el coeficiente b en la ec. 5.22 es del mismo orden de magnitud, es necesario aplicar campos estáticos del orden de kV en una muestra con un espesor de unos pocos mm para obtener un cambio en el índice de refracción de magnitud cercana a 10^{-5} , que es perfectamente medible con un interferómetro de Michelson o con un Mach-Zender, usando un láser en el visible. La longitud de onda específica del láser no es de gran relevancia para esta medición, pero es conveniente usar longitudes de onda pequeñas, para obtener una mayor resolución.

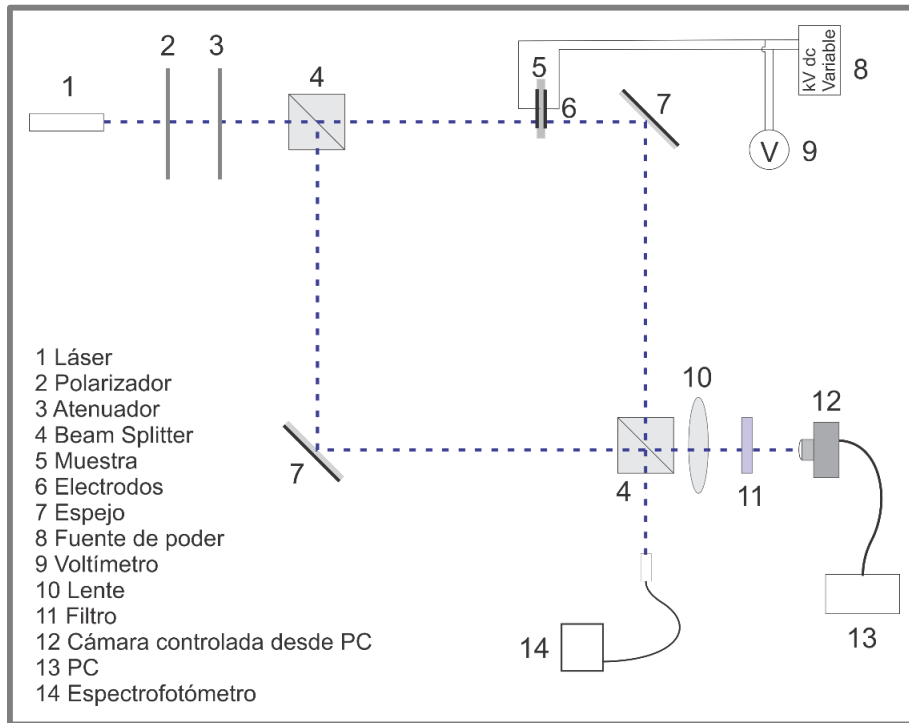


Fig. 1 Montaje propuesto para verificar la predicción de que $\chi^{(2)} \neq 0$ en materiales centrosimétricos.

En el experimento que ejecutamos no pudimos contar con el espectrofotómetro.

A pesar de que esta comprobación está más allá del alcance de este trabajo, una experiencia de este tipo se puso en marcha con la invaluable ayuda de algunos colegas y profesores⁴. El montaje utilizado es el descrito por la Fig. 1:

Hemos trabajado por años en el asunto; aun así, apenas tenemos unos pocos resultados preliminares debido a múltiples vicisitudes y a la falta de los equipos necesarios para ello en la Universidad de Antioquia. De las experiencias realizadas podemos concluir:

- 1) Después de que se aplica el campo estático, el corrimiento de las franjas se prolonga por horas, lo que indica que el estado de equilibrio no se alcanza, ni mucho menos, de manera inmediata. Esta situación es análoga a la que se relata en [29].
- 2) Una frecuencia de registro de las franjas de una imagen cada 5 minutos es adecuada para seguir las posiciones de las mismas y poder determinar el corrimiento total.
- 3) Resulta más adecuado para este propósito un interferómetro Mach-Zender que uno de Michelson. En este último, parte de la radiación se refleja hacia la cavidad del

⁴ La Profesora Fabiola Gómez, del Grupo de Física Atómica y Molecular de la UdeA, el Profesor Víctor Velásquez, de la UNAM de México y el Grupo de Óptica y Fotónica de la UdeA.

láser y con las horas termina por desestabilizarla, generando oscilaciones indeseadas en el patrón de interferencia.

- 4) La muestra presenta una especie de histéresis ante la aplicación del campo estático, y debe dejarse reposar por horas antes de intentar repetirse el experimento con ella.
- 5) La única serie de datos más o menos completa que tenemos arroja que la dependencia del índice de refracción con el voltaje aplicado sí es del tipo 5.22, con un $b \approx 10^{-4}$ y $a \approx 10^{-9}$, lo que indicaría que nuestra predicción es correcta. Este resultado, sin embargo, debe corroborarse con otras series de medidas similares y ampliando el número de puntos en la curva.

6. CONCLUSIONES

1. Hemos mostrado cómo puede generalizarse la teoría semiclásica estándar de la susceptibilidad eléctrica, tanto dentro del mismo marco semiclásico, como en un marco completamente cuántico.
2. La extensión en el marco semiclásico se hizo mediante la aceptación de estados de equilibrio y momentos de dipolo más generales que los impuestos en la teoría semiclásica estándar por las ecs. 2.4 y 2.22.
3. La extensión en el marco completamente cuántico se llevó a cabo siguiendo la misma receta de la extensión semiclásica, pero usando un campo eléctrico cuantizado, en todas las ecuaciones en que este aparecía.
4. El uso de la ecuación maestra fenomenológica 3.10, está plenamente justificado en una amplia variedad de casos, como demostramos en la **sección 5.1**.
5. Tanto en la extensión semiclásica, como en la cuántica, se despejaron las expresiones para la susceptibilidad directamente de la relación que equipara el valor esperado de la polarización expresada, por un lado, como momento de dipolo y, por el otro, como serie de potencias en el campo eléctrico. Al hacer esto, en lugar de usar definiciones, como hace la teoría semiclásica estándar, surgen nuevas contribuciones que hacen que cada susceptibilidad dependa de las susceptibilidades de orden inferior a ella.
6. Ambas extensiones llevan a modificaciones importantes de los posibles valores que toman las susceptibilidades.
7. La consecuencia más importante de la extensión semiclásica es que las susceptibilidades de orden par no necesariamente son nulas para materiales centrosimétricos (**sección 2.2.5**). Esta es una predicción que chocha con la teoría estándar de la susceptibilidad eléctrica, pero que está plenamente justificada en el hecho de que las expresiones más generales para las susceptibilidades de orden par, incluyen casos en los que éstas pueden transformar como pseudomatrices. Estos casos se dan cuando el medio alcanza estados de equilibrio con valores no nulos en las entradas no diagonales de la matriz densidad que lo describe.
Sería de esperar evidencia experimental apabullante a favor de una concepción tan firme y generalizada como la que tiene la teoría semiclásica estándar de la susceptibilidad eléctrica, respecto a que las susceptibilidades de orden par son nulas en todos los materiales centrosimétricos; lejos de eso, una revisión de la bibliografía experimental permite ver que los materiales centrosimétricos sí generan múltiples fenómenos no lineales de orden par y que nunca se ha alcanzado un consenso real respecto a cuáles son las causas de esos fenómenos. Hemos dejado planteada aquí una posible ruta experimental (**sección 5.3**) para verificar nuestra predicción, y las

evidencias que hemos recabado hasta el momento, siguiendo esa ruta, parecen avalarla (esto necesita ser confirmado en trabajos futuros).

8. Otra consecuencia de la extensión semiclásica es que la susceptibilidad lineal de materiales en un estado de equilibrio con coherencias no es nula.
9. La consecuencia más importante de la extensión cuántica es que las formas funcionales de las susceptibilidades incluyen una dependencia con el estado cuántico de la luz (**secciones 3.2.2, 3.2.4**). Este hecho nos lleva a abandonar la idea de la susceptibilidad, y por tanto del índice de refracción, como propiedades intrínsecas de la materia. Y si bien la óptica no lineal ya apuntaba a eso, si se consideran fenómenos como el índice de refracción dependiente de la intensidad, la generalización cuántica aquí mostrada indica que esto se puede apreciar aún en efectos lineales con baja intensidad.
10. El método utilizado se adapta bien para campos coherentes, pero no lo hace tan bien para estados número o estados térmicos. Para estos casos la susceptibilidad apenas puede calcularse de manera aproximada. Obtener expresiones más confiables para estos dos últimos casos seguramente requiere de ecuaciones maestras diferentes.
11. La extensión completamente cuántica predice susceptibilidades dependientes del número medio de fotones cuando el material interactúa con un estado coherente (**sección 3.2.3.2**). A diferencia del fenómeno no lineal de tercer orden denominado índice de refracción dependiente de la intensidad, los que predécimos aquí son de primer y segundo orden y son más marcados cuando \bar{n} es muy pequeño (del orden de decenas de fotones, para los ejemplos vistos). Cuando \bar{n} se hace mayor, la susceptibilidad se acerca a un régimen semiclásico, en tanto que su valor prácticamente no depende del número de fotones (**secciones 4.2, 4.5**).
12. Las predicciones de la extensión completamente cuántica también pueden verificarse experimentalmente; incluso podría emplearse un método interferométrico similar al planteado en la **sección 5.3**, usando estados coherentes con muy pocos fotones.
13. La forma funcional predicha por la teoría semiclásica estándar para la susceptibilidad de primer orden, debe funcionar bien cuando se cumplen las condiciones 2.4, 2.22, 3.42 y 3.46. Por otro lado, hemos encontrado que, incluso cuando se cumplen esas condiciones, la expresión para la susceptibilidad de segundo orden predicha por la teoría semiclásica estándar, debe tener una corrección en las posiciones y anchuras de las resonancias (ec. 3.69), este hallazgo podría verificarse experimentalmente para determinar la validez de nuestros desarrollos.
14. Este trabajo puede tener impacto en muchos campos de la óptica, en especial cuando se experimenta con luz de ultra baja intensidad y luz confinada en microcavidades, en la espectroscopía cuántica, cuando se generan estados no clásicos de la luz o se desean calibrar contadores de fotones, y en general, cuando se requiera mayor precisión en los valores de las susceptibilidades.
15. El rango de aplicabilidad de la extensión más general aquí propuesta (la extensión cuántica), está limitado a los casos en que se cumple lo indicado en la **sección 5.2**. Para aplicaciones en circunstancias más generales, deberán emplearse ecuaciones

maestras más complejas, como la descrita por las relaciones 5.14 y 5.15. Estas ambiciones, así como las de posibles comprobaciones experimentales de las predicciones aquí hechas, quedan para trabajos futuros.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J.-L. Tambasco, G. Corrielli, R. J. Chapman, A. Crespi, O. Zilberberg, R. Osellame y A. Peruzzo, «Quantum interference of topological states of light,» *Science Advances*, vol. 4, 2018.
- [2] K. Ishizaki y S. Noda, «Manipulation of photons at the surface of three-dimensional photonic crystals,» *Nature*, vol. 460, p. 367, 7 2009.
- [3] S. John, «Light control at will,» *Nature*, vol. 460, p. 337, 7 2009.
- [4] A. Faraon, I. Fushman, D. Englund, N. Soltz, P. Petroff y J. Vučković, «Coherent generation of nonclassical light on a chip via photon-induced tunneling and blockade,» *Nat. Phys.*, vol. 4, pp. 859-863, 2008.
- [5] N. Bloembergen, *Nonlinear and Quantum Optics Vol 1*, Stefan University Press, 2002.
- [6] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics, Third Edition*, Academic Press, 2008.
- [7] M. Sugawara, H. Ebe, N. Hatori, M. Ishida, Y. Arakawa, T. Akiyama, K. Otsubo y Y. Nakata, «Theory of optical signal amplification and processing by quantum-dot semiconductor optical amplifiers,» *Phys. Rev. B*, vol. 69, nº 23, p. 235332, 6 2004.
- [8] E. Rosencher y P. Bois, «Model System for Optical Nonlinearities: Asymmetric Quantum Wells,» *Phys. Rev. B*, vol. 44, pp. 11315-11327, 1991.
- [9] F. Capasso, C. Sirtori y A. Y. Cho, «Coupled Quantum Well Semiconductors with Giant Electric Field Tunable Nonlinear Optical Properties in the Infrared,» *IEEE J. Q. Elec.k*, vol. 30, pp. 1313-1326, 1994.
- [10] D. A. R. Barkhouse, A. G. Pattantyus-Abraham, L. Levina y E. H. Sargent, «Thiols Passivate Recombination Centers in Colloidal Quantum Dots Leading to Enhanced Photovoltaic Device Efficiency,» *ACS Nano*, vol. 2, pp. 2356-2362, 11 2008.
- [11] E. H. Sargent, «Infrared photovoltaics made by solution processing,» *Nature Photonics*, vol. 3, p. 325, 6 2009.
- [12] L. C. Lew Yan Voon y L. R. Ram-Mohan, «Calculations of second-order nonlinear optical susceptibilities in III-V and II-VI semiconductor heterostructures,» *Phys. Rev. B*, vol. 50, nº 19, pp. 14421-14434, 11 1994.
- [13] R. Andrews, E. R. Pike, S. Sarkar y C. Adlard, «S,» *Pure Appl. Opt.*, vol. 174, pp. 293--, 1998.
- [14] P. D. Drummond y M. Hillery, *The Quantum Theory of Nonlinear Optics*, Cambridge University Press, 2014.
- [15] M. Hillery, «An Introduction to the Quantum Theory of Nonlinear Optics,» *Acta Physica Slovaca*, vol. 59, nº 1, pp. 1-80, 2009.
- [16] Y. R. Shen, *Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, 1984.

- [17] A. Feizpour, X. Xing y A. Steinberg, «Amplifying Single-Photon Nonlinearity Using Weak Measurement,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 133603, 9 2011.
- [18] K. Sakoda, *Optical Properties of photonic Crystals*, Second ed., Springer, Ed., Springer, 2004.
- [19] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters y G. Weinreich, «Generation of Optical Harmonics,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, nº 4, pp. 118-119, 8 1961.
- [20] R. W. Terhune, P. D. Maker y C. M. Savage, «Optical Harmonic Generation in Calcite,» *P.R.L.*, vol. 8, pp. 404-406, 1962.
- [21] N. Bloembergen, R. K. Chang, S. S. Jha y C. H. Lee, «Second-harmonic generation in fibers,» *P.R.*, vol. 174, pp. 813-822, 1968.
- [22] R. W. Terhune y D. A. Weinberger, «Second-harmonic generation in fibers,» *J. Opt. Soc. Am*, vol. 4, pp. 661-674, 1987.
- [23] U. Osterberg y W. Margulis, «Experimental Studies on Efficient Frequency Doubling in Glass Optical Fibers,» *Opt. Lett.*, vol. 12, pp. 57-59, 1987.
- [24] D. Guidotti y T. A. Driscoll, «Second-Harmonic Generation in Centro-Symmetric Semiconductors,» *Il Nuovo Cimento*, vol. 8, pp. 385-416, 1986.
- [25] Y. Fujii, B. Kawasaki, K. Hill y D. Johnson, «Sum-frequency light generation in optical fibers,» *Opt. Lett.*, vol. 5, pp. 48-50, 1980.
- [26] D. Englund, A. Majumdar, M. Bajcsy, A. Faraon, P. Petroff y J. Vučković, «Ultrafast Photon-Photon Interaction in a Strongly Coupled Quantum Dot-Cavity System,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, nº 9, p. 093604, 3 2012.
- [27] A. A. P. Lamadrid, «Cálculo de la Respuesta Óptica No Lineal en una Nanoestructura,» 2018.
- [28] R. A. Myers, N. Mukherjee y S. R. J. Brueck, «Large second-order nonlinearity in poled fused silica,» *Opt. Lett.*, vol. 16, pp. 1732-1734, 1991.
- [29] U. Österberg y W. Margulis, «Dye laser pumped by Nd:YAG laser pulses frequency doubled in a glass optical fiber,» *Opt. Lett.*, vol. 11, pp. 516-518, 8 1986.
- [30] A. I. Y Yamamoto, *Mesoscopic Quantum Optics*, Wiley, 1999.
- [31] R. H. Stolen y H. W. K. Tom, «Self-organized phase-matched harmonic generation in optical fibers,» *Opt. Lett.*, vol. 12, pp. 585-587, 1987.
- [32] Y. Shih, «Entangled biphoton source - property and preparation,» *Rep. Prog. Phys.*, vol. 66, p. 1009, 2003.
- [33] A. Peres, *Quantum Theory: Concepts and Methods*, Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [34] N. B. Narozhny, J. J. Sanchez-Mondragon y J. H. Eberly, «Coherence versus incoherence: Collapse and revival in a simple quantum model,» *Phys. Rev. A*, vol. 23, nº 1, pp. 236-247, 1 1981.

- [35] O. V. Kibis, G. Y. Slepyan, S. A. Maksimenko y A. Hoffmann, «?,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, pp. 1-39, 2009.
- [36] L. Jacak, «Semiconductor quantum dots—towards a new generation of semiconductor devices,» *Eur. J. Phys.*, vol. 21 , pp. 487-497, 2000.
- [37] M. K. Gurnick y T. A. DeTemple, «Synthetic Nonlinear Semiconductors,» *IEEE J. Quantum Elect.*, vol. 19, pp. 791-794, 1983.
- [38] G. Grynberg, A. Aspect y C. Fabre, *Introduction to Quantum Optics From the Semi-classical Approach to Quantized Light*, Cambridge University Press, 2010.
- [39] C. C. Gerry y P. L. Knight, *Introductory Quantum Optics*, Cambridge University Press, 2005.
- [40] J. D. García, B. A. Rodríguez, F. G. Gómez y V. M. Velázquez, «Second Order Nonlinear Optical Processes in Centrosymmetric Materials,» 2018.
- [41] P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, Clarendon Press, 1981.
- [42] P. Cheben, R. Halir, J. H. Schmid, H. A. Atwater y D. R. Smith, «Subwavelength integrated photonics,» *Nature*, vol. 560, pp. 565-572, 8 2018.
- [43] D. C. Burnham y D. L. Weinberg, «Observation of Simultaneity in Parametric Production of Optical Photon Pairs,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 25, pp. 84-87, 1970.
- [44] H. P. Breuer y F. Petruccione, *The Theory of Open Quantum Systems*, Oxford University Press, 2002.
- [45] G. S. Agarwal y A. K. Patnaik, «Vacuum-induced coherences in radiatively coupled multilevel systems,» *Physical Review A*, vol. 63, 3 2001.
- [46] U. Österberg y W. Margulis, «Experimental studies on efficient frequency doubling in glass optical fibers,» *Opt. Lett.*, vol. 12, pp. 57-59, 1 1987.