

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

548.0:535

НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ

Л. Н. Овандер

ВВЕДЕНИЕ

Применение оптических квантовых генераторов (лазеров) к изучению конденсированных систем (кристалл, жидкость) позволило наблюдать целый ряд нелинейных оптических эффектов¹⁻⁷. Их существо можно пояснить следующим образом.

Допустим, например, что конденсированная система подвергается действию двух интенсивных потоков электромагнитного излучения с частотами ω_1 и ω_2 . Тогда в этой системе возникают потоки с частотами $2\omega_1$, $2\omega_2$, $\omega_1 \pm \omega_2$, т. е. образуются суммарные, разностные и удвоенные частоты. Если система обладает поглощением хотя бы в одной из спектральных областей $2\omega_1$, $2\omega_2$ или $\omega_1 + \omega_2$, то оказывается возможным наблюдать так называемое двухфотонное поглощение, т. е. исчезают два фотона и возбуждается некоторое состояние конденсированной системы, энергия которого равна сумме энергий фотонов. Указанные выше процессы называются нелинейными. В этих процессах принимают участие более чем два элементарных возбуждения (фотона, фонона и т. п.). Они в ряде случаев становятся заметными лишь при достаточно больших интенсивностях первичных потоков. Интересно отметить, что подобного рода явления в микроволновом и радиодиапазоне были известны сравнительно давно. Это связано с тем, что необходимые для наблюдения нелинейных эффектов потоки большой мощности первоначально удалось получить именно в микроволновом и радиодиапазоне; лишь совсем недавно потоки большой мощности удалось получить и в оптической области спектра. В настоящем обзоре мы ограничимся главным образом рассмотрением нелинейных эффектов III порядка для оптического диапазона.

Отметим, что некоторые нелинейные эффекты могут иметь место и при слабых интенсивностях падающих потоков излучения. Так, давно известное комбинационное рассеяние в кристаллах, по сути дела, представляет собой нелинейный процесс; оно является следствием взаимодействия электромагнитной волны с колебаниями решетки. Наконец, обычное поглощение, которое можно рассматривать как превращение энергии электромагнитных волн в колебания решетки, также в определенном смысле является нелинейным процессом.

Кристалл при взаимодействии с потоками электромагнитных излучений выступает, как это указывалось С. И. Вавиловым⁸, в качестве преобразователя энергии электромагнитного излучения. Рассмотрим здесь более подробно некоторые, в дальнейшем представляющие для нас наибольший интерес, этапы этого преобразования.

Пусть на кристалл падает электромагнитное излучение, характеризующееся частотами ω_1 и ω_2 . При прохождении электромагнитного излучения через границу кристалл — вакуум в кристалле возникают собственные нормальные колебания с соответствующими частотами.

Эти колебания представляют собой колебания электронов и ядер кристалла, связанные с колебаниями электромагнитного поля. Строго говоря, механические колебания частиц нельзя отделить от электромагнитных. О такой ситуации иногда говорят как о «смешивании» состояний экситонов и поперечных фотонов. В результате «смешивания» образуются наблюдаемые оптические волны, т. е. нормальные собственные колебания или реальные экситоны (экситоны с учетом запаздывания)⁹⁻¹⁵.

Эти собственные колебания лишь в нулевом приближении можно считать независимыми, учет ангармонизма приводит к тому, что колебания обмениваются энергией. Состояние кристалла, характеризующееся достаточно интенсивными колебаниями с частотами ω_1 , ω_2 , имеет вероятность перейти в состояния с частотами $2\omega_1$, $2\omega_2$, $\omega_1 + \omega_2$. Последние в свою очередь создают электромагнитные волны с указанными частотами, и приемник регистрирует удвоенную, суммарную и разностную частоты.

Явление комбинационного рассеяния рассмотрим аналогичным путем. Для конкретности ограничимся вначале стоксовой компонентой. Падающий световой поток возбуждает в кристалле нормальное колебание с частотой ω_0 , которое превращается в два колебания с частотами ω_1 и ω_2 , $\omega_0 = \omega_1 + \omega_2$. Колебание с частотой ω_1 индуцирует электромагнитные волны, которые регистрируются как стоксова компонента спектра комбинационного рассеяния, а колебание с частотой ω_2 (фонон) в дальнейшем превращается в тепло. Антистоксова компонента рассматривается аналогично: колебания с частотами ω_0 и ω_2 , «сливаясь», образуют колебание с частотой $\omega_0 + \omega_2$. Последнее индуцирует электромагнитную волну, которая регистрируется как антистоксова компонента спектра комбинационного рассеяния.

Первой работой по теории нелинейных оптических процессов в кристаллах явилась, по-видимому, работа И. Е. Тамма¹⁶, посвященная теории комбинационного рассеяния. В этой работе комбинационное рассеяние рассматривалось как результат взаимодействия нормальных колебаний в кристалле. Однако работа И. Е. Тамма носила полуфеноменологический характер, поскольку коэффициенты ангармоничности здесь в явном виде не вычислялись. Между тем знание этих коэффициентов необходимо для определения основных характеристик комбинационного рассеяния. Конкретное вычисление коэффициентов ангармоничности, приведенных в¹⁶, оказалось возможным в рамках сравнительно недавно построенной микротeorии¹¹. Согласно этой теории гамильтониан системы (электроны, ядра и поле излучения) может быть разложен по степеням амплитуд кристаллических колебаний. Рассмотрение гамильтониана с точностью до второго порядка по амплитудам позволяет получить энергетический спектр нормальных колебаний в кристалле¹¹; учет оставшейся части гамильтониана приводит к нелинейным процессам¹⁸⁻²⁰.

Другой подход к задаче определения спектра нормальных колебаний кристалла используется в обычной кристаллооптике. Как известно (см., например,^{17,13}), знание тензора диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ позволяет определить показатели преломления, т. е. найти зависимость частоты нормального колебания от волнового вектора. Эта зависимость находится по формуле $\frac{\omega^2}{c^2} n^2 = k^2$, где ω — частота, c — скорость света в вакууме, n — показатель преломления, $\mathbf{k}$ — волновой вектор. В последние

годы было обращено внимание на существенность учета в ряде спектральных областей явления пространственной дисперсии^{13, 14}, которая, как известно, приводит к появлению некоторых новых эффектов (оптическая активность, анизотропия кубических кристаллов, добавочные волны и др.).

В настоящее время имеются несколько вариантов теории нелинейных оптических эффектов в кристаллах. В этой связи прежде всего отметим большую теоретическую работу Бломбергена с сотрудниками³⁰. В этой работе рассматривалось действие электромагнитной волны частоты ω на квантовомеханическую систему; находилась возмущенная волновая функция системы, а затем дипольный момент системы $\mathbf{P}$ в возмущенном состоянии как функция напряженности электрического поля волны $\mathbf{E}$. Величина дипольного момента была представлена в виде разложения

$$P_i = b_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \dots, \quad (1)$$

где b_{ij} и β_{ijk} — некоторые характеристики системы. Малым параметром этого разложения, если не иметь в виду область резонанса, является отношение E/E_0 , где E_0 — напряженность внутримолекулярного поля, $E_0 \sim 10^7$ в/см. Поскольку напряженность электрического поля E даже в лазерах не превышает $\sim 10^5$ в/см, отношение E/E_0 мало и составляет величину порядка 10^{-2} . Отметим, что в окрестности резонанса наряду с малым параметром E/E_0 может, вообще говоря, возникнуть большой параметр $\frac{\omega}{\nu}f$, где ν — ширина резонансной линии, а f — сила осциллято-

ра. Если, например, $\omega \sim 10^{15}$ сек⁻¹, $\nu \sim 10^{12}$ сек⁻¹, $f \sim 0,1$, то $\frac{\omega}{\nu}f \sim 10^2$ и вопрос о сходимости разложения (1) требует специального обсуждения. Если в разложении (1) ограничиться лишь линейным приближением, т. е. положить $\beta = 0 \dots$ и т. д., то мы приходим к обычной линейной теории, в рамках которой нелинейные эффекты отсутствуют. Если же мы учтем старшие члены разложения $\mathbf{P}$ по степеням $\mathbf{E}$ (т. е. будем считать $\beta \neq 0 \dots$), то нелинейные эффекты оказываются возможными. Используя (1) и уравнения Максвелла, можно показать (см. ³⁰), что под действием поля частоты ω благодаря наличию в (1) слагаемых, содержащих старшие степени поля $\mathbf{E}$, дипольный момент единицы объема также содержит старшие гармоники и, следовательно, в среде возникают волны с частотами 2ω , 3ω и т. д.

Подобного же рода соображения были использованы в работах^{28-32, 60-69} (см. также обзор⁷¹). Несколько другой путь был использован в работе Лаудона⁵⁷.

Здесь поле излучения квантовано и нелинейные оптические эффекты возникают в результате взаимодействия между кристаллом и излучением, которое рассматривается как слабое возмущение. Такой подход нам представляется более последовательным, поскольку в его рамках может быть рассмотрен, например, такой вопрос, как радиационная ширина. Однако отмеченные трудности в окрестности резонансов сохраняются и здесь.

Отметим также работу⁷², где было учтено влияние квадрупольных переходов на нелинейные эффекты. Эти переходы становятся актуальными в кристаллах с центром инверсии, где нелинейные эффекты третьего порядка в дипольном приближении запрещены. В работе⁷³ рассмотрено взаимодействие излучения со свободными электронами, которое также приводит к появлению суммарных гармоник.

Работа⁷⁴ посвящена расчету длины когерентного взаимодействия излучения в нелинейной среде, а в⁷⁵ рассмотрена задача о прохождении случайных сигналов через нелинейную среду. Вопрос о наличии

флуктуаций нелинейных эффектов, обусловленных разбросом фаз и амплитуд различных мод, рассмотрен в работе ⁷⁶.

Указанные выше работы ^{28-32, 60-69, 57, 72-76} качественно верно описывают нелинейные оптические эффекты в диэлектриках. Однако применимость их результатов ограничена малыми силами осцилляторов переходов в кристалле и областью частот, достаточно удаленных от полос поглощения (более подробно см. § 7). Все эти ограничения естественным образом снимаются, если в качестве состояний невозмущенной задачи использовать состояния, отвечающие возбуждению в кристалле реальных световых волн в среде (экситоны с учетом запаздывания) (см. работы ^{11, 18, 19}). В этих работах было показано, что теория нелинейных оптических эффектов может быть развита на основе метода, использованного в ¹¹, который позволяет (см. ^{18, 19}) наряду с квадратичными слагаемыми в гамильтониане (собственно говоря, в ¹¹ исследование было ограничено именно квадратичными слагаемыми) строго выделить ангармонические слагаемые третьего порядка.

Конкретное выделение слагаемых третьего порядка, отвечающих рассеянию световых волн на фононах, было сделано вначале в работе ¹⁸, что позволило рассмотреть длинноволновый край полосы поглощения. В отличие от ¹⁸, в работах ^{19, 20} развита теория, позволяющая с единой точки зрения рассмотреть взаимодействие нормальных колебаний любой природы и описать такие явления, как удвоение частоты, эффект образования суммарной гармоник, явление двухфотонного поглощения, соответствующую ему люминесценцию. Указанный подход позволяет построить микротеорию комбинационного рассеяния в кристаллах и дать объяснение особенностей рассеяния в пьезоэлектриках. В ней отсутствуют трудности, которые имеют место в прежних теориях при рассмотрении нелинейных эффектов в окрестности резонанса.

Особенностью работ ¹⁸⁻²⁰, которые лежат в основе нижеследующего изложения, является то, что в них взаимодействие между полем излучения и кристаллом не предполагается слабым. Это обстоятельство оказывается существенным, поскольку в ряде спектральных областей взаимодействие между полем излучения и кристаллом действительно не является слабым. Учет этого обстоятельства приводит к ряду наблюдаемых эффектов, которые не могут быть рассмотрены в рамках теории возмущений по указанному выше взаимодействию (см. § 7). Все отмеченные ранее вопросы будут более подробно освещены в дальнейшем. В первой главе излагается общая теория нелинейных эффектов, а в последующем изложении на основе этой теории рассматривается ряд конкретных эффектов.

1. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ НЕЛИНЕЙНЫХ ЭФФЕКТОВ

§ 1. Выражение для гамильтониана

Как мы уже указывали ранее, для исследования нелинейных эффектов в полном гамильтониане системы, включающей электроны, ядра и поле излучения, необходимо выделить члены ангармонизма. Если в этом гамильтониане ограничиться лишь учетом слагаемых квадратичных по амплитудам колебаний кристалла, то соответствующее выражение может быть точно диагонализировано. Существенно отметить, что возникающие при этом нормальные колебания суть не что иное, как электромагнитные волны в среде, подчиняющиеся уравнениям Максвелла ²¹. Поэтому, рассматривая в дальнейшем члены ангармонизма в рамках теории возмущений, мы тем самым предполагаем, что электромагнитные волны

в среде, удовлетворяющие линейным уравнениям Максвелла, являются хорошим нулевым приближением теории.

В связи со сказанным, в настоящей главе будет проведено выделение слагаемых, существенных для описания нелинейных процессов.

Везде в дальнейшем мы ограничимся рассмотрением оптических свойств кристалла в таких спектральных областях, которые не соответствуют возбуждению в кристалле свободных носителей тока. Следовательно, по сути дела, мы ограничимся изучением нелинейных оптических эффектов в области экситонных полос поглощения.

Первоначально ограничимся рассмотрением молекулярного кристалла с фиксированными молекулами; это означает, что центры тяжести и направления главных осей инерции молекул фиксированы, однако в молекуле могут происходить внутримолекулярные колебания. О том, какие изменения возникают в теории при отказе от этих ограничений, будет сказано ниже.

Если использовать кулоновскую калибровку поля электромагнитного излучения ²², то гамильтониан системы можно записать в виде

$$H = H_1 + H_2 + H_3, \quad (1,1)$$

где H_1 — гамильтониан кристалла, в котором учтено лишь мгновенное кулоновское взаимодействие между зарядами, H_2 — гамильтониан поля поперечных фотонов, H_3 — взаимодействие между полем этих фотонов и зарядами.

В рассматриваемом приближении, следуя ¹¹, запишем гамильтониан кристалла в виде

$$H_1 = \sum_{f,s} E_f b_{f,s}^\dagger b_{f,s} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{s \neq s_1 \\ f,s; f',s; f,s_1; f',s_1}} V_{s,s_1}(f,s; f',s; f,s_1; f',s_1) b_{f,s}^\dagger b_{f',s_1}^\dagger b_{f',s} b_{f,s_1}, \quad (1,2)$$

где s — номер ячейки кристалла, f — совокупность индексов, которые дают номер молекулы в ячейке и номер уровня в молекуле, E_f — уровни невозмущенной молекулы, $V(\dots)$ — матричные элементы оператора взаимодействия между молекулами, $b_{f,s}$, $b_{f,s}^\dagger$ — так называемые паулиевские операторы. Эти операторы характеризуют возникновение и уничтожение f -го состояния в s -й ячейке и подчиняются соотношениям коммутации

$$b_i b_i^\dagger + b_i^\dagger b_i = 1, \\ b_i b_i^\dagger - b_i^\dagger b_i = 0, \quad i \neq i'$$

(i — сокращенное обозначение fs).

Гамильтониан поперечных фотонов имеет вид ²²

$$H_2 = \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}}, \quad (1,3)$$

где $\mathbf{q}$ — волновой вектор фотона, j — номер поляризации, $a_{\mathbf{q}}^\dagger$, $a_{\mathbf{q}}$ — операторы рождения и уничтожения фотонов.

Оператор взаимодействия H_3 состоит из двух слагаемых ²²:

$$H_3 = H_3^I + H_3^{II} = - \sum_{s,p} \frac{e_p}{m_p c} (\mathbf{I}_{s,p}, \mathbf{A}\{\mathbf{r}_{s,p}\}) \cdot \sum_{s,p} \frac{e_p^2}{2m_p c} \mathbf{A}^2\{\mathbf{r}_{s,p}\}, \quad (1,4)$$

где p — индекс задающей номер молекулы в кристаллической ячейке и номер частицы (электрона или ядра) в молекуле, e_p , m_p , $\mathbf{I}_{s,p}$, $\mathbf{r}_{s,p}$ —

заряд, масса, оператор импульса, радиус-вектор s -й частицы в p -й ячейке соответственно, $A\{\mathbf{r}\}$ — векторный потенциал. Выражение (1,4) можно записать в представлении вторичного квантования через операторы a^+ , a и b^+ , b . Опуская подробности вычислений, которые можно найти в работе¹⁹, запишем окончательные выражения:

$$\left. \begin{aligned} H_3^I &= - \sum_{\mathbf{q}, f, f', s} \frac{e_p}{m_p} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{Vqc}} (I_f(\mathbf{q}) (I_{s,p})_{ff'}) \times \\ &\quad \times b_{f',s}^\dagger b_{f,s} [a_j(\mathbf{q}) e^{i(\mathbf{q}, \mathbf{r}(s,p))} + a_j^\dagger(\mathbf{q}) e^{-i(\mathbf{q}, \mathbf{r}(s,p))}], \\ H_3^{II} &= \frac{\pi\hbar}{V} \sum_{\mathbf{q}_1, j_1, \mathbf{q}_2, j_2} \frac{(I_{j_1}(\mathbf{q}_1), I_{j_2}(\mathbf{q}_2))}{V_{\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}} \{ a_{j_1}(\mathbf{q}_1) a_{j_2}(\mathbf{q}_2) \Phi(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) + \\ &\quad + 2a_{j_1}^\dagger(\mathbf{q}_1) a_{j_2}(\mathbf{q}_2) \Phi(\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1) + a_{j_1}^\dagger(\mathbf{q}_1) a_{j_2}^\dagger(\mathbf{q}_2) \Phi(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) \}, \end{aligned} \right\} \quad (1,5a)$$

где

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{q}) &= \sum_{f, f', s} \Psi_{ff'}(\mathbf{q}) b_{f',s}^\dagger b_{f,s}, \\ \Psi_{ff'}(\mathbf{q}) &= \left\{ \sum_p \frac{e_p^2}{m_p} e^{i(\mathbf{q}, \mathbf{r}(p))} \right\}_{f, f'}, \end{aligned}$$

$I_j(\mathbf{q})$ — единичный вектор, определяющий поляризацию фотона, V — объем кристалла; радиус-вектор $\mathbf{r}(p)$ определяет положение p -й частицы в ячейке.

Везде при последующем изложении предполагается, что подавляющее большинство молекул находится в основном состоянии и лишь незначительная часть в возбужденном. Это обстоятельство позволяет применить метод приближенного вторичного квантования, развитый Н. Н. Боголюбовым²³, т. е. вместо рассмотренных выше операторов Паули использовать операторы

$$B_{f,s} = b_{0,s}^\dagger b_{f,s}, \quad B_{f,s}^\dagger = b_{f,s}^\dagger b_{0,s} \quad (1,6)$$

(индекс $f = 0$ означает, что берется основное состояние). Эти операторы с точностью до отношения числа молекул в возбужденном состоянии к числу молекул в основном состоянии являются, как показано в¹¹, операторами Бозе.

§ 2. Выделение слагаемых второго и третьего порядков в исходном гамильтониане

Дальнейшая наша задача состоит в выделении в выражении для полного гамильтониана (1,1) слагаемых различных порядков по операторам $a_j(\mathbf{q})$, $B_{f,s}$. Эту процедуру проведем отдельно для каждого слагаемого (1,1).

Рассмотрим вначале оператор H_1 (см. (1,2)). В результате перехода в выражении для H_1 к операторам $B_{f,s}$ получаем следующее выражение:

$$H_1 = H_1^{(2)} + H_1^{(3)}, \quad (2,1)$$

где

$$\begin{aligned} H_1^{(2)} &= \sum_{f, s} E_f B_{f,s}^\dagger B_{f,s} + \frac{1}{2} \sum_{ss_1, ff'} \{ V_{s, s_1}(0, f, f', 0) B_{f,s}^\dagger B_{f',s_1} + \\ &\quad + V_{s, s_1}(f, 0, 0, f') B_{f,s} B_{f',s_1}^\dagger + V_{s, s_1}(0, f, 0, f') B_{f,s}^\dagger B_{f',s_1}^\dagger + \\ &\quad + V_{s, s_1}(f, 0, f', 0) B_{f,s} B_{f',s_1} \} \end{aligned} \quad (2,1a)$$

— квадратичная часть,

$$H_1^{(3)} = \frac{1}{2} \sum_{s, s_1 \{f\}} \{V_{s, s_1}(0, f, f', f'') B_{f, s}^+ B_{f', s_1} B_{f'', s_1}^+ + V_{s, s_1}(f, 0, f', f'') B_{f, s} B_{f', s_1} B_{f'', s_1}^+ + V_{s, s_1}(f, f', 0, f'') B_{f, s} B_{f', s}^+ B_{f'', s_1}^+ + V_{s, s_1}(f, 0, f', f'') B_{f, s} B_{f', s}^+ B_{f'', s}^+\} \quad (2,16)$$

— слагаемые третьего порядка.

Оператор (2,1а) диагонализуется с помощью замены

$$B_{f, s} = N^{-1/2} \sum_{\mu k} [B_{\mu}(\mathbf{k}) u_{f\mu}(k) e^{i(\mathbf{k}, \mathbf{r}(s))} + B_{\mu}^+(\mathbf{k}) v_{f\mu}^*(k) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}(s)}], \quad (2,2)$$

где N — число элементарных ячеек в кристалле, $\mathbf{r}(s)$ — радиус-вектор, определяющий положение s -й ячейки, $B_{\mu}(\mathbf{k})$ — новые операторы Бозе. Коэффициенты $u_{f\mu}$ и $v_{f\mu}$ определяются из системы уравнений

$$\begin{aligned} (E_f - E) u_f + \sum_{f'} (\Gamma_{ff'}^{(1)} u_{f'} + \Gamma_{ff'}^{(2)} v_{f'}) &= 0, \\ (E_f + E) v_f + \sum_{f'} (\Gamma_{ff'}^{(1)} v_{f'} + \Gamma_{ff'}^{(2)} u_{f'}) &= 0, \end{aligned} \quad (2,3)$$

где

$$\begin{aligned} \Gamma_{ff'} &= \sum_s V_{0s}(f, 0, 0, f') e^{i(\mathbf{k}, \mathbf{r}(s))}, \\ \Gamma_{ff'} &= \sum_s V_{0s}(0, f, 0, f') e^{i(\mathbf{k}, \mathbf{r}(s))}. \end{aligned} \quad (2,4)$$

При решении однородной системы уравнений (2,3) необходимо учесть условие нормировки, которое имеет вид

$$\sum_f (|u_f|^2 - |v_f|^2) = 1. \quad (2,5)$$

После использования замены (2,2) выражение (2,1а) приобретает вид

$$H_1^{(2)} = \sum_{\mu, k} E_{\mu}(\mathbf{k}) B_{\mu}^+(\mathbf{k}) B_{\mu}^+(\mathbf{k}), \quad (2,6)$$

где $E_{\mu}(\mathbf{k})$ являются корнями векового уравнения системы (2,3) и определяют энергетический спектр кулоновского экситона.

Аналогичным путем выделяются слагаемые второго и третьего порядков из оператора H_3 . Опуская подробности вычислений (см. ^{11, 19}), получаем

$$H_3 = H_3^{(2)} + H_3^{(3)}, \quad (2,7)$$

где

$$H_3^{(2)} = H_3^{I(2)} + H_3^{II(2)} \quad (2,7a)$$

— квадратичные слагаемые,

$$H_3^{(3)} = H_3^{I(3)} + H_3^{II(3)} \quad (2,7b)$$

— слагаемые третьего порядка.

Здесь введены следующие обозначения:

$$H_3^{I(2)} = \sum_{\mathbf{q}, j, \mu} \{T(\mathbf{q}, j, \mu) a_j(\mathbf{q}) B_{\mu}^+(\mathbf{q}) + T(-\mathbf{q}, j, \mu) a_j^+(\mathbf{q}) B_{\mu}^+(-\mathbf{q}) + T^*(-\mathbf{q}, j, \mu) a_j(\mathbf{q}) B_{\mu}(-\mathbf{q}) + T^*(\mathbf{q}, j, \mu) a_j^+(\mathbf{q}) B_{\mu}(\mathbf{q})\}, \quad (2,8)$$

$$H_3^{I(3)} = \sum_{\mathbf{q}, j, \mu_1, \mu_2} [R(\mathbf{q}, j, k, \mu_1, \mu_2) a_j(\mathbf{q}) B_{\mu_1}(\mathbf{k}) B_{\mu_2}^+(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + R(-\mathbf{q}, j, k, \mu_1, \mu_2) a_j^+(\mathbf{q}) B_{\mu_1}(\mathbf{k}) B_{\mu_2}^+(\mathbf{k} - \mathbf{q})], \quad (2,9)$$

$$T(\mathbf{q}, j, \mu) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar N}{Vqc}} (0|j|\mathbf{q}, \mu), \quad (0|j|\mathbf{q}, \mu) = \sum_f (1_j(\mathbf{q}) M_{0f}(\mathbf{q})) u_{f\mu}(\mathbf{q}),$$

$$M(\mathbf{q}) = \sum_p \frac{e_p}{m_p} \mathbf{I}_p e^{i(\mathbf{q}, \mathbf{r}(p))},$$

$$R(\mathbf{q}, j, \mathbf{k}, \mu_1, \mu_2) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{Vqc}} (\mathbf{q}, \mu_1 | j | \mathbf{q} + \mathbf{k}, \mu_2),$$

$$(\mathbf{q}, \mu_1 | j | \mathbf{q} + \mathbf{k}, \mu_2) = \sum_{f_1, f_2} (1_j(\mathbf{k}) M_{f_1, f_2}(\mathbf{k})) u_{f_1, \mu_1}(\mathbf{q}) u_{f_2, \mu_2}^*(\mathbf{q} + \mathbf{k}).$$

Выражение для $H_3^{II(2)}$ получается из (1,5) путем замены $\varphi(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2)$ на $N \sum_p \frac{e_p}{m_p} \delta(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$, где $\delta(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$ — символ Кронекера: $\delta(\mathbf{q}, \mathbf{q}) = 1$, $\delta(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = 0$ при $\mathbf{q}_1 \neq \mathbf{q}_2$; выражение для $H_3^{II(3)}$ также получается из (1,5) путем замены $\varphi(\mathbf{q})$ на

$$N^{1/2} \sum_{f, p} (e^{i(\mathbf{q}, \mathbf{r}(p))} - 1)_{0f} \frac{e_p}{m_p} u_{f\mu}^*(\mathbf{q}) B_\mu^+(\mathbf{q}) + \text{к. с.}$$

Выражение (1,3) в каких-либо преобразованиях не нуждается, поскольку оно диагонально по переменным a^+ , a .

§ 3. Выделение оператора нелинейных эффектов

Совокупность слагаемых второго порядка, входящих в полный гамильтониан системы, состоящей из электронов, ядер и поля излучения, т. е. сумма

$$H^{(2)} = H_1^{(2)} + H_2 + H_3^{(2)}, \quad (3,1)$$

диагонализуется с помощью замены

$$\begin{aligned} a_j(\mathbf{q}) &= \sum_\rho [u_{j\rho}(\mathbf{q}) \xi_\rho(\mathbf{q}) + v_j^*(-\mathbf{q}) \xi_\rho^+(-\mathbf{q})], \\ B_\mu(\mathbf{q}) &= \sum_\rho [u_{\mu\rho}(\mathbf{q}) \xi_\rho(\mathbf{q}) + v_{\mu\rho}^*(-\mathbf{q}) \xi_\rho^+(-\mathbf{q})]. \end{aligned} \quad (3,2)$$

Здесь новые операторы Бозе ξ^+ , ξ являются операторами рождения и уничтожения экситонов с учетом запаздывания (реальных электромагнитных волн в кристалле), индекс ρ дает номер ветви. Коэффициенты u и v , входящие в (3,2), определяются из некоторой системы однородных уравнений (см. ^{11, 19}), которые мы здесь не выписываем ввиду их громоздкости.

После перехода к операторам ξ^+ , ξ выражение (3,1) приобретает вид

$$H^{(2)} = \sum_{\rho, \mathbf{k}} E_\rho(\mathbf{k}) \xi_\rho^+(\mathbf{k}) \xi_\rho(\mathbf{k}), \quad (3,3)$$

где $E_\rho(\mathbf{k})$ представляет собой корень векового уравнения упомянутой выше системы однородных уравнений, из которой определяются коэффициенты u и v , фигурирующие в (3,2). Совокупность значений $E_\rho(\mathbf{k})$ задает энергетический спектр экситонов с учетом запаздывания; для простейшего случая этот спектр изображен на рис. 1.

Коэффициенты перехода к новым переменным, фигурирующие в (3,2), имеют следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} u_{j\rho} &= A^{-1}, \quad v_{j\rho} = \frac{\hbar qc - E_\rho(\mathbf{q})}{\hbar qc + E_\rho(\mathbf{q})} A^{-1}, \\ u_{\mu\rho} &= \frac{2\hbar qc T(\mathbf{q} | \mu)}{A [E_\mu(\mathbf{q}) - E_\rho(\mathbf{q})] [\hbar qc + E_\rho(\mathbf{q})]}, \\ v_{\mu\rho} &= \frac{2\hbar qc T(\mathbf{q} | \mu)}{A [E_\mu(\mathbf{q}) + E_\rho(\mathbf{q})] [\hbar qc + E_\rho(\mathbf{q})]}. \end{aligned} \right\} \quad (3,4)$$

Здесь вектор $l_j(q)$ расположен по направлению поляризации обыкновенного или необыкновенного луча в кристалле. Величина A , входящая в (3,4), определяется из условия нормировки, аналогичного (2,5):

$$|u_j|^2 - |v_j|^2 + \sum_{\mu} \{|u_{\mu}(q)|^2 - |v_{\mu}(q)|^2\} = 1. \quad (3,5)$$

Необходимо отметить, что величина $E_p(k)$, вообще говоря, является комплексной; ее мнимая часть характеризует затухание электромагнитных волн в кристалле *).

Слагаемые третьего порядка имеют вид

$$H^{(3)} = \sum_{\rho_1 \rho_2 \rho_3 k_1 k_2} Q_{\rho_1 \rho_2 \rho_3}(k_1 k_2) \xi_{\rho_1}(k_1) \xi_{\rho_2}(k_2) \xi_{\rho_3}^+(k_1 + k_2) + \text{к. с.}, \quad (3,6)$$

где $Q(\dots)$ — коэффициенты, которые получаются из всех слагаемых третьего порядка, т. е. выражений (2,76) и (2,16), после перехода к операторам ξ . Слагаемые типа $\xi^+ \xi^+ \xi^+$ и $\xi \xi \xi$ при записи (3,6) опускаются, поскольку они мало актуальны для интересующих нас эффектов. Выражение (3,6), рассматриваемое как возмущение по отношению к гамильтониану нулевого приближения (3,3), как раз и описывает нелинейные процессы. Важно подчеркнуть, что изложенная выше процедура позволяет получить коэффициенты кубического ангармонизма в явном виде. Все они выражаются через характеристики отдельных молекул, образующих кристалл, и матричные элементы взаимодействия между ними. Общий вид этих коэффициентов, довольно громоздкий для общего случая, выписывать здесь не будем; удобнее записывать его отдельно для каждого конкретного случая, что и будет сделано ниже.

Пусть в кристалле распространяется несколько потоков экситонов, которые в целом могут быть охарактеризованы некоторым распределением квантовых чисел $n_p(k)$, характеризующих заселенность уровней, соответствующих экситонным состояниям. Как мы упоминали, благодаря нелинейному взаимодействию эти потоки обмениваются энергией и в результате некоторые из них обогащаются энергией, некоторые обедняются. Этот обмен состоит из ряда элементарных актов, каждый из которых представляет собой: а) акт образования

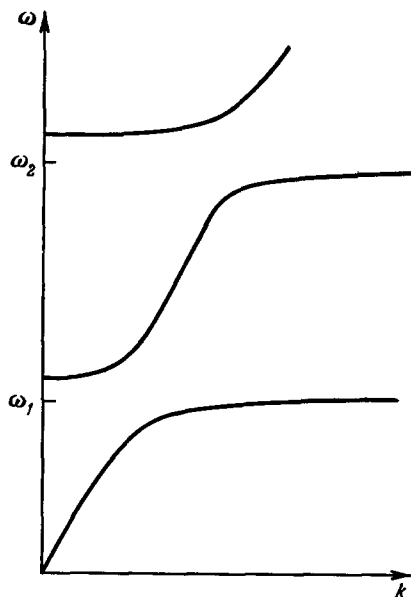


Рис. 1. Зависимость частоты экситона от волнового вектора; частоты ω_1 , ω_2 и т. д. отвечают собственным частотам кулоновского экситона.

*) Попутно заметим, что изложенная выше методика позволяет рассмотреть энергетический спектр кристалла, находящегося при температуре -0 . В работе ¹¹ кристалл рассматривался при температуре $+0$ и предполагалось, что почти все молекулы находятся в основном состоянии. Предположение о том, что кристалл находится при температуре -0 , означает, что почти все молекулы находятся в возбужденном состоянии. Для нахождения экситонного спектра здесь можно непосредственно воспользоваться результатами ¹¹, однако во всех формулах указанной работы вместо энергии возбужденного состояния молекулы E_f следует писать $-E_f$. Зависимость энергии экситона от волнового вектора для этого случая схематически изображена на рис. 2.

одного экситона суммарной энергии из двух (слияние экситонов) либо б) акт образования двух экситонов из одного (распад экситона). Для гамильтониана, взятого с точностью до слагаемых третьего порядка по операторам рождения и уничтожения, в первом приближении других элементарных актов не будет.

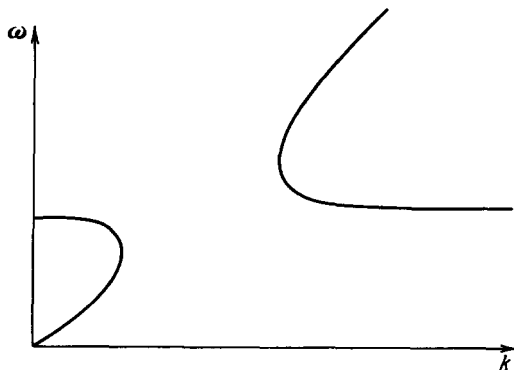


Рис. 2. Зависимость частоты экситона от волнового вектора при отрицательной температуре.

Увеличение со временем числа экситонов в результате акта слияния других экситонов определяется выражением

$$\frac{dn}{dt}(\varrho_3, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\rho_1 \rho_2} |Q_{\rho_1 \rho_2 \rho_3}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)|^2 n(\varrho_1, \mathbf{k}_1) n(\varrho_2, \mathbf{k}_2) \times \\ \times [n(\varrho_3, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) + 1] \delta \{E_{\rho_1}(\mathbf{k}_1) + E_{\rho_2}(\mathbf{k}_2) - E_{\rho_3}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)\}. \quad (3,7)$$

Аналогично, увеличение со временем числа экситонов в результате акта распада определяется выражением

$$\frac{dn}{dt}(\varrho_1, \mathbf{k}_1) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\rho_2 \rho_3} |Q_{\rho_1 \rho_2 \rho_3}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)|^2 n(\varrho_3, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \times \\ \times [n(\varrho_1, \mathbf{k}_1) + 1] [n(\varrho_2, \mathbf{k}_2) + 1] \delta \{E_{\rho_1}(\mathbf{k}_1) + E_{\rho_2}(\mathbf{k}_2) - E_{\rho_3}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)\}. \quad (3,8)$$

Акт слияния (или распада), вообще говоря, происходит одновременно с обратным актом распада (или слияния). Рассмотрим, например, процесс образования экситонов суммарной энергии. Если $n(\varrho_3, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \ll 1$, то вероятность «обратного» акта распада в соответствии с формулами (3,7) и (3,8) будет значительно меньше, чем вероятность «прямого» акта слияния. Следовательно, процесс образования стоксовой компоненты спектра комбинационного рассеяния при малой интенсивности рассеянного потока можно непосредственно рассчитывать по формуле (3,8), полностью игнорируя «обратный» процесс. Рассуждая аналогично, заключаем, что антистоксова компонента находится по формуле (3,7). Точно так же, когда результирующие потоки малы, процесс образования суммарной частоты следует рассчитывать по формуле (3,7), разностной — по формуле (3,8). В случае же больших результирующих интенсивностей, т. е. когда $n(\varrho_3, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \gg 1$, вопрос осложняется и направленность процесса определяется рядом других факторов: формулой экситонной ветви, спектральным составом экситонных потоков и т. п.

Нелинейные эффекты можно разделить на две группы: электронные и электронно-колебательные.

Электронными нелинейными эффектами будем называть эффекты, которые имеют место даже при полном пренебрежении колебательным движением в кристалле. Учет последнего дает здесь некоторую (как правило, несущественную) поправку. К этим эффектам относятся: образование суммарной и разностной частот, двухфотонное возбуждение и некоторые другие. Для получения слагаемых третьего порядка, описывающих электронные нелинейные процессы, необходимо в качестве состояний f брать лишь электронные состояния молекулы.

Электронно-колебательными нелинейными эффектами будем называть эффекты, которые осуществляются благодаря электронно-колебательному взаимодействию. К этим эффектам относятся: комбинационное рассеяние на межмолекулярных и внутримолекулярных колебаниях и образование компоненты Мандельштама — Бриллюэна.

Для получения слагаемых третьего порядка, описывающих комбинационное рассеяние на внутримолекулярных колебаниях, необходимо в качестве состояний f брать как электронные, так и колебательные состояния молекул.

Если мы пожелаем рассмотреть комбинационное рассеяние на межмолекулярных колебаниях или компоненты Мандельштама — Бриллюэна, необходимо снять ограничение, сделанное в начале настоящего параграфа, — позволить молекулам двигаться как целым в элементарной ячейке. Тогда в гамильтониан кристалла войдут координаты, характеризующие оптические межмолекулярные и акустические колебания кристалла. За счет слагаемых третьего порядка, куда входят оптические межмолекулярные колебания, будет происходить комбинационное рассеяние с проявлением этих колебаний; за счет слагаемых третьего порядка, в которые входят акустические колебания, возникают компоненты Мандельштама — Бриллюэна.

Несколько слов относительно эффектов высших порядков.

Операторы B_f лишь приближенно являются операторами Бозе. Тем не менее при рассмотрении гамильтониана системы с точностью до слагаемых третьего порядка это обстоятельство учитывать не нужно. Если же возникает необходимость рассмотреть слагаемые выше третьего порядка, учет указанного обстоятельства является необходимым.

В ряде экспериментальных работ наблюдались различные нелинейные эффекты высших порядков: возникновение третьей гармоники^{25, 26}, трехфотонное поглощение⁷. Попытка построения теории многофотонных процессов была предпринята в работе²⁷. Однако эта работа не учитывает указанное выше обстоятельство, а также обладает рядом недостатков, которые подробно будут рассмотрены в § 7 настоящего обзора.

В заключение данного параграфа рассмотрим закономерно возникающий вопрос о влиянии слагаемых третьего порядка на спектр элементарных возбуждений. Понятно, что роль кубических слагаемых возрастает по мере роста интенсивности потока квазичастиц в кристалле. Действительно, подобное явление похоже на явление ангармонизма в теории обыкновенных механических колебаний: чем колебания интенсивнее, тем более велика роль ангармонизма.

Поправку к энергии можно оценить по стандартным формулам теории возмущений. Кубический ангармонизм вносит вклад лишь во втором приближении теории возмущений. Оценка показывает, что относительное изменение энергии экситона

$$\frac{\Delta E}{E} \simeq \gamma \frac{N_0}{N},$$

где N_0/N — концентрация экситонов в кристалле, α — безразмерный множитель, значительно меньший единицы. Ясно, что в реальных условиях $\Delta E/E \ll 1$. Аналогичный вывод имеет место и при учете ангармонизма четвертого порядка.

II. ЭЛЕКТРОННЫЕ НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ

§ 4. Образование суммарной гармоник

В соответствии со сказанным выше, нелинейными электронными эффектами будем называть эффекты, для которых наличие электронно-колебательного взаимодействия несущественно. К этим эффектам относятся явления удвоения и сложения частот, двухфотонное поглощение и некоторые другие. В настоящем параграфе будет рассмотрено образование суммарной гармоник.

Пусть в кристалле распространяются два интенсивных монохроматических потока экситонов с частотами ω_1, ω_2 ; интенсивность результирующего потока с частотой $\omega_1 + \omega_2$ предполагается малой. Это предположение налагает на квантовые числа $n(\mathbf{q}, \mathbf{k})$, входящие в формулы (3,7), (3,8), следующие ограничения: величина $n(\mathbf{q}_3, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \ll 1$, а $n(\mathbf{q}_1, \mathbf{k}_1)$ равно некоторой постоянной n_1 в малой области $\mathbf{k}$ -пространства Γ_1 и равно нулю вне этой области. Энергия и волновой вектор экситонов в Γ_1 приближенно равны $E_1, \mathbf{k}_1$. Аналогичным свойством обладает второй поток, его соответствующие характеристики $n_2, \Gamma_2, \mathbf{k}_2, E_2$.

Следовательно, для получения интенсивности суммарной гармоник достаточно, положив в правой части формулы (3,7) $n(\mathbf{q}_3, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) = 0$, найти

$$\frac{d}{dt} n(\mathbf{q}_3) = \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \frac{d}{dt} n(\mathbf{q}_3, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2). \quad (4,1)$$

Благодаря наличию δ -функций в правой части (3,7) суммирование в формуле (4,1) будет происходить по некоторой гиперповерхности в пространстве, образованном совокупностью $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$; результаты этого суммирования зависят от структуры экситонных ветвей. От суммирования целесообразно перейти к интегрированию по энергии E и телесному углу Ω , причем слабо зависящие от переменных интегрирования множители удобно, как это обычно делается, вынести из-под знака интеграла. В результате находим, что

$$\frac{d}{dt} n(\mathbf{q}_3) = \frac{2\pi}{\hbar} |Q_{\rho_1, \rho_2, \rho_3}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)|^2 N_1 N_2 [\Delta E_1 \Delta E_2 \Delta \Omega_1 \Delta \Omega_2]^{-1} \int_{\tau} dE d\Omega_1 d\Omega_2, \quad (4,2)$$

где $N_1 = n_1 \rho(E_1) \Delta E_1 \Delta \Omega_1$ — число экситонов в кристалле, относящееся к потоку с частотой ω_1 , $\rho(E)$ — плотность экситонных состояний; совокупность величин $\Delta E_1, \Delta \Omega_1$ характеризуются размерами области Γ_1 , те же самые величины с индексом 2 характеризуют поток с частотой ω_2 ; пяти-мерная область τ возникает в результате наличия в (3,7) δ -функций.

Формула (4,2) дает связь между полным числом экситонов частоты $\omega_1 + \omega_2$, возникающих в единицу времени в кристалле, и числом экситонов в первичных потоках. Именно это соотношение следует сопоставить с экспериментом^{1-3, 31, 35, 49}. При желании можно получить формулу, связывающую потоки энергии, причем можно найти как интегральную интенсивность, так и интенсивность, приходящую на единичный энергетический интервал.

Рис. 3. иллюстрирует процесс образования суммарной гармоники.

Рассмотрим теперь конкретный вид величины Q (...), которая представляет собой матричный элемент оператора, равного сумме (2,16) и (2,76) для перехода, характеризующегося исчезновением экситонов ω_1 , ω_2 и появлением экситона $\omega_1 + \omega_2$. Слагаемое $H_3^{(3)}$, входящее в (2,76), как показано в ¹⁹, актуально лишь в рентгеновской области, и поскольку мы рассматриваем оптическую, его можно игнорировать. Следовательно, достаточно ограничиться суммой (2,9) и (2,16), которые должны быть записаны через переменные ξ^+ , ξ в соответствии с процедурой, описанной в предыдущей главе.

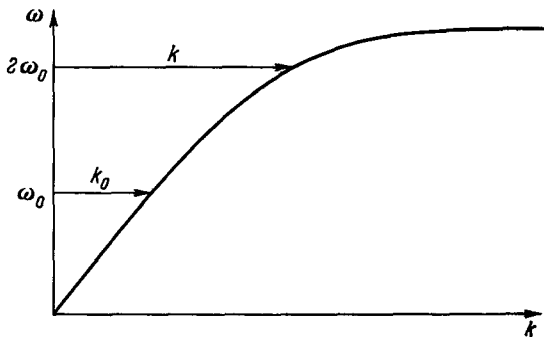


Рис. 3. Образование экситона удвоенной частоты.

Матричный элемент (2,9) для указанного выше перехода имеет вид

$$H_3^{(3)}(q_1, q_2, q_3, \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2) = \left(\frac{2\pi\hbar}{V} \right)^{3/2} N \frac{D_1 D_2 D}{\sqrt{\omega_1 \omega_2 (\omega_1 + \omega_2)}} \alpha_0(j_1, j_2, j, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2), \quad (4,3)$$

где

$$\alpha_0 = \sum_{\mu_1 \mu_2} \left\{ \frac{(0 | j_2 | \mathbf{k}_2, \mu_2) (\mu_2, \mathbf{k}_2 | j_1 | \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mu_1)}{[E_{\mu_2}(\mathbf{k}_2) - \hbar \omega_2]} \frac{(0 | j | \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mu_1^*)}{E_{\mu_1}(\mathbf{k}_1) - \hbar (\omega_1 + \omega_2)} + \right. \\ \left. + \frac{(0 | j | -\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2, \mu_1)}{E_{\mu_1}(-\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) + \hbar (\omega_1 + \omega_2)} \frac{(\mu_1, -\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 | j_1 | -\mathbf{k}_2, \mu_2)}{[E_{\mu_2}(-\mathbf{k}_2) + \hbar \omega_2]} \frac{(0 | j_2 | -\mathbf{k}_2 \mu_2)^*}{[E_{\mu_2}(-\mathbf{k}_2) + \hbar \omega_2]} + \right. \\ \left. + \frac{(0 | j_1 | \mathbf{k}_1 \mu_1) (\mu_1 \mathbf{k}_1 | j | -\mathbf{k}_2 \mu_2)}{[E_{\mu_1}(\mathbf{k}_1) - \hbar \omega_1]} \frac{(0 | j_2 | -\mathbf{k}_2 \mu_2)^*}{[E_{\mu_2}(-\mathbf{k}_2) + \hbar \omega_2]} \right\}, \quad (4,4)$$

$$D_1 = \frac{2n_1^{1/2}}{n_1 + 1} A_1^{-1},$$

n — показатель преломления кристалла в области частоты ω_1 , A_1 определяется из условия (1,19), D_2 — аналогичная характеристика частоты ω_2 , D — частоты $\omega_1 + \omega_2$. К формуле (4,4) необходимо также добавить такое же выражение, предварительно поменяв индексы 1 и 2. Вектор $\mathbf{l}_{j_1}$ определяет поляризацию потока, характеризующегося частотой ω_1 , $\mathbf{l}_{j_2}$ — потока с частотой ω_2 , $\mathbf{l}_j$ — потока с частотой $\omega_1 + \omega_2$.

Матричный элемент (2,16), как показано в работе ²⁰, вообще говоря, мал по сравнению с матричным элементом (2,9). Исключением являются случаи, когда частоты ω_1 , ω_2 , $\omega_1 + \omega_2$ попадают в области экситонного поглощения; тогда указанные матричные элементы сравнимы по порядку величины. Если ограничиться именно этими резонансными случаями (см. также § 6), то общее, довольно громоздкое выражение для матричного элемента оператора (2,16) упрощается и приобретает вид (4,3), причем вместо α_0 необходимо подставить

$$\alpha_1 = \sum_{\mu_1, \mu_2, \mu_3} V_{\mu_1 \mu_2 \mu_3}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \times \\ \times \frac{(0 | j_1 | \mathbf{k}_1 \mu_1) (0 | j_2 | \mathbf{k}_2 \mu_2) (0 | j | \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mu_3)^*}{[E_{\mu_1}(\mathbf{k}_1) - \hbar \omega_1] [E_{\mu_2}(\mathbf{k}_2) - \hbar \omega_2] [E_{\mu_3}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) - \hbar (\omega_1 + \omega_2)]}, \quad (4,5)$$

где

$$V_{\mu_1, \mu_2, \mu_3}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \sum_{s, f_1, f_2, f_3} V_{0, s}(f_3, 0, f_2, f_1) \times \\ \times u_{f_1, \mu_1}(\mathbf{k}_1) u_{f_2, \mu_2}(\mathbf{q}) u_{f_3, \mu_3}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{r}_{0s})}. \quad (4,6)$$

К (4,5), как и к (4,4), необходимо добавить выражение с «переставленными» индексами 1 и 2.

Величина $\alpha = \alpha_0 + \alpha_1$ в дальнейшем будет называться тензором нелинейных эффектов.

Остановимся вначале на выражении для α_0 , которое сходно с тензором нелинейной поляризации, введенном в работах ²⁸⁻³². Это выражение возникает благодаря взаимодействию между изолированными молекулами и излучением. Оно не исчезает, даже если полностью пренебречь взаимодействием между молекулами, и характеризует нелинейные эффекты на модели ориентированного газа.

Что же касается тензора α_1 , который может быть порядка α_0 , то он как раз определяется величиной взаимодействия между молекулами. В известных автору работах этот тензор не возникает вообще, что связано с характером приближений, делаемых в этих работах. Ясно, что при этом идет речь о пренебрежении ангармонизмом, который имеет место в кристалле без учета поля излучения.

Выше была рассмотрена теория образования суммарной гармоник; аналогичным путем могут быть также рассмотрены такие наблюдавшиеся экспериментально явления, как усиление за счет нелинейных эффектов ³³, оптическое выпрямление ^{34, 35}, генерация разностной частоты ^{36, 4}; опубликованная ранее теория указанных явлений (см. ^{35, 37, 38}) обладает, однако, неточностями, которые будут подробно рассмотрены в § 7.

§ 5. Влияние симметрии и размеров кристалла на нелинейные эффекты

Симметрия кристалла налагает определенные ограничения на форму тензора α . В этом смысле ситуация аналогична той, которая имеет место при исследовании с помощью теории симметрии формы тензора диэлектрической проницаемости ¹⁷ (в частности, с учетом пространственной дисперсии ¹³), тензора упругости, правил отбора для дипольных и квадрупольных переходов в кристаллах и т. п. Использование соображений о симметрии кристалла при исследовании тензора α привлекательно тем, что волновые функции молекул (в еще большей степени это относится к кристаллам), как правило, неизвестны и вычисление матричных элементов, входящих в выражение (4,4), затруднено.

Ограничимся вначале исследованием формы тензора α_0 . В числитель выражения (4,4) входит произведение трех интегралов кратности τ , которое можно записать в виде одного, кратности 3τ (τ — размерность соответствующего конфигурационного пространства). Интеграл кратности 3τ отличен от нуля лишь в том случае, когда подынтегральное выражение содержит полносимметричную функцию. Подвергнем преобразованию симметрии все 3τ переменных. В 3τ -мерный интеграл входит сумма квадратов модулей волновых функций «промежуточных» состояний, которая преобразуется по полносимметричному представлению. Следовательно, трансформационные свойства «промежуточных» состояний не влияют на трансформационные свойства всего подынтегрального выражения. Свойства последнего определяются произведением $M_{j_1} M_{j_2} M_{j_3}$, где M_j — проекция вектора $\mathbf{M}$ на направление $\mathbf{l}_j$.

В том случае, если частоты ω_1 , ω_2 , $\omega_1 + \omega_2$ удалены от полос поглощения, можно игнорировать зависимость $E_\mu(\mathbf{k})$ от направления вектора $\mathbf{k}$. Тогда тензор α_0 можно считать обыкновенным тензором 3-го ранга, и у него отличны от нуля те компоненты, которые преобразуются по полносимметричному представлению.

Нахождение этих отличных от нуля компонент несложно и производится по методике, аналогичной примененной в работе ³⁹, где была найдена форма тензора комбинационного рассеяния. Форму тензора α_0 можно было бы также найти в рамках полуклассической теории (см. по этому поводу замечания, например, в работах ⁴⁰, ⁴¹).

В табл. I приведены отличные от нуля компоненты тензора α_0 ; каждой группе сопоставлена двадцатисемиклеточная таблица, общие обозначения компонент приведены в верхней части таблицы. Для групп, содержащих оси третьего, четвертого и шестого порядков, использованы циркулярные координаты $\xi = x + iy$, $\eta = x - iy$. В этом случае в верхней

Таблица I

Форма тензора нелинейных эффектов

Группы	xxx xxy xxz xyx xyy xyz xzx xzy xzz	yxx yxy yxz yux yuy yuz yxx yzy yzz	xxz xyz xzz yxz yuz yzz xxz zyz zzz	Группы	xxx xxy xxz xyx xyy xyz xzx xzy xzz	yxx yxy yxz yux yuy yuz yxx yzy yzz	xxz xyz xzz yxz yuz yzz xxz zyz zzz
C_2	0 0 1 0 0 2 3 4 0	0 0 5 0 0 6 7 8 0	9 10 0 11 12 0 0 0 13	C_{4v}	0 0 1 0 0 0 2 0 0	0 0 0 0 0 1 0 2 0	0 3 0 0 3 0 0 0 4
C_s	1 2 0 3 4 0 0 0 5	6 7 0 8 9 0 0 0 10	0 0 11 0 0 12 13 14 0	D_4	0 0 0 0 0 1 0 2 0	0 0 1 0 0 0 2 0 0	1 3 0 0 3 0 0 0 4
C_3	1 0 0 0 0 2 0 3 0	0 0 4 0 5 0 6 0 0	0 7 0 8 0 0 0 0 9	D_{2d}	0 0 0 0 0 1 0 2 0	0 0 -1 0 0 0 -2 0 0	3 0 0 0 3 0 0 0 4
C_{2v}	0 0 1 0 0 0 2 0 0	0 0 0 0 0 3 0 4 0	6 0 0 0 7 0 0 0 8	D_6	0 0 0 0 0 1 0 2 0	0 0 -1 0 0 0 -2 0 0	0 3 0 -3 0 0 0 0 4
D_2	0 0 0 0 0 1 0 2 0	0 0 3 0 0 0 4 0 0	0 5 0 6 0 0 0 0 0	C_{6v}	0 0 0 0 0 1 0 2 0	0 0 1 0 0 0 2 0 0	1 0 3 0 3 0 0 0 4
C_{3v}	1 0 0 0 0 2 0 3 0	0 0 2 0 1 0 3 0 0	0 4 0 4 0 0 0 0 5	D_{3h}	1 0 0 0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 1 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0 0 0 0
D_3	1 0 0 0 0 2 0 3 0	0 0 -2 0 1 0 -3 0 0	0 4 0 -4 0 0 0 0 5	T	0 0 0 0 0 1 0 2 0	0 0 1 0 0 0 2 0 0	1 0 1 0 2 0 0 0 0
C_4	0 0 0 0 0 1 0 2 0	0 0 4 0 0 0 6 0 0	0 7 0 8 0 0 0 0 9	T_d	0 0 0 0 0 1 0 1 0	0 0 0 0 0 0 1 0 0	1 0 1 0 1 0 0 0 0
S_4	0 0 0 0 0 1 0 2 0	0 0 4 0 0 0 6 0 0	0 7 0 8 0 0 0 0 9	O	0 0 0 0 0 1 0 -1 0	0 0 1 0 0 0 -1 0 0	1 0 1 -1 0 0 0 0 0
C_6	0 0 0 0 0 0 0 2 0	0 0 4 0 0 0 6 0 0	0 7 0 8 0 0 0 0 9				

части таблицы необходимо заменить $x \rightarrow \xi$, $y \rightarrow \eta$. Если в таблице приведены одинаковые цифры, то это означает, что соответствующие компоненты одинаковы.

Симметрические свойства тензора α_1 могут быть изучены аналогичным способом. Отличие его исследования от исследования α_0 состоит в том, что при этом приходится учитывать решеточные суммы (4,6). Эти суммы можно рассмотреть по методу, предложенному Борном и Брэдберн⁴². Когда частоты ω_1 , ω_2 , $\omega_1 + \omega_2$ расположены вдали от экситонных полос поглощения, зависимостью $E_\mu(\mathbf{k})$ можно пренебречь и отличные от нуля компоненты тензора α_1 не идентичны соответствующим отличным от нуля компонентам α_0 . Напомним, кстати, что, как правило, вдали от резонанса, за исключением особых случаев, α_0 превосходит α_1 (см. предыдущий параграф).

Несколько замечаний о ситуации, которая возникает, когда хотя бы одна из частот ω_1 , ω_2 , $\omega_1 + \omega_2$ приближается к экситонной полосе поглощения, актуальной для нелинейных эффектов. В этом случае пренебречь зависимостью $E_\mu(\mathbf{k})$, вообще говоря, нельзя. Ясно, однако, что учет зависимости $E_\mu(\mathbf{k})$ не влияет на обращение в нуль компонент тензора α . Это обстоятельство обусловлено тем, что для обращения в нуль тензора α достаточно обращения в нуль числителей слагаемых, входящих в сумму (4,4) и (4,5), независимо от величины и направления $\mathbf{k}$. Учет зависимости $E_\mu(\mathbf{k})$ может несколько изменить значение отличных от нуля компонент тензора α ; в частности, вообще говоря, делаются различными те из компонент, которые были равны при неучете зависимости $E_\mu(\mathbf{k})$. Это обстоятельство представляет определенный интерес, ибо, вообще говоря, оно может быть использовано для изучения зависимости $E_\mu(\mathbf{k})$ по наблюдению нелинейных эффектов вблизи экситонных полос поглощения.

Интенсивность нелинейных эффектов существенно зависит от размеров кристалла. Для кристалла конечных размеров матричный элемент перехода имеет вид

$$H' = DV^{-3/2} \alpha f(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}), \quad (5,1)$$

где D — величина, не представляющая в данном случае особого интереса, V — объем кристалла, α — тензор нелинейных эффектов,

$$f(q) = \sum_s e^{i(qr(s))}, \quad (5,2)$$

$\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_2$ — волновые векторы первичных потоков, $\mathbf{k}$ — результирующего потока; суммирование в (5,2) проводится по кристаллу.

Поскольку интенсивность нелинейного процесса пропорциональна квадрату модуля матричного элемента, далее необходимо найти $|f|^2$, для чего уже нужно знать форму кристалла. Предположим, что он вырезан в виде пластинки, а векторы $\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_2$, $\mathbf{k}$ направлены перпендикулярно к ее плоскостям. Поскольку вектор $\mathbf{k}$ в (5,2) мал, то можно от суммирования перейти к интегрированию. Тогда получим, что интенсивность результирующего потока I зависит от толщины кристалла x по формуле*)

$$I \sim |f|^2 \sim \frac{\sin^2 \frac{\Delta k x}{2}}{(\Delta k)^2}, \quad (5,3)$$

где $\Delta k = k_1 + k_2 - k$.

*) Осциллирующая зависимость подобного типа имеет место лишь тогда, когда мнимые части волновых векторов k_1 , k_2 , k , характеризующие затухание, малы. В противном случае возникает ряд особенностей (см. работу¹²⁸).

Из формулы (5,3) следует, что для увеличения интенсивности нелинейного эффекта целесообразно подбирать такие условия, когда Δk мало. В экспериментальной работе ⁴³ таким путем было достигнуто значительное увеличение интенсивности суммарной гармоник.

Величина Δk характеризует степень «сохраняемости» квазимпульса экситона $\hbar k$ при нелинейном процессе. В неограниченном кристалле ($x = \infty$) нелинейные эффекты возможны (см. (5,3)) лишь при

$$\Delta k = 0,$$

т. е.

$$k = k_1 + k_2.$$

При $x < \infty$ максимуму I отвечают $\Delta k \neq 0$. Чем больше Δk , тем больше отклонение от закона сохранения. Интересно отметить, что формула (5,3) допускает следующую наглядную интерпретацию. Предположим, что по кристаллу распространяется некоторая фиктивная волна с волновым вектором Δk .

Максимумы интенсивности нелинейного эффекта возникают в том случае, когда в кристалле укладывается полуцелое число таких волн; по сути дела, формула (5,3) представляет собой интерференционное условие для указанной волны.

Впервые формула (5,3) была получена в работе ⁴⁴ и экспериментально подтверждена в ⁴⁵. Здесь свет от лазера с частотой ω_0 падал на плоскопараллельную пластинку; путем вращения последней достигалось изменение длины пути x , проходимого светом в кристалле. В результате наблюдалась осциллирующая зависимость интенсивности суммарной гармоник с частотой $2\omega_0$ от угла поворота пластинки.

Отметим также экспериментальную работу ⁴⁶, где достигалось изменение интенсивности суммарной гармоник, обусловленное тем, что правила отбора изменяются при изменении ориентации кристалла.

§ 6. Резонансные явления

В настоящем параграфе будут рассмотрены некоторые особенности нелинейных эффектов, когда частоты ω_1 , ω_2 , $\omega_1 + \omega_2$ приближаются к полосам экситонного поглощения. Ограничимся вначале рассмотрением лишь тензора α_0 .

Предположим для конкретности, что ω_2 приближается к полосе поглощения, а ω_1 , $\omega_1 + \omega_2$ расположены вдали от полос экситонного поглощения. Тогда входящий в (4,4) множитель

$$[E_{\mu_2}(k_2) - \hbar\omega_2]^{-1} \quad (6,1)$$

устремится к бесконечности. Это обстоятельство, однако, не приводит к каким-либо осложнениям, так как величина D_2 , входящая в (4,3), устремляется к нулю и как раз компенсирует бесконечность, обусловленную (6,1). После проведения вычислений, аналогичных ⁴⁷, получим, что матричный элемент (4,3) зависит от ω_2 по формуле

$$H = C \{ [E_{\mu}(k_2) - \hbar\omega_2]^2 + |T(q/\mu)|^2 \}^{-1/2}, \quad (6,2)$$

где множитель C содержит все сравнительно слабо зависящие от ω_2 величины.

Аналогичным путем можно рассмотреть случай, когда ω_1 или $\omega_1 + \omega_2$ расположены вблизи полос экситонного поглощения. Таким образом,

матричный элемент (4,3) при любых значениях частот ω_1 , ω_2 остается конечным.

Подбирая надлежащим образом ω_1 , ω_2 , можно существенно увеличить интенсивность нелинейного эффекта. Последнее замечание нуждается в следующей оговорке. Не следует думать, что приближая одну из указанных частот к интенсивной полосе поглощения, мы непременно должны получить увеличение интенсивности нелинейного процесса. Для того чтобы это понять, рассмотрим некоторые особенности формулы (4,4). Каждое слагаемое, входящее в двойную сумму (4,4), связано с совокупностью трех переходов, схематически записываемых $0 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 0$ (рис. 4). Может случиться, что переход $0 \rightarrow 1$ обладает большой вероятностью, а переходы $1 \rightarrow 2$ или $2 \rightarrow 0$ — малой вероятностью. Тогда, приближая частоту ω_2 к частоте интенсивного поглощения Ω_{01} , мы не получим ожидаемого на первый взгляд роста интенсивности нелинейного эффекта.

Вероятно, именно с этим обстоятельством связаны результаты экспериментов⁴⁸, где исследовалось влияние приближения частоты первичного излучения к полосе поглощения и заметного увеличения интен-

сивности нелинейного эффекта не наблюдалось. В данном случае указанный выше резонанс оказывается слабовыраженным.

Необходимо сделать еще одно замечание по поводу формулы (6,2). Последняя получена в предположении, что мнимая часть $E_p(\mathbf{k})$ удовлетворяет условию

$$\gamma = \text{Im } E_p(\mathbf{k}) \ll T(kj\mu). \quad (6,3)$$

Если (6,3) не выполняется, следует обратиться к формуле (4,4) и ω_1 , ω_2 , $\omega_1 + \omega_2$ считать комплексными величинами.

Подобным же образом можно рассмотреть и поведение тензора α_1 в ре-

зонансном случае; здесь также не возникает расходимостей, а тензор α_1 достигает (с учетом сказанного выше) одного из своих максимумов.

Предположим, что $\omega_1 = \omega_2 = \omega_0$, и рассмотрим ситуацию, когда частота ω_0 попадает в область полосы поглощения. Как и в ранее рассмотренном случае, величина α_1 вместе с интенсивностью нелинейного процесса слияния также возрастает. Как уже указывалось, в результате процесса слияния образуется волна с частотой $2\omega_0$. Поскольку при этом число экситонов с частотой ω_0 уменьшается, рассматриваемый процесс для экситонов с частотой ω_0 является процессом поглощения, обусловленным нелинейным взаимодействием третьего порядка.

Следовательно, величина поглощения должна зависеть от интенсивности падающего излучения (так называемое индуцированное поглощение). В экспериментальной работе⁶ было показано, что сечение поглощения в жидком CS_2 для излучения с $\lambda = 6943 \text{ \AA}$ зависит от интенсивности падающего излучения I по формуле

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_1 I,$$

где σ_0 и σ_1 — постоянные. Аналогичная зависимость должна иметь место и для кристаллов. Соответствующие эксперименты, однако, нам неиз-

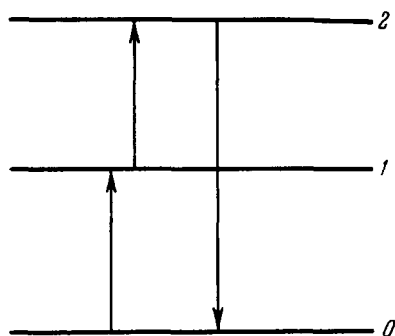


Рис. 4. Схема переходов, связанных с матричным элементом (4,3).

вестны. Более подробно теория индуцированного поглощения рассмотрена в работе ¹²⁸.

Описанный выше процесс поглощения носит название двухфотонного поглощения, так как акт поглощения состоит из одновременного исчезновения двух фотонов в среде (экситонов). Что же касается связанной с двухфотонным поглощением люминесценции, то ее можно рассматривать так, как если бы она шла под действием потока экситонов, который образуется за счет нелинейного процесса внутри кристалла. Так, в работе ⁵⁰ экспериментально исследовался кристалл CaF_2Eu , который облучался линией $\lambda = 6943 \text{ \AA}$, а люминесценция происходила с длиной волны $\lambda = 4250 \text{ \AA}$. В работе ⁴⁹ изучалась люминесценция подобного же рода в антрацене, а в ⁵¹ для объяснения некоторых особенностей указанной люминесценции был введен механизм, обусловленный наличием триплетных экситонов.

Рассмотрим случай, когда $\omega_1 \neq \omega_2$, а первичные потоки экситонов равны соответственно I_1, I_2 . Тогда интересной особенностью индуцированного поглощения потока ω_1 будет пропорциональность между этим поглощением и I_2 ; аналогичным свойством обладает I_2 по отношению к I_1 .

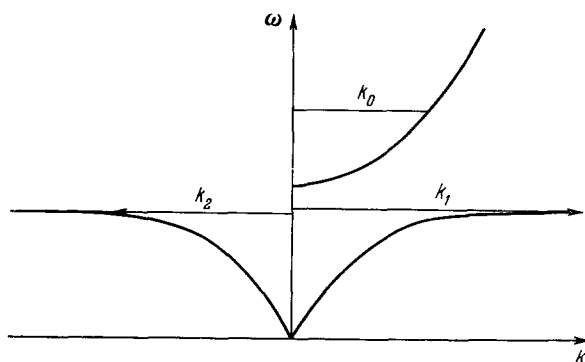


Рис. 5. Схема распада экситона с волновым вектором $\mathbf{k}_0$ на два экситона с волновыми векторами $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$.

Предположим теперь, что на кристалл падает интенсивный (от лазера) световой поток I_1 ; его частота ω_1 подобрана так, что поток I_1 не поглощается.

Допустим, что в то же самое время кристалл освещается дополнительной подсветкой I_2 с частотой ω_2 , которая подобрана так, что $\omega_1 + \omega_2$ или $\omega_1 - \omega_2$ попадает в полосу поглощения. Тогда поток I_1 , а также поток I_2 могут поглощаться. Так, в работе ¹²⁹ экспериментально наблюдалась зависимость поглощения потока I_2 от частоты ω_2 . При этом удалось получить информацию о расположении возбужденных состояний.

Поглощение первичных экситонов с частотой ω_0 имеет место не только при их слиянии, но и при их распаде. Пусть кристалл обладает полосой поглощения в области $\frac{\omega_0}{2}$. При распаде соблюдается закон сохранения волнового вектора $\mathbf{k}_0 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$, и хотя $\mathbf{k}_0$ мал, $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$ — могут быть велики (рис. 5). Последнее обстоятельство обуславливает большую плотность конечных состояний, следовательно, большую вероятность распада. Возможность исчезновения экситона с частотой ω_0 приводит к появлению полосы поглощения в этой спектральной области; как показано в ⁵², величина указанного поглощения сравнима с величиной поглощения в области $\frac{\omega_0}{2}$. В экспериментальных работах ^{53, 54} был исследован

кристалл LiF и было наблюдеено поглощение в далеком ультрафиолете 25 эв. Это поглощение в работе ⁵⁵ интерпретировано как одновременное возбуждение двух кулоновских экситонов. В кристалле кислорода также наблюдались полосы поглощения, частота которых равна сумме частот, наблюдававшихся в газообразном кислороде ⁵⁶.

§ 7. Некоторые замечания о существующих методах расчета нелинейных эффектов

Теория нелинейных эффектов развивалась также с помощью методов, отличных от изложенного в предыдущих параграфах. Представляет определенный интерес сравнение этих методов, что и будет сделано в настоящем параграфе.

Рассмотрим первоначально теорию нелинейных эффектов ⁵⁷, построенную в предположении, что взаимодействие между кристаллом и излучением можно рассматривать как малое возмущение, причем поле излучения квантовано. Наиболее существенные недостатки этого подхода состоят в следующем.

Как мы видели выше, вклад в интенсивность нелинейного процесса обуславливается двумя механизмами: ангармонизмом, связанным с наличием взаимодействия между полем излучения и кристаллом, и ангармонизмом, который имеется в кулоновской подсистеме. Между тем в работе ⁵⁷ ангармонизм кулоновской подсистемы не учтен. Не следует думать, что его вообще нельзя учесть методом малых возмущений; его учет осуществляется в высших приближениях. Между тем по методу, изложенному в предыдущих параграфах, ангармонизм кулоновской подсистемы учитывается уже в первом приближении теории возмущений. Необходимо также отметить, что метод малых возмущений и метод, использованный в предыдущих параграфах, дают для тензора нелинейных эффектов численно отличающиеся друг от друга в 2—3 раза результаты.

Причина этого различия состоит в следующем. Как мы видели выше (см. § 2), в гамильтониане за счет экситон-фотонного взаимодействия возникают как квадратичные, так и кубические слагаемые по операторам рождения и уничтожения. К нелинейным эффектам приводит лишь та часть полного гамильтониана, которая выступает в виде ангармонических слагаемых. Поэтому, рассматривая в качестве возмущения все экситон-фотонные взаимодействия, мы совершаем погрешность, если квадратичная часть вносит существенный вклад в величину энергии экситона.

Следовательно, метод малых возмущений можно применять лишь тогда, когда указанные квадратичные слагаемые не дают существенной поправки к спектру, т. е. лишь в случае газа.

Отметим также, что метод малых возмущений дает резонансные знаменатели (см. формулу (6,1)), которые обращают в бесконечность тензор нелинейных эффектов при приближении частот ω_1 , ω_2 , $\omega_1 + \omega_2$ к полосе поглощения кристалла, что связано с неверным выбором функций нулевого приближения. Для ликвидации этих расходимостей можно, по-видимому, применять метод Вайскопфа — Вигнера ⁵⁸ *); правда, здесь могут встретиться трудности при рассмотрении близко расположенных уровней. Расходимости можно также избежать, если ввести комплексное значение энергии экситона ⁵⁹, обусловленное наличием безызлучательных переходов (см. формулу (6,3) и последующие рассуждения).

*) Насколько автору известно, к рассмотрению нелинейных эффектов этот метод не применялся.

В рамках же развитой выше теории проблема расходимости, как мы видели, вообще не возникает.

Отметим также, что существует теория нелинейных эффектов (см. ²⁸⁻³², ⁶⁰⁻⁶⁹), в которой поле излучения рассматривается как некантованное. Ее мы уже обсуждали выше (см. Введение). Основной задачей теорий, изложенных в указанных работах, является, как мы уже отмечали, нахождение величины β , которая носит название нелинейной поляризуемости. Эти работы можно разбить на три группы.

Первая группа ²⁸⁻³² представляет собой работы, в которых особенности конденсированной среды не учитывались вообще или учитывались с помощью весьма несовершенных приемов. Так, например, в работе ³⁰ вначале рассмотрение производится для газа. Затем вместо внешнего поля подставляется эффективное поле, с помощью умножения величины внешнего поля на некоторый множитель. Подобный прием не позволяет учесть одно из основных свойств кристалла — его анизотропию.

Вторая группа работ ⁶⁵⁻⁷⁰ более последовательно с самого начала учитывает особенности кристаллической среды. Однако и в этой группе работ не учитывается вклад, обусловленный ангармонизмом в кулоновской подсистеме, который весьма существен при рассмотрении нелинейных эффектов вблизи экситонных полос поглощения, а также в тех случаях, когда вклад, обусловленный тензором α_0 , мал.

Далее, в этих работах поведение интенсивности нелинейных эффектов вблизи резонанса определяется величиной затухания кулоновского экситона γ (если $\gamma = 0$, то интенсивность в резонансе вообще устремляется в бесконечность). Этим полностью игнорируется возможный случай, когда γ мало и указанное поведение определяется величиной T (см. предыдущий параграф). В работе ⁷⁰ для ликвидации расходимости в резонансе введен параметр неадиабатичности включения взаимодействия между кристаллом и излучением Γ . Однако авторы ⁷⁰ не указывают, как выразить Γ через характеристики кристалла или какие-либо другие величины.

Авторы третьей группы работ ⁶⁰⁻⁶⁴ ограничиваются феноменологическим рассмотрением задачи; в этих работах вообще не ставится задача нахождения β в конкретном виде. На этих работах мы останавливаться не будем.

III. НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ (КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ)

§ 8. Общая теория комбинационного рассеяния

Как уже упоминалось в гл. I, благодаря электронно-колебательному взаимодействию осуществляется еще один из нелинейных эффектов, а именно, комбинационное рассеяние. Оно обусловлено взаимодействием световых волн с внутримолекулярными акустическими и оптическими колебаниями.

Рассмотрим вначале рассеяние за счет внутримолекулярных колебаний и ограничимся рассмотрением стоксовой компоненты спектра комбинационного рассеяния. Процесс ее образования удобно иллюстрировать схемой, представленной на рис. 6. Пусть в начальном состоянии имеется экситон с волновым вектором $\mathbf{k}_0$ и частотой ω_0 , лежащей в видимой области

спектра *). Этот экситон превращается в два экситона. Первый, с волновым вектором $\mathbf{k}_1$ и частотой ω_1 , лежащей также в видимой области спектра, по выходе из кристалла дает стоксову компоненту спектра комбинационного рассеяния. Второй, с волновым вектором $\mathbf{k}_2$ и частотой ω_2 , лежащей в области частот внутримолекулярных колебаний, в дальнейшем превращается в тепло. Поскольку комбинационное рассеяние обычно

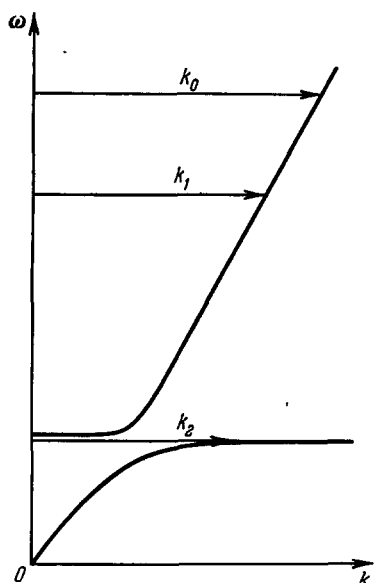


Рис. 6. Схема образования стоксовой компоненты спектра комбинационного рассеяния.

наблюдается под прямым углом (рис. 7), векторы $\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_2$, $\mathbf{k}_0$ обладают примерно одинаковой длиной; с учетом этого обстоятельства указанные векторы изображены на рис. 6.

Предположим, что интенсивность рассеянного излучения не достигает такой величины, когда возникает генерация. Применяя

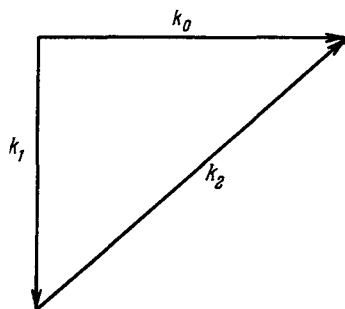


Рис. 7. Расположения волновых векторов при комбинационном рассеянии под углом $\frac{\pi}{2}$.

методику, использованную в § 4 (см. подробнее ⁷⁷), получим, что интенсивность рассеянного излучения с поляризацией j и волновым вектором $\mathbf{k}_1$ равна

$$I_j(\mathbf{k}_1) = \frac{n_j^2}{c^3} \frac{\omega_1^2}{\omega_0^2} N D(j_1, \mathbf{k}_1) \sum_{j'} D(j', \mathbf{k}_0) |a_{j'j}|^2 \left(\frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{k}} \right)_{j'} I_{0j'}, \quad (8,1)$$

где c — скорость света, $I_{0j'}$ — интенсивность потока экситонов, определяющих падающее излучение с поляризацией j' , $\frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{k}}$ — групповая скорость этого потока, ω_0 — частота падающего излучения, ω_1 — рассеянного; остальные обозначения уже использовались при записи (4,3).

Тензор $a_{j'j}$ состоит (ср. с § 4) из двух слагаемых:

$$a_{j'j} = a_{j'j}^{(0)} + a_{j'j}^{(1)},$$

где

$$a_{j'j}^{(0)} = \sum_{\mu} \left\{ \frac{(0 | j' | \mathbf{k}_0, \mu) (\mu, \mathbf{k}_0 | j | \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1, \mu')}{E_{\mu}(\mathbf{k}_0) - \hbar \omega_0} + \frac{(0 | j | -\mathbf{k}_1, \mu) (\mu, -\mathbf{k}_1 | j' | \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1, \mu')}{E_{\mu}(-\mathbf{k}) + \hbar \omega_1} \right\}, \quad (8,2)$$

*) По техническим причинам комбинационное рассеяние обычно изучается в видимой области, однако в теории это ограничение не является существенным.

$$a_{j'j}^{(3)} = \sum_{\mu_1, \mu_2} \left\{ \frac{(0|j'|k_0\mu_1)V_{\mu_1\mu_2\mu'}(k_1k_0)(0|j|k_1, \mu_2)^*}{E_{\mu_1}(k_0) - \hbar\omega_0} + \right. \\ \left. + \frac{(0|j| - k_1, \mu_2)V_{\mu_1\mu_2\mu'}(-k_0, -k_1)(0|j'| - k_0, \mu)^*}{[E_{\mu_1}(-k) + \hbar\omega_1][E_{\mu_2}(-k_0) + \hbar\omega_0]} \right\}, \quad (8,3)$$

$$V_{\mu_1, \mu_2, \mu_3}(k_1, k_2) = \\ = \sum_{n, f_1, f_2, f_3} V_{n0}(f_2, f_1, 0, f_3) u_{f_1, \mu_1}^*(k_1) u_{f_2, \mu_2}(k_2) u_{f_3, \mu_3}(k_2 - k_1) e^{i(k_2 - k_1, r_{n0})}. \quad (8,4)$$

μ' — номер ветви, проявляющейся в спектре комбинационного рассеяния.

Формула (8,2) для тензора $a^{(0)}$ является аналогом формулы для тензора комбинационного рассеяния в газах и в некоторой мере характеризует рассеяние на модели ориентированного газа. Тензор (8,2) поэтому в дальнейшем для краткости будем называть обыкновенным.

Рассмотрим теперь более подробно формулу (8,3) для тензора $a^{(1)}$ и ограничимся для конкретности диполь-дипольным взаимодействием между молекулами. Выражение (8,3) отлично от нуля только в том случае, когда с дипольным моментом виртуального электронного перехода взаимодействуют дипольные моменты тех колебаний соседних молекул, которые проявляются в спектрах комбинационного рассеяния. Это означает, что (8,3) отлично от нуля для колебаний, активных одновременно в инфракрасном и комбинационном спектрах. Такие колебания могут существовать лишь в пьезоэлектрических кристаллах, где отсутствует центр инверсии. По этой причине тензор (8,3), в отличие от обыкновенного (8,2), будем называть пьезоэлектрическим. Понятно, что в пьезокристалле не все колебания вносят большой вклад в пьезоэлектрический тензор, а только те, у которых отличен от нуля дипольный момент.

Таким образом, колебания, не обладающие дипольным моментом, характеризуются т. р. к. (8,2), колебания с дипольным моментом — суммой (8,2) и (8,3). Остановимся в заключение на некоторых других вариантах теории комбинационного рассеяния в кристаллах.

В работе ⁷⁸ было рассмотрено комбинационное рассеяние кристалла методом малых возмущений; различие между методом малых возмущений и методом, примененным выше, уже обсуждалось в § 7, и повторяться здесь нет необходимости. Последнее время появились также работы ^{59, 79}, в которых комбинационное рассеяние рассмотрено с помощью матрицы плотности. Здесь весьма ценным является то, что учтено затухание, связанное с наличием безызлучательных переходов. Однако и в этих работах взаимодействие между веществом и излучением предполагается малым. Отметим, далее, что в работе ⁸⁰ была сделана попытка рассмотреть комбинационное рассеяние с точки зрения экситонной теории. Здесь роль гамильтониана нулевого приближения играет гамильтониан поля нормальных волн в среде (т. е. учтено то обстоятельство, что $n \neq 1$), однако в то же время в качестве возмущения фигурирует $H_{вз}$ — все взаимодействие между поперечными фотонами и кулоновской подсистемой. Матричные элементы $H_{вз}$ берутся на волновых функциях гамильтониана нулевого приближения. Между тем этот гамильтониан уже частично содержит $H_{вз}$, т. е. один и тот же оператор в работе ⁸⁰ используется как в гамильтониане нулевого приближения (в неявном виде), так и в возмущении. Такая процедура по меньшей мере требует обоснования. Заметим также, что в работе ⁸⁰ не была получена та часть тензора комбинационного рассеяния, которая обусловлена наличием ангармонизма в кулоновском гамильтониане. Как мы видели выше, ее вклад весьма существен.

Используя методику, изложенную в § 5, можно рассмотреть также влияние размеров кристалла на интенсивность комбинационного рассеяния. В результате вычислений получим, что интенсивность комбинационного рассеяния зависит от размеров кристалла по формуле, аналогичной (5,3), где, однако, $|\Delta \mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1| - |\mathbf{k}_2|$, $\mathbf{k}_0$ — волновой вектор первичного излучения, $\mathbf{k}_1$ — рассеянного излучения, $E_{\rho_2}(\mathbf{k}_2) = E_{\rho_0}(\mathbf{k}_0) - E_{\rho_1}(\mathbf{k}_1)$ — условие, из которого определяется $\mathbf{k}_2$, вектор $\Delta \mathbf{k}$ направлен по $\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$, x — толщина кристалла, который вырезан в виде пластинки с плоскостями, перпендикулярными к вектору $\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$ *).

Следует отметить, что для наблюдения осциллирующей зависимости от толщины кристалла (3,5) необходимо жестко фиксировать $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_0$. Это означает, что первичное излучение должно быть строго монохроматично, а в приемнике должна быть аппаратура высокой разрешающей силы.

При несоблюдении этих условий эффект «смажется». Экспериментально, насколько нам известно, этот эффект еще не наблюдался.

Компоненты Мандельштама — Бриллюэна в рэлеевском рассеянии возникают за счет возбуждения акустических колебаний в кристалле.

Процесс образования «красной» компоненты можно представить следующей схемой. Начальный экситон с частотой ω_0 распадается на два: экситон с частотой ν , принадлежащей к акустической ветви, и экситон, частота которого ω_1 лишь немного меньше ω_0 ($\omega_0 = \omega_1 + \nu$).

Интенсивности компонент Мандельштама — Бриллюэна в рамках экситонной теории были найдены в работе ⁸¹. В результате была получена формула, подобная формуле (8,1), однако вместо тензора a_{ij} необходимо использовать тензор

$$a_{ij} = (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) (\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0, \mathbf{y}_r (\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0)), \quad (8,5)$$

где

$$\sigma_1 = \sum_{\mu} \left\{ \frac{(0 | j' | \mathbf{k}_0, \mu) (0 | j | \mathbf{k}_1, \mu)^*}{E_{\mu}(\mathbf{k}_0) - \hbar \omega_0} + \frac{(0 | j | -\mathbf{k}_1, \mu) (0 | j' | -\mathbf{k}_0, \mu)^*}{E_{\mu}(-\mathbf{k}_1) + \hbar \omega_1} \right\}, \quad (8,6)$$

$$\sigma_2 = \sum_p \frac{e_p^2}{m_p} (I_j, I_{j'}), \quad (8,7)$$

$$\sigma_3 = \sum_{\mu_1 \mu_2} \left\{ \frac{(0 | j' | \mathbf{k}_0, \mu_1) E_{\mu_1 \mu_2}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_0) (0 | j | \mathbf{k}_1, \mu)^*}{[E_{\mu_1}(\mathbf{k}_0) - \hbar \omega_0] [E_{\mu_2}(\mathbf{k}_1) - \hbar \omega_1]} + \right. \\ \left. + \frac{(0 | j' | -\mathbf{k}_0, \mu_1)^* E_{\mu_1 \mu_2}(-\mathbf{k}_0, -\mathbf{k}_1) (0 | j | -\mathbf{k}_1, \mu_2)}{[E_{\mu_1}(-\mathbf{k}_0) + \hbar \omega] [E_{\mu_2}(-\mathbf{k}_1) + \hbar \omega_1]} \right\}, \quad (8,7')$$

$$E_{\mu_1 \mu_2}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = \sum_f E_f u_{f\mu_1}^*(\mathbf{k}_1) u_{f\mu_2}(\mathbf{k}_2), \quad (8,8)$$

$y_r(\mathbf{k})$ — коэффициенты перехода от трансляционных смещений к смещениям, имеющим место при r -м акустическом колебании ⁸¹, а также использованы обозначения, применявшиеся при записи (8,2).

Слагаемые σ_1 и σ_2 являются обобщением формулы для тензора рэлеевского рассеяния в газах (см., например, формулу (9,11) монографии ²²). Что же касается слагаемого σ_3 , то оно характерно лишь для кристалла, обусловлено ангармонизмом в кулоновской подсистеме и ранее не

*) Здесь, как и при получении формулы (5,3), также необходимо, чтобы затухание волн было мало. Это осуществляется лишь при весьма малых углах рассеяния («продольное» рассеяние). В противном случае осциллирующей зависимости не будет.

рассматривалось. Можно показать ⁸¹, что

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_3} \sim \frac{E_\mu - \hbar\omega_0}{E_\mu}. \quad (8,9)$$

Следовательно, слагаемые σ_3 , вообще говоря, не малы по сравнению с σ_1 и σ_2 (σ_1 и σ_2 — величины примерно одного порядка). Как можно видеть из (8,9), роль σ_3 возрастает по мере приближения частоты падающего света к полосе поглощения. Таким образом, изучая зависимость интенсивности рэлеевского рассеяния от частоты падающего света ω_0 , можно получить информацию об ангармонизме и в электронной подсистеме.

Перейдем теперь к вопросу о вычислении интенсивности несмещенной компоненты рэлеевского рассеяния. Как известно ⁸², идеальный кристалл при закрепленных положениях равновесия молекул не дает несмещенной компоненты. Последняя возникает лишь за счет тепловых флуктуаций, а также за счет разнообразных отклонений решетки от идеальной, рассматриваемых как причина рассеяния. В качестве дефектов решетки могут фигурировать «лишние» молекулы, вакансии, участки деформированной решетки. Найдя рассеяние на деформированной решетке, мы тем самым решим вопрос о рассеянии за счет тепловых флуктуаций, так как последнюю можно рассматривать как участок кристалла, испытавший некоторое расширение или сжатие. В результате вычислений, аналогичных тем, которые привели к формуле (8,5), можно показать, что интенсивность несмещенной компоненты с точностью до несущественной постоянной определяется тензором (8,5), в котором вместо $(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1, \mathbf{y}_r(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1))$ фигурирует функция

$$f = N^{-1/2} \sum_s' e^{i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1, \mathbf{r}_s)} - \sum_s'' e^{i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1, \mathbf{r}_s)} + \sum_s''' (\mathbf{u}_s, \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1) e^{i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1, \mathbf{r}_s)}, \quad (8,10)$$

где Σ' — сумма по «лишним» молекулам, Σ'' — по вакансиям, Σ''' — по смещенным молекулам, $\mathbf{u}_s$ — величина смещения s -й молекулы. Видно, что f характеризует отклонение кристалла от идеального. Для вычисления f необходимо задать конкретное расположение дополнительных молекул и вакансий, а также задать смещения $\mathbf{u}_s$.

Комбинационное рассеяние, обусловленное оптическими межмолекулярными колебаниями, также можно рассмотреть аналогичным образом. Если при этом ограничиться диполь-дипольным взаимодействием между молекулами, то тензор комбинационного рассеяния для указанных выше колебаний определяется формулой (8,6), в которой нужно положить $\sigma_1 = \sigma_2 = 0$, а вместо $E_{\mu_1\mu_2}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1, \mathbf{y}_r(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1))$ следует использовать выражение

$$V_{\mu_1\mu_2r}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_0) = \sum_{sf_{1/2}x_1x_2} V_{0s}^{x_1x_2}(f_1, f_2) u_{f_1\mu_1}^*(\mathbf{k}_1) u_{f_2\mu_2}(\mathbf{k}_2) \times \\ \times \{y_r(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1, x_1) e^{i(\mathbf{k}_2, \mathbf{r}_s)} - y_r(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1, x_2) e^{i(\mathbf{k}_1, \mathbf{r}_s)}\}. \quad (8,11)$$

Здесь r — номер ветви, x_1, x_2 — номера декартовых координат смещений молекул, $y(\dots)$ — коэффициенты перехода от декартовых переменных к кристаллическим (их выражения можно взять, например, из работы ⁸³).

Таким образом, тензор комбинационного рассеяния для межмолекулярных колебаний зависит от частоты падающего света не как обыкновенный тензор (8,2), аналогичный тензору комбинационного рассеяния в газах, а как пьезоэлектрический тензор (8,3). Последний определяется, как это видно из (8,11), интенсивностью межмолекулярного взаимодействия и исчезает при его неучете. Напомним, что обыкновенный тензор зависит от межмолекулярного взаимодействия слабо: по сути дела, он характеризует, как мы уже говорили, комбинационное рассеяние на ориентированном газе.

В последнее время, благодаря применению лазеров, оказалось возможным наблюдать так называемое стимулированное комбинационное рассеяние. Этому вопросу посвящен обзор ⁸⁴, тем не менее мы здесь укажем, как следует рассматривать это явление в рамках экситонной теории (такое рассмотрение было осуществлено в работе ⁸⁵).

При больших интенсивностях первичного излучения рассеянное излучение также будет весьма интенсивным, что приведет к росту квантовых чисел заполнения $n(q_1, k_1)$, входящих в формулу (3,8) и определяющих интенсивность вторичного излучения. Согласно этой формуле рост $n(q_1, k_1)$ увеличивает вероятность перехода из начального состояния в конечное. Поэтому кристалл, в котором происходит комбинационное рассеяние, становится генератором новой частоты.

Компоненты Мандельштама — Бриллюэна также могут давать стимулированное излучение; это явление экспериментально наблюдалось в работе ⁸⁶.

Подобно индуцированному оптическому поглощению, обусловленному эффектом слияния экситонов (см. § 6), может существовать индуцированное поглощение, обусловленное комбинационным рассеянием. В работе ⁸⁷ наблюдалось индуцированное поглощение, которое оказалось пропорциональным интенсивности стимулированного комбинационного рассеяния; это обстоятельство свидетельствует о том, что индуцированное поглощение обусловлено как раз комбинационным рассеянием.

Отметим также, что в экспериментальной работе ⁸⁸ наблюдалось комбинационное рассеяние, сопровождаемое образованием не колебательного возбужденного состояния, как это обычно имеет место при комбинационном рассеянии, а электронного возбужденного состояния — электронного экситона. Это явление, с точки зрения используемой в настоящей работе классификации эффектов, относится к электронным эффектам, однако его рассмотрение вполне аналогично рассмотрению комбинационного рассеяния на внутримолекулярных колебаниях.

§ 9. Форма тензора комбинационного рассеяния.

Обертоны. Составные тоны. Резонанс Ферми.

Температурная зависимость

В настоящем параграфе будет исследована форма тензора комбинационного рассеяния (т. к. р.) методами теории групп. При этом ясно, что чем выше симметрия кристалла, тем более существенными оказываются результаты, полученные с помощью теории симметрии. Заметим, что экспериментально наблюдаются не сами компоненты т. к. р., а так называемая двумерная таблица интенсивностей ⁸⁹. Для ее определения необходимо изучать интенсивности рассеянного света при различных ориентациях поляризующего устройства в приемнике и осветителе. Так, например, компонента этой таблицы b_{xx} характеризует интенсивность рассеянного излучения при условии, что поляризующие устройства приемника и осветителя ориентированы в направлении оси x ; при этом, как уже говорилось, угол рассеяния выбирается равным $\frac{\pi}{2}$. Аналогично определяются остальные восемь компонент этой таблицы (как легко видеть, таблица имеет всего девять компонент). Для теоретического определения компонент указанной таблицы интенсивностей необходимо взять модуль квадрата от соответствующих компонент т. к. р.; в том случае, если колебание, проявляющееся в спектрах комбинационного рассеяния, вырождено, компонента таблицы интенсивностей получается суммированием соответствующих модулей.

Известны работы (см., например, ⁸⁹), в которых рассмотрена форма тензора комбинационного рассеяния в рамках весьма приближенной теории поляризуемости. Мы не будем в настоящем обзоре опираться на эту теорию; форма тензора будет исследована на основании точных выражений (8,2) и (8,3). В настоящем параграфе методами теории групп будет исследован обыкновенный тензор (8,2), а в § 10 — пьезоэлектрический тензор (8,3).

Поскольку соответствующая процедура аналогична изложенной ранее (см. § 5), мы на ней здесь останавливаться не будем, а сразу перейдем к рассмотрению характерных особенностей комбинационного рассеяния света в кристаллах.

Если частота падающего света приближается к полосе поглощения (резонансный случай), одно из слагаемых суммы (8,2) становится намного больше остальных, которыми при этом можно пренебречь.

Результаты теоретико-группового исследования т. к. р. представлены в табл. II для групп кристаллических классов, не содержащих центра инверсии. В кристаллах с центром инверсии в дипольном приближении вклад в т. к. р. вносят лишь колебания, симметричные относительно инверсии (gerade). Поэтому в кристалле с центром инверсии форма т. к. р. оказывается такой, как если бы кристалл не содержал инверсии.

Форма т. к. р. для резонансного случая зависит от свойств симметрии конечных и промежуточных состояний. Поэтому, изучая форму т. к. р., можно изучать свойства симметрии экситонных состояний.

В табл. II по горизонтали указано неприводимое представление, отвечающее промежуточному состоянию, по вертикали — конечному. При этом начальное состояние предполагается полносимметричным. Для групп, содержащих оси третьего, четвертого, шестого порядков т. к. р. удобно брать в циркулярной системе координат. Из табл. II можно получить и нерезонансный случай: для этого необходимо сложить тензоры, отвечающие различным промежуточным состояниям, т. е. просуммировать по горизонтали тензоры в табл. II. В качестве примера рассмотрим случай, когда конечное состояние имеет симметрию неприводимого представления A_1 группы C_{4v} . Складывая по горизонтали, получим, что т. к. р. для указанного конечного состояния имеет форму

$$\begin{bmatrix} 0 & a_2 & 0 \\ a_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_1 \end{bmatrix}.$$

Подобным же образом может быть рассмотрен нерезонансный случай для группы любого кристаллического класса. С помощью табл. II не составляет труда получить таблицу интенсивностей либо найти степень деполяризации. Часто экспериментально удается произвести нахождение симметрии проявляющегося в к. р. колебания уже по степени деполяризации ⁹²⁻⁹⁵. Для более сложных случаев необходимо находить также таблицу интенсивностей.

Отметим, что с помощью именно табл. II на основе экспериментальных данных была произведена (см. ⁹⁶) классификация колебаний в некоторых сегнетоэлектрических кристаллах. По-видимому, результаты экспериментальных работ ⁹⁷⁻¹⁰⁰ также были бы более определенными, если бы в них была найдена таблица интенсивностей.

Отметим также, что структура ряда кристаллов (на основании сопоставления спектров кристалла и спектров тех же соединений в растворах), классификация колебаний и другие вопросы, изученные с помощью комбинационного рассеяния света в кристаллах, были рассмотрены в интересных работах Матье с сотрудниками ¹⁰¹⁻¹⁰⁴.

Таблица II

Форма тензора комбинационного рассеяния

Группа C_2				Группа C_3																	
	A			B				A			E										
											ξ			η							
A	0	0	0	2	3	0	A	0	0	0	0	0	0	0	3	0					
	0	0	0	4	5	0		0	0	0	2	0	0	0	0	0					
	0	0	1	0	0	0		0	0	1	0	0	0	0	0	0					
B	0	0	0	0	0	8	E	ξ	0	0	0	0	0	0	6	0	0				
	0	0	0	0	0	9			0	0	0	0	0	5	0	0	0				
	6	7	0	0	0	0			0	4	0	0	0	0	0	0	0				
							η	0	0	0	0	0	0	0	0	7					
								0	0	0	0	8	0	0	0	0					
								9	0	0	0	0	0	0	0	0					
Группа C_{2v}							Группа $D_2 = V$														
	A_1			B_2			B_1				B_1			B_2			B_3				
A_1	0	0	0	0	0	0	3	0	0	A	1	0	0	0	0	0	0	0	0		
	0	0	0	0	2	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	3	0	0		
	0	0	1	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0		
B_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	B_3	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	0	0	0	0	0	5	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	4	0		
	0	4	0	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0	5	0	0	0	0		
A_2	0	0	0	0	0	0	0	7	0	B_1	0	5	0	0	0	0	0	0	0		
	0	0	0	6	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	6	0	0		
	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0		
B_1	0	0	0	0	0	0	0	0	9	B_2	0	0	7	0	0	0	0	0	0		
	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	8	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0	0	8	0	0	0	0	9		
Группа C_{3v}							Группа D_3														
	A_1			E				A_2			E										
				ξ			η					ξ			η						
A_1	0	0	0	0	0	0	0	2	0	A_1	0	0	0	0	0	0	0	2	0		
	0	0	0	2	0	0	0	0	0		0	0	0	2	0	0	0	0	0		
	0	0	1	0	0	0	0	0	0		0	0	1	0	0	0	0	0	0		
A_2	0	0	0	0	0	0	0	-3	0	A_2	0	0	0	0	0	0	0	3	0		
	0	0	0	3	0	0	0	0	0		0	0	0	-3	0	0	0	0	0		
	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0		
E	ξ	0	0	0	0	0	0	6	0	0	E	ξ	0	0	0	0	0	0	6	0	0
		0	0	0	0	0	5	0	0	0			0	0	0	5	0	0	0	0	
		0	4	0	0	0	0	0	0	0			0	0	0	0	0	0	0	0	
	η	0	0	0	0	0	0	0	0	5		η	0	0	0	0	0	0	0	5	
		0	0	0	0	6	0	0	0	0			0	0	6	0	0	0	0	0	
		4	0	0	0	0	0	0	0	0			0	0	0	0	0	0	0	0	

Продолжение табл. II

Группа C_4				Группа S_4			
	A	E			B	E	
		ξ	η			ξ	η
A	0 0 0	0 0 0	0 3 0	A	0 0 0	0 0 0	0 3 0
	0 0 0	2 0 0	0 0 0		0 0 0	2 0 0	0 0 0
	0 0 1	0 0 0	0 0 0		0 0 1	0 0 0	0 0 0
B	0 0 0	0 0 0	5 0 0	B	0 0 0	0 0 0	5 0 0
	0 0 0	0 4 0	0 0 0		0 0 0	0 4 0	0 0 0
	0 0 0	0 0 0	0 0 0		0 0 0	0 0 0	0 0 0
ξ	0 0 0	0 0 0	0 0 0	ξ	0 0 0	0 0 0	0 0 7
	0 0 0	0 0 7	0 0 0		0 0 0	0 0 0	0 0 0
	0 6 0	0 0 0	0 0 0		6 0 0	0 0 0	0 0 0
η	0 0 0	0 0 0	0 0 9	η	0 0 0	0 0 0	0 0 0
	0 0 0	0 0 0	0 0 0		0 0 0	0 0 9	0 0 0
	8 0 0	0 0 0	0 0 0		0 8 0	0 0 0	0 0 0
Группа C_6				Группа C_{4v}			
	A_1	E_2			A	E	
		ξ	η			ξ	η
A_1	0 0 0	0 0 0	0 3 0	A_1	0 0 0	0 0 0	0 2 0
	0 0 0	2 0 0	0 0 0		0 0 0	2 0 0	0 0 0
	0 0 1	0 0 0	0 0 0		0 0 1	0 0 0	0 0 0
E_1	0 0 0	0 0 0	0 0 0	A_2	0 0 0	0 0 0	0 -3 0
	0 0 0	0 4 0	0 0 0		0 0 0	3 0 0	0 0 0
	0 0 0	0 0 0	0 0 0		0 0 0	0 0 0	0 0 0
E_2	0 0 0	0 0 0	5 0 0	B_1	0 0 0	0 0 0	4 0 0
	0 0 0	0 0 0	0 0 0		0 0 0	0 4 0	0 0 0
	0 0 0	0 0 0	0 0 0		0 0 0	0 0 0	0 0 0
ξ	0 0 0	0 0 0	0 0 0	B_2	0 0 0	0 0 0	-5 0 0
	0 0 0	0 0 7	0 0 0		0 0 0	0 5 0	0 0 0
	0 6 0	0 0 0	0 0 0		0 0 0	0 0 0	0 0 0
η	0 0 0	0 0 0	0 0 9	E	0 0 0	0 0 0	0 0 0
	0 0 0	0 0 0	0 0 0		0 0 0	0 0 7	0 0 0
	8 0 0	0 0 0	0 0 0		0 6 0	0 0 0	0 0 0
η	0 0 0	0 0 0	0 0 7	η	0 0 0	0 0 0	0 0 7
	0 0 0	0 0 0	0 0 0		0 0 0	0 0 0	0 0 0
	8 0 0	0 0 0	0 0 0		6 0 0	0 0 0	0 0 0

Продолжение табл. II

Группа D_4					Группа T				
	A_2	E				x	y	z	
		ξ	η						
A_1	0 0 0	0 0 0	0 2 0	A	1 0 0	0 0 0	0 0 0		
	0 0 0	2 0 0	0 0 0		0 0 0	0 1 0	0 0 0		
	0 0 1	0 0 0	0 0 0		0 0 0	0 0 0	0 0 1		
A_2	0 0 0	0 0 0	0 —3 0	E	2 0 0	0 0 0	0 0 0		
	0 0 0	3 0 0	0 0 0		0 0 0	0 2 0	0 0 0		
	0 0 0	0 0 0	0 0 0		0 0 0	0 0 0	0 0 2		
E_2	0 0 0	0 0 0	4 0 0		3 0 0	0 0 0	0 0 0		
	0 0 0	0 0 0	0 0 0		0 0 0	0 3 0	0 0 0		
	0 0 0	0 0 0	0 0 0		0 0 0	0 0 0	0 0 3		
	0 0 0	0 0 0	0 0 0		0 0 0	0 0 0	0 0 0		
	0 0 0	0 4 0	0 0 0		0 0 0	0 0 4	0 0 0		
	0 0 0	0 0 0	0 0 0		0 0 0	0 0 0	0 5 0		
E_1	0 0 0	0 0 0	0 0 0	F	0 0 4	0 0 0	0 0 0		
	0 0 0	0 0 6	0 0 0		0 0 0	0 0 0	0 0 0		
	0 5 0	0 0 0	0 0 0		0 0 0	0 0 0	5 0 0		
	ξ	0 0 0	0 0 0		0 0 0	0 4 0	0 0 0	0 0 0	
		0 0 0	0 0 0		0 0 0	0 0 0	5 0 0	0 0 0	
		5 0 0	0 0 0		0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	
η	0 0 0	0 0 0	0 0 6	z	0 4 0	0 0 0	0 0 0		
	0 0 0	0 0 0	0 0 0		0 0 0	5 0 0	0 0 0		
	5 0 0	0 0 0	0 0 0		0 0 0	0 0 0	0 0 0		

Особо рассмотрим здесь случай молекулярных кристаллов. Для них форма тензора комбинационного рассеяния имеет вид

$$a_{xy}^{(\mu)} = \sum_{\alpha g} a_{xy}^{(\alpha g)} u_{\alpha g, \mu}, \quad (9,1)$$

где $a_{xy}^{(\alpha g)}$ — тензор комбинационного рассеяния для изолированной молекулы, находящейся на α -месте ячейки, индекс g нумерует состояние изолированной молекулы. Индекс μ нумерует кристаллические колебания, смысл коэффициентов $u_{\alpha g, \mu}$ указан в § 2. Очень часто эти коэффициенты оказывается возможным определить уже из чисто теоретико-групповых соображений¹⁰⁵. С помощью формулы (9,1) можно найти тензор $a_{xy}^{(\mu)}$, если известен тензор $a_{xy}^{(\alpha g)}$. Последний для многих случаев можно найти, пользуясь табл. II и экспериментально определенной степенью деполяризации (подробнее см. ⁷⁷). Таким образом, зная симметрию колебания для свободной молекулы, степень деполяризации, измеренную для газов, а также структуру кристалла, мы можем получить таблицу интенсивностей. Насколько нам известно, подобная сравнительно легко осуществимая программа применительно к конкретным кристаллам еще не реализована.

С помощью теории симметрии оказывается возможным получить определенную информацию о таблице интенсивностей для комбинационного рассеяния на обертонах и составных тонах и учесть наличие резонанса Ферми и эффекты, связанные с изменением температуры (более подробно см. ¹⁰⁶).

Рассмотрим эти вопросы более подробно; вначале разберем случай обертона. С этой целью определим характеры представления, по которому преобразуются волновые функции обертон. Нахождение этих характе-

ров можно осуществить либо по методике Тисса¹⁰⁷, либо по методике Компанейца¹⁰⁸. Существующее представление обертона может быть как приводимым, так и неприводимым. Если оно неприводимо, то для нахождения формы т. к. р. обертона можно сразу воспользоваться табл. II. Если же оно приводимо, то обертон состоит из совокупности подуровней и форма т. к. р. находится для каждого подуровня отдельно с помощью той же табл. II; интенсивности, связанные с каждым подуровнем, складываются.

Составной тон рассмотреть еще легче, так как соответствующее представление является прямым произведением представлений, отвечающих составляющим уровням и нет необходимости применять какую-либо специальную методику. При повышении температуры становится актуальным переход с первого возбужденного колебательного уровня на второй. Действуя описанными выше методами, можно легко найти совокупность тензоров, отвечающих этому переходу.

Относительно учета резонанса Ферми в спектре комбинационного рассеяния можно заметить следующее. Обертон, как уже отмечалось ранее, в общем случае расщепится на подуровни. Участвовать в резонансе будут лишь те подуровни, которые преобразуются по тому же самому представлению, что и основной тон резонанса Ферми. Поэтому явление резонанса будет состоять в усилении именно этих избранных подуровней.

Говоря о применении теоретико-групповых методов к комбинационному рассеянию, нельзя не упомянуть о работе¹⁰⁹. Здесь исследованы так называемые точки сгущения колебательного спектра (в этих точках плотность состояний бесконечно велика) с помощью топологических методов, разработанных в¹¹⁰ и показано, что они отвечают максимумам в интенсивности рассеяния. Поэтому изучение формы линии к. р. позволяет исследовать зависимость частоты колебания от волнового вектора в окрестности точек сгущения.

§ 10. Комбинационное рассеяние в пьезоэлектрических кристаллах

В настоящем параграфе будут рассмотрены некоторые особенности комбинационного рассеяния на дипольных колебаниях, активных также и в инфракрасном спектре. Как мы уже говорили (см. § 8), подобного рода колебания имеются лишь в пьезоэлектрических кристаллах.

Рассмотрим вначале такие колебания в кубических кристаллах и предположим ради простоты, что кристалл образован из изотропных молекул. Из всех колебаний молекулы дипольным моментом обладают лишь трехкратно вырожденные колебания, преобразующиеся как x , y , z . В кристалле трехкратное вырождение частично снимается. Возникает невырожденное продольное колебание и дважды вырожденное поперечное колебание*). Продольное колебание индуцирует продольное электрическое поле; наличие этого поля приводит к тому, что частота продольного колебания оказывается больше частоты поперечных колебаний, для которых подобное поле отсутствует.

Значение указанных частот можно найти, если известна зависимость диэлектрической проницаемости от частоты $\varepsilon(\omega)$. Именно, частота продольного колебания определяется из условия $\varepsilon(\omega_{||}) = 0$, а частота поперечного — из условия $\varepsilon(\omega_{\perp}) = \infty$. Величина расщепления $\Delta\omega = \omega_{||} - \omega_{\perp}$ при этом не зависит от направления волнового вектора колебания.

*) Строго говоря, о поперечности и продольности колебаний в данном случае можно говорить лишь для длинных волн.

Перейдем теперь к некубическим кристаллам и для конкретности рассмотрим кристаллы тетрагональной сингонии с примитивной решеткой (одна молекула в элементарной ячейке), образованной из молекул симметрии D_4 . Среди дипольных колебаний в молекуле имеется один тип невырожденных колебаний и один — двукратно вырожденных колебаний. Рассмотрим, как ведет себя в кристалле невырожденное колебание, поляризованное вдоль оси четвертого порядка. Продольное поле, которое сопровождает это колебание, может быть записано как $E_{||} = -4\pi k (kr)$ (k — волновой вектор, P — дипольный момент единицы объема). Изменение коэффициента упругости для этого колебания и, следовательно, изменение квадрата частоты пропорциональны проекции поля $E_{||}$ на P . Следовательно, частота невырожденного колебания зависит от угла φ между k и P (или, что то же самое, между k и осью четвертого порядка) по формуле

$$\omega^2 = \omega_0^2 + \Delta \cos^2 \varphi, \quad (10,1)$$

где ω_0 и Δ — постоянные.

Рассмотрим теперь колебание, которое двукратно вырождено в изолированной молекуле. Пусть плоскость колебания будет плоскостью x, y . В этой плоскости выберем два перпендикулярных орта τ и σ , причем орт σ выберем таким образом, чтобы он лежал в плоскости, которую образуют ось z и вектор k . Разложим вырожденное колебание вдоль τ и σ . Колебание, направленное по τ и, следовательно, ортогональное k , не подвержено действию продольного поля, а колебание, направленное по σ , можно рассмотреть так же, как невырожденное. Поэтому частота колебания, поляризованного вдоль τ , от ориентации k не зависит, а частота колебания, поляризованного вдоль σ , может быть определена из соотношения (10,1), где, однако, под φ следует подразумевать угол между τ и k .

Выше для простоты мы ограничились примитивной решеткой. Как было показано в работе ⁷⁷, для произвольного кристалла зависимость частот от направления k также может быть описана с помощью формулы (10,1).

Следовательно, частоты в некубическом кристалле меняются с изменением направления k , т. е. частота колебания является неаналитической функцией от волнового вектора при $k \rightarrow 0$. И действительно, в ряде экспериментальных работ ¹¹²⁻¹¹⁵ наблюдалось изменение частоты колебания, проявляющегося в к. р., в зависимости от направления k и было получено удовлетворительное согласие с формулой (10,1) (см. также ¹¹⁶ *).

Степень деполяризации комбинационного рассеяния в пьезоэлектрических кристаллах также обладает рядом особенностей, которые применительно к кубическим кристаллам впервые были объяснены в работе Пулэ ¹¹⁷. Это объяснение является полуфеноменологическим. Оно обладает наглядностью и заслуживает того, чтобы на нем остановиться более подробно.

В соответствии с теорией поляризуемости **) интенсивность комбинационного рассеяния определяется производной $\frac{\partial \alpha}{\partial q}$ (α — поляризуемость кристалла, зависящая от q_x, q_y, q_z — смещений ионов вдоль осей x, y, z ; q — обобщенная координата; отвечающая колебанию, проявляющемуся в спектре комбинационного рассеяния).

*) Ясно, что для поперечных колебаний угол φ в (10,1) равен $\frac{\pi}{2}$.

**) Применение теории поляризуемости в кристаллах вызывает некоторые сомнения. Работа ¹¹⁸, посвященная обоснованию теории поляризуемости в кристаллах, не учитывает, например, наличия пьезоэлектрического тензора (8,3), который в данном случае играет немаловажную роль.

Следовательно, интенсивность комбинационного рассеяния на продольном колебании определяется производной

$$\frac{\partial \alpha}{\partial q_{||}} = \frac{\partial \alpha}{\partial q_x} \frac{\partial q_x}{\partial q_{||}} + \frac{\partial \alpha}{\partial q_y} \frac{\partial q_y}{\partial q_{||}} + \frac{\partial \alpha}{\partial q_z} \frac{\partial q_z}{\partial q_{||}}. \quad (10,2)$$

Форма тензоров $\frac{\partial \alpha}{\partial q_x}$, $\frac{\partial \alpha}{\partial q_y}$, $\frac{\partial \alpha}{\partial q_z}$ известна и может быть взята из ⁸⁹. Тогда с помощью (10,2) можно получить форму т. к. р. для продольного колебания и найти таблицу интенсивностей или степень деполяризации, поскольку $\frac{\partial q_x}{\partial q_{||}} = \frac{k_x}{|k|}$. . . и т. д. Аналогично можно рассмотреть рассеяние на поперечных колебаниях; его интенсивность определяется с помощью формулы

$$\frac{\partial \alpha}{\partial q_{\perp}} = \frac{\partial \alpha}{\partial q_x} \frac{\partial q_x}{\partial q_{\perp}} + \frac{\partial \alpha}{\partial q_y} \frac{\partial q_y}{\partial q_{\perp}} + \frac{\partial \alpha}{\partial q_z} \frac{\partial q_z}{\partial q_{\perp}}, \quad (10,3)$$

где $q_{\perp}$ — одна из двух поперечных колебательных координат. Поскольку поперечные колебания вырождены, интенсивности комбинационного рассеяния на этих колебаниях необходимо складывать. Так называемые «аномалии» степени деполяризации в пьезоэлектриках ¹¹⁹⁻¹²⁰ были объяснены в работе ¹¹¹ как раз с помощью формул (10,2), (10,3).

Таблица III

Сопоставление теоретических и экспериментальных данных для степени деполяризации

№ п/п	Эксперимент		Теория		№ п/п	Эксперимент		Теория	
	$\rho_{ }$	$\rho_{\perp}$	$\rho_{ }$	$\rho_{\perp}$		$\rho_{ }$	$\rho_{\perp}$	$\rho_{ }$	$\rho_{\perp}$
1	2,8	0,9	3	1	5	0,6	14	0,5	—
2	1,4	0,06	2	0	6	0,6	0,3	0,75	0,17
3	2,3	0,7	3	1	7	1,8	0,06	—	0
4	0,4	1,1	0,33	1	8	0,35	0	0,33	0

Оси X, Y, Z неподвижны (лабораторная система), излучение падает на кристалл по оси X, приемник рассеянного излучения расположен в направлении Y. Оси x, y, z — оси симметрии кристалла, который вырезан в виде куба с осями r, s, t.

Случай 1: оси r, s, t совпадают с x, y, z и X, Y, Z, падающий свет — естественный. Случай 2: то же самое, но свет поляризован по оси Y. Случай 3: трехгранник r', s', t' повернут вокруг оси z на 45°, ось ot параллельна OX, падающий свет естественный. Случай 4: то же самое, но ot параллельна OY. Случай 5: то же, что и случай 4, но свет поляризован по E_y . Случай 6: ось ot совпадает с осью третьего порядка, ось ox перпендикулярна ot и лежит в плоскости toz, os дополняет трехгранник, ot и OX параллельны, угол toz равен 54°44', ось oz лежит в плоскости XOY, падающий свет естественный. Случай 7: то же самое, но падающий свет поляризован по E_z . Случай 8: то же, что и 7, но k и z образуют угол 99°44'.

Приводим заимствованную из ¹¹⁴ табл. III, в которой сопоставлены теоретические и экспериментальные данные, относящиеся к степени деполяризации для восьми различных случаев ориентации кристалла; здесь $\rho_{||}$ обозначает степень деполяризации для продольного колебания, $\rho_{\perp}$ — поперечного. Различные случаи отличаются друг от друга расположением приемника, ориентацией кристалла, направлением плоскости поляризации (подробнее см. пояснения к табл. III). Из таблицы видно, что степени деполяризации, вычисленные с помощью (10,2) и (10,3) и наблюдаемые экспериментально, удовлетворительно согласуются.

Рассмотрим теперь особо вопрос об отношении интенсивности рассеяния на продольном колебании к интенсивности рассеяния на поперечных. Если предположить, что множители $\frac{\partial a}{\partial q_x}$, $\frac{\partial a}{\partial q_y}$, $\frac{\partial a}{\partial q_z}$ — одни и те же в (10,2) и (10,3), то отношение указанных интенсивностей не оказывается равным реально наблюдаемому в экспериментах ^{116, 120} отношению. Чтобы ликвидировать это расхождение, Пулэ взял в (10,2) и (10,3) указанные выше множители разными. В дальнейшем соответствующий коэффициент удалось определить из независимых экспериментов по исследованию упруго-оптических постоянных.

Отметим, что идеи, высказанные в работе ¹¹⁷, получили свое дальнейшее развитие в работах ¹²¹⁻¹²⁴, посвященных изучению спектров комбинационного рассеяния в пьезоэлектрических кристаллах (см. также по этому поводу обзор ¹²⁵). В связи со сказанным отметим также, что в рамках изложенной выше микротeorии комбинационного рассеяния можно показать (см. ¹²⁶), что пьезоэлектрический тензор (8,3) для продольных колебаний не равен нулю, а для поперечных — обращается в нуль. Этим было показано, что учет полярности колебания существен, а процедура Пулэ ¹¹⁷ для кубических кристаллов, следовательно, строго обоснована. Таким образом, микротeorия ¹²⁶ полностью подтвердила правильность феноменологической теории ¹¹⁷; помимо этого она позволила найти явное выражение т. к. р.

Предыдущее изложение было посвящено нахождению формы т. к. р. в кубических кристаллах. Поведение некубических кристаллов было рассмотрено в работах ^{77, 127}. Здесь было показано, что форма т. к. р. для невырожденного колебания определяется формулой

$$a = a_z (1 + \varepsilon \cos^2 \varphi), \quad (10,4)$$

где a_z — форма т. к. р. для колебания, поляризованного вдоль z , ε — постоянная, φ — угол между z и $\mathbf{k}$.

Для колебания, поляризованного вдоль ранее введенного вектора σ , т. к. р. определяется формулой

$$a_\sigma = [a_x \cos(x, \sigma) + a_y \cos(y, \sigma)] (1 + \varepsilon \cos(\sigma, \mathbf{k})), \quad (10,5)$$

а для колебания, поляризованного вдоль τ , — формулой

$$a_\tau = a_x \cos(x, \tau) + a_y \cos(y, \tau). \quad (10,6)$$

Здесь введены обозначения: a_x , a_y — т. к. р. для колебаний, направленных по осям x и y .

Из приведенных формул (10,4), (10,5) следует, что т. к. р., вообще говоря, зависит от направления волнового вектора колебания. Эта зависимость приводит к асимметрии индикатрисы комбинационного рассеяния, которая, насколько нам известно, экспериментально пока не наблюдалась. В соответствии с изложенной выше теорией указанная асимметрия должна иметь место лишь для полярных колебаний и сопровождаться изменением частоты колебания, проявляющегося в комбинационном рассеянии при изменении угла рассеяния.

Говоря об индикатрисе к. р., нельзя не упомянуть об интересных особенностях, которые наблюдаются при возбуждении комбинационного рассеяния световым потоком большой мощности. Этот круг вопросов, однако, уже достаточно подробно освещен в обзоре ⁸⁴, и мы здесь его касаться не будем.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Letts.* **7**, 118 (1961).
2. H. S. Boyne, W. C. Martin, *JOSA* **52**, 880 (1962).
3. R. C. Miller, A. Savage, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **7**, 195 (1962).
4. K. E. Niebuhr, *Appl. Phys. Letts.* **2**, 136 (1963).
5. R. Braunstein, N. Ockman, *Phys. Rev.* **134**, A499 (1964).
6. J. A. Giordmaine, I. A. Howe, *Phys. Rev. Letts.* **11**, 207 (1963).
7. S. Singh, L. T. Bradley, *Phys. Rev. Letts.* **12**, 612 (1964).
8. С. И. Вавилов, *Микроструктура света*, М., Изд-во АН СССР, 1950.
9. U. Fano, *Phys. Rev.* **103**, 1202 (1956).
10. J. Hopfield, *Phys. Rev.* **112**, 1155 (1958).
11. В. М. Агранович, *ЖЭТФ* **37**, 430 (1959).
12. R. Hoffmann, *Rad. Res.* **20**, 148 (1963).
13. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, *УФН* **76**, 643; **77**, 663 (1962); *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов*, М., Изд-во «Наука», 1965.
14. С. И. Пекар, *УФН* **77**, 309 (1962).
15. R. S. Knox, *Theory of Excitons*, Acad. Press, N. Y., 1963.
16. И. Е. Тамм, *Zs. Phys.* **60**, 345 (1930).
17. Л. Ландау и Е. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, М., Физматгиз, 1959.
18. В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, *ФТТ* **3**, 345 (1961).
19. Л. Н. Овандер, *ФТТ* **3**, 2394 (1961).
20. Л. Н. Овандер, *ФТТ* **5**, 872 (1963).
21. В. М. Агранович, Докт. диссертация (Институт химич. физ. АН СССР, М., 1960).
22. В. Гайтлер, *Квантовая теория излучения*, М., ИЛ, 1956.
23. Н. Н. Боголюбов, *Лекції з квантової статистики*, Київ, Изд-во «Радянська школа», 1949.
24. С. И. Пекар, *ЖЭТФ* **35**, 522 (1958).
25. C. M. Savage, R. C. Miller, *Appl. Opt.* **1**, 661 (1962).
26. R. W. Terhune, P. D. Marker, C. M. Savage, *Phys. Rev. Letts.* **8**, 404 (1962).
27. R. Braunstein, *Phys. Rev.* **125**, 475 (1962).
28. I. Blaton, *Zs. Phys.* **69**, 835 (1931).
29. P. Guttinger, *Helv. Phys. Acta* **5**, 237 (1932).
30. J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P. S. Pershan, *Phys. Rev.* **127**, 1918 (1962).
31. R. C. Miller, *Phys. Rev.* **131**, 95 (1963).
32. P. J. Price, E. Adler, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **7**, 329 (1962).
33. W. Kornberg, *Electronics* **36**, 30 (1962).
34. M. Bass, P. A. Franken, J. F. Ward, G. Weinreich, *Phys. Rev. Letts.* **9**, 446 (1962).
35. J. F. Ward, P. A. Franken, *Phys. Rev.* **133**, A183 (1964).
36. A. W. Smith, N. Braslau, *J. Appl. Phys.* **34**, 2105 (1963).
37. С. А. Ахманов, Р. В. Хохлов, *ЖЭТФ* **43**, 351 (1962).
38. N. Bloembergen, Y. R. Shen, *JOSA* **54**, 551 (1964).
39. Л. Н. Овандер, *Опт. и спектр.* **9**, 571 (1960).
40. P. N. Butcher, T. P. McLean, *Proc. Phys. Soc.* **81**, 219 (1963).
41. R. R. Briss, *Proc. Phys. Soc.* **79**, 946 (1962).
42. M. Born, M. Bradburn, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **39**, 104 (1942).
43. J. A. Giordmaine, *Phys. Rev. Letts.* **8**, 19 (1962).
44. N. Bloembergen, P. S. Pershan, *Phys. Rev.* **128**, 606 (1962).
45. P. D. Marker, R. W. Terhune, M. Nissenoff, C. M. Savage, *Phys. Rev. Letts.* **8**, 21 (1962).
46. J. Ducuing, N. Bloembergen, *Phys. Rev. Letts.* **10**, 474 (1963).
47. Л. Н. Овандер, *ФТТ* **4**, 1471 (1962).
48. R. C. Miller, D. A. Kleinman, A. Savage, *Phys. Rev. Letts.* **11**, 146 (1963).
49. J. L. Hall, *Phys. Rev. Letts.* **11**, 365 (1963).
50. W. Kaiser, C. G. B. Garrett, *Phys. Rev. Letts.* **7**, 229 (1961).
51. R. G. Kepler, I. C. Caris, P. Avakian, E. Abramson, *Phys. Rev. Letts.* **10**, 400 (1963).
52. Л. Н. Овандер, *ФТТ* **4**, 294 (1962).
53. R. Onaka, *J. Phys. Soc. Japan.* **16**, 340 (1961).
54. A. A. Milgram, M. P. Givens, *Phys. Rev.* **125**, 1506 (1962).
55. T. Miyakawa, *J. Phys. Soc. Japan.* **17**, 1898 (1962).

56. В. И. Дианов-Клоков, *Опт. и спектр.* **7**, 621 (1961); **13**, 136 (1962).
57. R. Loudon, *Proc. Phys. Soc.* **80**, 952 (1962).
58. V. Weisskopf, *Ann. Phys.* **9**, 23 (1961).
59. N. Bloembergen, Y. R. Shen, *Phys. Rev.* **133**, A37 (1964).
60. D. A. Kleinman, *Phys. Rev.* **126**, 1977 (1962).
61. D. A. Kleinman, *Phys. Rev.* **128**, 1761 (1962).
62. P. S. Pershan, *Phys. Rev.* **130**, 919 (1963).
63. R. C. Miller, *Phys. Rev.* **131**, 95 (1963).
64. D. Edwards, B. Lax, J. G. Mavroides, *Phys. Rev. Letts.* **8**, 166 (1962).
65. В. Л. Стрижевский, *ФТТ* **6**, 393 (1964).
66. D. Solimini, *Proc. IEEE* **51**, 1380 (1963).
67. P. L. Kelley, *J. Phys. Chem. Sol.* **24**, 607 (1963).
68. P. L. Kelley, *Solid State Res. Lincoln. Lab. Mass. Inst. Technol.*, No. 3, 1962, стр. 24.
69. H. Cheng, P. B. Miller, *Phys. Rev.* **134**, A683 (1964).
70. В. И. Писковой, Б. Е. Цеквава, *ФТТ* **6**, 2428 (1964).
71. P. A. Franken, J. F. Ward, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 23 (1963).
72. E. Adler, *Phys. Rev.* **134**, A728 (1964).
73. A. Vachaspati, *Phys. Rev.* **128**, 664 (1963).
74. С. А. Ахманов, А. И. Ковригин, Р. В. Хохлов, О. Н. Чупаев, *ЖЭТФ* **45**, 1336 (1963).
75. С. А. Ахманов, Р. В. Хохлов, *Радиотехн. электр.* **6**, 1813 (1961).
76. J. Ducuing, N. Bloembergen, *Phys. Rev.* **133**, A1493 (1964).
77. Л. Н. Овандер, *ФТТ* **6**, 361 (1964).
78. R. Loudon, *Proc. Roy. Soc.* **275**, 248 (1963).
79. C. L. Tang, *Phys. Rev.* **134**, A1167 (1964).
80. В. Л. Стрижевский, *ФТТ* **3**, 2929 (1961).
81. Л. Н. Овандер, *ФТТ* **5**, 21 (1963).
82. Л. И. Мандельштам, *Полное собрание трудов*, т. 1, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948, стр. 116.
83. Р. Пайерлс, *Квантовая теория твердых тел*, М., ИЛ, 1956.
84. В. А. Зубов, М. М. Сущинский, И. К. Шувалов, *УФН* **83**, 197 (1964).
85. Л. Н. Овандер, *ФТТ* **6**, 1893 (1964).
86. R. Y. Chiao, C. H. Townes, B. P. Stoicheff, *Phys. Rev. Letts.* **12**, 592 (1964).
87. R. G. Brewer, *Phys. Letts.* **11**, 294 (1964).
88. J. T. Hougen, S. Singh, *Phys. Rev. Letts.* **10**, 406 (1963).
89. J. P. Mathieu, *Spectres de vibration et symmetrie des molecules et cristaux*, Hermann, Paris, 1945.
90. Л. Ландау и Е. Лифшиц, *Квантовая механика*, М.—Л., Гостехиздат, 1948.
91. Л. Н. Овандер, *Опт. и спектр.* **16**, 735 (1964).
92. S. Bhagavantam, *Scattering of Light and the Raman-effect*, Chem. Publ., N. Y., 1942.
93. Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин, М. М. Сущинский, *Основные параметры спектров комбинационного рассеяния*, М., Изд-во АН СССР, 1956.
94. К. Кольрауш, *Спектры комбинационного рассеяния*, М., ИЛ, 1952.
95. Е. Вильсон, Д. Дешюс, П. Кросс, *Теория колебательных спектров молекул*, М., ИЛ, 1960.
96. П. А. Бажулин, Т. А. Мясникова, А. В. Раков, *ФТТ* **5**, 1781 (1961).
97. Т. Нагауанан, *Proc. Ind. Acad. Sci.* **A37**, 411 (1953).
98. Я. С. Бобович, *Опт. и спектр.* **14**, 646 (1963).
99. D. Krishnamurti, *Proc. Ind. Acad. Sci.* **A55**, 290 (1962).
100. В. Мосзунска, *Compt. rend.* **256**, 1261 (1963).
101. В. Мосзунска, J. P. Mathieu, *Compt. rend.* **256**, 2860 (1963).
102. M. Gouppiron, J. P. Mathieu, *Compt. rend.* **242**, 3036 (1956).
103. H. Poulet, J. P. Mathieu, *J. Chem. Phys.* **9**, 442 (1963).
104. J. P. Mon, J. P. Mathieu, *Bull. Soc. Franc. miner. cristallogr.* **87**, 3 (1964).
105. S. Yagawana, *Progr. Theor. Phys.* **10**, 83 (1953).
106. Л. Н. Овандер, сб. «Оптика и спектроскопия», т. 2, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 139.
107. L. Tisza, *Zs. Phys.* **82**, 84 (1933).
108. А. Компанеец, *ЖЭТФ* **10**, 1175 (1940).
109. J. L. Birman, *Phys. Rev.* **131**, 1489 (1963).
110. L. Van Nove, *Phys. Rev.* **89**, 1189 (1953).
111. М. Борн, Х. Кунь, *Динамическая теория кристаллических решеток*, М., ИЛ, 1958.
112. L. Couture-Mathieu, J. P. Mathieu, *Compt. rend.* **231**, 838 (1950).

113. J. P. Mathieu, L. Couture-Mathieu, J. Phys. **13**, 271 (1952).
 114. A. Well, J. P. Mathieu, Compt. rend. **238**, 2510 (1954).
 115. Y. Corre, Compt. rend. **257**, 3352 (1964).
 116. J. P. Mathieu, H. Poulet, Zs. Electr. Phys. Chim. **64**, 699 (1960).
 117. H. Poulet, Ann. de phys. **10**, 908 (1955).
 118. В. Л. Стрижевский, ФТТ **5**, 511 (1963).
 119. L. Couture, J. P. Mathieu, Ann. de phys. **3**, 521 (1948).
 120. J. P. Mathieu J. de chim. phys. **46**, 58 (1949).
 121. H. Poulet, J. P. Mathieu, J. phys. et radium **17**, 472 (1956).
 122. J. Gay, R. Kara, J. P. Mathieu, Bull. Soc. Franc. miner. cristallogr. **84**, 187 (1961).
 123. H. Poulet, J. P. Mathieu, Spectrochimica Acta, No. **11**, 932 (1959).
 124. H. Poulet, J. P. Mathieu, Compt. rend. **258**, 2043 (1964).
 125. J. P. Mathieu, Optics and Spectroscopy of All Wavelength, Iena, 1960.
 126. Л. Г. Гречко, Л. Н. Овандер, ФТТ, **4**, 157 (1962).
 127. Л. Н. Овандер, ФТТ **4**, 1466 (1962).
 128. В. М. Агранович, Л. Н. Овандер, ФТТ **7** (1965).
 129. J. J. Hopfield, J. M. Worlock, K. Park, Phys. Rev. Letts. **11**, 414 (1963).
-