

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

535.343

ДВУХФОТОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И СПЕКТРОСКОПИЯ

В. И. Бредихин, М. Д. Галанин, В. Н. Генкин

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	3
2. Общие соотношения для двухфотонных переходов	4
а) Вероятность двухфотонного перехода (4). б) Приближенные выражения для составного матричного элемента при учете части уровней (зон) (5). в) Поляризационная зависимость двухфотонных переходов (6).	
3. Экспериментальная методика	7
а) Один источник (7). б) Два источника (9).	
4. Двухквантовые переходы в молекулах и молекулярных кристаллах	10
а) О природе двухквантовых переходов в органических молекулах (10). б) Структура спектра двухфотонных электронно-колебательных переходов (11). в) Поляризационные свойства двухквантовых переходов в молекулах (15). г) Основные результаты эксперимента по двухквантовому поглощению в молекулах (17). д) Основные результаты эксперимента по двухфотонному поглощению в органических кристаллах (20).	
5. Двухфотонное поглощение в полупроводниковых и ионных кристаллах	22
а) Двухфотонные переходы в одноэлектронном приближении (22). б) Двухфотонные переходы при учете экситонных состояний (26). в) Поляризационные характеристики двухквантовых переходов в кристаллах (30). г) Двухфотонное поглощение в полупроводниках IV группы (32). д) Двухфотонное поглощение в полупроводниковых соединениях $A_{III}B_V$ (32). е) Двухфотонное поглощение в соединениях $A_{II}B_{VI}$ (34). ж) Двухфотонное поглощение в ионных кристаллах (37).	
Цитированная литература	39

1. ВВЕДЕНИЕ

Создание мощных источников света — оптических квантовых генераторов (лазеров) привело к развитию нелинейной оптики, в частности — нелинейной спектроскопии. Большое количество работ за последние десять лет было посвящено вопросам двухквантового поглощения и его связи с энергетической структурой вещества. Целью настоящего обзора является обсуждение той информации, которая получена или может быть получена из данных о двухфотонном поглощении в различных объектах. Под двухфотонным переходом мы будем понимать переход между энергетическими уровнями, разность энергий которых равна сумме энергий двух поглощаемых квантов. При этом предполагается, что обычное резонансное поглощение отсутствует.

В обычных спектрах поглощения имеют дело с коэффициентом поглощения, как функцией частоты поля. Для кристаллов при учете поляризации — это могут быть три функции. В двухквантовой спектроскопии речь идет о поглощении как функции двух частот, т. е. вместо плоской кривой спектр представляет собой двумерную поверхность. Зависимость

от поляризации для двухфотонного поглощения более сложная, в частности, даже для изотропных сред важна взаимная ориентация электрических векторов поглощаемых полей. Таким образом, информация, которую можно получить из двухфотонного спектра, больше, чем дает однофотонный спектр. Необходимо отметить, что иногда двухфотонные и однофотонные спектры несут разную информацию. Так, например, в дипольном приближении двухфотонные переходы разрешены между состояниями одинаковой четности, тогда как однофотонные — между состояниями разной четности. При теоретическом рассмотрении всюду будем считать поле электромагнитных волн заданным. При анализе эксперимента там, где это необходимо, будут приниматься во внимание эффекты распространения, которые сводятся в рассмотренных случаях к затуханию волн и изменению их поляризации.

Уместно отметить, что двухфотонные процессы могут быть использованы не только для исследования вещества, но и для изучения когерентных свойств излучения, а также в целом ряде приложений (измерение длительности пикосекундных импульсов, двухфотонное возбуждение лазеров, двухфотонные перестраиваемые лазеры, ограничители мощности и т. п.). Эти вопросы ниже не рассматриваются.

В гл. 2 проведен общий анализ приближенного описания (при учете двух или нескольких уровней или зон) двухквантовых переходов. Показано, что при рассмотрении двухквантового поглощения (впрочем, как и комбинационного рассеяния) удобнее пользоваться энергией взаимодействия с полем E в виде (dE) , где d — дипольный момент. В гл. 3 проанализированы особенности эксперимента по двухфотонному поглощению в разных средах. Гл. 4 посвящена рассмотрению двухквантовых переходов в молекулах и молекулярных кристаллах. Проведено детальное сравнение с экспериментом. Наконец, в гл. 5 обсуждается двухфотонное поглощение в полупроводниках и ионных кристаллах. Проводится сравнение теории с экспериментом. Показано на основе экспериментальных данных, что двухфотонное поглощение в полупроводниках $A_{II}B_{VI}$, $A_{III}B_V$, $A_{IV}B_{IV}$ может быть в основных чертах описано единым образом в двухзонной модели.

2. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ДВУХФОТОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

а) В е р о я т н о с т ь д в у х ф о т о н н о г о п е р е х о д а. Общие свойства двухквантового поглощения были исследованы еще в 30-х годах^{1,2} и достаточно полно обсуждены в обзорах и монографиях³⁻⁸. Поэтому здесь выпишем выражение для вероятности двухфотонных переходов в единицу времени, опустив его вывод:

$$W_{21}^{ab} = (2\pi)^3 \omega_a \omega_b |M_{21}^{ab}|^2 \{[\varepsilon_{aa}(\omega_a) \varepsilon_{bb}(\omega_b)]^{1/2} c^2 \hbar^2\}^{-1} F_a F_b \delta(\omega_{21} - \omega_a - \omega_b). \quad (2.1)$$

Выражение (2.1) описывает переход системы из состояния 1 в состояние 2 под действием двух (a и b) монохроматических полей (частота ω_a , направление поляризации e_a , поток квантов F_a); $\varepsilon_{aa}(\omega_a)$ — диагональная компонента тензора диэлектрической проницаемости в направлении e_a ; M_{21}^{ab} — составной матричный элемент. Для дальнейшего понадобится явный вид составного матричного элемента в дипольном приближении для одноэлектронной задачи. Как известно^{1,2},

$$M_{21} = \frac{e^2}{m^2 \omega_a \omega_b} \sum_l \left(\frac{p_{2l}^a p_{l1}^b}{\omega_{11} - \omega_b} + \frac{p_{2l}^b p_{l1}^a}{\omega_{11} - \omega_a} \right), \quad (2.2)$$

где e — заряд, m — масса электрона, p_{21}^a — матричный элемент проекции оператора импульса на направление e_a ; l нумерует стационарные состояния системы.

Выражение (2.2) получается при использовании теории возмущений, если взаимодействие системы с полем выбрано в виде

$$V = - (e/c) \mathbf{A}(t) \hat{\mathbf{p}}, \quad (2.3)$$

где $\mathbf{A}(t)$ — вектор-потенциал электромагнитного поля. Отметим, что форма записи составного матричного элемента (2.2) не является единственной, хотя и очень распространена в литературе. Действительно, при использовании канонического преобразования⁹⁻¹¹ можно привести выражение (2.2) в случае дискретного спектра (электрон в молекуле) к виду

$$M_{21}^{ab} = e^2 \sum_l \left(\frac{r_{2l}^a r_{l1}^b}{\omega_{l1} - \omega_a} + \frac{r_{2l}^b r_{l1}^a}{\omega_{l1} - \omega_b} \right), \quad (2.4)$$

где $r_{ll'}$ — матричный элемент оператора координаты¹²:

$$r_{ll'} = -i p_{ll'} / m \omega_{ll'}. \quad (2.5)$$

Если спектр собственных значений энергии имеет зонную структуру (электрон в кристаллической решетке), то вместо (2.2) можно записать^{10,13}

$$M_{21}^{ab} = e^2 \left[\frac{\partial}{\partial k_a} \frac{\Omega_{21}^b(k)}{\omega_{21}(k) - \omega_b} + \frac{\partial}{\partial k_b} \frac{\Omega_{21}^a(k)}{\omega_{21}(k) - \omega_a} + \sum_l \left(\frac{\Omega_{2l}^a \Omega_{l1}^b}{\omega_{l1}(k) - \omega_b} + \frac{\Omega_{2l}^b \Omega_{l1}^a}{\omega_{l1}(k) - \omega_a} \right) \right]. \quad (2.6)$$

В (2.6) l — номер зоны, $\hbar \mathbf{k}$ — квазиимпульс в зоне,

$$\begin{aligned} \Omega_{ll'}(\mathbf{k}) &= -i r_{ll'}(\mathbf{k}) - \nabla_{\mathbf{k}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{ll'}, \\ \dot{\Omega}_{ll'}(\mathbf{k}) &= i \omega_{ll'} \Omega_{ll'} = - (i p_{ll'} / m) + (i \nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E}_l(\mathbf{k}) \delta_{ll'}(\hbar)). \end{aligned} \quad (2.7)$$

$\mathcal{E}_l(\mathbf{k})$ — закон дисперсии электрона в зоне¹⁴. Выражения (2.4) и (2.6) могут быть получены и непосредственно из теории возмущений, если энергию взаимодействия системы с электрическим полем $\mathbf{E}(t)$ представить в виде

$$V = e r \mathbf{E}(t).$$

Естественно, что выражения для составного матричного элемента (2.2) и (2.4), (2.6) полностью эквивалентны.

б) Приближенные выражения для составного матричного элемента при учете части уровней (зон). Нахождение составного матричного элемента по формулам (2.2) или (2.4), (2.6) часто оказывается невозможным, так как для конкретных веществ известны характеристики далеко не всех состояний. Это заставляет при описании двухквантового поглощения пользоваться теми или иными аппроксимациями для составного матричного элемента M_{21} . Обычно предполагают, что основной вклад в вероятность двухквантового перехода связан с теми промежуточными состояниями i , которые расположены близко к уровням 1 и 2:

$$\hbar |\omega_{1i}|, \hbar |\omega_{2i}| \ll \hbar \omega_a, \hbar \omega_b.$$

Вклад же далеко расположенных состояний j , т. е. состояний, для которых

$$\eta = |(\omega_a + \omega_b) / \omega_{ij}| \ll 1, \quad (2.8)$$

предполагается пренебрежимо малым.

При таком приближенном подходе выражения для составного матричного элемента (2.2) и (2.4), (2.6) уже не эквивалентны. Форма записи составного матричного элемента (2.4), (2.6) оказывается предпочтительнее, поскольку отбрасываемые при суммировании по l слагаемые содержат дополнительный множитель η^2 по сравнению с соответствующими

слагаемым в (2.2). Более того, приближение нескольких зон в (2.2) может оказаться не корректным, в то время как приближенные выражения, следующие из (2.4) или (2.6), будут описывать двухквантовые переходы достаточно точно. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим коммутационные соотношения между координатой и импульсом ¹²

$$[p^a, r^b]_{21} = \sum_i [(p_{2i}^a p_{i1}^b / \omega_{i1}) + (p_{2i}^b p_{i1}^a / \omega_{i2})] = 0. \quad (2.9)$$

Сравнивая выражение (2.9) и (2.2), находим, что вклад состояний, удовлетворяющих неравенству (2.8), есть

$$\tilde{M}_{21} = (e^2 / m^2 \omega_a \omega_b) \sum_{i \neq j} [(p_{2i}^a p_{i1}^b / \omega_{i1}) + (p_{2i}^b p_{i1}^a / \omega_{2i})]. \quad (2.10)$$

Выражение (2.10) получено суммированием слагаемых нулевого и первого порядка по η при каждом j . Из (2.10) видно, что вклад высоко расположенных состояний в (2.2) может быть выражен через характеристики состояний i , близких к уровням 2 и 1. Этот вклад не обязательно мал. Добавим, что именно слагаемое (2.10) отличает приближенные (при учете части уровней) выражения, следующие из (2.2) и (2.4). В случае зонного спектра вклад высоко расположенных зон можно представить, если использовать (2.7) в виде

$$\begin{aligned} \tilde{M}_{21}(k) = (e^2 / \omega_a \omega_b) [\sum_{i \neq j} (\omega_{2i} \Omega_{2i}^a \Omega_{i1}^b + \omega_{i1} \Omega_{2i}^b \Omega_{i1}^a) - \\ - (\partial / \partial k_b) (\omega_{21}(k) \Omega_{21}^a) - \Omega_{21}^b \partial \omega_{21}(k) / \partial k_a]. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Из сравнения выражения для составного матричного элемента (2.2) с (2.10), (2.11) можно видеть, что приближение трех уровней (зон) ^{10,11} в (2.10) приводит к неверным результатам, так как вклад (2.10), (2.11) в составной матричный элемент остальных уровней (зон) того же порядка. Некорректным оказывается также выражение, следующее из (2.2) в приближении двух зон. Естественно, для получения правильного результата в приближенных вычислениях необходимо суммировать вклад, получаемый из (2.2) при учете части уровней i с (2.10) или (2.11). Подчеркнем, что приближенные выражения, следующие из (2.2), совместно с (2.10) или (2.11), эквивалентны тем, которые получаются из (2.4) или (2.6) непосредственно.

В заключение этого раздела уместно добавить, что все соотношения, касающиеся приближенных выражений для составного матричного элемента, пригодны и при описании комбинационного рассеяния.

в) Поляризационная зависимость двухфотонных переходов. Двухфотонное поглощение существенно зависит от поляризации электрических полей. Эта зависимость резко отличается от поляризационной зависимости однофотонного поглощения, причем двухфотонное поглощение зависит от поляризации даже в изотропной среде. Поляризационная зависимость W_{21}^{ab} для целей спектроскопии представляет особый интерес, поскольку позволяет получить информацию о симметрии состояний, участвующих в двухфотонном переходе. В изотропных средах и средах с кубической симметрией эта зависимость определяется поляризационными свойствами составного матричного элемента M_{21}^{ab} . В средах с более низкой симметрией зависимость вероятности двухфотонного перехода W_{21}^{ab} от поляризации электрических полей определяется еще и свойствами диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ab}(\omega)$. Как видно из (2.4), $\epsilon_{ab}(\omega)$ входит непосредственно в выражение для вероятности двухфотонного перехода и, кроме того, с $\epsilon_{ab}(\omega)$ связано отличие поля, действующего на электрон, и макроскопического поля, входящего

в уравнения Максвелла. Соотношение между действующими и макроскопическими полями для нелинейных задач обсуждается в работе ¹⁵.

Поляризационные свойства двухфотонного поглощения, обусловленные поляризационными свойствами составного матричного элемента M_{21} , мы обсудим в гл. 4 для изотропных сред (пары, жидкости, растворы) и в гл. 5 для кристаллов.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Двухфотонные переходы в веществе приводят к ослаблению падающих потоков квантов. Это ослабление зависит как от свойств вещества, так и от величины потоков квантов. Можно ввести, например, сечение поглощения квантов сорта a в присутствии поля b :

$$\sigma = W_{21}^{ab}/F_b = \gamma_{21}^{ab} F_a.$$

Свойства вещества характеризуются величиной γ_{21}^{ab} . Для растворов удобно отнести эту величину к числу поглощающих частиц, если ввести «сечение» двухквантового поглощения на одну молекулу:

$$\delta_{21}^{ab}(\omega_a, \omega_b) = W_{21}^{ab}/N F_a F_b \text{ при } a \neq b \text{ и } \delta_{aa} = W_{21}^{aa}/4N F_a^2,$$

где N — плотность поглощающих частиц. Эта величина имеет размерность $\text{см}^4/\text{сек}$.

Для конденсированных сред удобнее пользоваться для характеристики двухфотонного поглощения мнимой частью тензора нелинейной восприимчивости ⁵

$$\chi''_{aabb}(\omega_a, \omega_b) = [c^2 (\epsilon_{aa} \epsilon_{bb})^{1/2} / 8\pi^2 \hbar \omega_a \omega_b] W_{21}^{ab} / F_a F_b.$$

а) **Один источник.** Особенности экспериментальной методики измерения двухфотонного поглощения связаны прежде всего с тем, что для получения измеримого эффекта необходимы большие световые потоки, которые могут быть получены сейчас только от импульсных лазеров. При этом величина светового потока ограничивается световой прочностью исследуемого материала. Для применяемых практически потоков $F \sim 10^{25} - 10^{26} \text{ см}^{-2} \text{сек}^{-1}$ эффективное сечение двухфотонного поглощения $F\delta$ оказывается достаточно малым. Тем не менее в области фундаментального поглощения конденсированных сред непосредственное измерение поглощения еще возможно, но вблизи края полосы поглощения и для растворов или газов приходится прибегать к косвенным методам. Необходимо иметь в виду, что в случае двухфотонного поглощения света от одного источника экспоненциальный закон уменьшения потока $F(x) = F_0 \exp(-k_1 x)$ заменяется гиперболическим:

$$F(x) = F_0 / (1 + k_2 x),$$

где $k_2 = \delta N F_0$, т. е. зависит от F_0 . Однако часто поглощение настолько мало, что можно пользоваться линейным приближением $F(x) \approx F_0 (1 - k_2 x)$, где $k_2 x \ll 1$, и говорить о двухфотонном «показателе поглощения» для светового потока данной величины.

Отметим также, что прямое измерение ослабления в полупроводниках может быть затруднено из-за линейного поглощения, например свободными носителями, образующимися в значительном количестве под действием мощного излучения ¹⁶.

Для измерения малого поглощения пользуются косвенными методами. Из таких методов наиболее употребительно измерение интенсивности люминесценции, возбуждаемой при двухфотонном поглощении *).

*) При этом надо иметь в виду, что в сильных полях излучения лазеров кинетика люминесценции может зависеть от интенсивности возбуждающего света ¹⁷⁰, в частности за счет индуцированных переходов на краю полосы поглощения ^{170 171}.

Люминесцентный метод измерения двухфотонного поглощения был применен в большом количестве работ, в особенности для растворов органических веществ, где он является, по-видимому, единственно возможным. Большинство измерений выполнено на частоте рубинового лазера ($\lambda = 694$ нм). Путем измерения интенсивности люминесценции особенно легко удастся определять относительные значения δ . Более трудны абсолютные измерения.

В литературе указывались для одного и того же вещества значения, различающиеся более чем на порядок (см. п. г) гл. 4).

В работе ¹⁷ для определения абсолютных значений δ было использовано сравнение интенсивности люминесценции при двух- и однофотонном возбуждении, а в работе ¹⁸ — сравнение с излучением светометрической лампы. Основные ошибки при определении абсолютных значений δ связаны с тем, что при квадратичной зависимости интенсивности люминесценции от возбуждающего потока трудно провести усреднение по пространственному (поперечному) и временному распределениям интенсивности лазера. Для получения более точного значения абсолютной величины δ для раствора антрацена в работе ¹⁹ был применен рубиновый лазер, работавший в одномодовом режиме. При этом сравнивалась люминесценция, возбуждаемая при двухфотонном поглощении излучения лазера, и люминесценция, возбуждаемая при однофотонном поглощении второй гармоники того же лазера. Результаты этих измерений описаны в п. г) гл. 4.

Существенным шагом в развитии методики измерения двухфотонного поглощения явилось применение лазеров на красителях с перестраиваемой частотой ^{20, 21 *}). Это дало возможность даже с одним источником получить спектры двухфотонного поглощения. В работах ^{20, 21} этим методом были получены спектры поглощения $\delta(\omega)$ и поляризационного отношения $\Omega(\omega)$ для раствора антрацена в циклогексане в области длин волн 720—760 нм. Использовался лазер на растворах полиметиновых красителей, возбуждаемый гигантским импульсом рубинового лазера. Сужение полосы генерации до 5 Å достигалось применением дифракционной решетки в качестве одного из зеркал резонатора. Грубая перестройка частоты осуществлялась выбором различных красителей и изменением концентрации растворов, плавная перестройка — поворотом решетки. Двухфотонное поглощение измерялось по интенсивности люминесценции. Интенсивность лазера контролировалась по двухфотонному поглощению в эталонном растворе. Кроме двухфотонного поглощения для линейно поляризованного света, измерялось поглощение для циркулярно поляризованного света. При этом применялась перестраиваемая, в соответствии с частотой лазера, четвертьволновая пластинка, состоявшая из двух кварцевых клиньев, перемещавшихся относительно друг друга.

Помимо люминесцентного метода при измерении двухфотонного поглощения в кристаллах используется также фотопроводимость, возникающая при внутреннем двухквантовом фотоэффекте. Косвенные измерения путем сравнения с одноквантовым поглощением в полупроводниках осложняются сильным различием в условиях двухквантового и одноквантового возбуждения в глубину зоны в связи с сильным влиянием состояния поверхности на люминесценцию и проводимость при одноквантовом возбуждении ¹²⁵. Другая трудность косвенных измерений в полупроводниках обусловлена сложной кинетикой неравновесных носителей.

*) В качестве перестраиваемого источника использовалось также вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР) ^{22, 23}. Следует отметить, что пространственно-временная структура излучения при ВКР очень сложна, что затрудняет количественные измерения.

б) Два источника. Применение двух независимых источников для измерения двухфотонного поглощения положило начало двухфотонной спектроскопии. В качестве одного из источников используется по-прежнему импульсный лазер, а в качестве второго — обычная импульсная ксеноновая лампа. Как правило, для каждого из источников в отдельности исследуемое вещество практически прозрачно. Если вырезать узкий участок спектра из сплошного спектра лампы при помощи монохроматора, можно снять спектр двухфотонного поглощения. Импульс лазера и вспышка лампы синхронизируются между собой, чтобы их максимумы приходились на один и тот же момент времени. Обычно импульс лампы значительно длиннее лазерного импульса. Поэтому явление двухфотонного поглощения в эксперименте наблюдается как уменьшение пропускания света от лампы в момент действия на вещество лазерного импульса. В методе двух источников имеется возможность независимо изменять направление поляризации в обоих пучках, что еще увеличивает получаемую информацию.

В этом методе только один из источников должен быть сильным, т. е. лазерным. Интенсивность второго источника определяется только практическими требованиями эксперимента. Двухфотонное поглощение света лазера, вызванное присутствием света от второго источника, конечно, ничтожно мало, а наблюдаемый эффект поглощения света второго источника в момент действия лазера линейно зависит от интенсивности последнего. Это значительно облегчает определение абсолютной величины поглощения, соответствующей определенному потоку от лазера, так как в расчетах можно использовать усредненное по времени и поперечному сечению пучка значение интенсивности лазера.

Метод двух источников был впервые применен в пионерской работе²⁴, в которой лазер работал в свободном режиме. В последующих работах применялись твердотельные лазеры с импульсной добротностью. Установки разных авторов отличаются только в технических деталях, таких, например, как направления двух пучков. Они могут быть взаимно перпендикулярны, направлены под углом друг к другу или навстречу. Это не играет существенной роли, так как поглощение зависит от направления электрических векторов.

При измерениях поляризационных угловых зависимостей необходимо принимать во внимание взаимное направление электрических векторов, а в случае кристаллов также их направление относительно кристаллографических осей. Для двупреломляющих кристаллов нужно учитывать также, что состояние поляризации изменяется по мере распространения света в кристалле.

На рис. 1 приведена схема экспериментальной установки. При потоках около $10^{25} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ «показатель» двухфотонного поглощения составляет обычно несколько сотых долей см^{-1} и соответственно уменьшение пропускания в момент действия лазера достигает в лучшем случае нескольких процентов. Поэтому точность измерений и чувствительность метода существенно ограничиваются шумами. В этом отношении измерения двух

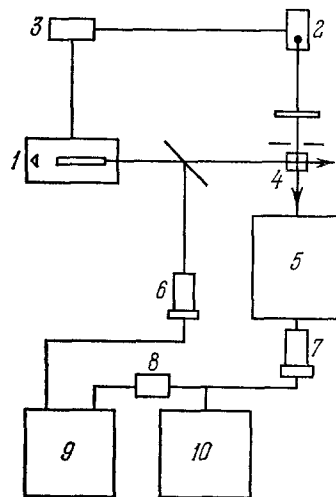


Рис. 1. Блок-схема установки для двухфотонной спектроскопии с двумя источниками.

1 — лазер, 2 — импульсная лампа, 3 — схема синхронизации, 4 — образец, 5 — монохроматор, 6, 7 — ФЭУ, 8 — ИС-фильтр, 9, 10 — осциллографы.

фотонного поглощения имеют некоторые особенности. Специфика этих измерений состоит в том, что вследствие моноимпульсного характера работы трудно применить дифференциальный метод и к тому же необходимо определять небольшое достаточно кратковременное изменение сигнала на фоне более длительного импульса. Это ставит в невыгодный режим фотоумножитель. Обычно работают таким образом, что импульс от фотоумножителя идет одновременно на два осциллографа — один (он может быть сравнительно низкочастотным) регистрирует длительный (например, 20 мксек) импульс лампы, а другой — через дифференцирующую цепочку — кратковременный (20 нсек) импульс увеличения поглощения в момент действия лазера. Одновременно контролируется величина лазерного импульса.

Чувствительность методики зависит в основном от дробового шума фотоумножителя. Для грубой оценки шумов можно учесть флуктуации, определяемые числом фотоэлектронов, испускаемых с катода ФЭУ за разрешающее время аппаратуры, и пренебречь другими источниками шумов, например влиянием динодов ФЭУ. Если это число фотоэлектронов равно n , то относительная средняя флуктуация сигнала равна $\Delta V/V = 1/n^{1/2}$. Число фотоэлектронов n можно связать с амплитудой импульса V на нагрузочном сопротивлении ФЭУ. Если τ — время, характеризующее ширину полосы усиления регистрирующей аппаратуры, α — коэффициент усиления ФЭУ, R — нагрузочное сопротивление, то

$$n = V\tau/\alpha R,$$

где e — заряд электрона. Приняв $V = 10$ в, $\tau = 10^{-7}$ сек, $\alpha = 10^6$, $R = 75$ ом, найдем $\Delta V/V = 0,003$. Получаемая практически точность измерений несколько лучше за счет усреднения по многим импульсам.

В работе²⁵ описан автоматический «двухфотонный спектрометр», в котором амплитуда импульсов измеряется цифровыми вольтметрами и выводится на печатающее устройство. Работа всей установки полностью автоматизирована, и благодаря этому достигнута большая стабильность работы и хорошая точность получаемых данных.

4. ДВУХКВАНТОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОЛЕКУЛАХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

а) О природе двухквантовых переходов в органических молекулах. Исследованию двухквантового поглощения в молекулах и молекулярных кристаллах посвящена довольно обширная литература. Объектом исследования в подавляющем большинстве случаев служат органические ароматические соединения. Это обусловлено, во-первых, удобным для изучения спектром этих соединений и, во-вторых, большой вероятностью двухквантовых переходов в них.

Значительное число работ связано с исследованием антрацена^{18-23, 26-61}. На примере этого соединения выяснилась природа обнаруженных экспериментально двухквантовых переходов между электронными уровнями разной четности. Двухфотонные переходы между состояниями разной четности в дипольном приближении запрещены по симметрии. Многие авторы считали, что наблюдаемые в органических соединениях переходы между электронными уровнями разной четности обусловлены квадрупольным и магнитодипольным взаимодействиями^{34, 40, 51, 62, 63}. Однако вероятность таких мультипольных переходов меньше дипольных в $(a/\lambda)^2$ раз (a — размер молекулы, λ — длина волны). Для оптики это отношение составляет 10^{-6} — 10^{-7} . Оценки дают, что мультипольные переходы, вообще говоря, можно наблюдать, но уже первые измерения абсолютной величины сечения двухквантового поглощения в органических

молекулах показали несостоятельность такого объяснения *). Исследования^{20, 21, 44, 50, 54, 56, 59, 64} позволили установить, что двухквантовые переходы в молекулах имеют электронно-колебательную природу. Переходы же между электронными уровнями разной четности обусловлены в конечном счете искажением симметрии молекул несимметричными колебаниями. Относительная интенсивность таких переходов равна $\omega_{\text{кол}}/\omega_{\text{эл}}$ ($\omega_{\text{кол}}$ и $\omega_{\text{эл}}$ — характерные частоты соответственно внутримолекулярных колебаний и электронных переходов).

б) Структура спектра двухфотонных электронно-колебательных переходов²¹. 1) Двухфотонные переходы в молекуле удобно характеризовать сечением двухквантового поглощения, которое определяется свойствами молекулы и не зависит от потоков квантов:

$$\delta = \frac{(2\pi)^3 \omega_a \omega_b}{\varepsilon c^2 \hbar^2} |M_{21}^{ab}|^2 \delta(\omega_{21} - \omega_a - \omega_b) = \\ = \frac{(2\pi)^3 \omega_a \omega_b}{\varepsilon c^2 \hbar^2} \left| \sum_i \left(\frac{d_{1i}^a d_{i2}^b}{\omega_b - \omega_{i1}} + \frac{d_{1i}^b d_{i2}^a}{\omega_a - \omega_{i1}} \right) \right|^2 \delta(\omega_{21} - \omega_a - \omega_b); \quad (4.1)$$

здесь $\hat{\mathbf{d}}$ — оператор дипольного момента молекулы:

$$\hat{\mathbf{d}} = \sum_i e_i \hat{\mathbf{r}}_i + \sum_j g_j \mathbf{R}_j, \quad (4.2)$$

где $\mathbf{r}_i$ — координата электронов, g_j и $\mathbf{R}_j$ — соответственно заряды и координаты ядер. Для дальнейшего анализа необходимо знать матричные элементы дипольного момента. Их рассмотрение проведем в адиабатическом приближении, представив волновую функцию стационарного состояния ψ в виде^{65, 66}

$$\psi_{sj_s}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \theta_s(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi_{j_s}(\mathbf{R}) = \langle s | \langle j_s |, \quad (4.3)$$

где $\theta_s(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ — собственная функция гамильтониана молекулы при фиксированных ядрах, $\varphi_{j_s}(\mathbf{R})$ — волновая функция ядер в s -м электронном состоянии.

Если использовать (4.3), матричный элемент оператора (4.2) можно записать следующим образом:

$$\langle sj_s | \hat{\mathbf{d}} | mj'_m \rangle = \langle j_s | \mathbf{d}_{sm} | j'_m \rangle (1 - \delta_{sm}) + \mathbf{D}_{j'_s j_s}^s \delta_{sm}; \quad (4.4)$$

$\mathbf{d}_{sm}(\mathbf{R}) = \langle s | \hat{\mathbf{d}} | m \rangle$ — матричный элемент дипольного момента электронной части системы, параметрически зависящей от положения ядер, а $\mathbf{D}_{j'_s j_s}^s$ — матричный элемент дипольного момента молекулы, определяющий интенсивность переходов между колебательными подуровнями j и j' s -электронного состояния.

Перейдем от декартовых координат ядер $\mathbf{R}_j$ к нормальным координатам в электронном состоянии s Q_α^s (индекс α нумерует нормальные координаты) и представим $\langle sj_s | \hat{\mathbf{d}} | mj'_m \rangle$ в виде ряда по нормальным координатам. Ограничившись линейными по Q_α слагаемыми, вместо (4.4) имеем

$$\langle sj_s | \hat{\mathbf{d}} | mj'_m \rangle = \mathbf{d}_{sm}(0) \langle j_s | j'_m \rangle + \sum_\alpha \lambda_{sm}^\alpha \langle j_s | Q_\alpha^s | j'_m \rangle (1 - \delta_{sm}) + \\ + \sum_\alpha g_{as} \langle j_s | Q_\alpha^s | j'_s \rangle \mathbf{e}_\alpha^s \delta_{sm}; \quad (4.5)$$

*) Другое объяснение²⁷, связанное с предположением о случайном вырождении электронных термов разной четности, было отброшено после обнаружения двухквантовых переходов между уровнями разной четности во многих молекулах. Мультипольные переходы могут представлять интерес для молекул паров и газов.

здесь $\mathbf{e}_\alpha^s$ — орты поляризации нормальных колебаний,

$$\lambda_{sm} = \sum_k \left\{ \frac{\mathbf{d}_{km}}{\hbar \omega_{sk}} \left\langle \theta_k^{(0)} \left| \frac{\partial H}{\partial Q_\alpha} \right| \theta_k^{(0)} \right\rangle + \frac{\mathbf{d}_{sk}}{\hbar \omega_{mk}} \left\langle \theta_k^{(0)} \left| \frac{\partial H}{\partial Q_\alpha} \right| \theta_m^{(0)} \right\rangle \right\}. \quad (4.6)$$

Матричные элементы в (4.6) определены с помощью функции $\theta_m^{(0)}(r) = \theta_m(r, \mathbf{R}_j^{(0)})$, где $\mathbf{R}_j^{(0)}$ — координаты ядер в равновесной конфигурации s -го электронного состояния;

$$g_{\alpha s} = \sum_j g_j (\mathbf{R}_j \mathbf{e}_\alpha^s) + (\lambda_{ss} \mathbf{e}_\alpha^s) \quad (4.7)$$

— эффективный заряд, определяющий интенсивность колебательных переходов.

Ниже понадобится относительная величина различных слагаемых. Ориентировочное сравнение можно провести, полагая $\hbar \omega_{sk} \approx e^2/R_0$, где R_0 — характерное расстояние между ядрами. Тогда второе и третье слагаемые будут иметь относительно первого порядок $\Delta R/R_0$, где ΔR — амплитуда колебаний ядер.

2) Теперь можно уже непосредственно перейти к анализу спектра двухфотонных переходов. Рассмотрим прежде всего разрешенные переходы, т. е. переходы между электронными уровнями одинаковой четности. Подставив (4.5) в (4.1), получим для сечения поглощения в нулевом порядке по $\Delta R/R$

$$\delta^{ab}(\omega_a, \omega_b) = \frac{(2\pi)^3 \omega_a \omega_b}{\varepsilon \hbar^2 c^2} \times \\ \times \sum_{j_l, j_s} \rho_{j_l} \langle j_l | j_s \rangle^2 \delta(\omega_{sj_s}; j_l - \omega_a - \omega_b) \left| \sum_m \frac{(\mathbf{d}_{lm} \mathbf{e}_a)(\mathbf{d}_{ms} \mathbf{e}_b)}{\omega_b - \omega_{ml}} + \frac{(\mathbf{d}_{lm} \mathbf{e}_b)(\mathbf{d}_{ms} \mathbf{e}_a)}{\omega_a - \omega_{ml}} \right|^2, \quad (4.8)$$

где $\omega_{sj_s}; j_l$ — собственные частоты молекулы, соответствующие электронно-колебательным переходам, $\langle j_l | j_s \rangle$ — интеграл перекрытия между колебательными функциями начального и конечного состояний, ρ_{j_l} — равновесная матрица плотности¹⁴, описывающая распределение населенностей колебательных подуровней начального состояния молекулы. Выражение (4.8) представляет полную вероятность двухфотонного перехода между электронными уровнями, усредненную по начальным и просуммированную по конечным колебательным состояниям. При переходе от (4.1) к (4.8) использовалось равенство

$$\sum_m \langle j_l | j_m \rangle \langle j_m | j_s \rangle = \langle j_l | j_s \rangle, \quad (4.9)$$

которое следует из полноты и ортонормированности собственных функций колебательной задачи для произвольного электронного состояния¹².

Будем интересоваться структурой двухквантовых переходов в пределах одной электронной полосы. Заметим, что множитель под знаком модуля в (4.8) не зависит от параметров колебательного движения. Если дополнительно предположить, что для всех промежуточных состояний m разность между частотами электронных переходов ω_{ml} и частотами поля ω_a, ω_b велика по сравнению с шириной колебательной полосы, то этот множитель можно считать постоянным в пределах электронной полосы. Следует добавить, что этот множитель характеризует полную вероятность перехода между электронными состояниями l и s *).

*) Имеются попытки вычисления суммы по m под знаком модуля в (4.8) для ряда конкретных соединений: бензантрацен, бензпирен⁶⁷, бензол⁶⁴. Следует отметить, что при этих вычислениях использованы волновые функции, оптимизированные для нахождения собственных значений энергии. Точность вычислений дипольных моментов с такими функциями требует дополнительного анализа.

Грубо структура спектра внутри электронно-колебательной полосы определяется δ -функцией в (4.8) и представляет набор пиков, соответствующих различным электронно-колебательным переходам. Интенсивность отдельных пиков зависит от интеграла перекрытия $\langle j_l | j_s \rangle$. Если, например, начальное состояние основное, $\rho_{j_l} = \delta_{j_l 0}$ (симметрия основного состояния A_{1g}), то интеграл перекрытия в (4.8) отличен от нуля лишь для полносимметричных колебаний конечного состояния *).

Таким образом, колебательная структура двухквантового перехода зависит в основном от $\omega_a + \omega_b$. При фиксированной сумме $\omega_a + \omega_b$ интенсивность поглощения, как видно из (4.8), зависит от произведения $\omega_a \omega_b$ и достигает максимума при $\omega_a = \omega_b$. Практически эта зависимость малосущественна, поскольку в эксперименте чаще всего имеют дело с близкими частотами.

Заканчивая рассмотрение разрешенных переходов, проведем оценки сечения двухквантового поглощения. Стандартная оценочная формула имеет вид

$$\delta = [(2\pi)^3 / \epsilon \hbar^2 c^2] (\omega^2 / \Delta \omega) |d_{1m} d_{m2} / (\omega_{2m} - \omega)|^2. \quad (4.10)$$

При получении (4.10) из (4.1) ограничились учетом одного промежуточного состояния m и заменили δ -функцию величиной $(\Delta \omega)^{-1}$, описывающей уширение уровня. Полагая для величин, входящих в (4.10), значения, типичные для полициклических ароматических соединений (дипольные моменты порядка дебая, $\Delta \omega \sim 300 \text{ см}^{-1}$, $\omega \sim \omega_{2m} \sim \omega_{m1} \sim 1,5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$), имеем для $\delta \sim 10^{-48} - 10^{-50} \text{ см}^4 \text{сек} \cdot \text{фотон}^{-1}$.

Отметим, что эта оценка согласуется с результатами численного расчета для ряда соединений^{64, 67}.

3) Для электронных состояний разной четности (запрещенные переходы) сечение двухквантового поглощения, как следует из (4.1), (4.5), (4.6) и (4.9), отлично от нуля в первом порядке по $\Delta R/R$:

$$\begin{aligned} \delta^{ab} = & \frac{\omega_a \omega_b}{\epsilon \hbar^2 c^2} \sum_{j_l, j_s} \rho_{j_l} \delta(\omega_{l j_l s j_s} - \omega_a - \omega_b) \left| \sum_{\alpha} \langle j_l | Q_{\alpha} | j_s \rangle \times \right. \\ & \times \left\{ \sum_m \frac{(d_{lm} e_a)(\lambda_{ms}^{\alpha} e_b) + (\lambda_{lm}^{\alpha} e_a)(d_{ms} e_b)}{\omega_b - \omega_{ml}} + \frac{(d_{lm} e_b)(\lambda_{ms}^{\alpha} e_a) + (\lambda_{lm}^{\alpha} e_b)(d_{ms} e_a)}{\omega_a - \omega_{ml}} + \right. \\ & \left. \left. + \left[\frac{(d_{ls} e_a)(e_l^{\alpha} e_b)}{\omega_a} + \frac{(d_{ls} e_b)(e_l^{\alpha} e_a)}{\omega_b} \right] (g_{\alpha s} - g_{\alpha l}) \right\} \right|^2. \quad (4.11) \end{aligned}$$

При получении (4.11) из (4.1) было использовано соотношение

$$\sum_{j_m} \langle j_l | Q_l^{\alpha} | j_m \rangle \langle j_m | j_s \rangle = \langle j_l | Q_l^{\alpha} | j_s \rangle. \quad (4.12)$$

Равенство (4.12), так же как и (4.9), следует из свойства полноты и ортонормированности колебательных функций $|j_m\rangle$. В выражении (4.11), в отличие от (4.8), уже нельзя выделить множитель, зависящий только от электронных координат молекулы. Чтобы упростить анализ (4.11), будем считать далее, что молекула находится в основном состоянии ($l = 0, j_l = 0$), колебания различных типов не вырождены и гармоничны, а частоты обоих квантов одинаковы:

$$\omega_a = \omega_b = \omega, \quad e_a = e_b = e. \quad (4.13)$$

*) В одноквантовых переходах между электронными состояниями одинаковой четности колебательная структура определяется несимметричными колебаниями.

При этих предположениях выражение для сечения (4.11) можно упростить:

$$\delta(\omega) = (\omega^2/\varepsilon\hbar^2c^2) \delta(\omega_{sj_{00}} - 2\omega) \langle 0 | Q_0^\alpha | 1_0^\alpha \rangle \langle 1_0^\alpha | j_s \rangle^2 \times \\ \times \left| \sum_m \{(\omega - \omega_{m0})^{-1} [(\mathbf{d}_{0m}\mathbf{e})(\lambda_{ms}^\alpha \mathbf{e}) + (\lambda_{0m}^\alpha \mathbf{e})(\mathbf{d}_{ms}\mathbf{e})] \} + \right. \\ \left. + \omega^{-1} (\mathbf{d}_{0s}\mathbf{e})(\mathbf{e}_0^\alpha \mathbf{e})(\lambda_{00}^\alpha - \lambda_{ss}^\alpha) \right|^2. \quad (4.14)$$

При переходе от (4.11) к (4.14) был использован тот факт, что в гармоническом приближении для перехода из основного состояния только один матричный элемент $\langle 0 | Q_0^\alpha | 1_0^\alpha \rangle \neq 0$ и что ¹²

$$\langle 0 | Q^\alpha | j_s \rangle = \sum_{j_0} \langle 0 | Q_0^\alpha | j_0 \rangle \langle j_0 | j_s \rangle = \langle 0 | Q_0^\alpha | 1_0^\alpha \dots \rangle \langle 1_0^\alpha \dots | j_s \rangle. \quad (4.15)$$

Рассмотрим частотную зависимость (4.14), которая представляет сечение поверхности $\delta^{ab}(\omega_a, \omega_b)$ плоскостью $\omega_a = \omega_b$. Если опять ограничиться исследованиями одной электронной полосы, то, как и в предыдущем случае, основу спектра составляют электронно-колебательные переходы, выделяемые δ -функцией (4.14). В отличие от (4.8), для запрещенных переходов сечение отлично от нуля лишь при возбуждении несимметричных колебаний. Действительно, типы возможных электронно-колебательных переходов и их интенсивность определяются выражением под знаком модуля в (4.14). А это выражение отлично от нуля только для несимметричных колебаний. Если, скажем, состояние m нечетное ($d_{0m} \neq 0$), то уровни m и s одинаковой четности, а тогда (см. (4.6)) λ_{sm}^α отлично от нуля только для нечетных колебаний. То же самое можно сказать и о λ_{0m} для четных состояний m .

Интенсивность той или иной линии в спектре определяется также интегралом перекрытия $\langle 1_0^\alpha | j_s \rangle$ колебательной функции основного электронного состояния с возбуждением одного кванта несимметричного колебания типа α и колебательной функции конечного состояния j_s . Представляя эти функции в виде произведения функций, относящихся к разным колебаниям, найдем

$$\langle 1_0^\alpha \dots | j_s \rangle^2 = \langle 1_0^\alpha | 1_s^\alpha \rangle^2 \prod_\beta \langle 0 | j_s^\beta \rangle \approx \prod_\beta \langle 0 | j_\beta \rangle; \quad (4.16)$$

β в (4.16) нумерует полносимметричные колебания. При записи (4.16) учтено, что для несимметричных колебаний возбужденных состояний положение равновесия не смещено, и, следовательно, интеграл перекрытия велик (примерно равен единице) только для колебательных состояний с одинаковыми квантовыми числами. Величина $\prod_\beta \langle 0 | j_s^\beta \rangle$ определяет прогрессию по полносимметричным колебаниям (эта величина определяет и колебательную структуру одноквантового перехода).

Из проведенного анализа вытекает следующая характеристика спектра двухквантового поглощения для переходов между электронными уровнями разной четности. В пределах электронно-колебательной полосы спектр состоит из набора серий, первая из которых сдвинута в коротковолновую область от 0—0-перехода на частоту наиболее низкочастотного несимметричного колебания. Каждая серия состоит из пиков, соответствующих возбуждению несимметричных колебаний различных типов. Разные серии отличаются возбуждением помимо несимметричных еще и полносимметричного колебания того или иного типа. Расстояния между сериями определяются частотами полносимметричных колебаний. Относительная интенсивность пиков в серии при переходе от серии к серии сохраняется. Описанная здесь картина спектра приведена на рис. 2. Следует отметить, что эта картина ориентировочна, поскольку она не учи-

тывает конечной ширины электронно-колебательных состояний. В условиях эксперимента это уширение велико (исключая случай эффекта Шпольского⁶⁸) и различные электронно-колебательные уровни могут перекрываться. Отметим, что приведенный анализ легко распространить на случай $\omega_a \neq \omega_b$. Если исключить резонанс с промежуточным состоянием, то при фиксированном $\omega_a + \omega_b$ сечение поглощения убывает для $\omega_a \neq \omega_b$ в $4\omega_a\omega_b/(\omega_a + \omega_b)^2$ раз. Что касается оценок, то из (4.14) можно получить в соответствующих приближениях оценочную формулу типа (4.10):

$$\delta = [(2\pi)^3/\epsilon\hbar^2] (\omega^2/\Delta\omega c^2) |d_{1m} d_{m2}/(\omega_{2m} - \omega)|^2 (\Delta R/R_0)^2. \quad (4.17)$$

Квадрат отношения смещения ядер при колебаниях к равновесным расстояниям по порядку величины есть

$$|\Delta R/R_0|^2 \approx \omega_{\text{кол}}/\omega_{0m}. \quad (4.18)$$

Параметр (4.18) определяет степень запрещения переходов между электронными состояниями разной четности. Для типичных случаев в полициклических ароматических молекулах его значение равно 30^{-1} — 300^{-1} . Оценку можно провести и несколько более точно, по крайней мере для второго члена под знаком модуля в (4.14). Полагая, что разность $\lambda_{ss} - \lambda_{00} \sim \lambda_{00}$, имеем аналогично (4.17)

$$\delta = [(2\pi)^3/\hbar^2] |d_{0s}|^2 |D_{01}|^2/c^2\Delta\omega,$$

где D_{01} — дипольный момент колебаний молекулы. Для антрацена, например, $d_{0s} \sim 0,7D$ (переход на B_{2u} -уровень), $D_{01} \sim 0,3D$, $\Delta\omega \sim 300 \text{ см}^{-1}$, и для δ имеем в этом случае $\delta \sim 10^{-51} \text{ см}^4 \text{сек} \cdot \text{фотон}^{-1}$.

4) В конце рассмотрения структуры спектра двухквантовых переходов молекул необходимо добавить, что в описанном приближении (пренебрежение уширением электронно-колебательных переходов) основные черты спектра сохраняются и для молекулярных кристаллов. Естественно, что в кристаллах необходимо учесть сдвиг и давидовское расщепление электронно-колебательных полос. Что касается оценок, то в кристаллах необходимо учесть разницу между действующим и макроскопическим полями. Это различие может привести к увеличению сечения. Так, если оба поля направлены по оси симметрии (скажем, вдоль оси z), то возрастание сечения на одну молекулу может достигать значений $\{(\epsilon_{zz} + 2)/3\}^4$. Если учесть, что для органических кристаллов π -электроны (а именно они участвуют в переходах в видимой и ближней ультрафиолетовой части спектра) распределены по ячейкам, то величину $\{(\epsilon_{zz} + 2)/3\}^4$ следует считать верхней границей возможного возрастания сечений в кристаллах.

в) Поляризационные свойства двухквантовых переходов в молекулах. 1) Как видно из (4.1), вероятность двухквантового перехода молекулы зависит от взаимной ориентации полей и дипольных моментов, входящих в составной матричный

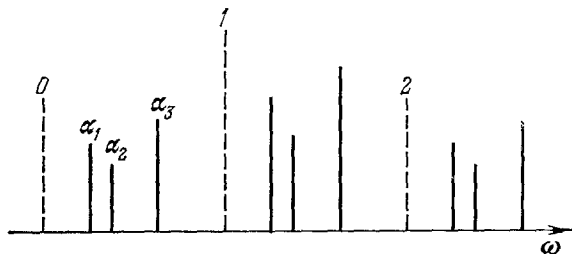


Рис. 2. Схема спектра двухфотонного поглощения в центросимметричных молекулах при переходах между электронными уровнями различной четности. Штриховыми отрезками 0—2 показана прогрессия, основанная на полносимметричном колебании (0 — чисто электронный переход). Сплошные отрезки показывают электронно-колебательные переходы, соответствующие различным α_1 -, α_2 - и α_3 -несимметричным колебаниям.

элемент. Поскольку в газе или растворе молекулы ориентированы хаотически, при измерениях получают величину сечения двухквантового поглощения, усредненную по всевозможным ориентациям молекулы относительно выделенных направлений (направлений поляризации полей). Такое усредненное сечение может зависеть только от взаимной ориентации полей и взаимной ориентации дипольных моментов, входящих в составной матричный элемент^{17, 54, 60}. Так, если дипольные моменты параллельны, то δ при $e_a \parallel e_b$ вдвое превышает δ при $e_a \perp e_b$ ⁵³. Для случая одного поля δ также оказывается различным в зависимости от того, являются ли поглощаемые кванты линейно или циркулярно поляризованными.

Поляризационная зависимость сечения двухквантовых переходов несет информацию о симметрии промежуточных и конечных состояний, участвующих в переходе. Проиллюстрируем это на примере молекул симметрии D_{2h} (симметрия молекулы антрацена), рассмотрев зависимость сечения поглощения молекулы от степени эллиптичности света.

2) Для разрешенных двухквантовых переходов конечными состояниями (основное состояние A_{1g}) при симметрии D_{2h} могут быть (4.8) электронные состояния типа B_{1g} , B_{2g} , B_{3g} и A_{1g} . Легко видеть, что для состояний типа B_{1g} возможные промежуточные состояния имеют симметрию B_{2u} и B_{3u} . Для того и другого промежуточного состояния дипольные моменты в составном матричном элементе взаимно перпендикулярны. Усреднение по ориентациям молекул дает для относительной величины сечения как функции параметра эллиптичности света

$$\delta(a) = C [1 + 2a^2 (1 + a^2)^{-1}], \quad (4.19)$$

где $a = 0$ для линейно поляризованного света и $a = 1$ для циркулярно поляризованного света. Наибольший интерес представляет отношение⁵⁴

$$\Omega = \delta(1)/\delta(0),$$

которое часто измеряют в эксперименте. Отметим, что вблизи $a = 0$ и $a = 1$ функция (4.19) слабо (во втором порядке) зависит от степени эллиптичности a , что облегчает нахождение Ω . Поляризационная зависимость (4.19) получается и для конечных состояний B_{2g} и B_{3g} . Во всех рассмотренных случаях $\Omega = 1,5$. Для конечного состояния симметрии A_{1g} возможны промежуточные состояния трех типов B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} . Дипольные моменты в составном матричном элементе ориентированы параллельно и направлены по осям x , y или z , если промежуточные состояния соответственно симметрии B_{1u} , B_{2u} или B_{3u} . Пренебрегая для простоты дипольными моментами, ориентированными вдоль оси z (приближение π -электронов для плоских молекул), найдем после усреднения по ориентациям молекул

$$\delta(a) = C(1 + a^2)^{-1} [(3a^4 + 2a^2 + 3)(1 + \gamma^2) + (\gamma/8)(21a^4 + 101a^2 + 16)]; \quad (4.20)$$

γ в (4.20) есть отношение слагаемых в составном матричном элементе с дипольными моментами, ориентированными вдоль оси x , и слагаемых с дипольными моментами, ориентированными вдоль оси y :

$$\Omega = \delta(1)/\delta(0) = 2(1 - \gamma + \gamma^2)/(3 + 2\gamma + 3\gamma^2). \quad (4.21)$$

В зависимости от величины γ значения Ω в (4.21) оказываются в пределах 0,67—0,25.

Таким образом, по поляризационным измерениям можно разделить в молекуле симметрии D_{2h} конечные состояния симметрии B_g или A_g . Как следует из результатов п. б) гл. 4 (см. (4.8)), поляризационные характеристики в пределах одной электронно-колебательной полосы не зависят от частоты и определяются симметрией чисто электронного состояния.

3) Для запрещенных переходов ситуация несколько сложнее. Ограничимся для примера рассмотрением переходов в электронное состояние B_{2u} . Из (4.14) следует, что такие переходы возможны с возбуждением колебаний b_{1u} , b_{2u} и b_{3u} . Для конечного состояния с возбуждением b_{1u} -колебаний интенсивность двухфотонных переходов в плоских молекулах определяется членом с $(\lambda_{00} - \lambda_{gs})$ в (4.14). Дипольные моменты взаимно перпендикулярны и $\Omega = 1.5$. Для конечного состояния с возбуждением b_{3u} -колебаний в качестве промежуточных электронных состояний необходимо учитывать состояния симметрии B_{3u} , B_{1g} , B_{2u} и A_{1g} . Как и в случае колебаний b_{1u} , дипольные моменты взаимно перпендикулярны и $\Omega = 1.5$.

Если конечное состояние соответствует возбуждению b_{2u} -колебаний, то в качестве промежуточных состояний могут быть электронные состояния B_{2u} , A_{1g} , B_{3g} и B_{1g} . В первых двух случаях дипольные моменты параллельны и ориентированы вдоль оси x , а в остальных — вдоль оси y ; Ω для переходов с возбуждением b_{2u} -колебаний описывается выражением (4.24).

Таким образом, Ω зависит от частоты в пределах одной электронно-колебательной полосы и может меняться от 0,25 до 1,5, поскольку переходы, соответствующие возбуждению различных колебаний, могут перекрываться.

Заканчивая рассмотрение поляризационных свойств, обсудим поляризацию люминесценции^{58b, 69}, возбуждаемой при двухквантовом переходе. Снова остановимся на молекуле симметрии D_{2h} и положим, что двухквантовый переход идет в B_{2u} -электронное состояние. Люминесценция из B_{2u} -состояния поляризована по оси y молекулы. Пусть возбуждение проводится за счет двухквантового поглощения линейно поляризованного света, а люминесценция наблюдается в направлении, перпендикулярном направлению падающего света. Проводя усреднение по направлениям молекул для отношения потоков люминесценции $I_{\parallel}$ и $I_{\perp}$ с поляризациями соответственно параллельной и перпендикулярной поляризации падающего света, найдем

$$R = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \begin{cases} \frac{2}{3} & \text{— возбуждение за счет } b_{1u}\text{- и } b_{3u}\text{-колебаний,} \\ \frac{9 + 3\gamma^2 + 4\gamma^4}{3 + 15\gamma^2 + 6\gamma^4} & \text{— возбуждение за счет } b_{2u}\text{-колебаний.} \end{cases}$$

Таким образом, поляризация люминесценции R несет также информацию о симметрии колебаний. Совместное измерение Ω и R позволяет определить γ в том случае, когда колебания различной симметрии перекрываются.

г) Основные результаты эксперимента по двухквантовому поглощению в молекулах. 1) Значительная часть экспериментальных работ посвящена получению эффекта двухквантового поглощения в различных молекулах (в растворах) главным образом с помощью лазера на рубине ($\lambda = 694 \text{ нм}$). Из-за малого коэффициента поглощения ($\leq 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) факт двухквантового поглощения устанавливался по появлению люминесценции, квадратично зависящей от мощности накачки. При этом ступенчатое поглощение либо отсутствовало, либо контролировалось. Двухквантовые переходы обнаружены в молекулах антрацена, фенантрена, пирена, 3,4-бензпирена, нафталина, хризена, перилена, флюорена, трифенилена, 9,10-хлорантрацена, флюорантрена, бензантрацена, дибензантрацена^{18, 29, 30, 37, 54, 56, 59, 70}, хлорнафталина^{71, 72}, сероуглерода^{73, 74}, нитробензола⁵³, бензохинона, нафтохинона, антрахинона, N-этилакридона⁷⁵, бензоилацетоната европия^{18, 59}, теноилтрифторацетилацетоната европия^{18, 59}, стильбена⁵⁷, 3-диметилами-

но-6-аминофталимида, 3,6-тетраметилдиамино-метилфталимида, 4-бензоил-амино-N-метилфталимида, 4-формиламино-N-метилфталимида, 3-амино-N-фенилфталимида, 4-толоуларасульфамино-N-метилфталимида⁷⁶, родамина 6Ж, родамина С, эозина Na, эритрозина и некоторых имидокарбодиазидов⁷⁷.

2) Измерения абсолютной величины сечения двухквантового поглощения в молекулах оказались достаточно сложным делом. Основные трудности связаны с пространственно-временной неоднородностью излучения лазера, которая плохо контролируется. Поэтому результаты разных авторов сильно расходятся. В качестве примера приведем значения, полученные разными авторами для сечения молекулы антрацена в $10^{-51} \text{ см}^4 \text{ сек} \cdot \text{фотон}^{-1}$: $5 \cdot 10^{-2}$ ²³, $9 \cdot 10^{-1}$ ³⁸, $1,6 \pm 0,5$ ¹⁹, $4,3$ ⁵¹, $4,8$ ³³, 6 ¹⁸, 35 ¹⁷. Наиболее точными следует считать результаты работы¹⁹, где приняты специальные меры по стабилизации пространственно-временных характеристик излучения лазера (режим одной продольной и одной поперечной нулевой моды при генерации гигантского импульса). Измерения абсолютного сечения, проведенные на других частотах с использованием ВКР^{34, 74}, следует считать грубо ориентировочными, поскольку при ВКР пространственно-временные неоднородности излучения задающего лазера только подчеркиваются. Для частоты рубинового лазера проведены также поляризационные измерения^{48, 54}. Значения Ω , полученные в работах⁴⁸: 0,7 и⁵⁴: 0,87, близки. Измерения⁴⁰, где найдено $\Omega = 0$, следует считать ошибочными. Измерялись и поляризационные свойства люминесценции^{38, 54}. Значения R , полученные в этих работах, соответственно 1 и 0,8.

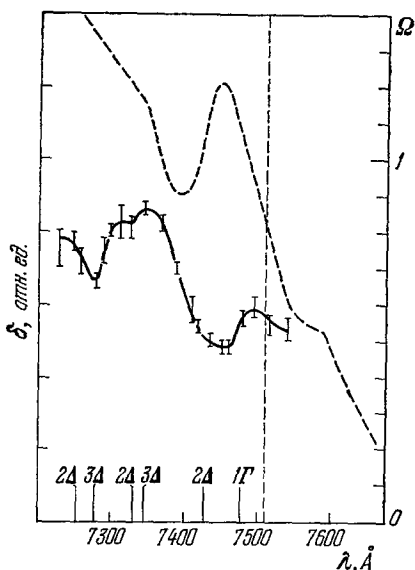


Рис. 3. Спектры двухфотонного поглощения $\delta(\lambda)$ (штриховая кривая) и поляризационного отношения $\Omega(\lambda)$ (сплошная).

Вертикальной штриховой линией обозначен 0—0-переход. На оси абсцисс вертикальными линиями обозначены частоты несимметричных колебаний основного состояния, отложенные относительно 0—0-перехода. Обозначения типов колебаний соответствуют работе⁷⁸.

лен заселением колебательного подуровня 1Γ ($\omega \sim 200 \text{ см}^{-1}$) основного электронного состояния A_{1g} (переход $A_{1g}b_{2u} \rightarrow B_{2u}$). Относительная интенсивность пиков, симметрично смещенных от 0—0-перехода, опре-

По поляризационным характеристикам можно, в принципе, установить относительный вклад тех или иных колебаний в сечение двухквантового перехода, однако имеющиеся результаты для этого недостаточно точны. Для выявления колебаний, действующих в двухквантовом переходе, большую ценность представляют относительные измерения сечения и поляризационных свойств в широком частотном интервале. Такие измерения имеются для α -хлорнафталина^{72, 75}, нитробензола⁵³, антрацена^{20, 23}. Сначала остановимся на результатах^{20, 23}, где обнаружена явно выраженная электронно-колебательная структура. Исследования^{20, 23} проведены по люминесцентной методике с использованием одного источника. Полученные данные представлены на рис. 3. Спектр действительно имеет колебательную структуру, и ясно виден сдвиг максимума в двухквантовом поглощении относительно 0—0-перехода. Первый пик в коротковолновой стороне соответствует переходу с возбуждением b_{2u} -колебания Γ с частотой 200 см^{-1} в электронном состоянии B_{2u} .

Пик в длинноволновой части обуслов-

деляется относительной населенностью основного состояния и подуровней несимметричных колебаний. Для рассмотренного колебания при 300 °К это отношение равно 3 и экспоненциально растет с ростом температуры.

На спектре виден также перегиб в коротковолновой области, отстоящей от 0—0-перехода на 600 см^{-1} ($\lambda = 738\text{ нм}$); этот перегиб, по-видимому, связан с колебанием частоты порядка 600 см^{-1} , проявляющимся в инфракрасных спектрах ^{78, 79a}.

Представленная на рис. 3 зависимость поляризационного отношения Ω от частоты внутри электронно-колебательной полосы подтверждает электронно-колебательную природу двухквантовых переходов в антрацене. Кроме того, зависимость $\Omega(\omega)$ вместе со спектром $\delta(\omega)$ позволяет получить дополнительную информацию, например о симметрии колебаний, участвующих в переходах. Так, видно четкое соответствие между максимумом кривой $\delta(\omega)$ и минимумом $\Omega(\omega)$ при $\lambda = 745\text{ нм}$. Это говорит о том (п. в)), что колебание частоты 200 см^{-1} имеет симметрию b_{2u} . Перегибу функции $\delta(\omega)$ соответствует максимум кривой $\Omega(\omega)$, что говорит о симметрии b_{3u} -колебания $\sim 600\text{ см}^{-1}$ (это согласуется с данными инфракрасных измерений ^{79a}). Отметим, что некоторая асимметрия данного максимума Ω , возможно, связана с перекрытием нулевой серии и первой, основанной на полносимметричном колебании 399 см^{-1} . Кроме того, функция $\Omega(\omega)$ имеет минимум ($\lambda = 728\text{ нм}$), которому нет аналога на кривой $\delta(\omega)$. За этот минимум ответственно b_{2u} -колебание частоты $\sim 840\text{ см}^{-1}$ возбужденного электронного состояния.

Таким образом, экспериментальные результаты по изучению свойств запрещенных двухквантовых переходов в центросимметричных молекулах хорошо согласуются с теорией электронно-колебательных переходов и полностью ею объясняются.

В α -хлорнафталине ^{72, 73} спектр двухквантового поглощения отличается от спектра однофотонных переходов (рис. 4). Обнаруженный максимум при $42\,000\text{ см}^{-1}$ в двухфотонном поглощении авторы связывают с наличием четных электронных состояний

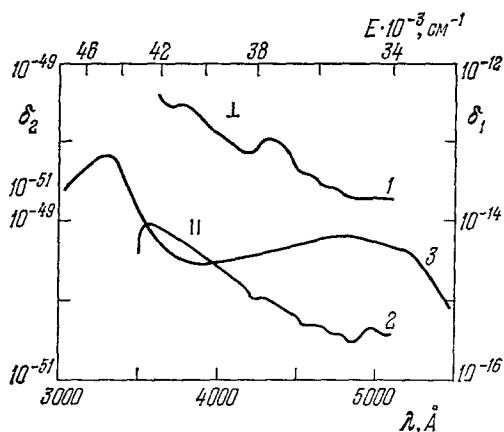


Рис. 4. Спектр двухфотонного поглощения δ для параллельно (1) и перпендикулярно (2) поляризованных фотонов в α -хлорнафталине и спектр однофотонного поглощения (3).

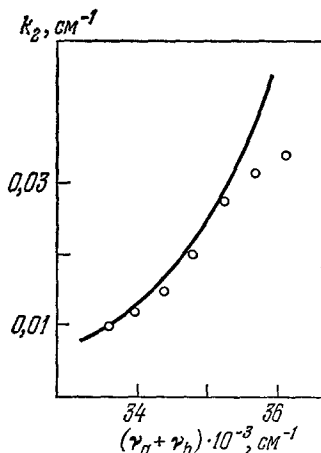


Рис. 5. Спектр двухфотонного (кружки) и однофотонного (сплошная кривая, отн. ед.) поглощения нитробензола.

Двухфотонный спектр получен при потоке излучения рубинового лазера $7 \cdot 10^{25}\text{ см}^{-2}\text{сек}^{-1}$ и $e_a \parallel e_b$ ⁸³.

(α -хлорнафталин не обладает центром инверсии, но четность для него является хорошим квантовым числом). Это объяснение соответствует абсолютной величине сечения

$3 \cdot 10^{-50}$ см⁴сек/фотон. В нитробензоле спектры одно- и двухфотонных переходов совпадают (рис. 5), а величина сечения 10^{-50} см⁴сек/фотон соответствует разрешенным электронным переходам, что и следует ожидать для молекул без центра симметрии.

д) Основные результаты эксперимента по двухфотонному поглощению в органических кристаллах. Как было отмечено выше (п. б), двухфотонный спектр молекулярных кристаллов должен сохранять основные черты двухфотонного спектра молекул. Однако в случае кристаллов могут быть специфические особенности, связанные с межмолекулярным взаимодействием, в частности — с экситонными эффектами.

Люминесценция органических кристаллов фенантрена, пирена, антрацена и 3,4-бензпирена, возбуждаемая при двухфотонном поглощении излучения рубинового лазера (работавшего в свободном режиме, т. е. при потоках порядка 10^{23} см⁻²сек⁻¹), наблюдалась уже в ранних работах ^{26, 27}. Позднее делались попытки определить люминесцентным методом сечение двухфотонного поглощения излучения рубинового лазера для кристаллов и сравнить его с сечением для растворов. Полученные отношения для антрацена $\delta_{\text{крист}}/\delta_{\text{раств}} = 15$ ³⁷, 8 ¹⁷, 55 ²³ достаточно сильно отличаются друг от друга, что связано, по-видимому, с трудностями эксперимента, отмеченными выше.

Специфика кристалла проявляется в резкой анизотропии двухфотонного поглощения. В работах ^{57, 70} были исследованы поляризационные зависимости для кристаллов стильбена, антрацена и нафталина. Эти кристаллы относятся к моноклинной системе (точечная группа C_{2h}) и обладают сильным двойным лучепреломлением. Следовательно, состояние поляризации света изменяется по мере прохождения через кристалл. Поэтому непосредственное сравнение с теорией поляризационных зависимостей (см. ниже п. в) гл. 5) возможно только в случае, когда свет распространяется вдоль направления одной из оптических осей или когда направления электрических векторов e_a и e_b совпадают с главными направлениями кристалла. В общем случае, если e_a (или e_b) составляет некоторый угол α с одним из главных направлений, в кристалле свет будет эллиптически поляризован. По мере прохождения через кристалл ориентация эллипса будет изменяться, но он всегда будет заключен в прямоугольнике со сторонами $e_x = |e \cos \alpha|$ и $e_y = |e \sin \alpha|$. Так как двойное лучепреломление велико, в эксперименте будет наблюдаться эффект, усредненный по всем таким состояниям эллиптической поляризации.

В результате будет повышаться симметрия угловых зависимостей — будет появляться симметрия относительно главных плоскостей даже в тех случаях, когда она отсутствует в первоначальной угловой зависимости. Это повышение симметрии связано с тем, что выражения вида $(ed)^2 = (e_x d_x + e_y d_y)^2$, входящие в составной матричный элемент (2.4), при указанном усреднении будут переходить в $(e_x d_x)^2 + (e_y d_y)^2$.

Для группы C_{2h} конечные состояния разрешенного двухфотонного перехода могут иметь симметрию A_g и B_g . Согласно ^{79, 102} угловые зависимости имеют следующий вид:

$$A_g: [l_1 l_2 + \lambda_1 m_1 m_2 + \lambda_2 n_1 n_2 + \lambda_3 (l_1 m_2 + m_1 l_2) + \lambda_4 (l_1 m_2 - m_1 l_2)]^2, \\ B_g: [(m_1 n_2 + n_1 m_2) + \lambda_5 (m_1 n_2 - n_1 m_2) + \lambda_6 (n_1 l_2 + l_1 n_2) + \lambda_7 (n_1 l_2 - l_1 n_2)]^2,$$

где l_i , m_i , n_i — косинусы углов e_a (или e_b) с осями координат, а λ_i — параметры, не определяемые симметрией.

Предположим, например, что пластинка кристалла вырезана по кристаллографической плоскости a , b , т. е. моноклинная ось b лежит в плоскости пластинки, а свет распространяется по нормали к пластинке

и $e_a \parallel e_b$. Тогда $m_1 = m_2 = 0$, $n_1 = n_2 = \sin \theta$, $l_1 = l_2 = \cos \theta$ (θ — угол e с осью a), и мы получаем следующие угловые зависимости:

$$\begin{aligned} \text{для } A_g: & (\cos^2 \theta + \lambda_2 \sin^2 \theta)^2, \\ \text{для } B_g: & \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Так как главные направления совпадают в данном случае с осями a и b , а угловые зависимости четны относительно θ , приведенные выше соображения о двойном лучепреломлении не влияют на результаты *).

Полученные экспериментально угловые зависимости дают возможность однозначно установить, что они согласуются с расчетными зависимостями для A_g и не согласуются с B_g . Так, например, для стилибена при указанной ориентации была получена зависимость $\cos^4 \theta$. Эта зависимость следует из (4.22), если положить $\lambda_2 = 0$ ^{57, 70}.

Установление симметрии конечного состояния при двухфотонном переходе еще не определяет его природу. Вопрос об интерпретации спектра интенсивно обсуждался в связи с двухфотонным спектром кристалла антрацена.

В работе⁴⁴ был получен двухфотонный спектр кристалла антрацена методом двух источников (рис. 6). Сечение двухфотонного поглощения (при 3,85 эв) $\delta = 2 \cdot 10^{-49} \text{ см}^4/\text{сек}$. Как видно из рис. 6, двухфотонный спектр имеет хорошо выраженную колебательную структуру. Величина поглощения зависит от поляризации, что согласуется с работой⁵⁷.

Одно из обсуждавшихся предположений^{21, 44} состоит в том, что спектр кристалла, как и спектр молекул, соответствует запрещенному переходу $A_g \rightarrow B_{2u}$; запрет частично снимается благодаря неполносимметричным колебаниям. Согласно другому предположению⁵⁰ в этом спектре проявляется четный экситонный дублет A_g, B_g , который в соответствии с расчетом⁸⁰ возникает из четного возбужденного состояния молекулы B_g , лежащего около 4,9 эв и понижающегося в кристалле до 3,5—3,8 эв.

В работе²² сечение двухфотонного поглощения в кристалле антрацена было измерено для антистоксовых компонент вынужденного комбинационного рассеяния для частот 4,15; 5,3 и 4,7 эв. Полученные значения значительно выше, чем в области 3,5—3,6 эв, и составляют $7,6 \cdot 10^{-50}$; $3,7 \cdot 10^{-48}$ и $1,2 \cdot 10^{-48} \text{ см}^4/\text{сек}$. Аналогичный люминесцентный метод был применен в работе²³ для стоксовых компонент, причем полученные сечения в области 3,1—3,56 эв. В работе²³ проведен анализ всех имеющихся данных. На рис. 7, взятом из этой работы, сведены данные разных авторов. В ней предлагается следующая интерпретация спектра кристалла антрацена:

1) В области 3,2—3,5 эв — это электронно-колебательный переход ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$, разрешенный неполносимметричными колебаниями. Эта интерпретация аналогична интерпретации молекулярного спектра.

*) Отметим, что в работе⁵⁷ наблюдалась нечетная угловая зависимость для кристалла антрацена при наблюдении перпендикулярно плоскости a, c . В связи с двойным лучепреломлением такая зависимость не должна была бы наблюдаться и ее происхождение непонятно.

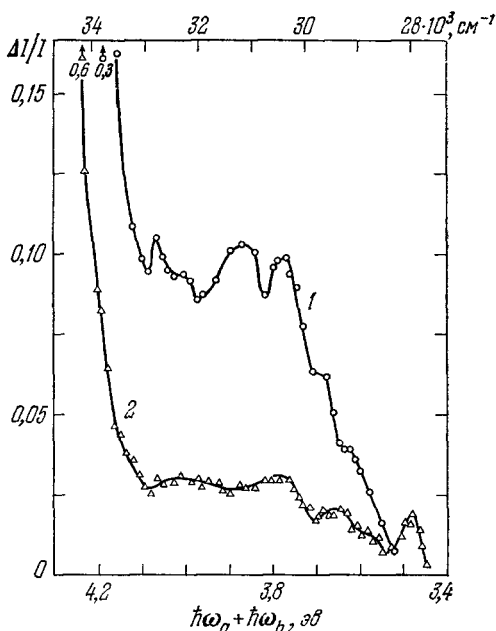


Рис. 6. Спектр двухфотонного поглощения кристалла антрацена⁴⁴.

1 — $T = 10^\circ \text{K}$, поляризация по оси b ; 2 — $T = 77^\circ \text{K}$, поляризация по оси a .

2) Относительно перехода в области 3,5—3,6 эв в работе ²³ предполагается новая возможность — переход в четное (*g*) состояние с переносом заряда. Таким образом, предполагается, что это специфическое кристаллическое состояние. По оценкам, сечение этого перехода может быть порядка 10^{-2} от разрешенного электронного перехода, что согласуется с экспериментальными данными.

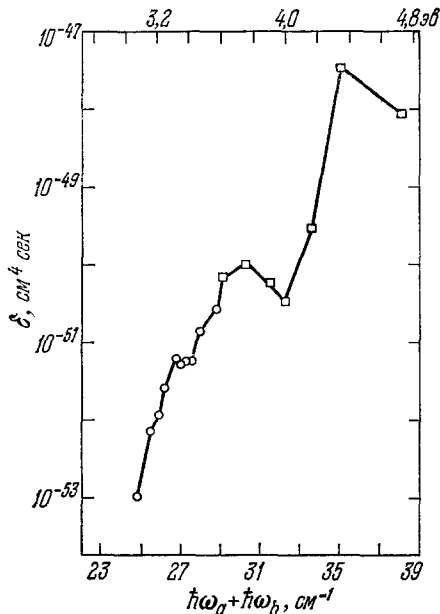


Рис. 7. Спектр двухфотонного поглощения кристалла антрацена ²³.

чески и экспериментально исследуются переходы в глубину зоны проводимости ⁸¹.

Большое внимание также уделяется спектрам двухквантового поглощения вблизи края зоны (переходы в экситонные состояния ⁸²). Ниже излагается теория двухквантовых переходов в одноэлектронном приближении и при учете экситонных состояний, а также проводится анализ и сопоставление с теорией экспериментальных данных для полупроводников A_{IV} , $A_{III}B_V$, $A_{II}B_{VI}$, а также ионных кристаллов. Нелинейные эффекты в кристаллах принято описывать с помощью тензоров кросс-восприимчивости, которые имеют смысл коэффициентов разложения поляризации в ряд по полю. Двухквантовые переходы описываются мнимой частью тензора кросс-восприимчивости четвертого ранга $\chi_{aabb}^{(5)}$. Можно убедиться, что для двух *) монохроматических полей, поляризованных вдоль направлений *a* и *b* соответственно,

$$W = 8\pi^2 \omega_a \omega_b \hbar \chi_{aabb}''(\omega_a, \omega_b) F_a F_b / c^2 [\epsilon_{aa}(\omega_a) \epsilon_{bb}(\omega_b)]^{1/2}. \quad (5.1)$$

Сравнивая (5.1) с (2.1), находим **)

$$\chi_{aabb}''(\omega_a, \omega_b) = (\pi / \hbar^3 V) |M_{21}^{ab}|^2 \delta(\omega_a + \omega_b - \omega_{21}). \quad (5.2)$$

а) Д в у х ф о т о н н ы е п е р е х о д ы в о д н о э л е к т р о н н о м п р и б л и ж е н и и. 1) Рассмотрим двухфотонный переход между заполненной валентной зоной (1) и зоной проводимости (2) кристалла, пренебрегая электрон-электронным и электрон-фононным взаимодей-

*) Вероятность переходов под действием одного поля отличается от (5.1) множителем 1/4.

**) Иногда говорят о показателе поглощения для поля частоты ω_a в присутствии поля частоты ω_b : $k(\omega_a) = 8\pi^2 \omega_a \omega_b \hbar \chi_{aabb}''(\omega_a, \omega_b) F_b c^{-2} [\epsilon_{aa}(\omega_a) \epsilon_{bb}(\omega_b)]^{-1/2}$.

ствиями *). Из вида составного матричного элемента (2.6) следует, что переходы возможны только при сохранении квазиимпульса $\hbar\mathbf{k}$. Подставив (2.6) в (5.2) и просуммировав по всем состояниям $\mathbf{k}$, для которых

$$\omega_{21}(\mathbf{k}) - \omega_a - \omega_b = 0, \quad (5.3)$$

получим

$$\chi''_{aabb}(\omega_a, \omega_b) = \frac{e^4}{4\hbar^3\pi^2V} \int \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}}\omega_{21}(\mathbf{k})|} \left| \sum_l \left(\frac{\Omega_{2l}^a\Omega_{l1}^b}{\omega_{l1}-\omega_b} + \frac{\Omega_{2l}^b\Omega_{l1}^a}{\omega_{l1}-\omega_a} \right) + \left(\frac{\partial}{\partial k_a} \frac{\Omega_{21}^b}{\omega_{21}-\omega_b} + \frac{\partial}{\partial k_b} \frac{\Omega_{21}^a}{\omega_{21}-\omega_a} \right) \right|^2. \quad (5.4)$$

Интегрирование в (5.4) ведется в $\mathbf{k}$ -пространстве по поверхности, заданной уравнением (5.3) **).

Здесь уместно отметить, что слагаемые в первой и второй скобках под знаком модуля в (5.1) имеют разную структуру. Первая часть составного матричного элемента содержит характеристики промежуточных состояний, тогда как вторая выражается только через характеристики зон, непосредственно участвующих в переходе. Чтобы провести сравнительную оценку этих слагаемых, воспользуемся связью $\partial\Omega_{21}^a(k)/\partial k_b$ с матричными элементами $\Omega_{2l}(k)$ и $\Omega_{l1}(k)$. Эту связь получим, комбинируя коммутационные соотношения координаты и импульса (2.9) с соотношениями (2.7):

$$\partial\Omega_{21}^a/\partial k_b = (1/\omega_{21}) \sum_l (\omega_{2l}\Omega_{2l}^a\Omega_{l1}^b + \omega_{l1}\Omega_{2l}^b\Omega_{l1}^a). \quad (5.5)$$

Считая для определенности, что основной вклад в сумму по промежуточным состояниям в выражениях (5.4) и (5.5) дает одна и та же зона j , получим, полагая $\omega_a = \omega_b = \omega$, для относительной величины η слагаемых в первой и второй скобках (5.4)

$$\eta = \omega^2/(\omega_{j1}^2 - \omega^2). \quad (5.6)$$

Из (5.6) видно, что при относительно близком расположении зон 1 и 2, т. е. при

$$\omega_{21}(k) = 2\omega < 2\omega_{j1}(k), \quad (5.7)$$

слагаемые во второй скобке (5.4) будут определяющими, т. е. двухзонная модель будет хорошим приближением для количественного описания. Поскольку согласно (5.6) $\eta < 1$ ***) , можно ожидать, что двухзонная модель всегда пригодна для оценок. Следует заметить, однако, что (5.6) может и не иметь места, если во внимание необходимо принять несколько различных состояний j . Так, двухзонная модель непригодна для оценок в приближении сильной связи, поскольку в предельном случае кристалла из невазаимодействующих атомов зависимость всех величин от k отсутствует и вероятность двухфотонного перехода определяется только слагаемыми в первой скобке под знаком модуля (5.4). Фактически двухзонной моделью для оценок можно пользоваться, пока ширины зон не становятся много меньше межзонных расстояний.

Если рассматривать $\chi''_{aabb}(\omega_a, \omega_b)$ как функцию $\omega_a + \omega_b$, можно видеть, что она имеет аналитические особенности в точках Ван-Хова ⁸⁵,

*) Такое приближение применимо, если кинетическая энергия образующихся при переходах электрона и дырки велика по сравнению с энергией электрон-электронного и электрон-фононного взаимодействий.

**) Рассмотрение такого типа, но с использованием составного матричного элемента в формуле (2.2) имеется, например, в работах ^{83, 84}. Двухфотонное поглощение в магнитном поле теоретически рассмотрено в работе ¹⁷⁵, посвященной теории многофотонных переходов в магнитном поле.

***) Исключением является резонансная ситуация, при которой $\omega_{j1}^2 - \omega^2 \ll \omega^2$ и $\eta \ll 1$. Основной вклад в χ''_{aabb} при этом связан с резонансным промежуточным состоянием j .

т. е. в точках, для которых

$$\nabla_k \omega_{21}(\mathbf{k}) = 0.$$

В этих точках имеет особенности (гребни) и мнимая часть линейной восприимчивости χ''_{aabb} ^{86, 87}. Поведение $\chi''_{aabb}(\omega_a, \omega_b)$ вблизи особенностей определяется, в частности, составным матричным элементом (2.6) и поэтому может существенно отличаться от поведения χ''_{aa} . С составным матричным элементом могут также быть связаны другие особенности в $\chi''_{aabb}(\omega_a, \omega_b)$. Так, особенности возникают, например, когда частота одного из полей приближается к частоте перехода ω_{11} между основным и каким-либо из промежуточных состояний. Особенность такого типа будет обсуждена в следующем разделе, а здесь остановимся на переходах вблизи центра зоны ($k = 0$).

2) Вблизи $k = 0$ матричные элементы $\Omega_{nl}(k)$ представим в виде ряда по k :

$$\begin{aligned} \Omega_{nl}(k) &= \frac{\mathbf{p}_{nl}(k)}{m\omega_{nl}(k)} = \\ &= \frac{\mathbf{p}_{nl}(0)}{m\omega_{nl}(0)} + \sum_{\alpha} k_{\alpha} \left. \frac{\partial \mathbf{p}_{nl}}{\partial k_{\alpha}} \right|_{k=0} \frac{1}{m\omega_{nl}(0)} - \sum_{\alpha, \beta} \frac{\mathbf{p}_{nl} k_{\alpha} k_{\beta}}{m\omega_{nl}^2 m_{nl}^{*\alpha\beta}} + \left. \frac{\partial^2 \mathbf{p}_{nl}}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}} \right|_{k=0} \frac{k_{\alpha} k_{\beta}}{\omega_{nl}}. \end{aligned} \quad (5.8)$$

В (5.8) Ω_{nl} выражено через матричный элемент импульса и частоту межзонных переходов. Такая запись удобна для оценок, поскольку $\mathbf{p}_{nl}$ и $\omega_{nl}(k)$ являются фундаментальными характеристиками полупроводников. Если интересоваться переходами между валентными зонами и зонами проводимости, то для большинства полупроводников A_{IV} , $A_{III}B_{VI}$, $A_{II}B_{VI}$ это будут переходы между зонами в основном $|p\rangle$ - и $|s\rangle$ -типа, причем значения $\langle p | p_z | s \rangle$ для всех полупроводников практически совпадают (ср. ^{88, 122, 123}) и слабо зависят от k (меняются примерно вдвое на размерах зоны Бриллюэна). По порядку величины можно считать, что $p_{nl}|_{k=0} \approx 1,5 \cdot 10^{-38}$, $\partial p / \partial k|_{k=0} \approx pa/\pi \sim p/k_B$, $\partial^2 p_{nl} / \partial k^2 = pa^2/\pi^2$, (5.9)

где k_B — размер зоны Бриллюэна, a — постоянная решетки. Приведенные оценки для производных в (5.9) справедливы, если соответствующая величина не обращается в нуль по соображениям симметрии. Так, в полупроводниках с центром инверсии $\partial p_{sp} / \partial k|_{k=0} = 0$, что непосредственно следует из соотношения (5.5). Следует добавить еще, что оценка для производных (5.9) справедлива для соединений с промежуточной силой связи. Легко убедиться, что в приближениях сильной и слабой связи зависимость $\mathbf{p}_{nl}(k)$ от k более слабая (дискриминируется соответствующим параметром малости), хотя вблизи границы зоны Бриллюэна для почти свободных электронов возможна и резкая зависимость $\mathbf{p}_{nl}$ от k , обусловленная процессами переброса¹²³.

Если рассматривать (5.4) совместно с (5.9), можно видеть, что, вообще говоря, выражения под знаком модуля в (5.4) не обращаются в нуль при $k = 0$ (разрешенно-разрешенные переходы⁸³). Пренебрегая зависимостью от k в составном матричном элементе, для сферически симметричных зон получим, проводя интегрирование в (5.4) в приближении параболического закона дисперсии*),

$$\begin{aligned} \chi''_{aabb}(\omega_a, \omega_b) &= \\ &= \frac{2^{1/2} e^4 m^{*3/2}}{\pi \hbar^{9/2} V} \left| \sum_{j \neq 1, 2} \frac{\Omega_{2j}^a \Omega_{j1}^b}{\omega_{j1} - \omega_b} + \frac{\Omega_{2j}^b \Omega_{j1}^a}{\omega_{j1} - \omega_a} + \frac{\partial \Omega_{21}^b}{\partial k_a} \frac{1}{\omega_a} + \frac{\partial \Omega_{21}^a}{\partial k_b} \frac{1}{\omega_b} \right|_{k=0}^2 (\omega_a + \omega_b - \omega_g)^{1/2}, \end{aligned} \quad (5.10)$$

*) Выражения, полученные в работах ^{89, 124} в этом приближении, отличаются множителем $(\omega_a + \omega_b)^2 / \omega_a \omega_b$. Как было показано в гл. 2, это расхождение обусловлено некорректной оценкой вклада высоко расположенных зон в работах ^{89, 124}.

где $\omega_g = \omega_{21}(0)$ — ширина запрещенной зоны, m_{21}^* — приведенная эффективная масса при $k = 0$. Отметим, что приближения, сделанные при выводе (5.9) из (5.4), соответствуют пренебрежению величинами $\omega_a + \omega_b - \omega_g = \Delta\omega$ по сравнению с ω_g . С этой точностью, при соизмеримых ω_a и ω_b частотная зависимость разрешенно-разрешенных переходов подчиняется хорошо известному⁸ «закону 1/2». Однако если $\omega_a \gg \omega_b$, в силу чего $\Delta\omega \sim \omega_b$, то определяющим становится последнее слагаемое в (5.10) и восприимчивость при фиксированной ω_a ведет себя как $\omega_b^{-3/2}$. Что касается величины $\chi''_{aabb}(\omega_a, \omega_b)$, то для ее оценок можно воспользоваться двухзонной моделью. Используя (5.9) и полагая $a \approx 5\text{\AA}$, найдем для полупроводников с относительно близко расположенными зонами при $\omega_a = \omega_b = \omega$

$$\chi''_{aabb} \approx 3 \cdot 10^{20} \Delta\omega^{1/2} / \omega_g^{5/2}. \quad (5.11)$$

При переходе от (5.4) к (5.11) было использовано, что приведенная масса примерно равна эффективной массе электронов, причем считалось

$$m_{12}^* \approx m^2 \omega_g \hbar / \langle p | p_z | s \rangle^2, \quad (5.12)$$

как это имеет место для полупроводников A_{IV} , $A_{III}B_{VI}$, $A_{II}B_{VI}$ *).

3) В силу симметрии может оказаться, что при $k = 0$ нет состояний j , для которых $\Omega_{2j} \neq 0$ и $\Omega_{j1} \neq 0$ (например, состояния 2 и 1 разной четности в кристалле с центром симметрии); тогда составной матричный элемент (5.4) (см. (5.8)) обращается в нуль вместе с k . При рассмотрении двухквантовых переходов в этом случае следует удерживать в составном матричном элементе линейные по k слагаемые (разрешенно-запрещенные переходы⁸³). Если $\Omega_{21}(0) \sim a$, то достаточно для описания воспользоваться двухзонной моделью. После интегрирования в (5.4) для сферических зон находим **)

$$\chi''_{aabb} = (2^{3/2} e^4 m^{*1/2} / 3\pi \hbar^{7/2}) [(|\Omega_{21}^b|^2 / \omega_a^4) + (|\Omega_{21}^a|^2 / \omega_b^4) + (2/\omega_a^2 \omega_b^2) \text{Re}(\Omega_{21}^a \Omega_{21}^b) \cos(\widehat{e_a, e_b})] (\omega_a + \omega_b - \omega_g)^{3/2}. \quad (5.13)$$

Таким образом, частотная зависимость для разрешенно-запрещенных переходов подчиняется «закону 3/2» с точностью до $\Delta\omega/\omega_g$. Оценка при тех значениях параметров, которые использованы в (5.12), дает

$$\chi''_{aabb} \sim 1,5 \cdot 10^{53} (\omega_a + \omega_b - \omega_g)^{3/2} \omega_g^{-11/2}. \quad (5.14)$$

Следует отметить, что уже для относительно небольших значений $(\omega_a + \omega_b - \omega_g) \sim 2 \cdot 10^{-33} \omega_g^3$ оценки (5.12) и (5.14) оказываются одинаковыми. Можно убедиться, что для таких частот χ''_{aabb} описывается суммой выражений (5.11) и (5.13) ***).

4) В квантующем магнитном поле двухквантовые переходы имеют ряд особенностей. Эти особенности связаны прежде всего с изменением энергетического спектра в зоне. Для зон с квадратичным законом дисперсии ****)

$$\mathcal{E}_{nj\hbar z} = (\hbar e H / m_n^* c) (j + 1/2) + (\hbar^2 k_z^2 / 2m_n^*). \quad (5.15)$$

*) Для кристаллов типа $A_{IV}B_{VI}$ соотношение (5.12) уже не имеет места и зависимость χ''_{aabb} от ω_g может быть более слабой.

**) См. сноску на стр. 24.

***)) Это можно видеть из (5.4), если учесть, что матричные элементы g_{nl} ($k = 0$) действительны и, следовательно, Ω_{nl} мнимы. Поэтому интерференционные члены, связанные с произведением обеих частей составного матричного элемента, отсутствуют.

****) Выражение (5.15) справедливо с точностью до $aeH/\hbar c$, где a — постоянная решетки.

— нумерует уровни Ландау, каждый из которых g -кратно вырожден:

$$g = 2V^{2/3}eH/\pi\hbar c. \quad (5.16)$$

Для разрешенно-разрешенных переходов, где можно пренебречь зависимостью составного матричного элемента от k , подставив (2.6) в (5.2) и просуммировав по всем конечным состояниям при учете (5.15) и (5.16), найдем *)

$$\begin{aligned} \chi_{aabb}'' = & \frac{e^4 \omega_H m_{21}^{*3/2}}{2^{1/2} \pi \hbar^{9/2}} \left| \sum_l \left(\frac{\Omega_{2l}^a \Omega_{1l}^b}{\omega_{1l} - \omega_b} + \frac{\Omega_{2l}^b \Omega_{1l}^a}{\omega_{1l} - \omega_a} \right) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{\omega_b} \frac{\partial \Omega_{21}^a}{\partial k_b} + \frac{1}{\omega_a} \frac{\partial \Omega_{21}^b}{\partial k_a} \right|_{k=0}^2 \sum_j \left[\omega_a + \omega_b - \omega_g - \omega_H \left(j + \frac{1}{2} \right) \right]^{-1/2}, \end{aligned} \quad (5.17)$$

где

$$\omega_H = eH/m_{21}^* c$$

— циклотронная частота, соответствующая приведенной эффективной массе m_{21}^* зон 2 и 1.

Из (5.17) видно, что величина двухквантового поглощения при фиксированной частоте $\omega_a + \omega_b$ осциллирует с магнитным полем подобно одноквантовой. Оценка восприимчивости, аналогичная (5.10), дает

$$\chi_{aabb}'' \sim 10^{20} \omega_g^{-5/2} \omega_H \sum_j [\omega_a + \omega_b - \omega_g - \omega_H (j + 1/2)]^{-1/2}. \quad (5.18)$$

5) Запрещенно-разрешенные переходы в магнитном поле рассмотрим, ограничившись двухзонной моделью, как и в п. 3) этого раздела.

Если пренебречь слагаемыми порядка ω_H/ω_a , ω_H/ω_b по сравнению с единицей, составной матричный элемент можно получить из (2.6), заменив квазиимпульс k оператором $\hat{x}$:

$$\hat{x}_x = k_x - (ieH/2c\hbar) \partial/\partial k_y, \quad (5.19)$$

$$\hat{x}_y = k_y + i(eH/2c\hbar) \partial/\partial k_x, \quad \hat{x}_z = k_z. \quad (5.20)$$

В принятых здесь приближениях

$$M_{2j1j'} = (e^2 \Omega_{21}^b / \omega_a^2) (\hbar \hat{x}_{ajj'} / m_{21}^*) + (e^2 \Omega_{21}^a / \omega_b^2) \hbar \hat{x}_{bjj'} / m_{21}^*. \quad (5.21)$$

Отличные от нуля матричные элементы $\hat{x}_{jj'}$ имеют вид

$$\chi_{xj,j-1} = [\chi_{xj-1,j} = -i\chi_{yj,j-1} = i\chi_{yj-1,j} = (eHj/2\hbar c)^{1/2}, \quad \chi_{zjj'} = k_z. \quad (5.22)$$

Будем полагать, что поле E_a поляризовано вдоль H (z), а поле E_b перпендикулярно H (вдоль x). Из (5.21), (5.22) можно видеть при этом, что первое слагаемое в составном матричном элементе описывает переходы с сохранением j , а второе — с изменением j на ± 1 .

Для перехода с сохранением j из (5.2), (5.21), (5.22), (5.15) и (5.16) имеем

$$\chi_{xxzz}'' = (2^{1/2} e^4 \omega_H |\Omega_{21}^b|^2 m^{*1/2} / \pi \omega_a^4 \hbar^{7/2}) \sum_j [\omega_a + \omega_b - \omega_g - \omega_H (j + 1/2)]^{1/2}. \quad (5.23)$$

Для переходов с изменением $j \rightarrow j \pm 1$

$$\begin{aligned} \chi_{xxzz}''^{j, j \pm 1} = & (e^4 m^{*1/2} \omega_H |\Omega_{21}^2|^2 / 2^{3/2} \omega_b^4 \hbar^{7/2}) \times \\ & \times \sum_j [\omega_a + \omega_b - \omega_g - \omega_H (j + 1/2)] \pm (eH/\overline{m_{21}^* c})]^{-1/2}. \end{aligned} \quad (5.24)$$

Следует обратить внимание на разную зависимость от магнитного поля (5.23) и (5.24); (5.23), как функция магнитного поля, имеет нули (но не имеет особенностей); (5.24) осциллирует, подобно (5.17), в магнитном поле (имеет корневые особенности), а ее монотонная часть зависит от поля квадратично. Оценки восприимчивости, аналогичные (5.14), дают

$$\begin{aligned} \chi_{xxzz}''^{jj} & \sim 10^{53} \omega_g^{-11/2} \omega_H [\omega_a + \omega_b - \omega_g - \omega_H (j + 1/2)]^{1/2}, \\ \chi_{xxzz}''^{j, j \pm 1} & \sim 3 \cdot 10^{53} \omega_g^{-11/2} \omega_H [\omega_a + \omega_b - \omega_g - \omega_H (j + 1/2) \pm (eH/\overline{m_{21}^* c})]^{-1/2}. \end{aligned} \quad (5.25)$$

б) Двухфотонные переходы при учете экситонных состояний. 1) Кулоновское взаимодействие электрона и дырки в полупроводниках приводит к появлению связанных экситон-

*) Для составного матричного элемента в форме (2.2) рассмотрение такого типа содержится в работах ⁹⁰⁻⁹³.

ных состояний, расположенных ниже дна зоны проводимости⁹⁴. Энергия этих состояний описывается водородоподобной формулой и представляет собой энергию относительного движения электрона и дырки:

$$E_{21} = -m_{21}^* e^4 / 2 \hbar^2 \epsilon^2 n^2 = -G_{21} / n^2; \quad (5.26)$$

n — целое число. Отсчет энергии здесь и ниже ведется от дна зоны проводимости. Электрон-электронное взаимодействие не только приводит к изменению спектра, но и модифицирует волновые функции собственных состояний. Собственные функции относительного движения электрона и дырки при учете кулоновского взаимодействия характеризуются орбитальным числом l и главным квантовым числом n или энергией $E = \hbar^2 k^2 / 2m_{12}^*$ соответственно для дискретного и непрерывного спектров. Волновые функции экситонных состояний и матричные элементы дипольных моментов хорошо известны⁹⁵. Ниже понадобятся матричные элементы переходов в s - и p -состояния:

$$\begin{aligned} \langle 0 | d | j1s \rangle &= ie \Omega_{j1} U_s^{j1}(0), \\ \langle 0 | d | j1p \rangle &= ie \sum_l (\partial \Omega_{j1} / \partial k_l)_{k=0} (\partial U_p^{j1}(r) / \partial r_l)_{r=0}; \end{aligned} \quad (5.27)$$

$U_s^{j1}(r)$ и $U_p^{j1}(r)$ — водородоподобные функции s - и p -типа. Вид этих функций зависит от квантовых чисел n или E рассматриваемых экситонных состояний.

2) Рассмотрим переходы в s -состояния дискретного спектра для разрешенно-разрешенных переходов*). Используя соотношения (5.27), получим из (2.4) и (5.2)

$$\begin{aligned} \chi_{aabb}''(\omega_a; \omega_b) &= \frac{2e^4}{n^3 a_0^3 \hbar^3} \left| \sum_j \left(\frac{\Omega_{2j}^a \Omega_{j1}^b}{\omega_{j1} - \omega_a} + \frac{\Omega_{2j}^b \Omega_{j1}^a}{\omega_{j1} - \omega_b} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{1}{\omega_b} \frac{\partial \Omega_{21}^a}{\partial k_b} + \frac{1}{\omega_a} \frac{\partial \Omega_{21}^b}{\partial k_a} \right) \right|_{k=0}^2 \delta \left(\omega_a + \omega_b - \omega_g + \frac{G}{\hbar n^2} \right); \end{aligned} \quad (5.28)$$

a_0 — радиус экситона, образованного дыркой в зоне 1 и электроном в зоне 2:

$$a_0 = \hbar^2 \epsilon / m_{21}^* e^2. \quad (5.29)$$

При получении выражения (5.28) из (5.2) учитывалось, что

$$|U_{ns}(0)|^2 = v_0 / \pi a_0^3 n^3, \quad (5.30)$$

где v_0 — объем элементарной ячейки, и

$$\sum_n U_n^{1j}(0) U_n^{1j}(r) = \delta(r), \quad (5.31)$$

которое следует из полноты и ортонормированности водородоподобных функций⁹, а также пренебрегалось слагаемыми порядка $G/\hbar\omega_a$ по сравнению с единицей. Члены во второй скобке в (5.28) определяются только свойствами зон 1 и 2.

Из выражения (5.28) можно видеть, что спектр разрешенно-разрешенных переходов представляет собой набор пиков, относительная интенсивность которых падает как n^{-3} по мере приближения $(\omega_a + \omega_b)$ к ω_g . Оценку для полупроводников удобно провести в двухзонной модели (см. п. 2 раздела а)). Для $a \sim 5 \cdot 10^{-8}$ см, $m^* = 0,1 m_0$, $\omega_a \sim \omega_b \sim 10^{15}$, $\epsilon = 10$ ($a_0 \sim 5 \cdot 10^{-7}$, $G = \hbar \cdot 10^{13}$ эрг) и ширины экситонной линии порядка 0,1 $G/\hbar$ имеем при $n = 1$

$$\chi_{aabb}''(\omega_a + \omega_b = \omega_g - (G/\hbar)) = 5 \cdot 10^{-10} \text{ CGSE}. \quad (5.32)$$

*) Исследование этого случая проведено в работах^{92, 96} при использовании взаимодействия с полем в виде $p \cdot A$.

При больших значениях n различные уровни перекрываются и следует в (5.28) провести суммирование по n . Плотность состояний $n^3/2G$, и вместо (5.28) после суммирования по n получим

$$\chi_{aabb}''(\omega_a, \omega_b) = \frac{e^4}{\alpha^3 \hbar^2 G} \left| \sum_j \frac{\Omega_{2j}^a \Omega_{j1}^b}{\omega_{j1} - \omega_a} + \frac{\Omega_{2j}^b \Omega_{j1}^a}{\omega_{j1} - \omega_b} + \frac{1}{\omega_b} \frac{\partial \Omega_{21}^a}{\partial k_b} + \frac{1}{\omega_a} \frac{\partial \Omega_{21}^b}{\partial k_a} \right|^2. \quad (5.33)$$

Из (5.33) видно, что при $(\omega_a + \omega_b) \sim \omega_g$ восприимчивость не зависит от частоты. Что касается величины восприимчивости, то она в $\hbar \Delta \omega / G$ раз меньше восприимчивости в области первого экситонного пика ($\Delta \omega$ — ширина первого экситонного пика).

Для непрерывного спектра вместо (5.2) имеем

$$\chi_{aabb}''(\omega_a, \omega_b) = \frac{2^{1/2} m^{*3/2} e^4}{\hbar^{9/2}} \frac{\alpha e^{\pi \alpha}}{\text{sh}(\pi \alpha)} \left| \sum \frac{\Omega_{2j}^a \Omega_{j1}^b}{\omega_{j1} - \omega_a} + \frac{\Omega_{2j}^b \Omega_{j1}^a}{\omega_{j1} - \omega_b} + \frac{1}{\omega_b} \frac{\partial \Omega_{21}^a}{\partial k_b} + \frac{1}{\omega_a} \frac{\partial \Omega_{21}^b}{\partial k_a} \right|^2 (\omega_a + \omega_b - \omega_g)^{1/2}; \quad (5.34)$$

здесь

$$\alpha = (\omega_a + \omega_b - \omega_g)^{-1/2} \hbar^{-1/2} G^{1/2}. \quad (5.35)$$

При $\alpha^{-2} \ll 1$ (5.34) переходит в (5.33) и не зависит от частоты. При $\alpha^{-2} \gg 30$, когда кулоновским [взаимодействием можно пренебречь, (5.34) совпадает с выражением (5.9), полученным в одноэлектронном приближении. Отметим, что рассмотренный спектр в значительной мере аналогичен спектру при разрешенных одноквантовых переходах.

3) При рассмотрении разрешенно-запрещенных переходов *) можно, как показано в п. 6), воспользоваться двухзонным приближением. Составной матричный элемент (2.6) для таких переходов имеет вид

$$M_{21}(np) = e^2 \sum_{n'} U_{n's}(0) \left[\frac{\langle U_{n's} | r^b | U_{np} \rangle \Omega_{21}^a}{\omega_{n'snp} + \omega_b} + \frac{\langle U_{n's} | r^a | U_{np} \rangle \Omega_{21}^b}{\omega_{n'snp} + \omega_a} \right]; \quad (5.36)$$

здесь r — координата относительного движения электрона и дырки. Из (5.36) видно, что разрешенно-запрещенные переходы возможны только в p -состояния. Разложив выражение в квадратных скобках (5.36) в ряд по параметрам $\omega_{n'snp}/\omega_a$ и $\omega_{n'snp}/\omega_b$ и удержав два первых члена разложения, найдем **)

$$M_{21}(np) = (e^2 \hbar / m_{12}^*) [(\partial U_{np} / \partial r_a) (\Omega_{21}^b / \omega_a^2) + (\partial U_{np} / \partial r_b) \Omega_{21}^a / \omega_b^2]_{r=0}. \quad (5.37)$$

При переходе от (5.36) к (5.37) было использовано соотношение (5.31) и

$$i \omega_{n'snp} r_{n'snp} = (1/m_{21}^*) p_{n'snp} = (i \hbar / m_{21}^*) \langle n's | \partial / \partial r | np \rangle. \quad (5.38)$$

Для дискретных состояний

$$(\partial U_{np} / \partial r)_{r=0} = (v_0 / 3 \pi a^5) (n^2 - 1) / n^5, \quad (5.39)$$

и для восприимчивости из (5.2), (5.37) и (5.39) получаем

$$\chi_{aabb}''(\omega_a, \omega_b) = \frac{e^4}{3 \hbar m_{21}^{*2}} \sum \frac{n^2 - 1}{a^5 n^5} \left[\frac{|\Omega_{21}^b|^2}{\omega_a^4} + \frac{|\Omega_{21}^a|^2}{\omega_b^4} + \frac{2}{\omega_a^2 \omega_b^2} \text{Re}(\Omega_{21}^{*a} \Omega_{21}^b) \cos(\mathbf{e}_a, \mathbf{e}_b) \right] \delta(\omega_a + \omega_b - \omega_g + (G / \hbar n^2)). \quad (5.40)$$

*) Такие переходы рассмотрены ^{97, 98} при использовании энергии взаимодействия в виде **рА**. Получена правильная частотная зависимость; что касается величины восприимчивости, то результаты следует умножить на $\omega_a \omega_b / (\omega_a + \omega_b)^2$.

**) Когда одна из частот поля близка к $G/\hbar$, дальнейшее рассмотрение неприменимо и следует пользоваться выражениями работы ⁹⁸.

Спектр начинается с $n = 2$, и интенсивность пиков с ростом n падает. Оценка для переходов в состояние $n = 2$ при тех же значениях параметров, что и в (5.32), дает

$$\chi''_{aabb} \approx 10^{-11} \text{ CGSE}, \quad (5.41)$$

т. е. на порядок меньше, чем для разрешенно-разрешенных переходов в состояние с $n = 2$. Для больших n , где спектр квазинепрерывный, суммируя по n , получаем вместо (5.40)

$$\chi''_{aabb}(\omega_a, \omega_b) = \frac{e^4(n^2-1)}{6m^{*2}Ga^5n^2} \left[\frac{|\Omega_{21}^b|^2}{\omega_a^4} + \frac{|\Omega_{21}^a|^2}{\omega_b^4} + \frac{2}{\omega_a^2\omega_b^2} \text{Re}(\Omega_{21}^{a*}\Omega_{21}^b) \cos(\mathbf{e}_a, \mathbf{e}_b) \right]. \quad (5.42)$$

Из (5.42) следует, что χ'' линейно возрастает по мере увеличения энергии конечного состояния. Оценка для больших n ($\omega_a + \omega_b \approx \omega_g$) дает величину порядка (5.41). В непрерывном спектре

$$(\partial U_{np}/\partial r)_{r=0}^2 = [\pi\alpha(1+\alpha^2)e^{\pi\alpha/3} \text{sh}(\pi\alpha)](2m_{21}^*/\hbar)(\omega_a + \omega_b - \omega_g),$$

и для восприимчивости имеем

$$\chi''_{aabb}(\omega_a, \omega_b) = \frac{2^{3/2}m^{*1/2}e^4}{3\hbar^{7/2}} \frac{\alpha(1+\alpha^2)e^{\pi\alpha}}{\text{sh}(\pi\alpha)} \left[\frac{|\Omega_{21}^b|^2}{\omega_a^4} + \frac{|\Omega_{21}^a|^2}{\omega_b^4} + \frac{2}{\omega_a^2\omega_b^2} \text{Re}(\Omega_{21}^{a*}\Omega_{21}^b) \cos(\mathbf{e}_a, \mathbf{e}_b) \right] (\omega_a + \omega_b - \omega_g)^{3/2}. \quad (5.43)$$

При $\alpha^{-2} \ll 1$ выражение (5.43) совпадает с (5.42), а при $\alpha^{-2} \gg 30$ — с (5.13), которое получено в одноэлектронном приближении.

4) Запрещенно-запрещенные переходы — это переходы в d -состояния. Рассмотрение проведем в двухзонной модели аналогично разрешенно-запрещенным переходам. Можно убедиться, если использовать (5.31) и (5.38), что

$$M_{12}(nl) = \frac{\hbar e^2}{m_{21}^*} \sum_{\alpha} \left(\frac{1}{\omega_a^2} \frac{\partial \Omega_{21}^a}{\partial k_{\alpha}} \frac{\partial^2 U_{nl}}{\partial r_{\alpha} \partial r_b} + \frac{1}{\omega_b^2} \frac{\partial \Omega_{21}^b}{\partial k_{\alpha}} \frac{\partial^2 U_{nl}}{\partial r_{\alpha} \partial r_a} \right)_{r=0}, \quad (5.44)$$

При $a \neq \alpha$ или $b \neq \alpha^*$ (5.44) описывает переходы в d -состояния. Можно получить выражения для χ'' в различных областях спектра, как это делалось раньше. Однако из-за малости восприимчивости ограничимся рассмотрением только дискретного спектра, где d -состояния могут отличаться по энергии от s - и p -состояний. В этом случае имеем

$$(\partial^2 U_{nd}/\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta})_{r=0}^2 = (1/120\pi) [(1-n^{-2})(1-4n^{-2})/n^3] v_0/a_0^7 \quad (5.45)$$

и

$$\chi''_{aabb}(\omega_a, \omega_b) = \frac{\pi e^4}{\hbar m_{21}^{*2}} \sum_n \left| \sum_{\alpha} \frac{1}{\omega_a^2} \frac{\partial \Omega_{21}^a}{\partial k_{\alpha}} \frac{\partial^2 U_{nd}}{\partial r_{\alpha} \partial r_b} + \frac{1}{\omega_b^2} \frac{\partial \Omega_{21}^b}{\partial k_{\alpha}} \frac{\partial^2 U_{nd}}{\partial r_{\alpha} \partial r_a} \right|_{r=0}^2 \delta(\omega_a + \omega_b - \omega_g + (G/\hbar n^2)). \quad (5.46)$$

Оценка при параметрах, использованных в оценке (5.32), и при $n = 3$ имеет вид

$$\chi''_{aabb} \approx 10^{-16} \text{ CGSE}.$$

5) Экситонные состояния оказываются определяющими при переходе в глубину зоны, когда частота одного из полей близка к частоте экситонного перехода^{99 **}).

*) При $\alpha = a$ или $\alpha = e$ составной [матричный элемент (2.2) не равен нулю только для s -состояний, его величина по сравнению с (5.28) есть $(G/\hbar\omega)^2 \ll 1$, поэтому дальше его рассматривать не будем. Заметим, что именно этот член для s -состояний рассмотрен в работе⁹⁸.

**) Частотная зависимость вблизи края поглощения в работе⁹⁹ получена неверно.

Рассмотрим разрешенно-запрещенные переходы. Пусть, например,

$$\omega_g - (G/\hbar) - \omega_a = \Delta\omega_a \ll G/\hbar.$$

Из вида составного матричного элемента (2.6) следует, что он будет иметь особенность (полюс) при $\Delta\omega_a$, стремящемся к нулю. Эта особенность связана с промежуточным экситонным состоянием $n = 1$. Будем интересоваться частью восприимчивости, определяемой этим промежуточным состоянием. Используя (5.2), (2.6) и (5.27), а также выражение для матричного элемента координаты между основным состоянием и состоянием из непрерывного спектра водородоподобных атомов ¹⁰⁰, найдем

$$\chi_{aabb}(\omega_a, \omega_b) = (2^5 e^4 / 3 \hbar^3) (|\Omega_{21}|^2 / a_0) [G^2 / (\hbar \Delta\omega_a)^2 \omega_b^3] (G/\hbar \omega_b)^{3/2}. \quad (5.45)$$

Относительная величина резонансной части восприимчивости по сравнению с перерезонансной (5.13) есть $u = 2^4 \cdot \pi (G/\hbar \Delta\omega_a)^2 (G/\hbar \omega_b)^2$. Полагая $G/\hbar \Delta\omega_a \sim 10$, находим, что резонансная часть восприимчивости будет определяющей для частоты $\omega_b < 100 G/\hbar$.

в) Поляризационные характеристики двухквантовых переходов в кристаллах. Поляризационные свойства двухфотонных разрешенно-разрешенных переходов, связанные с составным матричным элементом M_{21}^{ab} , для всех 32 точечных групп симметрии кристаллов исследованы с помощью теории групп в работах ^{79б}, ¹⁰¹, ¹⁰². В работе ^{79б} рассмотрена поляризационная зависимость для случая, когда состояние 1 является полносимметричным, а двухфотонный переход происходит в центре зоны Бриллюэна или в одной из точек высокой симметрии зоны. Спин-орбитальное взаимодействие в работе ^{79б} во внимание не принималось. В работе ¹⁰¹ обсуждаются поляризационные свойства для кубических кристаллов в присутствии внешних возмущений (под давлением, во внешних полях *). Наиболее полные данные содержатся в работе ¹⁰² **), где приведена таблица всех допустимых симметрий при учете спин-орбитального взаимодействия переходов.

Среди кристаллов в экспериментах по двухквантовому поглощению используют главным образом кристаллы кубических, гексагональных, тригональных и тетрагональных классов. Поляризационная зависимость разрешенно-разрешенных двухквантовых переходов для таких кристаллов приведена в таблице. Эта таблица составлена по данным работы ¹⁰² в предположении, что действующее и макроскопическое поля совпадают. Такое предположение, по-видимому, оправдывается для полупроводниковых кристаллов и металлов, поскольку можно считать, что электроны в них распределены по объему элементарной ячейки. Получить угловые зависимости для разрешенно-запрещенных переходов можно, если воспользоваться той же таблицей. Для этого при переходах в зону следует прямое произведение представлений начального состояния и представления Γ_∇ (по которому преобразуется оператор $\mathbf{p}$ или $\mathbf{d}$) разложить на неприводимые. Угловая зависимость находится из таблицы как линейная комбинация, соответствующая конечному состоянию и каждому из полученных неприводимых представлений.

При разрешенно-разрешенных переходах в экситонные состояния следует раскладывать на неприводимые представления прямое произведение представлений зоны проводимости (зона 2) и функции относительного движения электрона и дырки.

*) Теории двухквантовых переходов в сильном электрическом поле посвящена работа ¹⁷⁶. Рассмотрение ведется в трехзонной модели при использовании энергии взаимодействия в виде $\mathbf{pA}$.

**) Недавно появилась работа ¹⁷², где также анализируются свойства симметрии двухфотонных переходов. В ней содержатся уточненные таблицы для угловых зависимостей разрешенно-разрешенных переходов для всех 32 кристаллических классов. Кроме того, в работе ¹⁷² исследованы свойства симметрии, обусловленные различием свойств поперечных и продольных экситонов.

D_6, C_{6v} D_{3h} D_{6h}	Γ^9 Γ^9 $\Gamma^9_{\pm}$	Γ^8 Γ^8 $\Gamma^8_{\pm}$	Γ^7 Γ^7 $\Gamma^7_{\pm}$	Γ^6 Γ^6 $\Gamma^6_{\pm}$	Γ^5 Γ^5 $\Gamma^5_{\pm}$	Γ^4 Γ^4 $\Gamma^4_{\pm}$	Γ^3 Γ^3 $\Gamma^3_{\pm}$	Γ^2 Γ^2 $\Gamma^2_{\pm}$	Γ^1 Γ^1 $\Gamma^1_{\pm}$
Γ^1 Γ^1 $\Gamma^1_{\pm}$				E_2	$E_1(\lambda)$	Запрещен То же	Запрещен То же	A_2	$A_1(\lambda)$
Γ^2 Γ^2 $\Gamma^2_{\pm}$				E_2	$E_1(\lambda)$			$A_1(\lambda)$	
Γ^3 Γ^3 $\Gamma^3_{\pm}$				$E_1(\lambda)$	E_2	A_2	$A_1(\lambda)$		
Γ^4 Γ^4 $\Gamma^4_{\pm}$				$E_1(\lambda)$	E_2	$A_1(\lambda)$			
Γ^5 Γ^5 $\Gamma^5_{\pm}$				$E_1(\lambda)$	$A_1(\lambda) +$ $+ c_1 A_2 +$ $+ c_2 E_2$				
Γ^6 Γ^6 $\Gamma^6_{\pm}$				$A_1(\lambda) +$ $+ c_1 A_2 +$ $+ c_2 E_2$					
Γ^7 Γ^7 $\Gamma^7_{\pm}$	$E_1(\lambda) +$ $+ c E_2$	E_2	$A_1(\lambda_1) +$ $+ c_1 A_2 +$ $+ c_2 E_1(\lambda_2)$						
Γ^8 Γ^8 $\Gamma^8_{\pm}$	$E_1(\lambda) +$ $+ c E_2$	$A_1(\lambda_1) +$ $+ c A_2 +$ $+ c_2 E_1(\lambda_2)$							
Γ^9 Γ^9 $\Gamma^9_{\pm}$	$A_1(\lambda) +$ $+ c A_2$								

T T_h	$(\Gamma^6 \Gamma^7)$ $(\Gamma^6_{\pm} \Gamma^7_{\pm})$	Γ^5 $\Gamma^5_{\pm}$	Γ^4 $\Gamma^4_{\pm}$	$(\Gamma^2 \Gamma^3)$ $(\Gamma^2_{\pm} \Gamma^3_{\pm})$	Γ^1 $\Gamma^1_{\pm}$
Γ^1 $\Gamma^1_{\pm}$ $(\Gamma^2 \Gamma^3)$ $(\Gamma^2_{\pm} \Gamma^3_{\pm})$ Γ^4 $\Gamma^4_{\pm}$			$T(\lambda)$ $T(\lambda)$ $A + c_1 E +$ $+ c_2 T(\lambda) +$ $+ c_3 T(\lambda_1)$	E $A + c E$	A
Γ^5 $\Gamma^5_{\pm}$ $(\Gamma^6 \Gamma^7)$ $(\Gamma^6_{\pm} \Gamma^7_{\pm})$	$E + c T(\lambda)$ $A_1 + c_1 E + c_2 T(\lambda)$	$A + c T$			

O, T_d O_h	Γ^8 $\Gamma^8_{\pm}$	Γ^7 $\Gamma^7_{\pm}$	Γ^6 $\Gamma^6_{\pm}$	Γ^5 $\Gamma^5_{\pm}$	Γ^4 $\Gamma^4_{\pm}$	Γ^3 $\Gamma^3_{\pm}$	Γ^2 $\Gamma^2_{\pm}$	Γ^1 $\Gamma^1_{\pm}$
Γ^1 $\Gamma^1_{\pm}$				T_2	T_1	E	Запрещен	A_1
Γ^2 $\Gamma^2_{\pm}$				T_1	T_2	E	A_1	
Γ^3 $\Gamma^3_{\pm}$				$T_1 + c T_2$	$T_1 + c T_2$	$A_1 +$ $+ c E$		
Γ^4 $\Gamma^4_{\pm}$				$E + c T_1 +$ $+ c_2 T_2$	$A_1 + c_1 E +$ $+ c_2 T_1 + c_3 T_2$			
Γ^5 $\Gamma^5_{\pm}$				$A_1 + c_1 E +$ $+ c_2 T_1 + c_3 T_2$				
Γ^6 $\Gamma^6_{\pm}$	$E + c_1 T_1 +$ $+ c_2 T_2$	T_2	$A_1 +$ $+ c T_1$					
Γ^7 $\Gamma^7_{\pm}$	$E_1 + c_1 T_1 +$ $+ c_2 T_2$	$A_1 +$ $+ c T_1$						
Γ^8 $\Gamma^8_{\pm}$	$A_1 + c_1 E +$ $+ c_2 T_1 + c_3 T_2$							

В таблице использованы обозначения представлений Бете (см., например, 103), их связь с другими обозначениями имеется в работе 102. Большими латинскими буквами в таблице обозначены следующие выражения:

$$\begin{aligned}
 A_1(\lambda) &= [(l_1 l_2 + m_1 m_2) + \lambda n_1 n_2]^2, \quad A_1 = A_1(1), \quad A_2 = (l_1 m_2 - l_2 m_1)^2, \\
 E_1(\lambda) &= [(m_1 n_2 - m_2 n_1) + \lambda (m_1 n_2 + m_2 n_1)]^2 + [(n_1 l_2 - n_2 l_1) + \lambda (n_1 l_2 + n_2 l_1)]^2, \\
 E_2 &= (1 - n_1^2)(1 - n_2^2), \quad E = (l_1^2 l_2^2 + m_1^2 m_2^2 + n_1^2 n_2^2) - (l_1 l_2 m_1 m_2 + m_1 m_2 n_1 n_2 + n_1 n_2 l_1 l_2), \\
 T_1 &= (m_1 n_2 - m_2 n_1)^2 + (l_2 n_1 - l_1 n_2)^2 + (l_1 m_2 - l_2 m_1)^2, \\
 T_2 &= (l_1 m_2 + l_2 m_1)^2 + (m_1 n_2 + m_2 n_1)^2 + (l_1 n_2 + l_2 n_1)^2, \\
 T(\lambda) &= [(m_1 n_2 - m_2 n_1) + \lambda (m_1 n_2 + m_2 n_1)]^2 + \\
 &+ [(l_2 n_1 - l_1 n_2) + \lambda (n_1 l_2 + n_2 l_1)]^2 + [(l_1 m_2 - l_2 m_1) + \lambda (l_1 m_2 + l_2 m_1)]^2.
 \end{aligned}$$

l, m и n — направляющие косинусы электрических векторов e_1 и e_2 относительно осей симметрии кристалла, λ_i — действительные, а c_i — положительные числа, которые не могут быть определены с помощью теории групп.

г) Двухфотонное поглощение в полупроводниках IV группы. Полупроводники IV группы Ge, Si образуют решетку симметрии O_h^{104} . Валентная зона в них четырехкратно вырождена при $\mathbf{k} = 0$ (симметрия Γ_8^+). Ближайшая зона проводимости при $\mathbf{k} = 0$ обладает симметрией Γ_7^- . Вблизи $\mathbf{k} = 0$ возможны только разрешенно-запрещенные переходы. Для описания переходов из зоны тяжелых или легких дырок можно воспользоваться полученными в двухзонной модели выражениями (5.13) или (5.43) в зависимости от $(\omega_a + \omega_b - \omega_g)$. Полная восприимчивость равна сумме вкладов зон легких и тяжелых дырок. Угловая зависимость восприимчивости, вообще говоря, довольно сложная. Из соображений симметрии (см. п. в)) следует, что она представляет линейную комбинацию функций A , E , T_1 , T_2 (см. таблицу). Однако величина $\chi''_{aabb}(\omega_a, \omega_b)$ может быть вычислена для Ge достаточно точно в приближении двух зон. В этом приближении из (5.13) следует, что угловая зависимость восприимчивости определяется только относительной ориентацией полей a и b :

$$\chi''_{aabb}(\omega_a, \omega_b) \sim \{1 + [2\omega_a^2\omega_b^2/(\omega_a^4 + \omega_b^4)] \cos^2(\hat{\mathbf{e}}_a, \hat{\mathbf{e}}_b)\}. \quad (5.47)$$

К настоящему времени эксперименты по двухквантовому поглощению проведены в Ge ^{105, 106}. Измерено поглощение на частоте $\omega = 8 \cdot 10^{14}$ рад/сек (лазер на кристалле CaF_2 : Dy), обусловленное двухквантовыми переходами. Значение мнимой части восприимчивости χ''_{aaaa} по результатам ¹⁰⁶ составляет $(1,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-9}$. Расчет согласно (5.13) при учете вклада легких и тяжелых дырок дает $1,9 \cdot 10^{-9}$ CGSE, что находится в хорошем соответствии с экспериментом. Возможно, однако, что экспериментальные результаты ¹⁰⁶ несколько завышены, поскольку авторы ¹⁰⁶ предполагали пространственное распределение излучения лазера гауссовым, в то время как он работал в многомодовом режиме.

д) Двухфотонное поглощение в полупроводниковых соединениях $A_{III}B_V$. Полупроводниковые соединения $A_{III}B_V$ кристаллизуются в решетку типа цинковой обманки (группа симметрии T_d) или типа вюрцита (симметрия C_{6v}). Однако двухфотонные измерения проводились только на кристаллах с решеткой типа цинковой обманки.

В кристаллах симметрии T_d валентная зона Γ_8 четырехкратно вырождена, а зона проводимости Γ_6 — двукратно ¹⁰⁷. Вблизи $\mathbf{k} = 0$ возможны как разрешенно-разрешенные, так и разрешенно-запрещенные переходы. Угловая зависимость в общем случае сложна (только для разрешенно-разрешенных переходов согласно таблице имеем $E + c_1 T_1 + c_2 T_2$). Воспользуемся тем, что в полупроводниках $A_{III}B_V$ все рассмотрение можно провести в двухзонном приближении (см. п. а)). Из (5.9) — (5.14) следует, что относительные величины восприимчивостей как для разрешенно-разрешенных, так и для разрешенно-запрещенных переходов можно выразить достаточно точно через единственный параметр — ширину запрещенной зоны E_g . Для разрешенно-разрешенных переходов из (5.10), (5.12) и (5.34) имеем, считая для простоты $\omega_a = \omega_b$:

$$\chi''_{aaaa}(\omega, \omega) = \frac{2^{9/2} e^4 \tilde{m}^{*3/2} p_{12}^2 a^2}{\pi^2 \hbar^{9/2} m^2} \frac{(\tilde{\Delta}\omega)^{1/2}}{\omega_g^2} \frac{\alpha e^{\pi\alpha}}{\text{sh } \pi\alpha}, \quad (5.48)$$

где $\tilde{\Delta}\omega = (2\omega - \omega_g)/\omega_g$, $\alpha = (G/\hbar\Delta\omega)^{1/2}$; G — энергия связи экситона. Для разрешенно-запрещенных переходов из (5.9) и (5.43) получим

$$\chi''_{aaaa}(\omega, \omega) = \frac{2^{13/2} e^4 \tilde{m}^{*1/2} p_{12}^2}{\hbar^{7/2} m^2} \frac{(\tilde{\Delta}\omega)^{3/2}}{\omega_g^4} \frac{\alpha (1 + \alpha^2) e^{\pi\alpha}}{\text{sh } \pi\alpha}. \quad (5.49)$$

В общем случае восприимчивость определяется суммой (5.48) и (5.49) Из (5.48) и (5.49) видно, что оба механизма двухфотонных переходов будут давать одинаковый вклад в χ'' при

$$\tilde{\Delta\omega}^* = (\tilde{m}^* a^2 / 4\pi\hbar) \omega_g^2 - (G/\hbar\omega_g) \approx 2 \cdot 10^{-33} \omega_g^2 - (G/\hbar\omega_g). \quad (5.50)$$

Значение $\tilde{\Delta\omega}^*$, следующее из (5.50), составляет для GaP — 0,13, для GaAs — 0,05, для GaSb — 0,013 и для InSb — 0,001. При $\tilde{\Delta\omega} < \tilde{\Delta\omega}^*$ восприимчивость определяется разрешенно-разрешенными переходами (5.11) или (5.48), при $\tilde{\Delta\omega} > \tilde{\Delta\omega}^*$ основной вклад дают разрешенно-запрещенные переходы (5.13) или (5.49). В рассматриваемой модели при $\tilde{\Delta\omega} > \tilde{\Delta\omega}^*$ угловая зависимость восприимчивости та же, что и для полупроводников IV группы (5.47).

Сравним величины восприимчивостей для различных полупроводников с данными эксперимента.

1) Измерения по двухфотонному поглощению в GaP проведены на частоте $\omega = 2,7 \cdot 10^{15}$ рад/сек (рубиновый лазер) ^{108, 109}. Для этой частоты $\tilde{\Delta\omega} = 0,5 \tilde{\Delta\omega}^*$ и нужно учитывать разрешенно-запрещенные переходы. Теоретическое значение χ'' согласно (5.48) и (5.49) равно $1,2 \cdot 10^{-11}$ CGSE. Экспериментальное значение $6 \cdot 10^{-12}$, пересчитанное из данных работ ^{108, 109}, находится в согласии с теоретическим в пределах точности эксперимента.

2) Двухфотонное поглощение в GaAs на частоте $1,7 \cdot 10^{15}$ рад/сек (неодимовый лазер) исследовалось в работах ^{89, 110-112}. Значение $\tilde{\Delta\omega} = 0,55 \gg \tilde{\Delta\omega}^*$; χ'' , рассчитанное по (5.49), равно $5 \cdot 10^{-10}$ CGSE. Значения χ'' , полученных из коэффициентов поглощения, измеренных в работах ^{89, 113}, равны соответственно 10^{-7} и 10^{-8} . Расхождение теоретических и экспериментальных результатов значительно, и, по-видимому, нужен дополнительный анализ эксперимента. Теоретическая оценка, проведенная согласно выражениям работы ⁸⁹, приводит к значениям $\chi'' = 10^{-8}$ CGSE. Расхождение теоретических оценок обусловлено опiskой в формуле (2) работы ⁸⁹ (опущен множитель 1/12), и, кроме того, результат завышен в 4 раза из-за пренебрежения вкладом выше расположенных зон (2.13) при использовании (2.2).

3) Наиболее подробно среди полупроводников $A_{III}B_V$ исследовано двухквантовое поглощение в InSb ^{114-120, 177-179 *}. В основном измерения проводились на частоте $1,8 \cdot 10^{14}$ рад/сек (CO_2 -лазер). Поскольку $\tilde{\Delta\omega} = 0,23 \gg \tilde{\Delta\omega}^*$, для описания двухквантовых переходов можно использовать (5.49). Как уже отмечалось (5.47), при этом величина χ'' не зависит от ориентации поля по отношению к кристаллу. Экспериментально это подтверждено в работах ^{115, 118}. Что касается величины χ'' , то, подставляя параметры InSb в (5.49), найдем значение $\chi'' = 1,5 \cdot 10^{-7}$ CGSE. В отсутствие магнитного поля имеющийся эксперимент ^{115, 118, 178, 179} позволяет лишь оценить χ'' . Эта оценка $\chi'' \sim 10^{-8}$ по порядку близка к теоретической.

Большая часть работ ^{114, 116, 117, 119-121} по двухквантовому поглощению в InSb относится к двухквантовым переходам в квантующем магнитном поле. В основном исследовались двухквантовые переходы при взаимно перпендикулярной ориентации внешнего поля H и поля электромагнитной волны. Для простых зон возможны переходы (см. (5.24)) с изменением магнитного квантового числа j на ± 1 . Однако в InSb вырождение зон легких и тяжелых дырок приводит к тому, что оказываются возможными переходы с изменением j от ± 1 до ± 3 . В частности, экспериментально обнаружены переходы с $\Delta j = \pm 1$ и $\Delta j = \pm 3$. Типичный вид спектра представлен на рис. 8, взятом из работы ¹¹⁹. Теоретическое значение χ'' в резонансе, полученное согласно

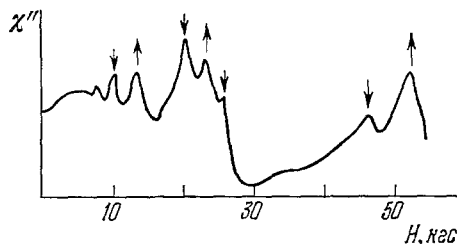


Рис. 8. Типичная зависимость χ''_{aaaa} от магнитного поля ($E \perp H$) на частоте $1046,8 \text{ см}^{-1}$ (CO_2 -лазер) для n -InSb ¹¹⁹.
↓ — переходы с $\Delta j = 1$, ↑ — переходы с $\Delta j = -1$.

*) Теоретическое исследование спектра двухфотонного поглощения для InSb и халькогенидов свинца (PbTe, PbSe, PbS) с учетом реальной структуры зоны (в модели Кейна) проведено в работе ¹⁷⁷. Расчет проведен при учете энергии взаимодействия в виде pA . Здесь (см. также ¹⁷⁸) обсуждается оптическая ориентация носителей, возбуждаемых при двухфотонных переходах. Попытки обнаружения ¹⁷⁸ этого эффекта пока не дали результата.

(5.24), при $\Delta j = 1$ и ширине линии $5 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$, составляет 10^{-8} , что примерно на порядок меньше, чем следует из экспериментальных данных, приведенных в работе ¹¹⁹. Расхождение, возможно, связано с пренебрежением вкладом зон легких и тяжелых дырок в качестве промежуточных состояний. Теоретический расчет ¹¹⁹ с учетом явного вида волновых функций в магнитном поле приводит к совпадению теоретических и экспериментальных результатов при пренебрежении вкладом высших зон.

е) Двухфотонное поглощение в соединениях $A_{II}V_{VI}$. 1) Соединения $A_{II}V_{VI}$ образуют, подобно полупроводникам $A_{III}V_V$, решетку типа цинковой обманки (симметрия T_d) и вюрцита (симметрия C_{6v}). Энергетические спектры этих соединений изучены гораздо хуже, чем в полупроводниках $A_{III}V_V$, однако можно считать, что зонные структуры соединений $A_{III}V_V$ и $A_{II}V_{VI}$ подобны. Поэтому следует ожидать, что двухзонное приближение при описании двухквантовых переходов для соединений $A_{II}V_{VI}$ также окажется достаточно хорошим при анализе эксперимента. Следует отметить, что различие между структурами групп T_d и C_{6v} не очень существенно при вычислении величины восприимчивости, так как потенциал при симметрии C_{6v} мал в большинстве полупроводников $A_{II}V_{VI}$ и может быть учтен по теории возмущений (квазикубическая модель) ¹²². Имеющиеся данные ^{88, 122, 123} о зонной структуре (связь эффективных масс с межзонными расстояниями и спин-орбитальным расщеплением) позволяют, как и в п. д), выразить вероятность двухквантовых переходов между зонами Γ_2 (Γ_1) и Γ_{15} через ширину запрещенной зоны. Если учесть ⁸⁸, что дипольный момент перехода между состояниями Γ_2 (Γ_1) $\rightarrow \Gamma_{15}$ такой же, как и в полупроводниках $A_{III}V_V$, то окажется, что двухквантовые переходы в $A_{II}V_{VI}$ описываются также выражением (5.48) и (5.49), однако с меньшей точностью.

Угловая зависимость восприимчивости полупроводников с симметрией T_d была приведена выше. Для структуры вюрцита угловая зависимость при разрешенно-разрешенных переходах описывается функцией (см. таблицу)

$$A_1(\lambda_1) + c_1 A_2 + c_2 E_1(\lambda_2) + c_3 E_2.$$

Что касается разрешенно-запрещенных переходов, то и для полупроводников со структурой вюрцита угловая зависимость восприимчивости выражается формулой (5.47).

2) Двухфотонное поглощение в сульфиде кадмия ^{124-141, 173, 174} изучалось наиболее подробно среди соединений $A_{II}V_{VI}$: симметрия кристалла C_{6v} , ширина запрещенной зоны 2,45 эВ при комнатной температуре, приведенная масса 0,18 m . Измерения проведены в широком частотном интервале от 2,45 до 3,5 эВ. Поскольку энергия связи экситонов в CdS равна 0,027 эВ, частотный спектр следует описывать выражением (5.34) или (5.43). Если воспользоваться оценкой (5.50) для относительного вклада разрешенно-разрешенных переходов, то следует ожидать линейной *) зависимости χ'' от $\Delta\omega = \omega_a + \omega_b - \omega_g$ для $\Delta\omega > 0,2$ эВ **). Теоретический расчет χ'' согласно (5.43) для частоты рубинового лазера дает значение $5 \cdot 10^{-11}$ CGSE. Значения χ'' , найденные по экспериментальным данным работ ^{113, 125, 133, 139}, равны соответственно $6 \cdot 10^{-11}$, $4 \cdot 10^{-11}$, $1,5 \cdot 10^{-11}$ и $15 \cdot 10^{-11}$. Частотная зависимость экспериментально исследовалась в работах ^{124, 126-128, 134} для разных поляризаций излучения. Авторы считают, что частотная зависимость подчиняется корневому закону, за исключением случая ¹²⁴, когда векторы поляризации взаимно перпендикулярны и перпендикулярны оси c . В этом последнем случае авторы ¹²⁴ аппроксимируют зависимость законом $3/2$. Расхождение эксперимента с теорией требует более детального анализа, хотя и линейная аппроксимация во всех случаях возможна при учете предельных ошибок эксперимента ***). Поляризационная зависимость для переходов из зон Γ_7 и Γ_9 в зону Γ_7

*) В действительности из-за множителей $(\omega_a)^{-4}$ и $(\omega_b)^{-4}$ в (5.43) зависимость χ'' от $(\omega_a + \omega_b)$ более слабая.

**) В области $\Delta\omega < 0,2$ эВ при анализе необходимо учитывать спин-орбитальное расщепление валентных зон.

***) Возможно, что существенную роль в формировании частотной зависимости в этой области играют ионизованные примеси, если их концентрация больше или порядка a_g^{-3} (a_g — радиус экситона).

в общем случае описывается выражением

$$\chi'' \sim c_1 A_1 (\lambda_1) + c_2 A_2 + c_3 E_1 (\lambda_3) + c_4 E_2.$$

В двухзонной изотропной модели для разрешенно-запрещенных переходов угловая зависимость имеет вид (5.47) и, следовательно, не зависит от ориентации полей относительно осей кристалла. Экспериментально зависимость мнимой части восприимчивости χ'' от ориентации полей по отношению к оси c надежно установлена^{124, 128, 134, 139}. Из общих соотношений (см. таблицу) следует, что в случае одного линейно поляризованного поля

$$\chi'' \sim (A_1 + A_2 \cos^2 \theta + A_3 \cos^4 \theta),$$

где θ — угол между вектором поляризации и осью кристалла. Согласно данным^{124, 134}

$$A_1 = 0,98, \quad A_2 = 0,3, \quad A_3 = -0,84, \quad (A_2 + A_3)/A_1 = -0,55.$$

По измерениям¹³⁹ $(A_2 + A_3)/A_1 = -0,33$. Из поляризационных измерений следует, что изотропная модель для разрешенно-запрещенных переходов является слишком грубым приближением в CdS. Возможно также, что вклад разрешенно-разрешенных переходов больше, чем это следует из оценочного выражения (5.50). Следует остановиться на теоретической интерпретации авторами¹²⁴ результатов их эксперимента. Авторы¹²⁴ по данным эксперимента находят параметры зоны проводимости, отстоящей на 6,2 эв от валентной зоны. Это, по-видимому, единственная попытка извлечения информации о высших зонах в полупроводниках из данных двухквантовой спектроскопии. К сожалению, теоретический анализ¹²⁴ требует более четкого обоснования*). Авторы для анализа использовали (2.2), пренебрегая вкладом высших зон. Однако из правил сумм (2.11) при предположениях авторов¹²⁴ следуют, в частности, неверные значения для эффективных масс зоны проводимости и валентных зон.

Измерения вблизи края полосы поглощения при низких температурах проведены в работах^{136, 173}, обнаружены переходы в экситонные состояния^{136, 173}, а также переходы между уровнями Ландау при 188 кэс¹³⁶.

Как известно, параметры зонной структуры и, следовательно, двухфотонное поглощение могут зависеть от давления. Для CdS этот эффект экспериментально обнаружен в работе¹⁷⁴.

3) Двухквантовое поглощение в селениде кадмия изучалось на частоте излучения неодимового лазера $\hbar\omega = 1,17$ эв^{112, 142-144}. CdSe обладает структурой вюрцита C_{6v} ; $m^* = 0,13$ m , ширина запрещенной зоны 1,84 эв, спин-орбитальное расщепление валентной зоны 0,43 эв. На частоте излучения неодимового лазера при переходе из верхних валентных зон Γ_9 и Γ_7 $\Delta\tilde{\omega} > \Delta\tilde{\omega}^*$ и можно пользоваться (5.43). Расчет в приближении изотропных зон дает $\chi'' = 6 \cdot 10^{-11}$ CGSE. Значения, пересчитанные по экспериментальным данным^{142, 143}, составляют $8 \cdot 10^{-10}$ и $1,8 \cdot 10^{-9}$ соответственно для света, поляризованного параллельно и перпендикулярно оси c . Результаты теории и эксперимента сильно расходятся**), и, по-видимому, требуется более детальный анализ. Теоретически, угловая зависимость, вообще говоря, такая же, как в CdS. Как и в случае CdS, установленная^{143, 144} зависимость χ'' от ориентации поля относительно оси кристалла указывает на неадекватность изотропной модели.

4) Двухквантовому поглощению в сульфиде цинка посвящены работы^{136, 145-150}. Исследования проведены с помощью двух источников, одним из которых служил лазер ($\hbar\omega_a = 1,17$ эв^{145, 146} или $\hbar\omega_a = 1,78$ эв^{147, 148}). Измерения^{145, 147} проведены в широком частотном интервале $\hbar(\omega_a + \omega_b) = 4-5$ эв при комнатной температуре и вблизи края полосы поглощения¹⁴⁶ при разных температурах. Сульфид цинка при кристаллизации образует две модификации — гексагональную C_{6v} и кубическую T_d . Свойства обеих модификаций близки¹²³, и при вычислении величины χ'' и частотной зависимости будем полагать, что $\hbar\omega_g = 3,9$ эв, а приведенная эффективная масса $m^* = 0,25m$. По всей области частот, где проведены измерения, χ'' в изотропной модели описывается выражением (5.43). Теоретическое значение χ'' при $\hbar\omega_a = 1,8$ эв, $\hbar\omega_b = 2,2$ эв составит $2 \cdot 10^{-11}$. Эта величина по данным экспериментов^{147, 150} равна соответственно $8 \cdot 10^{-12}$, $1,6 \cdot 10^{-11}$. При $\hbar\omega_a = 1,17$ эв, $\hbar\omega_b = 2,8$ эв теоретические и экспериментальные¹⁴⁵ значения χ'' равны $9 \cdot 10^{-12}$ и $4 \cdot 10^{-11}$. Совпадение всюду в пределах точности эксперимента. Экспериментальные данные всюду брались при комнатной температуре. Частотный ход χ'' (рис. 9) описывается изменением вклада (5.43) при измерениях $\omega_a + \omega_b = \omega_g$. Исследования при различных температурах¹⁴⁶ показали, что вблизи $\hbar(\omega_a + \omega_b) \approx 3,7$ эв с понижением температуры χ'' падает, что, видимо, связано с температурным сдвигом края зоны. Экситонные пики не были

*) Это отмечается также в работе¹⁷³.

**) Теоретическая оценка¹⁴³ дает для $\chi'' = 2 \cdot 10^{-9}$ CGSE; расхождение теоретических оценок обусловлено опиской (опущен множитель $1/12$) в формуле (1) работы¹⁴³ и, кроме того, результат завышен в 4 раза из-за пренебрежения вкладом высших зон (5.13).

обнаружены при охлаждении вплоть до 10°K ¹⁴⁶. По мнению авторов ¹⁴⁶, это объясняется несовершенством кристаллов. Анизотропия двухквантового поглощения в кубическом (T_d) ZnS изучалась в работах ^{147, 149}. Исследованный кристалл состоял из кубических микродвойников, повернутых на 180° относительно друг друга вокруг одной из осей третьего порядка. Направления электрических векторов излучения

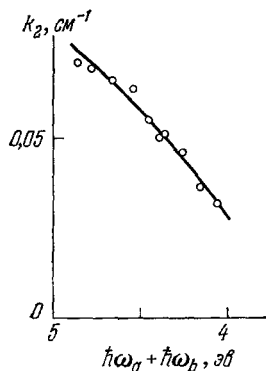


Рис. 9. Спектр двухфотонного поглощения ZnS ¹⁴⁷. Поток излучения рубинового лазера $3,5 \cdot 10^{25} \text{ см}^{-2} \text{сек}^{-1}$.

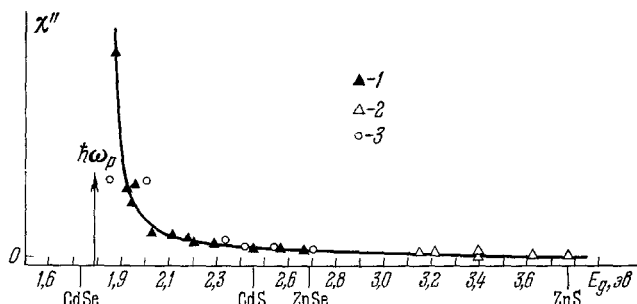


Рис. 10. Зависимость χ''_{aaa} от ширины запрещенной зоны E_g для смешанных кристаллов на частоте рубинового лазера для $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ (1), $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ (2) и $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ (3) ^{139, 144, 151, 152}.

лазера и света второго источника устанавливались параллельно или перпендикулярно друг другу; пучки света распространялись по направлению, параллельному оптической оси или перпендикулярно ей. Измерялась зависимость поглощения от угла поворота кристалла относительно направления распространения света. Полученные зависимости соответствуют двухфотонному переходу $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_5$ (Γ_{15}) (см. функцию T_2 в таблице) при учете сложной структуры кристалла.

5) Двухквантовое поглощение на частоте рубинового лазера было измерено в ZnSe ^{113, 144}. Это кристалл симметрии T_d , $\hbar\omega_g = 2,8 \text{ эВ}$, $m^* = 0,12 m$. Теоретическое значение χ'' , вычисленное по (5.34) и (5.43), составляет $4 \cdot 10^{-10}$ и близко к значениям, следующим из эксперимента $((1,5-2) \cdot 10^{-10})$ ^{113, 144}.

6) На частоте рубинового лазера исследовалось также двухквантовое поглощение на ряде смешанных кристаллов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ и $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ^{139, 144, 151, 152}. Зависимость χ'' от состава приведена на рис. 10 *). В области $2,3 \text{ эВ} < \hbar\omega_g < 3,5 \text{ эВ}$

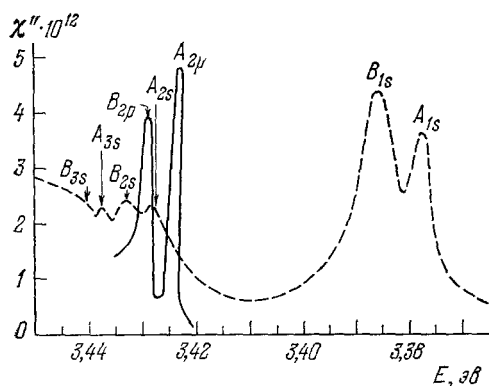


Рис. 11. Двухфотонный спектр (сплошная кривая) ZnO при $1,6^\circ\text{K}$ и однофотонный спектр ¹⁵³ (штриховая).

следована поляризационная зависимость двухквантового поглощения. Поляризационная зависимость соответствует симметрии кристалла. Из экспериментов ^{25, 153, 154} следует, что χ'' определяется разрешенно-запрещенными переходами

результаты хорошо описываются выражениями (5.34) и (5.43). Резкий рост в области $\hbar\omega_g < 2,1 \text{ эВ}$, возможно, обусловлен переходами через промежуточные экситонные состояния (см. (5.45)), хотя эта область требует детального анализа (необходимо, например, учесть высокочастотный штарковский сдвиг).

7) Детальные исследования переходов в экситонные состояния проведены на кристалле ZnO ^{25, 153, 154}. Это кристалл симметрии C_{6v} ; $\hbar\omega_g = 3,44 \text{ эВ}$, приведенная эффективная масса $0,2 m$, экситонный спектр ZnO при гелиевых температурах хорошо изучен. В работе ¹⁵³ обнаружены переходы в $2p$ -состояния экситонов A и B (рис. 11). То, что состояния экситонов именно p -типа, подтверждено расщеплением этих состояний в магнитном поле. В работе ¹⁵⁴, кроме того, обнаружен переход в $2p$ -состояние C экситона и ис-

*) Рисунок был любезно предоставлен авторами указанных работ.

(5.43). Расчет согласно (5.43) дает для χ'' при переходе в $2p$ -состояние значение $9 \cdot 10^{-12}$. Величина, полученная из экспериментальных данных ^{25, 153, 154}, равна $5 \cdot 10^{-12}$, т. е. близка к теоретической оценке. Непонятным остается факт отсутствия в спектре двухфотонного поглощения переходов в $1s$ - и $2s$ -состояния, которые также разрешены по симметрии. Для этих переходов значения χ'' соответственно равны $7 \cdot 10^{-10}$ и $9 \cdot 10^{-12}$. Возможно, симметрия объектов, исследованных в работах ^{25, 153, 154}, была более высокой.

ж) Двухфотонное поглощение в ионных кристаллах. 1) Основное внимание при двухфотонной спектроскопии ионных кристаллов уделялось щелочно-галогидным кристаллам. Эти кристаллы образуют кубические решетки. Несмотря на значительные успехи в понимании спектра фундаментального поглощения щелочно-галогидных кристаллов (см., например, ^{155, 156}), полного объяснения всех деталей его структуры еще нет. Однако хорошо установлено, что две наиболее длинноволновые полосы основного поглощения в бромиде и хлориде со структурой NaCl связаны со спин-орбитальным дублетом s -экситона. (В йодидах спин-орбитальное расщепление велико и вторая его компонента накладывается на другие полосы). Нижняя зона проводимости щелочно-галогидных кристаллов имеет минимум в Γ -точке и симметрию Γ_1 (Γ_6^+ в двойных группах). Она образована электронными s -функциями металла. Верхняя валентная зона имеет максимум также в Γ -точке и симметрию Γ_{15} (Γ_8^- и Γ_6^- в двойных группах). Валентная зона образована p -функциями галогена. Поэтому как s -экситонный переход, так и межзонный переход $\Gamma_8^- \rightarrow \Gamma_6^+$ в Γ -точке в двухфотонном спектре запрещены по четности.

Следовательно, двухфотонное поглощение должно определяться разрешенно-запрещенными переходами. Таким образом, в этих кристаллах возможны переходы только в p -состояния экситонов. Щелочно-галогидные кристаллы имеют большую ширину запрещенной зоны (5—7 эв). Боровский радиус экситона Ванье — Мотта в этих кристаллах мал (сравним с размерами ячейки). Однако водородоподобная модель оказывается довольно хорошим приближением, по крайней мере для $n > 2$ (n — главное квантовое число водородоподобной модели).

Надежно установлено ^{24, 157}, что в спектре двухфотонного поглощения KI, CsI отсутствуют первые ($1s$) экситонные максимумы. На рис. 12 приведены спектры двухфотонного поглощения KI из работы ¹⁸². Линейный рост поглощения с частотой находится в соответствии с предсказаниями теории (см. (5.42) и (5.43)).

Усовершенствование экспериментальной техники дало возможность найти тонкие детали в двухфотонном спектре KI в области 6,2—6,4 эв. В работе ¹⁵⁸ была обнаружена структура, связанная с $2p$ -, $3p$ - и $4p$ -экситонами, а также максимум (при 6,285 эв), который идентифицирован с переходом, при котором поглощение двух фотонов ведет к возникновению экситона и продольного оптического фонона (рис. 13). Расчет, основанный на третьем порядке теории возмущений, показывает, что этот переход должен быть отделен от $2p$ -экситона интервалом в 26 мэв, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 22 мэв.

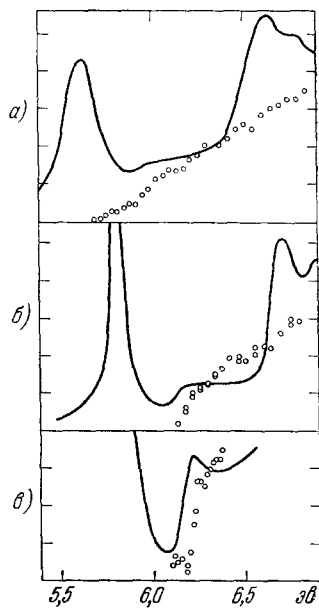


Рис. 12. Спектр двухфотонного (кружки) и однофотонного поглощения кристалла KI (в отн. ед.) при температурах: комнатной (а) ¹⁸², жидкого азота (б), жидкого гелия (в).

В работе ¹⁵⁹ измерения двухфотонного спектра КІ были расширены в ультрафиолетовую сторону до области, соответствующей сумме энергий двух фотонов 7,5 эв. При этом длина волны второго источника (первым источником служил рубиновый лазер) попадает уже в ультрафиолетовую область около 220 нм, где интенсивность мала и трудно подобрать подходящие светофильтры. Тем не менее удалось получить спектр двухфотонного поглощения с двумя хорошо выраженными максимумами при 7,21 и 7,375 эв. Была измерена также поляризационная зависимость в области первого максимума. Максимум 7,21 эв в двухфотонном спектре очень близок к максимуму в однофотонном спектре (7,24 эв). Это позволило сделать заключение, что максимумы в обоих спектрах имеют общее происхождение и не могут быть приписаны переходу в центросимметричных точках зоны Бриллюэна. Принимая во внимание угловую зависимость, авторы считают наиболее вероятным, что этот максимум соответствует переходу $\Delta_6 - \Delta_6$.

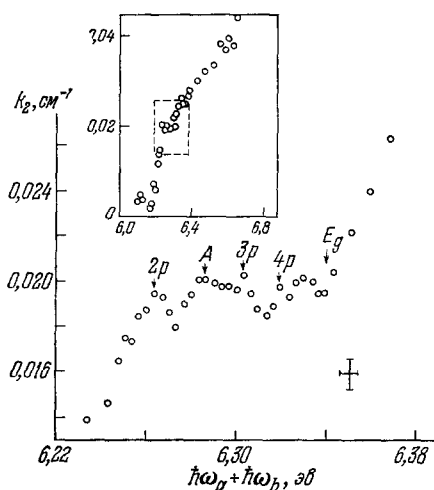


Рис. 13. Тонкая структура двухфотонного спектра КІ ¹⁵⁸.

2p-4p-экситонные максимумы, А-пик фотонного повторения. Вверху показан спектр, полученный в предыдущей работе ¹⁵⁹.

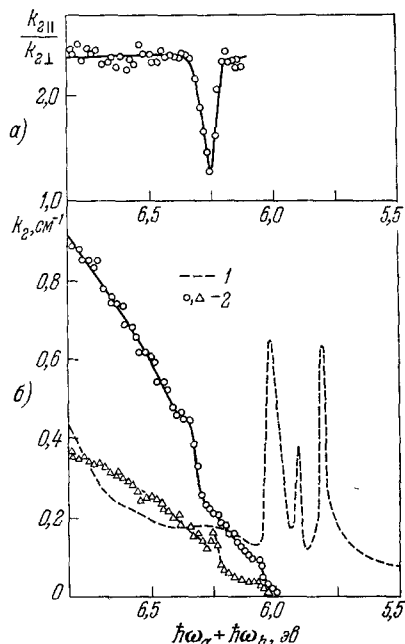


Рис. 14. Спектр двухфотонного поглощения (а) и поляризационное отношение (б) для CsI ¹⁶² при 20 °К.

Зонная структура кристаллов с решеткой типа CsCl несколько отличается от зонной структуры с гранецентрированной решеткой типа NaCl. Как показывает расчет ^{160, 161} зонной структуры для CsI (с решеткой типа CsCl), зона проводимости Γ_{12} (Γ_8^+) имеет в этом случае минимум в Γ -точке и очень близка по энергии к нижней зоне проводимости Γ_1 (Γ_6^+). Это связано с различным расщеплением d -состояний (Γ_{12} и Γ_{25}^-) в этих двух типах решеток; в решетках типа CsCl это расщепление гораздо больше. Эти особенности зонной структуры CsI отражаются в сложной структуре края фундаментального поглощения ¹⁵⁵.

Как показано в работах ^{162, 163}, они влияют также на двухфотонный спектр. Принимая двухзонную модель, нужно учитывать в качестве промежуточного состояния при двухфотонном переходе не только экситонные состояния, отщепившиеся от зоны Γ_1 , но и экситонные состояния, отщепившиеся от d -зоны Γ_{12}^*). Это приводит, в частности, к тому, что угловая зависимость перестает определяться только углом между электрическими векторами e_a и e_b , но зависит и от углов с осями кристалла.

В работе ¹⁶² при помощи автоматического двухфотонного спектрометра измерен спектр CsI и CsBr. Особенно интересна поляризационная зависимость, полученная для CsI. В большей части спектра отношение двухфотонных коэффициентов поглощения для $e_a \parallel e_b$ и $e_a \perp e_b$ постоянно и достигает 2,4. Эта область интерпретируется как межзонный переход в Γ -точке, причем подъем при 6,05 эв связывается с переходом $\Gamma_8^- \rightarrow \Gamma_6^+$, а подъем при 6,30 эв — с переходом $\Gamma_8^- \rightarrow \Gamma_8^+$. Вблизи 6,25 эв имеется пик

* Двухквантовые переходы в p -состояния при учете третьей зоны могут оказаться относительно большими, поскольку в щелочно-галогидных кристаллах размер экситона порядка размера ячейки.

в спектре и провал на кривой поляризационного отношения (рис. 14). Предполагается, что этот пик в спектре обусловлен экситоном в X-точке.

2) Двухфотонное поглощение в PbI исследовалось в работах ^{114, 116, 117}. Ширина зоны в PbI 0,2 эв, $m^* = 0,018 m$. Двухквантовое поглощение в PbI, как и в InSb, измерялось на частотах излучения CO₂-лазера. Измерения проведены при низких температурах, в присутствии сильного магнитного поля. Обнаружены переходы с $\Delta j = \pm 1,0$ (где Δj — изменение магнитного квантового числа).

3) Двухквантовое поглощение в CuCl исследовалось в работах ^{164, 165}. Кристалл CuCl имеет симметрию T_d , ширина запрещенной зоны 3,4 эв. В работе ¹⁶⁴ обнаружены двухквантовые переходы в дискретные экситонные состояния s-типа, принадлежащие двум сериям, которые образуются зоной проводимости Γ_6 и парой валентных зон Γ_7 и Γ_8 . Переходы в области частот, соответствующих экситонам с $n > 1$, имеют сложную поляризационную зависимость, что, возможно, объясняется примесью разрешенно-запрещенных переходов в p-состояния экситонов. Исследование ¹⁶⁵ одного из переходов в 1s-состояние при 1,5 °K позволило разрешить поперечные и продольные экситоны *), а также показало возможность исследования дисперсии поляритонов.

4) Двухквантовое поглощение в TlCl исследовалось в работах ^{166, 167, 180, 181}. Это кристалл симметрии O_h с шириной запрещенной зоны $\hbar\omega_g = 3,56$ эв. Спектральная зависимость χ'' линейна ($\hbar\omega_a = 1,17, 2,2 < \hbar\omega_b < 3,4$ эв) в соответствии с выражением (5.43). Поляризационная зависимость ¹⁶⁷ в общем согласуется с двухзонной моделью ($\chi'' \sim \cos^2 \theta$, где θ — угол между поляризациями двух полей), хотя в работе ¹⁶⁷ обнаружены небольшие отклонения, связанные, видимо, с вкладом разрешенно-разрешенных переходов.

Так вблизи края полосы поглощения полученная в работе ¹⁸⁰ поляризационная зависимость соответствует суперпозиции разрешенно-разрешенных переходов в состоянии Γ_1^+ и Γ_3^+ . Измерения двухфотонного поглощения вблизи края полосы ¹⁸¹ при низких температурах 77—300 °K позволило впервые обнаружить многофононную структуру края полосы, а так же измерить зависимость ширины запрещенной зоны от температуры.

5) Двухквантовое поглощение в TiO₂ (рутил) исследовалось в работе ¹⁶⁸. С помощью методики двух источников проведены измерения в интервале от 3,3 до 4,1 эв. В соответствии с симметрией разрешенно-разрешенные переходы происходят, когда электрические векторы обоих источников направлены параллельно одной из осей кристалла. Согласно ¹⁶⁸ в частотной зависимости имеется экситонный пик около 3,6 эв (переход в 1s-состояние) и согласно (5.43) — линейный рост при $(\omega_a + \omega_b) > 3,8$ эв. Когда электрические векторы направлены вдоль взаимно перпендикулярных осей, возможны переходы в p-состояния и частотная зависимость в общих чертах соответствует (5.43). Из вида частотной зависимости следует для ширины запрещенной зоны в Г-точке значение $3,75 \pm 0,08$ эв, что согласуется со значением, полученным другим способом.

6) Имеется довольно большое количество работ по двухфотонному поглощению в примесных центрах ¹⁶⁹. Описание двухфотонных переходов в этих случаях при учете локальных колебаний в значительной мере аналогично описанию переходов в молекулярных кристаллах. Недостаток места не позволяет здесь подробно рассмотреть этот вопрос.

Авторы благодарны А. П. Александрову за полезные дискуссии.

Научно-исследовательский радиофизический институт,
Горький
Физический институт им. П. Н. Лебедева АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. М. Dirac, Proc. Roy. Soc. A114, 710 (1927).
2. M. G ö r p e r t - M a y e r, Ann. d. Phys. 9, 273 (1931).
3. В. Г а й т л е р, Квантовая теория излучения, М., ИЛ, 1956.
4. А. М. Б о н ч - Б р у е в и ч, В. А. Х о д о в о й, УФН 85, 3 (1965).
5. В. М. Ф а й н, Я. И. Х а н и н, Квантовая радиофизика, М., «Сов. радио», 1965, гл. IX.
6. Д. Ж. Х а с т е д, Физика атомных столкновений, М., «Мир», 1965.
7. Н. Б л о м б е р г е н, Нелинейная оптика, М., «Мир», 1966, гл. 5, § 7.
8. Л. Н. О в а н д е р, УФН 86, 3 (1965).
9. J. F i u t a k, Canad. J. Phys. 41, 12 (1963).
10. В. Н. Г е н к и н, П. М. М е д н и с, Изв. вузов (Радиофизика) 10, 192 (1967).
11. Ф. В. Б у н к и н, ЖЭТФ 50, 1685 (1966).

*) Поляризационные свойства таких переходов обсуждаются в работе ¹⁷².

12. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., Физматгиз, 1962.
13. В. Н. Генкин, П. М. Меднис, ЖЭТФ 54, 1137 (1968); П. М. Меднис, ФТТ 14, 2531 (1972); V. N. Genkin, Phys. Stat. Sol. 55b, K85 (1973).
14. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, М., «Наука», 1964, гл. VI.
15. С. А. Ахманов, Р. В. Хохлов, Проблемы нелинейной оптики, М., Изд. ВИНТИ, 1964.
16. Б. В. Зубов, Т. М. Мурина, Б. Р. Оловягин, А. М. Прохоров, ФТП 5, 636 (1971).
17. М. Д. Галанин, З. А. Чижикова, Письма ЖЭТФ 4, 41 (1966).
18. А. П. Александров, В. Н. Генкин, Г. Ф. Ефремова, А. М. Леонов, Изв. вузов (Радиофизика) 10, 145 (1967).
19. А. П. Александров, В. И. Бредихин, Опт. и спектр. 30, 72 (1971).
20. А. П. Александров, В. И. Бредихин, В. Н. Генкин, Письма ЖЭТФ 10, 185 (1969).
21. А. П. Александров, В. И. Бредихин, В. Н. Генкин, ЖЭТФ 60, 2001 (1971).
22. F. S. Strome, Phys. Rev. Lett. 20, 3 (1968).
23. I. Webman, J. Jortner, J. Chem. Phys. 50, 2706 (1969).
24. J. J. Hopfield, J. M. Worlock, K. Park, Phys. Rev. Lett. 14, 414 (1963).
25. B. Stagninus, D. Fröhlich, T. Cars, Rev. Sci. Instr. 39, 1129 (1968) (см. перевод: Приб. для науч. иссл. 39 (8), 47 (1968)).
26. W. L. Peticolas, J. P. Goldsborough, K. E. Rieckhoff, Phys. Rev. Lett. 10, 43 (1963).
27. S. Singh, B. P. Stoicheff, J. Chem. Phys. 38, 2032 (1963).
28. K. Hasegawa, W. G. Schneider, ibid. 39, 1340.
29. K. E. Rieckhoff, W. L. Peticolas, J. P. Goldsborough, Bull. Am. Phys. Soc. 8, 476 (1963).
30. W. L. Peticolas, K. E. Rieckhoff, J. Chem. Phys. 39, 1347 (1963).
31. J. L. Hall, D. A. Jennings, R. M. McClintock, Phys. Rev. Lett. 11, 364 (1963).
32. S. Singh, B. P. Stoicheff, Proc. of the Symposium of Optical Masers, N.Y., Brooklyn Polytech. Press, 1963, p. 365.
33. Yan-Han Pao, P. M. Rentzepis, J. Chem. Phys. 43, 1281 (1965).
34. M. Jannuzzi, E. Polacco, Phys. Rev. Lett. 13, 371 (1964).
35. S. Z. Weisz, A. B. Zahlan, J. Gilreath, R. C. Garnagin, M. Silver, J. Chem. Phys. 41, 3491 (1964).
36. P. M. Rentzepis, Yan-Han Pao, Appl. Phys. Lett. 5, 156 (1964).
37. D. H. McMahon, R. A. Soref, A. R. Franklin, Phys. Rev. Lett. 14, 1060 (1965).
38. W. L. Peticolas, R. Norris, K. E. Rieckhoff, J. Chem. Phys. 42, 4164 (1965).
39. W. L. Peticolas, K. E. Rieckhoff, Phys. Rev. Lett. 15, 230 (1965).
40. M. Jannuzzi, E. Polacco, Phys. Rev. A138, 806 (1965).
41. S. Singh, W. L. Jones, W. Siebrand, B. P. Stoicheff, W. G. Schneider, J. Chem. Phys. 42, 330 (1965).
42. K. Hasegawa, S. Yoshimura, Phys. Rev. Lett. 14, 689 (1965).
43. J. M. Worlock, Physics of Quantum Electronics (Proc. of the Intern. Conference, Puerto Rico, 1965), ed by P. S. Kelly et al., N.Y., McGraw-Hill Inc., 1966.
44. D. Fröhlich, N. Mahr, Phys. Rev. Lett. 14, 494 (1965).
45. D. Fröhlich, N. Mahr, ibid. 16, 895 (1966).
46. J. Hernandez, A. Gold, Bull. Am. Phys. Soc. 11, 269 (1966).
47. A. Gold, J. Hernandez, Phys. Rev. 139, 2002 (1965).
48. F. C. Strome, Jr., J. S. Nayward, J. Chem. Phys. 45, 4356 (1966).
49. В. Стефанов, П. Симова, П. Кирчева, Письма ЖЭТФ 4, 355 (1966).
50. J. P. Hernandez, A. Gold, Phys. Rev. 156, 26 (1967).
51. R. Pantell, F. Pradere, J. Hannus, M. Schott, M. Puthoff, J. Chem. Phys. 46, 3507 (1967).
52. E. Courtenst, A. Bergman, J. Jortner, Phys. Rev. 156, 948 (1967).
53. М. Д. Галанин, З. А. Чижикова, Письма ЖЭТФ 5, 363 (1967).
54. M. W. Dowley, K. E. Eisonthal, W. L. Peticolas, J. Chem. Phys. 47, 1609 (1967).
55. A. Bergman, M. Levin, J. Jortner, Phys. Rev. Lett. 18, 593 (1967).
56. M. W. Dowley, K. E. Eisonthal, W. L. Peticolas, J. Chem. Phys. 49, 2468 (1968).
57. М. Д. Галанин, З. А. Чижикова, Изв. АН СССР, сер. физ. 32, 1310 (1968).
58. а) S. Czarnicki, Acta Univ. Carolinae (Praha), Math. et Phys., n. 2, 29 (1968); б) Е. С. Воропай, И. И. Жолнеревич, А. М. Саржевский, ЖПС 17, 640 (1972).

59. А. П. Александров, В. Н. Генкин, В. А. Самылин, Нелинейная оптика (Труды 2-го Всесоюзного симпозиума по нелинейной оптике), Новосибирск, «Наука», СО, 1968.
60. T. S. Jaseja, V. Parkash, M. K. Dheer, J. Appl. Phys. **40**, 1882 (1969).
61. J. F. Verdiesck, A. W. H. Man, J. Chem. Phys. **53**, 4108 (1970).
62. G. Fornaso, M. Iannuzzi, E. Polacco, Nuovo Cimento **36**, 1230 (1965).
63. R. Guccione, J. van Kranendonk, Phys. Rev. Lett. **14**, 583 (1965).
64. B. Honig, J. Jortner, A. Szoke, J. Chem. Phys. **46**, 2714 (1967).
65. Г. Герцберг, Электронные спектры и строение многоатомных молекул, М., «Мир», 1969.
66. G. Herzberg, E. Teller, J. Phys. Chem. **B21**, 410 (1933).
67. E. M. Evleth, W. L. Peticolas, J. Chem. Phys. **41**, 1400 (1964).
68. Э. В. Шпольский, УФН **68**, 51 (1951); **71**, 215 (1960); **77**, 321 (1962); **80**, 825 (1963).
69. П. П. Феофилов, Опт. и спектр. **26**, 554 (1969).
70. М. Д. Галанин, З. А. Чужикова, *ibid.* **25**, 113 (1968).
71. K. B. Eiseenthal, M. W. Dowley, W. L. Peticolas, Phys. Rev. Lett. **20**, 93 (1968).
72. P. R. Monson, W. M. McClain, J. Chem. Phys. **53**, 29 (1970).
73. J. A. Giordmain, J. A. Howe, Phys. Rev. Lett. **11**, 207 (1963).
74. J. A. Duardo, F. M. Johnson, J. Chem. Phys. **45**, 2325 (1966).
75. А. М. Прохоров, В. Д. Шигорин, Г. П. Шипуло, ДАН СССР **175**, 793 (1967).
76. C. P. Strivastava, M. L. Goyal, S. C. Shyam Radhey Gupta, J. Opt. Soc. Am. **62**, 827 (1972); Е. С. Воропай, Н. И. Жолнеревич, А. М. Саржевский, ЖПС **17**, 421 (1972).
77. Е. Б. Асланиди, Е. А. Тихонов, М. Т. Шпак, УФЖ **17**, 1042 (1972).
78. A. Bree, K. Kygg, J. Chem. Phys. **48**, 5319 (1968).
79. а) R. Mescke, N. Brunn, A. Chafic, Zs. Naturforsch. **19a**, 41 (1964); б) M. Inoue, Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Japan **20**, 363 (1965).
80. R. Pariser, J. Chem. Phys. **24**, 250 (1956).
81. D. A. Kleinman, Phys. Rev. **125**, 87 (1962) (см. перевод в сборнике «Лазеры», М., ИЛ, 1963); R. Braunstein, *ibid.*, p. 475. (см. перевод, как ранее).
82. R. Loudon, Proc. Phys. Soc. **80**, 952 (1962).
83. R. Braunstein, N. Okman, Phys. Rev. **A134**, 499 (1964).
84. R. Braunstein, Phys. Rev. Lett. **A25A**, 535 (1967).
85. L. Van Hove, Phys. Rev. **89**, 1189 (1963).
86. J. Tauc, Progr. Semicond. **9**, 87 (1965) (см. перевод: Я. Тауц, Оптические свойства полупроводников, М., «Мир», 1967).
87. J. C. Phyllips, Sol. State Phys. **18**, 55 (1966) (см. перевод: Дж. Филиппс, Оптические свойства твердых тел, М., «Мир», 1968).
88. M. Cardona, J. Phys. Chem. Sol. **24**, 1543 (1963).
89. Н. Г. Басов, А. З. Грасюк, И. Г. Зубарев, В. А. Катулин, О. Н. Крохин, ЖЭТФ **50**, 551 (1966).
90. W. Zawadski, E. Hanamura, B. Lax, Bull. Am. Phys. Soc. **12**, 100 (1967).
91. F. Bassani, R. Girlanda, Opt. Comm. **1**, 359 (1970).
92. A. Hassan, Nuovo Cimento **B70**, 21 (1970).
93. R. Girlanda, *ibid.* **B6**, 53 (1971).
94. Р. Нокс, Теория экситонов, М., «Мир», 1966.
95. R. J. Elliott, Phys. Rev. **108**, 1384 (1957).
96. А. М. Бобрышева, С. А. Москаленко, М. И. Шмиглюк, ФТП **1**, 1969 (1967).
97. G. D. Mahan, Phys. Rev. Lett. **20**, 332 (1968).
98. G. D. Mahan, Phys. Rev. **170**, 825 (1968).
99. В. И. Бредихин, В. Н. Генкин, ФТТ **11**, 3317 (1969).
100. Г. Бете, Э. Солпитер, Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, М., Физматгиз, 1960.
101. А. И. Бобрышева, С. А. Москаленко, сборник «Некоторые вопросы теории экситонов», Кишинев, АН МССР, 1968 (ротационный).
102. T. R. Vader, A. Gold, Phys. Rev. **171**, 997 (1968).
103. G. F. Koster, Sol. State Phys. **5**, 174 (1957).
104. О. Маделунг, Физика полупроводниковых соединений III и V групп, М., «Мир», 1967.
105. Б. В. Зубов, Л. А. Кулевский, В. П. Макаров, Т. М. Мурнина, А. М. Прохоров, Письма ЖЭТФ **9**, 221 (1969).
106. Б. В. Зубов, Т. М. Мурнина, Б. Р. Оловянин, А. М. Прохоров, ФТП **5**, 636 (1971).

107. М. Кардона, сборник «Оптические свойства полупроводников», под ред. Р. Уиллардсона и А. Бира, М., «Мир», 1970.
108. Б. М. Ашкинадзе, С. Л. Пышкин, С. М. Рывкин, И. Д. Ярошецкий, ФТП 1, 1017 (1967).
109. S. L. Pyshkin, N. A. Ferdman, S. I. Radautsan, V. A. Kovarsky, Opto-Electron. 2, 245 (1970).
110. Н. Г. Басов, А. З. Грасюк, И. Г. Зубарев, В. А. Катулин, Письма ЖЭТФ 1, 29 (1965).
111. Н. Г. Басов, А. З. Грасюк, И. Г. Зубарев, В. А. Катулин, ФТТ 7, 3639 (1965).
112. N. G. Basov, A. Z. Grasyuk, V. F. Efimkov, I. G. Zubarev, V. A. Katulin, Yu. M. Porov, Proc. of the Intern. Conference on Physics of Semiconductors (Kyoto, 1966), J. Phys. Soc. Japan Suppl. 21, 277 (1966).
113. В. В. Арсеньев, В. С. Днепровский, Д. П. Клышко, А. Н. Пеннин, ЖЭТФ 56, 760 (1969).
114. K. J. Button, B. Lax, M. H. Weiler, M. Reine, Phys. Rev. Lett. 17, 1005 (1966).
115. C. K. N. Patel, P. A. Fleury, R. E. Slusher, H. L. Frich, ibid. 16, 971.
116. R. E. Slusher, W. Giriat, S. R. J. Brueck, Phys. Rev. 183, 758 (1969).
117. M. Weiler, R. W. Bierig, B. Lax, ibid. 184, 709.
118. T. Yamaoka, M. Sci, Y. Komatsu, Y. Ueda, Japan J. Appl. Phys. 9, 724 (1970).
119. Van Tran Nguyen, A. R. Strnad, Y. Yafet, Phys. Rev. Lett. 26, 1170 (1971).
120. M. H. Weiler, M. Reine, K. J. Button, B. Lax, Bull. Am. Phys. Soc. 12, 100 (1967).
121. C. R. Pidgeon, R. N. Brown, Phys. Rev. 146, 575 (1966).
122. M. Cohen, T. K. Bergstresser, ibid. 141, 789.
123. М. Кардона, G. Harbeke, ibid. A137, 1467 (1965).
124. М. С. Беспалов, Л. А. Кулевский, В. П. Макаров, А. М. Прохоров, А. А. Тихонов, ЖЭТФ 55, 145 (1968).
125. Б. М. Ашкинадзе, А. А. Гринберг, С. М. Рывкин, Л. Д. Ярошецкий, ФТТ 9, 476 (1967).
126. В. К. Конюхов, Л. А. Кулевский, А. М. Прохоров, Phys. Stat. Sol. 21, K107 (1967).
127. В. К. Конюхов, Л. А. Кулевский, А. М. Прохоров, ДАН СССР 173, 1048 (1967).
128. P. Regensburger, E. Panizza, Phys. Rev. Lett. 18, 113 (1967).
129. A. Musygowicz, J. B. Grun, F. Raga, S. Nikitin, Phys. Lett. A24, 335 (1967).
130. А. А. Борщ, М. С. Бродин, М. В. Курик, УФЖ 12, 1383 (1967).
131. J. Jerphagnon, L'Onde Electr. 47, 969 (1967).
132. Б. М. Ашкинадзе, И. Д. Ярошецкий, ФТП 1, 1706 (1967).
133. В. К. Конюхов, Л. А. Кулевский, А. М. Прохоров, ДАН СССР 164, 1012 (1965).
134. М. С. Беспалов, Л. А. Кулевский, В. Н. Макаров, А. М. Прохоров, Труды IX Международной конференции по физике полупроводников (Москва, 23—29 июля 1968), М., «Наука», 1969.
135. K. Kubota, J. Phys. Soc. Japan 29, 986 (1970).
136. K. Kubota, ibid., p. 999.
137. R. Levy, A. Vivas, J. B. Grun, J. de Phys. 31, 507 (1970).
138. А. А. Борщ, М. С. Бродин, ЖЭТФ 5, 26 (1970).
139. М. С. Бродин, К. А. Дмитриенко, В. Я. Резниченко, ФТТ 13, 1584 (1971).
140. K. Maeda, S. Iida, Appl. Phys. Lett. 9, 92 (1966).
141. K. Maeda, J. Phys. Soc. Japan 24, 831 (1968).
142. А. З. Грасюк, В. Ф. Ефимков, И. Г. Зубарев, В. А. Катулин, А. Н. Менцер, ФТТ 8, 1953 (1966).
143. А. З. Грасюк, И. Г. Зубарев, А. М. Менцер, ФТТ 10, 543 (1968).
144. М. С. Бродин, Д. Б. Гоер, ФТП 5, 256 (1971).
145. E. Panizza, Appl. Phys. Lett. 10, 265 (1967).
146. K. Park, H. S. Waff, Phys. Lett. A28, 305 (1968).
147. М. Д. Галанин, З. А. Чижикова, Письма ЖЭТФ 8, 571 (1968).
148. Т. П. Беликова, Э. А. Свириделков, Изв. АН СССР, сер. физ. 30, 570 (1966).
149. М. Д. Галанин, З. А. Чижикова, Кр. сообщ. физ. (ФИАН СССР), № 9, 84 (1970).
150. В. В. Арсеньев, В. С. Днепровский, Д. Н. Клышко, Л. А. Сысоев, ЖЭТФ 60, 114 (1971).

151. М. С. Бродин, С. В. Закревский, В. Я. Резниченко, сборник «Квантовая электроника», вып. 3, Киев, «Наукова думка», 1967.
152. М. С. Бродин, Н. И. Витриховский, Д. Б. Гоер, УФЖ 3, 4 (1970); М. С. Бродин, С. Г. Шевель, Ф. Ф. Роджеспиоров, Л. А. Можаровский, ФТП 5, 2510 (1971).
153. R. Dinges, D. Fröhlich, B. Stagninus, W. Staude, Phys. Rev. Lett. 25, 922 (1970).
154. W. Kaule, Sol. State Comm. 9, 17 (1971).
155. K. Teegarden, G. Baldini, Phys. Rev. 155, 896 (1967).
156. K. J. Page, E. H. Hygh, Phys. Rev. 1B, 3472 (1970).
157. D. Fröhlich, B. Stagninus, Phys. Rev. Lett. 19, 496 (1967).
158. R. G. Stafford, K. Park, ibid. 25, 1652 (1970).
159. K. Park, R. G. Stafford, ibid. 22, 1426 (1969).
160. Y. Onodera, J. Phys. Soc. Japan. 25, 469 (1968).
161. U. Rössler, Phys. Stat. Sol. 34, 207 (1969).
162. D. Fröhlich, B. Stagninus, Y. Onodera, ibid. 40, 547 (1970).
163. D. Fröhlich, B. Stagninus, Phys. Lett. A28, 738 (1969).
164. D. Fröhlich, B. Stagninus, E. Schönherr, Phys. Rev. Lett. 19, 1032 (1967).
165. D. Fröhlich, E. Mohler, P. Wiesner, ibid. 26, 554 (1971).
166. M. Matsuoka, T. Yajima, Phys. Lett. 23, 54 (1966).
167. M. Matsuoka, J. Phys. Soc. Japan 23, 1028 (1967).
168. H. S. Waff, K. Park, Phys. Lett. A32, 109 (1970).
169. W. Kaiser, C. G. B. Garrett, Phys. Rev. Lett. 7, 229 (1961); Н. Кочлер, Bull. Am. Phys. Soc. 10, 608 (1965); Г. М. Зверев, Г. Н. Михайлова, В. А. Пашков, ЖЭТФ 55, 141 (1968); Б. В. Ершов, Ю. П. Пименов, А. М. Прохоров, В. Б. Федоров, ДАН СССР 172, 309 (1967); ФТТ 10, 1645 (1968); Г. М. Зверев, Э. К. Малдутис, ibid., стр. 2568, В. А. Коварский, Е. В. Витиу, Э. П. Сиявский, ibid. 12, 700 (1970); Е. Бауер, G. Schaack, Phys. Stat. Sol. 41, 827 (1970); Р. И. Гинтоф, А. Г. Маханек, ЖПС 14, 540 (1971).
170. Е. Б. Асланиди, Е. А. Тихонов, М. Т. Шпак, Опт. и спектр. 33, 1105 (1972).
171. М. Д. Галанин, Б. П. Кирсанов, З. А. Чижикова, Письма ЖЭТФ 9, 502 (1969); В. В. Данилов, Ю. Т. Мазуренко, Опт. и спектр. 13, 258 (1972).
172. M. M. Denisov, V. P. Makarov, J. Phys. C5, 2651 (1972).
173. F. Pradere, M. Mysurovich, Proc. of the 10th Intern. Conference on Physics of Semiconductors, Cambridge, Mass, 1970, p. 104.
174. М. П. Лисица, П. И. Сидорко, ФТП 10, 2064 (1972).
175. И. А. Чайковский, В. А. Коварский, Е. Ю. Перлин, ФТТ 14, 728 (1972).
176. E. Yang, Phys. Stat. Sol. 55b, 287 (1973).
177. Е. Л. Ивченко, ФТТ 14, 3489, 1972.
178. А. М. Данишевский, Е. А. Ивченко, С. Ф. Кочегаров, М. И. Степанова, Письма ЖЭТФ 16, 625 (1972).
179. W. Schneider, K. Hübner, G. Decker, H. Röhr, Phys. Lett. A41, 383 (1972).
180. D. Fröhlich, B. Stagninus, S. Thurm, Phys. Stat. Sol. 40, 287 (1970).
181. D. Fröhlich, J. Transch, W. Kottler, Phys. Rev. Lett. 29, 19 (1972).
182. J. J. Hopfield, J. M. Worlock, Phys. Rev. A137, 1455, (1965).