EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XV KÖIDE
FÜÜSIKA-MATEMAATIKA- JA TEHNIKATEADUSTE SEERIA. 1966, NR. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XV
СЕРИЯ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ И ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК. 1966, № 3

В. ЛООРИТС

К ТЕОРИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ МНОГОФОТОННЫХ СПЕКТРОВ. I

В связи с широким развертыванием исследований по нелинейным оптическим явлениям, возникающим в кристалле под воздействием лазерного луча, становится актуальным развитие теории проявления колебаний кристалла в соответствующих процессах. Цель настоящей работы — получить в адиабатическом приближении формулы, описывающие колебательную структуру многофотонных спектров. Основное внимание будет уделено наиболее актуальному случаю двухфотонных переходов в примесных кристаллах. Спектры комбинационного рассеяния примесных кристаллов, теория и эксперимент которых получили в последние годы заметное развитие [1–6], будут содержаться в общих формулах как частный случай. В методическом плане настоящая работа близка к исследованиям [6].

1. Рассмотрим примесный кристалл с хаотическим распределением центров, концентрация которых мала. В таком случае мы имеем право пренебречь интерференционными явлениями, связанными с ансамблем центров, т. е. фактически ограничимся рассмотрением переходов в кристалле с одним единственным центром.

В адиабатическом приближении, как известно (см., напр., [7]), решение уравнения Шредингера такой системы

$$H|a\alpha> = \hbar\,\omega_{a\alpha}|a\alpha> \tag{1}$$

является произведением двух волновых функций

$$|a\alpha> = |a>\,|\alpha>, \tag{2}$$

из которых первая удовлетворяет электронному, вторая колебательному уравнению

$$H_a|\alpha> = \hbar\,\omega_\alpha\,|\alpha>. \tag{3}$$

Здесь латинский индекс обозначает электронное состояние, соответствующий ему греческий индекс — возможное колебательное состояние при данном электронном состоянии, т. е. $\alpha = \alpha(a)$, $\beta = \beta(b)$ и т. д. В соответствии с этим H — гамильтониан всей системы в адиабатическом приближении; H_a — колебательный гамильтониан в электронном состоянии a; $|a\alpha>$, $|a>$, $|\alpha>$ — векторы стационарных состояний кристалла, электронов и решетки; $\hbar\omega_{a\alpha}$, $\hbar\omega_\alpha$ — собственные энергии системы и решетки.

Пусть на систему начиная с момента $t=0$, действует возмущение $V(t)$. Тогда поведение системы описывается уравнением Шредингера

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t}=[H+V(t)]\psi. \tag{4}$$

Решение (4) удобно искать в виде

$$\psi(t)=\sum_{n\nu}a_{n\nu}(t)\,|\,n\nu> e^{-i\omega_{n\nu}t}. \tag{5}$$

Будем считать, что к моменту $t=0$ система находится в стационарном состоянии $m\mu$, т. е.

$$a_{n\nu}(t)=\delta_{n\nu,\,m\mu}, \qquad \text{если } t\leqslant 0. \tag{6}$$

Найденный с учетом начального условия (6) коэффициент $a_{n\nu}(t)$ обозначим через $a_{n\nu,\,m\mu}(t)$. Квадрат модуля его представляет собой вероятность перехода системы за время t из начального состояния $m\mu$ в состояние $n\nu$:

$$W_{m\mu\to n\nu}(t)=|\,a_{n\nu,\,m\mu}(t)\,|^2. \tag{7}$$

Для сопоставления с экспериментом необходимо вычислить полную вероятность перехода $m\to n$. Поэтому надлежит провести усреднение по начальным и суммирование по конечным состояниям решетки. В состоянии статистического равновесия

$$W_{m\to n}(t)=\sum_{\mu,\,\nu}\frac{e^{-\beta\hbar\omega_\mu}}{Z}W_{m\mu\to n\nu}(t), \tag{8}$$

где Z — статистическая сумма, а $\beta=\frac{1}{kT}$.

Теория квантовых переходов дает коэффициент $a_{n\nu,\,m\mu}(t)$ в виде бесконечного ряда [8, 9]

$$a_{n\nu,\,m\mu}(t)=a^{(0)}_{n\nu,\,m\mu}(t)+a^{(1)}_{n\nu,\,m\mu}(t)+a^{(2)}_{n\nu,\,m\mu}(t)+\ldots=$$

$$=\delta_{n\nu,\,m\mu}-\frac{i}{\hbar}\int\limits_0^t<n\nu\,|\,V(t_1)\,|\,m\mu> e^{i\omega_{n\nu,\,m\mu}t_1}\,dt_1+ \tag{9}$$

$$+\sum_{k\varkappa}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2\int\limits_0^t<n\nu\,|\,V(t_1)\,|\,k\varkappa> e^{i\omega_{n\nu,\,k\varkappa}t_1}\,dt_1\;\times$$

$$\times\int\limits_0^{t_1}<k\varkappa\,|\,V(t_2)\,|\,m\mu> e^{i\omega_{k\varkappa,\,m\mu}t_2}\,dt_2+\ldots,$$

где

$$\omega_{a\alpha,\,b\beta}=\omega_{a\alpha}-\omega_{b\beta}. \tag{10}$$

Возмущение $V(t)$ может быть представлено в виде

$$V(t)=\sum_{\omega}V(\omega)e^{-i\omega t}. \tag{11}$$

Из условия действительности возмущения следует, что $V(-\omega) = V^*(\omega)$.

Изучим переходы в кристалле под действием электромагнитного излучения. При этом электромагнитное поле рассматривается как возмущение.

Если N — среднее число фотонов с энергией $\hbar\omega$, волновым вектором $\vec{k}$ и поляризацией $\vec{u}$ в объеме кристалла V, то

$$V(\omega) = -\frac{e}{\mu}\sqrt{\frac{2\pi\hbar N}{\omega V}}\, e^{i\vec{k}\vec{r}}\, (\vec{u}\vec{p}), \tag{12a}$$

где e — заряд, μ — масса, $\vec{r}$ — радиус-вектор и $\vec{p}$ — оператор импульса оптического электрона [8].

Такой подход позволяет описать процессы, в которых элементарными актами являются поглощение и вынужденное испускание фотона (одно- и многофотонные поглощение и вынужденное излучение, вынужденное комбинационное рассеяние и т. д.). Однако процессы, связанные со спонтанными переходами (спонтанное излучение, обычное комбинационное рассеяние и др.), при этом не описываются. Их можно учесть, если добавить в (11) к членам $V(\omega)$ с отрицательными ω, дающим переходы с излучением, слагаемое $-\frac{e}{\mu}\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{|\omega| V}}\, e^{-i\vec{k}\vec{r}}\, (\vec{u}\vec{p})$ [8].

Тогда возмущение при отрицательных частотах будет иметь вид

$$V(\omega) = -\frac{e}{\mu}\sqrt{\frac{2\pi\hbar(N+1)}{|\omega| V}}\, e^{-i\vec{k}\vec{r}}\, (\vec{u}\vec{p}). \tag{12б}$$

Взаимодействие электромагнитного излучения и электронов среды приводит также к эффектам затухания [10], в результате чего возбужденные электронные состояния имеют конечное время жизни. Учет этих эффектов существенен в резонансных процессах. В данной работе эффекты затухания рассматриваться не будут.

Считаем, что возмущение (11) порождает переход $m \to n$ главным образом с участием двух фотонов, т. е.

$$a_{n\nu,\, m\mu}(t) \approx a^{(2)}_{n\nu,\, m\mu}(t).$$

Тогда

$$\begin{gathered} W_{m\to n}(t) = \frac{1}{\hbar^4}\sum_{k,\, l}\ \sum_{\mu,\, \nu,\, \varkappa,\, \lambda} \frac{e^{-\beta\hbar\omega_\mu}}{Z}\times \\ \times \sum_{\omega_1,\, \omega_2,\, \omega_3,\, \omega_4} < n\nu|\, V(\omega_1)\, |k\varkappa> < k\varkappa|\, V(\omega_2)\, |m\mu> \times \\ < m\mu|\, V^+(\omega_4)\, |l\lambda> < l\lambda|\, V^+(\omega_3)|n\nu> \times \qquad (13) \\ \times \int_0^t e^{i(-\omega_1 + \omega_{n\nu,\, k\varkappa})t_1} dt_1 \int_0^{t_1} e^{i(-\omega_2 + \omega_{k\varkappa,\, m\mu})t_2} dt_2 \int_0^t e^{i(\omega_3 - \omega_{n\nu,\, l\lambda})t_3} dt_3 \times \\ \times \int_0^{t_3} e^{i(\omega_4 - \omega_{l\lambda,\, m\mu})t_4} dt_4. \end{gathered}$$

В противном случае к выражению (13) надо добавить другие отличные от нуля члены модуля квадрата $a_{n\nu, m\mu}(t)$. Дальнейший расчет с этими членами ведется вполне аналогичным образом.

Введем обозначение

$$V_{ab}(\omega) = \langle a \,|\, V(\omega) \,|\, b \rangle. \tag{14}$$

Будучи матричным элементом возмущения, выражение (14) в то же время является оператором, действующим на функции решетки

$$\langle \alpha \,|\, V_{ab}(\omega) \,|\, \beta \rangle = \langle a\alpha \,|\, V(\omega) \,|\, b\beta \rangle. \tag{15}$$

С учетом (15) формула для $W_{m\to n}(t)$ приводится к виду

$$W_{m\to n}(t) = \frac{1}{\hbar^4} \sum_{k,\, l} \sum_{\omega_1,\, \omega_2,\, \omega_3,\, \omega_4} \int_0^t e^{i(-\omega_1 + \omega_{nk})t_1} dt_1 \int_0^{t_1} e^{i(-\omega_2 + \omega_{km})t_2} dt_2 \times$$
$$\times \int_0^t e^{i(\omega_3 - \omega_{nl})t_3} dt_3 \int_0^{t_3} e^{i(\omega_4 - \omega_{lm})t_4} dt_4\, A(t_1, t_2, t_3, t_4), \tag{16}$$

где

$$A(t_1, t_2, t_3, t_4) = \sum_{\mu,\, \nu,\, \varkappa,\, \lambda} \frac{e^{-\beta\hbar\omega_\mu}}{z} \times$$
$$\times \langle \mu \,|\, V^+_{ml}(\omega_4)\, e^{i\omega_\lambda (t_3 - t_4)} \,|\, \lambda \rangle \langle \lambda \,|\, V^+_{ln}(\omega_3)\, e^{i\omega_\nu (t_1 - t_3)} \,|\, \nu \rangle \times$$
$$\times \langle \nu \,|\, V_{nk}(\omega_1)\, e^{i\omega_\varkappa (t_2 - t_1)} \,|\, \varkappa \rangle \langle \varkappa \,|\, V_{km}(\omega_2)\, e^{i\omega_\mu (t_4 - t_2)} \,|\, \mu \rangle =$$
$$= \langle V^+_{ml}(\omega_4)\, e^{\frac{i}{\hbar} H_l (t_3 - t_4)}\, V^+_{ln}(\omega_3)\, e^{\frac{i}{\hbar} H_n (t_1 - t_3)} \times \tag{17}$$
$$\times V_{nk}(\omega_1)\, e^{\frac{i}{\hbar} H_k (t_2 - t_1)}\, V_{km}(\omega_2)\, e^{\frac{i}{\hbar} H_m (t_4 - t_2)} \rangle.$$

Здесь $\langle \ldots \rangle = Sp\,(e^{-\beta H} \ldots) / Sp\,(e^{-\beta H})$ означает статистическое усреднение в начальном электронном состоянии m.

2. Предположим, что адиабатический потенциал имеет во всех электронных состояниях одинаковую форму, но положения минимумов их в различных электронных состояниях разные. В этом случае колебательные гамильтонианы конечного и промежуточных состояний можно с помощью унитарного преобразования связать с колебательным гамильтонианом основного состояния

$$H_a = S_a H_m S_a^+. \tag{18}$$

Здесь S_a — унитарный оператор сдвига:

$$S_a = e^{-\sum\limits_s \Delta_{am,\, s} \frac{\partial}{\partial \xi_s}} = e^{-i \sum\limits_s \Delta_{am,\, s}\, p_s} \tag{19}$$

где $\Delta_{am,s}$ — сдвиг положения равновесия нормальной координаты ξ_s осциллятора s при переходе $m \to a$; ξ_s и $p_s = -i \dfrac{\partial}{\partial \xi_s}$ — безразмерные координата и импульс.

Колебательный гамильтониан H_m представим в виде

$$H_m = H_0 + H', \tag{20}$$

где

$$H_0 = \sum_s \hbar\, \omega_s (a_s^+ a_s + \tfrac{1}{2}). \tag{21}$$

Здесь a_s^+ и a_s — операторы рождения и уничтожения фотонов; H' — оператор ангармонизма.

Рассмотрение ангармонизма колебаний будет проведено в предположении малости H'. Кроме того, мы учтем отклонение от приближения Кондона, т. е. сохраним зависимость электронных матричных элементов от колебательных координат решетки. Как показано в [5, 6], уже в комбинационном рассеянии учет ангармонизма колебаний и отклонения от приближения Кондона является существенным.

Используемая модель не учитывает возможного изменения спектра энергии колебаний решетки при электронном переходе. Тем не менее, как это известно из теории электронноколебательных переходов и комбинационного рассеяния [5, 6, 11, 12], она правильно описывает основные черты многофотонных процессов.

Используя (18), получим

$$\begin{aligned} A = \Big\langle V_{ml}^+ (\omega_4) S_l\, e^{\frac{i}{\hbar} H_m (t_3 - t_4)}\, S_l^+ V_{ln}^+ (\omega_3) S_n\, e^{\frac{i}{\hbar} H_m (t_1 - t_3)} \times \\ \times S_n^+ V_{nk}(\omega_1) S_k\, e^{\frac{i}{\hbar} H_m (t_2 - t_1)}\, S_k^+ V_{km}(\omega_2)\, e^{\frac{i}{\hbar} H_m (t_1 - t_2)} \Big\rangle. \end{aligned} \tag{22}$$

Операторы в представлении Гайзенберга связаны с таковыми в представлении Шредингера формулой

$$O(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H_m t}\, O\, e^{-\frac{i}{\hbar} H_m t}. \tag{23}$$

Обозначим

$$\begin{aligned} A_{ml} &= V_{ml}^+ (\omega_4) S_l \\ A_{ln} &= S_l^+ V_{ln}^+ (\omega_3) S_n \\ A_{nk} &= S_n^+ V_{nk} (\omega_1) S_k \\ A_{km} &= S_k^+ V_{km} (\omega_2). \end{aligned} \tag{24}$$

Тогда

$$A = \langle A_{ml}(t_4) A_{ln}(t_3) A_{nk}(t_1) A_{km}(t_2) \rangle. \tag{25}$$

Для дальнейших расчетов электронные матричные элементы $V_{ab}(\omega)$, зависящие от координат колебаний, удобно представить в виде

$$V_{ab}(\omega)=V_{ab}(\omega,\xi)=e^{\sum\limits_s \xi_s \frac{\partial}{\partial x_s}} V_{ab}(\omega, x)\Big|_{x=0}, \tag{26}$$

где $x=\{x_s\}$ — произвольный параметр. При вычислении статистического среднего нас теперь не интересует явный вид электронных матричных элементов $V_{ab}(\omega,x)$, так как они не содержат операторов и поэтому их можно вывести за знак среднего.

Перепишем в виде (26) все операторы (24):

$$\begin{aligned}
A_{ml}&=V^*_{lm}(\omega_4,\xi)S_l=e^{\sum\limits_s \xi_s \frac{\partial}{\partial x_s}} V^*_{lm}(\omega_4,x)\Big|_{x=0} e^{-i\sum\limits_s \Delta_{lm,s}p_s}\\
A_{ln}&=(S_l^+S_n)S_n^+V^*_{nl}(\omega_3,\xi)S_n=(S_l^+S_n)V^*_{nl}(\omega_3,\xi+\Delta_{nm})=\\
&=e^{-i\sum\limits_s \Delta_{nl,s}p_s} e^{\sum\limits_s \xi_s \frac{\partial}{\partial y_s}} V^*_{nl}(\omega_3,y+\Delta_{nm})\Big|_{y=0}\\
A_{nk}&=S_n^+V_{nk}(\omega_1,\xi)S_n(S_n^+S_k)=V_{nk}(\omega_1,\xi+\Delta_{nm})(S_n^+S_k)=\\
&=e^{\sum\limits_s \xi_s \frac{\partial}{\partial z_s}} V_{nk}(\omega_1,z+\Delta_{nm})\Big|_{z=0} e^{i\sum\limits_s \Delta_{nk,s}p_s}\\
A_{km}&=S_k^+V_{km}(\omega_2,\xi)=e^{i\sum\limits_s \Delta_{km,s}p_s} e^{\sum\limits_s \xi_s \frac{\partial}{\partial u_s}} V_{km}(\omega_2,u)\Big|_{u=0}.
\end{aligned} \tag{27}$$

Тогда

$$\begin{aligned}
A=&<e^{\sum\limits_s \xi_s(t_4)\frac{\partial}{\partial x_s}} e^{-i\sum\limits_s \Delta_{lm,s}p_s(t_4)} e^{-i\sum\limits_s \Delta_{nl,s}p_s(t_3)} e^{\sum\limits_s \xi_s(t_3)\frac{\partial}{\partial y_s}}\times\\
&\times e^{\sum\limits_s \xi_s(t_1)\frac{\partial}{\partial z_s}} e^{i\sum\limits_s \Delta_{nk,s}p_s(t_1)} e^{i\sum\limits_s \Delta_{km,s}p_s(t_2)} e^{\sum\limits_s \xi_s(t_2)\frac{\partial}{\partial u_s}}>\times\\
&\times V^*_{lm}(\omega_4,x)V^*_{nl}(\omega_3,y+\Delta_{nm})V_{nk}(\omega_1,z+\Delta_{nm})V_{km}(\omega_2,u)\Big|_{x=y=z=u=0}.
\end{aligned} \tag{28}$$

Введем оператор упорядочения P, располагающий операторы слева направо в нижеследующем порядке:

$$\xi_s(t_4),\ p_s(t_4),\ p_s(t_3),\ \xi_s(t_3),\ \xi_s(t_1),\ p_s(t_1),\ p_s(t_2),\ \xi_s(t_2).$$

В таком случае

$$\begin{aligned}
A=&<Pe^L>V^*_{lm}(\omega_4,x)V^*_{nl}(\omega_3,y+\Delta_{nm})V_{nk}(\omega_1,z+\\
&+\Delta_{nm})V_{km}(\omega_2,u)\,|_{x=y=z=u=0},
\end{aligned} \tag{29}$$

где

$$L = \sum_s \Big[\xi_s(t_4) \frac{\partial}{\partial x_s} - ip_s(t_4)\Delta_{lm,\,s} - ip_s(t_3)\Delta_{nl,\,s} + \xi_s(t_3)\frac{\partial}{\partial y_s} +$$

$$+ \xi_s(t_1)\frac{\partial}{\partial z_s} + ip_s(t_1)\Delta_{nk,\,s} + ip_s(t_2)\Delta_{km,\,s} + \xi_s(t_2)\frac{\partial}{\partial u_s}\Big]. \tag{30}$$

L — линейный оператор относительно операторов рождения и уничтожения, так как

$$\xi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_s + a_s^+)$$

$$p_s = \frac{1}{i\sqrt{2}}(a_s - a_s^+). \tag{31}$$

В предположении малости ангармонических членов в колебательном гамильтониане H_a при расчете среднего в выражении (29) можно ограничиться лишь парными корреляторами [6, 13]. Это дает

$$< P\,e^L > \approx e^{\frac{1}{2} < PL^2 >}. \tag{32}$$

Выражение $< PL^2 >$ состоит из корреляторов типа

$$< \xi_s(t)\,\xi_{s'}(t') > \approx < p_s(t)\,p_{s'}(t') > \approx$$

$$\approx \frac{1}{2}\delta_{ss'}\,[< a_s a_s^+\,(t'-t) > + < a_s^+ a_s\,(t'-t) >]$$

$$< \xi_s(t)\,p_{s'}(t') > \approx - < p_s(t)\,\xi_{s'}(t') > \approx \tag{33}$$

$$\approx \frac{i}{2}\delta_{ss'}\,[< a_s a_s^+\,(t'-t) > - < a_s^+ a_s(t'-t) >].$$

Такие корреляторы вычислены в ряде работ (см. [12, 14]):

$$< a_s a_s^+(t) > \approx (\bar{n}_s + 1)\,e^{i\bar{\omega}_s t - \Gamma_s |t|}$$

$$< a_s^+ a_s(t) > \approx \bar{n}_s\,e^{-i\bar{\omega}_s t - \Gamma_s |t|}, \tag{34}$$

где Γ_s — константа ангармонического затухания осциллятора s; $\bar{\omega}_s$ — перенормированная частота колебания осциллятора; $\bar{n}_s = (e^{-\beta\hbar\omega_s} - 1)^{-1}$.

Подставляя эти значения в (33), получим

$$< \xi_s(t)\,\xi_s(t') > \approx < p_s(t)\,p_s(t') > \approx \frac{1}{2} f_s^+(t-t')$$

$$< \xi_s(t)\,p_s(t') > \approx - < p_s(t)\,\xi_s(t') > \approx \frac{1}{2} f_s^-(t-t'), \tag{35}$$

где

$$f_s^{\pm}(\tau)=(\bar{n}_s+1)\,e^{-i\bar{\omega}_s\tau-\Gamma_s|\tau|}\pm\bar{n}_s\,e^{i\bar{\omega}_s\tau-\Gamma_s|\tau|}. \tag{36}$$

В частности,

$$f_s^{+}(0)=2\bar{n}_s+1, \qquad f_s^{-}(0)=1. \tag{37}$$

Тогда

$$\begin{aligned}
A(t_1,t_2,t_3,t_4)=\exp\sum_s\frac{1}{4}\Big\{&(2\bar{n}_s+1)\left(\frac{\partial^2}{\partial x_s^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_s^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_s^2}+\frac{\partial^2}{\partial u_s^2}\right)+\\
&+2f_s^{+}(t_4-t_3)\frac{\partial^2}{\partial x_s\partial y_s}+2f_s^{+}(t_4-t_1)\frac{\partial^2}{\partial x_s\partial z_s}+2f_s^{+}(t_4-t_2)\frac{\partial^2}{\partial x_s\partial u_s}+\\
&+2f_s^{+}(t_3-t_1)\frac{\partial^2}{\partial y_s\partial z_s}+2f_s^{+}(t_3-t_2)\frac{\partial^2}{\partial y_s\partial u_s}+2f_s^{+}(t_1-t_2)\frac{\partial^2}{\partial z_s\partial u_s}+\\
&+2[\Delta_{lm,s}+f_s^{-}(t_4-t_3)\Delta_{nl,s}-f_s^{-}(t_4-t_1)\Delta_{nk,s}-f_s^{-}(t_4-t_1)\Delta_{km,s}]\frac{\partial}{\partial x_s}+\\
&+2[-f_s^{-}(t_4-t_3)\Delta_{lm,s}-\Delta_{nl,s}-f_s^{-}(t_3-t_1)\Delta_{nk,s}-f_s^{-}(t_3-t_2)\Delta_{km,s}]\frac{\partial}{\partial y_s}+\\
&+2[-f_s^{-}(t_4-t_1)\Delta_{lm,s}-f_s^{-}(t_3-t_1)\Delta_{nl,s}-\Delta_{nk,s}-f_s^{-}(t_1-t_2)\Delta_{km,s}]\frac{\partial}{\partial z_s}+\\
&+2[-f_s^{-}(t_4-t_2)\Delta_{lm,s}-f_s^{-}(t_3-t_2)\Delta_{nl,s}+f_s^{-}(t_1-t_2)\Delta_{nk,s}+\Delta_{km,s}]\frac{\partial}{\partial u_s}-\\
&-(2\bar{n}_s+1)(\Delta_{lm,s}^2+\Delta_{nl,s}^2+\Delta_{nk,s}^2+\Delta_{km,s}^2)-\\
&-2f_s^{+}(t_4-t_3)\Delta_{lm,s}\Delta_{nl,s}+2f_s^{+}(t_4-t_1)\Delta_{lm,s}\Delta_{nk,s}+\\
&+2f_s^{+}(t_4-t_2)\Delta_{lm,s}\Delta_{km,s}+2f_s^{+}(t_3-t_1)\Delta_{nl,s}\Delta_{nk,s}+\\
&+2f_s^{+}(t_3-t_2)\Delta_{nl,s}\Delta_{km,s}-2f_s^{+}(t_1-t_2)\Delta_{nk,s}\Delta_{km,s}\Big\}\times\\
&\times V_{lm}^{*}(\omega_4,x)\,V_{nl}^{*}(\omega_3,y+\Delta_{nm})\,V_{nk}(\omega_1,z+\Delta_{nm})\,V_{km}(\omega_2,u)\Big|_{x=y=z=u=0}.
\end{aligned} \tag{38}$$

3. Рассмотрим спектры двухфотонных процессов в примесных кристаллах с малой концентрацией центров. В этом случае каждый примесный центр дает аддитивный вклад в процесс. Наблюдаемый при эксперименте спектр в момент времени t в таком случае пропорционален скорости вероятности процесса в одном примесном центре в этот момент. Таким образом, для сопоставления с экспериментом необходимо вычислить вероятность перехода $m\to n$ в единицу времени

$$P_{m\to n}(t)=\frac{dW_{m\to n}(t)}{dt}. \tag{39}$$

Дифференцируя (13), получим

$$P_{m\to n}(t)=\frac{1}{\hbar^4}\sum_{k,\,l}\sum_{\mu,\,\nu,\,\varkappa,\,\lambda}\frac{e^{-\beta\hbar\omega_\mu}}{Z}\times$$

$$\times\sum_{\omega_1,\,\omega_2,\,\omega_3,\,\omega_4}<n\nu|V(\omega_1)|k\varkappa><k\varkappa|V(\omega_2)|m\mu>\times$$

$$\times<m\mu|V^+(\omega_4)|l\lambda><l\lambda|V^+(\omega_3)|n\nu>\frac{d\Pi}{dt},\tag{40}$$

где

$$\Pi(t)=\int\limits_0^t e^{i(-\omega_1+\omega_{n\nu,\,k\varkappa})t_1}dt_1\int\limits_0^{t_1}e^{i(-\omega_2+\omega_{k\varkappa,\,m\mu})t_2}dt_2\times$$
$$\times\int\limits_0^t e^{i(\omega_s-\omega_{n\nu,\,l\lambda})t_3}dt_3\int\limits_0^{t_3}e^{i(\omega_4-\omega_{l\lambda,\,m\mu})t_4}dt_4.\tag{41}$$

При обычных условиях эксперимента временная зависимость $P_{m\to n}(t)$ может быть измерена для бо́льших по сравнению с периодами электронномагнитного излучения и колебаний кристалла времен t_0 ($t_0\gg 10^{-13}$ *сек*). При таких временах зависимость $P_{m\to n}(t)$ от t может оказаться весьма существенной, если имеются близкие промежуточные электронные уровни, частота перехода между которыми Ω меньше $1/t_0$. В этом случае могут возникать квантовые биения [15], выражающиеся в появлении осцилляционной зависимости $P_{m\to n}(t)$ от t с частотой Ω. «Медленные» осцилляции могут возникать и в том случае, когда спектр возбуждения двухфотонного поглощения представляет собой две близкие, почти дискретные частоты.

Временную зависимость $P_{m\to n}(t)$ также существенно учитывать при рассмотрении кинетики разгорания и затухания двухфотонного излучения и комбинационного рассеяния.

В данной работе мы не будем рассматривать временные эффекты *. Рассмотрим процесс в стационарном режиме. Тогда двухфотонный процесс описывается средним по времени значением $P_{m\to n}(t)$:

$$P_{m\to n}=\lim_{t\to\infty}\frac{1}{t}\int\limits_0^t P_{m\to n}(t)\,dt=\lim_{t\to\infty}P_{m\to n}(t).\tag{42}$$

Обычно можно считать либо спектр возмущения, либо фононный спектр непрерывным. Можно показать (см. [8, 10]), что в таком случае для достаточно больших $t\,(t\to\infty)$

$$\frac{d\Pi}{dt}=\delta_{\omega_1+\omega_2,\,\omega_3+\omega_4}\,2\pi\delta(\omega_1+\omega_2-\omega_{n\nu,\,m\mu})\,\zeta(\omega_2-\omega_{k\varkappa,\,m\mu})\,\zeta^*(\omega_4-\omega_{l\lambda,\,m\mu}).\tag{43}$$

Здесь $\zeta(x)$ и $\delta(x)$ — ζ-функция Римана и δ-функция соответственно. Используя интегральные представления δ-функции и ζ-функции, получим $\frac{d\Pi}{dt}$ в следующем виде:

* Влияние колебаний кристалла на квантовые биения в твердом теле рассмотрено в работе [16].

$$\frac{d\Pi}{dt}=\delta_{\omega_1+\omega_2,\,\omega_3+\omega_4}\int\limits_{-\infty}^{\infty}e^{i(\omega_1+\omega_2-\omega_{n\nu,\,m\mu})\tau}d\tau\int\limits_{0}^{\infty}e^{i(\omega_2-\omega_{k\varkappa,\,m\mu})\tau'}d\tau'\times$$

$$\times\int\limits_{0}^{\infty}e^{i(-\omega_4+\omega_{l\lambda,\,m\mu})\tau''}d\tau''. \tag{44}$$

Подставляя (44) в (40), получим следующую окончательную формулу для интересующей нас вероятности* $P_{m\to n}$:

$$P_{m\to n}=\frac{1}{\hbar^4}\sum_{k,\,l}\sum_{\omega_1+\omega_2=\omega_3+\omega_4}\int\limits_{-\infty}^{\infty}e^{i(\omega_1+\omega_2-\omega_{nm})\tau}d\tau\times$$

$$\times\int\limits_{0}^{\infty}e^{i(\omega_2-\omega_{km})\tau'}d\tau'\int\limits_{0}^{\infty}e^{i(-\omega_4+\omega_{lm})\tau''}d\tau''\,A(\tau''-\tau,\,\tau''-\tau-\tau'.\,\tau'',\,0). \tag{45}$$

4. В заключение рассмотрим двухфотонные переходы в примесном центре в том случае, когда частота падающего на кристалл излучения находится вдали от резонанса с частотами виртуальных электронных переходов, т. е.

$$\omega-\omega_{km}\gg\overline{\omega}_{\varkappa\mu},\qquad \omega-\omega_{lm}\gg\overline{\omega}_{\lambda\mu},$$

где $\hbar\,\overline{\omega}_{\varkappa\mu}$ и $\hbar\,\overline{\omega}_{\lambda\mu}$— средние изменения энергии колебаний решетки при электронных переходах $m\to k$ $m\to l$. Тогда в формуле (43) в ζ-функциях зависимостью от колебательных состояний $\varkappa$, λ и μ можно пренебречь:

$$\zeta(\omega_2-\omega_{k\varkappa,\,m\mu})\approx\frac{1}{\omega_2-\omega_{km}},\quad \zeta^*(\omega_4-\omega_{l\lambda,\,m\mu})\approx\frac{1}{\omega_4-\omega_{lm}}. \tag{46}$$

В таком случае $\frac{d\Pi}{dt}$ не зависит от состояний решетки в промежуточных электронных состояниях и мы можем в (40) просуммировать по $\varkappa$ и λ. Это дает

$$P_{m\to n}=\frac{2\pi}{\hbar^4}\sum_{\mu,\,\nu}\frac{e^{-\beta\hbar\omega_\mu}}{Z}\sum_{\omega_1+\omega_2=\omega_3+\omega_4}\delta(\omega_1+\omega_2-\omega_{n\nu,\,m\mu})\times$$

$$\times<\nu\Big|\sum_k\frac{V_{nk}(\omega_1)V_{km}(\omega_2)}{\omega_2-\omega_{km}}\Big|\mu><\mu\Big|\sum_l\frac{V^+_{ml}(\omega_4)V^+_{ln}(\omega_3)}{\omega_4-\omega_{lm}}\Big|\nu>. \tag{47}$$

Введем обозначение

$$T_{nm}(\omega)=\sum_{\omega_1+\omega_2=\omega}\frac{1}{\hbar}\sum_k\frac{V_{nk}(\omega_1)V_{km}(\omega_2)}{\omega_2-\omega_{km}}. \tag{48}$$

---

* Эффекты затухания можно учесть, если в (45) заменить ω_{nm}, ω_{km}, ω_{lm} соответственно на $\omega_{nm}-i(\gamma_n+\gamma_m)$, $\omega_{km}-i(\gamma_k+\gamma_m)$, $\omega_{lm}+i(\gamma_l+\gamma_m)$, где γ_a^{-1}— время жизни электронного состояния a.

Теперь мы можем вероятность перехода в единицу времени написать в виде

$$P_{m\to n}=\frac{2\pi}{\hbar^2}\sum_{\omega}\sum_{\mu,\nu}\frac{e^{-\beta\hbar\omega_\mu}}{Z}|<\nu|T_{nm}(\omega)|\mu>|^2\delta(\omega-\omega_{n\nu,m\mu}). \qquad (49)$$

Подчеркнем, что при получении формулы (49) не накладывались ограничения на характер зависимости адиабатических потенциалов от электронных состояний. Таким образом, эта формула справедлива при возбуждении вдали от резонанса и в том случае, когда спектр колебаний кристаллической решетки меняется при электронных переходах.

Отметим, что формула (49) совпадает с формулой вероятности однофотонного перехода [17, 18]

$$P^{(1)}_{m\to n}=\frac{2\pi}{\hbar^2}\sum_{\omega}\sum_{\mu,\nu}\frac{e^{-\beta\hbar\omega_\mu}}{Z}|<\nu|V_{nm}(\omega)|\mu>|^2\delta(\omega-\omega_{n\nu,m\mu}), \qquad (50)$$

если считать $V_{nm}(\omega)=T_{nm}(\omega)$.

Спектр рассматриваемых процессов определяется вероятностью перехода $m\to n$ при заданных частотах возмущения, умноженной на плотности состояний электромагнитного излучения. Если фиксирована одна из частот двухфотонного перехода, то формула (49) дает спектр этого перехода как функцию одного переменного (второй, или что эквивалентно, суммарной частоты).

Если пренебречь зависимостью электронных матричных элементов $V_{nm}(\omega)$ от координат решетки, то можно формулы (49) и (50) переписать в виде произведения функции

$$I(\omega)=\frac{2\pi}{\hbar^2}\sum_{\mu,\nu}\frac{e^{-\beta\hbar\omega_\mu}}{Z}|<\nu|\mu>|^2\delta(\omega-\omega_{n\nu,m\mu}) \qquad (51)$$

на $|T_{nm}(\omega)|^2$ и $|V_{nm}(\omega)|^2$ соответственно. Последние являются медленно меняющимися функциями от ω по сравнению с $I(\omega)$, которая и определяет форму спектра в обоих случаях.

Таким образом, в рассматриваемых приближениях формы спектров одно- и двухфотонных процессов совпадают. Они определены колебательными гамильтонианами начального и конечного электронных состояний. Однако правила отбора различны. В частности, если однофотонный переход в дипольном приближении запрещен ($V_{nm}(\omega)=0$), то двухфотонный может быть разрешен ($T_{nm}(\omega)\neq 0$).

В заключение приношу глубокую благодарность К. К. Ребане за руководство и В. В. Хижнякову за ценные замечания при обсуждении настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Loudon R., Advances in Phys. (6B), **13**, 423 (1964).
2. Зубов В. А., Сущинский М. М., Шувалов Н. К., Усп. физ. наук, **83**, 197 (1964).
3. Стеханов А. И., Элиашберг М. Б., Физ. тверд. тела, **5**, 2985 (1963); **6**, 3397 (1964); Максимова Г. И., Стеханов А. И., Числер Э. В., Физ. тверд. тела, **7**, 1881 (1965).
4. Worlock J. M. and Porto S. P. S., Phys. Rev. Lett., **15**, 697 (1965).

5. Ребане К. К., Техвер И. Ю., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, № 29, 54 (1964).
6. Техвер И. Ю., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, № 32 (в печати); Техвер И., Хижняков В., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **15**, № 1, 9 (1966).
7. Борн Макс и Кунь Хуан, Динамическая теория кристаллических решеток, М., 1958.
8. Давыдов А. С., Квантовая механика, М., 1963.
9. Бонч-Бруевич А. М., Ходовой В. А., Усп. физ. наук, **85**, 3 (1965).
10. Гайтлер В., Квантовая теория излучения, М., 1956.
11. Ребане К. К., Трифонов Е. Д., Хижняков В. В., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, № 27, 3 (1964).
12. Хижняков В., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, 94 (1965).
13. Кривоглаз М. А., Ж. эксперим. и теор. физ., **46**, 637 (1964).
14. Иванов М. А., Квашина Л. Б., Кривоглаз М. А., Физ. тверд. тела, **7**, 2047 (1965).
15. Подгорецкий М. И., Хрусталев О. А., Усп. физ. наук, **81**, 217 (1963).
16. Пурга А., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **15**, 334 (1966).
17. Lax M., J. Chem. Phys., **20**, 1752 (1952) (см. перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», М., 1957).
18. Перлин Ю. Е., Усп. физ. наук, **80**, 553 (1963).

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
23/II 1966

V. LOORITS

MITMEFOOTONILISTE SPEKTRITE VÕNKESTRUKTUURIST. I

Artiklis vaadeldakse mitmefootonilisi üleminekuid lisanditsentritega kristallides, arvestades võnkumiste anharmoonilisust ja kõrvalekaldumist Condoni lähendusest. On leitud valemid, mis kirjeldavad võnkumiste mõju kahefootoniliste üleminekute (kahefootoniline kiirgumine ja neeldumine, kombinatsioonhajumine) spektritele. Tulemused on kergesti üldistatavad ka teiste mitmefootoniliste protsesside jaoks. On näidatud, et Condoni lähenduses on resonantsist kaugel asuva kahefootonilise spektri võnkestruktuur määratud vaid alg- ja lõppelektronoleku võrehamiltoniaani poolt ning langeb kokku samale üleminekule vastava ühefootonilise spektri struktuuriga. Valiku reeglid on seejuures erinevad.

V. LOORITS

ON THE THEORY OF MULTIPHOTON SPECTRUM VIBRATIONAL STRUCTURE. I

In the paper multiphoton transitions in crystals with impurity centres are considered, taking into account vibrational anharmonicity and deviation from the Condon approximation. Applying the method of ordered operators, the formulas are derived describing the influence of vibrations upon two-photon transition (two-photon emission and absorption, also Raman) spectra. The results are readily generalized to the case of other multiphoton processes. It is shown that in the Condon approximation distant from resonance, the two-photon spectrum vibrational structure is determined by the lattice hamiltonian belonging to the starting and final electronic states and coincides with the one-photon spectrum structure corresponding to the same transition. But the selection rules in the former case are different from the rules in the latter one.