

ЛЕКЦИЯ #08

НЕСТАЦИОНАРНАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ - 7 ВЫСШИЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ

§ 8.01 Высшие порядки ТВ в гармоническом поле

◆ Все результаты предыдущих разделов были основаны на использовании первой итерации в решениях системы уравнений для амплитуд (см. §2.3)

$$i\hbar \frac{da_k}{dt} = \sum_m a_m V_{km}(t) e^{i\omega_{km}t} \quad (1)$$

с начальным условием $a_k(t_0) = \delta_{kn}$, где δ_{kn} - символ Кронекера. Получив выражение для амплитуд первого приближения,

$$a_m(t) = -\frac{V_{mn}}{\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{mn}+\omega)t}}{\omega_{mn} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}}{\omega_{mn} - \omega} \right], \quad (2)$$

можно подставить его в правую часть (1) и сделать вторую итерацию, а затем, если необходимо, и последующие. По построению ряд теории возмущений для амплитуд есть разложение по степеням “параметра”

$$\beta = \frac{\tilde{\Omega}}{\tilde{\Delta}} \ll 1 \quad (3)$$

где $\tilde{\Omega}$ - типичная частота Раби, $\tilde{\Delta}$ - типичная расстройка.

★ Расстройка на стандартной частоте для перехода из основного в первое активное возбужденное состояние $\tilde{\Delta} = \omega_{01} - \omega$ может меняться от $0.19\omega_s$ (Cs) до $17.0\omega_s$ (He). Поэтому универсально пригодная оценка $\tilde{\Delta}$ не существует: нужно учитывать специфику атомной системы.

Приняв $\tilde{\Delta} \sim \omega_s$, в стандартном случае получаем $\beta \sim 10^{-3}$. Рассмотрение высших членов разложения по столь малому параметру **не связано** со стремлением уточнить результаты расчетов низших приближений (типичная точность экспериментального определения сечений рассеяния - порядка процентов). Интерес представляют качественно новые эффекты, которые могут быть описаны в высших порядках теории возмущений и доступны экспериментальной регистрации.

◆ Закон изменения дипольного момента системы, найденный в высших порядках теории возмущений, содержит члены, изменяющиеся на частотах, кратных частоте действующего поля. Этот процесс называется *генерацией гармоник* поля. Соответствующее рассеянное излучение может быть экспериментально зарегистрировано даже при небольших мощностях. Это определяет ценность отыскания *нелинейных поляризуемостей* системы - коэффициентов, определяющих амплитуду гармоник дипольно-

го момента. Расчет нелинейной поляризуемости для генерации N -й гармоники поля требует, как минимум, использования N -го порядка теории возмущений.

◆ При использовании закона изменения амплитуд состояний системы, найденного в высших порядках теории возмущений, возможно описание резонансных переходов в состоянии непрерывного (или квазинепрерывного) спектра, вызванных гармониками внешнего поля: $E_k - E_n = K\hbar\omega$. Эти переходы могут быть интерпретированы как результат процессов многофотонного поглощения (для переходов в непрерывный спектр говорят о *многофотонной ионизации*). Если начальное состояние $|n\rangle$ принадлежит дискретному спектру, $E_n < 0$, то резонансные переходы в непрерывный спектр возможны только при поглощении не менее чем K фотонов, где $K = [E_n/\hbar\omega] + 1$ ($[Z]$ - целая часть числа Z). Расчет скорости этого процесса требует, как минимум, использования K -го порядка теории возмущений.

§ 8.02 Квадратичная поляризуемость

◆ Для отыскания квадратичной поляризуемости надо непосредственно продолжить расчет, начатый в § 2.3. Волновая функция системы представляется в виде

$$\Psi(t) = \varphi_n + \sum_k a_k^{(1)}(t)\varphi_k + \sum_m a_m^{(2)}(t)\varphi_m, \quad (4)$$

где $a_k^{(1)}(t)$ - амплитуды, найденные в первом порядке теории возмущений, пропорциональные \mathcal{E} , а $a_m^{(2)}(t)$ - амплитуды второго порядка, пропорциональные \mathcal{E}^2 . Дипольный момент определяется формулой

$$\vec{d}(t) = \langle \Psi(t) | e\hat{r} | \Psi(t) \rangle. \quad (5)$$

Собирая в $\vec{d}(t)$ все члены, пропорциональные \mathcal{E}^2 , запишем вклад второго порядка в дипольный момент в виде

$$d_\alpha^{(2)} = \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}[0]\mathcal{E}_\beta\mathcal{E}_\gamma + \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}[2\omega]\mathcal{E}_\beta\mathcal{E}_\gamma \cos 2\omega t. \quad (6)$$

Оставляя без внимания постоянный вклад, рассмотрим компоненту $\chi_{xxx}^{(2)}[2\omega]$ тензора квадратичной поляризуемости квантовой системы, находящейся в стационарном состоянии $|n\rangle$ таком, что $x_{nn} = 0$, и описывающей отклик системы на удвоенной частоте (индекс $[2\omega]$). Для краткости обозначим ее χ_2 .

$$\chi_2(\omega) = \frac{e^3}{2\hbar^2} \sum_{m,k} x_{nm}x_{mk}x_{kn}R_{nmk}(\omega), \quad (7)$$

где функция $R_{nmk}(\omega)$ зависит только от частот переходов

$$R_{nmk}(\omega) = \frac{1}{2(\omega_{mn} + \omega)(\omega_{kn} - \omega)} + \frac{1}{2(\omega_{mn} - \omega)(\omega_{kn} + \omega)} + \frac{1}{(\omega_{mn} + \omega)(\omega_{kn} + 2\omega)} + \frac{1}{(\omega_{mn} - \omega)(\omega_{kn} - 2\omega)}. \quad (8)$$

Функции $R_{nmk}(\omega)$ можно также придать компактный вид

$$R_{nmk}(\omega) = 3 \frac{\omega_{mn}\omega_{kn}^3 + \omega^2\omega_{kn}^2 - 2\omega^2\omega_{mn}\omega_{kn}}{(\omega_{mn}^2 - \omega^2)(\omega_{kn}^2 - \omega^2)(\omega_{kn}^2 - 4\omega^2)}. \quad (9)$$

☆ Задача. Нарисовать график функции $R_{nmk}(\omega)$ для случая, когда $|n\rangle$ есть основное состояние системы.

◆ Если состояния системы обладают определенной четностью, то все “треугольники” матричных элементов $x_{nm}x_{mk}x_{kn}$ тождественно равны нулю в силу правил отбора по четности. Для отличия χ_2 в **дипольном** приближении от нуля необходимо, чтобы стационарные состояния системы **не обладали** определенной четностью. Это может быть достигнуто помещением атома во внешнее электростатическое поле с низкой симметрией - например, во внутрикристаллическое поле в нецентросимметричном кристалле. Для квадратичной поляризуемости атома в основном состоянии в области низких частот (для $\omega \ll \min \omega_{kn}$), принимая для дополнительного матричного элемента значение $x_{ij} \sim a_0$, из формулы (7) получим оценку

$$\chi_2^{(d)}(\omega_s) \sim \frac{1}{\mathcal{E}_a} \cdot \left(\frac{\omega_a}{\omega_{01}} \right) \chi_1(0). \quad (10)$$

Величина $\mathcal{E}_p = \mathcal{E}_a(\omega_{01}/\omega_a)$ может рассматриваться как характерное “**поле поляризуемости**”.

◆ Рассмотрим улучшенную оценку статической поляризуемости атома в основном состоянии, учтя зависимость от частоты ω_{01} перехода в первое активное возбужденное состояние и используя теорему о сумме сил осцилляторов (6.5). По этой теореме

$$\sum 2x_{kn}^2 \omega_{kn} = \frac{\hbar}{m} \quad (11)$$

Считая, что в сумме по k , входящей в выражение для восприимчивости (5.6), дает вклад только первое слагаемое (приписав переходу $0 \rightarrow 1$ силу осциллятора $f = 1$), получим оценку

$$\chi_1(0) \approx \frac{e^2}{\hbar} \frac{\hbar}{m} \frac{1}{\omega_{01}^2} \approx a_0^3 \left(\frac{\omega_a}{\omega_{10}} \right)^2 \quad (12)$$

Для атома водорода $\omega_{10} = (3/8)\omega_a$, и оценка (12) дает значение $\chi_1(0) \approx 7.1a_0^3$ (точно $\chi_1(0) = 4.5a_0^3$). Для атома цезия $\hbar\omega_{10} = 1.38 \text{ эВ} = 0.051\hbar\omega_a$, и оценка дает $\chi_1(0) \approx 390a_0^3$ (точный расчет $\chi_1(0) \approx 400a_0^3$).

Высокое качество приближения объясняется тем, что часто переход из основного в первое возбужденное состояние является доминирующим. Примеры значений: для H₁: ($1s \rightarrow 2p$) $f = 0.42$; для Na: ($3s \rightarrow 3p$) $f = 0.98$.

◆ Если положить $\hbar\omega_{01} = 5 \text{ эВ} \gg \hbar\omega_s$ и использовать для оценки поляризуемости улучшенную оценку (12), то получатся следующие числовые значения амплитуды поля поляризуемости

$$\mathcal{E}_p = 0.18\mathcal{E}_a = 3.2 \cdot 10^6 \text{ Гс}, \quad (13)$$

и квадратичной восприимчивости

$$\chi_2^{(d)}(\omega_s) \cong 2.5 \cdot 10^{-31} \text{ см}^3 \text{ Гс}^{-1}. \quad (14)$$

★ Найденная оценка может быть использована для определения квадратичной поляризуемости κ_2 нецентросимметричных ионных кристаллов: $\kappa_2 = n\chi_2$, где $n \sim 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ есть типичная плотность атомов в конденсированных веществах. Числовая оценка дает $\kappa_2 \sim 1 \cdot 10^{-8}$. Величины $\kappa_2(\omega_s)$ для кристаллов, широко используемых в нелинейной оптике, таковы: для LiNbO₃ $\kappa_2 = 1.3 \cdot 10^{-8}$, для KN₂PO₄ $\kappa_2 = 1.3 \cdot 10^{-9}$.

☆ Задача. Оценить квадратичную поляризуемость $\chi_2 \equiv \chi^{(2)}[2\omega]$ частицы, находящейся в основном состоянии в потенциале смещенной параболической ямы

$$U(x) = \frac{m\Omega^2}{2}(x-a)^2$$

(потенциал и стационарные состояния не обладают определенными четностями).

◆ Квадратичная поляризуемость в общем случае окажется отличной от нуля и для систем, инвариантных при инверсии и имеющих определенную четность состояний, если **уточнить** модель внешнего поля учетом пространственной неоднородности (см. § 2.2). При этом в гамильтониане появится дополнительный член, описывающий квадрупольное взаимодействие [ЛЛП, §42]:

$$\hat{V}_Q(\vec{r}, t) = -\frac{1}{2}Q_{\alpha\beta}(\nabla_\alpha \mathcal{E}_\beta(\vec{r}, t)), \quad (15)$$

где $Q_{\alpha\beta}$ - компоненты тензора квадрупольного момента $Q_{\alpha\beta} = ex_\alpha x_\beta$. Матричные элементы этого оператора отличны от нуля между состояниями одинаковой четности и имеют порядок величины

$$V_{nk}^{(Q)} \sim \alpha \frac{\omega}{\omega_a} ea_0 \mathcal{E}, \quad (16)$$

что приводит к оценке квадратичной поляризуемости атома

$$\chi_2^{(Q)}(\omega_s) \sim \alpha \left(\frac{\omega_s}{\omega_a} \right) \chi_2^{(d)}(\omega_s). \quad (17)$$

Численное значение $\chi_2^{(Q)}(\omega_s) \cong 7.8 \cdot 10^{-35} \text{ см}^3 \text{ Гц}^{-1}$ в $3 \cdot 10^3$ раз меньше, чем в случае снятия правил отбора по четности внутрикристаллическим полем.

★ Задача. Вычислить квадратичную поляризуемость свободного электрона на частоте второй гармоники $\chi_2 \equiv \chi^{(2)}[2\omega]$ и сравнить ее с приведенными выше оценками.

§ 8.03 Высокочастотное разложение квадратичной поляризуемости

◆ Подход, использованный в § 6.1 для определения высокочастотной асимптотики линейной поляризуемости, может быть применен и для квадратичной поляризуемости. Рассмотрим ВЧ асимптотику $\chi_2(\omega)$. Старший член в разложении формулы (7) по ω^{-2} имеет вид

$$\chi_2^{(4)} = -\frac{3}{4} \omega^{-4} \frac{e^3}{2\hbar^2} \sum_{m,k} x_{nm} x_{mk} x_{kn} (\omega_{kn}^2 - 2\omega_{mn} \omega_{kn}). \quad (18)$$

Рассмотрим входящую в это выражение сумму T_4 . Учитывая тождество $\omega_{kn} = \omega_{km} + \omega_{mn}$, ее можно переписать в виде

$$T_4 = -\sum_{m,k} x_{nm} (\omega_{mk} x_{mk}) (\omega_{kn} x_{kn}) + \sum_{m,k} (\omega_{nm} x_{nm}) x_{mk} (\omega_{kn} x_{kn}). \quad (19)$$

Учитывая соотношение $m\omega_{kn} x_{kn} = -ip_{kn}$, связывающее матричные элементы координаты и импульса, получаем

$$\begin{aligned} T_4 &= \frac{1}{m^2} \sum_{m,k} (x_{nm} p_{mk} p_{kn} - p_{nm} x_{mk} p_{kn}) = \\ &= \frac{1}{m^2} \sum_k \langle n | [\hat{x}, \hat{p}] | k \rangle \langle k | \hat{p} | n \rangle = 0. \end{aligned} \quad (20)$$

Высокочастотное разложение квадратичной восприимчивости $\chi_2(\omega)$ начинается с члена порядка не ниже ω^{-6} .

◆ Член порядка ω^{-6} в разложении имеет вид

$$\chi_2^{(6)} = -\frac{3}{16} \omega^{-6} \frac{e^3}{2\hbar^2} \sum_{m,k} x_{nm} x_{mk} x_{kn} F^{(6)}(\omega_{mn}, \omega_{kn}), \quad (21)$$

$$F^{(6)}(\omega_{mn}, \omega_{kn}) = 5\omega_{kn}^4 + 6\omega_{nm}\omega_{kn}^3 + 4\omega_{mn}^2\omega_{kn}^2 + 8\omega_{nm}^3\omega_{kn}. \quad (22)$$

В результате алгебраических преобразований входящая в выражение для $\chi_2^{(6)}$ сумма T_6 может быть сведена к виду среднего по состоянию $|n\rangle$ значения двойного коммутатора:

$$T_6 = -\frac{2}{3m^3} \langle n | [p, [p, U']] | n \rangle = \frac{2}{3m^3} \hbar^2 \langle U''' \rangle \quad (23)$$

(штрихи означают дифференцирование потенциала по координате x). В итоге для главного члена высокочастотного разложения квадратичной восприимчивости получаем выражение [SB95]

$$\chi_2^{(6)} = -\frac{e^3}{16m^3} \omega^{-6} \langle U''' \rangle. \quad (24)$$

Главный член высокочастотного разложения квадратичной восприимчивости частицы, находящейся в стационарном состоянии в поле потенциала $U(\vec{r})$, пропорционален среднему значению третьей производной потенциала в этом состоянии и обратно пропорционален шестой степени частоты.

📖 [SB95] - Scandolo S., Bassani F.

Kramers-Kronig relations and sum rules for the second-harmonic susceptibility Phys. Rev. B, 1995, vol. 51, n. 11, pp. 6925-7.

§ 8.04 *Высокочастотная асимптотика квадратичной восприимчивости: классический подход*

◆ Выше для главного члена высокочастотного разложения квадратичной восприимчивости из квантовой формулы получено выражение (24), которое **не содержит постоянной Планка \hbar** , что указывает на возможность его классического вывода. Рассмотрим ВЧ асимптотику квадратичной поляризуемости в классической модели с уравнением движения

$$m\ddot{x} + U'(x) = e\mathcal{E} \cos \omega t. \quad (25)$$

Пусть $x_0(t)$ - невозмущенный (найденный при $\mathcal{E} = 0$) закон движения. Считая возмущение малым, представим решение возмущенной задачи в виде $x(t) = x_0(t) + \xi(t)$, где $\xi(t) \sim \mathcal{E}$ - линейный отклик. Подставляя $x(t)$ в уравнение движения и линеаризуя его по ξ , получаем уравнение для отклика

$$m\ddot{\xi} + U''\xi = e\mathcal{E} \cos \omega t \quad (26)$$

При $\omega \rightarrow \infty$ можно пренебречь вторым членом в левой части и найти $\xi(t)$:

$$\xi(t) \approx -\frac{e\mathcal{E}}{m\omega^2} \cos \omega t \quad (27)$$

В следующем приближении положим $x(t) = x_0(t) + \xi(t) + \eta(t)$, где $\eta(t) \sim \mathcal{E}^2$ - квадратичный отклик. Подставляя $x(t)$ в уравнение движения (25) и приравнявая члены второго порядка по полю, получаем

$$m\ddot{\eta} + U''\eta = -\frac{U'''}{2}\xi^2. \quad (28)$$

Считая, что функция $U'''(t)$ меняется со временем медленно в сравнении со внешним полем, для квадратичного отклика на удвоенной частоте на данном небольшом интервале времени получаем

$$\eta(t) \approx -\frac{U'''}{16} \frac{e^2 \mathcal{E}^2}{m^3 \omega^6} \cos 2\omega t \quad (29)$$

Усредняя эту величину по времени (или по инвариантной компоненте классического невозмущенного движения), получаем для высокочастотной асимптотики квадратичной поляризуемости

$$\chi_2 \approx -\frac{e^3}{16m^3} \omega^{-6} \langle U''' \rangle \quad (30)$$

которая в точности совпадает с результатом квантового расчета.

☆ Задача. Найти следующий член ВЧ разложения квадратичной поляризуемости $\chi_2[2\omega]$.

§ 8.05 Кубичная и другие поляризуемости

◆ Итерационные уравнения для амплитуд $a_k(t)$ интегрируются элементарно, и формулы для $a_k^{(N)}$ можно выписать в любом желаемом порядке N . Правила, облегчающие получение таких выражений, изложены в [ДК78, с.33-38].

📖 [ДК78] - Делоне Н.Б., Крайнов В.П.

Атом в сильном световом поле.

М.: Атомиздат, 1978. - 287 с.

Выражения высших порядков громоздки: $a_k^{(N)}$ содержит сумму 2^N слагаемых с разными зависимостями от ω_{nm} и ω . Содержательная же часть расчетов - вычисление матричных элементов, частот переходов и бесконечных сумм их комбинаций - не элементарна. Поэтому мы ограничимся простыми оценками, вид которых легко установить. При каждой новой итерации в числитель амплитуды войдет множитель $V_{mn}/\hbar \sim \tilde{\Omega}$, а интегрирование по времени добавит в знаменатель множитель, представляющий линейную комбинацию частот ω_{nm} и ω : оценим ее как типичную расстройку $\tilde{\Delta}$. Зависимость дипольного момента от времени в порядке N будет содержать те же гармоники, что и функция $\cos^N \omega t$. Так, члены третьего порядка по полю дадут в дипольный момент вклад

$$\vec{d}_3(t) = \vec{d}_3[\omega] \cos \omega t + \vec{d}_3[3\omega] \cos 3\omega t. \quad (31)$$

Первый член описывает изменение линейной поляризуемости под действием внешнего поля, а второй описывает генерацию третьей гармоники. В выражение для поляризуемости третьего (и вообще любого нечетного) порядка входят “контуры” из четного числа матричных элементов вида $x_{nm}x_{ml} \dots x_{kn}$. В таких контурах все переходы могут быть разрешены по четности. Отсюда получается оценка $\chi_3 \sim \epsilon_p^{-2} \chi_1$, где ϵ_p - “поле поляризуемости” (см. (10)). Аналогичное соотношение,

$$\chi_N \sim \epsilon_p^{1-N} \chi_1 \quad (32)$$

получается для высших поляризуемостей (**нечетных** порядков – или **всех** порядков в системах с сильно нарушенной симметрией). Для поляризуемостей **четных** порядков тех систем, состояния которых обладают определенной четностью, один из матричных элементов в контуре надо заменить квадрупольным (16), что приводит к оценке

$$\chi_N \sim \alpha \left(\frac{\omega}{\omega_a} \right) \epsilon_p^{1-N} \chi_1 \quad (33)$$

★ Выше мы получили для прозрачных диэлектриков оценку $\epsilon_p = 3.2 \cdot 10^6 \text{ Гс}$. Ее можно сравнить с величинами ϵ_p , определенными по **измеренным** значениям высших поляризуемостей. Так, из значения κ_4 для формиата лития (LFM) получается $\epsilon_p = 5.2 \cdot 10^6 \text{ Гс}$, а из κ_5 для кальцита (CaCO_3) - $\epsilon_p = 3.6 \cdot 10^6 \text{ Гс}$

☆ Задача. Оценить кубичную поляризуемость $\chi_3[3\omega]$ атома Na на стандартной частоте ω_s .