Краткие сообщения по физике № 11-1988 г.

УДК 535.56

НЕЛИНЕЙНО–ОПТИЧЕСКИЕ ВОСПРИИМЧИВОСТИ СРЕД С ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ДИСПЕРСИЕЙ

Ю.П. Свирко

Показано, что гиперполяризуемости, определяющие эффекты пространственной дисперсии первого порядка, зависят от единственной линейной комбинации операторов магнитодипольного и электроквадрупольного моментов. Приведены результаты расчета тензоров линейной и нелинейной оптической активности.

Квантовомеханическая теория эффектов, обусловленных пространственной дисперсией (ПД) первого порядка, основывается на учете – наряду с электродипольными – магнитодипольных и электроквадрупольных слагаемых в гамильтониане V взаимодействия излучения с веществом и операторе плотности тока J /1/. Оба указанных типа нелокального взаимодействия должны давать одинаковый вклад в плотность тока благодаря связи напряженностей электрического E и магнитного B полей в световой волне. Это подтверждает расчет /2/, выполненный с использованием традиционного разложения V и J по мультиполям /3/:

$$V = -\mathbf{D}\mathbf{E} - \mathbf{M}\mathbf{B} - \nabla\mathbf{Q} : \mathbf{E}, \quad \mathbf{J} = \mathring{\mathbf{D}} + c\,\mathrm{rot}\,\mathbf{M} - \nabla : \mathring{\mathbf{Q}}. \tag{1}$$

Видно, что линейная (определяющая явление естественной оптической активности – ЕОА) и квадратичная (квадрупольная генерация второй гармоники) нелокальные поляризуемости определяются единственной линейной комбинацией операторов электроквадрупольного $\overleftrightarrow{Q}$ и магнитодипольного M моментов $R^{\alpha\beta} = i(\mathring{Q}^{\alpha\beta} - ce_{\alpha\beta\gamma}M^{\gamma})$. Установление этого факта потребовало громоздких преобразований рядов теории возмущений /2/, между тем универсальность зависимости указанных поляризуемостей от оператора $R^{\alpha\beta}$ указывает на возможность введения его на ранних этапах исследования. Использование общего вида гамильтониана системы связанных электронов (далее, для определенности будем говорить о молекуле) в поле световой волны

$$H = \sum_i \left[(p_i - (e/c)A(r_i))^2/2m + e\varphi(r_i) - \vec{\mu}_i B(r_j) + U_i \right] \tag{2}$$

(где r_i, p_i, $\vec{\mu}_i$ – соответственно координата, импульс и магнитный момент i-го электрона; U_i – потенциальная энергия; A и φ – векторный и скалярный потенциалы электромагнитного поля) не является оптимальным (хотя и позволяет ввести оператор $R^{\alpha\beta}$), поскольку вклад квадратичных по A слагаемых оказывается в первом порядке ПД существенным /4/.

Для записи V через $R^{\alpha\beta}$ рассмотрим функцию Лагранжа /5/

$$L = \sum_i (m\dot{r}_i^{\,2}/2 + (e/c)\dot{r}_i A(r_i) - U_i), \tag{3}$$

которая соответствует (2) (кулоновская калибровка: div A = 0, $\varphi = 0$, спин для простоты не учитываем), и используем ее инвариантность относительно добавки полной производной произвольной функции r_i и $\dot{r}_i$. После вычитания из (3) $(e/c)\,d/dt\,(r_i A(r_i, t))$ имеем

$$L' = \sum_i (m\dot{r}_i^2/2 - (e/c)\,r_i \dot{\vec{A}}(r_i) - U_i). \tag{4}$$

Уравнение движения в электродипольном приближении, когда $A(r_i, t) = A_0 = A(r_0, t)$ (r_0 – координата центра масс молекулы), принимает вид $m\ddot{r}_i = -(\partial/\partial r_i)(U_i + (e/c)r_i\dot{A}_0)$. Таким образом канонический импульс совпадает с кинетическим и гамильтониан равен $H = \sum_i (p_i^2/2m + U_i) - DE$ (где $D = \sum er_i$ – дипольный момент молекулы). В первом порядке ПД, $\dot{A}(r_i, t) = \dot{A}_0 + (r_i\nabla)A_0 + (\dot{r}_i\nabla)A_0$, и после выделения полной производной $d/dt\,(r_i(r_i\nabla)A_0)$ получаем

$$L'' = \sum_i (m\dot{r}_i^2/2 - (e/c)r_i\dot{A}_0 + (e/c)\dot{r}_i(r_i\nabla)A_0 - U_i). \tag{5}$$

Таким образом $H = \sum_i [(p_i - (e/c)(r_i\nabla)A)^2/2m + (e/c)r_i\vec{\dot{A}}_0 + U_i]$.

В гамильтониане взаимодействия теперь можно пренебречь квадратичным по A_0 слагаемым, поскольку оно связано с эффектами ПД второго порядка. Учитывая $\operatorname{div} A = 0$, $V = \sum_i(-(e/mc)p_i(r_i\nabla)A_0 + (e/c)r_i\dot{A}_0)$ и используя определения электроквадрупольного $Q^{\alpha\beta} = (1/2)\sum_i er_i^\alpha r_i^\beta$ и магнитодипольного $M = (1/2c)\sum_i [r_ip_i]$ моментов молекулы для плоской электромагнитной волны $A_0 = A\exp(i\omega t - ikr_0)$ + к.с., находим

$$V = (1/c)(i\omega D^\alpha - k^\beta R^{\beta\alpha})A^\alpha \exp(i\omega t - ikr_0) + \text{э.с.}, \tag{6}$$

где $R^{\alpha\beta} = i(Q^{\alpha\beta} - ce_{\alpha\beta\gamma}M^\gamma)$ – оператор нелокального взаимодействия. Фурье-компонента оператора плотности тока (1), создаваемого молекулой с центром тяжести в r_0, также зависит только от $R^{\alpha\beta}$ /2, 4/:

$$J^\alpha(q, r_0) = (\dot{D}^\alpha - q^\beta R^{\beta\alpha})\exp(iqr_0). \tag{7}$$

Таким образом, нелокальный вклад в V и J определяется единственной линейной комбинацией $\overleftrightarrow{Q}$ и M – оператором $R^{\beta\alpha}$. Стандартный расчет по теории возмущений приводит к зависимости соответствующих поляризуемостей только от его матричных элементов. Для иллюстрации рассмотрим связанный с нелокальностью оптического отклика дипольный момент молекулы на частоте ω: $p_i(\omega, k) = -ik^l(\gamma^{(1)}_{ijl} + \gamma^{(3)}_{ijkml} \times E^kE^{m*})E^j$, где $\hat{\gamma}^{(1)}$ определяет эффект естественной, а $\hat{\gamma}^{(3)}$ – нелинейной оптической активности. Поляризуемость, определяющая эффект ЕОА, равна (этот результат был получен ранее на основе (1) в работе /2/) $\gamma^{(1)}_{ijl} = (2/\hbar)\sum_p S^{jil}_{0p,\,p0}\,\Delta_{1p}$, где $S^{\alpha\beta\gamma}_{ps,\,tq} = D^\alpha_{ps}R^{\beta\alpha}_{tg} + R^{\alpha\gamma}_{ps}D^\beta_{tq}$, $\Delta_{1p} = (\omega^2_{p0} - \omega^2)^{-1}$. Используя определение $R^{\alpha\beta}$ можно получить известное /6/ соотношение симметрии $\gamma^{(1)}_{ijl} = -\gamma^{(1)}_{jil}$. Тензор гиперполяризуемости $\hat{\gamma}^{(3)}$ дает третий порядок теории возмущений:

$$\gamma^{(3)}_{ijkml} = -\hbar^{-3}\sum_{p,s,t}[\Delta_{1t}\Delta_{1s}(((\omega_{so} + \omega_{to})/\omega_{po})D^i_{ot}D^j_{tp}S^{mkl}_{ps,\,so} +$$

$$+ (\omega_{st}/\omega_{po})D^i_{ot}D^j_{tp}S^{kml}_{ps,so} + (\omega_{po}(\omega_{to} + \omega_{so}) + 2(\omega^2 + \omega_{po}\omega_{so}))\Delta_{2p} \times$$

$$\times (D^m_{tp}D^k_{ps}S^{ijl}_{ot,so} + D^i_{ot}D^j_{so}S^{mkl}_{tp,ps}))\left(\begin{matrix}k \rightleftarrows m\\ i \rightleftarrows j\end{matrix}\right)] + [j \rightleftarrows k],$$

где $\Delta_{2k} = (\omega^2_{ko} - 4\omega^2)^{-1}$.

Полученный результат – зависимость нелокальных поляризуемостей только от указанной линейной комбинации операторов $\overleftrightarrow{Q}$ и M – подчеркивает неоправданность разделения на микроскопическом уровне указанных взаимодействий: выделение симметричной (электроквадрупольной) либо антисимметричной (магнитодипольной) части $R^{\alpha\beta}$ предполагает симметрию волновых функций заданной. Развитое выше описание эффектов ПД первого порядка позволяет получить результаты в компактной, с явно выделенными соотношениями симметрии форме при расчете нелинейностей высших порядков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бломберген Н. Нелинейная оптика. М., Мир, 1966.
2. Ляхов Г. А., Свирко Ю. П. Труды ИОФАН, 6, 24 (1987).
3. Fuitak J. Can. Journ. Phys., 41, 12 (1963).
4. Adler E. Phys. Rev., 134, A728 (1964).
5. Geppert – Mayer M. Ann. Phys., 9, 273 (1931).
6. Агранович В. М., Гинзбург В. Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. М., Наука, 1979.

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 27 июня 1988 г.