Доклады Академии наук СССР
1973. Том 212, № 3

УДК 535.0:539.194 *ФИЗИКА*

А. В. ТУЛУБ

НОВЫЙ ВЫВОД ФОРМУЛ НЕЛИНЕЙНОЙ ОПТИКИ

(Представлено академиком В. А. Фоком 6 XII 1972)

1. В последнее время появились работы, посвященные квантовомеханическому расчету гиперполяризуемостей атомно-молекулярных систем. В связи с этим было отмечено, что обычно приводимые в литературе по нелинейной оптике (см., например, ([1], [2])) выражения для ряда физических величин не являются общими, т.е. они применимы не во всех случаях. Например, встречаются ошибки в формулах для эффекта Керра, в выражениях для оптического вращения, в формулах для генерации второй гармоники и т.д. Эти ошибки носят систематический характер, что отмечалось в ряде работ (см., например, ([3], [4])). Причину ошибок следует искать в известных неточностях, допускаемых при применении, вообще говоря, хорошо известных формул теоретико-полевой формы теории возмущений. В связи с этим представляет известный интерес привести новый вывод формул нелинейной оптики.

В основу приводимого ниже вывода положено разложение функции Грина в ряд по внешнему полю с применением спектральных представлений для нелинейных поляризационных операторов. Этот метод является в достаточной мере общим и в то же время в достаточной мере простым в рассматриваемой задаче отыскания компонент Фурье дипольного момента системы. Полученные выражения совпадают с формулами, выведенными недавно Орром и Уордом ([5]) и для частного случая Чангом ([6]).

2. Математическое ожидание дипольного момента системы может быть записано в виде

$$\bar{r}_j=-i\int r_j\tilde{G}(x,x_+)\,dv, \tag{1}$$

где x обозначает совокупность пространственных и временной координат $x=(\mathbf{r},t)\equiv(\mathbf{x},t)$; $\tilde{G}(x,x')$ — одночастичная функция Грина,

$$\tilde{G}(x,x')=-i\langle\tilde{0}|T\tilde{\psi}(x)\tilde{\psi}^+(x')|\tilde{0}\rangle. \tag{2}$$

Величину $\tilde{G}(x,x_+)$ в (1) следует рассматривать как предел $G(x,x')$ при $t'\to t+0$, $r'=r$. В выражении (2) $\tilde{\psi}(x)$ — гейзенберговский оператор поля для электронов во внешнем поле, $|\tilde{0}\rangle$ представляет точную волновую функцию основного состояния системы.

В формуле (2) можно перейти к представлению взаимодействия по внешнему полю:

$$\tilde{G}(x,x')=-\frac{i}{\langle S\rangle}\langle T\psi(x)\psi^+(x')S\rangle, \tag{3}$$

$$S=T\exp\left(-i\int\mathscr{H}_{\mathrm{I}}(x)\,d^4x\right), \tag{4}$$

где $\psi(x)$ — гейзенберговские операторы системы при равном нулю внешнем поле. В операторы $\psi(x)$ взаимодействие между электронами включено полностью. Зададим взаимодействие системы с внешним полем в виде

$$\mathscr{H}_{\mathrm{I}}(x)=\rho(x)\varphi(x), \tag{5}$$

где $\rho(x)=\psi^+(x)\psi(x)$ — оператор плотности, $\varphi(x)$ — скалярный потенциал.

Функция Грина (3) является функционалом от внешнего поля $\tilde{G}(x, x')=G(x, x', \{\varphi\})$. Рассматривая внешнее поле как возмущение, разложим функцию Грина в ряд Тэйлора:

$$\tilde{G}(x,x')=G(x,x',0)+\int\frac{\delta G(x,x')}{\delta\varphi(y)}\bigg|_{\varphi=0}\varphi(y)\,d^4y+$$
$$+\frac{1}{2!}\iint\frac{\delta^2 G(x,x')}{\delta\varphi(y)\,\delta\varphi(z)}\bigg|_{\varphi=0}\varphi(y)\varphi(z)\,d^4y\,d^4z+\ldots \tag{6}$$

В практическом отношении наибольший интерес представляет рассмотрение дипольных переходов, для которых функция $\varphi(x)$ может быть записана в виде $\varphi(x)=-(\mathbf{Er})$, где $\mathbf{E}$ — напряженность внешнего электрического поля, которое будет предполагаться представленным рядом Фурье с вещественными функциями.

Рассмотрим отклик системы на вариацию скалярного потенциала *

$$\frac{\delta G(x,x_+)}{\delta\varphi(y)}\bigg|_{\varphi=0}=i\Pi(x;y)\langle T\rho(x)\rho(y)\rangle-\langle\rho(x)\rangle\langle\rho(y)\rangle, \tag{7}$$

где $\Pi(x, y)$ — поляризационный оператор. Введем далее нелинейный поляризационный оператор

$$\frac{\delta^2 G(x,x_+)}{\delta\varphi(y)\,\delta\varphi(z)}\bigg|_{\varphi=0}=i\Pi(x;y,z)=-i\langle T\rho(x)\rho(y)\rho(z)\rangle+$$
$$+i\langle T\rho(x)\rho(y)\rangle\langle\rho(z)\rangle+i\langle T\rho(x)\rho(z)\rangle\langle\rho(y)\rangle+$$
$$+i\langle T\rho(y)\rho(z)\rangle\langle\rho(x)\rangle-2i\langle\rho(x)\rangle\langle\rho(y)\rangle\langle\rho(z)\rangle. \tag{8}$$

Последнее выражение определяет первую гиперполяризуемость системы. Вторая гиперполяризуемость будет определяться третьей функциональной производной от функции Грина по внешним полям

$$\frac{\delta^3 G(x,x_+)}{\delta\varphi(y)\,\delta\varphi(z)\,\delta\varphi(w)}\bigg|_{\varphi=0}=i\Pi(x;y,z,w)=-i\langle T\rho(x)\rho(y)\rho(z)\rho(w)\rangle+$$
$$+P\langle T\rho(y)\rho(z)\rho(w)\rangle\langle\rho(x)\rangle+P\langle T\rho(x)\rho(y)\rangle\langle T\rho(z)\rho(w)\rangle-$$
$$-2P\langle T\rho(x)\rho(y)\rangle\langle\rho(z)\rangle\langle\rho(w)\rangle+6\langle\rho(x)\rangle\langle\rho(y)\rangle\langle\rho(z)\rangle\langle\rho(w)\rangle, \tag{9}$$

где P — оператор симметризации по переменным x, y, z, w. Например, $P(xy)(zw)=(xy)(zw)+(xz)(yw)+(xw)(yz)$.

При вычислении гиперполяризуемостей удобно ввести комплексные компоненты $\varphi(x)$

$$\varphi_i(u)=-(\mathbf{E}_i\mathbf{u})\exp(-i\omega_i t), \tag{10}$$

где $\mathbf{u}_1=\mathbf{x}$, $\mathbf{u}_2=\mathbf{y}$, $\mathbf{u}_3=\mathbf{z}$. При подстановке выражений (10) в ряд Тэйлора (1) получаем следующую формулу для $\bar{r}_i(t)$:

$$\bar{r}_i=r_i^s+\alpha_{ij}E_j+\frac{1}{2!}\beta_{ijk}E_jE_k+\frac{1}{3!}\gamma_{ijkl}E_jE_kE_l. \tag{11}$$

В последнем выражении r^s — статический дипольный момент, α — поляризуемость, β и γ — первая и вторая гиперполяризуемости системы. Связь последних величин с введенными выше поляризационными операторами

* Рассмотрение отклика системы на вариацию компонент векторного потенциала может быть проведено аналогичным образом.

дается формулами

$$\alpha_{ij}(\omega)=-\int x_i y_j \Pi^{(\omega)}(\mathbf{x},\mathbf{y})\,dv_x\,dv_y,$$

$$\beta_{ijk}(\omega_1\omega_2)=\int x_i y_j z_k \widetilde{\Pi}^{(\omega_1\omega_2)}(\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z})\,dv_x\,dv_y\,dv_z, \tag{12}$$

$$\gamma_{ijkl}(\omega_1\omega_2\omega_3)=-\int x_i y_j z_k w_l \widetilde{\Pi}^{(\omega_1\omega_2\omega_3)}(\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z},\mathbf{w})\,dv_x\ldots dv_w,$$

в которых $\Pi^{(\omega)}$ — коэффициенты Фурье по временным переменным от соответствующих поляризационных операторов, выражения $\widetilde{\Pi}^{(\omega)}$ связаны с $\Pi^{(\omega)}$ согласно соотношениям

$$\widetilde{\Pi}^{(\omega_1\omega_2)}=K(\omega_1\omega_2)\,\Pi^{(\omega_1\omega_2)},\qquad \widetilde{\Pi}^{(\omega_1\omega_2\omega_3)}=K(\omega_1\omega_2\omega_3)\,\Pi^{(\omega_1\omega_2\omega_3)}. \tag{13}$$

Комбинаторный коэффициент K в (13) связан с переходом от вещественных функций φ к комплексным (10). Этот множитель равен $2^m D$, где D — число различных перестановок аргументов $\omega_1\omega_2,\ \ldots,\ m$ — разность между числом ненулевых по частоте ω_σ компонент Фурье для $\bar{r}_i(t)$ и числом ненулевых компонент среди набора частот $\omega_1\omega_2\ldots$ [6].

3. Для вычислений выражений (12) удобно перейти к спектральным представлениям для поляризационных операторов. Рассмотрим, например, выражение (8) для $\Pi(x,\ y,\ z)$. При интегрировании по переменным t_y и t_z всю область интегрирования следует разбить на 6 участков по числу перестановок аргументов $t_x,\ t_y,\ t_z$. Полагая, например, $t_x>t_y>t_z$, получим для $\Pi(x,\ y,\ z)$ с использованием соотношения $1=\sum|n\rangle\langle n|$ следующую формулу:

$$\Pi(x,y,z)=-{\sum_{m,n}}'\langle 0|\rho(x)\,|m\rangle\overline{\langle m|\rho(y)\,|n\rangle}\langle n|\rho(z)\,|0\rangle,$$

в которой $\overline{\langle m|\rho|n\rangle}=\langle m|\rho|n\rangle-\langle 0|\rho|0\rangle$. Знак штрих в сумме означает, что слагаемое с $n=0$ и с $m=0$ должно быть опущено.

Зависимость операторов $\rho(x)$ от времени дается обычной формулой

$$\rho(x)=\exp(iHt)\,\rho(x)\exp(-iHt),$$

с использованием которой выражение для $\Pi^{(\omega_1\omega_2)}$ преобразуется к следующему виду:

$$\operatorname{Re}\Pi^{(\omega_1\omega_2)}(\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z})=P\begin{pmatrix}\mathbf{y} & \mathbf{z}\\ \omega_1 & \omega_2\end{pmatrix}{\sum_{l,m}}'\left\{\frac{\langle 0|\rho(\mathbf{x})\,|l\rangle\overline{\langle l|\rho(\mathbf{y})\,|m\rangle}\langle m|\rho(\mathbf{z})\,|0\rangle}{(\omega_{l0}-\omega_\sigma)\,(\omega_{m0}-\omega_2)}+\right.$$

$$\left.+\frac{\langle 0|\rho(\mathbf{y})\,|l\rangle\overline{\langle l|\rho(\mathbf{z})\,|m\rangle}\langle m|\rho(\mathbf{x})\,|0\rangle}{(\omega_{l0}+\omega_1)\,(\omega_{m0}+\omega_\sigma)}+\frac{\langle 0|\rho(\mathbf{z})\,|l\rangle\overline{\langle l|\rho(\mathbf{x})\,|m\rangle}\langle m|\rho(\mathbf{y})\,|0\rangle}{(\omega_{m0}-\omega_1)\,(\omega_{l0}+\omega_2)}\right\}, \tag{14}$$

$$\omega_{m0}=E_m-E_0,\qquad \omega_\sigma=\omega_1+\omega_2.$$

В приведенных выражениях можно полагать, не нарушая общности, что волновые функции вещественны. Компоненты Фурье для оператора (9) могут быть записаны в виде суммы слагаемых $\Pi=\Pi_{\mathrm{I}}+\Pi_{\mathrm{II}}$, где оператор $\operatorname{Re}\Pi_{\mathrm{I}}$ имеет вид

$$\operatorname{Re}\Pi_{\mathrm{I}}^{(\omega_1\omega_2\omega_3)}(\mathbf{x};\ \mathbf{y},\mathbf{z},\mathbf{w})=-P\begin{pmatrix}\mathbf{y} & \mathbf{z} & \mathbf{w}\\ \omega_1 & \omega_2 & \omega_3\end{pmatrix}{\sum_{l,m,n}}'\Phi^{(\omega_1\omega_2\omega_3)}(\mathbf{x};\ \mathbf{y},\mathbf{z},\mathbf{w});$$

$$\Phi=\Bigg\{\frac{\langle 0|\rho(\mathbf{x})|l\rangle\langle l|\rho(\mathbf{w})|m\rangle\langle m|\rho(\mathbf{z})|n\rangle\langle n|\rho(\mathbf{y})|0\rangle}{(\omega_{l0}-\omega_\rho)(\omega_{m0}-\omega_1-\omega_2)(\omega_{n0}-\omega_1)}+$$

$$+\frac{\langle 0|\rho(\mathbf{w})|l\rangle\langle l|\rho(\mathbf{x})|m\rangle\langle m|\rho(\mathbf{z})|n\rangle\langle n|\rho(\mathbf{y})|0\rangle}{(\omega_{l0}+\omega_3)(\omega_{m0}-\omega_1-\omega_2)(\omega_{n0}-\omega_1)}+$$

$$+\frac{\langle 0|\rho(\mathbf{y})|l\rangle\langle l|\rho(\mathbf{z})|m\rangle\langle m|\rho(\mathbf{x})|n\rangle\langle n|\rho(\mathbf{w})|0\rangle}{(\omega_{l0}+\omega_1)(\omega_{m0}+\omega_1+\omega_2)(\omega_{n0}-\omega_3)}+$$

$$+\frac{\langle 0|\rho(\mathbf{y})|l\rangle\langle l|\rho(\mathbf{z})|m\rangle\langle m|\rho(\mathbf{w})|n\rangle\langle n|\rho(\mathbf{x})|0\rangle}{(\omega_{l0}+\omega_1)(\omega_{m0}+\omega_1+\omega_2)(\omega_{n0}+\omega_\rho)}\Bigg\}. \tag{15}$$

Слагаемое Π_{II} содержит следующее произведение матричных элементов

$$\operatorname{Re}\Pi_{II}=P\begin{pmatrix}\mathbf{y} & \mathbf{z} & \mathbf{w}\\ \omega_1 & \omega_2 & \omega_3\end{pmatrix}\times$$

$$\times\sum_{m,n}{}'\Bigg\{\frac{\langle 0|\rho(\mathbf{x})|m\rangle\langle m|\rho((\mathbf{w})|0\rangle\langle 0|\rho(\mathbf{z})|n\rangle\langle n|\rho(\mathbf{y})|0\rangle}{(\omega_{m0}-\omega_\rho)(\omega_{m0}-\omega_3)(\omega_{n0}-\omega_1)}+$$

$$+\frac{\langle 0|\rho(\mathbf{x})|m\rangle\langle m|\rho(\mathbf{w})|0\rangle\langle 0|\rho(\mathbf{z})|n\rangle\langle n|\rho(\mathbf{y})|0\rangle}{(\omega_{m0}-\omega_3)(\omega_{n0}+\omega_2)(\omega_{n0}-\omega_1)}+$$

$$+\frac{\langle 0|\rho(\mathbf{w})|m\rangle\langle m|\rho(\mathbf{x})|0\rangle\langle 0|\rho(\mathbf{y})|n\rangle\langle n|\rho(\mathbf{z})|0\rangle}{(\omega_{m0}+\omega_\rho)(\omega_{m0}+\omega_3)(\omega_{n0}+\omega_1)}+$$

$$+\frac{\langle 0|\rho(\mathbf{w})|m\rangle\langle m|\rho(\mathbf{x})|0\rangle\langle 0|\rho(\mathbf{y})|n\rangle\langle n|\rho(\mathbf{z})|0\rangle}{(\omega_{m0}+\omega_3)(\omega_{n0}-\omega_2)(\omega_{n0}+\omega_1)}\Bigg\}, \tag{16}$$

где $\omega_\rho=\omega_1+\omega_2+\omega_3$.

Аналитические свойства поляризационных операторов будут определяться аналитическими свойствами той функции Грина, через которую выражены эти операторы, т.е. в данном случае — причинной функцией Грина. Спектральные представления для поляризационных операторов, определяемых функциональными производными от запаздывающей или опережающей функций Грина, могут быть получены из приводимых выше формул, которые совпадают с выражениями, приводимыми в ([6]). В литературе по нелинейной оптике в формулах для β и γ большей частью опускаются слагаемые $\langle 0|\rho|0\rangle$, а также величина Π_{II} (формула (16)). Волновая функция системы при адиабатическом включении взаимодействия при $t\to-\infty$ имеет согласно известной формуле Гелл — Мана и Лоу следующий вид:

$$\Psi(0)=\lim_{\alpha\to 0}\frac{U_\alpha(0,-\infty)\Phi_0}{\langle\Phi_0, U_\alpha(0,-\infty)\Phi_0\rangle}. \tag{17}$$

Многие авторы в задаче о связанных состояниях (см., например, ([7])) неправильно опускают в (17) знаменатель, что и ведет в формулах для гиперполяризуемостей к ошибкам.

В заключение отметим, что приведенное рассмотрение может быть легко обобщено на случай конечных температур.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
17 XI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] J. F. Ward, Rev. Mod. Phys., 37, 1 (1965). [2] Н. Бломберген, Нелинейная оптика, М., 1966. [3] P. W. Atkins. L. D. Barron, Proc. Roy. Soc. A, 306, 119 (1968). [4] M. P. Bogard, A. D. Buckingham, B. J. Orr, Mol. Phys., 13, 533 (1967). [5] B. J. Orr, J. F. Ward, Mol. Phys., 20, 513 (1971). [6] T. Y. Chang, J. Chem. Phys., 56, 1745 (1972). [7] J. Ducuing, Nonlinear Optical Processes. In: Quantum Optics, Ed. R. Glauber, Varenna, Italy, 1969.