

НЕЛИНЕЙНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НАСЫЩЕНИЯ ВЫРОЖДЕННОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА В СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦАХ МЕТАЛЛА

С. Г. Раутиан

*Институт автоматики и электрометрии
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 21 марта 1997 г.

Рассматривается линейная и кубическая оптическая поляризация вырожденного электронного газа в сферических частицах металла. Для энергий фотонов, больших по сравнению с расщеплением спектра состояний электронов, с единых позиций вычисляется размерная (квантовая) и друдевская части поляризации, а также индуцированное полем изменение распределения электронов по энергиям.

1. ВВЕДЕНИЕ

Сферические частицы металлов играют существенную роль во многих физических задачах, и поэтому их разнообразные свойства — механические, тепловые, магнитные, электрические, радиофизические, оптические — изучаются интенсивно и многие годы. В частности, оптические свойства, которые будут нас интересовать, исследуются более 90 лет, начиная с пионерских работ Максвелл-Гарнета [1] и Ми [2]. В 50-е годы возрос общий интерес к металлооптике в связи с надеждами на решение с ее помощью актуальных задач физики металлов [3]. Внимание к квантовым (размерным) эффектам в микрочастицах, размеры которых намного превосходят межатомные расстояния в конденсированных средах, коснулось и физики металлических частиц. Еще в работах Кавабаты и Кубо [4] и Горькова и Элиашберга [5] исследовались теплоемкость, магнитные и электрические свойства малых частиц, обусловленные квантовыми эффектами. Нелинейные оптические явления в поле мощного лазерного излучения также испытывают влияние размерных эффектов, причем, согласно выводам работы [6], они дают доминирующий вклад в тензор оптической нелинейной восприимчивости электронов в сферических частицах металлов. К сожалению, эти выводы вызывают сомнения и вот по какой причине.

Теория размерных оптических эффектов в микрочастицах оказалась тесно связанной с общей проблемой выбора формы гамильтониана \hat{V} взаимодействия электрона с электромагнитным полем, проблемой, которая обсуждается в течение всей истории развития нелинейной оптики и спектроскопии [7–9]. Гамильтониан \hat{V} можно представить в виде

$$\hat{V} = -\frac{e}{mc} \hat{\mathbf{p}}\mathbf{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2, \quad (1.1)$$

где $\hat{\mathbf{p}}$ и \mathbf{A} — импульс электрона и векторный потенциал поля. В дипольном приближении выражение (1.1) эквивалентно другой форме записи \hat{V} [7–9]

$$\hat{V} = -\hat{\mathbf{d}}\mathbf{E}, \quad (1.2)$$

где $\hat{\mathbf{d}}$ и \mathbf{E} — дипольный момент и напряженность электрического поля. Однако эквивалентность нарушается, если в рядах теории возмущений сохраняется ограниченное число членов, описывающих смешивание лишь некоторых невозмущенных состояний электрона. Дело в том, что матричные элементы гамильтонианов (1.1) и (1.2) для перехода между стационарными состояниями m и n отличаются на множитель ω_{mn}/ω (ω_{mn} и ω — соответствующая боровская частота и частота поля). В резонансных условиях $\omega_{mn} = \omega$ и обе формы гамильтониана с очевидностью приводят к одинаковым результатам. Из общих соображений ясно, что для квантовых эффектов в частицах с неатомными размерами дело обстоит совсем по-другому. Действительно, характерным масштабом в энергетическом спектре служит величина

$$E_0 = \hbar^2/2ma^2 = R(a_0/a)^2, \quad R = me^4/2\hbar^2 = 1.1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}, \quad (1.3)$$

где a — радиус частицы, R и a_0 — постоянная Ридберга и боровский радиус. Если, например, $a = 100a_0 = 53 \text{ \AA}$, то $E = 10 \text{ см}^{-1} \ll \hbar\omega = 10^4 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, для значительной части квантовых переходов в микрочастицах неатомных размеров выполняется неравенство $|\omega_{mn}| \ll \omega$, для них матричные элементы гамильтонианов (1.1) и (1.2) отличаются на несколько порядков и выбор между выражениями (1.1) и (1.2) критичен. Анализ ряда конкретных нелинейных явлений показал, что для их приближенных расчетов гамильтониан (1.2) предпочтителен [8, 10]. Однако сформулированные в [8, 10] «критерии предпочтительности» относятся к очень простым моделям (двух- и трехуровневым). В нашей задаче о взаимодействии вырожденного электронного газа с полем модель принципиально многоуровневая: число заполненных состояний равно числу электронов в частице и при ее радиусе 100 \AA составляет величину порядка 10^6 . Поэтому критерии работ [8, 10] малополезны. Ниже будет показано, что при вычислении спектра нелинейного поглощения электронов в сферических частицах также следует применять форму (1.2), причем полученные результаты и по абсолютной величине, и по зависимости от частоты поля существенно отличаются от «альтернативной теории» [6], исходящей из гамильтониана (1.1).

В статье развита теория оптических (линейных и нелинейных) свойств вырожденного электронного газа в сферических частицах. Используется простая модель, согласно которой электрон находится в бесконечно глубокой сферической потенциальной яме радиуса a . Волновая функция электрона в этом случае имеет вид [11]

$$\psi_{nlm} = C_{nl} Y_{lm}(\theta, \varphi) J_{l+1/2}(\alpha_{nl} r/a) / \sqrt{r}, \quad (1.4)$$

$$C_{nl} = \sqrt{2} [a |J_{l+3/2}(\alpha_{nl})|]^{-1},$$

где $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ и $J_{l+1/2}(z)$ — сферическая функция и функция Бесселя первого рода, α_{nl} — $(n+1)$ -й корень функции $J_{l+1/2}(z)$, C_{nl} — нормировочная постоянная. Собственные значения энергии E_{nl} состояния nl

$$E_{nl} = E_0 \alpha_{nl}^2, \quad E_0 = \hbar^2/2ma^2. \quad (1.5)$$

Некоторые свойства корней функций Бесселя, которые потребуются в дальнейшем, приведены в Приложении А.

Для типичных значений $a = 100 \text{ \AA}$ имеем $E_0 = 3.08 \text{ см}^{-1}$, и при энергии Ферми $E_F = 4.5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ (серебро) максимальное значение $\alpha_{nl} = \alpha_F$ для заполненных состояний (при низких температурах электронов) составляет $\alpha_F = \sqrt{E_F/E_0} = 120$. Таким образом, мы имеем дело с большими значениями квантовых чисел: в данном числовом примере $n \leq 38$, $l \leq 110$. Характерное расстояние между возбужденными уровнями,

$$E_i - E_j = E_0(\alpha_i^2 - \alpha_j^2) = \sqrt{E_0} (\sqrt{E_i} + \sqrt{E_j}) (\alpha_i - \alpha_j), \quad i = n_i l_i, \quad j = n_j l_j, \quad (1.6)$$

при $\alpha_i - \alpha_j = 1$, $\alpha_i \approx \alpha_j \approx \alpha_F$ составляет 740 см^{-1} , что существенно превышает релаксационные ширины ($\sim 100 \text{ см}^{-1}$), но значительно меньше $\hbar\omega$.

Недиагональный элемент радиуса r_{ij} дается выражением

$$r_{ij} = \frac{4a\alpha_i\alpha_j}{(\alpha_i^2 - \alpha_j^2)^2} (\delta_{l_i l_j - 1} + \delta_{l_i l_j + 1}). \quad (1.7)$$

Можно видеть, что $r_{ij} \leq a$, причем r_{ij} принимает наибольшее значение при минимальной разности $|\alpha_i - \alpha_j| = 1$. Этот факт аналогичен известному правилу атомной спектроскопии, согласно которому силы линий максимальны при одинаковых значениях главных квантовых чисел комбинирующих состояний [12].

Модель (1.4) несомненно представляется упрощенной. Прежде всего, в ней не приняты во внимание шероховатости поверхности частицы. При длине волны электрона $\lambda = \hbar/\sqrt{2mE_F} = a/\alpha_F \sim 10^{-2}a$ существенными могут оказаться неровности поверхности с межатомными расстояниями. Далее, одночастичное приближение игнорирует межэлектронное взаимодействие, что, впрочем, характерно для представления о вырожденном электронном газе. Концепция квантовой ферми-жидкости также может привести к улучшению теории. Тем не менее, простая модель свободных электронов (1.4) оправдывается во многих физических задачах. Для наших же целей она незаменима, поскольку включение перечисленных факторов в теорию нелинейных спектроскопических свойств частиц представляется пока исключительным и, может быть, неоправданным усложнением.

2. ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ ШАРА. ОБЩИЕ ВЫРАЖЕНИЯ

Вследствие предполагаемой малости радиуса шара ($a \ll \lambda$) можно ограничиться дипольным приближением и определить дипольный момент равенством

$$\langle \mathbf{d}(t) \rangle = \text{Sp} (\hat{\mathbf{d}}\rho) = \sum_{ij} \mathbf{d}_{ji} \rho_{ij}, \quad (2.1)$$

где $\hat{\mathbf{d}}$ и ρ — оператор дипольного момента и матрица плотности. В модели релаксационных констант кинетическое уравнение для ρ имеет вид (см., например, [13, 14])

$$\dot{\rho}_{ij} + (\Gamma_{ij} + i\omega_{ij})\rho_{ij} = 2i \sum_l (G_{il}\rho_{lj} - \rho_{il}G_{lj}) \cos \omega t + \delta_{ij}\Gamma_j N_j, \quad (2.2)$$

где ω — частота поля, Γ_{ij} — релаксационные константы, N_j — населенности состояний $j = n_j l_j M_j$ в отсутствие поля. В уравнении (2.2) приняты обозначения

$$\Gamma_j = \Gamma_{jj}, \quad \omega_{ij} = (E_i - E_j)/\hbar, \quad (2.3)$$

$$G_{\alpha\beta} = \mathbf{d}_{\alpha\beta} \mathbf{E} / 2\hbar = \sum_{\sigma} d_{\alpha\beta\sigma} (-1)^{\sigma} E_{-\sigma} / 2\hbar, \quad (2.4)$$

$$\mathbf{e}_{\sigma} \mathbf{d}_{\alpha\beta} = d_{\alpha\beta\sigma} = \frac{1}{\sqrt{3}} d_{\alpha\beta} (-1)^{l_{\beta} - M_{\beta}} \langle l_{\alpha} M_{\alpha} l_{\beta} - M_{\beta} | 1 \sigma \rangle, \quad (2.5)$$

$$d_{\alpha\beta} = (n_{\alpha} l_{\alpha} \| d \| n_{\beta} l_{\beta}) = \frac{4ea\alpha_{\alpha}\alpha_{\beta}}{(\alpha_{\alpha}^2 - \alpha_{\beta}^2)^2} \sqrt{l_{\max}^{\alpha\beta}} \delta_{l_{\alpha} l_{\beta} \pm 1}, \quad l_{\max}^{\alpha\beta} = \max(l_{\alpha} l_{\beta}), \quad (2.6)$$

причем $d_{\alpha\beta\sigma}$ и E_{σ} — круговые компоненты вектора $d_{\alpha\beta}$ и амплитуды поля E , $d_{\alpha\beta}$ представляют собой упрощенное обозначение для приведенного матричного элемента дипольного момента, определенного в соответствии с [12], $\langle \dots | \dots \rangle$ — коэффициент векторного сложения. Под индексами i, j, α, β подразумеваются наборы квантовых чисел $n_i l_i M_i, n_j l_j M_j$ и т. д. Оператор взаимодействия с полем принят в форме dE , в соответствии со сказанным в разд. 1.

В нелинейной оптике принято использовать декартовы координаты для записи тензора восприимчивости, что вполне адекватно случаю кристаллических сред. В нашей задаче при сферической симметрии объекта будет применяться более удобный аппарат неприводимых сферических тензоров, получивший широкое распространение в ядерной физике [15], атомной спектроскопии [12], в теории релаксационных процессов [16], в нелинейной спектроскопии [13, 14].

Релаксационные процессы представлены в уравнении (2.2) феноменологическими константами, которые описывают релаксацию уровней (Γ_j) и когерентности (Γ_{ij}). Такая модель релаксации широко применяется, хотя и известны ее недостатки.

Решение уравнения (2.2) можно представить в виде ряда Фурье

$$\rho_{ij} = \sum_{s=-\infty}^{\infty} \rho_{ij}^{(s)} \exp(i\omega s t), \quad \rho_{ij}^{(s)} = \left(\rho_{ji}^{(-s)} \right)^*. \quad (2.7)$$

Составляющая дипольного момента, осциллирующая с частотой ω равна

$$\mathbf{d}_{\omega} = \sum_{ij} \mathbf{d}_{ji} \left(\rho_{ij}^{(-1)} e^{-i\omega t} + \rho_{ij}^{(1)} e^{i\omega t} \right) = \text{Re}(\mathbf{D} e^{-i\omega t}), \quad (2.8)$$

$$\mathbf{D} = 2 \sum_{ij} \mathbf{d}_{ji} \rho_{ij}^{(-1)}.$$

Амплитуды $\rho_{ij}^{(s)}$ разложения (2.7) подчиняются системе уравнений

$$[\Gamma_{ij} + i(\omega_{ij} + s\omega)] \rho_{ij}^{(s)} = \delta_{s0} \delta_{ij} \Gamma_i N_j + i \sum_l \left[G_{il} \left(\rho_{lj}^{(s-1)} + \rho_{lj}^{(s+1)} \right) - \left(\rho_{il}^{(s-1)} + \rho_{il}^{(s+1)} \right) G_{lj} \right]. \quad (2.9)$$

Решение $\rho_{ij}^{(-1)}$ нужное для вычисления \mathbf{d}_{ω} , с точностью до членов, кубических по амплитуде поля, можно записать в форме

$$\rho_{ij}^{(-1)} = G_{ij} L_{ij}^{(-1)} N_{ji} + \sum_{kl} G_{ik} G_{kl} G_{lj} B_{iklj}, \quad (2.10)$$

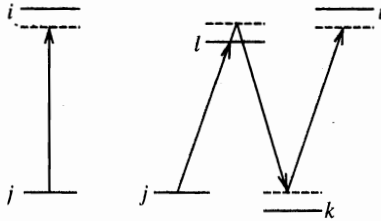


Рис. 1. Схемы одноквантовых (а) и трехквантовых (б) переходов

где введены обозначения

$$L_{\alpha\beta}^{(s)} = [\omega_{\alpha\beta} + s\omega - i\Gamma_{\alpha\beta}]^{-1}, \quad N_{\alpha\beta} = N_{\alpha} - N_{\beta}, \quad (2.11)$$

$$B_{iklj} = L_{ij}^{(-1)} \left\{ \left[(L_{kj}^{(0)} + L_{il}^{(0)})(L_{kl}^{(-1)} + L_{kl}^{(1)}) + (L_{kj}^{(-2)} + L_{kl}^{(-2)})L_{kl}^{(-1)} \right] N_{lk} + \right. \\ \left. + \left[L_{kj}^{(0)}(L_{lj}^{(-1)} + L_{lj}^{(1)}) + L_{kj}^{(-2)}L_{lj}^{(-1)} \right] N_{jl} + \left[L_{il}^{(0)}(L_{ik}^{(-1)} + L_{ik}^{(1)}) + L_{il}^{(-2)}L_{ik}^{(-1)} \right] N_{ki} \right\}. \quad (2.12)$$

Таким образом, формула для круговой компоненты D_{σ} имеет вид

$$D_{\sigma} = \mathbf{e}_{\sigma} \mathbf{D} = 2 \sum_{ij} d_{ji\sigma} G_{ij} L_{ij}^{(-1)} N_{ji} + 2 \sum_{iklj} d_{ji\sigma} G_{ik} G_{kl} G_{lj} B_{iklj}. \quad (2.13)$$

Линейный по полю член в выражении (2.13) отвечает одноквантовому переходу $j-i$ (рис. 1а), нелинейный (кубический) — трехквантовому переходу $j-l-k-i$ (рис. 1б) в соответствии с обычной схемой нелинейной спектроскопии насыщения атомов, молекул или вообще систем с дискретным спектром. Для каждого этапа рис. 1а и 1б существенны резонансные условия, задаваемые коэффициентами $L_{\alpha\beta}^{(s)}$. Величины $L_{\alpha\beta}^{(\pm 1)}$ описывают лоренцевы контуры линий для разрешенных переходов $\alpha - \beta$. Множители $L_{\alpha\beta}^{(0)}$ связаны с постоянными слагаемыми $\rho_{\alpha\beta}^{(0)}$, причем переход $\alpha - \beta$ в этом случае запрещен. Коэффициенты $L_{\alpha\beta}^{(-2)}$ отображают биения (с частотой 2ω) заселенностей ($\alpha = \beta$) и матричных элементов $\rho_{\alpha\beta}$ для запрещенных переходов ($j - k, l - i$). Данные биения в предыдущих работах во внимание не принимались.

При последующих суммированиях в выражении (2.13) существенную роль играет распределение заселенностей N_j по состояниям. Будем предполагать, что N_j не зависят от M_j . Кроме того, расчеты проводятся для низких электронных температур, когда распределение Ферми можно полагать прямоугольным. При достаточно мощном излучении это условие может не выполняться, однако здесь данный фактор во внимание не принимается. В соответствии со сказанным¹⁾

$$N_j = 0, \quad E_j > E_F; \quad N_j = 1, \quad E_j < E_F. \quad (2.14)$$

Суммирование по магнитным подуровням в формуле (2.13) выполняется стандартными приемами: от магнитных чисел зависят только коэффициенты векторного сложения, входящие в $d_{ji\sigma}$ и $G_{\alpha\beta}$, и суммирование их произведений проводится по известным правилам (см., например, [12–14, 17]). В итоге приходим к соотношениям

¹⁾ С учетом спина электрона можно было бы N_j в (2.14) нормировать на 2. Удобнее, однако, статвес, учитывающий спин, ввести позже в соотношение (3.14).

$$D_{\sigma} = \frac{1}{3\hbar} \sum_{ij} |d_{ij}|^2 L_{ij}^{(-1)} N_{ji} E_{\sigma} + \frac{I_0}{12\hbar^3} \sum_{jlk_i} d_{ji}^* d_{ik} d_{lk}^* d_{lj} B_{iklj} \sum_{\sigma_1 \kappa q} A_{jlk_i}^{(\kappa)} \langle 1\sigma_1 \kappa q | 1\sigma \rangle E_{\sigma_1} I(\kappa q), \quad (2.15)$$

$$I(\kappa q) = \sqrt{3} \sum_{\sigma_2 \sigma_3} (-1)^{1-\sigma_3} \langle 1\sigma_2 1 - \sigma_3 | \kappa q \rangle E_{\sigma_2} E_{\sigma_3}^* / I_0, \quad I_0 = \sum_{\sigma} |E_{\sigma}|^2, \quad (2.16)$$

$$\frac{2A_{jlk_i}^{(\kappa)}}{\sqrt{2\kappa+1}} = (-1)^{l_j-l_k} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & \kappa \\ l_j & l_k & l_i \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & \kappa \\ l_j & l_k & l_i \end{Bmatrix} + (-1)^{l_i-l_i} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & \kappa \\ l_l & l_i & l_j \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & \kappa \\ l_l & l_i & l_k \end{Bmatrix}. \quad (2.17)$$

Для индексов суммирования в формуле (2.15) сохранены прежние обозначения, однако теперь под ними подразумеваются только наборы $n_j l_j$, $n_i l_i$ и т.д. Величины, обозначенные в формуле (2.17) фигурными скобками, — $6j$ -символы [12, 17, 18]. Величина $I(\kappa q)$ называется поляризационным тензором поля [13, 14]. Принята нормировка тензора $I(\kappa q)$, в которой $I(00) = 1$, и выделен множитель I_0 , пропорциональный интенсивности излучения. Тензор $I(\kappa q)$ вместе с $A_{jlk_i}^{(\kappa)}$ и коэффициентом векторного сложения в формуле (2.15) описывают анизотропные свойства кубической нелинейности. Например, для линейно поляризованного излучения (ось z направлена вдоль E)

$$I(00) = 1, \quad I(20) = -\sqrt{2}, \quad (2.18)$$

а для круговой поляризации (ось квантования направлена вдоль волнового вектора)

$$I(00) = 1, \quad I(10) = \sqrt{3/2}, \quad I(20) = 1/\sqrt{2}. \quad (2.19)$$

Остальные компоненты тензора $I(\kappa q)$ равны нулю.

Выражение для кубической составляющей D_{σ} в формуле (2.15) обладает некой «скрытой» симметрией, которую легко усмотреть в исходном соотношении (2.13): сумма по $M_j M_l M_k M_i$ и индексам круговых компонент поля сохраняет свое значение при замене индексов $j \rightarrow l \rightarrow k \rightarrow i \rightarrow j$ и $\sigma_1 \rightarrow \sigma_2 \rightarrow \sigma_3 \rightarrow \sigma_1$. Вместе с тем каждое из произведений $6j$ -символов в формуле (2.17) не симметрично относительно такой замены, но суммы по $\sigma_1 \kappa q$, включающие эти произведения, одинаковы. Поэтому $A_{jlk_i}^{(\kappa)}$ можно было бы записать в виде любого из двух произведений $6j$ -символов. В соотношении (2.17) применена симметризованная запись, в которой указанная симметрия введена в явном виде непосредственно в выражение для коэффициентов $A_{jlk_i}^{(\kappa)}$.

Согласно свойствам $6j$ -символов [12, 17, 18], коэффициенты $A_{jlk_i}^{(\kappa)}$ отличны от нуля при выполнении условий

$$|l_j - l_l| \leq 1, \quad |l_l - l_k| \leq 1, \quad |l_k - l_i| \leq 1, \quad |l_i - l_j| \leq 1, \quad (2.20)$$

$$|l_j - l_k| \leq \kappa, \quad |l_l - l_i| \leq \kappa. \quad (2.21)$$

В силу правил отбора для r_{ij} в соотношениях (2.20) реализуются только равенства. Вследствие тех же правил отбора при $\kappa = 0$ и 1 имеют место равенства $l_j = l_k$, $l_l = l_i$, и

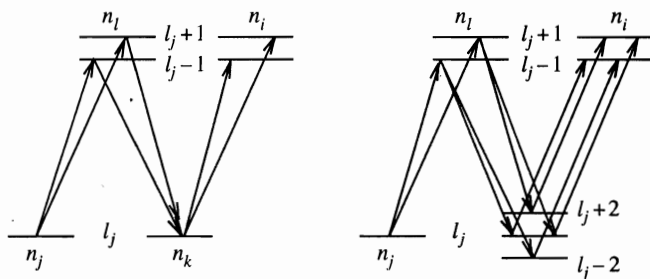


Рис. 2. Схема изменения орбитального числа при трехквантовых переходах для $\kappa = 0$ и 1 (а), $\kappa = 2$ (б)

только при $\kappa = 2$ в условиях (2.21) реализуются и неравенства. Перечисленные правила отбора по орбитальному числу иллюстрируют схемы переходов на рис. 2.

Поскольку статус l -состояния есть $2l + 1$, существенны большие значения орбитальных чисел. Расчет показывает, что при $l \gg 1$ коэффициенты $A_{jkl}^{(\kappa)}$ обратно пропорциональны l_j . Например, для изотропной части

$$A_{jkl}^{(0)} = 1/6l_j, \quad l_j \gg 1. \quad (2.22)$$

3. ДВУХУРОВНЕВОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Суммирование по квантовым числам в выражении (2.15) несколько отличается в линейном и кубическом слагаемых дипольного момента. Поэтому введем для них специальные обозначения

$$D_\sigma = D_\sigma^{(1)} + D_\sigma^{(3)} \quad (3.1)$$

и рассмотрим сначала линейную составляющую $D_\sigma^{(1)}$. В сумме по ij в формуле (2.15) индексы ij пробегает одно и то же множество значений. Выделим пару уровней mn и условимся считать $E_m > E_n$. Индексы ij встречаются в сумме в двух сочетаниях:

$$i = m, \quad j = n; \quad i = n, \quad j = m. \quad (3.2)$$

Принимая в расчет их суммарный вклад в $D_\sigma^{(1)}$, получаем

$$D_\sigma^{(1)} = \frac{2}{3\hbar} \sum_{mn} \frac{\omega_{mn} |d_{mn}|^2 N_{nm}}{\omega_{mn}^2 - (\omega + i\Gamma_{mn})^2} E_\sigma, \quad (3.3)$$

где подразумевается суммирование по переходам $m-n$. Сумма в кубическом члене $D_\sigma^{(3)}$ в общем случае гораздо сложнее, чем в линейном. Однако многие из членов суммы по jkl нерезонансные и дают малый вклад в D_σ . Следуя работе [6], примем двухуровневое приближение, в рамках которого

$$k = j, \quad l = i. \quad (3.4)$$

Переходя к суммированию по переходам, как это было сделано для линейной составляющей, приходим к выражению

$$D_{\sigma}^{(3)} = -\frac{I_0}{3\hbar^3} \sum_{mn} \frac{\omega_{mn} |d_{mn}|^4 N_{nm}}{\omega_{mn}^2 - (\omega + i\Gamma_{mn})^2} \left\{ \left(\frac{1}{\Gamma_m} + \frac{1}{\Gamma_n} \right) \left[\frac{\Gamma_{mn}}{(\omega_{mn} - \omega)^2 + \Gamma_{mn}^2} + \frac{\Gamma_{mn}}{(\omega_{mn} + \omega)^2 + \Gamma_{mn}^2} \right] + \left(\frac{1}{2\omega + i\Gamma_m} + \frac{1}{2\omega + i\Gamma_n} \right) \frac{\omega + i\Gamma_{mn}}{\omega_{mn}^2 - (\omega + i\Gamma_{mn})^2} \right\} \sum_{\sigma_1 \kappa q} \langle 1\sigma_1 \kappa q | 1\sigma \rangle E_{\sigma_1} I(\kappa q) A_{mn\kappa}, \quad (3.5)$$

$$A_{mn\kappa} = \frac{1}{2} \sqrt{2\kappa + 1} \left[\left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & \kappa \\ l_m & l_m & l_n \end{matrix} \right\}^2 + \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & \kappa \\ l_n & l_n & l_m \end{matrix} \right\}^2 \right]. \quad (3.6)$$

Суммирование по скалярным квантовым числам $n_m l_m, n_n l_n$ в соотношениях (3.3) и (3.5) сопряжены с нетривиальными обстоятельствами, специфическими для модели (1.4). Проиллюстрируем их на примере более простого выражения (3.3) для $D_{\sigma}^{(1)}$. Везде далее релаксационные константы Γ_{mn} и Γ_m будут приниматься одинаковыми для всех уровней и переходов:

$$\Gamma_m = \Gamma_n = \Gamma_1, \quad \Gamma_{mn} = \Gamma_2. \quad (3.7)$$

Согласно формуле (2.6), $d_{mn} \propto \omega_{mn}^{-2}$. Поэтому в суммируемом выражении (3.3) существуют две области боровских частот ω_{mn} , дающие основной вклад в $D_{\sigma}^{(1)}$: область малых ω_{mn} и область вблизи точки $\omega_{mn} = \omega$. Если

$$2\sqrt{E_0 E_F} / \hbar\omega \ll 1, \quad (3.8)$$

что и будет предполагаться выполненным, указанные области не перекрываются и суммирование в их пределах можно проводить независимо²⁾. Неравенство (3.8) накладывает условие на отношение a/λ , в известном смысле обратное критерию применимости дипольного приближения, а именно, неравенство (3.8) можно переписать так:

$$a/\lambda \gg v_F / 2\pi c \approx 10^{-3}, \quad (3.8a)$$

где v_F — скорость электрона на поверхности Ферми (для серебра $v_F = 1.4 \cdot 10^8$ см/с). Благодаря малости v_F/c условие (3.8) не противоречит неравенству $a/\lambda \ll 1$, хотя и ограничивает интервал изменения размеров частиц.

Рассмотрим сначала область малых ω_{mn} и обозначим через $D_{\sigma D}^{(1)}$ соответствующую составляющую $D_{\sigma}^{(1)}$. Опустим в знаменателях членов ряда слагаемое ω_{mn}^2 и подставим выражение для d_{mn} из формулы (2.6):

$$D_{\sigma D}^{(1)} = -\frac{2E_{\sigma}}{3\hbar} \frac{1}{(\omega + i\Gamma_2)^2} \Sigma, \quad (3.9)$$

$$\Sigma = \sum_{mn} \omega_{mn} |d_{mn}|^2 N_{nm} = (4ae)^2 \frac{E_0}{\hbar} \sum_{mn} \frac{\alpha_m^2 \alpha_n^2 l_{max}^{mn} N_{nm}}{(\alpha_m^2 - \alpha_n^2)^3} \delta_{l_m l_n \pm 1}.$$

При низкой электронной температуре величина $N_{nm} = N_n - N_m$ отлична от нуля, если $E_n < E_F, E_m > E_F$, т. е. уровни энергий m и n находятся вблизи поверхности Ферми, но по разные стороны от нее (рис. 3). В числителе положим

$$\alpha_m = \alpha_n = \alpha_F = \sqrt{E_F/E_0},$$

²⁾ Отметим, что в работе [5] рассмотрен ультраквантовый случай $\hbar\omega < 2\sqrt{E_0 E_F}$, в котором эти две области не разделяются.

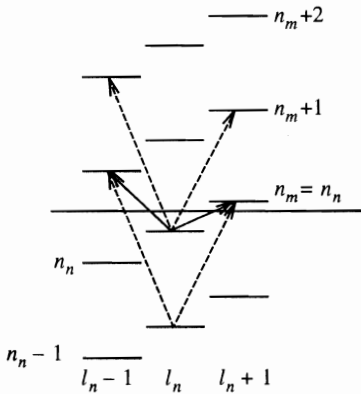


Рис. 3. Схема нерезонансных переходов $n_n, l_n \rightarrow n_n + k, l_n + 1$ (правые стрелки) и $n_n, l_n \rightarrow n_n + 1 + k, l_n - 1$ (левые стрелки). Сплошные стрелки отвечают $k = 0$, штриховые — $k = 1$. Переходы с $k \geq 2$ не указаны

а в знаменателе

$$\alpha_m^2 - \alpha_n^2 = 2\alpha_F(\alpha_m - \alpha_n),$$

выполним суммирование по l_m и воспользуемся интерполяционной формулой (А.4) для корней α_m, α_n :

$$\Sigma = \frac{e^2}{m} \hbar \alpha_F \sum_{l_n n_n n_m} \left\{ \frac{l_n + 1}{[Q(n_m - n_n) + P]^3} + \frac{l_n}{[Q(n_m - n_n - 1) + Q - P]^3} \right\}. \quad (3.10)$$

Первый член в фигурных скобках обусловлен переходом $l_n \rightarrow l_m = l_n + 1$ (правые стрелки на рис. 3). Можно видеть, что для таких переходов возможны $n_m - n_n = k = 0, 1, 2, \dots$, причем при фиксированном k существует $k + 1$ такой переход (на рис. 3 стрелками указаны только переходы с $k = 0$ и $k = 1$). Переходы $l_n \rightarrow l_m = l_n - 1$ описываются вторым членом в фигурных скобках выражения (3.10). Для них минимальное значение $n_m - n_n = 1$, т.е. $n_m - n_n - 1 = k = 0, 1, 2, \dots$, и при фиксированном k возможен $k + 1$ такой переход (левые стрелки на рис. 3). Таким образом,

$$\Sigma = \frac{e^2}{m} \hbar \alpha_F \sum_{l_n} \sum_{k=0}^{\infty} \left[\frac{(l_n + 1)(k + 1)}{(Qk + P)^3} + \frac{l_n(k + 1)}{(Qk + Q - P)^3} \right]. \quad (3.11)$$

Ряд по k в соотношении (3.11) можно выразить через линейную комбинацию обобщенных ζ -функций Римана, определяемых равенством [19, 20]

$$\zeta(s, v) = \sum_{k=0}^{\infty} (k + v)^{-s}. \quad (3.12)$$

Функции $\zeta(s, v)$ табулированы (см. [21]), однако для анализа зависимости от физических параметров удобно простое приближенное выражение (Приложение В)

$$\zeta(s, v) = \frac{1}{v^s} \left[1 + \frac{v^s}{(s - 1)(v + 1/2)^{s-1}} \right], \quad (3.13)$$

которое мы и будем использовать. Суммирование по l_n в формуле (3.11) теперь представляет собой усреднение в интервале $0 < l_n < l_{max} \approx \alpha_F$ по слою толщиной $\alpha_m - \alpha_n = \Delta\alpha = P$ или $Q - P$, прилегающем к поверхности Ферми. Число состояний N с энергией не превышающей E_n равно [22]

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} E_F \right)^{3/2} = \frac{4}{9\pi} \left(\frac{E_F}{E_0} \right)^{3/2} = \frac{4}{9\pi} \alpha_F^3, \quad V = \frac{4\pi}{3} a^3. \quad (3.14)$$

Поэтому число состояний в слое толщиной $\Delta\alpha$ есть

$$\Delta N = \frac{4}{3\pi} \alpha_F^2 \Delta\alpha. \quad (3.15)$$

Собирая перечисленные промежуточные результаты, приходим к соотношению

$$D_{\sigma D}^{(1)} = -\frac{e^2 N}{m(\omega + i\Gamma_2)^2} F_1, \quad (3.16)$$

$$F_1 = 2 \left\langle \frac{l_n + 1}{P^2} \left[1 + \frac{2P^3(P+2Q)}{Q^2(2P+Q)^2} \right] + \frac{l_n}{(Q-P)^2} \left[1 + \frac{2(Q-P)^3(3Q-P)}{Q^2(3Q-2P)^2} \right] \right\rangle [(2l_n + 1)]^{-1}, \quad (3.17)$$

где угловые скобки обозначают суммирование вдоль поверхности $\alpha_n = \alpha_F$ в слое толщиной $\Delta\alpha = 1$. Фактор F_1 не поддается аналитическому расчету, однако его значение близко к 1. Действительно, при $l_n \ll n_n$ имеем $Q = 2P = \pi$ и расчет по формуле (3.17) дает $F_1 = 37/4\pi^2 = 0.94$. В другом предельном случае $l_n \approx \alpha_F \gg 1$ имеем $P - 1 \ll 1$ и $Q > \pi$ (см. Приложение А). При $Q = 5$, $P = 1$, например, получаем $F_1 = 1.10$. Таким образом, можно полагать $F_1 = 1$.

При вычислении нелинейной составляющей дипольного момента $D_{\sigma D}^{(3)}$ следует иметь в виду два дополнительных обстоятельства. Фактор $A_{m\kappa}$ в формуле (3.6) можно заменить на его значение при $l_j \gg 1$:

$$A_{m\kappa} = A_\kappa / 6l_j, \quad A_0 = 1, \quad A_1 = \sqrt{3}/2, \quad A_2 = \sqrt{5}/10. \quad (3.18)$$

Далее, члены ряда по mn в соотношении (3.5) содержат $(\alpha_m^2 - \alpha_n^2)^{-7}$, и при таком высоком показателе степени достаточно удержать лишь члены с $n_m = n_n$ для $l_m = l_n + 1$ и $n_m = n_n + 1$ для $l_m = l_n - 1$. В остальном вычисления проводятся по описанной выше схеме и приводят к соотношению

$$D_{\sigma D}^{(3)} = \frac{e^2 N}{m(\omega + i\Gamma_2)^2} \left(\frac{ea}{\hbar\omega} \right)^2 I_0 \left\{ \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} - \frac{1}{4} \frac{1}{(1 + i\Gamma_1/2\omega)(1 + i\Gamma_2/\omega)} \right\} C_\sigma F_3, \quad (3.19)$$

$$C_\sigma = \frac{1}{3} \sum_{\sigma_1 \kappa q} \langle 1\sigma_1 \kappa q | 1\sigma \rangle E_{\sigma_1} I(\kappa q) A_\kappa, \quad (3.20)$$

$$F_3 = \langle 2l_n [P^{-6} + (Q - P)^{-6}] \rangle [(2l_n + 1)]^{-1}. \quad (3.21)$$

Угловые скобки в формуле (3.21) обозначают, как и ранее, суммирование по слою состояний толщиной $\Delta\alpha = 1$ около поверхности Ферми.

Если в выражении (3.16) принять $F_1 = 1$, то $D_{\sigma D}^{(1)}$ окажется равным дипольному моменту, вычисленному в классической модели Друде свободных электронов. Этот

результат вполне естественный, поскольку $D_{\sigma D}^{(1)}$ задается нерезонансным взаимодействием поля и электронов с энергией Ферми, как это и предполагается в классической теории оптических свойств металлов [3]. Член $D_{\sigma D}^{(3)}$ можно назвать поэтому друдевской нелинейностью, о чем и напоминает индекс D . Нелинейным параметром в $D_{\sigma D}^{(3)}$ служит комбинация $(ea/\hbar\omega)^2 I_0$, подчеркивающая нерезонансность взаимодействия: характерное время накопления нелинейного эффекта равно $1/\omega$.

Слагаемое в формуле (3.19), содержащее $(1 + i\Gamma_1/2\omega)^{-1}$ обусловлено биениями заселенности. Этот эффект, не рассматривавшийся в предыдущих работах [4-6], действительно не существен, если $\Gamma_2 \gg \Gamma_1$.

Перейдем теперь к вычислению вклада в D_σ от области состояний вблизи точки $\omega_{mn} = \omega$. Этот вклад называют квантовым, или размерным, или резонансным, поскольку он обусловлен резонансными переходами между состояниями дискретного спектра, связанного с конечными размерами частицы. Будем обозначать его $D_{\sigma a}$.

Суммирование в выражениях (3.3) и (3.5) по l_m дает $2l_n + 1$. Суммирование по n_m заменяем интегрированием и используем его для вычисления вклада резонансных областей, например,

$$\sum_{n_m} [\omega_{mn}^2 - (\omega + i\Gamma_2)^2]^{-1} = \int_0^\infty [\omega_{mn}^2 - (\omega + i\Gamma_2)^2]^{-1} d\omega_{mn} \frac{dn_m}{d\omega_{mn}} = i\frac{\pi}{2} \frac{1}{\omega + i\Gamma_2} \frac{dn_m}{d\omega_{mn}},$$

$$\frac{d\omega_{mn}}{dn_m} = \frac{2Q}{\hbar} \sqrt{E_0 E_m}, \tag{3.22}$$

где коэффициент Q слабо зависит от n . Во всех остальных множителях полагаем $\omega_{mn} = \omega$, $\alpha_m^2 = \alpha_n^2 + \hbar\omega/E_0$ и т.д. Суммирование по $n_n l_n$ заменяется интегрированием по E_n с плотностью состояний

$$\frac{dN}{dE_n} = \frac{2}{3\pi} \frac{E_n^{1/2}}{E_0^{3/2}}.$$

В итоге указанных вычислений приходим к соотношениям

$$D_{\sigma a}^{(1)} = i \frac{e^2 N}{m} \frac{1}{\omega(\omega + i\Gamma_2)} \frac{2\sqrt{E_0 E_F}}{\hbar\omega} g_1(\nu) E_\sigma, \tag{3.23}$$

$$g_1(\nu) = \frac{1}{\nu} \int_{1-\nu}^1 \chi^{3/2} (\chi + \nu)^{1/2} \frac{\pi}{Q} d\chi, \quad \nu = \frac{\hbar\omega}{E_F}, \tag{3.24}$$

$$D_{\sigma a}^{(3)} = -i \frac{e^2 N}{m\omega^2} \left(\frac{ea}{\hbar}\right)^2 \frac{I_0}{\Gamma_1 \Gamma_2} \left(\frac{\sqrt{E_0 E_F}}{\hbar\omega}\right)^5 \frac{2}{\pi} g_3(\nu) C_\sigma, \tag{3.25}$$

$$g_3(\nu) = \frac{1}{\nu} \int_{1-\nu}^1 \chi^{5/2} (\chi + \nu)^{3/2} \frac{\pi}{Q} d\chi. \tag{3.26}$$

Кроме уже встречавшихся комбинаций $e^2 N/m$ и $(ea/\hbar)^2 I_0$ в соотношениях (3.23) и (3.25) присутствует параметр

$$2\sqrt{E_0 E_F} / \hbar\omega = v_F / a\omega. \tag{3.27}$$

В рамках классических представлений это — отношение частоты столкновений электрона со стенками шара радиуса a к частоте поля, с квантовой точки зрения — отношение характерного расстояния между ближайшими уровнями $2\sqrt{E_0 E_F}$ вблизи поверхности Ферми к энергии фотона. Таким образом, параметр (3.27) характеризует размерные, квантовые эффекты.

Значения функций $g_1(\nu)$ и $g_3(\nu)$ близки к 1, если $\hbar\omega \ll E_F$. Данное условие без особого запаса, но выполняется в области спектра, где можно еще не принимать во внимание поглощение света решеткой ($E_F = 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, $\omega = 10^4 \text{ см}^{-1}$). Фактор Q в формулах (3.24) и (3.26) несколько изменяется от состояния к состоянию, но даже при не очень грубых оценках можно полагать $Q = \pi$: в отличие от формул (3.17) и (3.21), куда входят высокие степени Q , здесь небольшие неточности в Q дают малые ошибки.

Ради удобства последующего обсуждения сведем полученные результаты в единое выражение и ограничимся при этом первыми поправками по малому параметру Γ_2/ω :

$$D_\sigma = -\frac{e^2 N}{m\omega^2} \left\{ \left[F_1 - i \left(\frac{2\Gamma_2}{\omega} F_1 + \frac{2\sqrt{E_0 E_F}}{\hbar\omega} g_1 \right) \right] E_\sigma - \left(\frac{ea}{\hbar\omega} \right)^2 I_0 \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} \left[F_3 - i \left(\frac{2\Gamma_2}{\omega} F_3 + \frac{\omega^2}{(2\Gamma_2)^2} \left(\frac{2\sqrt{E_0 E_F}}{\hbar\omega} \right)^5 g_3 \right) \right] C_\sigma \right\}. \quad (3.28)$$

Здесь члены, содержащие F_1, F_3 и g_1, g_3 , обусловлены соответственно друдевскими и размерными эффектами. Вещественные части дают вклад в рефракцию, мнимые — в поглощение.

4. ИНДУЦИРОВАННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ЗАСЕЛЕННОСТИ

Проблема релаксации неравновесного распределения электронов обсуждается многие годы (см., например, [23–25]), и в последнее время она привлекла к себе внимание в связи с экспериментальными возможностями лазерной техники сверхкоротких импульсов света [26, 27]. Как нам представляется, пока остается открытым вопрос о иерархии процессов размена энергии, полученной электронами от поля: термализация «горячих электронов», передача энергии от электронов решетке, релаксация анизотропии и т. д. Для малых частиц известную роль может играть и обмен энергией с внешней средой, т. е. теплопроводность. По-видимому, ответы на подобные вопросы зависят, хотя бы частично, от типа индуцированного распределения электронов по состояниям. В связи со сказанным в рамках модели (2.2) ниже анализируется распределение электронов, получающееся в результате взаимодействия с излучением.

В первом приближении (по E) из уравнений (2.2) следует

$$\rho_{ij}^{(0)} = \delta_{ij} N_i + L_{ij}^{(0)} \sum_l G_{il} G_{lj} \left[\left(L_{lj}^{(-1)} + L_{lj}^{(1)} \right) N_{jl} - \left(L_{il}^{(-1)} + L_{il}^{(1)} \right) N_{li} \right]. \quad (4.1)$$

Здесь под индексами i, j, l понимаются совокупности квантовых чисел

$$i = n_i l_i M_i, \quad j = n_j l_j M'_j, \quad l = n_l l_l M_l,$$

т. е. $\rho_{ij}^{(0)}$ описывает стационарную заселенность и зееман-когерентность состояния с энергией E_i . Как и ранее, для уровней $E_i > E_F$, $E_l < E_F$ принимаем, что $N_i = 0$,

$N_l = 1$ и N_α не зависит от M_α . С помощью выражения (2.11) для $L_{\alpha\beta}^{(s)}$ приходим к формуле

$$\rho_{ij}^{(0)} = \frac{2\Gamma_2}{\Gamma_1} \sum_l G_{il} G_{lj} \left[\frac{1}{(\omega_{il} - \omega)^2 + \Gamma_2^2} + \frac{1}{(\omega_{il} + \omega)^2 + \Gamma_2^2} \right]. \quad (4.2)$$

Аналогичное соотношение справедливо для уровней, находящихся ниже поверхности Ферми. В этом случае $E_i = E_j < E_F$, $N_i = 1$, $E_l > E_F$, $N_l = 1$ и

$$\rho_{ij}^{(0)} = \delta_{M_i M_i'} - \frac{2\Gamma_2}{\Gamma_1} \sum_l G_{il} G_{lj} \left[\frac{1}{(\omega_{li} - \omega)^2 + \Gamma_2^2} + \frac{1}{(\omega_{li} + \omega)^2 + \Gamma_2^2} \right]. \quad (4.3)$$

Суммирование по M_l в формулах (4.2), (4.3) касается только коэффициентов векторного сложения, входящих в $G_{il} G_{lj}$, и его выполнение дает

$$\sum_{M_l} G_{il} G_{lj} = \frac{1}{3} \left| \frac{d_{il}}{2\hbar} \right|^2 I_0 \sum_{\kappa q} (-1)^{l_i - M_i'} \langle l_i M_i l_i - M_i' | \kappa q \rangle I(\kappa q) a_{il\kappa}, \quad (4.4)$$

$$a_{il\kappa} = \sqrt{3} (-1)^{l_i + l_i + \kappa + 1} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & \kappa \\ l_i & l_i & l_i \end{matrix} \right\},$$

где поляризационный тензор $I(\kappa q)$ определен равенством (2.16). Удобной характеристикой состояний служат поляризационные моменты $\rho_i(\kappa q)$ состояний i , связанные с $\rho_i(M_i M_i')$ соотношениями [13–17]

$$\rho_i(\kappa q) = \sum_{M_i M_i'} (-1)^{l_i - M_i'} \langle l_i M_i l_i - M_i' | \kappa q \rangle \rho_i(M_i M_i'), \quad (4.5)$$

$$\rho_i(M_i M_i') = \sum_{\kappa q} (-1)^{l_i - M_i'} \langle l_i M_i l_i - M_i' | \kappa q \rangle \rho_i(\kappa q).$$

Для $\rho_i(\kappa q)$ из формул (4.2) и (4.4) следует

$$\rho_i(\kappa q) = I_0 \frac{2\Gamma_2}{3\Gamma_1} \sum_{n l_i} \left| \frac{d_{il}}{2\hbar} \right|^2 \left[\frac{1}{(\omega_{il} - \omega)^2 + \Gamma_2^2} + \frac{1}{(\omega_{il} + \omega)^2 + \Gamma_2^2} \right] I(\kappa q) a_{il\kappa}. \quad (4.6)$$

При $l_i \gg 1$ коэффициенты $a_{il\kappa}$ равны

$$a_{il\kappa} = a_\kappa / \sqrt{2l_i}, \quad a_0 = 1, \quad a_1 = \pm 1/\sqrt{2}, \quad a_2 = 1/\sqrt{10}, \quad (4.7)$$

причем разные знаки a_1 отвечают соответственно $l_i = l_i \mp 1$. Таким образом, фактор $a_{il\kappa} I(\kappa q)$ практически не зависит от l_i и задает поляризационные особенности моментов $\rho_i(\kappa q)$. Для линейной поляризации имеем

$$a_0 I(00) = 1, \quad a_2 I(20) = -1/\sqrt{5}, \quad (4.8)$$

а для круговой

$$a_0 I(00) = 1, \quad a_1 I(10) = \pm \sqrt{3}/2, \quad a_2 I(20) = 1/2\sqrt{5}. \quad (4.9)$$

Отметим, что численные значения (4.8), (4.9) связаны с моделью релаксации (2.2), в рамках которой скорости релаксации Γ_1 одинаковы для всех $\rho_i(\kappa q)$. В более сложных реалистических моделях Γ_1 зависят от κ , и поляризационные моменты разных рангов находятся в иных отношениях (см. например, [13, § 10], [14, § 4.1]).

Введем теперь для d_{il} явное выражение из формулы (2.6):

$$\rho_i(\kappa q) = \left(\frac{ea}{\hbar}\right)^2 I_0 \frac{8\Gamma_2}{3\Gamma_1} a_\kappa I(\kappa q) \frac{1}{\sqrt{2l_i}} \sum_{n_l l_l} \frac{\alpha_i^2 \alpha_l^2 l_{max}^{il}}{(\alpha_i^2 - \alpha_l^2)^4} \delta_{l_l l_i \pm 1} \times \\ \times \left\{ [(\omega_{il} - \omega)^2 + \Gamma_2^2]^{-1} + [(\omega_{il} + \omega)^2 + \Gamma_2^2]^{-1} \right\} \quad (4.10)$$

и выполним суммирование по l_l, n_l , полагая области малых и резонансных частот не перекрывающимися (как и в разд. 3). В области малых частот удержим лишь один член ряда с минимальным значением $\alpha_i - \alpha_l$:

$$\alpha_i - \alpha_l = P, \quad l_l = l_i - 1; \quad \alpha_i - \alpha_l = Q - P, \quad l_l = l_i + 1.$$

Остальные члены ряда также можно принять в расчет с помощью формулы (B.5), однако результат в качественном отношении не изменяется, и мы не будем выписывать соответствующие поправки. В итоге приходим к соотношению

$$\rho_i(\kappa q) = \left(\frac{ea}{\hbar\omega}\right)^2 I_0 \frac{\Gamma_2}{3\Gamma_1} \sqrt{\frac{l_i}{2}} |a_\kappa| I(\kappa q) \left\{ \left[\frac{E_i - E_F}{2\sqrt{E_0 E_F}} + P \right]^{-4} + \right. \\ \left. + \left[\frac{E_i - E_F}{2\sqrt{E_0 E_F}} + Q - P \right]^{-4} + [1 + (-1)^{\kappa}] \frac{\pi}{2Q} \frac{\omega}{\Gamma_2} \left(\frac{\sqrt{E_0 E_F}}{\hbar\omega} \right)^3 \frac{E_i \sqrt{E_i - \hbar\omega}}{E_F^{3/2}} \right\}. \quad (4.11)$$

Параметром насыщения по-прежнему служит величина $(ea/\hbar\omega)^2 I_0$. Основной интерес в соотношении (4.11) представляет зависимость от энергии E_i . Фигурные скобки содержат члены разных типов. Первые два члена резко уменьшаются (как гиперболы четвертого порядка) с превышением энергии состояний E_i над энергией Ферми. Гиперболический член с P обусловлен переходом $l_l \rightarrow l_i = l_l + 1$, а член с $Q - P$ — переходом $l_l \rightarrow l_i = l_l - 1$. Гиперболические члены, которые можно назвать друдевскими, практически исчезают в энергетическом слое $E_i - E_F = 2\sqrt{E_0 E_F}$. Третий член в фигурных скобках соотношения (4.11) обусловлен размерными эффектами. Его зависимость от E_i значительно более плавная, поскольку

$$E_i - E_F \lesssim \hbar\omega \ll E_F. \quad (4.12)$$

Соотношение между друдевской и размерной частями индуцированного изменения $\rho_i(\kappa q)$ (на поверхности Ферми) задается параметром

$$K_2 = \frac{\pi P^4}{Q} \frac{\omega}{\Gamma_2} \left(\frac{E_0 E_F}{\hbar\omega} \right)^3 \propto \frac{E_F^{3/2}}{\Gamma_2} \frac{\lambda^2}{a^3}, \quad (4.13)$$

который, как правило, меньше 1 (если $\omega = 10^4 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma_2 = 10^2 \text{ см}^{-1}$, $v_F = 1.4 \cdot 10^8 \text{ см/с}$, то $K_2 = 0.03$). Однако при $E_i - E_F = \hbar\omega$ на границе индуцированного изменения $\rho_i(\kappa q)$ размерная часть значительно превышает друдевскую.

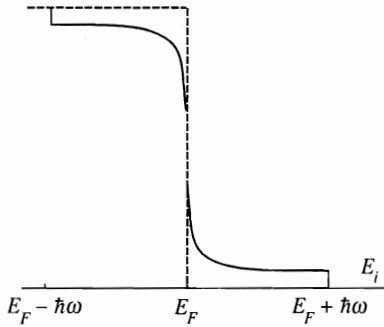


Рис. 4. Распределение электронов по энергиям с учетом вынужденных переходов. Штриховый график соответствует распределению Ферми при нулевой температуре

Аналогичный вид имеет зависимость от E_i для стимулированного изменения $\rho_i(\kappa q)$ в состояниях с $E_i < E_F$. Качественный ход зависимости $\rho_i(\kappa q)$ от E_i показан на рис. 4.

Друдевская часть полевого изменения $\rho_i(\kappa q)$ как функция E_i в качественном отношении подобна температурной деформации распределения Ферми. Принимая во внимание, что толщина гиперболического слоя ($2\sqrt{E_0 E_F} \sim 10^2\text{--}10^3 \text{ см}^{-1}$) если и превышает тепловую энергию, то не более чем на порядок, можно думать, что эта часть $\rho_i(\kappa q)$ в результате релаксации преобразуется непосредственно в квазиравновесное распределение с некоторой эффективной температурой. Размерная же часть в шкале энергий имеет ширину $\sim \hbar\omega \gg T$. Поэтому ее релаксация — релаксация «горячих электронов» — может происходить более сложным, многостадийным образом.

5. ОБСУЖДЕНИЕ

Остановимся прежде всего на последствиях выбора формы гамильтониана взаимодействия (1.2). Матричные элементы операторов (1.1) и (1.2) отличаются множителем ω_{mn}/ω , и поэтому при использовании оператора \mathbf{pA} (взамен \mathbf{dE}) члены рядов (3.3) и (3.5) содержали бы дополнительные множители

$$(\omega_{mn}/\omega)^2 = [E_0(\alpha_m^2 - \alpha_n^2)/\hbar\omega]^2, \quad (\omega_{mn}/\omega)^4 = [E_0(\alpha_m^2 - \alpha_n^2)/\hbar\omega]^4 \quad (5.1)$$

соответственно. В области резонанса ($\omega_{mn} = \omega$) факторы (5.1) не вносят ничего нового. Однако в области малых частот ($\omega_{mn} \ll \omega$) положение существенно иное: в членах ряда (3.3) остается комбинация $\alpha_m^2 \alpha_n^2 / (\alpha_m^2 - \alpha_n^2)$ и без резонансного знаменателя ряд не сходится. Поэтому при использовании формы (1.1) суммирование по областям малых и резонансных боровских частот должно проводиться совместно. В работе [6] проблема расходимости обходится априорным выделением друдевского слагаемого, идентичного случаю массивного образца. Такой прием явно непоследовательный, и с ним нельзя надеяться на правильность вычисления нелинейных составляющих поляризации шара. В отличие от (1.1), оператор \mathbf{dE} формирует быстро сходящийся ряд (3.3). Следовательно, для нашей задачи адекватной оказывается форма (1.2). Ее предпочтительность установлена и по отношению к другим нелинейным оптическим явлениям [8, 10].

Применение аппарата неприводимых сферических операторов, ставшего общепринятым в атомной спектроскопии после выхода в свет классической монографии [12], оказалось эффективным и в рассматриваемой задаче. В частности, суммирование по

магнитным числам легко проводится в линейном, кубическом и, вообще говоря, в любом приближении по амплитуде поля. Окончательные выражения получаются более простыми, компактными и обозримыми, нежели в системе декартовых координат, как это делалось в предыдущих работах (см. [6] и цитированную там литературу). Вектор C_σ (3.20) и тензор $I(\kappa q)$ образуются стандартной операцией тензорного произведения операторов (см., например, [12, § 14]). Наиболее употребительны линейная и круговая поляризация излучения. Для линейной поляризации (ось квантования направлена вдоль E) расчет дает

$$C_\sigma = C_0 \delta_{\sigma 0} = \frac{2}{5} E \delta_{\sigma 0}, \quad (5.2)$$

для круговой поляризации (ось z направлена вдоль волнового вектора)

$$C_\sigma = C_1 \delta_{\sigma 1} = \frac{3}{5} E \delta_{\sigma 1}. \quad (5.3)$$

Отношения изотропной ($\kappa = 0$) и анизотропной ($\kappa = 1$ и 2) частей в этих случаях равны соответственно $5 : 1$ и $5 : 4$.

В друдевском и размерном слагаемых D_σ превалируют соответственно вещественная и мнимая части. Это обстоятельство связано с общим положением, согласно которому вынужденные колебания в резонансных условиях обладают сдвигом фазы относительно вынуждающей силы на $\pi/2$, а в нерезонансных — на 0 или π . Данное замечание относится и к линейной, и к нелинейной составляющей D_σ (множитель i в выражении (3.23) и (3.25)).

Согласно формуле (3.28), соотношение между друдевскими и размерными частями определяется двумя малыми параметрами

$$\Gamma_2/\omega, \quad 2\sqrt{E_0 E_F}/\hbar\omega = v_F/a\omega. \quad (5.4)$$

В мнимой части $D_\sigma^{(1)}$ важно их отношение

$$K_1 = v_F/a\Gamma_2, \quad (5.5)$$

которое не зависит от частоты, задается только параметрами металла и при $a = 100 \text{ \AA}$, как правило, значительно больше 1 (например, для серебра, $v_F = 1.4 \cdot 10^8 \text{ см/с}$, $\Gamma_2 = 10^2 \text{ см}^{-1}$ и $a = 100 \text{ \AA}$, имеем $K_1 = 8$).

В мнимой части $D_\sigma^{(3)}$ те же параметры входят в ином отношении:

$$K_3 = \frac{1}{8} \left(\frac{\omega}{\Gamma_2} \right)^3 \left(\frac{2\sqrt{E_0 E_F}}{\hbar\omega} \right)^5 = \frac{v_F^5}{8\Gamma_2^3 a^5 \omega^2}. \quad (5.6)$$

Здесь фигурируют высокие степени параметров, в том числе частоты света, и K_3 может быть как больше, так и меньше 1 . Например, в случае $a = 100 \text{ \AA}$, $\Gamma_2 = 10^2 \text{ см}^{-1}$, $\lambda = 1 \text{ мкм}$ имеем $K_3 = 0.3$, но вариация a и ω в 1.5 – 2 раза изменяет значение K_3 на порядок. Таким образом, в зависимости от конкретных условий определяющую роль могут играть как друдевские, так и размерные (квантовые) эффекты.

В вопросе об индуцированном изменении заселенности (разд. 4) фигурирует параметр K_2 (4.13), который для принятых выше численных значений существенно меньше

1, т.е. вблизи поверхности Ферми главный нелинейный эффект друдевский. Однако при $E_i - E_F \approx \hbar\omega$ основным оказывается размерный эффект (см. рис. 4).

Важным, по нашему мнению, результатом является зависимость друдевской нелинейности от частоты поля. Согласно формуле (3.17), вещественная часть нелинейной составляющей дипольного момента $D_{\sigma D}^{(3)}$ обратно пропорциональна четвертой степени частоты. Этот результат физически представляется вполне ясным: множитель $(\omega + i\Gamma_2)^{-2}$ задает частотную зависимость «контура линии поглощения» свободными электронами (как и в $D_{\sigma D}^{(1)}$), а множитель $(ea/\hbar\omega)^2 I_0$ представляет собой параметр насыщения, определяющий изменение заселенностей уровней. Иными словами, имеет место прямая аналогия с формулой Карплюса–Швингера [28], которая описывает эффект насыщения в двухуровневой модели. В методическом отношении зависимость $D_{\sigma D}^{(3)} \propto \omega^{-4}$ есть непосредственное следствие выбора оператора взаимодействия в форме dE . В теории [6], основанной на гамильтониане (1.1), получается существенно иная зависимость $D_{\sigma D}^{(3)} \propto \omega^{-7}$. Поэтому, в частности, выводы работы [6] об относительной роли друдевской и размерной составляющих не соответствуют истинному положению дел. По этой же причине представляются сомнительным и сопоставление в [6] результатов теории и эксперимента.

Аналогом параметра насыщения для резонансного вклада в $D_{\sigma a}^{(3)}$ служит комбинация $(ea/\hbar)^2 I_0 / \Gamma_1 \Gamma_2$, содержащая, взамен ω^2 , скорости релаксации заселенности Γ_1 и поляризации Γ_2 . Такая структура параметра вполне отвечает представлениям о насыщении при резонансном поглощении.

Частотная зависимость размерной составляющей $D_{\sigma a}^{(3)} \propto \omega^{-7}$, совпадающая с полученной в [6], обусловлена уменьшением матричных элементов d_{mn} с увеличением собственных частот ω_{mn} , дающих резонансный вклад в $D_{\sigma a}^{(3)}$ (см. формулу (2.6)).

Оценим численное значение параметра насыщения $(ea/\hbar\omega)^2 I_0$, характеризующего степень проявления нелинейных эффектов. Выражая $W = (c/8\pi)I_0$, a и λ в МВт/см², 10 нм и мкм соответственно:

$$I_0 = \frac{8\pi}{c} W = \frac{8\pi}{c} 10^{13} \tilde{W} \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}, \quad a = 10^{-6} \tilde{a} \cdot 10 \text{ нм}, \quad \lambda = 10^{-4} \tilde{\lambda} \text{ мкм},$$

находим

$$(ea/\hbar\omega)^2 I_0 = 0.49 \cdot 10^{-3} \tilde{W} \tilde{a}^2 \tilde{\lambda}^2. \quad (5.7)$$

Таким образом, при мощности излучения $W = 1$ МВт/см², радиусе частицы $a = 10$ нм и длине волны $\lambda = 1$ мкм параметр насыщения составляет 0.05%.

Отметим два обстоятельства, усиливающие нелинейные эффекты. Согласно формуле (3.28), $D_{\sigma a}^{(3)}$ пропорционален множителю Γ_2/Γ_1 , который по порядку своей величины может равняться 10 [6]. Второе обстоятельство связано с отличием внешнего поля E_0 , задающего W , от поля E внутри шара, входящего в формулы для D_{σ} [6, 29]:

$$E = f E_0, \quad f = [1 + (\varepsilon - \varepsilon_0)/3\varepsilon_0]^{-1}, \quad (5.8)$$

где ε и ε_0 — диэлектрические проницаемости шара и окружающей среды. В области спектра вблизи точки, где $\text{Re}[1 + (\varepsilon - \varepsilon_0)/3\varepsilon_0] = 0$, значение $|f|$ может быть большим. Поскольку в кубические члены входит $f|f|^2$, соответствующее усиление нелинейных эффектов оказывается значительным.

Общий результат проведенного анализа состоит в том, что к вырожденному электронному газу в металлических частицах вполне приложимы подход, идеи и методы

нелинейной спектроскопии, развитые ранее для атомов и молекул [13, 14]. Поэтому, в частности, большой интерес представляет применение в данном случае мощного метода пробного поля, в котором нелинейные интерференционные эффекты приводят к ярким поляризационным и спектральным явлениям³⁾.

Автор благодарен В. П. Сафонову за обсуждение вопросов, затронутых в статье, и ряд высказанных соображений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-19331) и Международного научного фонда (грант № 86_р).

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Для корней функций Бесселя имеют место формулы [21]

$$\alpha_{nl} = \pi(n + l/2) - \frac{l(l+1)}{2\pi(n + l/2)} \left\{ 1 + \frac{7l(l+1) - 6}{3 [2\pi(n + l/2)]^2} + \dots \right\}, \quad n \gg l, \quad (\text{A.1})$$

$$\alpha_{nl} = l + 1/2 + Q_{1n}(l + 1/2)^{1/3} + Q_{2n}(l + 1/2)^{-1/3} + \dots, \quad n \ll l. \quad (\text{A.2})$$

В случае $l = 0$ соотношение (A.1) точное:

$$\alpha_{n0} = \pi n, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{A.3})$$

В ограниченном интервале изменения n, l справедлива интерполяционная формула

$$\alpha_{nl} = Q_{nl}n + P_{nl}l + R_{nl}, \quad (\text{A.4})$$

причем коэффициенты Q_{nl}, P_{nl}, R_{nl} слабо зависят от nl . Выполняются неравенства

$$Q_{nl} \geq \pi, \quad 1 < P_{nl} \leq \pi/2. \quad (\text{A.5})$$

Равенства $P_{nl} = \pi/2, Q_{nl} = \pi$ имеют место при $l = 0$, а $P_{nl} = 1$ при $l \rightarrow \infty$.

В случае $\alpha_F = 120$ оказывается, что на поверхности Ферми, в интервале $70 \leq l \leq 110$, где (благодаря статвесу $2l + 1$) сосредоточена приблизительно половина состояний,

$$10 > n > 1, \quad 4 < Q_{nl} < 7, \quad 1.2 > P_{nl} > 1.03.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ В

В определении обобщенной ζ -функции Римана [19, 20],

$$\zeta(s, v) = \sum_{k=0}^{\infty} (k + v)^{-s}, \quad (\text{B.1})$$

³⁾ При расчете действия пробного поля в работе [27] нелинейные интерференционные эффекты во внимание не приняты.

выделим первые члены ряда $k = 0, 1, \dots, m$, а в остальных заменим $k + v$ с помощью равенства

$$\Gamma(s)(k+v)^{-s} = \int_0^{\infty} \exp[-(k+v)z] z^{s-1} dz \quad (\text{B.2})$$

и просуммируем ряд. После простых преобразований находим

$$\zeta(s, v) = \sum_{k=0}^m (k+v)^{-s} + \frac{1}{(s-1)(m+v+1/2)} \left\{ 1 - \frac{1}{\Gamma(s-1)} \int_0^{\infty} \left[1 - \frac{u}{\text{sh } u} \right] e^{-\chi} \chi^{s-2} d\chi \right\}, \quad (\text{B.3})$$

$$u = \chi / (1 + 2m + 2v).$$

Коэффициент перед фигурными скобками совпадает с оценкой остаточного ряда интегралом (оценка сверху). Интеграл в фигурных скобках положителен, убывает с ростом m и v и может быть отброшен:

$$\zeta(s, v) = \sum_{k=0}^m (k+v)^{-s} + (s-1)^{-1} (m+v+1/2)^{1-s}. \quad (\text{B.4})$$

При малых v и больших s хорошая точность обеспечивается выделением одного члена ($m = 0$):

$$\zeta(s, v) = \frac{1}{v^s} \left\{ 1 + \frac{v}{s-1} \left(\frac{v}{v+1/2} \right)^{s-1} \right\}. \quad (\text{B.5})$$

В области $0 < v < 1$, $s > 2$ при $m = 0$ и $m = 1$ выражение (B.4) содержит ошибку, не превышающую 2% и 0.3% соответственно.

Литература

1. J. C. Maxwell-Garnett, Phil. Trans. R. Soc. London **203**, 385 (1904); **205**, 237 (1906).
2. G. Mie, Ann. Phys. (Leipzig) **25**, 377 (1908).
3. В. Л. Гинзбург, Г. П. Могулевич, УФН **55**, 469 (1955).
4. A. Kawabata and R. Kubo, J. Phys. Soc. Jap. **21**, 1765 (1966).
5. Л. П. Горьков, Г. М. Элиашберг, ЖЭТФ **48**, 1407 (1965).
6. F. Nache, D. Ricard, and C. Flytzanis, JOSA B **3**, 1647 (1986).
7. Н. Бломберген, *Нелинейная оптика*, Мир, Москва (1966).
8. Н. Б. Делоне, В. П. Крайнов, *Атом в сильном световом поле*, Атомиздат, Москва (1978).
9. Ю. А. Ильинский, Л. В. Келдыш, *Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом*, Изд. МГУ, Москва (1989).
10. Ф. В. Бункин, ЖЭТФ **50**, 1685 (1966).
11. В. М. Галицкий, Б. М. Карнаков, В. И. Коган, *Задачи по квантовой механике*, Наука, Москва (1981).
12. И. И. Собельман, *Введение в теорию атомных спектров*, Физматгиз, Москва (1963); Наука, Москва (1977).

13. С. Г. Раутиан, Г. И. Смирнов, А. М. Шалагин, *Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул*, Наука, Новосибирск (1979).
14. S. G. Rautian and A. V. Shalagin, *Kinetic Problems of Nonlinear Spectroscopy*, North-Holland, Amsterdam-Oxford, (1991).
15. А. Эдмондс, в сб. *Деформация атомных ядер*, Изд-во Иностран. лит-ра, Москва (1958).
16. М. И. Дьяконов, В. И. Перель, *ЖЭТФ* **47**, 1483 (1964).
17. Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский, *Квантовая теория углового момента*, Наука, Москва (1975).
18. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1974).
19. Г. Бейтман, А. Эрдейи, *Высшие трансцендентные функции*, т. 1, Наука, Москва (1979).
20. Э. Г. Уиттекер, Дж. Н. Ватсон, *Курс современного анализа*, ч. 2, Физматгиз, Москва (1963).
21. *Справочник по специальным функциям*, под ред. М. Абрамовица и И. Стигана, Наука, Москва (1979).
22. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ч. 1, Наука, Москва (1976).
23. А. Вильсон, *Квантовая теория металлов*, ОГИЗ-Гостехиздат, Москва-Ленинград (1941).
24. М. И. Каганов, И. М. Лифшиц, Л. В. Танатаров, *ЖЭТФ* **31**, 232 (1956).
25. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Физическая кинетика*, Наука, Москва (1979).
26. R. N. M. Groeneveld, R. Sprik, and A. Lagendijk, *Phys. Rev. B* **51**, 11433 (1995).
27. J.-Y. Bigot, J.-C. Merle, O. Cregut, and A. Daunois, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4702 (1995).
28. R. Karplus and J. A. Schwinger, *Phys. Rev.* **73**, 1020 (1948).
29. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982).