非线性光学

王奎雄 主编

国防工业出版社

非线性光学

王奎雄 主编

国防工业出版社

内容简介

本教材是为光学专业硕士研究生学习非线性光学课程而编写的。其中除对非线性光学的基本理论进行了较为全面的论述外，还较为仔细、深入地讨论了一些与应用技术密切相关的基本现象、基本效应与基本实验技术。

本书也可作为有关专业硕士研究生的参考教材，以及光学专业科技人员和大专院校教师和高年级学生的参考用书。

非线性光学

王奎雄 主编

国防工业出版社出版、发行

（北京市车公庄西路老虎庙七号）

新华书店经售

大兴兴达印刷厂印装

787×1092 1/16 印张15 345千字

1988年11月第一版 1988年11月第一次印刷 印数：0,001—1,280册

ISBN 7-118-00352-2/O22 定价：3.00元

前　言

这本教材是编者在长春光机学院光学物理系给硕士研究生讲授的非线性光学课程的基础上，经过修改、增删写成的。根据原兵器工业部1984年末有关教材会议的要求，本教材是光学专业硕士研究生使用的，同时兼顾大学本科生高年级选修课的需要。稍后，我们仔细分析了这一分支学科本身以及有关高校在这方面教学的状况，经过充分讨论，确定了本书现有的这些章节。但激光出现之后，光学特别是非线性光学的新效应、新现象大量被发现，甚至超过历史上所发现的光学效应的总和，而且其发展速度是前所未有的。在这样浩瀚的材料和不寻常的发展速度面前，现有的选择所涉及的内容很难概括全貌。

本教材兼顾了基本理论和应用技术两个方面；在安排上力求由浅入深，并照顾到整体的系统性和逻辑性。对早期和晚期的发展，根据具体情况，给予了适当的篇幅。

本书共分九章。头两章是非线性光学的基本理论部分，包括非线性光学极化率理论和波在非线性介质中的传播理论。第三、四、五各章是最经常接触到的，有些是广为应用的非线性现象，如谐波产生，频率变换，四波混频，参量振荡以及受激散射等。第六章讨论非线性光学材料，但没有过多收入这方面的一般性内容，而是着重给出了某些化合物，特别是一些半导体化合物极化率计算的模型方法，意在引导读者如何从可与实验相比较的角度去考虑理论计算程序。第七章是瞬态相干效应，与超短激光脉冲技术相呼应。第八章给出了几个比较典型的非线性光谱学方法的基本理论与实践。最后一章讨论了光学双稳态现象，一个可望在光学计算机开发中得到应用的重要现象。

本教材的内容是按80学时要求安排的，但实际讲授可能需要更多一些的时数。作为高年级大学生的选修课，可根据具体情况，选择其中部分内容讲授。学习本课程之前，必须先修完光学原理、量子力学（Ⅱ）、固体理论等课程。

本书初稿的第一、二、三、四、六各章由王奎雄编写，第七、八、九各章由马俊芝编写，第五章由李卓编写。最后由王奎雄统稿并修改定稿。

在讨论本书的编写纲要时，哈尔滨工业大学王雨三副教授，北京理工大学李家泽副教授，华东工学院罗必凯副教授都提出了很多有益的意见。

本教材经过浙江大学范琦康教授的认真审查，提出了许多宝贵建议，使编者受益非浅，复旦大学钱士雄副教授也对本书提出一些很好的修改意见，对我们帮助很大。在此，谨向他们表示衷心的感谢。

本书的责任编委是北京理工大学魏光辉教授。

由于编者水平所限，疏漏甚或错误之处在所难免，希望读者提出批评和指正。

Ⅱ

目 录

主要符号表

B	磁感应强度
c	光速
D	电位移
e	电子电荷
d	非线性系数
E, $\mathscr{E}$	光场复振幅，实振幅
G, g	增益系数
H	哈密顿量
I	辐射能流率（光强）
J	电流密度
K, k	波矢
k_B	玻尔兹曼常数
m	质量
n	折射率
N	粒子数密度
p	偶极矩
P	极化强度；功率
T	温度；时间
T_1	纵向弛豫时间
T_2	横向弛豫时间
W	高斯束束腰半径
α	电场损失系数；吸收系数
α, β	极化系数
γ	旋磁比
γ, Γ	衰减因子
ϵ_0	真空电容率
ϵ_r	相对介电常数
χ	极化率
λ	波长
ρ	密度算符
ω	圆频率
Ω	立体角；角速度；
μ	磁矩

绪　论

自从夫琅肯（Franken）等人 1961 年从实验上观察到了光学二次谐波现象[1]时起，非线性光学开始逐渐形成为光学的一门分支学科。近 30 年的时间里，非线性光学经历了几个发展阶段[2]。至今，就其涉及的范围以及在技术应用上的潜在可能性来看，可以说超过了以往的线性光学。

光学现象和任何其它物理现象一样，从根本上来说应当是非线性的，线性行为只是在一定条件下的近似。在以往的线性光学中，介质对外加光场的响应，如以光电场和介质的极化强度来表示，可以写成

$$\vec{P}=\epsilon_0\overleftrightarrow{\chi}^{(1)}\cdot\vec{E}$$

当光电场的强度更高时，上述表示必须代之以

$$\vec{P}=\epsilon_0(\overleftrightarrow{\chi}^{(1)}\cdot\vec{E}+\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}:\vec{E}\vec{E}+\overleftrightarrow{\chi}^{(3)}\vdots\vec{E}\vec{E}\vec{E}+\cdots)$$

从这个表达式中可以看出，以往的线性光学只与其中的第一项有关，即场强较低可以忽略非线性项的结果。非线性光学所研究的是极化强度与场成非线性关系的光学现象。这也是通常称为“非线性”的原因。然而，上述展开式在物理上有意义的条件是级数必须收敛。当场强更高乃至不能保证级数收敛时，就无法采用这种级数展开的方法来处理有关的问题，必须寻求其它的方式。广泛地来说，凡表示介质对外加光场响应特性的量与所加场的强度有关的光学现象都属于非线性光学的范畴。

非线性光学一方面研究光辐射在非线性介质中传播时由于和介质的非线性相互作用自身所受的影响；另一方面则研究介质本身在光场作用下所表现出的特性，并由此来推知介质的内部结构及其变化。这后者是非线性光谱学的任务。由于非线性光谱学方法较之以前的光谱法有着高得多的光谱分辨能力以及时间分辨能力，加之其与介质内部更多的结构细节相关联，因此就有可能向人们提供更多的物质结构信息。尤其是化学反应过程中产生物的动态行为，以及生物分子的生化过程等的研究都依赖于非线性光谱技术的发展。因此，人们特别重视非线性光谱学的进展[3,4]。

对已经研究得比较成熟的一些非线性光学效应，人们还要向新的领域开拓。短波长的相干辐射虽然也可用激光器直接产生，但并非没有困难。用非线性光学方法产生更短波长的相干辐射是一条可行的途径。另一个极端就是产生远红外可调谐相干辐射。用非线性方法产生红外辐射已有许多工作[5]，但现在的问题是制造更强有力的辐射源。

介质光波导以及光通讯系统中的非线性光学现象会直接影响光通讯技术的发展。因此，这方面的研究不会衰减。

光学双稳现象与光学信息存储和处理技术有关，因此有关的研究工作和向实用化方向发展将继续受到特别的注意。

为了适应技术发展的需要，除了探寻新的非线性效应而外，一个很重要的工作就是寻求新的非线性光学材料。人们很自然地要追求更高次的非线性效应，对此，非线性光学极化率更大的材料是至关重要的。当然，同时要考虑其光学稳定性，以抵抗更强的光

场可能带来的损伤。以往大量应用的非线性光学材料基本上是介电晶体，都是无机物质。而很多有机材料所表现出的光学非线性效应要比无机介质的大，聚合物材料也具有类似的性质[6,7]。因此，在以后的发展中，有机的非线性光学介质可能会占有重要的地位。

与光的量子本性密切相关的两个效应——压缩态和反聚束效应，由于其量子起伏的降低，似乎可在通讯系统中得到重要应用。它们可由激光与物质的非线性相互作用产生[8,9]，因此，将它们作为非线性光学范畴内的现象来研究是理所当然的。这两个方面大概会继续引起人们的兴趣。

非线性光学其它方面的一些问题[4,10]，在已有的工作基础上，也会受到不同程度的重视而有所进展。

一切学科的发展都以社会和技术上的需求为其推动力；而学科的进展又为技术上的进步提供更广泛的可能性。非线性光学亦是如此，它的应用会渗入到不同的技术领域，扩大这方面的研究应该是很多光学专业工作者的任务。

参考文献

〔1〕 P. A. Franken et al.: Phys. Rev. Lett., 7 (1961) 118

〔2〕 Y. R. Shen: Rev. Modern Phys., 48 (1976) 1

〔3〕 С. А. Ахманов: Природа, 9 (1978) 15

〔4〕 N. Bloembergen: IEEE J. Q. E., QE-20 (1984) 556

〔5〕 Nonlinear Infrared Generation, ed. Y. R. Shen, Springer-Verlag, Berlin, 1977

〔6〕 K. D. Singer et al.: Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng., 578 (1985) 130

〔7〕 A. F. Garito: Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 567 (1986) 51

〔8〕 S. Kielich et al.: Optica Acta, 32 (1985) 1023

〔9〕 R. Tanas et al.: Optica Acta, 31 (1984) 81

〔10〕 R. Fischer: Ann. Phys., 43 (1986) 455

第一章 非线性光学极化率理论

根据经典电磁场理论、本书所讨论的光学非线性现象的产生是由于电磁场与物质体系中带电粒子相互作用，使电荷分布发生畸变的结果。这种畸变所形成的分布多极矩，主要是偶极矩中的非线性部分将辐射出与所加场频率不同的新频率电磁场。对同一介质，外加电磁场的强度越高，这种效应越明显。而对不同介质，尽管所加外场的强度相同，介质所表现出来的非线性效应也各异。这是由于各种介质固有的非线性极化率不同所致。因此，非线性光学极化率及其普遍规律的研究属于非线性光学的基本理论内容之一。

象通常所采用的方法一样，我们也从两个方面研究极化率的性质。其一，是根据某些一般性的原理，讨论非线性极化率的普遍性能，而不涉及具体物质体系的特性。其二，是把非线性极化率与物质体系中带电粒子能态变化联系起来，从而能够给出该物质极化率的具体量值表达式。后者需要应用量子力学来处理问题，并给出相应的表达式。

我们首先讨论头一种方法，从麦克斯韦方程入手，引出介质对外加电场的响应函数，然后给出极化率的定义，并论述它的一般性质。有了这些基础之后，再来讨论后一种方法。

§1.1 介质中的麦克斯韦方程与介质的电磁性质方程

介质中的麦克斯韦方程为

$$\nabla\times\vec{E}=-\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}\tag{1.1}$$

$$\nabla\times\vec{H}=\vec{J}_f+\frac{\partial\vec{D}}{\partial t}\tag{1.2}$$

$$\nabla\cdot\vec{D}=\rho_f\tag{1.3}$$

$$\nabla\cdot\vec{B}=0\tag{1.4}$$

其中$\vec{J}_f$和ρ_f为自由电流密度和自由电荷密度分布。因为我们所感兴趣的是感生极化，因此可以假定$\rho_f=0$，$\vec{J}_f=0$。于是上述方程就简化为

$$\nabla\times\vec{E}=-\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}\tag{1.5}$$

$$\nabla\times\vec{H}=\frac{\partial\vec{D}}{\partial t}\tag{1.6}$$

$$\nabla\cdot\vec{D}=0\tag{1.7}$$

$$\nabla\cdot\vec{B}=0\tag{1.8}$$

这组方程虽然反映出介质中电磁场互相激发而运动的规律．但若没有和介质本身的特性相关联的方程，也还不能解决实际问题。因此必须给出介质的电磁性质方程，即通常所谓的物质方程

$$\vec{B}=\mu\vec{H}\tag{1.9}$$

$$\vec{D}=\epsilon\vec{E} \tag{1.10}$$

通常只涉及与电场 $\vec{E}$ 有关的方程的解，所以对后一方程加以讨论。由电动力学可知，电位移矢量 $\vec{D}$ 为

$$\vec{D}=\epsilon\vec{E}=\epsilon_0\vec{E}+\vec{P} \tag{1.11}$$

式中的 $\vec{P}$ 是介质的极化强度，ϵ_0 为真空电容率。可以将 $\vec{P}$ 分成两部分，即与电场 $\vec{E}$ 成线性关系与非线性关系的项 $\vec{P}^L$ 和 $\vec{P}^{NL}$。在电场强度低时，可以忽略非线性项 $\vec{P}^{NL}$ 的影响，只保留线性项 $\vec{P}^L$ 就可以了，这正是线性光学中所采用的处理问题的方法。当电场强度比较强而又不特别强时，可以将非线性部分写成级数形式，并根据具体情况保留不同级次的非线性项。一般形式则是

$$\vec{P}^{NL}=\vec{P}^{(2)}+\vec{P}^{(3)}+\cdots\cdots\vec{P}^{(n)}+\cdots\cdots \tag{1.12}$$

其中 $\vec{P}^{(n)}$表示和电场 $\vec{E}$ 的 n 次方有关的极化强度，可以称为 n 级极化强度。这里只考虑偶极极化强度，完全忽略电四极极化及其它多极极化。以后凡是未加说明，都取这种近似，称为偶极近似。对各级极化强度则可以写出[1]

$$\vec{P}^{(1)}(t)=\int_{-\infty}^{t}\epsilon_0\overleftrightarrow{Q}^{(1)}(t,\ t')\cdot\vec{E}(t')dt' \tag{1.13}$$

$$\vec{P}^{(2)}(t)=\int_{-\infty}^{t}dt'\int_{-\infty}^{t'}\epsilon_0\overleftrightarrow{Q}^{(2)}(t,\ t',\ t'')\cdot\vec{E}(t')\vec{E}(t'')dt'' \tag{1.14}$$

等等。其中$\overleftrightarrow{Q}^{(1)}$和$\overleftrightarrow{Q}^{(2)}$为二阶和三阶张量，它们将电场和有关的极化强度联系起来，表明介质对外加电场的响应特性。

在上述表示式中，没有给出空间变量，因为电场与极化强度的空间变量是相同的。这相当于忽略介质与场相互作用的非定域性，即认为某一特定点的极化是作用在该点的场所引起的，而与该点周围区域其它点的场无关。我们暂时采用这种相互作用的定域近似。

为了计算上的方便，本书中将采用电场强度的复数表示法，即对单频率电场将写成

$$\vec{E}(\vec{r},\ t)=\frac{1}{2}[\vec{E}(\omega)e^{-i\omega t}+\vec{E}^*(\omega)e^{i\omega t}] \tag{1.15}$$

其中

$$\vec{E}(\omega)=\vec{\mathscr{E}}(\vec{r})e^{i\varphi(\vec{r})}$$

$\vec{\mathscr{E}}(\vec{r})$ 为实振幅，若取单频率平面波，则可以写成

$$\vec{E}(\omega)=\vec{\mathscr{E}}(\vec{r})e^{i[\vec{K}\cdot\vec{r}+\phi(\vec{r})]}=\vec{E}(\vec{r})e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$$

$\vec{E}(\vec{r})$ 为复振幅。由前式还可以写出

$$\vec{E}^*(\omega)=\vec{E}(\vec{r})e^{-i\varphi(\vec{r})}=\vec{E}(-\omega)$$

对于极化强度，可以采用同样的表示方法，即

$$\vec{P}(\vec{r}\cdot t)=\frac{1}{2}[\vec{P}(\omega)e^{-i\omega t}+\vec{P}^*(\omega)e^{i\omega t}]$$

当然可以按上述的同样方式，引入相应各量的表达式。

§1.2 介质的极化响应函数

现在我们来研究式（1.13）及式（1.14）中的 $\overleftrightarrow{Q}^{(1)}$ 及 $\overleftrightarrow{Q}^{(2)}$ 的性质。它们的一般形式将受时间不变性原理的限制。所谓时间不变性原理是指介质的动力学性质与时间原点无关，即驱动电场的时间位移只是使感生极化存在同样的时间位移。如果电场 $\vec{E}(t)$感生一极化强度 $\vec{P}(t)$，则电场 $\vec{E}(t+T)$ 必定感生出极化强度 $\vec{P}(t+T)$，其中T为任意的时间位移。

这样，如以 $t+T$ 代替式（1.13）中的 t，则有

$$\vec{P}^{(1)}(t+T)=\int_{-\infty}^{t+T}\epsilon_0\overleftrightarrow{Q}^{(1)}(t+T,\ t')\cdot\vec{E}(t')dt' \tag{1.16}$$

根据时间不变性原理，$\vec{P}^{(1)}(t+T)$ 一定等于场 $\vec{E}(t+T)$ 所感生的线性极化强度，因而有

$$\begin{aligned}\vec{P}^{(1)}(t+T)&=\int_{-\infty}^{t}\epsilon_0\overleftrightarrow{Q}^{(1)}(t,\ t')\cdot\vec{E}(t'+T)dt'\\&=\int_{-\infty}^{t+T}\epsilon_0\overleftrightarrow{Q}^{(1)}(t,\ t'-T)\cdot\vec{E}(t')dt'\end{aligned} \tag{1.17}$$

比较式（1.16）与式（1.17）可知，对所有的 t，t'和T必有

$$\overleftrightarrow{Q}^{(1)}(t+T,\ t')=\overleftrightarrow{Q}^{(1)}(t,\ t'-T) \tag{1.18}$$

令其中的 $t=0$，并以 t 代替其中任意的T，则有

$$\overleftrightarrow{Q}^{(1)}(t,\ t')=\overleftrightarrow{Q}^{(1)}(0,\ t'-t) \tag{1.19}$$

由此可见。$\overleftrightarrow{Q}^{(1)}(t,\ t')$ 只和时间 t 和t'之差有关，而和它们各自的值无关。这样，就可以写成

$$\overleftrightarrow{Q}^{(1)}(t,\ t')=\overleftrightarrow{R}^{(1)}(t'-t)=\overleftrightarrow{R}^{(1)}(\tau) \tag{1.20}$$

于是就有

$$\vec{P}^{(1)}(t)=\int_{-\infty}^{t}\epsilon_0\overleftrightarrow{R}^{(1)}(t'-t)\cdot\vec{E}(t')dt'=\int_{-\infty}^{0}\epsilon_0\overleftrightarrow{R}^{(1)}(\tau)\cdot\vec{E}(t+\tau)d\tau \tag{1.21}$$

其中 $\overleftrightarrow{R}^{(1)}(\tau)$ 是二阶张量，可以称为介质的线性极化响应函数。此函数的具体形式还受到二个条件的限制，第一，当τ取正值时，它应当等于零。这就保证了 $\vec{P}^{(1)}(t)$ 只与时间比 t 小的那些场有关。事实上，这是因果性条件。式（1.21）的具体形式也表明了这一点。第二，$\overleftrightarrow{R}^{(1)}(t)$ 必须是实的，这样可以保证场为实函数时 $\vec{P}^{(1)}$ 必定是实的。这是现实性条件的要求。

对 $\vec{P}^{(2)}(t)$，可以应用完全类似的讨论方法给出函数 $\overleftrightarrow{Q}^{(2)}(t,\ t',\ t'')$ 的具体形式，它是三阶张量，但应当注意到，虽然 $\overleftrightarrow{Q}^{(2)}$ 唯一地确定了 $\vec{P}^{(2)}(t)$，但 $\overleftrightarrow{Q}^{(2)}(t,\ t',\ t'')$ 本身却不是唯一的。为了说明这一点，可将 $\overleftrightarrow{Q}^{(2)}$ 表示为对称部分与反对称部分之和

$$Q^{(2)}_{ijk}(t,\ t',\ t'')=S^{(2)}_{ijk}(t,\ t',\ t'')+A^{(2)}_{ijk}(t,\ t',\ t'') \tag{1.22}$$

此处

$$S^{(2)}_{ijk}(t,\ t',\ t'')=\frac{1}{2}\left[Q^{(2)}_{ijk}(t,\ t',\ t'')+Q^{(2)}_{ikj}(t,\ t'',\ t')\right]$$

$$A_{ijk}^{(2)}(t, t', t'') = \frac{1}{2}[Q_{ijk}^{(2)}(t, t', t'') - Q_{ikj}^{(2)}(t, t'', t')]$$

它们在指标$\{jt'\}$，$\{kt''\}$交换时分别是对称的和反对称的。我们写出二级极化的分量表达式

$$P_i^{(2)}(t) = \int_{-\infty}^{t} dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \epsilon_0 Q_{ijk}^{(2)} E_j(t') E_k(t'') \tag{1.23}$$

其中i、j、k表示笛卡尔坐标的三个分量，而且沿用爱因斯坦的简化求和表示法，即对重复的脚标求和。如果在式（1.23）中进行指标交换，可以看出，反对称部分$A_{ijk}^{(2)}(t, t', t'')$对$P_i^{(2)}(t)$没有贡献，因此可以是任意的。为了消除$Q_{ijk}^{(2)}(t, t', t'')$中的这种任意性，我们可以令反对称部分为零。这样，$\overleftrightarrow{Q}^{(2)}$就是唯一的，而且是对称的，即

$$Q_{ijk}^{(2)}(t, t', t'') = Q_{ikj}^{(2)}(t, t'', t') \tag{1.24}$$

应用时间不变性原理，则可按如前同样的处理方法，得出

$$\overleftrightarrow{Q}^{(2)}(t+T, t', t'') = \overleftrightarrow{Q}^{(2)}(t, t'-T, t''-T) \tag{1.25}$$

对所有的t、T、t'、t''都成立。在其中令$t=0$，然后以t代替T，则可求出$\overleftrightarrow{Q}^{(2)}$只与时间差$t'-t$，$t''-t$有关，因而可以写出

$$\overleftrightarrow{Q}^{(2)}(t, t', t'') = \overleftrightarrow{Q}^{(2)}(0, t'-t, t''-t) \tag{1.26}$$

进一步可写成

$$\overleftrightarrow{Q}^{(2)}(t, t', t'') = \overleftrightarrow{R}^{(2)}(t'-t, t''-t) = \overleftrightarrow{R}^{(2)}(\tau', \tau'') \tag{1.27}$$

与前类似，称$\overleftrightarrow{R}^{(2)}$为二级极化响应函数。根据因果性条件，当$\tau'$或$\tau''$取正值时，$\overleftrightarrow{R}^{(2)}$应为零，而现实性条件则要求$\overleftrightarrow{R}^{(2)}$是实函数。

类似地，可以将上述讨论推广到n级极化。首先，定义对称形式的函数

$$\overleftrightarrow{Q}^{(n)}(t, t', t'', \cdots\cdots) = \frac{1}{n!}\sum_P \overleftrightarrow{Q}^{(n)}(t, t', t'', \cdots\cdots) \tag{1.28}$$

式中$\sum\limits_P$表示对所有的t'，t''……置换所得的项求和。而应用时间不变性原理就有

$$\begin{aligned}\overleftrightarrow{Q}^{(n)}(t, t', t'', \cdots\cdots) &= \overleftrightarrow{R}^{(n)}(t'-t, t''-t, \cdots\cdots)\\ &= \overleftrightarrow{R}^{(n)}(\tau', \tau'', \cdots\cdots)\end{aligned} \tag{1.29}$$

式中$\overleftrightarrow{R}^{(n)}$为$(n+1)$阶张量，称为$n$级极化响应函数。根据因果性条件和现实性条件可知，当τ'或τ''……为正值时，$\overleftrightarrow{R}^{(n)}$应为零，而且$\overleftrightarrow{R}^{(n)}$应是实函数。由式（1.28）还可以看出，在$\{j\tau'\}$，$\{k\tau''\}$……交换时，$\overleftrightarrow{R}^{(n)}$是不变的，即

$$\overleftrightarrow{R}^{(n)}(\tau', \tau'', \cdots\cdots) = \frac{1}{n!}\sum_P \overleftrightarrow{R}^{(n)}(\tau', \tau'', \cdots\cdots) \tag{1.30}$$

我们称这种对称性为固有置换对称性。

§1.3 极化率张量

根据各级极化响应函数就可以确定极化强度，这样就可以对介质的光学性能给出完整的描述。但通常并不使用响应函数，而是用极化率张量来描述介质的性质。这是因为一般都把电场表示成傅里叶积分，展成各个频率的傅里叶分量之和，以便和经常应用某些频率的单频辐射场相对应。而与$\vec{E}(\omega)$相应的极化强度的傅里叶变换$\vec{P}(\omega)$和

$\vec{E}(\omega)$ 就是由极化率张量联系起来的。为了明确地表示出这一点，取 $\vec{E}(t)$ 的傅里叶积分

$$\vec{E}(t)=\int_{-\infty}^{\infty}E_F(\omega)e^{-i\omega t}d\omega \tag{1.31}$$

将其代入式（1.21），则得

$$\vec{P}^{(1)}(t)=\int_{-\infty}^{\infty}\epsilon_0\overleftrightarrow{R}^{(1)}(\tau)e^{-i\omega\tau}d\tau\cdot\int_{-\infty}^{\infty}d\omega\vec{E}_F(\omega)e^{-i\omega t}$$

其中如令

$$\overleftrightarrow{\chi}^{(1)}(\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}\overleftrightarrow{R}^{(1)}(\tau)e^{-i\omega\tau}d\tau \tag{1.32}$$

则按定义，$\overleftrightarrow{\chi}^{(1)}(\omega)$ 就是线性极化率张量。于是

$$\vec{P}^{(1)}(t)=\epsilon_0\int_{-\infty}^{\infty}\overleftrightarrow{\chi}^{(1)}(\omega)\vec{E}_F(\omega)e^{-i\omega t}d\omega \tag{1.33}$$

若再取 $\vec{P}^{(1)}(t)$ 的傅里叶积分

$$\vec{P}^{(1)}(t)=\int_{-\infty}^{\infty}\vec{P}_F(\omega)e^{-i\omega t}d\omega \tag{1.34}$$

则由于各个频率的相应量要相等，因此必有

$$\vec{P}_F^{(1)}(\omega)=\epsilon_0\overleftrightarrow{\chi}^{(1)}(\omega)\vec{E}_F(\omega) \tag{1.35}$$

这就是最经常应用的表达形式。

因为 $\overleftrightarrow{R}^{(1)}(\tau)$ 是实的，故取式（1.32）的复共轭，可得线性极化率必须满足的现实性条件

$$[\overleftrightarrow{\chi}^{(1)}(\omega)]^*=\overleftrightarrow{\chi}^{(1)}(-\omega) \tag{1.36}$$

对二级极化则有

$$\vec{P}^{(2)}(t)=\epsilon_0\int_{-\infty}^{\infty}d\omega_1\int_{-\infty}^{\infty}d\omega_2\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(-\omega_3;\ \omega_1\omega_2):\vec{E}(\omega_1)\vec{E}(\omega_2)e^{-i(\omega_1+\omega_2)t} \tag{1.37}$$

而

$$\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(-\omega_3;\ \omega_1\omega_2)=\int_{-\infty}^{\infty}d\tau'\int_{-\infty}^{\infty}d\tau''\overleftrightarrow{R}^{(2)}(\tau',\ \tau'')e^{i(\tau'\omega_1+\tau''\omega_2)} \tag{1.38}$$

此处 $\omega_3=\omega_1+\omega_2$。因为 $\overleftrightarrow{R}^{(2)}(\tau',\ \tau'')$ 是实函数，故由式（1.38）立即可得

$$[\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(-\omega_3;\ \omega_1\omega_2)]^*=\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(\omega_3;\ -\omega_1-\omega_2) \tag{1.39}$$

为了看清楚 $\overleftrightarrow{R}^{(2)}(\tau',\ \tau'')$ 的固有置换对称性能否使 $\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(-\omega_3;\ \omega_1\omega_2)$ 具有类似性质，我们取分量表达式

$$P_i^{(2)}(t)=\epsilon_0\int_{-\infty}^{\infty}d\omega_1\int_{-\infty}^{\infty}d\omega_2\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3;\ \omega_1\omega_2)E_{Fj}(\omega_1)E_{Fk}(\omega_2)e^{-i(\omega_1+\omega_2)t} \tag{1.40}$$

其中

$$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3;\ \omega_1\omega_2)=\int_{-\infty}^{\infty}d\tau'\int_{-\infty}^{\infty}d\tau''R_{ijk}^{(2)}(\tau',\ \tau'')e^{-i(\tau'\omega_1+\tau''\omega_2)} \tag{1.41}$$

由式（1.41）可以看出 $(j\omega_1)$，$(k\omega_2)$ 交换时 $\chi_{ijk}^{(2)}$ 不变，即

$$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3;\ \omega_1\omega_2)=\chi_{ikj}^{(2)}(-\omega_3;\ \omega_2\omega_1) \tag{1.42}$$

可见，这时仍然存在着固有置换对称性。

把（1.40）式的左面展成傅里叶积分，并将其右面改写，可得如下形式的等式

$$\int_{-\infty}^{\infty}P_{Fi}^{(2)}(\omega_3)e^{-i\omega_3 t}d\omega_3=\epsilon_0\int_{-\infty}^{\infty}d\omega_3\int_{-\infty}^{\infty}d\omega_1\int_{-\infty}^{\infty}d\omega_2$$

$$\times\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3;\ \omega_1\omega_2)E_{Fj}(\omega_1)E_{Fk}(\omega_2)e^{-i\omega t}\delta(\omega_3-\omega_1-\omega_2) \tag{1.43}$$

等式两边相同频率成份应该相等，因此必有

$$P_{Fi}^{(2)}(\omega_3)=\epsilon_0\int_{-\infty}^{\infty}d\omega_1\int_{-\infty}^{\infty}d\omega_2\,\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3;\omega_1\omega_2)E_{Fj}(\omega_1)E_{Fk}(\omega_2)\,\delta\,(\omega_3-\omega_1-\omega_2) \tag{1.44}$$

推而广之，则可写出

$$P_{Fi}^{(n)}(\omega_\sigma)=\epsilon_0\int_{-\infty}^{\infty}d\omega_1\cdots\int_{-\infty}^{\infty}d\omega_n\chi_{ij\cdots l}^{(n)}(-\omega_\sigma;\ \omega_1\cdots\omega_n)E_{Fj}(\omega_1)\cdots$$

$$\times E_{Fl}(\omega_n)\,\delta\,(\omega_\sigma-\omega_1-\cdots-\omega_n) \tag{1.45}$$

应用现实性条件就有

$$[\overleftrightarrow{\chi}^{(n)}(-\omega_\sigma;\ \omega_1\cdots\omega_n)]^*=\overleftrightarrow{\chi}^{(n)}(\omega_\sigma;\ -\omega_1\cdots-\omega_n) \tag{1.46}$$

此时，固有置换对称性为

$$\chi_{ij\cdots l}^{(n)}(-\omega_\sigma;\ \omega_1\omega_2\cdots\omega_n)=\cdots\cdots=\chi_{il\cdots j}^{(n)}(-\omega_\sigma;\ \omega_n\omega_2\cdots\omega_1) \tag{1.47}$$

在式（1.45）等表达式中，我们写成 $\chi_{ij\cdots l}^{(n)}(-\omega_\sigma;\ \omega_1\omega_2\cdots\omega_n)$ 而不写成 $\chi_{ij\cdots l}^{(n)}(\omega_\sigma;\ \omega_1\omega_2\cdots\omega_n)$，这是因为$\{i\ -\omega_\sigma\}$，$\{j\omega_1\}$，$\cdots\{l\omega_n\}$等交换时极化率不变，其中所包含的是$\{i\ -\omega_\sigma\}$而不是$\{i\omega_\sigma\}$。在无损耗介质中，亦即 ω_σ、ω_1、$\cdots\omega_n$ 中没有一个频率或它们的组合与介质的跃迁频率共振时才存在这种置换对称性。后面讨论极化率的微观理论时，可以证实这种对称性的存在。

通常所采用的外加电场是由若干单频率场叠加而成的，此时，根据式（1.15），可以将场写成如下形式

$$\vec{E}(\vec{r},\ t)=\frac{1}{2}\sum_{\omega=\omega_1}^{\omega_n}[\vec{E}(\omega)e^{-i\omega t}+\vec{E}^*(\omega)e^{i\omega t}]$$

$$=\frac{1}{2}\sum_{\omega=\omega_1}^{\omega_n}[\vec{E}(\omega)e^{-i\omega t}+\vec{E}(-\omega)e^{i\omega t}]=\frac{1}{2}\sum_{\omega=-\omega_n}^{\omega_n}\vec{E}(\omega)e^{-i\omega t} \tag{1.48}$$

相应地，极化强度就可以写成

$$\vec{P}(\vec{r},\ t)=\frac{1}{2}\sum_{\omega}\vec{P}(\omega)e^{-i\omega t} \tag{1.49}$$

各级极化都可类此表示出来。

可以将式（1.48）重新表示成下列形式

$$\vec{E}(\vec{r},\ t)=\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}d\omega\sum_{\omega'}\vec{E}(\omega')\,\delta\,(\omega-\omega')e^{-i\omega t} \tag{1.50}$$

与式（1.31）相比较可知此时的傅里叶变换为

$$\vec{E}_F(\omega)=\frac{1}{2}\sum_{\omega'}\vec{E}(\omega')\delta(\omega-\omega') \tag{1.51}$$

将其代入式（1.33），则求出

$$\vec{P}^{(1)}(t)=\frac{1}{2}\epsilon_0\int_{-\infty}^{\infty}\overleftrightarrow{\chi}^{(1)}(\omega)\sum_{\omega'}\vec{E}(\omega')\delta(\omega-\omega')e^{-i\omega t}d\omega$$

$$=\frac{1}{2}\epsilon_0\sum_{\omega'}\overleftrightarrow{\chi}^{(1)}(\omega')\vec{E}(\omega')e^{-i\omega' t} \tag{1.52}$$

如果把 $\vec{P}^{(1)}(t)$ 也展成求和式，则按照与前面类似的方法可以求出

$$\vec{P}^{(1)}(\omega')=\epsilon_0\overleftrightarrow{\chi}^{(1)}(\omega')\cdot\vec{E}(\omega') \tag{1.53}$$

因为讨论一级极化时，所加的场通常只是一个，因此，$\vec{E}(\omega')$ 可以是任何给定的单频率场。

类似式（1.51），可以写出两个如下形式的傅里叶变换

$$\vec{E}_F(\omega_1)=\frac{1}{2}\sum_{\omega'}\vec{E}(\omega')\delta(\omega_1-\omega')$$

$$\vec{E}_F(\omega_2)=\frac{1}{2}\sum_{\omega''}\vec{E}(\omega'')\delta(\omega_2-\omega'')$$

代入式（1.37），则得

$$\vec{P}^{(2)}(t)=\left(\frac{1}{2}\right)^2\epsilon_0\int_{-\infty}^{\infty}d\omega_1\int_{-\infty}^{\infty}d\omega_2\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(-\omega_3;\ \omega_1\omega_2)$$

$$\times\sum_{\omega'}\sum_{\omega''}\vec{E}(\omega')\vec{E}(\omega'')\delta(\omega_1-\omega')\delta(\omega_2-\omega'')e^{-i(\omega_1+\omega_2)t}$$

$$=\left(\frac{1}{2}\right)^2\epsilon_0\sum_{\omega'}\sum_{\omega''}\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(-\omega_3;\ \omega'\omega''):\vec{E}(\omega')\vec{E}(\omega'')e^{-i(\omega'+\omega'')t} \tag{1.54}$$

其中 $\omega_3=\omega'+\omega''$。而 $\vec{P}^{(2)}(t)$ 可以展成

$$\vec{P}^{(2)}(t)=\frac{1}{2}\sum_{\omega_3}\vec{P}^{(2)}(\omega_3)e^{-i\omega_3 t} \tag{1.55}$$

以类似于式（1.43）的方式将式（1.54）的右方改写成下列形式

$$\vec{P}^{(2)}(t)=\left(\frac{1}{2}\right)^2\epsilon_0\sum_{\omega_3}\sum_{\omega'}\sum_{\omega''}\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(-\omega_3;\ \omega'\omega''):\vec{E}(\omega')$$

$$\times\vec{E}(\omega'')e^{-i\omega_3 t}\delta(\omega_3,\ \omega'+\omega'')$$

将其与式（1.55）比较，则得

$$\vec{P}^{(2)}(\omega_3)=\frac{1}{2}\epsilon_0\sum_{\omega'}\sum_{\omega''}\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(-\omega_3;\ \omega'\omega''):\vec{E}(\omega')\vec{E}(\omega'')$$

$$\times\delta(\omega_3,\ \omega'+\omega'') \tag{1.56}$$

其中 $\delta(\omega_3,\ \omega'+\omega'')$ 为克朗内克 δ 符号。写成分量形式则有

$$P_i^{(2)}(\omega_3)=\frac{1}{2}\epsilon_0\sum_{\omega'}\sum_{\omega''}\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3;\ \omega'\omega'')E_j(\omega')E_k(\omega'')\delta(\omega_3,\ \omega'+\omega'') \tag{1.57}$$