

沈元壤 著



非线性光学原理

上册

科学出版社

•

非线性光学原理

上册

沈元壤 著

顾世杰 译

科学出版社

1987

内 容 简 介

二十年来,非线性光学已经获得蓬勃发展,至今它的成果几乎在所有科学领域都得到了应用.本书是这个课题的较完整的第一部导论.它阐述了基本原理及系统地描述了这一领域中的一些分支,并着重于物理概念及理论与实验间的相互联系.

本书中译本分上、下两册出版.上册为原书的前半部分,即关于传统的非线性光学,包括电光和磁光效应及它们的逆过程,二阶和三阶非线性光学效应,例如,和差频产生,谐波产生,参量过程,受激光散射,双光子吸收和非线性光学光谱学以及四波混频和自聚焦.下册为原书的后半部分,即有关的一些专题论述,其中描述了近几年来研究者所瞩目的各种非线性光学效应和应用,如多光子激发,微量原子和分子的检测,光学瞬态相干效应,激光同位素分离,表面非线性光学和等离子体内的非线性光学效应等.

本书是为物理系研究生写的,也可供化学系和工程系的研究生、大学高年级学生,专业研究人员及有关教师参考.

Y. R. Shen

THE PRINCIPLES OF NONLINEAR OPTICS

John Wiley & Sons, Inc., 1984

非线性光学原理

上 册

沈元壤 著

顾世杰 译

责任编辑 陈菊华

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1987年9月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1987年9月第一次印刷 印张: 11 5/8

印数: 精 1—2,200

插页: 精 2

平 1—3,000

字数: 302,000

统一书号: 13031·3631

本社书号: 5057·13—3

定价: 布脊精装 4.40 元
平 装 3.30 元

译 者 的 话

近年来由于非线性光学发展异常迅速,其领域已深入到自然科学的各个分支,目前,虽已有不少有关的专著,但人们渴望能有一本系统介绍非线性光学各个领域、并有一定深度的书。美国加州大学伯克利分校的物理教授沈元壤先生,自非线性光学诞生以来,一直从事这方面的研究和教学工作,对这一领域作出过贡献和积累了丰富的教学经验。在此基础上,他写出了这本《非线性光学原理》。读者将会发现,在这本几乎包括非线性光学所有领域、内容极为丰富的书中,除个别章节外,每章都有作者自己的工作和观点。这本书的特点是,系统性强,内容全面,立论明确,概念清楚,理论联系实际,所以特别适合作为研究生的教科书和科研工作者的参考书。

为了使中译本尽快与读者见面,在手稿尚未全部完成时,沈先生就把手稿陆续交我翻译,原书出版后,我又按原书进行校订,原书中的一些印刷上的错误,凡已发现的,均经作者同意后作了改正。在翻译过程中,吴存恺同志仔细地校阅了全部译稿,对此表示衷心感谢。

由于本人水平有限,翻译这样一本内容既深又广的专著,错误在所难免,请读者批评指正。

中 译 本 序

《非线性光学原理》的中译本即将问世了，这是一件令我感到非常兴奋的事。我对非线性光学的一些浅见，通过中译本可以介绍给更多的国内读者了。为此，我对顾世杰先生表示衷心的感谢，没有他的三年心血，这部译本是不可能出现的。

在顾世杰先生的精心校对下，原文中的一些错误，绝大部分都被修正了。这是译文胜原文之处，是值得特别介绍给读者的。在翻译上，顾世杰先生也下了不少功夫，一方面他的译文真实地保留了原文的含意，另一方面，他又尽量使译文流畅易读。我认为这是一部可以令人满意的翻译作品，相信会受到国内读者欢迎的。

原书是 1983 年年底付印的。三年来，非线性光学在很多方面又有了显著的进展。在这里，趁这写序的机会，简略地向大家介绍一下：

在四波混频方面，相位共轭由于其重要的应用背景，仍是一个主要的研究课题。自相位共轭现象的发现，引起了很多人的注意。以四波混频来产生真空紫外光束，然后用它来探测原子、分子在软 X 光区的激发能级的工作也正在开展中。光学双稳态方面，因为受到了光计算机美好远景的冲击，这几年来吸引了更多的科研工作者。目前的工作主要是在寻找合适的材料。一般来说，光学双稳态和相位共轭都要求能有三次非线性系数很高、而反应速度很快的光学材料。但是两者又似乎是不能兼有的。二次非线性特强的优质光学材料也是科研工作者寻找的对象。尿素 (urea)，磷酸钛氧钾 (KTP)，偏硼酸钡 (β -BaB₂O₄) 等晶体的发展，受到了不少关注。很多实验室正在探讨用有机物来制成高非线性光学材料的可能性。液晶是一种特殊的非线性光学介质，在液晶中已观察到很多有趣的非线性光学现象，引起了很多人的注意。

受激喇曼散射是产生强红外光束的很好手段。它可以用于红外探测,在军事上有重要的用途,因此是一个热门的研究课题。近年来,人们对受激喇曼散射的基本原理,以及模式控制,转换效率等都有了更深的了解。超谱线增宽是超短脉冲技术中增加可调光源频率范围的一种有效办法,最近在理论上及实验上,都有了进一步的发展。在凝聚态介质中,这现象的发生一般已公认是由于激光感生相位调制。但是最近在气体中也观察到了同样的现象,这还没有得到很好的解释。利用激光在光纤中产生的自相位调制,来压缩超短脉冲波已能使脉宽减小到 8 fsec 以下。孤子在光纤中的激发及传输,也可以用来压缩超短脉冲波。用它来反馈注入激光器,可以得到输出稳定的脉冲孤子激光。

非线性光学效应往往可以用作科学研究的工具,在这方面近年来也有一定的进展。四波混频经常被用来探测物质的共振及瞬态性质。多光子电离与质谱仪配合已成为极有效的检测少量分子的方法,而且已有商品问世。表面二次倍频也已成为探测各种表面及界面的一种有效手段,受到了广泛的注意。用表面共振和频的方法更可以观察到表面及吸附分子的红外振动光谱,从而用以有选择性地探测不同的吸附分子。在原子物理方面,目前最引人注目的课题有二。一是里德伯原子与电磁波相互作用的问题,单原子在共振腔内能获得微波激射效应一说,已有实验证明;二是激光导致原子冷却的问题,实验上用这手段已能使原子的动能冷却至小于 $300\mu\text{K}$,进一步还可以用激光造成的势阱来使为数不少的原子局限于空间的一个小区域内,这些技术对将来某些基础物理问题的发展会有很大的影响。

新兴的非线性光学课题中,最受人注意的是下列几个:

1. 光学分叉 (bifurcation) 和混沌 (chaos) 的研究: 这是一个由光与物质的非线性相互作用及某些反馈引起的现象。

2. 光的压缩态 (squeezed state) 的研究: 利用非线性光学过程,可以使光束一部分性质(例如振幅或相位)的不定性减少,由此增加探测时的信噪比。

3. 多光子原子电离现象: 以高能脉冲激光轰击单原子, 可以使原子产生高级电离(例如 $U \xrightarrow{n h \nu} U^{8+} + 8e^-$), 其中的机理还没有得到很好的解释.

综上所述, 我们可以看出非线性光学仍是一个方兴未艾的科研领域. 在不久的将来, 仍有不少发展的余地. 这是一个介于基础与应用之间的学科, 在未来科技世界中, 会有一定的重要地位. 希望这一译本, 通过它对非线性光学原理的介绍, 能为国内这一方面的科研工作起一些促进作用.

沈元壤

1987年2月15日于美国加利福尼亚州伯克利

序

激光器当然是科学史上最伟大的发明之一。四分之一世纪前,它的诞生开创了许多令人神往的新兴领域。在这些新领域中,非线性光学无疑具有最广泛的范围并拥有最有影响的支持者。在该领域中,开创性的工作是 P. A. Franken 及其同事们在 1961 年所做的关于光学二次谐波产生的实验工作和 N. Bloembergen 及其同事们在 1962 年所做的关于光波混频的理论工作。自那时起,这一领域一直以异常惊人的速度发展着,时至今日,它几乎在所有科学领域中都获得了应用。

浩瀚的非线性光学就其广泛性这一点来说确实是很激动人心的,但这也使得人们感到对它难以理解。这些年来所获得的大量知识分散在文献中比比皆是。由于这一领域头绪繁多,对于非线性光学的初学者来说,常常感到很难入门,即使是从事非线性光学研究的工作者有时也会觉得很难找到有关这一领域中他们所不熟悉的分支的起码资料。显然需要一部全面介绍非线性光学各个领域的书。

其实,已经出版了几部有关非线性光学的书。最权威的是 N. Bloembergen 的著作,它为非线性光学奠定了基础。然而,因为该书写于 1965 年,显然有些过时了。同样, S. A. Akhmanov 和 R. V. Khokhlov 在 1964 年所著的书(英译本 1972 年)也已陈旧了。在多数大学图书馆可找到的有关的藏书中,有些书不是太浅就是范围太窄,而其它一些书则倾向于局限在非线性光学的一些专题上。会议论文集可能提供一个范围较广的展望,但通常是很高深的并且缺乏连贯性。人们想要一本既能逻辑地阐述非线性光学的基本原理,又能系统地描述该领域的各分支的书。本书旨在满足这一需要。

让单独一个作者写一本有一定深度的、包括整个非线性光学领域的书是不可能的。所以本书对某些课题的描述没有给出全部细节。另外,因篇幅所限,有几个方面没有论及,其中包括碰撞引起的非线性光学激发,光学多稳性,分叉和混沌,非线性光学的量子统计以及许多高阶非线性光学效应。在写这本书时,我所选取的材料侧重于基本原理以及理论和实验间的相互影响。虽然为了精确描述通常不可避免地要使用方程式,但在理论描述中则着重于物理概念。在举例说明一个特殊过程时,简短地描述一下实验情况可为读者提供一种逼真的写照。在每一章末所列的参考文献对正文中被忽略的细节起补充作用,但都故意列得很简洁。

本书是由我在伯克利多次讲授的物理系研究生近代光学课程的基础上发展起来的。由于难于选取该课程的合适材料,故才促使我写这本书。因此,这本书是按物理系研究生的水平写成的。对于化学系和工程学系的学生,如果他们真想学非线性光学,经一定努力,要理解本书内容也不会遇到很大困难。对于专业人员,在他们想要一般性地了解非线性光学时,本书应是一本很好的参考书。

本书开头一章是一般性导论,接着在第二和第三章中描述基本原理。电光和磁光效应作为特殊的非线性光学现象在第四章中阐述,在第五章里讨论这两种效应的逆效应。大家很熟悉的二阶非线性光学效应在第六至九章内讨论,三阶非线性光学效应在第十至十七章里描述。在讨论中,把第九章的参量转换当作混频过程的逆过程来处理。虽然通常把受激光散射理解为一个产生物质激发的双光子过程,但在第十章和第十一章里将证明,从一般的耦合波观点来看,它的行为如同一个参量过程。本书的前半部是传统的非线性光学,后半部涉及一些专题。第十三、十五和十八至二十八章专门讨论近几年来研究者们所瞩目的各种非线性光学效应和应用。在这些领域的许多方面,还仍然不断有新的结果和发现在会议上和杂志里报道。本书某些内容迟早必定会变得陈旧,但愿基本原理总会是不变的。

作为对激光器发明二十五周年的献礼，写此书以显示激光所创造的一部分知识财富。我由衷地感谢 Bloembergen 教授，在非线形光学早期发展阶段，他就把我引入到这一领域里。由于他的教诲和指导使我在过去二十年的研究工作中感到非常愉快。我要向所有支持过我写这本书的朋友和同事们表示谢意。我要特别感谢顾世杰，他仔细地阅读了手稿并提出了意见，致使书的内容有了不少变动和修改。我也要感谢 T. F. Heinz, 朱向东, M. Mate, Y. Twu 和其他许多人，他们曾校对和改正过手稿。在完成初稿的过程中，我要特别感谢 Rita Jones，她不仅打印了全部手稿，而且还以各种可能方式帮助和支持了本书的出版，没有她的不懈努力，要完成这本书是不可能的。最后，我要最热忱地感谢我的妻子汤小琳，她的耐心、谅解、鼓励及无微不至的关怀，使我在写这本书的过程中充满信心和力量。

沈元壤

1984 年 4 月于加利福尼亚州伯克利

目 录

上 册

译者的话·····	i
中译本序·····	ii
序·····	v
第一章 引言·····	1
第二章 非线性光学极化率·····	14
第三章 波在非线性介质内传播的一般描述·····	46
第四章 电光和磁光效应·····	57
第五章 光学整流和光场感应磁化·····	61
第六章 和频产生·····	71
第七章 谐波产生·····	91
第八章 差频产生·····	115
第九章 参量放大和振荡·····	125
第十章 受激喇曼散射·····	151
第十一章 受激光散射·····	201
第十二章 双光子吸收·····	217
第十三章 高分辨率非线性光学光谱学·····	226
第十四章 四波混频·····	261
第十五章 四波混频光谱学·····	287
第十六章 光场感应的双折射·····	308
第十七章 自聚焦·····	327

下 册

第十八章 多光子光谱学·····	1
第十九章 微量原子和分子的检测·····	18

第二十章	用激光操纵粒子·····	37
第二十一章	光学瞬态相干效应·····	52
第二十二章	光与原子的强相互作用·····	89
第二十三章	分子的红外多光子激发和离解·····	114
第二十四章	激光同位素分离·····	146
第二十五章	表面非线性光学·····	160
第二十六章	光波导内的非线性光学·····	188
第二十七章	光学击穿·····	213
第二十八章	等离子体内的非线性光学效应·····	228
索引	·····	244

第一章 引言

如果在我们周围所发生的所有的物理现象全都是线性的，那么物理学就会非常之单调，而生活也会显得极其枯燥无味。幸而，我们是生活在一个非线性的世界里。线性化使物理学的规律看起来显得很优美，然而非线性却使物理学充满了使人兴奋的内容。本书致力于研究那些通常要用高强度激光束才能产生的、在光学波段内的非线性电磁现象。在电学和磁学中的非线性效应从麦克斯韦的时代起就已知道了。铁磁体中磁化的饱和，气体放电，无线电波的整流，及 p - n 结的电特性就是一些熟知的例子。然而，在光学波段内，非线性光学只是在发明了激光以后才成为一个有巨大的普通意义的课题。从那时起它已经对光学这门古老学科的复兴作出了大量的贡献。

1.1 历史背景

Franken 等人^[1]所做的二次谐波产生的实验实际上标志了非线性光学这个领域的诞生。他们用一束波长为 $6942 \text{ \AA}$ 的红宝石激光通过石英晶体，然后观测到从石英晶体发射出来的波长为 $3471 \text{ \AA}$ 的紫外辐射。Franken 的想法是很简单的。在低频波段的电磁波的谐波产生已经知道得很久了。光波的谐波产生遵循同样的原理，因而也应能被观测到。但是，对于这样的实验来说，通常的光源实在是太弱了。一般要有一个大约 1 kV/cm 的场才能在介质内感应起非线性的响应。这相当于大约 2.5 kW/cm^2 的光束强度。因此，在观测光学谐波产生时，必须用激光束。

二次谐波产生是第一个被观测到的、一个相干输入产生了一个相干输出的非线性光学效应。但是，非线性光学包含着更加宽

广得多的范围。一般地说,它涉及到光与物质的非线性相互作用,包括诸如象光感应的介质的光学性质变化那样一些问题。因而二次谐波产生并不是第一个被观测到的非线性光学效应。光学泵浦(光抽运)无疑是在激光器问世以前就为人们所熟知的一个非线性光学现象。光学泵浦的共振激发引起了布居的重新分布,从而改变了介质的性质。由于共振增强,即使一个很弱的光也足以强烈地扰动物质系统,使这种效应变得很容易被检测到。实际上在早期的有关原子系统的光学泵浦实验中,就曾采用低功率的连续波原子灯。光学泵浦也是在激光系统中产生反转布居的有效的方法之一。

然而,一般地说,非线性光学效应的观测要求使用激光。自1961年以来,已经发现了大量非线性光学现象。它们不仅大大增长了我们的有关光与物质相互作用的知识,而且也使光学技术产生了革命性的变化。每一种非线性光学过程都可以由两个部分组成。强光首先在介质内感应出非线性响应,然后介质在产生反作用时非线性地改变该光场。前一个过程遵循本构方程,而后一过程遵循麦克斯韦方程。

就这一观点来看,人们可以提出这样的问题:是否所有的介质基本上都是非线性的?回答是肯定的。即使在真空的情况下,光子也能通过真空极化而相互作用。然而,这种非线性是如此之小,以致用目前所能有的光源,光子-光子散射和真空中的其它非线性效应都依旧难以被观测到^[2]。因此,就所有实际的意义上来说,可以把真空看作是线性的。当有介质存在时,通过光与物质的相互作用,非线性就被大大地增强。这样,通过介质的极化,光子能够更加有效地相互作用。

1.2 非线性介质中的麦克斯韦方程

所有电磁现象都受电场 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ 和磁场 $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ 的麦克斯韦方程所支配:

$$\begin{aligned}
\nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\
\nabla \times \mathbf{B} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}, \\
\nabla \cdot \mathbf{E} &= 4\pi\rho, \\
\nabla \cdot \mathbf{B} &= 0,
\end{aligned} \tag{1.1}$$

式中 $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ 和 $\rho(\mathbf{r}, t)$ 分别为电流密度和电荷密度。它们通过电荷守恒定律联系在一起:

$$\nabla \cdot \mathbf{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0. \tag{1.2}$$

我们常常可以把 $\mathbf{J}$ 和 ρ 展开成多极矩的级数^[3]:

$$\begin{aligned}
\mathbf{J} &= \mathbf{J}_0 + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + c \nabla \times \mathbf{M} + \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \cdot \mathbf{Q}) + \dots, \\
\rho &= \rho_0 - \nabla \cdot \mathbf{P} - \nabla (\nabla \cdot \mathbf{Q}) + \dots,
\end{aligned} \tag{1.3}$$

这里 $\mathbf{P}$, $\mathbf{M}$, $\mathbf{Q}$ 等等分别是电极化强度, 磁化强度, 电四极极化强度等等。然而, 正如 Landau 和 Lifshitz^[4] 所指出过的那样, 用多极矩来表示 $\mathbf{J}$ 和 ρ 在光学波段是没有什么实际意义的, 因为多极矩的通常的定义是非物理的。在许多情况中, 例如在金属和半导体中, 常常更为方便的是把 $\mathbf{J}$ 和 ρ 直接用作麦克斯韦方程中的源项, 或采用广义的电极化强度 $\mathbf{P}$, 它由下式定义:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_{dc} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}, \tag{1.4}$$

式中 $\mathbf{J}_{dc}$ 是直流电流密度。在其它一些情况中, 可以略去磁偶极矩和更高级的多极矩。这样, 广义的 $\mathbf{P}$ 简化成电偶极矩极化强度 $\mathbf{P}$ 。 $\mathbf{P}$ 与 $\mathbf{P}$ 的差别是: $\mathbf{P}$ 是场的非局域函数, 而 $\mathbf{P}$ 是场的局域函数。在本书中, 除非特别规定, 否则我们都将采用电偶极矩近似, $\mathbf{P} = \mathbf{P}$ 。

利用式 (1.2) 和 (1.4), 麦克斯韦方程可写成如下形式:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t},$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}) + \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}_{dc},$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}) = 0,$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (1.5)$$

式中 $\mathbf{P}$ 现在是只随时间变化的源项。一般地说, $\mathbf{P}$ 是 $\mathbf{E}$ 的函数, 这个函数完全描述了介质对场的响应, 而且常把这个函数称作本构方程。要是我们能够合理地写出这个本构方程, 并且能在适当的边界条件下得到这个联立的麦克斯韦方程组的解, 那么, 一切光学现象就都可被预言, 并且很容易理解。可惜, 实际情况常常并非如此。必须求助于一些在物理上是合理的近似, 以便使这些方程的数学求解变得是可行的。这正是物理学起作用的地方。

极化强度 $\mathbf{P}$ 通常是 $\mathbf{E}$ 的复杂的非线性函数。然而, 在线性情况下, $\mathbf{P}$ 取简单的线性化的形式

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{(1)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt', \quad (1.6)$$

式中 $\chi^{(1)}$ 是线性极化率。如果 $\mathbf{E}$ 是一个单色平面波,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = \mathcal{E}(\mathbf{k}, \omega) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t),$$

那么, 式 (1.6) 的傅里叶变换给出熟知的关系式

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) = \chi^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega), \quad (1.7)$$

其中

$$\chi^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{(1)}(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + i\omega t) d\mathbf{r} dt. \quad (1.8)$$

线性介电常数 $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$ 与 $\chi^{(1)}(\mathbf{k}, \omega)$ 之间的联系是

$$\epsilon(\mathbf{k}, \omega) = 1 + 4\pi\chi^{(1)}(\mathbf{k}, \omega). \quad (1.9)$$

在电偶极矩近似下, $\chi^{(1)}(\mathbf{r}, t)$ 与 $\mathbf{r}$ 无关, 因而 $\chi^{(1)}(\mathbf{k}, t)$ 和 $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$ 都与 $\mathbf{k}$ 无关。

在非线性的情况中, 当 $\mathbf{E}$ 足够地弱时, 作为 $\mathbf{E}$ 的函数的极化强度 $\mathbf{P}$ 能被展开成 $\mathbf{E}$ 的幂级数

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{(1)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt'$$

$$\begin{aligned}
& + \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, t - t_1; \mathbf{r} - \mathbf{r}_2, t - t_2) \\
& \quad : \mathbf{E}(\mathbf{r}_1, t_1) \mathbf{E}(\mathbf{r}_2, t_2) d\mathbf{r}_1 dt_1 d\mathbf{r}_2 dt_2 \\
& + \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, t - t_1; \mathbf{r} - \mathbf{r}_2, t - t_2; \\
& \quad \mathbf{r} - \mathbf{r}_3, t - t_3) : \mathbf{E}(\mathbf{r}_1, t_1) \\
& \quad \times \mathbf{E}(\mathbf{r}_2, t_2) \mathbf{E}(\mathbf{r}_3, t_3) d\mathbf{r}_1 dt_1 d\mathbf{r}_2 dt_2 d\mathbf{r}_3 dt_3 + \dots, \quad (1.10)
\end{aligned}$$

式中 $\chi^{(n)}$ 是第 n 阶非线性极化率。如果 $\mathbf{E}$ 能被表示成一群单色平面波

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_i \mathbf{E}(\mathbf{k}_i, \omega), \quad (1.11)$$

那么,如同在线性情况中那样,式 (1.10) 的傅里叶变换给出

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) + \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{k}, \omega) + \mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{k}, \omega) + \dots, \quad (1.12)$$

其中

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) &= \chi^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega), \\
\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{k}, \omega) &= \chi^{(2)}(\mathbf{k} = \mathbf{k}_i + \mathbf{k}_j, \\
&\quad \omega = \omega_i + \omega_j) : \mathbf{E}(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{E}(\mathbf{k}_j, \omega_j), \\
\mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{k}, \omega) &= \chi^{(3)}(\mathbf{k} = \mathbf{k}_i + \mathbf{k}_j + \mathbf{k}_l, \\
&\quad \omega = \omega_i + \omega_j + \omega_l) : \mathbf{E}(\mathbf{k}_i, \omega_i) \\
&\quad \times \mathbf{E}(\mathbf{k}_j, \omega_j) \mathbf{E}(\mathbf{k}_l, \omega_l), \quad (1.13)
\end{aligned}$$

和

$$\begin{aligned}
& \chi^{(n)}(\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \dots + \mathbf{k}_n, \omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n) \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{(n)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, t - t_1; \dots; \mathbf{r} - \mathbf{r}_n, t - t_n) \\
&\quad \times \exp\{-i[\mathbf{k}_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) - \omega_1(t - t_1) + \dots \\
&\quad + \mathbf{k}_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) - \omega_n(t - t_n)]\} d\mathbf{r}_1 dt_1 \dots d\mathbf{r}_n dt_n. \quad (1.14)
\end{aligned}$$

在电偶极矩近似下, $\chi^{(n)}(\mathbf{r}, t)$ 也与 $\mathbf{r}$ 无关, 而 $\chi^{(n)}(\mathbf{k}, \omega)$ 与 $\mathbf{k}$ 无关。

这些线性的和非线性的极化率表证了介质的光学性质。如果对于一个给定的介质 $\chi^{(n)}$ 是已知的, 那么, 至少在原则上, 能由式 (1.5) 中的麦克斯韦方程来预言该介质中的第 n 阶非线性光学效