

高等学校教材

非线性光学

范琦康

吴存恺 编著

毛少卿

江苏科学技术出版社
电子工业出版社

高等学校教材

非线性光学

范琦康
吴存恺 编著
毛少卿

江苏科学技术出版社
电子工业出版社

内 容 简 介

本书为工科高等学校研究生“非线性光学”课程的教材,亦可作有关教师及研究人员的参考书。主要内容有:非线性光学极化率理论;电磁波在非线性介质中传播的理论及耦合波方程;光学二次谐波的产生及光混频;光学参量放大与振荡;激光束的自聚焦、自散焦及自调制;受激散射;气体介质中的非线性光学效应;相位复共轭光学的应用;表面非线性光学及光学双稳态。全书采用国际单位制(SI)。

非线性光学

范琦康 吴存恺 毛少卿 编著

出版:江苏科学技术出版社

电子工业出版社

发行:江苏省新华书店

印刷:江苏扬中县印刷厂

开本787×1092毫米 1/16印张 15.5 字数37,500

1989年10月第1版 1989年10月第1次印刷

印数1-6,50册

ISBN 7-5345-0588-5

TH·22

(课)定价:3.20元

责任编辑 许顺生

出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作分工的规定,我部承担了全国高等学校、中等专业学校工科电子类专业教材的编审、出版的组织工作。由于各有关院校及参与编审工作的广大教师共同努力,有关出版社的紧密配合,从1978年至1985年,已编审、出版了两轮教材,正在陆续供给高等学校和中等专业学校教学使用。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应“三个面向”的需要,贯彻“努力提高教材质量,逐步实现教材多样化,增加不同品种、不同层次、不同学术观点、不同风格、不同改革试验的教材”的精神,我部所属的七个高等学校教材编审委员会和两个中等专业学校教材编审委员会,在总结前两轮教材工作的基础上,结合教育形势的发展和教学改革的需要,制订了1986~1990年的“七五”(第三轮)教材编审出版规划。列入规划的教材、实验教材、教学参考书等近400种选题。这批教材的评选推荐和编写工作由各编委会直接组织进行。

这批教材的书稿,是从通过教学实践、师生反映较好的讲义中经院校推荐,由编审委员会(小组)评选,择优产生出来的。广大编审者、各编审委员会和有关出版社为保证教材的出版和提高教材的质量,作出了不懈的努力。

限于水平和经验,这批教材的编审、出版工作还会有缺点和不足之处,希望使用教材的单位,广大教师和同学积极提出批评建议,共同为不断提高工科电子类专业教材的质量而努力。

电子工业部教材办公室

前 言

本教材系按电子工业部的工科电子类专业教材 1986~1990 年编审出版规划, 由“电子物理与器件”教材编审委员会“激光与红外”编审小组征稿, 推荐出版, 责任编辑魏光辉教授。

本教材由浙江大学范琦康担任主编, 天津大学李昱担任主审。

本课程的参考学时数为 54 学时, 其主要内容包括以下几个方面: 非线性光学极化率理论; 电磁波在非线性介质中传播的理论及耦合波方程; 光学二次谐波的产生及光混频; 光学参量放大与振荡; 激光束的自聚焦、自散焦及自调制; 受激喇曼散射及受激布里渊散射; 气体介质中的非线性效应(参量过程与非参量过程); 相位复共轭光学的理论与应用; 表面非线性光学及光学双稳态。本教材要求学生具备电动力学、量子力学、统计力学、晶体光学及激光原理等有关课程的知识。本书前两章为非线性光学的基本理论, 后面各章主要是具体讨论各种非线性光学效应的理论与应用。各学校可根据各自的具体情况选择其中的章节作为教学内容。

本书使用国际单位制(SI)。

本教材由吴存恺编写导论及第一、第七、第八章; 由毛少卿编写第六、第九章; 由范琦康编写第二、第三、第四、第五及第十章, 并统编全稿。主审李昱副教授为本书提出了许多宝贵的意见, 华中理工大学蓝信巨教授、北京理工大学魏光辉教授及浙江大学龙槐生教授都为本书提出了许多建设性意见, 这里一并表示诚挚的感谢。由于编者水平有限, 书中难免还存在一些缺点和错误, 殷切希望广大读者批评指正。

编 者

1988. 10

目 录

导 论

第一章 非线性光学极化率理论	5
§ 1-1 非线性光学极化率的非简谐振子模型	5
§ 1-2 非线性光学极化率的微观理论	7
§ 1-2-1 密度矩阵算符	7
§ 1-2-2 非线性光学极化率张量的定义	16
§ 1-2-3 非线性光学极化率张量的内禀交换对称性	17
§ 1-2-4 非线性光学极化率张量的显式	18
§ 1-2-5 独立原子或分子系集的极化率张量	21
§ 1-2-6 非线性极化率张量的各种对称性	25
§ 1-2-7 粒子间弱相互作用的影响	34
§ 1-3 二能级原子系统的光学极化率	36
第二章 电磁波在非线性介质内的传播	40
§ 2-1 电磁波在非线性介质内的传播方程	40
§ 2-2 稳态耦合波方程	41
§ 2-3 瞬态耦合波方程	45
§ 2-4 门雷-罗威(Manley-Rowe)关系	46
第三章 光学二次谐波产生及光混频	48
§ 3-1 引言	48
§ 3-2 光倍频及光混频的稳态小讯号解	49
§ 3-3 光倍频及光混频高转换效率时的稳态解	51
§ 3-4 相位匹配技术	56
§ 3-5 有效非线性极化率	64
§ 3-6 高斯光束的倍频	66
§ 3-7 超短脉冲的光倍频	71
§ 3-8 非线性(二阶)光学材料	74
参考文献	81
第四章 光学参量放大及振荡	82
§ 4-1 引言	82
§ 4-2 光学参量放大器的增益	83
§ 4-3 光学参量振荡器的阈值	85
§ 4-4 转换效率	87
§ 4-5 建立时间	91
§ 4-6 光学参量振荡器输出频率的波动	92

§ 4-7 光学参量振荡器的调谐及线宽控制	94
参考文献	95
第五章 激光束的自聚焦、自散焦和自调制	96
§ 5-1 引言	96
§ 5-2 激光束的稳态自聚焦	98
§ 5-3 小尺度自聚焦	102
§ 5-4 准稳态自聚焦	105
§ 5-5 光束的自调制	107
§ 5-6 瞬态自聚焦	109
参考文献	111
第六章 受激散射	112
§ 6-1 引言	112
§ 6-1-1 光散射的一般概念	112
§ 6-1-2 散射截面	113
§ 6-2 受激喇曼散射	114
§ 6-2-1 受激喇曼散射的量子理论	114
§ 6-2-2 受激喇曼散射的增益和阈值	118
§ 6-2-3 反斯托克斯喇曼散射的方向性	122
§ 6-2-4 高阶受激喇曼散射	124
§ 6-2-5 受激喇曼散射的实验观察及其应用	126
§ 6-3 相干反斯托克斯喇曼散射(CARS)	130
§ 6-4 受激自旋反转喇曼散射	134
§ 6-5 受激布里渊散射	137
§ 6-5-1 受激布里渊散射的一般描述	137
§ 6-5-2 受激布里渊散射的经典理论	139
§ 6-5-3 多级受激布里渊散射	144
§ 6-5-4 受激布里渊散射的介质及其特性	146
参考文献	147
第七章 气体介质的非线性效应	148
§ 7-1 引言	148
§ 7-2 参量过程和非参量过程	149
§ 7-3 双谐振泵浦	152
§ 7-4 和频和谐波的产生	155
§ 7-4-1 最佳聚焦和相位匹配理论	155
§ 7-4-2 相位匹配技术	158
§ 7-4-3 各种限制过程	161
§ 7-5 受激电子喇曼散射	165
§ 7-5-1 受激电子喇曼散射的增益	166
§ 7-5-2 受激电子喇曼散射的阈值	167
§ 7-5-3 谱线加宽	168

§ 7-6 非线性光学极化率的计算	168
参考文献	171
第八章 相位复共轭光学	172
§ 8-1 引言	172
§ 8-2 相位共轭波的特性	172
§ 8-3 获得相位共轭波的非线性光学方法	176
§ 8-3-1 弹性光散射	176
§ 8-3-2 非弹性光散射	188
§ 8-4 非线性光学相位共轭的应用	190
§ 8-4-1 在自适应光学技术中的应用	190
§ 8-4-2 干涉仪	191
§ 8-4-3 在信息处理等方面的应用	192
§ 8-4-4 相位共轭腔	193
参考文献	197
第九章 表面非线性光学	198
§ 9-1 表面极化率与表面波的概述	198
§ 9-2 表面电磁波及其线性激发	200
§ 9-3 表面电磁波的非线性激发和非线性相互作用	204
§ 9-4 表面声子型极化声子的非线性激发	207
§ 9-5 表面激子型极化声子的非线性激发	209
§ 9-6 表面等离子体型极化声子的非线性激发和表面增强、二次谐波产生	210
§ 9-7 表面相干反斯托克斯喇曼(CARS)散射	212
§ 9-8 表面非线性光学在表面探测中的应用	214
第十章 光学双稳态	217
§ 10-1 引言	217
§ 10-2 光学双稳态理论	218
§ 10-3 光学双稳态器件的不稳定性	224
§ 10-4 非线性介质界面的光学双稳态现象	225
§ 10-5 各种类型的光学双稳态器件	233
§ 10-5-1 波导型光学双稳态器件	234
§ 10-5-2 薄膜型干涉滤光片式的光学双稳态器件	235
§ 10-5-3 半导体光学双稳态器件	236
§ 10-6 光学双稳态器件的应用	237
参考文献	238
附录 国际单位制和高斯单位制中主要公式和基本常数对照表	239
参考书目	240

导 论

激光器发明之前,一些描述普通光学现象的重要公式在数学上常表现出“线性”的特点。在讨论光波场与物质的相互作用时,常引入一个重要的物理量——极化强度矢量 $\mathbf{P}$,并且假定它与入射光场场强 $\mathbf{E}$ 成线性关系: $\mathbf{P} = \chi \mathbf{E}$, 式中 χ 为线性极化率,并且有关系式 $n^2 = \epsilon_0(1 + \chi)$ 。由此,人们成功地解释了光波的折射、散射、双折射等现象。与此基本假设相联系的,描述光波在介质中传播及光波与物质相互作用的宏观麦克斯韦方程组,也是一组线性微分方程组,即只含场强矢量的一次方项。根据这样的理论假设,可以推断,单一频率的光波入射到非吸收的透明介质中时,其频率不会发生任何变化(喇曼散射等现象除外);不同频率的光波同时入射到介质中时,彼此间也不会发生相互间的耦合作用,也不会产生新的频率的光波。这些推断,都已为普通光学实验所证实,并且已为人们的常识所接受。

但是,自从1960年第一台激光器发明之后,上述的假设开始发生了根本性的动摇。由于有了强的单色光源,自然试图用这种高强度单色光束来激发材料的非线性光学效应。首次进行这种尝试的是弗兰肯(Franken)等人。1961年,报道了他们的实验结果:将红宝石激光束聚焦到石英晶体上,观察到了红宝石激光的二次谐波辐射。这种非线性光学效应的唯象描述是将在介质中感应的极化强度 $\mathbf{P}$ 展开为外场 $\mathbf{E}$ 的幂级数的形式,即

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots$$

式中第一项中的 $\chi^{(1)}$ 是线性极化率,它描述线性光学特性。弗兰肯等人的实验证实了存在二阶项。1961年,凯泽(Kaiser)和加勒特(Garrett)观察到激光辐射的双光子吸收,这是一种三阶非线性光学效应。

在弗兰肯等人的实验中是非相位匹配的,因而二次谐波辐射的转换效率很低 $\sim 10^{-8}$ 。该实验报道之后不久,克莱曼(Kleinman)(1962年),乔特迈(Giordmaine)(1962年),马克尔(Maker)等人(1962年),以及阿赫马诺夫(Akhmanov)等人(1963年)指出利用晶体的双折射效应能够在双折射晶体中达到相速度匹配,从而可以实现相位匹配的倍频。

非线性相互作用一个重要推广是在1965年,王(Wang)和雷斯脱(Racette)在三个频率的波的混频实验中观察到有效的增益。1962年,金斯顿(Kingston),克罗尔(Kroll),阿赫马诺夫和霍赫洛夫(Khokhlov),阿姆斯特朗(Armstrong)等人,都分别从理论上预言了光学参量增益的可能性。1965年,乔特迈和密勒(Miller)在铌酸锂(LiNbO_3)晶体中获得了足够高的参量增益以致克服了损耗达到了相干振荡的阈值。由于利用参量振荡能获得可调谐相干辐射,所以这一领域的研究相当活跃。在1969年以前,参量振荡仅在三种材料:磷酸二氢钾(KDP),铌酸锂(LiNbO_3),铌酸钡钠($\text{Ba}_2\text{NaNb}_3\text{O}_{15}$)中观察到。1963年,在第三届国际量子电子学会议上,马克尔、脱休恩(Terhune)、萨维奇(Savage)报道了在晶体、玻璃及液体中三次谐波的产生。

与非线性光学现象、非线性光学器件及非线性光学理论研究的同时,非线性光学材料的研制占有突出的地位。初期,具有精确非线性系数并可相位匹配的非线性晶体仅限于以前知道的压电、铁电或电光材料。在寻找新的非线性材料方面一个重要进展是密勒发现,非线性

性极化率与线性极化率的三次方成正比。比例因子称为密勒 Δ 值。不同材料的非线性系数的差别可达四个数量级以上,但密勒 Δ 值的差别在 50% 以内(其平均值 $\Delta_{\text{平均}} \sim 2 \times 10^9$)。根据这一简单的结果,人们就可以由晶体的折射率和对称性预言晶体的非线性系数。这就避免了价格昂贵、花费时间的晶体生长、双折射的精确测量及最后获得二次谐波的工作。

自弗兰肯等人的实验以后,人们对非线性光学这个新领域的兴趣急速增加。1961 年至 1965 年这五年间,新的非线性光学现象层出不穷,非线性光学理论日臻完美,这一段时间可以说是非线性光学的创立时期。许多重要的非线性光学现象,如和频和差频的产生、谐波振荡、参量放大和振荡、多光子吸收、自聚焦、受激散射现象,都相继在实验上观察到并进行了深入的研究。非线性光学已成为蓬勃发展的量子电子学领域中一个重要分支。1965 年至 1970 年这段时间可以说是非线性光学的鼎盛时期。有关非线性光学的专题论文充满了各种有关杂志,即使从事这一领域研究的专家也觉得跟不上形势的发展。在这一阶段,仍有许多新的非线性光学现象被发现,如相干瞬态现象、实现高分辨的各种非线性激光光谱方法、光学击穿等。特别是 1967 年,纽(New)和沃德(Ward)观察到许多原子和分子气体的三次谐波辐射。随着激光技术及非线性光学材料的发展,已发现的非线性光学现象,如,倍频、混频、参量放大被广泛地用于扩展激光波段,为激光产业开辟了广阔前途。自 1970 年至今,这是非线性光学发展的成熟阶段。非线性光学经过二十多年的广泛研究,它已经成为一门相当成熟的学科分支。由于激光器的不断发展和完善,它为非线性光学研究提供了强有力的工具,这就使人们能够去研究高阶非线性光学效应。另外,可调谐激光器的发展,使人们有可能去研究许多共振增强的非线性光学效应。近十年来,尽管新的非线性光学现象仍在发现,但并没有原则上的突破,只反映了人们对非线性光学效应更深入的了解。工业界已从非线性光学研究中得到收益。人们正寻求新的材料和方法,以便把相干辐射的波段向红外,特别是紫外、真空紫外甚至软 X 射线波段扩展。

推动非线性光学发展的原因看来主要有三个:

1. 有可能在各种激光器中利用非线性光学特性改变或控制激光器参数。其中最为重要的是频率转换器,即一种频率的激光辐射转换为新频率的相干辐射。非线性光学频率转换器通常具有较高的转换效率。这对扩展相干辐射的波段有突出意义。利用非线性光学效应还可以改变或控制激光器输出的其它特性,如,脉宽、功率、频率稳定性等。

2. 介质的非线性光学效应给可能通过介质的光流密度设置了一个极限。例如,双光子吸收、受激喇曼和受激布里渊散射都会使入射辐射损耗,自聚焦会使入射光束的波面畸变。光强太高甚至会使介质发生不可逆变化(如固体介质中的损伤)。这些非线性光学效应已成为若干重要课题,如,激光核聚变、激光武器、高功率激光器必须认真考虑的问题。

3. 借助介质的非线性光学效应研究介质本身的原子或分子的微观性质。非线性光学提供了研究原子的高激发态及至自离化态的可能性。利用非线性效应可以研究凝聚介质中的元激发、杂质的迁移及各种弛豫过程。

在过去一、二十年中,人们对稳态和准稳态的非线性光学效应作了大量研究。随着超短激光脉冲技术的发展,为研究瞬态非线性光学现象及动力学过程提供了可能性。多年来,对块状介质的非线性光学效应的研究相当完善。人们已发现在介质的表面、交界面、结等处的非线性光学效应很异常。对这些位置处的非线性光学效应的了解,将会对表面科学、半导体物理等产生重要影响。

对非线性光学现象的理论描述涉及到激光辐射场与物质相互作用的问题。在这类问题的描述中最为成熟且适用的方法是半经典方法。所谓半经典处理就是把激光辐射场按照经典方法处理，而物质按量子理论处理。具体说来就是视激光辐射场为遵守经典电动力学规律的电磁波，因而它的运动状态用麦克斯韦方程来描述；物质视为一量子系统，因而其运动规律用量子力学来描述。

宏观麦克斯韦方程可写为

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{H} &= \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J} \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \mathbf{D} &= \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \\ \mathbf{B} &= \mu_0 \mathbf{H}\end{aligned}$$

式中 $\mathbf{J}$ 为宏观传导电流密度矢量； $\mathbf{E}$ 和 $\mathbf{H}$ 分别电场和磁场强度矢量； $\mathbf{D}$ 和 $\mathbf{B}$ 分别为电感应和磁感应矢量； ϵ_0 和 μ_0 分别为真空的介电常数和磁导率； $\mathbf{P}$ 为介质的电极化强度矢量。宏观电磁场视为在一微观大宏观小的体积元内的平均值。

介质感应的极化强度 $\mathbf{P}$ 可写为线性项和非线性项两项之和的形式，即

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^L + \mathbf{P}^{NL} = \epsilon_0 \chi_L \mathbf{E} + \mathbf{P}^{NL}$$

于是得无损耗介质中的麦克斯韦方程为

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{H} &= \frac{\partial \epsilon \cdot \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{P}^{NL}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}\end{aligned}$$

式中

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_L)$$

为介质的介电张量。在 $\mathbf{J}=0$ 时，由上述各式，可得宏观麦克斯韦方程为：

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \epsilon \cdot \mathbf{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{NL}}{\partial t^2}$$

这样一来，在非线性光学中的问题就归结为下面两个问题：一是求出非线性光学介质感应的非线性极化强度 $\mathbf{P}^{NL}$ ；求得了 $\mathbf{P}^{NL}$ 后，把它作为次波源。在一定的边界条件下求解麦克斯韦方程，从而求得非线性辐射场。麦克斯韦方程是一个二阶微分方程，一般说来它没有解析解。因此，为了求解这个问题往往需要采用各种近似，从而由麦克斯韦方程导出容易求解的各种形式的耦合波方程。于是，在非线性光学现象的描述中，首要问题是求出感应的非线性光学极化强度。

在非线性光学效应的唯象描述中，是把非线性光学介质中感应的极化强度 $\mathbf{P}$ 展开为外场 $\mathbf{E}$ 的幂级数的形式，即

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots$$

式中 $\chi^{(r)}$ 为非线性光学介质的 r 阶非线性光学极化率张量。显然它是描述非线性光学介质

对外场的响应特性。于是，非线性光学问题就归结为如何求出介质的非线性光学极化率张量。

布洛姆伯根(Bloembergen)采用经典的非简谐振子模型讨论了非线性光学极化率。加勒特(Garrett)和鲁滨逊(Robinson)用相同模型导出了一维非线性光学极化率的表达式。非线性光学极化率的较严格的理论是从量子力学密度算符出发求得非线性光学极化率的微观表达式的。

第一章 非线性光学极化率理论

§ 1-1 非线性光学极化率的非简谐振子模型

假设介质是由每单位体积 N 个经典非简谐振子组成。电子对外驱动电场的响应可描述为电子在非简谐势阱中的运动。当存在驱动力 F 时, 电子的运动方程为

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \Gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + Dx^2 = F \quad (1-1-1)$$

式中, x 是电子相对于势能最低点的偏离, Γ 为阻尼因子。若电子质量为 m , 电荷为 e , 外电场为 E , 则 $F = \frac{e}{m} E$ 。非简谐恢复力为 mDx^2 , 相应的势能项为 $\left(\frac{m}{2}\right)Dx^2$ 。对于任意外场, 可以进行傅里叶展开。我们考虑频率为 $\pm\omega_1$ 和 $\pm\omega_2$ 的傅里叶分量。这时电场表示为

$$E = \frac{1}{2} [E_1(e^{-i\omega_1 t} + \text{c.c.}) + E_2(e^{-i\omega_2 t} + \text{c.c.})]$$

故

$$F = \frac{e}{2m} [E_1(e^{-i\omega_1 t} + \text{c.c.}) + E_2(e^{-i\omega_2 t} + \text{c.c.})] \quad (1-1-2)$$

一般来说, (1-1-1)式中的非简谐项 Dx^2 是小的。因此, 可采用微扰法对上方程进行逐级近似求解。设方程(1-1-1)的解展开成各级近似的叠加形式

$$x = x^{(1)} + x^{(2)} + x^{(3)} + \dots \quad (1-1-3)$$

感应的电极化强度为

$$P = Nex \quad (1-1-4)$$

在一级近似下, 略去非简谐项 Dx^2 , 得一级近似解为:

$$x^{(1)} = x^{(1)}(\omega_1) + x^{(1)}(\omega_2) \quad (1-1-5)$$

式中

$$x^{(1)}(\omega_i) = \frac{1}{2} (q_i e^{-i\omega_i t} + \text{c.c.})$$

将(1-1-5)式代入方程(1-1-1), 令等式两边 $e^{-i\omega_i t}$ 的系数相等, 可求得

$$q_i = \frac{eE_i}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega_i^2) - i\omega_i \Gamma} \quad (1-1-6)$$

一阶感应的电极化强度为

$$P^{(1)}(\omega_i, t) = \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi_L(\omega_i) E_i e^{-i\omega_i t} + \text{c.c.}$$

式中

$$\chi_L(\omega_i) = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega_i^2) - i\omega_i \Gamma} \quad (1-1-7)$$

为线性光学极化率。

在方程(1-1-1)中, 用 $D(x^{(1)})^2$ 来代替 Dx^2 , 可求得二级近似解为

$$x^{(2)} = x^{(2)}(2\omega_1) + x^{(2)}(2\omega_2) + x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) + x^{(2)}(\omega_1 - \omega_2) + x^{(2)}(0) \quad (1-1-8)$$

式中

$$a^{(2)}(2\omega_i) = \frac{1}{2}(p_i e^{-i2\omega_i t} + \text{c.c.})$$

$$x^{(2)}(\omega_1 \pm \omega_2) = \frac{1}{2}(R_i e^{-i(\omega_1 \pm \omega_2)t} + \text{c.c.})$$

用求得(1-1-6)式类似的方法可得

$$\begin{aligned} p_i &= -\frac{1}{2} \left(\frac{eE_i}{m} \right)^2 D \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega_i^2 - i\omega_i \Gamma)^2 (\omega_0^2 - 4\omega_i^2 - i2\omega_i \Gamma)} \\ R_i &= -\left(\frac{e}{m} \right)^2 E_1 E_2 D \\ &\quad \times \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega_1^2 - i\omega_1 \Gamma)(\omega_0^2 - \omega_2^2 - i\omega_2 \Gamma)[\omega_0^2 + (\omega_1 \pm \omega_2)^2 - i(\omega_1 \pm \omega_2) \Gamma]} \\ x^{(2)}(0) &= -\frac{1}{2} \left(\frac{e}{m} \right)^2 D \frac{1}{\omega_0^2} \left[\frac{E_1^2}{(\omega_0^2 - \omega_1^2 - i\omega_1 \Gamma)} + \frac{E_2^2}{(\omega_0^2 - \omega_2^2 - i\omega_2 \Gamma)} \right] \end{aligned} \quad (1-1-9)$$

用逐级迭代法可以求得更高级近似解。

二阶非线性光学极化率 $\chi_{NL}(2\omega)$ 定义为

$$P(2\omega, t) = N e x^{(2)}(2\omega) = \frac{1}{4} \epsilon_0 \chi_{NL}(2\omega) E^2 e^{-i2\omega t} + \text{c.c.}$$

于是得

$$\chi_{NL}(2\omega) = -\frac{Ne^2}{m^2 \epsilon_0} D \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega \Gamma)^2 (\omega_0^2 - 4\omega^2 - i2\omega \Gamma)} \quad (1-1-10)$$

由二级近似解可以看出, 场与谐振子通过非简谐项相互作用, 出现了新的频率 $2\omega_1, 2\omega_2, \omega_1 \pm \omega_2$ 和直流的极化强度。振荡的极化强度分量将发射辐射, 从而产生频率为 $2\omega_1, 2\omega_2$ 和 $\omega_1 \pm \omega_2$ 的电磁波。这正是非线性光学中的和频和差频的产生。零频率极化强度分量称为光整流。更一般地, 在高级近似解中, 可预言频率为 $n_1 \omega_1 \pm n_2 \omega_2$ 的新的分量出现, 其中 n_1 和 n_2 为整数。从上面的结果可以看出, 为了有效地产生谐波, 除了要求外场有足够的强度外, 非简谐性系数 D 决定了非线性相互作用的强度。另外, 从(1-1-9)式可看到, 当外场的频率与谐振子的频率 ω_0 共振时, 会使这种非线性相互作用大为增强。

由(1-1-10)和(1-1-7)式可得

$$\chi_{NL}(2\omega) = \frac{m \epsilon_0^2 D}{N^2 e^3} \chi_L^2(\omega) \chi_L(2\omega) \quad (1-1-11)$$

可用下式定义一个参量 $\Delta(2\omega)$

$$\Delta(2\omega) = \frac{\chi_{NL}(2\omega)}{\chi_L^2(\omega) \chi_L(2\omega) \epsilon_0^2} \quad (1-1-12)$$

在三维情况下, 此参量为

$$\Delta_{ijk}(2\omega) = \frac{\chi_{ijk}(2\omega)}{\chi_{ii}(\omega) \chi_{jj}(\omega) \chi_{kk}(\omega) \epsilon_0^3} \quad (1-1-13)$$

称为密勒(Miller)系数。经验发现密勒系数虽然对于已知的各种晶体 $\chi_{ijk}(2\omega)$ 的变化范围有四个数量级以上, 但 $\Delta(2\omega)$ 值几乎为常数。由(1-1-11)和(1-1-12)式知密勒系数值为

$$\Delta(2\omega) = \frac{mD}{e^3 N^2} \quad (1-1-14)$$

很大范围内的各类晶体,其密勒系数值的差别在平均值附近二倍之内。利用非线性极化率与线性极化率的三次方成正比这一关系式,就可由晶体的折射率 and 对称性预言非线性极化率。这就避免了寻找新非线性晶体时价格昂贵、花费时间的晶体生长、双折射的精确测量及最后产生二次谐波的工作。这对寻找新的非线性光学材料有重要意义。

在上述计算中,把 $D\omega^3$ 视为微扰,这等价于假设外场 E 是小的,因而可把感应极化强度 P 展开为 E 的幂级数。一般来说,原子的内电场的典型值为 $E_{\text{原子}} \sim 3 \times 10^8 \text{V/cm}$; 对于 $5 \times 10^6 \text{W/cm}^2$ 的激光辐射,其电场为 $E \sim 6.13 \times 10^4 \text{V/cm}$ 。因此 $E \ll E_{\text{原子}}$, 故在大多数情况下,将激光场视为微扰,进行微扰展开是适用的。

§1-2 非线性光学极化率的微观理论

下面我们从量子力学密度矩阵算符出发,推导非线性光学极化率张量的微观表达式。然后由此表达式寻出独立粒子系集的极化率张量公式。描述了极化率张量的各种对称性: 内禀交换对称性,全交换对称性,时间反演对称性及空间对称性。最后,由唯象地引入衰变因子的方法考虑粒子间相互作用的影响。

首先概述一下有关密度矩阵算符的基本知识。

§1-2-1 密度矩阵算符

一、密度矩阵算符的定义及其基本性质

今研究由大量粒子,例如 N 个粒子构成的体系。如果不考虑粒子的自旋,那么此体系有 $3N$ 个自由度,因此为了精确地确定体系的状态,需要测量 $3N$ 个独立的量。对于一个宏观体系, $N \sim 10^{23}$, 因此不可能期望精确地知道此体系。这时必须采用统计力学方法。

在统计力学中为了描述一个物理系统,引入系综的概念。设想一大群相同的系统,它们处在相同的宏观条件下,但具有不同的微观运动状态,这样一大群系统便叫做统计系综,简称系综。

在经典统计力学系综理论中,认为系综中的力学系统是按照经典力学运动,即系综中任意一个力学系统的状态可用一组广义坐标和广义动量来描述。广义坐标 $q_1, q_2, \dots, q_f$ 和广义动量 $p_1, p_2, \dots, p_f$ 随时间的变化满足哈密顿正则运动方程

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (1-2-1)$$

式中 H 是系统的哈密顿量。对于由 N 个粒子组成的系统,每一组广义坐标 $q_1, q_2, \dots, q_{3N}$ 和广义动量 $p_1, p_2, \dots, p_{3N}$ 描述系统一个微观运动状态。如果引入相空间(以 q_i, p_i 为直角坐标轴的 $6N$ 维空间),则相空间中的任一点代表系统的一个微观运动状态。系统的运动状态随时间的变化,用相空间的一条轨迹来描述。系综中每个系统都可用相空间中一个点来代表,整个系综则用一群代表点来表示。由于正则运动方程的解对初值是唯一的,所以系综中各系统的运动轨迹是互不相交的。为了进行统计平均计算,我们定义归一化的系综分布

函数 P : 在相空间体积元 $d\Omega$ 中, 微观运动状态的代表点出现的几率为 $Pd\Omega$ 。任一力学量 $A(q, p)$ 的统计平均值为

$$\bar{A} = \int A(q, p) Pd\Omega \quad (1-2-2)$$

在经典统计力学中, 一个基本假设是, 在适当地选择系综后, 力学量在系综上的平均值与实际测量值完全相等。当系统达到宏观平衡态时, 其宏观性质不随时间变化, 即任何一个宏观量 $\bar{A}$ 都不应当是时间的函数。由 (1-2-2) 知, 这对应于 $dP/dt=0$ 。满足这一条件的系综称为稳定系综。在稳定系综中, 通常引入正则系综即吉布斯系综和微正则系综概念。它们代表处于不同物理条件下的热力学系统。微正则系综代表孤立系统。此系统的能量恒定, 不与外界环境交换能量和粒子。正则系综所描述的热力学系统与大热池接触, 并与它交换能量。统计物理中假设, 稳定系综的分布函数 P 是系统总能量 E 的函数。

对于微正则系综, 其分布函数为

$$P(E) = \begin{cases} \text{归一化常数} & E_0 < E < E_0 + \delta E \\ 0 & E < E_0 \text{ 或 } E > E_0 + \delta E \end{cases} \quad (1-2-3)$$

对于正则系综, 其分布函数为

$$P(E) = e^{-E/kT} / Z \quad (1-2-4)$$

式中, k 为玻尔兹曼常数, Z 称为配分函数

$$Z = \sum_{i=1}^N e^{-E_i/kT} \quad (1-2-5)$$

在统计力学中, 分布函数 P 随时间的变化遵守刘维定理。即 P 的运动方程为

$$\frac{\partial P}{\partial t} = [H, P]_{\text{经典泊松括号}} \quad (1-2-6)$$

即

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial P}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial P}{\partial p_i} \right\} = \frac{dP}{dt} = 0 \quad (1-2-7)$$

这表明一个保守力学系统在相空间中代表点的密度是一守恒量, 即在运动中保持不变。这就是说, 在相空间中初始处于某一区域的代表点经一定时间后移动到另外一区域。刘维定理告诉我们, 在新的区域中代表点的密度等于出发区域中的密度。

在量子力学描述中, 系综中任意系统用量子力学波函数来描述。量子力学描述本身具有统计特性。即当系统的波函数被严格导出时, 对此系统某个观察量仅能知道其几率分布。由波函数可以求得对应于此系统观察量的平均值。这种平均是由于量子力学方法所固有的统计特性决定的。若我们研究一个由大量数目的系统组成的系综, 每个系统的状态用量子力学波函数来描述时, 与经典统计力学相对应, 这里应当采用量子统计概念。这时为了求得系综的宏观观察量, 除了引入量子力学平均概念外, 还需要引入统计力学系综平均。与经典力学不同, 这时我们没有关于系统的详细知识。当我们涉及到这两种类型的平均时, 就采用密度矩阵方法。

从量子力学对应原理来看, 密度矩阵是经典统计分布函数的量子力学对应概念。密度矩阵是独立的量子力学系统所构成的系综最一般的描述。

假设系综有 N 个系统, 每个系统用归一化波函数 $\psi^b(q)$ 来描述, 若 $\{u_n(q)\}$ 是一组完备正交本征函数集, 则任意态函数 ψ^b 可按此本征函数集展开为

$$\psi^k = \sum_n a_n^k u_n \quad (k=1, 2, \dots, N) \quad (1-2-8)$$

对于此系统, 今考虑一个可观察的物理量 F , 并求此物理量在该系综中的值。对于此系综某一特定的系统, 由波函数 ψ^k 可求出其平均值为

$$\langle F \rangle_k = \int (\psi^k)^* \hat{F} \psi^k dq \quad (1-2-9)$$

这个平均是量子力学平均, 它是量子力学所固有的统计特性。现在对系综取平均, 得最后平均值为

$$\langle \bar{F} \rangle = N^{-1} \sum_{k=1}^N \int (\psi^k)^* \hat{F} \psi^k dq \quad (1-2-10)$$

将(1-2-8)式代入(1-2-10)式得

$$\langle \bar{F} \rangle = N^{-1} \sum_{k=1}^N \sum_{m,n} (a_m^k)^* a_n^k F_{mn} \quad (1-2-11)$$

式中

$$F_{mn} = \int u_m^* \hat{F} u_n dq \quad (1-2-12)$$

将(1-2-11)式中的求和次序交换得

$$\langle \bar{F} \rangle = N^{-1} \sum_{m,n} \sum_{k=1}^N (a_m^k)^* a_n^k F_{mn}$$

密度矩阵矩阵元定义为

$$\rho_{nm} = N^{-1} \sum_{k=1}^N (a_m^k)^* a_n^k \quad (1-2-13)$$

于是(1-2-11)式可写为

$$\langle \bar{F} \rangle = \sum_{m,n} \rho_{nm} F_{mn} \quad (1-2-14)$$

写成矩阵迹的形式得

$$\langle \bar{F} \rangle = \text{Tr}(\rho F) \quad (1-2-15)$$

我们再次强调指出, 在推导系综的观察量的平均值时包含了两种类型的平均: 第一种平均是在(1-2-9)式中引入的, 这是量子力学平均; 第二种平均是在(1-2-10)式中引入的, 这是由于我们对系统的状态不完全知道, 这是一种统计平均, 它类似于经典统计平均。对第二种平均, 我们用密度矩阵算符进行。

密度矩阵的性质

1. 由密度矩阵的定义(1-2-13)式, 可知密度矩阵 ρ 是厄米矩阵, 即

$$\rho_{mn} = \rho_{nm}^* \quad (1-2-16)$$

任一厄米算符 $\hat{Q}$ 的平均值 $\langle \hat{Q} \rangle$ 是实的。

2. 密度矩阵是归一化的, 即

$$\text{Tr}(\rho) = 1 \quad (1-2-17)$$

由密度矩阵的定义可直接得证。另外, 因为单位算符 $\hat{I}$ 的平均值为 1, 故 $\text{Tr}(\rho \hat{I}) = \text{Tr}(\rho) = 1$ 。

3. 密度矩阵每个对角元素, 在任意表象中必是正定的, 即

$$\rho_{nn} \geq 0 \quad (1-2-18)$$