

三阶非线性效应-I

吴赛骏*

复旦大学物理系, 上海 200433, 中国。

本文档随教学进程跟新。

I. 回顾：二阶和频

A. 相位匹配

关键点

- 1)
- 2)
- 3)

B. 气体中的二阶和频？

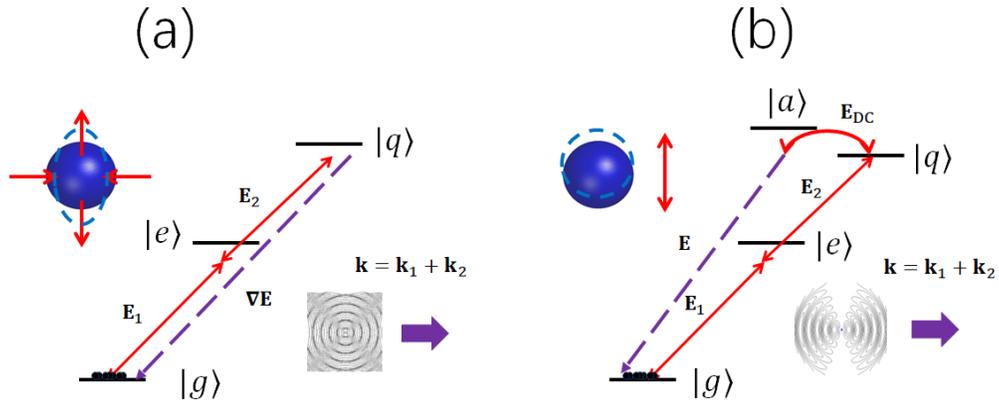


图 1. (a) 2-photon excitation of $|q\rangle$ quadruple radiation (b) 2-photon excitation of $|q\rangle$ mixed by \mathbf{E}_{dc} to $|a\rangle$ followed by dipole radiation. The diagram gives ^{23}Na example with $|g\rangle = |3s\rangle, |e\rangle = |3p\rangle, |q\rangle = |3d\rangle, |a\rangle = |4p\rangle$

本课程到目前为止，光和物质相互作用均基于电偶极近似，因此有

$$\mathbf{P}^{(n)} = \chi^{(n)} \mathbf{E}_1 \dots \mathbf{E}_n \quad (1)$$

的形式。这个形式要求 $\chi^{(n)}$ 为 $n + 1$ 阶张量，因此必须满足三维空间 $n + 1$ 阶张量的基本性质。对于二阶过程来说，三阶张量在空间反演变换下一定是反号的，

$$\bar{1}[\chi^{(2)}] = -\chi^{(2)}$$

而如果光学系统还满足空间反演对称性，那么由于 Neumann 原理，又有

$$\bar{1}[\chi^{(2)}] = \chi^{(2)}$$

因此必然有 $\chi^{(2)} = 0$ 。

* saijunwu@fudan.edu.cn

需要注意的是，上述结论只是在电偶极近似下成立。当然我们可以将式(1)拓展到计入电四极，磁偶极相互作用。以电四极相互作用为例：

$$\mathbf{P}^{(n)} = \chi^{(n)} \mathbf{E}_1 \dots \mathbf{E}_n - \nabla \cdot \chi_Q^{(n)} \mathbf{E}_1 \dots \mathbf{E}_n + \dots \quad (2)$$

其中 $\chi_Q^{(n)}$ 是 $n+2$ 阶张量，由 $\mathbf{E}_j, j=1, \dots, n$ 偶极驱动形成电四极场，和辐射场的空间梯度耦合，形成远场辐射。

和电偶极跃迁一样，电四极跃迁蕴含了丰富的原子电子轨道信息。然而由电动力学基础知识可知，四极跃迁和偶极跃迁的强度比为 $(a/\lambda)^2 \sim \alpha^2$ 级，在线性光学技术中是极难探测到的。

而非线性光学允许这样的辐射以无背景的方式被探测到。一个著名的案例是沈元壤先生在 1976 年，发表于 Phys. Rev. Lett, 37, 431 的工作，以 $\lambda_1 = 589 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 818 \text{ nm}$ 实现钠原子的 $3s - 3p - 3d$ 态激发 (图(1)a)。下面我们稍作讨论。

1. 基于电四极跃迁的二阶和频

设原子初态为 $|g\rangle = |3s\rangle$, 中间态 $|e\rangle = |3p\rangle$, 按照 L3-4 的微扰方法，我们很容易写出位于 \mathbf{r} 处原子 t 时刻的 $|q\rangle = |3d\rangle$ 态振幅：

$$c_q = \frac{1}{4\hbar^2} \frac{\mathbf{d}_{qe}}{\tilde{\Delta}_{qg}} \frac{\mathbf{d}_{eg}}{\tilde{\Delta}_{eg}} \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 e^{i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r} - i(\omega_1 + \omega_2)t} \quad (3)$$

其中 $\tilde{\Delta}_{eg} = \omega_{eg} - \omega_1 - i\Gamma_e/2$, $\tilde{\Delta}_{qg} = \omega_{qg} - \omega_1 - \omega_2 - i\Gamma_q/2$ 分别是单光子和双光子失谐量。

有了 c_q , 可以算出该原子的电四极振荡振幅 \mathbf{q} , 进而算出密度为 ρ 的均匀原子气体中的电四极极化强度场 \mathbf{Q} , 以及等效偶极场 $\mathbf{P}_Q = -\nabla \cdot \mathbf{Q}$

$$\begin{aligned} \mathbf{q}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\mathbf{q}_{qg}}{4\hbar^2} \frac{\mathbf{d}_{qe}}{\tilde{\Delta}_{qg}} \frac{\mathbf{d}_{eg}}{\tilde{\Delta}_{eg}} \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 e^{i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r} - i(\omega_1 + \omega_2)t}, \\ \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) &= \rho \frac{\mathbf{q}_{qg}}{4\hbar^2} \frac{\mathbf{d}_{qe}}{\tilde{\Delta}_{qg}} \frac{\mathbf{d}_{eg}}{\tilde{\Delta}_{eg}} \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 e^{i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r} - i(\omega_1 + \omega_2)t}, \\ \mathbf{P}_Q(\mathbf{r}, t) &= -i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \cdot \chi_D^{(2)} \cdot \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 e^{i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r} - i(\omega_1 + \omega_2)t} \end{aligned} \quad (4)$$

其中

$$\chi_D^{(2)} = \rho \frac{\mathbf{q}_{qg}}{\hbar^2} \frac{\mathbf{d}_{qe}}{\tilde{\Delta}_{qg}} \frac{\mathbf{d}_{eg}}{\tilde{\Delta}_{eg}} \quad (5)$$

是一个四阶张量。 $\mathbf{q}_{qg} = e^2 \langle 3s | \mathbf{r} \mathbf{r} | 3d \rangle$ 是 $3d$ 到 $3s$ 的电四极跃迁矩阵元。

从式(4)第三行，我们可以写出钠蒸汽内基于电四极跃迁的二阶和频耦合波方程。和频光场的波长是 $\lambda_3 = 343 \text{ nm}$, 波矢是 \mathbf{k}_3 , 波矢匹配要求 $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3$ 。由于 λ_3 紫外光和 $\lambda_{1,2}$ 波长显著不同，易于无背景探测。

2. 相控天线图像

从微观的角度理解 (图(2)), 式(4)的第一行实际上刻画了位于 \mathbf{r} 处原子的电荷振荡图像。不同于偶极振荡，电四极振荡和辐射场以空间梯度耦合。如果 $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ 的长度和 $|\mathbf{k}_3|$ 相等，那么电四极辐射会向 $\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ 方向相干叠加，形成定向 343 nm 辐射。

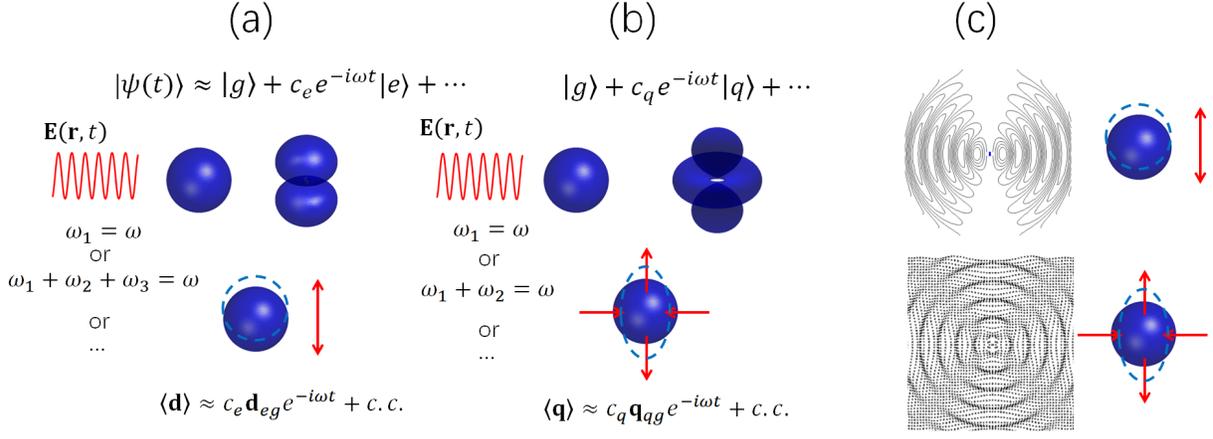


图 2. (a) dipole excitation. (b) Quadrupole optical excitation. (c) Dipole (top) and Quadrupole (bottom) radiation.

3. 基于感生电场的诱导二阶效应

当然，气体中的二阶和频还可以通过施加电场，“打破空间反演对称”来获得。还是以上述钠原子蒸汽为例，虽然 $3d$ 态电四极振荡的辐射能力很低，但是如果存在直流电场 \mathbf{E}_{dc} ，那么 $3d$ 态可以被混合一些到相邻的 $|p\rangle = |4p\rangle$ 态 (图(1)b)，振幅是

$$c_p = c_q \frac{\mathbf{d}_{pq} \cdot \mathbf{E}_{dc}}{\hbar \tilde{\Delta}_{pg}} \quad (6)$$

其中 \mathbf{d}_{pq} 是 $3d - 4p$ 电偶极矩阵元， $\tilde{\Delta}_{pg} = \omega_{4p} - \omega_{3s} - \omega_1 - \omega_2 - i\Gamma_{4p}/2$ 是“三光子失谐量”，但是由于 \mathbf{E}_{dc} 的频率为零，所以表达上还是由 $\omega_{1,2}$ 决定。最后，我们自然有

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) &= \rho \frac{2\mathbf{d}_{gp}}{2\hbar^3} \frac{\mathbf{d}_{pq}}{\tilde{\Delta}_{pg}} \frac{\mathbf{d}_{qe}}{\tilde{\Delta}_{qg}} \frac{\mathbf{d}_{eg}}{\tilde{\Delta}_{eg}} \mathbf{E}_{dc} \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 e^{i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r} - i(\omega_1 + \omega_2)t}, \\ &= \chi_{\text{eff}}^{(2)} \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 e^{i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r} - i(\omega_1 + \omega_2)t} \end{aligned} \quad (7)$$

其中 $\chi_{\text{eff}}^{(2)} = \chi^{(3)} \mathbf{E}_{dc}$ ，而

$$\chi^{(3)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2, 0) = \rho \frac{\mathbf{d}_{gp}}{\hbar^3} \frac{\mathbf{d}_{pq}}{\tilde{\Delta}_{pg}} \frac{\mathbf{d}_{qe}}{\tilde{\Delta}_{qg}} \frac{\mathbf{d}_{eg}}{\tilde{\Delta}_{eg}} \quad (8)$$

不同于式(4)，式(7)常常是气体中“二阶和频”过程的主要原因。其中直流电场 \mathbf{E}_{dc} 可以是主动施加的电场 (PRL 38, 647, 1977)，也可能是由激光光斑空间不均诱导出的感生电场 (PRL 43, 1154, 1979)。

4. 单分子的双光子吸收及荧光

不同于宏观原子气体，单分子的几何结构当然不一定满足空间反演对称性，简单案例包括各类极性分子。事实上，不同电负性原子间的共价键都存在极性，这样的极性体系，是否原则上可以支持双光子和频呢？

首先，在可见光波段，单分子的空间尺度远小于波长，因此不存在“相位匹配”的问题。我们需要考虑的是，自由空间的单分子是否可以被 $\omega_{1,2}$ 光激发，并且持续不断的发射 $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ 的光子。

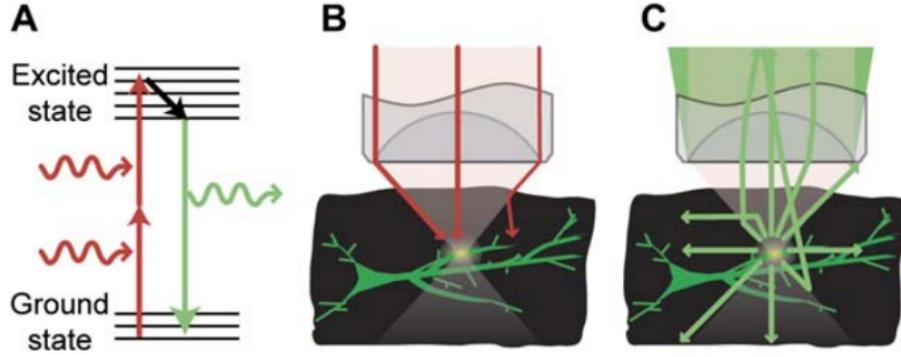


图 3. Two-photon fluorescence and single-molecular imaging (a): In a fluorescent molecule, the NIR 2-photon excitation, excited state relaxation and fluorescence process. (b): 2-photon excitation of fluorescent molecule in neurons (c): Collection of green fluorescence. (Pictures from Neuron 50, 823)

答案是否定的：自由空间的单分子角动量及宇称守恒，并不因为其是极性或非极性分子而改变。分子的初态可以分为奇宇称和偶宇称态。无论从哪个态开始，在吸收 $\omega_{1,2}$ 光子后，分子态的宇称和初态必然相同，无法通过偶极辐射回到初态。而偶极辐射到宇称不同的初态概率受原子核慢运动限制，常常只有很小的概率。

在技术方面，单分子的双光子激发荧光是生物成像研究的重要手段 (图(3))。不同于气态分子。液态分子的弛豫通道较多。液态单分子的双光子荧光常常是结合激发态 (以及基态) 的偶极弛豫，相应的，荧光光子的频率 ω_3 常常小于入射光的频率和, $\omega_1 + \omega_2$ 。

II. 气体中的三阶过程

接下来考察单色光驱动的二阶过程，电场分量为

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \sum_{j=0}^3 \tilde{\mathbf{E}}_j e^{i(\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r} - \omega_j t)} + c.c. \quad (9)$$

其中我们约定 $\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}$ 是“信号光”，被其他三束光驱动的非线性极化场 $\mathbf{P}^{(3)}$ 驱动。

我们首先写出时间域的“相位匹配”

$$\eta_1 \omega_1 + \eta_2 \omega_2 + \eta_3 \omega_3 - \omega = 0 \quad (10)$$

其中 $\eta_{1,2,3}$ 均取 +1 或者 -1。由于式(10)本身可以取负，因此符号取值只分为两类，我们同时写入空间相位匹配条件：

$$\begin{aligned} \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 - \omega &= 0, \\ \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 - \mathbf{k} &= 0 \end{aligned} \quad (11)$$

以及

$$\begin{aligned} \omega_1 - \omega_2 + \omega_3 - \omega &= 0, \\ \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 - \mathbf{k} &= 0. \end{aligned} \quad (12)$$

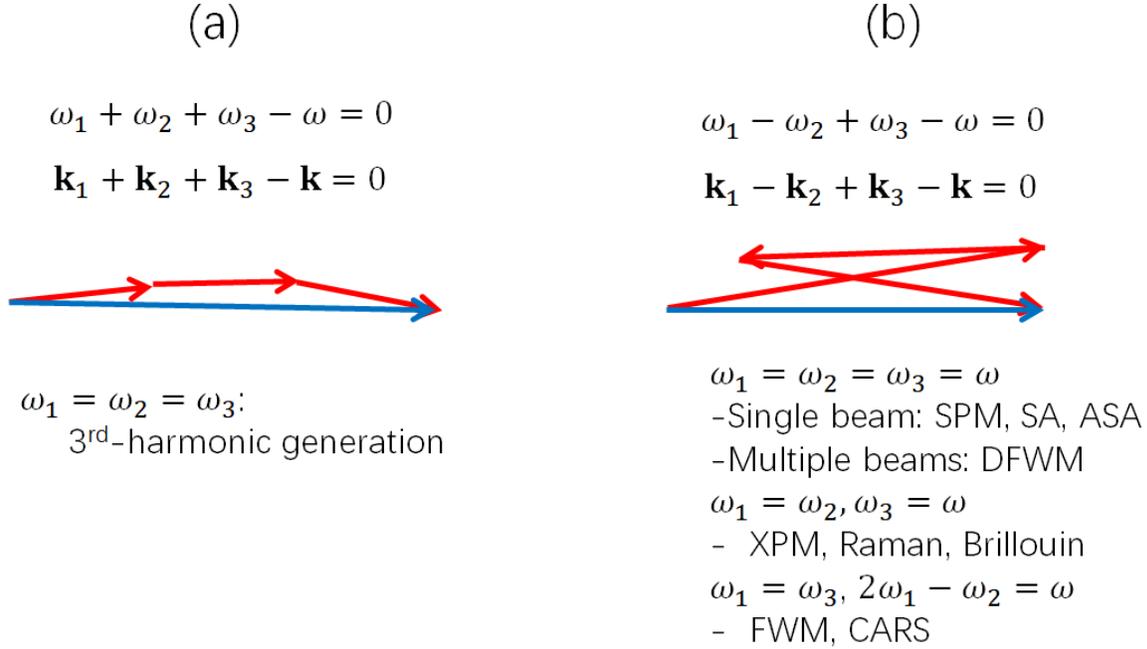


图 4. Category of $\chi^{(3)}$ processes. The frequency-summing process in (a) is relatively simple. The four-wave mixing process in (b): due to the highly flexible phase-matching condition, becomes complicated.

如果 $\omega_{1,2,3}$ 的大小在一个量级（都是光学频段），那么 $\mathbf{k}_{0,1,2,3}$ 的长度就都差不多。此时，如图(4)所示，式(11)对应三阶和频的相位匹配和二阶类似，相对苛刻。而如式(12)对应的四波混频，其空间相位匹配就容易很多。

相位匹配容易发生不见得是”好事“。如图(4)(b) 的各类物理过程，常常会同时发生，难以区分，原因是这些过程常常同时会实现相位匹配。

图(4) 名词解释：

3rd-harmonic: 三次谐波

SPM: 自相位调制

SA, ASA: 饱和吸收, 反饱和吸收

DFWM: 简并四波混频

XPM: 互相位调制

Raman: 拉曼效应

Brillouin: 布里渊散射效应

FWM: 四波混频

CARS: 相干反 Stokes 散射

A. 气体 $\chi^{(3)}$ 对称性

在第二次习题中已经讨论：宏观气体满足 $SO(3)$ 转动对称，因此，将 $\chi^{(3)} = \chi_{ijkl}^{(3)} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j \mathbf{e}_k \mathbf{e}_l$ 在笛卡尔坐标系下展开我们容易发现指标必须成对出现。例如， $\chi_{xyzz}^{(3)}$ 必然为零，原因是我们可以选取其中一

个孤立指标为转轴，做 $R_y(\pi)$ 转动，获得 $x \leftrightarrow -x$ ， zz 却不变。因此这个分量会反号。而 Neumann 原理却告诉我们 $\chi^{(3)}$ 不会变。因此这个分量必须为零。

类似分析会发现 $\chi_{xxyy}^{(3)} = \chi_{xxzz}^{(3)}$ 等等。事实上气体的 $\chi^{(3)}$ 只有三个独立分量，

$$\begin{aligned}\chi_1 &= \chi_{xxxx}^{(3)} = \chi_2 + \chi_3 + \chi_4, \text{ with} \\ \chi_2 &= \chi_{xxyy}^{(3)}, \\ \chi_3 &= \chi_{xyxy}^{(3)}, \\ \chi_4 &= \chi_{xyyx}^{(3)}.\end{aligned}\tag{13}$$

其中第一行关系可以通过沿着 z -轴 45° 转动下的 Neumann 原理应用获得。此外，由第二次作业我们也发现，远离共振情形下， $\chi_{2,3,4}$ 的符号由束缚电荷体系的非简谐性决定。而式(13)的第一行表面， χ_1 沿着 x 方向的非线性极化由 x 方向偏振的光来驱动是最好的。另见第 II F 2 小节讨论。

B. 三阶和频过程的微扰计算

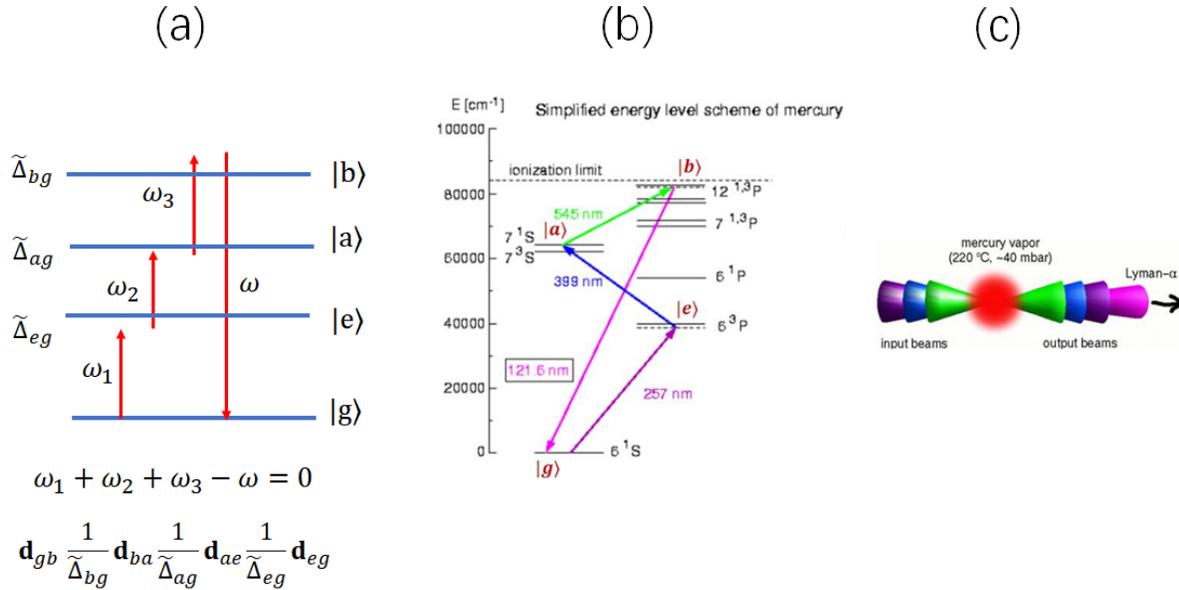


图 5. Resonantly enhanced 3rd order Frequency-summing process. (a): Diagram for the resonant process. (b,c): Generation of the Lyman-alpha radiation in mercury vapor (From MPQ website)

我们还是考虑原子初始状态是基态 $|g\rangle$ 。如图(5)(a) 的含时微扰过程我们在 L34 已经计算过。当然，我们知道除了这个图以外，还由 $4! - 1$ 个光子吸收/辐射顺序不同的图，而每个图又需要对所有中间量子态求和。

不同于固体介质的能带结构，常规气压下原子/分子气体的能级分离性非常好。通过调节驱动光场频率 $\omega_{1,2,3}$ 和原子能级共振， $\tilde{\Delta} \ll \omega_{1,2,3}$ ，图(5)(a) 共振过程的贡献成为主导，我们可以近似写下密度为 ρ 气体的三阶和频极化率

$$\chi^{(3)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \rho \frac{1}{\hbar^3} \frac{\mathbf{d}_{gb} \mathbf{d}_{ba} \mathbf{d}_{ae} \mathbf{d}_{eg}}{\tilde{\Delta}_{bg} \tilde{\Delta}_{ag} \tilde{\Delta}_{eg}}\tag{14}$$

其中

$$\begin{aligned}
\tilde{\Delta}_{eg} &= \omega_{eg} - i\Gamma_e/2 - \omega_1, \\
\tilde{\Delta}_{ag} &= \omega_{ag} - i\Gamma_a/2 - \omega_1 - \omega_2, \\
\tilde{\Delta}_{bg} &= \omega_{bg} - i\Gamma_b/2 - \omega_1 - \omega_2 - \omega_3
\end{aligned} \tag{15}$$

分别为“单光子”,“双光子”,“三光子”失谐量。注意由于式(11),我们也可以写

$$\tilde{\Delta}_{bg} = \omega_{bg} - i\Gamma_b/2 - \omega \tag{16}$$

直接决定 ω 信号光的单光子失谐和线性折射。

C. 非线性共振增强和线性吸收损失抑制

式(14)很容易让我们觉得需要将“单光子”,“双光子”,“三光子”失谐量全部调为零,获得最大的非线性频率转换效果。实际操作中这个想法有几个问题:

1) 越接近共振, $\chi^{(3)}$ 的频率色散越大,由 Kramers-Kronig 关系,相应的时域响应越来越慢,这个就看应用需求了。

2) 共振导致 $\chi^{(1)}$ 出现虚部,形成线性吸收。我们考虑的微扰区间,原子绝大多数时间处于基态 $|g\rangle$,当 $\omega_{1,2,3}$ 大小显著不同时, ω_1, ω 光感受到的线性折射最大。因此,为避免线性吸收, $\tilde{\Delta}_{eg}, \tilde{\Delta}_{bg}$ 都不能过小。但是双光子失谐 $\tilde{\Delta}_{ag}$ 可以调小些,没关系。

D. 相位匹配

由于能级的分立性,如图(4)(a)的相位匹配在气体中相对容易实现。和 $\chi^{(2)}$ 过程类似,我们只需要保证 $n(\omega_3)$ 的取值偏小即可。这可以通过调节“三光子失谐” $\tilde{\Delta}_{bg}$ 为大小合适的正值即可。

1. 相控天线图像

E. 案例: Lyman- α 激光

氢原子基态到第一激发态跃迁的 Lyman- α 波长 $\lambda_{ly-\alpha} = 121.6$ nm 在真空紫外。这么短波长的相干辐射常常并不是直接由激光产生,而是由较长波长激光通过非线性频率转化实现。然而 121.6 nm 实在太短了,在空气和介质中有强烈的吸收,没有透明光学晶体可用,无法由固体非线性光学元件混频产生(见 L56)。事实上, Lyman- α 激光的产生方法非常有限-对于激光冷却等窄带宽应用来说,在这个波段的自由电子激光光谱亮度不够,当前人类主要通过如图(5)(b,c)的原子蒸气和频产生。通过对汞蒸气原子的 $\omega_{1,2,3}$ 和频激发,以 12P-6S 跃迁产生 Lyman- α 辐射,可用于操控氢原子和反氢原子(由反质子和正电子构成),对之进行激光冷却,进而实现正反物质的精密光谱比对,等,意义深远。

1. 三次谐波

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$$

$$\chi^{(3)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \rightarrow \chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$$

$$1 \rightarrow \frac{1}{3!}$$

F. 高阶和频过程：问题在哪儿?(另见 L10)

1. 从微扰区间到强场区间

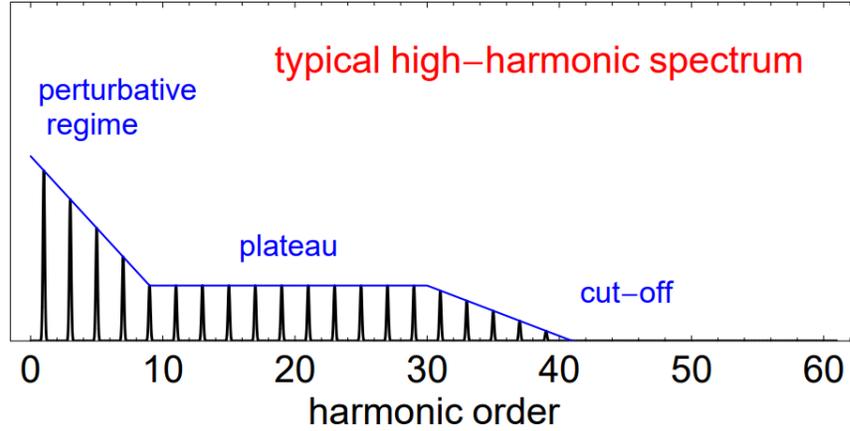


图 6. Perturbative and strong field regime off high-harmonic generation (From PhD thesis by Wurzburg, 2007)

2. 偏振选择

接着第 II A 节，我们考虑圆偏振光的三阶和频系数，例如，我们考察 $\chi^{(3)}$ 的圆偏振分量：

$$\chi_{\sigma++++}^{(3)} = \mathbf{e}_\sigma^* \cdot \chi^{(3)} \cdot \mathbf{e}_+ \mathbf{e}_+ \mathbf{e}_+ \quad (17)$$

其中 $\mathbf{e}_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{e}_x + i\mathbf{e}_y$ 是沿着 z 方向传播圆偏振矢量。 \mathbf{e}_σ 取 \mathbf{e}_\pm 的一个。接下来我们运用 $\chi^{(3)}$ 的张量性质，做 $R_z(\phi)$ 转动，有 $R_z(\phi)[\mathbf{e}_+] = e^{i\phi}\mathbf{e}_+$ ，也因此，我们发现 $R_z(\phi)[\chi_{\sigma++++}^{(3)}] = e^{i(3-\sigma)\phi}$ ，无论如何也不会是 1。而另一方面，宏观气体是满足 $R_z(\theta)$ 转动对称的，因此 Neumann 原理要求 $R_z(\phi)[\chi_{\sigma++++}^{(3)}] = \chi_{\sigma++++}^{(3)}$ ，也即

$$\chi_{\sigma++++}^{(3)} = 0 \quad (18)$$

气体中三阶和频不能用纯圆偏振驱动。更加一般的，气体中高次谐波不能用单频圆偏振光驱动。

III. 四波混频基本图像

如式(12)的四波混频过程，时域”相位匹配“存在两个负频分量。在如图(7)的图形化微扰分析中，有必要区分信号光和驱动光，本课程中接下来我们对信号光的箭头加粗。

A. 四波混频的波矢匹配

已经讨论，当 $\omega_{0,1,2,3}$ 在一个量级时，对于折射率接近一的常规原子气体，如图(4)b 的相位匹配容易实现。

几个特殊情况值得进一步说明：

单束光：从平面波的角度，自然是 $\mathbf{k} - \mathbf{k} + \mathbf{k} - \mathbf{k} = 0$ 。对于短脉冲聚焦激光，单光束本身的 ω, \mathbf{k} 有分布，情况则会复杂一些。绝大多数情况下，最佳处理方法是回到慢变化振幅近似下的脉冲光传播方程分析讨论，见下节课。

双入射束光：从平面波的角度，双光束的交叉耦合包括两种相位匹配方式：

$$\omega_1 - \omega_1 + \omega_2 - \omega_2 = 0$$

$$\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_2 = 0$$

以及

$$\omega_1 - \omega_2 + \omega_1 - \omega = 0$$

$$\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_1 - \mathbf{k} = 0$$

其中第一类相位是自动匹配的。而第二类是大家常指的“四波混频”过程，会出现频率和传播方向不同的第三束光（一定条件下，这束光还会继续和基频光发生进一步混频）。

B. 四波混频极化率的微扰计算

类似于对式(14)分析，四波混频常常只需要考虑几个共振增强的部分。然而不同于和频过程（或者一阶，二阶过程），四波混频存在两个 $-\omega$ 的光发射步骤，因此常常会出现中间态是基态或者亚稳态的情况。这样的过程分析起来会比较麻烦。如果简单套用 L34 的图形规则，会发现相应的极化率贡献发散现象。已经提到，这样的发散在微扰论中常常出现，可能是可以被规则化的简单发散。也可能意味着新物理。以下分别予以介绍。

1. 基态作为中间态：简单发散的规则化

我们考察图(4)b 中 $\omega_1 = \omega_2, \omega_3 = \omega$ 的双频光耦合。为了处理接下来要发生的发散情况，我们令

$$\omega_2 = \omega_1 + \delta$$

$$\omega = \omega_3 - \delta$$

我们会在计算的最后取 $\delta \rightarrow 0$ 极限。

图(7)(b,c) 在 L34 已经予以介绍，这儿我们细致处理。结合图中公式，我们发现基于 $|g\rangle - |e\rangle$ 二能级跃迁的四波混频存在 $\chi^{(3)}(\omega; \omega_1, -\omega_2, \omega_3)$ 贡献：

$$\chi_{2\text{-level}}^{(3)}(\omega; \omega_1, -(\omega_1 + \delta), \omega_3) = \rho \frac{1}{\hbar^3} \left(\frac{|\mathbf{d}_{eg}|^4}{(\tilde{\omega}_{eg} - \omega_1)(\tilde{\delta})(\tilde{\omega}_{eg} - \omega)} + \frac{|\mathbf{d}_{eg}|^4}{(\tilde{\omega}_{eg} - \omega_3)(-\tilde{\delta}^*)(\tilde{\omega}_{eg}^* - \omega_2)} \right). \quad (19)$$

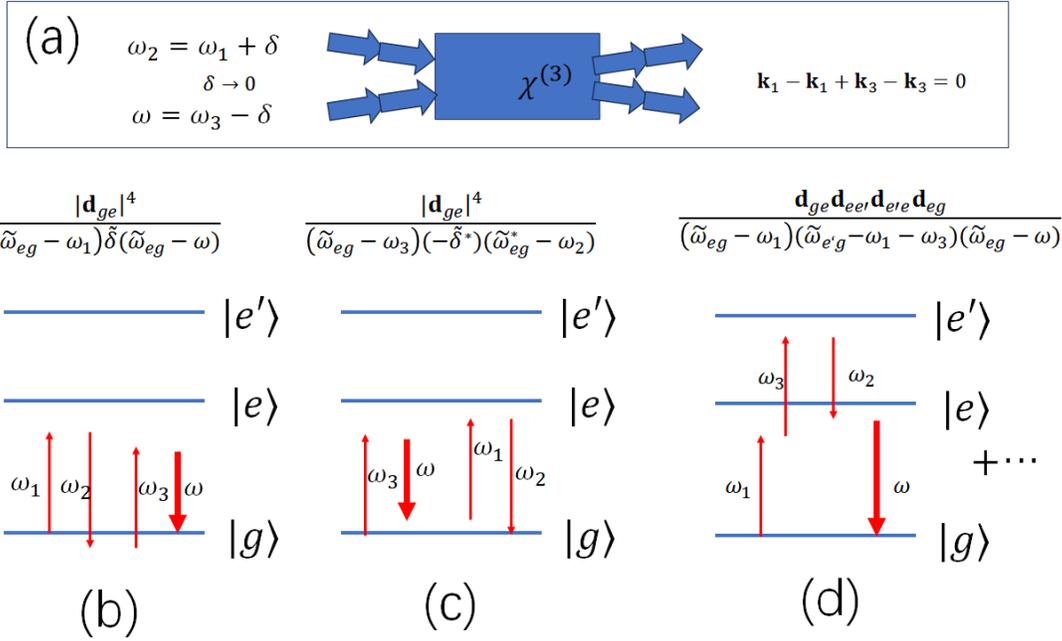


图 7. Kerr effect in Four-wave mixing involves 2-level saturation (b)(c) and 2-photon absorption.

这里我们定义了

$$\tilde{\delta} = \delta - i\Gamma_{gg}/2 \quad (20)$$

比较麻烦，基态还有弛豫吗？当然可能有，例如有分子碰撞，等，那么就是“新物理”了。如果没有这种模型并不包括的新物理， $\tilde{\delta} = \delta$ ，那么在 $\delta \rightarrow 0$ 极限下，式(19)中的任何一项都会发散。我们对两项求和并令 $\delta \rightarrow 0$ ：

$$\chi_{2\text{-level}}^{(3)}(\omega; \omega_1, -\omega_1, \omega) = -\rho \frac{1}{\hbar^3} \frac{|\mathbf{d}_{eg}|^4}{|\tilde{\Delta}_1|^2 \tilde{\Delta}} \quad (21)$$

其中 $\tilde{\Delta}_1 = \omega_{eg} - \omega_1 - i\Gamma_e/2$, $\tilde{\Delta} = \omega_{eg} - \omega - i\Gamma_e/2$ 分别为 ω_1, ω_3 光的单光子失谐量。式(21)是互相位调制的二能级贡献。从式(21)，我们自然可以推知完全简并的情形：

$$\chi_{2\text{-level}}^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega) = -\rho \frac{1}{\hbar^3} \frac{|\mathbf{d}_{eg}|^4}{|\tilde{\Delta}|^2 \tilde{\Delta}} \quad (22)$$

这里，从式(21)(22)，我们发现看似发散的微扰计算，其发散项可以规则化，形成合理的计算结果。这个结果将被用于讨论光 Kerr 效应和饱和吸收效应（下节课）。当然，从图(7)(c) 中我们还可以得到双光子贡献，在习题中已经提及，并将在下节课继续讨论。

2. 亚稳态作为中间态：物质激发

课程到目前为止，我们考虑的非线性光学是基于束缚态电子的轨道运动。当然我们知道，电子是有自旋的，而束缚体系的质心运动也是量子态的一部分。而电子自旋及质心运动的特点，是运动和辐射几乎没有直接的耦合，而这些运动状态和电子运动状态的直积会由于磁相互作用，自旋轨道耦合等机制，导致基态 $|g\rangle$ 拓展为一个由亚稳态 $|g\rangle, |m\rangle$ 构成的子空间。这个子空间的量子态都是“非常稳定的”。

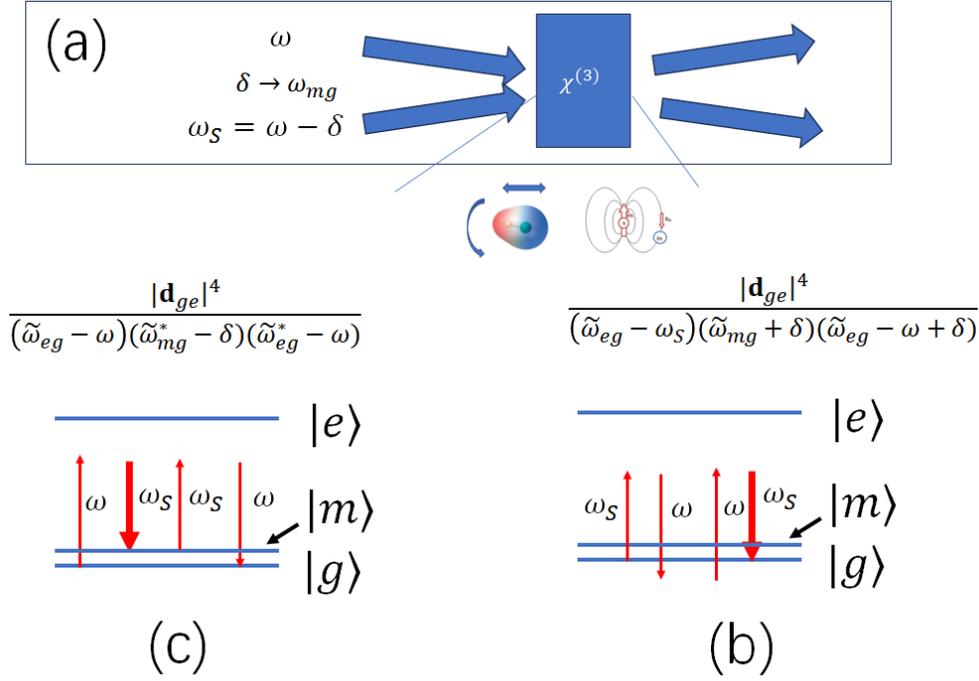


图 8. Raman effect. (a) The frequency difference between the input beams, δ , is resonant to transition frequency, ω_{mg} , of a vibrational or rotational level $|m\rangle$. (b): Raman-enhanced diagram. (c): An off-resonant diagram

以下我们考虑如图(8)a 所示的原子/分子亚稳态。其中分子的基态存在转动和振动自由度，而原子的价电子和原子实的磁相互作用，电四级作用等，会导致超精细劈裂，也会形成亚稳态 $|m\rangle$ 。为论述方便，我们首先考虑不同亚稳态 $|m\rangle$ 到基态 $|g\rangle$ 的劈裂 ω_{mg} 间隔并不相同。再次考虑图(4)b 中 $\omega_1 = \omega_2$ 的情形，并取驱动光 $\tilde{\mathbf{E}}, \tilde{\mathbf{E}}_S$ 的频率差 $\delta = \omega - \omega_S$ 和特定亚稳态激发频率 ω_{mg} 共振。相应的 $\chi^{(3)}$ 计算按照图形规则很方便，我们将图(8)(c) 共振项写出来

$$\chi_R^{(3)}(\omega_S; \omega, -\omega, \omega_S) = \rho \frac{1}{\hbar^3} \frac{|\mathbf{d}_{eg}|^2 |\mathbf{d}_{mg}|^2}{\tilde{\Delta}_{eg} \tilde{\Delta}_{mg}^* \tilde{\Delta}_{eg}^*} \quad (23)$$

注意，这里的双光子失谐

$$\tilde{\Delta}_{mg} = \omega_{mg} - i\Gamma_{mg}/2 - \delta \quad (24)$$

可以非常小，原因是在基态子空间，无论是基态，还是亚稳态，原则上来说弛豫都非常慢， $\Gamma_{mg} = \Gamma_m + \Gamma_g$ 可能非常小。那么实际生活中，短时间内，式(23)对应的非线性效应“巨大增强”是否有效？

以上基于物理直觉的担心是重要的，我们回到 L34 的含时微扰计算，直接写出图(8)a 过程中 c_m 振幅满足的微分方程：

$$i\dot{c}_m = \frac{\mathbf{d}_{me}\mathbf{d}_{eg}}{4\hbar^2 \tilde{\Delta}_{eg}} \cdot \mathbf{E}\mathbf{E}_S^* e^{-i\tilde{\Delta}_{mg}t}. \quad (25)$$

我们保留式(25)，以 c_m 为足够缓慢变化的含时变量，继续微扰计算，进而给出 ω, ω_S 频率上的偶极振

幅:

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{d}^{(3)}(\omega_S) \rangle &= c_m^* \frac{3}{4} \frac{\mathbf{d}_{me} \mathbf{d}_{eg} \cdot \mathbf{E}}{2\hbar \tilde{\Delta}_{eg}}, \\ \langle \mathbf{d}^{(3)}(\omega) \rangle &= c_m \frac{3}{4} \frac{\mathbf{d}_{ge} \mathbf{d}_{em} \cdot \mathbf{E}_S}{2\hbar \tilde{\Delta}_{eg}}\end{aligned}\quad (26)$$

3. 拉曼物质波激发

最后，我们对式(25)取复共轭，运用式(26)定义极化场，可以得到光-自旋波耦合方程:

$$\begin{aligned}i\dot{\tilde{S}}_m^* &= -\rho \frac{1}{\hbar} M_{gm} \cdot \tilde{\mathbf{E}}_S \tilde{\mathbf{E}}^* e^{i\tilde{\Delta}_{mg}^* t}, \\ i\partial_z \tilde{\mathbf{E}}_S &= \frac{3}{4} \frac{\omega_S^2}{\varepsilon_0 k_S c^2} M_{mg} S_m^* \tilde{\mathbf{E}}, \\ i\partial_z \tilde{\mathbf{E}} &= \frac{3}{4} \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 k c^2} M_{gm} S_m \tilde{\mathbf{E}}_S\end{aligned}\quad (27)$$

其中我们定义了“拉曼自旋波”

$$\begin{aligned}S_m &= \rho c_m e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_S)\cdot\mathbf{r}-i\tilde{\omega}_{mg} t}, \\ \tilde{S}_m &= \rho c_m\end{aligned}\quad (28)$$

以及“拉曼张量”

$$M_{mg} = \frac{\mathbf{d}_{me} \mathbf{d}_{eg}}{2\hbar \tilde{\Delta}_{eg}}\quad (29)$$

式(27)的第一式是薛定谔方程，第二三式是耦合波方程，因此这样的联立方程是 Maxwell-Bloch 方程 (另见 L10 他讨论)。显而易见的时，只有当式(27)第一式可以取稳态解的时候，我们才有式(23)。而一般情况下，当 $\delta \rightarrow \omega_{mg}$ ，拉曼共振时，如果没有足够的亚稳态弛豫机制，(27)第一式无法达到稳态，我们必须统一处理式(27)。

有趣的是，当泵浦光 $\mathbf{E}(\omega)$ 足够强时，式(27)的 $\tilde{S}_m, \tilde{\mathbf{E}}_S$ 动力学和上节课我们介绍的二阶参量过程非常像，只是基频光 \mathbf{E}_2 替成拉曼自旋波激发 S_m 而已。

4. 动量传递

和式(28)式对应，在均匀物质体系中的周期性亚稳态激发，我们可以更加一般的定义拉曼自旋波

$$S_m = \tilde{S}_m e^{i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r} - i\omega_m t}\quad (30)$$

在式(28)中，我们规定 $\omega_m = \omega_{mg}$ ， $\mathbf{k}_m = \mathbf{k} - \mathbf{k}_S$ ，只有这样，我们才能将其“慢变化振幅” \tilde{S}_m 写入式(27)。这个步骤实际上是密度 ρ 均匀介质中相位匹配的体现。

$$\begin{aligned}\omega_m &= \omega - \omega_S, \\ \mathbf{k}_m &= \mathbf{k} - \mathbf{k}_S\end{aligned}\quad (31)$$

一般来说，空间均匀体系的“拉曼自旋波”，其本征频率 ω_m 和波矢 \mathbf{k} 间存在色散关系。如果“原子”间没有相互作用，那么不同原子的亚稳态可以被以任意不同的空间模式激发起来而能量并不会偏离 ω_m ，也即色散关系为 $\omega_m(\mathbf{k}_m) = \omega_m$ 不变。由于“零色散”，无论 \mathbf{k}, \mathbf{k}_S 方向如何，式(31)自动满足。图(9)(a,b) 举了原子、分子气体案例。

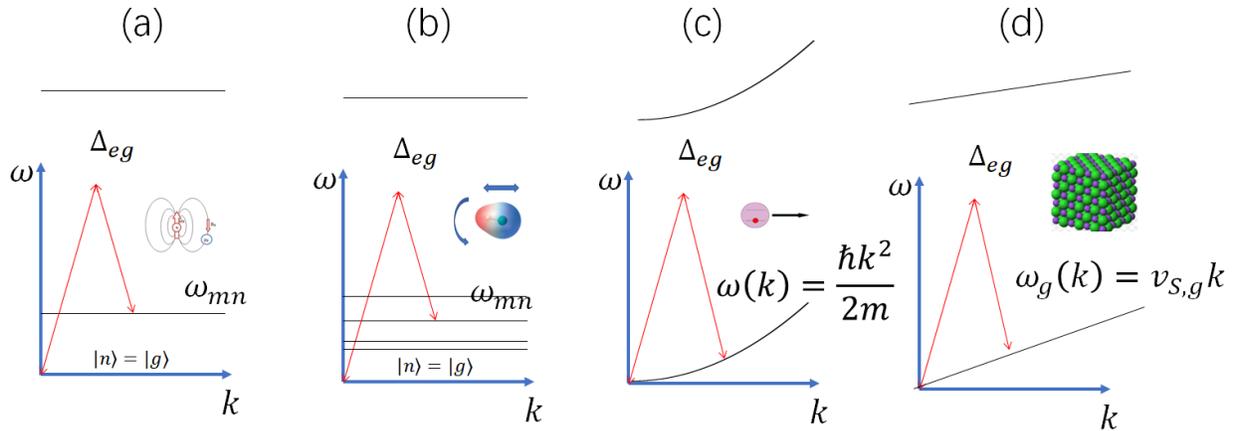


图 9. Matter excitation during 4-wave mixing. Here we consider counter-propagating \mathbf{k}_S , \mathbf{k} Raman excitation. (a): Raman-excitation of hyperfine level. (b): Raman-excitation of ro-vibrational level. (c): Atomic recoil as a Raman process. (d): Brillouin excitation of sound.

如图(9)(a) 所示原子体系的超精细结构拉曼激发：亚稳态由价电子和原子实的超精细劈裂形成，只有一个或者少数几个，拉曼跃迁对应于原子总角动量的变化。图例中我们考虑从基态 $|g\rangle$ 向 $|m\rangle$ 态的双光子跃迁，和式(27)对应。当然，如果有其他亚稳态 $|n\rangle$ ，我们也可以定 S_{mn} 自旋波。

如图(9)(b) 所示分子体系的转振拉曼激发，亚稳态由分子的大量转振能级构成，图例中我们考虑从分子基态 $|g\rangle$ 向 $|m\rangle$ 态的双光子跃迁，和式(27)对应。当然，如果有其他亚稳态 $|n\rangle$ ，我们也可以定 S_{mn} 自旋波。

注意到对于自由原子/分子来说来说，实际上光学跃迁对应于光场向原子体系的动量转移，因此，即使是无相互作用的原子/分子气体，如图(9)(a,b) 的画法实际上也只是一个近似。在计入原子运动动能以后，基态原子的色散关系如图(9)(c) 所示，因此，实际上，即使是牵涉到基态为中间态的图(7)(a,b)，也会出现由于原子反冲运动造成的”物质波”激发。绝大多数情况下，我们在计算图(7)(a,b) 过程时不需要考虑这种”原子反冲激发”，原因是对于热原子来说，其动量分布本身远大于原子反冲速度 $v_r = \hbar\Delta k/m$ ，这里 $\Delta k = |\mathbf{k} - \mathbf{k}_S|$ 。换句话说，就是原子质心运动的 deBroglie 波长远小于光波长。双光子激发前后的原子质心量子态几乎没有变化，也因此图(7)(a,b) 及图(9)(a,b) 图像适用。

当然，随着激光冷却技术的发展，对于冷原子和超冷原子，其 deBroglie 波长可以和光波长比拟，甚至更长，此时原子质心运动动量态在反冲前后正交，双光子激发就必须运用如图(9)(c) 的图像，感兴趣的同学可以调研 MIT Wolfgang Ketterle 组的物质波超辐射及四波混频工作（非简并气体类）。

最后，如果我们考虑的是固体电荷体系的双光子激发，如图(9)d 所示，那么”原子”间质心运动是强耦合的。即使是对于基态原子，相互作用也常常迫使不同振动模式的量子态频率间隔取 $\omega(\mathbf{k}) = v_S|\mathbf{k}|$ 的形式。图(9)d 给出”声学声子”案例，声速 v_S 和 \mathbf{k} 的大小近似无关。

不同于图(9)(a,b)”零色散”，图(9)(c,d) 中由于亚稳态 $\omega_m(\mathbf{k})$ 具有特定的形式，其高效自旋波激发需要光场和自旋波特定的波矢匹配（式(31)）。其中声波振幅和光场的相干耦合图像描述的正是布里渊散射过程。