

非线性光学极化率和耦合波方程

非线性团队协助整理

复旦大学物理系，上海 200433，中国。

本档随教学进程更新。

I. $\chi^{(n)}$ 张量和耦合波方程

我们从上节课中电介质中的波动方程开始回顾：

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \partial_t^2 \mathbf{E} = \mu_0 \partial_t^2 (\mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{NL}) + \frac{1}{\varepsilon_0} \nabla (\nabla \cdot (\mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{NL})) \quad (1)$$

在频域中，这个方程比较容易化简：

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{\omega^2}{c^2} (1 + \chi(\mathbf{r}, \omega)) \mathbf{E} = -\frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \mathbf{P}^{NL}(\mathbf{r}, \omega) + \frac{1}{\varepsilon_0} \nabla (\nabla \cdot \mathbf{P}) \quad (2)$$

其中 $\chi(\mathbf{r}, \omega)$ 是宏观电介质的线性极化率张量。忽略局域场修正，我们近似有 $\chi(\mathbf{r}, \omega) = \rho(\mathbf{r})\alpha(\omega)$ 。

非线性极化场张量是电场 \mathbf{E} 的非线性函数。在频域上可以表达为

$$\mathbf{P}^{NL}(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon_0 \sum_{n \geq 2} \sum_{\omega = \sum_{j=1}^n \omega_j} D^{(n)} \chi^{(n)}(\mathbf{r}, \omega; \omega_1, \dots, \omega_n) \mathbf{E}(\omega_1) \cdots \mathbf{E}(\omega_n). \quad (3)$$

其中 $\chi^{(n)}(\mathbf{r}, \omega; \omega_1, \dots, \omega_n) = \rho(\mathbf{r})\gamma^{(n)}(\omega; \omega_1, \dots, \omega_n)$ 是忽略局域场修正后的 n -阶非线性极化张量。 $\gamma^{(n)}$ 为“超极化率” (Hyperpolarizability)。

这里我们有约束关系

$$\omega = \sum_{j=1}^n \omega_j \quad (4)$$

这个关系源自非线性极化率的时域卷积表达和傅里叶变换，其根源是光和物质相互作用规律本身并不随时间变化。式 (4) 常被称为“能量守恒”，也可以考虑为时间域的“相位匹配”，对应如下我们要介绍的空间“相位匹配”。

注意， $\chi^{(n)}$ 是 $n+1$ 阶张量。在笛卡尔坐标系下可以展开为

$$\chi^{(n)} = \sum_{\sigma, a_1, \dots, a_n} \chi_{\sigma a_1 \dots a_n}^{(n)} \mathbf{e}_\sigma \mathbf{e}_{a_1} \cdots \mathbf{e}_{a_n} \quad (5)$$

其中 $\mathbf{e}_j \in \{\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\}$ 是坐标系的单位矢量。

1. 爱因斯坦指标求和规则

接下来我们会化简类似式 (5)：除非声明例外，重复指标总是求和，并省略求和号，因此有

$$\chi^{(n)} = \chi_{\sigma, a_1, \dots, a_n}^{(n)} \mathbf{e}_\sigma \mathbf{e}_{a_1} \cdots \mathbf{e}_{a_n} \quad (6)$$

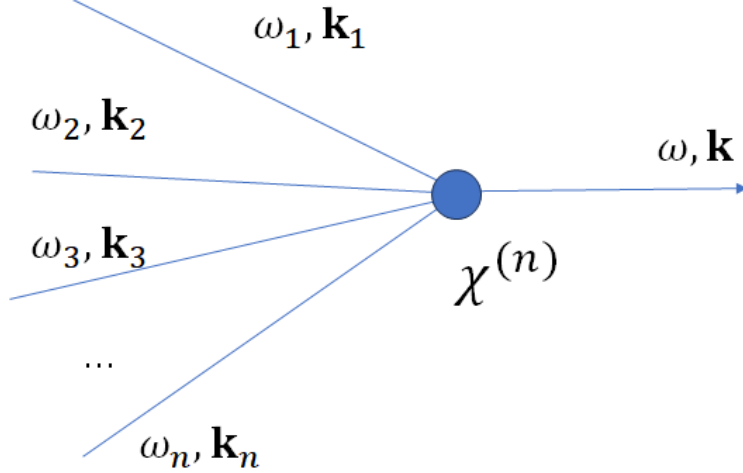


图 1. $\chi^{(n)}$ process.

A. $\chi^{(n)}$ 简并因子

我们在笛卡尔坐标系下对式 (3) 展开

$$\mathbf{P}_\sigma^{\text{NL}}(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon_0 \sum_{n \geq 2} \sum_{\omega = \sum_{j=1}^n \omega_j} D^{(n)} \chi_{\sigma a_1 \dots a_n}^{(n)}(\mathbf{r}, \omega; \omega_1, \dots, \omega_n) (\mathbf{E}_1)_{a_1}(\mathbf{r}, \omega_1) \dots (\mathbf{E}_n)_{a_n}(\mathbf{r}, \omega_n). \quad (7)$$

注意本课程只考虑没有空间色散的“局域作用”，因此 \mathbf{r} 处的极化矢量只和该处的电场相关。注意到光和物质相互作用本质上是局域的，然而空间色散常常在一定时间尺度上中被等效引入。

我们常常忽略空间依赖性，重写式 (7)

$$\mathbf{P}_\sigma^{\text{NL}}(\omega) = \varepsilon_0 \sum_{n \geq 2} \sum_{\omega = \sum_{j=1}^n \omega_j} D^{(n)} \chi_{\sigma a_1 \dots a_n}^{(n)}(\mathbf{r}, \omega; \omega_1, \dots, \omega_n) (\mathbf{E}_1)_{a_1}(\omega_1) \dots (\mathbf{E}_n)_{a_n}(\omega_n). \quad (8)$$

在第一讲中已经提到，考虑如图 1 的非线性极化过程。对于 $\mathbf{P}^{(n)} = D^{(n)} \chi^{(n)} \mathbf{E}_1 \dots \mathbf{E}_n$ 这样的幂次函数关系，如果电场函数 $\mathbf{E}_j, \mathbf{E}_k$ 是可以分辨的，那么我们需要计入 $\mathbf{E}_j \mathbf{E}_k + \mathbf{E}_k \mathbf{E}_j$ 两项。反之，如果实际上 $\mathbf{E}_j = \mathbf{E}_k$ 是同一个光场模式，那么对极化的贡献就只有一项。一般来说，我们有简并因子：

$$D^{(n)} = 2^{-(n-1)} P(\{\mathbf{E}_j\}) 2^{r-l}, \quad (9)$$

$$P(\{\mathbf{E}_j\}) = \frac{n!}{\mathcal{N}_1! \dots \mathcal{N}_m!}$$

这里的第一个因子 $2^{-(n-1)}$ ，来源于我们对复场 P ，复场 E 中的 $1/2$ 因子规定。对于第二项 $P(\{\mathbf{E}_j\})$ ，我们考虑 n 阶极化实际上由 m 个可分辨的光场分量驱动，分辨贡献 $\mathcal{N}_1, \dots, \mathcal{N}_m$ 次，因此有 $n = \sum_{j=1, m} \mathcal{N}_j$ 。

最后，第三项计入直流场约定：我们是没有必要将直流电场分解为两个分量的。例如，如果我们要考虑的非线性极化矢量 \mathbf{P} 实际上是直流的，那么其前面的 $1/2$ 因子需要省去，等等。

B. 内禀置换对称性 (IPS)

结合式 (8)，以上对于简并因子 $D^{(n)}$ 的计算，实际上要求我们同时对 $\chi^{(n)}$ 张量做出相应的规定：

$$\chi_{\sigma, \dots, a_j, \dots, a_k, \dots}^{(n)}(\omega; \dots, \omega_j, \dots, \omega_k, \dots) = \chi_{\sigma, \dots, a_k, \dots, a_j, \dots}^{(n)}(\omega; \dots, \omega_k, \dots, \omega_j, \dots) \quad (10)$$

即张量中的不同频率分量互换， $(\omega_j, a_j) \leftrightarrow (\omega_k, a_k)$ ， $\chi^{(n)}$ 保持不变。

$\chi^{(n)}$ 张量频域表达下的内禀置换对称性起源于我们对非线性过程在频率空间下描述方法中的符号冗余。该对称性规定合理的允许我们在非线性极化率计算中，无需考虑哪个电场频率分量在前，哪个电场频率分量在后。

C. 复习：均匀体系的慢变化振幅近似

从式 (1)，我们试图推导图 (1) 中的 N - 波耦合方程。

我们考察 $\chi(\mathbf{r}) \equiv \chi$ 的空间均匀体系。显而易见的是，对于均匀体系来说，式 (1) 的单色平面波解相对简单。

真实世界不存在单色平面波，对我们感兴趣的光场，我们的计划是以单色平面波作为载波，计算其包络函数的运动方程。因此记

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{2} \left(\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{k}(\omega) \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + c.c. \right), \\ \mathbf{E}_j(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{2} \left(\tilde{\mathbf{E}}_j(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{k}_j(\omega_j) \cdot \mathbf{r} - \omega_j t)} + c.c. \right) \end{aligned} \quad (11)$$

为能代入到式 (2)，我们还对包络函数做傅里叶展开：

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) &= \int d\delta \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega + \delta) e^{-i\delta t} \\ \tilde{\mathbf{E}}_j(\mathbf{r}, t) &= \int d\delta \tilde{\mathbf{E}}_j(\mathbf{r}, \omega + \delta) e^{-i\delta t} \end{aligned} \quad (12)$$

因此，对于 $\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \delta)$ 分量，仅考虑如图 (1) 的 n - 阶耦合，我们有

$$\left(-k(\omega)^2 + 2i\mathbf{k} \cdot \nabla + \partial_{z_k}^2 + \nabla_{\perp}^2 + k^2(\omega + \delta) \right) \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega + \delta) = -\frac{(\omega + \delta)^2}{\varepsilon_0 c^2} \mathbf{P}^{(n)}(\mathbf{r}, \omega + \delta) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (13)$$

注意在上式中我们姑且忽略了式 (2) 主要和线性极化率各向异性相关的最后一项。定义沿光场 \mathbf{k} 传播方向的坐标 $z_k = \mathbf{e}_k \cdot \mathbf{r}$ ，波矢方向 $\mathbf{e}_k = \mathbf{k}/k$ 。 ∇_{\perp}^2 是沿着波矢垂直方向的拉普拉斯算符。接下来我们考虑

$$k^2(\omega + \delta) - k^2(\omega) = 2k \frac{dk}{d\omega} \delta + \frac{1}{2} \left(2k \frac{d^2 k}{d\omega^2} + 2 \left(\frac{dk}{d\omega} \right)^2 \right) \delta^2 + \dots \quad (14)$$

姑且保留到二阶项，运用式 (12)，我们有

$$\left(i\mathbf{e}_k \cdot \nabla - i \frac{dk}{d\omega} \partial_t + \frac{1}{2k} \partial_{z_k}^2 - \frac{1}{k} \left(\frac{dk}{d\omega} \right)^2 \partial_t^2 \right) \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{1}{2k} \nabla_{\perp}^2 + \frac{1}{2} \frac{d^2 k}{d\omega^2} \partial_t^2 \right) \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) - \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 k c^2} \mathbf{P}^{(n)}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (15)$$

注意上式中我们同时忽略了非线性极化包络函数的高阶微分项。

D. 慢变化振幅近似

对于式 (12) 表达, 慢变化振幅近似是指相因子 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t}$ 是时空变化的主导项。而包络函数 \tilde{E} 的时空变化相对缓慢,

$$\begin{aligned} |\partial_{z_k} \tilde{E}| &\ll |k\tilde{E}|, \\ |\partial_t \tilde{E}| &\ll |\omega \tilde{E}| \end{aligned} \quad (16)$$

该近似运用于式 (15), 注意到如果介质线性色散并不剧烈, $\frac{dk}{k d\omega} \approx \frac{1}{\omega}$, 那么该式左边最后两项都可以被忽略, 我们最后得到:

$$i \left(\mathbf{e}_k \cdot \nabla - \frac{1}{v_g} \partial_t \right) \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{1}{2k} \nabla_{\perp}^2 + \frac{1}{2} \beta_2 \partial_t^2 \right) \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) - \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 k c^2} \mathbf{P}^{(n)}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (17)$$

其中有群速度和群速色散系数

$$\begin{aligned} v_g &= \left(\frac{dk}{d\omega} \right)^{-1} = \frac{c}{n + \omega \frac{dn}{d\omega}}, \\ \beta_2 &= \frac{d^2 k}{d\omega^2} \end{aligned} \quad (18)$$

E. 平面波近似下的耦合波方程

接下来我们对式 (17) 化简, 考察如图 (1) 的平面波稳态过程, 因此忽略 $\nabla_{\perp}, \partial_t$ 项, 运用式 (8) 可得

$$i \mathbf{e}_k \cdot \nabla \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) = -\frac{\omega^2}{k c^2} \sum_{\omega=\sum_j \omega_j} D^{(n)} \chi^{(n)}(\omega; \omega_1 \dots \omega_n) \tilde{\mathbf{E}}_1 \dots \tilde{\mathbf{E}}_n e^{i\Delta \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (19)$$

当然, 我们可以对 $\tilde{\mathbf{E}}_j$ 分量写出相应的波动方程:

$$-i \mathbf{e}_{k_j} \cdot \nabla \tilde{\mathbf{E}}_j^*(\mathbf{r}) = -\frac{\omega_j^2}{k_j c^2} \sum_{-\omega_j = -\omega + \sum'_j \omega_j} D'^{(n)} \chi^{(n)}(-\omega_j; \omega_1 \dots, -\omega, \dots \omega_n) \tilde{\mathbf{E}}_1 \dots \tilde{\mathbf{E}}_n^* \dots \tilde{\mathbf{E}}_n e^{i\Delta \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (20)$$

式 (19)(20) 有如下注意事项:

- 1) $\Delta \mathbf{k} = \sum_j \mathbf{k}_j - \mathbf{k}$ 被称为波矢失配量。
- 2) 如式 (9), 简并因子 $D^{(n)}$ 和后续 $\chi^{(n)}$ 的乘法相关, 因此 $D^{(n)}, D'^{(n)}$ 不一定相同。
- 3) 式 (20) 中我们写出的是 $\tilde{\mathbf{E}}_j^*(\mathbf{r}, t)$ 共轭项, 对应于式 (12) 中的 $-\omega_j$ 项。相应的 $\chi^{(n)}$ 内位置和符号变化规律一目了然。

F. 相位匹配

如果我们忽略 $\tilde{\mathbf{E}}_j$ 的演化, 则对于平面波来说, 式 (20) 右边唯一空间相关项就是 $e^{i\Delta \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 因子。对 $\tilde{\mathbf{E}}$ 函数沿着 z_k 方向的积分很容易展开:

$$\tilde{\mathbf{E}}(z_k = L, \mathbf{r}_\perp) = \tilde{\mathbf{E}}(z_k = 0, \mathbf{r}_\perp) + \frac{\omega^2}{kc^2} \sum_{\omega = \sum \omega_j} D^{(n)} \chi^{(n)} \tilde{\mathbf{E}}_1 \dots \mathbf{E}_n \frac{e^{i(\mathbf{e}_k \cdot \Delta \mathbf{k})L} - 1}{\mathbf{e}_k \cdot \Delta \mathbf{k}} \quad (21)$$

我们考察最后的因子，容易发现，当 $\mathbf{e}_k \cdot \Delta \mathbf{k} = 0$ 时，该因子振幅最大。一般情况下，

$$\Delta \mathbf{k} = -\mathbf{k} + \sum_j \mathbf{k}_j = 0 \quad (22)$$

是相位匹配条件。该条件是均匀介质中非线性光学过程中微观极化形成宏观辐射的必要条件。和式 (4) 时间平移不变系统的“光场激发”能量守恒”对应，式 (22) 也可以解释为空间平移不变系统的光场激发动量守恒。

G. 无耗散介质的 Manley-Rowe 关系

显而易见的是，式 (19)(20) 并无本质区别，我们对式 (20) 两边乘以 \mathbf{E}_j ，规整可得

$$-i\nabla \cdot \mathbf{F}_j = - \sum_{-\omega_j = -\omega + \sum'_j \omega_j} \varepsilon_0 D^{(n)} \chi^{(n)}(-\omega_j; \omega_1, \dots, -\omega, \dots, \omega_n) \tilde{\mathbf{E}}^* \tilde{\mathbf{E}}_1 \dots \tilde{\mathbf{E}}_n e^{i\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (23)$$

其中

$$\mathbf{F}_j = \frac{\varepsilon_0 n_j^2 |\tilde{\mathbf{E}}_j(\mathbf{r})|^2}{\omega_j} \frac{c}{n_j} \mathbf{e}_{\mathbf{k}_j} \quad (24)$$

是“光子流密度”。 $n_j = ck_j/\omega_j$ 是介质对 (\mathbf{k}_j, ω_j) 平面波的线性折射率。

为何我们起“光子流密度”这个名字呢？注意 $\mathbf{F}_j \sim \mathbf{e}_{\mathbf{k}_j} I/\omega_j$ 是光强和光学频率的比值。因此 \mathbf{F}/\hbar 确实是光子流密度。

比较有趣的是，我们根本就没有对光场量子化，然而再式 (4) 及此处，我们都自然而然的发现光子概念。事实上，在无耗散介质中，由于接下来要介绍的 $\chi^{(n)}$ 张量的全交换对称性，我们有 Manley-Rowe 关系

$$\frac{1}{\mathcal{N}_j} \nabla \cdot \mathbf{F}_j = -\nabla \cdot \mathbf{F}_0. \quad (25)$$

其中 \mathcal{N}_j 是 j -光场参与非线性过程的次数（参考式 (9)）。式 (25) 说明，在 $\omega = \omega_1 + \dots + \omega_n$ 的非线性混频过程中，每个光场的能流变化均以该光场的频率 ω_j 为单位（就是说，是量子化的），且乘上由参与该非线性过程的幂次数决定的系数 \mathcal{N}_j 后，为和被驱动 ω 场能流增量相关的定值。这个关系从图 (1) 来看，一目了然。

注意上式及接下来，我们为了表述方便，常常记 $\omega = \omega_0$, $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0$ ，即将 $j = 1, \dots, n$ 延展到 $j = 0$ 。

H. 无耗散介质中的电磁能量守恒

当然，对式 (20) 两边乘以 \mathbf{E}_j ，并对所有 j 式求和，我们还可以得到

$$\sum_j \nabla \cdot \mathbf{I}_j = \nabla \cdot \mathbf{I}_0 \quad (26)$$

其中

$$\begin{aligned}\mathbf{I}_j &= \mathbf{F}_j \omega_j, \\ &= \varepsilon_0 n_j^2 |\tilde{\mathbf{E}}_j(\mathbf{r})|^2 \frac{c}{n_j} \mathbf{e}_{\mathbf{k}_j}\end{aligned}\quad (27)$$

相当于介质中的波应廷矢量。对于本节的恒定波场体系，式 (26) 即对应电磁能量密度守恒。

I. 无耗散介质的 $\chi^{(n)}$ 张量的全交换对称性 (FPS)

对式 (25)(26) 的推导假设了 $\chi^{(n)}$ 张量的全交换对称性。在下一节我们会发现，该对称性起源于光和物质相互作用的时间反演不变性，因此在无非辐射耗散的情形下成立。该对称性的详细说明如下。

已经提到，式 (10) 是为了对频域非线性极化张量计算的冗余做出的规定。在此基础上，全交换对称 (FPS) 还要求

$$\chi_{a_j \dots \sigma, \dots}^{(n)}(-\omega_j; \dots - \omega, \dots) = \chi_{\sigma \dots a_j, \dots}^{(n)}(\omega; \dots, \omega_j, \dots) \quad (28)$$

即可以在保证式 (4) 基础上对驱动场 \mathbf{E}_j ，生成场 \mathbf{P} 的任意分量做调换，相应的极化率不变。在符号上，只需注意

$$\omega = \omega_1 + \dots + \omega_j + \dots + \omega_n \leftrightarrow -\omega_j = \omega_1 + \dots - \omega + \dots + \omega_n \quad (29)$$

并以频率正负对 $E \leftrightarrow E^*$ 做相应调整。

最后，注意到 $\chi^{(n)}(-\omega) = \chi^{(n)}(\omega)^*$ ，因此全交换对称性实际上联系了各类非线性混频过程的非线性系数。

例如，在下节课中我们要说的 $\omega_1 + \omega_2 = \omega$ 的和频过程，和再下节课要说的 $\omega_1 = \omega - \omega_2$ 差频过程，非线性系数在全交换对称性下是相等的。

J. Kleinmann 对称性

注意到了全交换对称性 FPS 以后， $\chi^{(n)}$ 张量对驱动电场方向的依赖就和对频率分量的依赖锁定了。按照式 (6)，对于任何一个 n 阶非线性过程，会有 3^{n+1} 次方个独立分量。接下来，从 $\gamma^{(n)}$ 的量子力学推导，我们还会比较清晰的发现，当 $\chi^{(n)}$ 的频率依赖性可以忽略时，直接存在张量指标的交换对称性：

$$\chi_{a_0 \dots a_j, \dots a_k \dots a_n}^{(n)} = \chi_{a_0 \dots a_k, \dots a_j \dots a_n}^{(n)} \quad (30)$$

即任意两个张量指标均可以互换。

由此，我们可以轻易得到， n 阶非线性系数的独立分量个数 $f(n)$ ，和将 $n+1$ 个指标分成 x, y, z 三类的方法数相等，为

$$f(n) = C_{n+3}^2 = \frac{(n+3)!}{2}. \quad (31)$$

例如，无色散介质的线性极化率最多有 6 个独立分量，二阶极化率最多有 10 个，三阶 15 个。等等。

最后，三个讨论点

1) $\chi^{(n)}$ 当然有频率依赖性。在驱动光场 E_j 和被驱动光场 E 频率范围内，如果 $\chi^{(n)}(\omega; \omega_1, \dots, \omega_n)$ 对频率的依赖可被忽略，则 Kleinmann 对称性近似成立。

2) Kleinmann 对称性成立的同时, $\chi^{(n)}(t - t_j) \sim \delta(t - t_j)$ 自然也等效为“超快响应”。

3) **问题:** 线性极化率张量的 Kleinmann 对称性, $\chi_{jk} = \chi_{kj}$, 结合线性代数, 能得出笛卡尔坐标系下对角化, 因此只能由三个独立分量的结论, 和上面的 6 分量结论矛盾吗?

K. $\chi^{(n)}$ 张量基本对称性总结

0) 复表示对称, 基于周期性实场的复振幅表示 (具有一般性):

$$\chi(-\omega) = \chi^*(\omega)$$

1) IPS 对称性 (具有一般性): 见式 (10)。

2) FPS 对称性 (无耗散介质) 见式 (28)。

3) Kleinmann 对称性 (完全无色散, 没有频率依赖性) 见式 (30)。

II. $\gamma^{(n)}$ 的形式化推导

以上我们考虑的 $\chi^{(n)} \approx \rho\gamma^{(n)}$ 张量性质, 可以从光和物质相互作用的底层来理解。在上一讲在推导线性极化率的过程中, 我们提到了光和亚波长局域电磁体系的相互作用。在此复习一下。我们考察电介质晶体中位置 $\mathbf{r} = 0$ 处的光场和原子相互作用

$$\begin{aligned} H &= H_0 + V(t), \\ V(t) &= -\mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{d}, \\ H_0 &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_0(q) - \mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{d} - \nabla \mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{Q} - \mathbf{B}_0 \cdot \boldsymbol{\mu} + \dots \end{aligned} \quad (32)$$

其中 $\mathbf{d} = -e\mathbf{q}$ 是电磁体系的电偶极算符。 $E(t) = E(\mathbf{r} = 0, t)$ 是外部电场。而 H_0 中的 $\mathbf{E}_0, \nabla \mathbf{E}_0, \mathbf{B}_0$ 等是晶立场。我们考察局域电磁体系的本征态,

$$H_0 |n\rangle = \hbar\omega_n |n\rangle \quad (33)$$

对于电荷运动的激发态, 我们还等效引入了反厄密辐射阻尼, 并写下

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}} &= H_0 - i\hat{\Gamma}/2, \\ H_{\text{eff}} |n\rangle &= \hbar(\omega_n - i\Gamma_n/2) |n\rangle \end{aligned} \quad (34)$$

注意到辐射阻尼需要运用到量子化光场的知识以密度矩阵描述。接下来我们简化描述方案, 仅由波函数的非厄密演化来描述辐射阻尼, 自然存在一些缺陷 (见总结), 但不影响我们对基本过程的理解。注意式 (34) 要求真空环境和 H_0 拥有一致的对称性, 等等, 在此不做展开。

和上一讲一样, 我们考察原子体系的波函数 $|\psi(t)\rangle$ 对相互作用 $E(t) \cdot d$ 强度微扰展开 (注意, 这里的狄拉克括号仅表示态空间矢量, 不要求归一化)

$$|\psi(t)\rangle = |\psi^{(0)}(t)\rangle + |\psi^{(1)}(t)\rangle + |\psi^{(2)}(t)\rangle + \dots \quad (35)$$

其中 $|\psi^{(0)}(t)\rangle$ 按照 $E = 0$ 演化, 永远处于我们考虑的初态, $|\psi^{(0)}(t)\rangle = |g\rangle$ 。带入到一阶近似下的薛定谔方程,

$$|\psi^{(1)}(t)\rangle = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau \tilde{V}_I(\tau) |\psi^{(0)}(t)\rangle \quad (36)$$

其中我们定义了“相互作用表象”下的电偶极相互作用算符

$$\begin{aligned} \tilde{V}_I &= \sum_{mn} V_{mn} e^{i\tilde{\omega}_{mn}t} |m\rangle\langle n|, \\ \tilde{\omega}_{mn} &= \omega_m - \omega_n - \frac{i}{2}(\Gamma_m + \Gamma_n). \end{aligned} \quad (37)$$

接下来, 从式 (36) 我们考虑薛定谔表象下波函数的 ω 频率成分,

$$\begin{aligned} |\psi^{(1)}(\omega)\rangle e^{-i\omega t} &= -\frac{1}{2i\hbar} \sum_n |n\rangle \int_0^t d\tau E(\omega) \cdot \mathbf{d}_{ng} e^{-i(\omega - \tilde{\omega}_{ng})\tau}, \\ &\rightarrow \frac{1}{2\hbar} \sum_n |n\rangle \frac{\mathbf{d}_{ng} \cdot \mathbf{E}(\omega)}{\tilde{\omega}_{ng} - \omega} e^{-i\omega t} + (\text{incoherent term}). \end{aligned} \quad (38)$$

其中 $\mathbf{d}_{ng} \equiv \langle n|\mathbf{d}|g\rangle$ 是跃迁矩阵元。注意第二行我们换回到薛定谔图像。

由式 (38) 我们当然可以计算体系偶极矩的期待值:

$$\langle \mathbf{d}^{(1)}(\omega) \rangle = \langle \psi^{(1)}(-\omega) | \mathbf{d} | \psi^{(0)} \rangle + \langle \psi^{(0)} | \mathbf{d} | \psi^{(1)}(\omega) \rangle = \alpha(\omega) \mathbf{E}(\omega) \quad (39)$$

其中

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_n \left(\frac{\mathbf{d}_{gn} \mathbf{d}_{ng}}{\tilde{\omega}_{ng}^* + \omega} + \frac{\mathbf{d}_{gn} \mathbf{d}_{ng}}{\tilde{\omega}_{ng} - \omega} \right) \quad (40)$$

这个我们在上节课已经介绍了。注意我们可以这么规整一下:

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &= \langle g | \hat{\alpha}_g | g \rangle, \\ \hat{\alpha}_g(\omega) &= \frac{1}{\hbar} \sum_n \left(\mathbf{d} \frac{|n\rangle\langle n|}{\tilde{\omega}_{ng}^* + \omega} \mathbf{d} + \mathbf{d} \frac{|n\rangle\langle n|}{\tilde{\omega}_{ng} - \omega} \mathbf{d} \right) \end{aligned} \quad (41)$$

结合图 (2), 一目了然。

这里, 为了计算非线性极化率 $\gamma^{(n)}$, 我们可以继续式 (38) 步骤:

$$\begin{aligned} |\psi^{(2)}(\omega)\rangle e^{-i\omega t} &= \sum_{\omega=\omega_1+\omega_2} \frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau V(\omega_1, \tau) |\psi^{(1)}(\omega_2)\rangle, \\ &\rightarrow \frac{1}{2^2 \hbar^2} \sum_{\omega=\omega_1+\omega_2} \sum_{n_1, n} |n\rangle \frac{\mathbf{d}_{nn_1}}{(\tilde{\omega}_{ng} - \omega_1 - \omega_2)} \frac{\mathbf{d}_{n_1g}}{(\tilde{\omega}_{n_1g} - \omega_2)} \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\omega_2) e^{-i\omega t} + (\text{incoherent terms}). \end{aligned} \quad (42)$$

因此, 我们可以计算

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{d}^{(2)}(\omega) \rangle &= 2 \frac{1}{2^2} \sum_{\omega=\omega_1+\omega_2} \langle \psi^{(2)}(-\omega_1 - \omega_2) | \mathbf{d} | \psi^{(0)} \rangle + \langle \psi^{(1)}(-\omega_1) | \mathbf{d} | \psi^{(1)}(\omega_2) \rangle + \langle \psi^{(0)} | \mathbf{d} | \psi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) \rangle, \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\omega=\omega_1+\omega_2} \beta(\omega; \omega_1, \omega_2) \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\omega_2) \end{aligned} \quad (43)$$

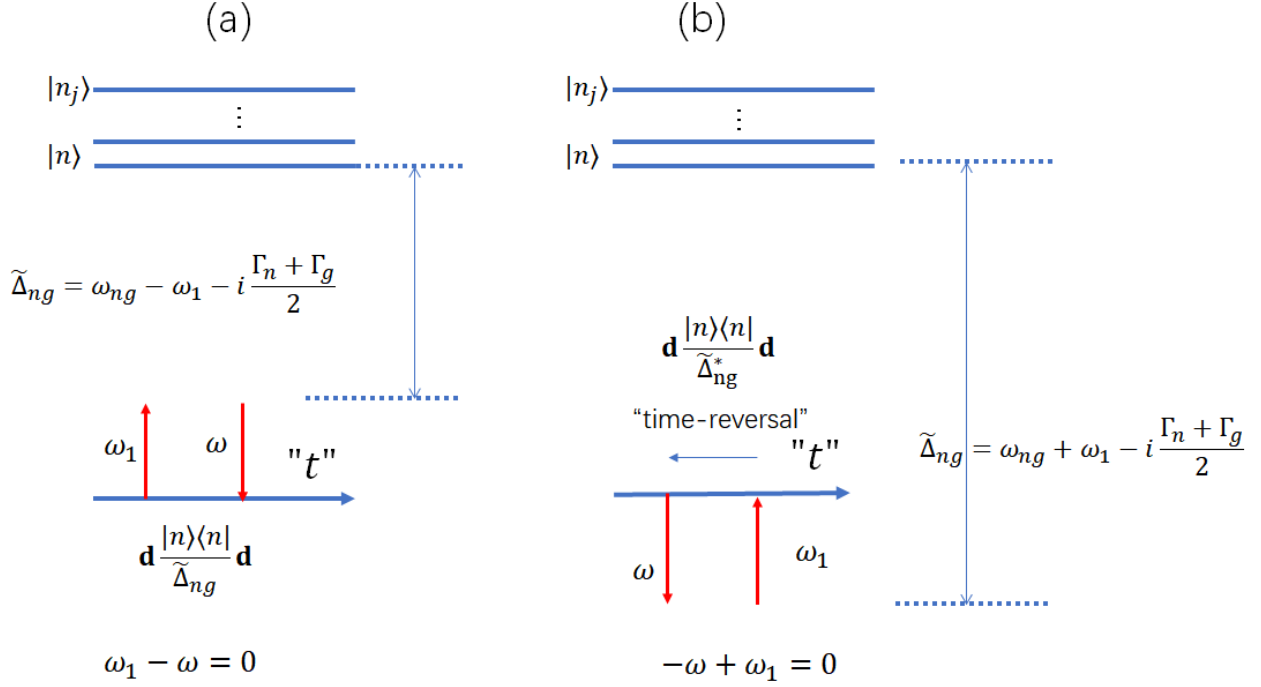


图 2. The two diagrams for Eq. (41).

其中

$$\begin{aligned}
\beta(\omega; \omega_1, \omega_2) &= \langle g | \hat{\beta}_g(\omega; \omega_1, \omega_2) | g \rangle, \\
\hat{\beta}_g(\omega; \omega_1, \omega_2) &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{n, n_1} \left(\mathbf{d} \frac{|n\rangle\langle n|}{\tilde{\omega}_{ng}^* + \omega_1 + \omega_2} \mathbf{d} \frac{|n_1\rangle\langle n_1|}{\tilde{\omega}_{n_1g}^* + \omega_2} \mathbf{d} + \right. \\
&\quad \mathbf{d} \frac{|n\rangle\langle n|}{\tilde{\omega}_{ng}^* + \omega_1 - \omega_2} \mathbf{d} \frac{|n_1\rangle\langle n_1|}{\tilde{\omega}_{n_1g} - \omega_2} \mathbf{d} + \\
&\quad \left. \mathbf{d} \frac{|n\rangle\langle n|}{\tilde{\omega}_{ng} - \omega_1 - \omega_2} \mathbf{d} \frac{|n_1\rangle\langle n_1|}{\tilde{\omega}_{n_1g} - \omega_2} \mathbf{d} + \right. \\
&\quad \left. \text{three } (\omega_1 \leftrightarrow \omega_2) \text{ terms} \right)
\end{aligned} \tag{44}$$

式 (42) 及式 (44) 看起来比较复杂，但从图 (3) 一目了然。有三点讨论：

1) 对于式 (42) 从初态 $|\psi^0\rangle = |g\rangle$ 到 $|n\rangle$ ，微扰计算的振幅经历了不同中间态 $|n_1\rangle$ ，“传播子”形式为 $\frac{\mathbf{d}_{n_j n_{j-1}} \cdot \mathbf{E}(\omega_j)}{\hbar \tilde{\Delta}_{n_j, g}}$ ，其中分母上的“多光子失谐量”为 (见图 (2)(3)(4))

$$\tilde{\Delta}_{n_j, g} = \tilde{\omega}_{n_j g} - \sum_{j=1}^{n_j} \omega_j \tag{45}$$

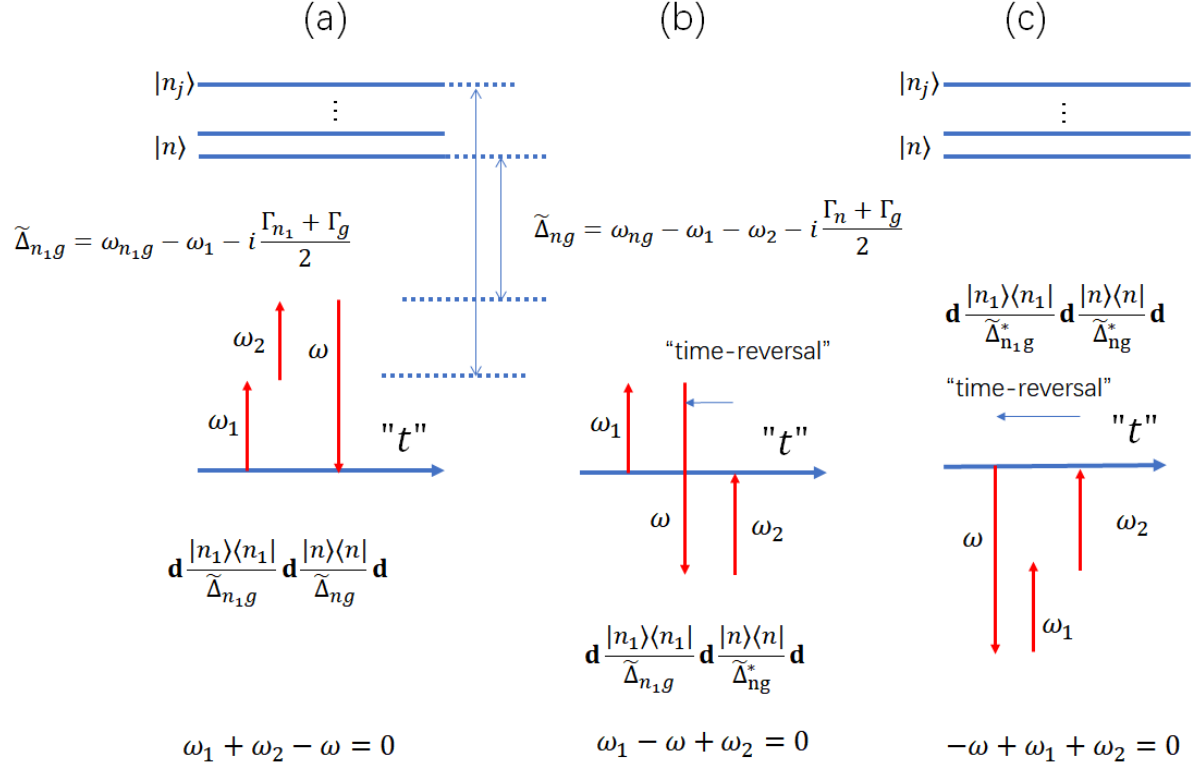


图 3. Three of the 6 diagrams for Eq. (44).

2) 对于式 (44) 二阶极化张量算符 $\hat{\beta}_g$ 由六项构成, 对应于“能量守恒”式书写方法的全排列:

$$\begin{aligned}
 \omega_1 + \omega_2 - \omega &= 0, \\
 \omega_1 - \omega + \omega_2 &= 0, \\
 -\omega + \omega_1 + \omega_2 &= 0, \\
 \omega_2 + \omega_1 - \omega &= 0, \\
 \omega_2 - \omega + \omega_1 &= 0, \\
 -\omega + \omega_2 + \omega_1 &= 0,
 \end{aligned} \tag{46}$$

从图 (3) 一目了然。

3) 式 (42) 推导均有一个和开放系统波函数描述相关的小漏洞: 按照式 (37) 定义, 一般情况下, $\tilde{\omega}_{ng} \neq \tilde{\omega}_{nm_1} + \tilde{\omega}_{n_1g}$, 而我们的推导中认为相等。虽然结论正确, 但并不严谨。在开放系统密度矩阵主方程的处理中 (见 Boyd 书), 这个漏洞可以避免。

推广到 N 阶的振幅和 nonlinear 极化率, 由图 (4), 计算规则也一目了然:

$$|\psi^{(N)}(\omega)\rangle e^{-i\omega t} = \frac{1}{2^N \hbar^N} \sum_{\omega = \sum_j \omega_j} \sum_{n, n_j} |n\rangle \frac{\mathbf{d}_{nm_1}}{(\tilde{\Delta}_{ng})} \frac{\mathbf{d}_{n_1n_2}}{(\tilde{\Delta}_{n_1g})} \dots \frac{\mathbf{d}_{n_{N-1}g}}{(\tilde{\Delta}_{n_{N-1}g})} \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\omega_2) \dots \mathbf{E}(\omega_N) e^{-i\omega t} + (\text{incoherent terms}). \tag{47}$$

以及

$$\begin{aligned}
\gamma^{(N)}(\omega; \omega_1, \dots, \omega_N) &= \langle g | \hat{\gamma}_g^{(N)}(\omega; \omega_1, \dots, \omega_N) | g \rangle, \\
\gamma_g^{(N)}(\omega; \omega_1, \dots, \omega_N) &= \frac{1}{\hbar^N} \sum_{n, n_j} \underbrace{\mathbf{d} \frac{|n_{N-1}\rangle\langle n_{N-1}|}{\tilde{\Delta}_{n_{N-1}g}} \mathbf{d} \dots \mathbf{d} \frac{|n_1\rangle\langle n_1|}{\tilde{\Delta}_{n_1g}^*} \mathbf{d}}_{N-l} \underbrace{\frac{|n\rangle\langle n|}{\tilde{\Delta}_{ng}^*} \mathbf{d}}_l + \\
&\quad + (\text{Other } (N+1)! - 1 \text{ terms})
\end{aligned} \tag{48}$$

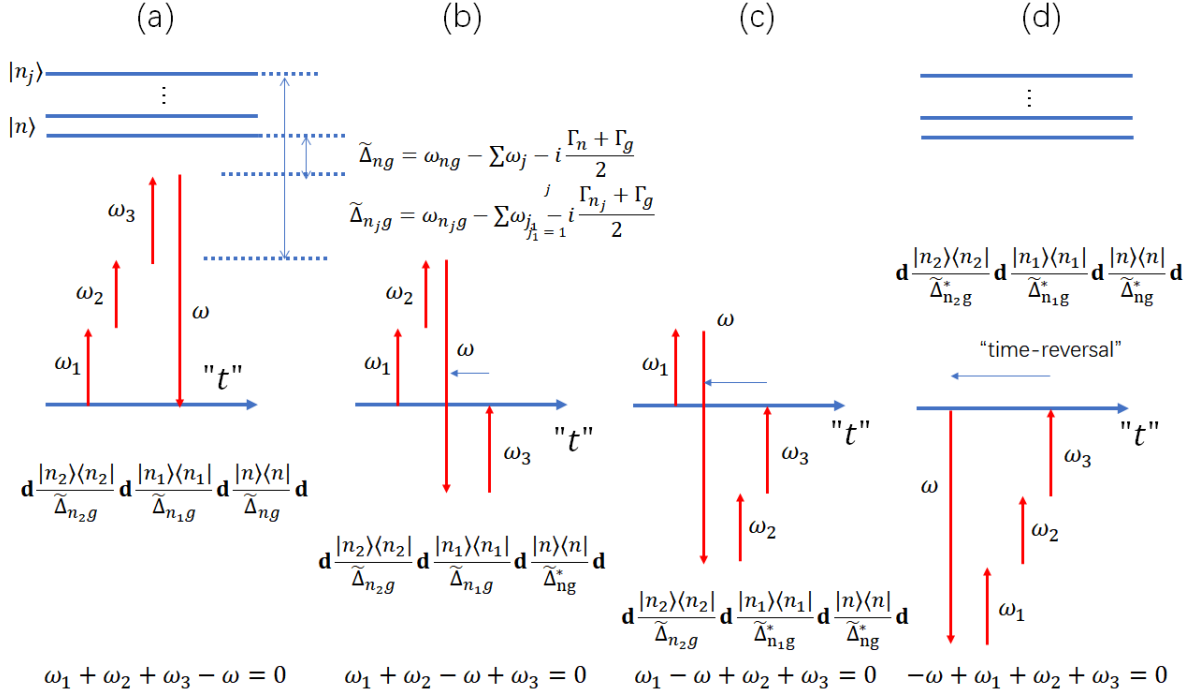


图 4. Four of the 24 diagrams for Eq. (48) for $n = 3$.

如果电荷体系有不同的初态 $|g\rangle$ ，那么我们可以对这些初态的贡献求和，因此有：

$$\gamma^{(n)} = \sum_g \rho_{gg} \langle g | \hat{\gamma}_g^{(n)} | g \rangle \tag{49}$$

其中概率分布 ρ_{gg} 满足归一化条件 $\sum_g \rho_{gg} = 1$ 。

A. 从 $\gamma^{(n)}$ 表达式理解 FPS

和式 (44)(46) 一样，式 (48) 包含 $(N+1)!$ 种混频过程的排列组合。如果我们考虑的光场频率远离共振， $\omega_{ng} - \sum_j \omega_j \gg (\Gamma_n + \Gamma_g)/2$ ，那么自然有

$$\tilde{\Delta}_{ng}^* \approx \Delta_{ng}$$

此时，对于任何一个满足 $\omega = \sum_j \omega_j$ 的过程，得到的 $(N+1)!$ 微扰项都是相同的，因此自然有 F.P.S.

III. NEUMANN 对称性原理

Neumann 对称性原理，是说光学性质的对称性必须满足体系本身的对称性。运用量子力学的语言，可以描述为：式 (32) 体系的哈密顿量 H_0 满足某种对称性操作 R ，即

$$R[H_0] = H_0$$

那么非线性极化率也一定满足这个性质

$$R[\chi^{(n)}] = \chi^{(n)}$$

式 (32) 对应的是远小于光学波长的局域电荷体系，与此相应，一大类对称操作是“点群操作”，包括空间旋转和反射。下面我们首先介绍此类变换在张量空间的表达。

A. 转动群和张量分析简介

1. 群论的基本要义

群论是研究对称性的数学分支。群论的研究对象是对称性操作集合， $\{G_j\}$ ，以及定义在该群空间的乘法 $*$ ，满足

1. [封闭性]: 任何两个群元的乘积也是群元, $G_j * G_k = G_l$.
2. [结合律]: $(G_j * G_k) * G_l = G_j * (G_k * G_l)$.
3. [存在单位元] $G_j * 1 = 1 * G_j = G_j$.
4. [每个群元都有唯一的逆] $G_j * G_j^{-1} = G_j^{-1} * G_j = 1$

注意，群乘法一般是不满足交换率的。此外，我们常常省略 $*$ ，简记 $G_j * G_k = G_j G_k$ 。

2. 三维空间转动群

很明显的是，三维空间的转动构成一个群，群元分两类，第一类就是“纯转动”，可以一般的写为 $R_{\mathbf{e}_R}(\theta)$ ，即沿着某个 \mathbf{e}_R 轴，转动 θ 角。例如，

$$R_z(\theta) = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (50)$$

第二类是空间反演，

$$\bar{1} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (51)$$

仅仅由旋转构成的群，叫做“特殊转动群”， $SO(3) = \{R_{\mathbf{e}_R}(\theta)\}$ ，结合空间反演后，我们有三维转动群 $O(3) = \{SO(3), \bar{1}\}$

3. 张量的转动

在以 $\{\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\}$ 为基矢的笛卡尔坐标系下，我们考察某个 $R \in O(3)$ 转动，并写出转动后的基矢在该笛卡尔坐标系下的投影，

$$R_{jk} = \mathbf{e}_j \cdot R[\mathbf{e}_k] \quad (52)$$

有了式 (52) 定义并结合 $\mathbf{e}_x \mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z \mathbf{e}_z = \mathbf{1}$ ，很容易对任何一个矢量 $\mathbf{v} = v_j \mathbf{e}_j$ 写出转动后的矢量 (注意爱因斯坦求和约定):

$$(R[\mathbf{v}])_k = R_{jk} v_j \quad (53)$$

对于任何一个如式 (6) 的张量，我们有

$$(R[\chi^{(n)}])_{\mu a_1 \dots a_n} = R_{\mu\nu} R_{a_1 \alpha_1} \dots R_{a_n \alpha_n} \chi_{\nu \alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)} \quad (54)$$

4. Neumann 原理的转动群应用

我们考察光学介质体系满足沿着某个中心点 $\mathbf{r} = 0$ 的转动不变对称群 $S = \{R\}$ 。注意，既然是转动，那么这个群必然是 $O(3)$ 的子群， $S \in O(3)$ 。有了式 (54) 的准备，我们很容易写出

$$\begin{aligned} (R[\chi^{(n)}])_{\mu a_1 \dots a_n} &= R_{\mu\nu} R_{a_1 \alpha_1} \dots R_{a_n \alpha_n} \chi_{\nu \alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}, \\ &= \chi_{\mu a_1 \dots a_n}^{(n)} \end{aligned} \quad (55)$$

注意，上面第二行才是 Neumann 原理。

B. 哈密顿量转动对称性的群表示

我们从式 (32) 局域电荷体系哈密顿量 $H_0 = H_0(p, q)$ 说起。旋转 R 对哈密顿量的操作即对“价电子”空间坐标矢量 q, p 的操作。

$$R[H_0] = H_0(R_{jk} p_k, R_{lm} q_m)$$

如果该 R 操作对该电荷体系是对称操作，那么

$$R[H_0] = H_0$$

接下来，为和式 (48) 表达结合，我们需要引入转动操作的量子力学表达。这个其实很简单，类似于笛卡尔坐标下转动变换的矩阵表示，式 (52)，我们可以写下 R 在 H_0 本征态下的矩阵元:

$$R_{mn} = \langle m | R | n \rangle \quad (56)$$

其中对量子态的转动， $R|n\rangle$ ，由对哈密顿量的定义生成:

$$R[H_0]|n\rangle \equiv H_0 R|n\rangle = E_n R|n\rangle \quad (57)$$

注意，在上式中后一个等式我们运用了 $R[H_0] = H_0$ ，因此 $R|n\rangle$ 必然是 H_0 的本征态，且本征值也必然还是 E_n 。

上述转动操作 R 的“希尔伯特空间”表达实际上将转动映射为算符, $R \rightarrow \hat{R}$, 只是我们常常也不加帽子。容易从群定义证明, R 必然是酉算符,

$$R^\dagger = R^{-1}$$

此外我们还知道式 (56) 的非对角元, 只能存在于 H_0 能量简并的子空间, 即 $E_m = E_n$, 否则 R_{mn} 必然为零。

更加形式化一些, 我们引入量子数 l , 记 $H_0|n, l\rangle = E_n|n, l\rangle$, 那么

$$\langle m, l|R|n, l'\rangle = R_{n;l,l'}\delta_{mn} \quad (58)$$

即 R 只会在 $|n, l\rangle$ 的简并子空间里面对简并态进行线性变换。

有了式 (56) 定义, 我们可以写下态矢量和算符的变换规则 (继续用爱因斯坦求和约定)

$$\begin{aligned} R|\psi\rangle &= R_{mn}|n\rangle\langle n|\psi\rangle, \\ R[O] &= ROR^\dagger, \\ (R[O])_{mn} &= R_{ma}O_{ab}(R^\dagger)_{bn} = R_{ma}O_{ab}R_{nb}^* \end{aligned} \quad (59)$$

对于哈密顿量来说, 记 $H = \sum_n H_n, H_n = E_n P_n$, 其中投影算符是 $P_n = \sum_l |n, l\rangle\langle n, l|$, 我们发现:

$$\begin{aligned} RP_nR^\dagger &= P_n, \\ RH_nR^\dagger &= H_n \end{aligned} \quad (60)$$

即 H_0 的对称操作 R 不改变 H_0 的简并子空间。

C. 从 $\gamma^{(n)}$ 的表达理解 Neumann 原理

对于无空间色散的宏观介质, $\chi^{(n)} \propto \rho(\mathbf{r})\gamma^{(n)}$, 因此 $\chi^{(n)}$ 的转动对称性完全由局域电荷体系的转动对称性决定, 也即由 $\gamma^{(n)}$ 决定。这里我们希望由 $R[H_0] = H_0$ 来推导证明 $R[\gamma^{(n)}] = \gamma^{(n)}$ 。

在式 (48) 中, 我们发现除了 H_0 相关量外, 还有 Γ_n 耗散。本课程中, 我们简单假设 $\hat{\Gamma} = \sum \Gamma_n |n\rangle\langle n|$ 满足三维空间的最高对称性, $O(3)$, 因此必然满足 H_0 满足的所有转动对称性 $R \in S \in O(3)$ 。由此, 我们很显然 $R\hat{\gamma}_gR^\dagger = \hat{\gamma}_g$ 。因此, 如果我们假设体系的初始态为体系的基态 $|g\rangle$, 那么在式 (48) 中为了证明 $R[\gamma^{(n)}] = \gamma^{(n)}$, 我们只需要 $R|g\rangle = |g\rangle$ 。

问题是 $R|g\rangle = |g\rangle$ 是不见得成立的。这取决于电荷体系的基态是否是唯一。如果是唯一的, 那么 $P_g = |g\rangle\langle g|$, 由式 (60), 得证。如果不唯一, 那么 $R_{g,g'}$ 不见得等于零, 就麻烦了。现实生活中, 三维局域电荷体系的基态是有可能有简并的, 例如最简单的原因在于, 带负电荷的电子和带正电荷的原子实都有可能自旋, 如果没有磁场, 那么基态会出现塞曼子能级, $|g, m\rangle$ 。

更加一般的, 对于式 (49) 来说, 我们需要体系的初始密度矩阵 $\rho = \rho_{gg'}|g\rangle\langle g'|$ 满足

$$R\rho R^\dagger = \rho \quad (61)$$

才能保证 Neumann 原理是成立的。

现实生活中，我们常常发现密度矩阵是热分布， $\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H_0}$ ，即

$$\rho = \sum_{n,l} \rho_{nn} |n, l\rangle \langle n, l|, \quad (62)$$

$$\rho_{nn} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}$$

这样的情况下，很容易看出式 (61) 成立，初始态也是满足对称性的，因此才有 Neumann 原理成立。

IV. 晶体点群及 NEUMANN 原理应用

A. 晶系，旋转对称性，点群

空间的周期性平移不变性要求三维晶体必然存在由晶体基矢 $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$ 刻画的晶体“元胞”，记相对夹角为 $\{\alpha, \beta, \gamma\}$ ，那么晶体可以分为 7 类，见表 (I) 第一列。

显然的是，不同晶系能够允许的对称性不同。在表 (I) 种，7 大晶系的最高对称性呈现于各自分类的最后一行，例如三斜晶系的最高对称性是反演，群只有两个元素， $\{1, \bar{1}\}$ ，生成元是 $\bar{1}$ 。而立方晶系的最高对称性是 $3\bar{m}3$ 或者 O_h ，见如下讨论。

从晶系的最高对称性到较低对称性，取决于元胞的空间排列方法。

B. 基本群操作、向量轨道的“立体图”

由第 (III A 1) 节描述的群的基本性质可知，群的任何一个元 $G \in \{G\}$ ，通过自乘， $\{G, G^2, \dots, G^n\}$ ，总可以形成一个子群。这个基本操作群可以用 G 来表征。对于晶体点群来说，基本操作的总类很有限：
空间反演操作

$$\bar{1}$$

$$2, 3, 4, 6$$

这里 n 重轴转动，如果是沿着 z 轴，可以由式 (50) $R_z(2\pi/n)$ 表达。一般来说，我们可以记 n_e 表示沿着 \mathbf{e} 轴的 n -重转动。

旋转反演操作记为 $\bar{n} = n * \bar{1}$ ，有

$$\bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$$

镜像操作

$$m$$

例如沿着 z 方向的镜像由式 (51) 表达。

有一些基本关系：

$$\bar{2} = m$$

$$\bar{6} = 3/m$$

表 I. The 32 Crystallographic Point Groups and Their Order with Schoenflies Symbols and Unit Cell Parameters

System (晶系)	Unit Cell Parameters	Point Group	Order	Schoenflies
Triclinic (三斜)	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$	1	1	C_1
		$\bar{1}$	2	C_i
Monoclinic (单斜)	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	2	2	C_2
		m	2	C_s
		2/m	4	C_{2h}
Orthorhombic (正交)	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	222	4	$D_2 (V)$
		mm2	4	C_{2v}
		mmm	8	D_{2h}
Tetragonal (四方)	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	4	C_4
		$\bar{4}$	4	S_4
		4/m	8	C_{4h}
		422	8	D_4
		4mm	8	C_{4v}
		$\bar{4}2m$	8	$D_{2d} (V_d)$
		4/mmm	16	D_{4h}
Trigonal (三方)	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$	3	3	C_3
		$\bar{3}$	6	C_{3i}
		32	6	D_3
		3m	6	C_{3v}
		$\bar{3}m$	12	D_{3d}
Hexagonal (六方)	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	6	6	C_6
		$\bar{6}$	6	C_{3h}
		6/m	12	C_{6h}
		622	12	D_6
		6mm	12	C_{6v}
		$\bar{6}m2$	12	D_{3h}
		6/mmm	24	D_{6h}
Cubic (立方)	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	23	12	T
		$m\bar{3}$	24	T_h
		432	24	O
		$\bar{4}3m$	24	T_d
		$m\bar{3}m$	48	O_h

对旋转群 $\{G\}$ 的刻画, 一个比较方便的方法是将所有群元作用到单位矢量 \mathbf{v} 上, 形成 $\{G\mathbf{v}\}$ 矢量族 (又称为矢量“轨道”), 并结合特定画法约定, 在二维纸面上作图表达, 称为“立体图”

案例:***

C. 空间反演不变

$$S = \{1, \bar{1}\}$$

D. 各向同性

各向同性即 $SO(3)$ 对称性。保证光学性质响应的各向同性，即对于一个 $R \in SO(3)$ 转动操作，均有 $R[\chi] = \chi$ 。显然的是，这个性质的成立，必然破坏晶体的平移对称性，而 $SO(3)$ 的近似成立只能在气体或者玻璃态中近似实现。

然而历史上，“各向同性”光学性质常指的是线性光学性质 $\chi^{(1)}$ ，由于元素少，因此并不需要晶体满足 $SO(3)$ 对称。最小对称性要求是“立方对称性” $T \in SO(3)$ ，包括：

2. 沿着立方体对角面的 3-重旋转轴：

$$3_{111}$$

$$3_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$$

$$3_{\bar{1}11}$$

3. 沿着 x, y, z 方向的二重转轴：

$$2_1$$

$$2_2$$

$$2_3$$

见表格 (I) 立方晶系的第一行，由这些转动操作产生的最小立方群，有 12 个群元，在所谓 Schoenflies 记号系统，是 (T)；在所谓 Hermann-Mauguin 记号系统中，是 (23)。另一方面，立方晶系的最高对称群是 (O_h) 或者 ($m\bar{3}m$)，有 48 个群元（表格 (I) 立方晶系最后一行）。

E. 运用 Neumann 原理计算 $\chi^{(n)}$ 的独立元

1. 空间反演不变体系 ($\bar{1}$ 对称操作) $\leftrightarrow \chi^{(2n)} = 0$

2. $SO(3)$ 对称操作下的 $\chi^{(3)}$

$$\begin{aligned} \chi_{xxxx}^{(3)} &= \chi_{yyyy}^{(3)} = \chi_{zzzz}^{(3)}, \\ \chi_{xxyy}^{(3)} &= \chi_{xxzz}^{(3)} = \dots \\ \chi_{xxxx}^{(3)} &= \chi_{xxyy}^{(3)} + \chi_{xyyx}^{(3)} + \chi_{xyxy}^{(3)} \end{aligned} \tag{63}$$

V. 和频过程的耦合波方程基本解

A. 对 $\chi^{(n)}$ 推导的补充

1. $\gamma^{(n)}$ 的经典和量子图像

在第一讲中我们用经典非线性谐振子计算了 $\gamma^{(3)}$ ，在上两讲，我们用量子力学做了计算，得到式(49)。感觉量子力学复杂得多，为何是必要的？

量子力学计算的必要性来自其正确性。从实用的角度，量子力学计算的必要性列举如下：

1) 对于一般的势能函数 $V(q)$ ，经典力学微扰计算不仅和“真实”会有比较大的差别，且其实并不容易。事实上，已经提到，经典非线性动力学很容易出现混沌，无法预测，而相应的量子动力学则常常稳定得多，这样的稳定性是“真实的”，是经典动力学夸大了不稳定性。

2) 对于非线性 $V(q)$ 体系，当如图(4)的微扰计算中少数几个图的贡献称为主导时，其大小及干涉是经典力学无法得到的。

然而当我们运用量子力学时，经典直觉是重要的思维“利器”，能用则用。

接下来我们考虑一个有趣的例子，

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2 q^2 + \frac{1}{12}cmq^4. \quad (64)$$

运用经典和量子技术计算三阶超极化率 $\gamma^{(3)}(\omega; \omega_1, -\omega_2, \omega_3)$ ，并考察 $\gamma^{(3)}$ 随非线性弹性系数 c 的变化。以下假设 $\omega_1 \approx \omega_2 \approx \omega_3 < \omega_{eg}$ 。

a. 经典力学计算 经典计算已经在第一讲给出，

$$\chi^{(3)} \approx \eta \frac{\rho}{\varepsilon_0 \hbar^3} \left(\frac{d_{ge} d_{e'e} d_{e'e} d_{e'e} d_{eg}}{(\omega_{eg} - \omega - \frac{i\Gamma_e}{2})^2 (\omega_{e'e} - 2\omega - \frac{i\Gamma_{e'}}{2})} - \frac{d_{ge} d_{eg} d_{ge} d_{eg}}{(\omega_{eg} - \omega - \frac{i\Gamma_e}{2})^3} \right)$$

$$\omega_1 - \omega_2 + \omega_3 = \omega < \omega_{eg}, \quad d_{eg}^I = 0$$

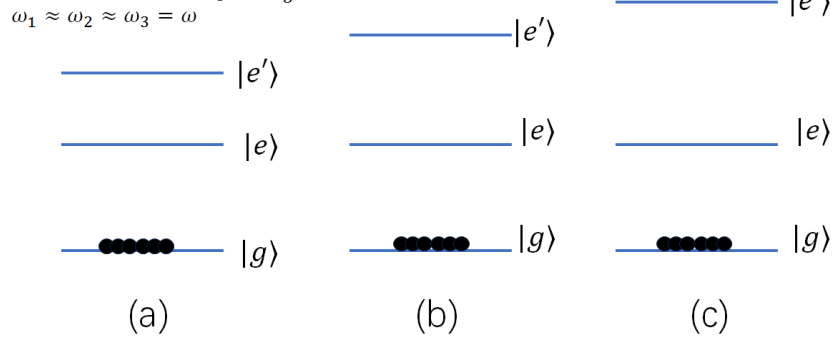


图 5. Evaluation of $\chi^{(3)}(\omega; \omega_1, -\omega_2, \omega_3)$, for (a): $c < 0$ so $\omega_{e'e} < \omega_{eg}$ and (b): $c = 0$ so $\omega_{e'e} = \omega_{eg}$, and (c): $c > 0$ so $\omega_{e'e} > \omega_{eg}$. Here η is a small integer.

b. 量子力学计算 我们将图(4)的计算过程运用于图(5)的(a)(b)(c)三种情况。假设原子初始状态是 $|g\rangle$ ，跃迁矩阵类似于谐振子， $d_{n+1,n} \approx \sqrt{n+1}d$ ，其他为零，因此对于三阶过程来说，只考虑 $|g\rangle, |e\rangle, |e'\rangle$ 三个能级。因此如式(48)的过程，态演化的的选取形成两个类别：

1) 三能级-”双光子吸收”贡献 (图 (6(b)))

$$|g\rangle \rightarrow |e\rangle \rightarrow |e'\rangle \rightarrow |e\rangle \rightarrow |g\rangle$$

这个过程对 $\chi^{(3)}$ 的贡献很容易写出来:

$$\chi_a^{(n)} = \eta \frac{\rho}{\varepsilon_0 \hbar^3} \frac{\mathbf{d}_{ge} \mathbf{d}_{ee'} \mathbf{d}_{e'e} \mathbf{d}_{eg}}{\tilde{\Delta}_{eg} \tilde{\Delta}_{e'g} \tilde{\Delta}_{eg}}$$

这里

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta}_{eg} &= \omega_e - \omega_g - i\Gamma_e/2 - \omega \\ \tilde{\Delta}_{e'g} &= \omega_{e'} - \omega_g - i\Gamma_{e'}/2 - 2\omega \end{aligned}$$

η 是一个整数

2) 二能级贡献 (图 (6(a)))

$$|g\rangle \rightarrow |e\rangle \rightarrow |g\rangle \rightarrow |e\rangle \rightarrow |g\rangle$$

注意这儿有 $\tilde{\Delta}_{gg} = 0 - (\omega_1 - \omega_2)$ 的项作为分母。我们把所有项 $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega$ 全排列项写出来, 求和, 会发现可以合并同类项。最后可得贡献:

$$\chi_b^{(n)} = -\eta \frac{\rho}{\varepsilon_0 \hbar^3} \frac{\mathbf{d}_{ge} \mathbf{d}_{eg} \mathbf{d}_{ge} \mathbf{d}_{eg}}{\tilde{\Delta}_{eg} \tilde{\Delta}_{eg} \tilde{\Delta}_{eg}}$$

这里

$$\tilde{\Delta}_{eg} = \omega_e - \omega_g - i\Gamma_e/2 - \omega$$

因此,

$$\chi^{(3)} = \chi_a^{(3)} + \chi_b^{(3)} \quad (65)$$

的正负性, 取决于 $\chi_a^{(3)}, \chi_b^{(3)}$ 贡献的大小。

2. 量纲分析

我们考虑物质的共振频率 $\omega_{eg} \gg \omega$, Kleinmann 对称性基本上成立, 非线性响应超快的情形。对于 $\omega = \sum_j \omega_j$ 的混频过程, 从式 (48) 我们大致有

$$\chi^{(n)} \approx \frac{\rho}{\varepsilon_0 \hbar^n} \frac{d^2 d^{n-1}}{\omega \omega^{n-1}} \quad (66)$$

其中 d 是束缚电荷体系的特征偶极跃迁矩阵元, ω 是特征跃迁频率。我们自然还可以将上式写为:

$$\begin{aligned} \chi^{(n)} &\approx \chi^{(1)} \frac{d^{n-1}}{(\hbar\omega)^{n-1}}, \\ &\approx \xi \chi^{(1)} \frac{1}{E_A^{n-1}} \end{aligned} \quad (67)$$

这里我们定义了 $E_A = \hbar\omega/d$ 是原子内部的特征电场强度。作为量纲分析结果的调节参数, ξ 是一个不大不小的数。

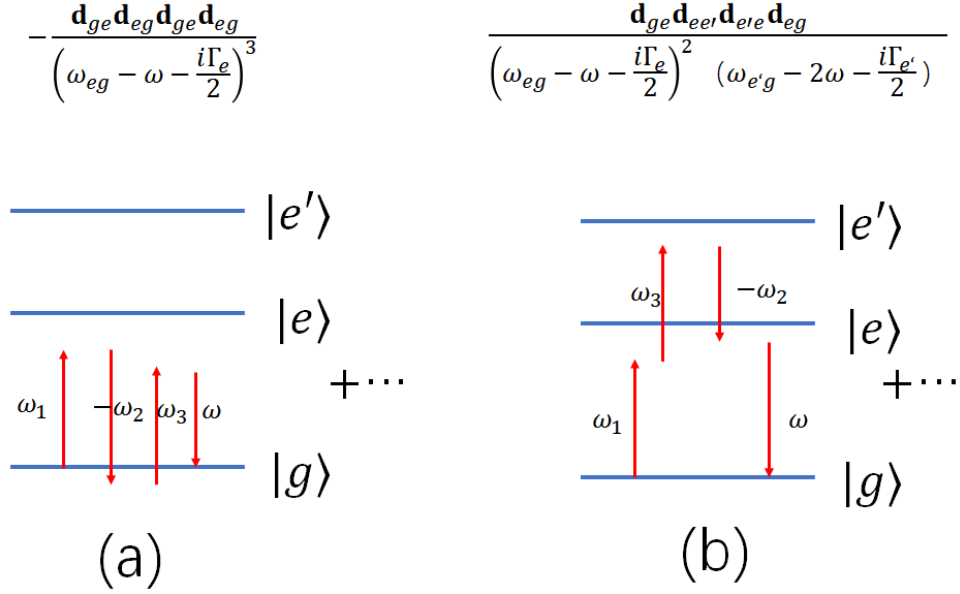


图 6. Evaluation $\chi^{(3)}(\omega; \omega_1, -\omega_2, \omega_3)$ with (a): 2-level contributions, and (b): 3-level contributions. Notice in both (a),(b), other 24 terms with $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega$ permutations, according to Fig. 4, are listed as +...

这里我们很明显的写出， $\chi^{(n)}$ 的量纲是 $(V/m)^{-1}$ ，事实上，我们知道 $E_A \sim 10^{10} V/m$ ，即使是好用的非线性介质，也仅有 $\chi^{(n)} \sim (\text{pm}/V)^{n-1}$ 级别。

对于功率为 P ，聚焦到面积 A 的激光束来说

$$E = \sqrt{\left(\frac{\mu_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}\right)^{1/2} \frac{P}{A}} \approx \sqrt{377 \text{ohm} \times \frac{P}{A}} \quad (68)$$

这儿 $\varepsilon_r = 1 + \chi^{(1)}$ 是相对介电常数。可见，即使是 $P = 1 \text{ W}$ 的激光聚束到 $A = 1 \mu\text{m}^2$ ，电场也仅有 $10^7 V/m$ ，即我们有

$$\chi^{(n)} E^{n-1} \sim 10^{-3(n-1)} \chi^{(1)}$$

对于大 n ，高阶非线性效应相对于线性效应是非常非常小的。

然而虽然 $\chi^{(n)} E^{n-1}$ 很小，然而如果有非线性过程相位匹配 (式 (22))，那么非线性效应仍然会非常可观，其物理根源是大量原子的协同效应。在相位匹配条件下，我们可以定义非线性过程的特征长度 $l \sim \lambda / \chi^{(n)} E^{n-1}$ 。如果吸收可以忽略，那么这个长度下的一些非线性混频过程效率可以接近 100%。

当然，如果希望进一步增强非线性效应，特别是实现“低光强”，“短距离”下的高效非线性过程，一个重要的办法是运用共振增强。从式 (48) 可知，每次有一个接近共振的中间态，那么 $\chi^{(n)} \rightarrow \chi^{(n)} Q$ 就相对于近直流场效应增大了品质因子 $Q = \omega / \Gamma$ 倍，还是非常可观的。

需要注意的是，这种共振增强的非线性效应有时候不好用：

1) 共振增强的后果，常常是 \mathbf{E}_j 或者 \mathbf{E} 光场也和物质共振，产生很大的吸收（见下），能量损耗下，非线性效应没啥用。

2) 共振增强的必然后果是 $\chi^{(n)}$ 在频域上有色散，因此在时域上就不再是超快，而是受激发态寿命的限制。当然，这个时候就看应用需求了。

最后，“弱光”，“短距离”非线性效应也可以等效的由光学腔对入射光增强来实现（见后续讨论）。

B. 对耦合波方程, 式 (20)(23) 的补充

1. 有吸收怎么办

从式 (19)(20), 定义

$$\begin{aligned} k_j &= n_r(\omega_j) \frac{\omega_j}{c}, \\ \alpha_j &= 2n_i(\omega_j) \frac{\omega_j}{c} \end{aligned} \quad (69)$$

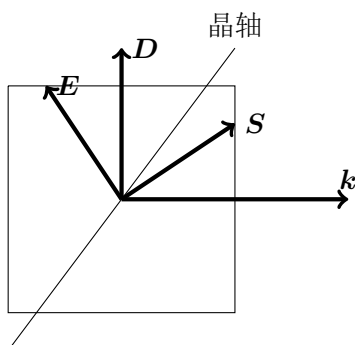
其中第二行为吸收常数, 那么

$$\begin{aligned} -i\mathbf{e}_{\mathbf{k}_j} \cdot \nabla \tilde{\mathbf{E}}_j^*(\mathbf{r}) &\rightarrow -i(\mathbf{e}_{\mathbf{k}_j} \cdot \nabla + \alpha_j/2) \tilde{\mathbf{E}}_j^*(\mathbf{r}), \\ i\mathbf{e}_{\mathbf{k}} \cdot \nabla \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) &\rightarrow i(\mathbf{e}_{\mathbf{k}} \cdot \nabla + \alpha/2) \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (70)$$

即可。注意这个替换对应的耦合波方程解, 自然而然地对应于非线性光学过程效率的下降, 因为无论是哪个光场, 能量被耗散掉总是不好地。

2. 计入双折射晶体中的“离走效应”

在角度匹配的时候, 会出现这个离走的问题。我从下面的图来说明



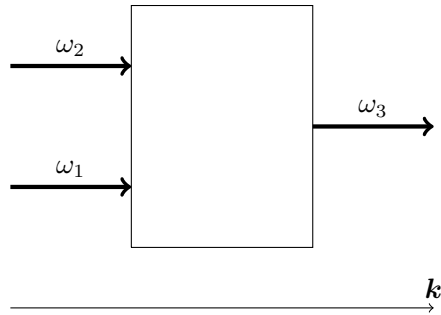
当波矢量 \mathbf{k} , 沿着 x 轴方向传播的时候 (与晶轴有一个夹角), 那么它的 \mathbf{D} 就是沿着 y 轴方向上的。我们从第二次课的知道此时 \mathbf{E} 和 \mathbf{D} 之间有一个夹角的, 进而 \mathbf{S} 与 \mathbf{k} 是有一个夹角的, 这意味着光的传播是斜着传的。可以想象一下当在进行和频过程的时候, o 光是正着传的而 e 光是斜着传的, 所以如果是三束光的话就有一束或者两束光就跑掉了, 这就叫做 walk off。

但是这也并不是什么大问题, 假如将一束光打进去, 有光离走我们就在中间加两个透镜。第一个透镜将离走的光打直 (水平), 第二透镜将离走的光重新聚焦在下一块晶体上。

3. 脉冲光

VI. 二阶和频过程

当两束光 (ω_1, ω_2) 打进去一个晶体, 然后激发出来一个 ω_3 的光, 传播方向都是水平向右, 如下图。



- A. 强 $\omega_{1,2}$ 场近似下的基本解
- B. 相位匹配：问题在哪儿
- C. 双折射晶体中临界角匹配
- D. 双折射晶体中的非临界匹配
- E. 强 ω_2 场近似下的基本解：Bloch 球模型

VII. 第二次作业

- 1) 详细推导式 (26).
- 2) 详细推导式 (65)，即图 (5) 中的表达式。讨论以式 (64) 为哈密顿量的一维非简谐振子的 $\chi^{(3)}$ 正负性，并和经典图像联系。
- 3) 证明式 (63)
- 4) 详细推导强 ω_2 场近似下的基本解：Bloch 球模型，并以此解释周期性准相位匹配下 ω_1 光子向 ω_3 光子完美转换的几何图像。