

## 激光与光电子学进展

## 基于量子阻抗 Lorentz 振子的三种晶体二次谐波特性

白琦琪<sup>1</sup>, 李凯<sup>2,3</sup>, 王晓凤<sup>1</sup>, 于宇<sup>2,3</sup>, 王雨雷<sup>2,3</sup>, 张勇<sup>1,3\*</sup>, 赵培德<sup>1,3\*\*</sup>, 夏元钦<sup>2,3\*\*\*</sup><sup>1</sup>河北工业大学理学院, 天津 300401;<sup>2</sup>河北工业大学先进激光技术研究中心, 天津 300401;<sup>3</sup>河北省先进激光技术与装备重点实验室, 天津 300401

**摘要** 量子阻抗 Lorentz 振子(QILO)是基于 Bohr-Sommerfeld 理论和量子力学选择定则对 Lorentz 振子量子化所新近建立的模型。根据该模型,分别对  $\text{Li}_2\text{SnTeO}_6$ 、 $\text{CsClO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  三种光学晶体二次谐波特性进行了分析与数值模拟,尝试提出了一种估算晶体二阶非线性光学系数的方法。首先,根据晶体线性吸收光谱的峰值频率和半峰全宽,利用 QILO 模型计算了晶体的原子跃迁前后的有效量子数,然后根据 QILO 的二阶非线性效应参数的计算公式推算了晶体二阶电极化率,由此得到上述三种晶体在波长 532 nm 的倍频系数分别为 0.17 pm/V、0.69 pm/V 和 1.17 pm/V,且与第一性原理的数值吻合较好。结果表明,基于 QILO 模型的二阶电极化率,有助于分析和提高材料的和频、差频以及倍频的效率,且方法简单、计算耗时少、运算效率高。

**关键词** 非线性光学; Lorentz 振子; 量子阻抗; 非线性光学晶体; 二阶电极化率; 倍频系数

中图分类号 O437

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP222840

## Second Harmonic Characteristics of Three Crystals Based on Quantum Impedance Lorentz Oscillator

Bai Qiqi<sup>1</sup>, Li Kai<sup>2,3</sup>, Wang Xiaofeng<sup>1</sup>, Yu Yu<sup>2,3</sup>, Wang Yulei<sup>2,3</sup>, Zhang Yong<sup>1,3\*</sup>, Zhao Peide<sup>1,3\*\*</sup>, Xia Yuanqin<sup>2,3\*\*\*</sup><sup>1</sup>School of Science, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China;<sup>2</sup>Center of Advanced Laser Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China;<sup>3</sup>Hebei Key Laboratory of Advanced Laser Technology and Equipment, Tianjin 300401, China

**Abstract** Quantum impedance Lorentz oscillator (QILO) is a newly established model for quantizing Lorentz oscillators based on Bohr-Sommerfeld theory and quantum mechanical selection rules. Based on this model, the second harmonic characteristics of  $\text{Li}_2\text{SnTeO}_6$ ,  $\text{CsClO}_3$ , and  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  optical crystals were analyzed and numerically simulated, and a method for estimating the second-order nonlinear optical coefficients of crystals was proposed. First, we calculated the effective quantum numbers before and after the atomic transition according to the peak frequency and full width at half maximum of the optical crystals. Then, considering the second nonlinear effective parameter of QILO, we inferred and determined the second-order polarizability of the three crystals as a function of wavelength. As a result, the second harmonic generation coefficients of the three crystals at 532 nm were 0.17 pm/V, 0.69 pm/V, and 1.17 pm/V, respectively, which agree well with those from the first principle. The results show that the second-order electric susceptibility based on QILO model is helpful to analyze and improve the efficiency of sum frequency, difference frequency, and frequency multiplication of materials, and the method is simple, calculation time is less, and calculation efficiency is high.

**Key words** nonlinear optics; Lorentz oscillator; quantum impedance; nonlinear optical crystal; second-order polarizability; frequency multiplication coefficient

## 1 引言

在晶体非线性效应的物理参数研究中,倍频系数

是一个重要参量。实验上比较常见的测量晶体材料倍频系数的方法有粉末倍频技术<sup>[1-4]</sup>、Maker 条纹法<sup>[5-6]</sup>、相位匹配二次谐波产生(SHG)法<sup>[7-11]</sup>、自发参量散射

收稿日期: 2022-09-19; 修回日期: 2022-10-23; 录用日期: 2022-10-27; 网络首发日期: 2022-11-04

基金项目: 国家自然科学基金(61975050)、河北省自然科学基金(F2021202055)

通信作者: \*13902109749@163.com; \*\*pdzhao@hebut.edu.cn; \*\*\*xiayq@hebut.edu.cn

法<sup>[12]</sup>和极化声子拉曼散射法<sup>[13-14]</sup>等。其中, Maker 条纹法具有精度高、可以测量所有的倍频系数张量元等突出优点,是目前比较常用的一种方法。随着对非线性光学晶体研究的不断深入<sup>[15]</sup>,已发现的非线性光学晶体不能满足当今光学和光学工程领域技术迅速发展的需求,而传统的实验方法也无法满足大规模非线性光学材料的探索,因此,基于密度泛函理论的第一性原理计算方法在光学晶体探索中应运而生<sup>[16-18]</sup>。1995年, Aversa 等<sup>[19]</sup>利用第一性原理计算了简单四面体结构 GaAs 晶体的非线性光学系数。1999—2004 年期间, 陈创天等<sup>[20-21]</sup>改进了 Sipe 等推导的二阶非线性光学系数的计算公式, 并利用平面波赝势计算方法以及发展的分析工具, 对深紫外到中红外光谱范围内非线性光学晶体的倍频系数等非线性光学参数进行计算。此后, 梁飞等<sup>[22]</sup>针对非线性光学晶体领域的核心问题, 开发了一整套第一性原理计算分析工具。其中, 对于倍频系数的计算, 则采用由 Rashkeev 等推导并与李明宪合作完善的计算公式, 通过共同开发的 CASTER 计算子程序获得。周广刚等<sup>[23]</sup>通过从头计算平面波赝势法和耦合微扰方法计算了三硼酸锂等晶体的非线性光学系数, 其中倍频系数的计算结果与实验值相对符合。虽然第一性原理计算方法在非线性光学材料的研发和探索中扮演着很重要的角色, 但采用第一性原理计算功能材料的线性和非线性特性时, 常面临计算过程繁琐复杂、运算时间过长、可调参数选择不方便并导致计算资源短缺等问题, 这就加大了利用第一性原理分析晶体非线性光学系数的难度, 不利于其在光学晶体探索中的应用。

Lorentz 振子是研究电磁波与物质相互作用理论中的一个简单易懂的著名模型, 它描述了原子中的电子在外电场作用下的经典运动特征。赵培德等借助于 Bohr-Sommerfeld 量子理论和量子力学的单、双光子吸收跃迁选择定则, 对 Lorentz 振子模型进行了量子化, 提出了量子阻抗 Lorentz 振子 (QILO) 模型<sup>[24-25]</sup>。在 QILO 模型中, Lorentz 振子的线性和非线性参数、阻尼系数以及振子强度等参量分别用有效量子数、Bohr 半径和氢原子基态能量等微观量子物理量给出了计算参考公式。这一模型在描述氢原子和锂原子的线性吸收光谱, 以及若干有机分子的单、双光子吸收特性等方面取得了与实验吻合较好的结果<sup>[24-25]</sup>。本文拟以  $\text{Li}_2\text{SnTeO}_6$ 、 $\text{CsClO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  三种光学晶体材料为例, 尝试将 QILO 模型应用于晶体二阶非线性效应参数的计算与分析。首先, 采用 QILO 模型对这些晶体的线性吸收光谱进行拟合, 从而确定出晶体中的原子跃迁前后的有效量子数, 再利用 QILO 模型给出的 Lorentz 振子二阶非线性效应参数的计算参考公式, 进而推算晶体的二阶电极化率, 最后利用二阶电极化率与倍频系数之间的关系计算了这些晶体的二阶非线性光学系数, 并与利用第一性原理计算的结果进行了对比与分析。

## 2 QILO 模型的二阶电极化率

量子阻抗 Lorentz 振子主要描述了类氢原子最外层电子在外电场作用下的运动特性, 其模型简述如下。一般情况下, 原子中的电子在原子核的库仑力场中处于束缚态。对于受到平方反比的有心力作用的电子而言, 其可能的束缚态的典型运动轨道为椭圆, 如图 1 所示。

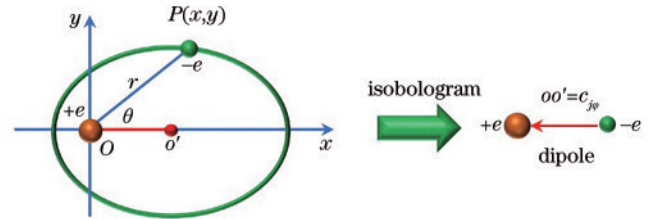


图 1 原子中电子运动的束缚态椭圆轨道及其等效的电荷空间分布

Fig. 1 Electronic elliptical orbit of an atom in bound state and its equivalent charge-distributions in space

若以原子核所在的椭圆焦点为坐标原点  $O$ , 椭圆中心为  $O'$ , 则  $\overline{OO'} = c_{jv}$  为椭圆半焦距。对于类氢原子, 当其最外层电子绕核做椭圆运动时, 从电荷的平均空间分布而言, 可以等效成一个由正负电荷组成的电偶极子, 电偶极矩的轴长为  $c_{jv}$ , 而电子在椭圆长轴方向相对于类氢原子核的运动, 可以视为一个 Lorentz 非谐振子。类氢原子在外电场  $E(t) = E(t)\hat{i}$  的作用下从  $i$  能级跃迁到  $j$  能级的过程中, 在绝热近似下, 其最外层电子沿  $x$  轴方向的运动方程<sup>[25]</sup>可以表示为

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \Gamma_{ij} \left( 1 - i' \frac{1}{R_{ij} C_{ij} \omega} \right) \frac{dx}{dt} + \omega_j^2 x - A_j x^2 + B_j x^3 - \dots = -\frac{e}{m} E, \quad (1)$$

式中:  $i' = \sqrt{-1}$ ;  $m$  为电子静止质量;  $e$  为电子电量;  $C_{ij}$  为从储能等效角度以替代具有能级结构的类氢原子而引入的一个等效电容器的电容;  $R_{ij}$  为电子从  $i$  能级跃迁到  $j$  能级的过程中所受到的电阻;  $A_j$  为振子的二阶非线性效应参数, 与介质的和频、差频以及倍频效应有关。其计算参考公式为

$$\begin{cases} A_j = \frac{A_1}{j^8} \left\{ 3 \left[ 1 - \left( \frac{j_\varphi}{j} \right)^2 \right]^{1/2} + 12 \left[ 1 - \left( \frac{j_\varphi}{j} \right)^2 \right]^{3/2} \right\}, \\ A_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m R_1^4} = 3.2 \times 10^{43} (\text{SI}) \end{cases}, \quad (2)$$

式中:  $j$  和  $j_\varphi$  分别为有效主量子数和有效角量子数;  $R_1$  为玻尔半径。  $B_j$  为三阶非线性效应参数, 其计算参考公式为

$$\begin{cases} B_j = \frac{B_1}{j^{10}} \times 6 \times \left[ 1 - \left( \frac{j_\varphi}{j} \right)^2 \right] \\ B_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m R_1^5} = 6.1 \times 10^{53} \text{ (SI)} \end{cases}, \quad (3)$$

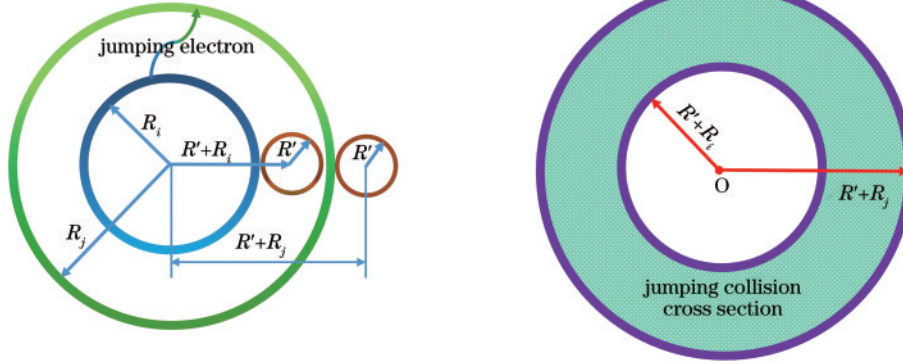


图 2 电子从能级  $i$  跃迁到能级  $j$  的跃迁碰撞截面的示意图

Fig. 2 Schematic of collision cross section of jumping electron from  $i$  to  $j$  energy level

此时  $\Gamma_{ij}$  可表示为

$$\Gamma_{ij} = \sqrt{2} \pi [(R_j + R')^2 - (R_i + R')^2] \bar{v} N', \quad (4)$$

式中:  $\bar{v}$  表示电子热运动的平均速度;  $N'$  为环境原子或分子的粒子数密度;  $R'$  为与跃迁电子碰撞的环境原子或分子的有效半径, 其值可由  $N'$  的倒数通过体积相等得出。

$$4\pi (R')^3 / 3 = 1 / N'. \quad (5)$$

当跃迁原子为一般的椭球状态时, 式(4)可以相应修改为

$$\Gamma_{ij}(i_\varphi, j_\varphi) = \sqrt{2} \pi \left\{ \left[ R_1 j^2 \sqrt{\left( \frac{j_\varphi}{j} \right)^2} + R' \right]^2 - \left[ R_1 i^2 \sqrt{\left( \frac{i_\varphi}{i} \right)^2} + R' \right]^2 \right\} \bar{v} N'. \quad (6)$$

此外, 考虑到物质在气、液和固三种不同状态下对跃迁电子的实际碰撞情况, 需要对式(6)中  $R'$  进行修正, 为此, 引入可调参数  $\delta$ , 即  $R' \rightarrow \delta R'$ , 相应式(6)修改为

$$\Gamma_{ij}(i_\varphi, j_\varphi) = \sqrt{2} \pi \left\{ \left[ R_1 j^2 \sqrt{\left( \frac{j_\varphi}{j} \right)^2} + \delta R' \right]^2 - \left[ R_1 i^2 \sqrt{\left( \frac{i_\varphi}{i} \right)^2} + \delta R' \right]^2 \right\} \bar{v} N'. \quad (7)$$

当  $\delta=1$  时, 所研究物质处于气态。当物质处于液态时, 考虑到液态物质的体积排斥效应, 有  $0 < \delta < 1$ , 根据一般液体的可压缩比情况,  $\delta$  取值应在 0.9 附近。当物质处于晶体状态时,  $\delta > 1$ , 其取值范围与晶体的结

式中:  $B_j$  与介质的双光子吸收、非线性折射率系数以及三次谐波等特性有关。  $\Gamma_{ij}$  为振子的阻尼系数, 其物理意义为: 电子从能级  $i$  跃迁到能级  $j$  的过程中受到其他原子碰撞的平均碰撞频率。当跃迁原子为球形状态时, 其电子跃迁的碰撞截面如图 2 中右图绿色阴影区域所示。

构有关, 具体而言, 应与晶体的晶格常数有关。详情请参见本文的第 3 节。

类氢原子在分子的形成中可能起着重要作用。众所周知, 电子对是化学键的一种, 它们被分子中两个相邻的类氢原子所共有。这两个相邻的类氢原子可以等效为具有近似相同指向的两个相互吸引的磁偶极子, 通过与库仑相互作用的平衡, 分子形成稳定态。在可见光附近的吸收光谱中, 有许多吸收或辐射行为可以视为类氢原子的最外层电子的跃迁过程。因此, QILO 是有可能适合描述许多分子或多种物质的光学特性的。

对式(1)进行傅里叶变换并根据电极化强度的定义, 可以得到均匀介质的一阶电极化率为

$$\chi^{(1)}(\omega) = \sum_i \sum_{j>i} \frac{N'_{i \rightarrow j} e^2}{\epsilon_0 m} F_{ij}(\omega), \quad (8)$$

式中:  $N'_{i \rightarrow j}$  表示在热平衡以及辐射和吸收平衡状态下从  $E_i$  能级跃迁到  $E_j$  能级的粒子数密度。

$$N'_{i \rightarrow j} = \frac{g(j)}{g(i)} N'_{i \rightarrow i} \exp[-(E_j - E_i) / k_B T] =$$

$$\frac{g(j)}{g(i)} N'_{i \rightarrow i} \exp[-\hbar \omega_{ij} / k_B T], \quad (9)$$

式中:  $g(i)$  为  $E_i$  能级的简并度;  $\hbar$  为约化普朗克常数;  $k_B$  为玻尔兹曼常数;  $N'_{i \rightarrow j}$  也与振子强度的含义对应。函数  $F_{ij}(\omega)$  的定义为

$$F_{ij}(\omega) = \frac{1}{\omega_{ij}^2 - \omega^2 - i \Gamma_{ij} \omega}, \quad (10)$$

式中:  $\omega_{ij}$  为 QILO 振子的固有角频率或电子跃迁的本征角频率。将一阶电极化率的实、虚部进行分离可得



$$\chi_{\text{Re}}^{(1)}(\omega) = \sum_i \sum_{j>i} \frac{N_{i \rightarrow j} e^2}{\epsilon_0 m \omega_{ij}^2} \frac{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{ij}}\right)^2}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{ij}}\right)^2\right]^2 + \left[\frac{\omega \Gamma_{ij}}{\omega_{ij}^2}\right]^2}, \quad (11)$$

$$\chi_{\text{Im}}^{(1)}(\omega) = \sum_i \sum_{j>i} \frac{N_{i \rightarrow j} e^2}{\epsilon_0 m \omega_{ij}^2} \frac{\frac{\omega \Gamma_{ij}}{\omega_{ij}^2}}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{ij}}\right)^2\right]^2 + \left[\frac{\omega \Gamma_{ij}}{\omega_{ij}^2}\right]^2}. \quad (12)$$

式(12)说明, 阻尼系数  $\Gamma_{ij}$  也即为线性吸收光谱的半峰全宽, 在以波长表示的情况下可以改写为

$$\Gamma_{ij} = \frac{2\pi c \Delta\lambda_{\text{FWHM}}}{\lambda_{\text{peak}}^2}, \quad (13)$$

式中:  $\lambda_{\text{peak}}$  为光谱峰值对应的波长;  $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}$  为半峰全宽。根据式(1)和(8), 不难得到吸收光谱的峰值频率  $\omega_{ij}^{\text{peak}}$  与电子跃迁本征频率  $\omega_{ij}$  之间的关系<sup>[25]</sup>表示为

$$\omega_{ij}^{\text{peak}} = \omega_{ij} \sqrt{\frac{1}{3} \left(1 - \frac{\Gamma_{ij}^2}{2\omega_{ij}^2}\right) + \frac{2}{3} \sqrt{1 - \frac{\Gamma_{ij}^2}{4\omega_{ij}^2} + \frac{1}{4} \left(\frac{\Gamma_{ij}^2}{2\omega_{ij}^2}\right)^2}}. \quad (14)$$

在弱阻尼 ( $\Gamma_{ij} \ll \omega_{ij}$ ) 的情况下, 通过 Taylor 展开, 式(14)可近似为

$$\omega_{ij}^{\text{peak}} = \omega_{ij} \left(1 - \frac{\Gamma_{ij}^2}{8\omega_{ij}^2}\right). \quad (15)$$

式(14)或式(15)说明, QILO 模型给出了一种根据吸收光谱的峰值频率  $\omega_{ij}^{\text{peak}}$  (或峰值波长  $\lambda_{\text{peak}}$ ) 和阻尼系数  $\Gamma_{ij}$  确定原子跃迁本征频率  $\omega_{ij}$  的一种参考公式。

单光子吸收光谱一般用吸收强度和吸光度两种方式表示。根据一阶电极化率的实、虚部与折射率虚部的关系<sup>[24]</sup>表示为

$$n_{\text{Im}} = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{\chi_{\text{Im}}^{(1)}}{\sqrt{1 + \chi_{\text{Re}}^{(1)} + \sqrt{(1 + \chi_{\text{Re}}^{(1)})^2 + (\chi_{\text{Im}}^{(1)})^2}}}}. \quad (16)$$

线性吸收系数  $\alpha$  与折射率虚部关系为

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} n_{\text{Im}}. \quad (17)$$

光谱强度与吸收系数的关系为

$$I_1 = I_0 \exp(-\alpha Z), \quad (18)$$

式中:  $Z$  为样品厚度;  $I_0$  为入射光强;  $I_1$  为出射光强。  $\alpha$  与吸光度  $A$  的关系为

$$A = \lg[\exp(\alpha z)] = \alpha z \lg(e). \quad (19)$$

利用 QILO 模型, 通过调节阻尼系数, 对介质材料的线性吸收谱进行拟合, 可以得到阻尼系数的值。若实验中已经给出半峰全宽, 则可以直接作为阻尼系数使用。

在吸收光谱的峰值频率和阻尼系数已知情况下, 利用式(14)或(15)可以确定出电子跃迁的本征频率  $\omega_{ij}$ 。再根据跃迁过程中的能量转换和守恒方程,

$$\hbar\omega_{ij} = E_j - E_i = \frac{E_1}{j^2} - \frac{E_1}{i^2}, \quad (20)$$

式中:  $E_1$  为氢原子基态能量。以及阻尼系数式(7), 并考虑到单光子吸收的跃迁选择定则,

$$\Delta l = \pm 1, \quad (21)$$

式中:  $l = j - j_\varphi, j_\varphi = j, j - 1, j - 2, \dots$ , 分别对应量子力学中的  $s, p, d, f, \dots$  等轨道。以及分子的初始极性, 通过联立式(7)、(20)和(21)求解, 可以求出吸收光谱中某一吸收峰的电子跃迁前后的有效量子数  $i, i_\varphi, j$  和  $j_\varphi$ 。

根据均匀介质的二阶电极化率的表达式为

$$\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = \sum_i \sum_{j>i} \frac{-A_j N_{i \rightarrow j} e^3}{\epsilon_0 m^2} F_{ij}(\omega_1 + \omega_2) F_{ij}(\omega_1) F_{ij}(\omega_2). \quad (22)$$

在  $\omega_1 = \omega_2$  的情况下, 对式(22)进行实、虚部分离, 即可得到二阶电极化率实、虚部的表达式分别为

$$\chi_{\text{Re}}^{(2)}(\omega, \omega) = \sum_i \sum_{j>i} [\chi_{ij}^{(2)}(\omega, \omega)] = \sum_i \sum_{j>i} \frac{N_{i \rightarrow j} e^3}{\epsilon_0 m^2} \times \frac{-A_j}{\omega_{ij}^6} \times \left\{ \frac{\left(1 - \frac{4\omega^2}{\omega_{ij}^2}\right) \left[ \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_{ij}^2}\right)^2 - \frac{\Gamma_{ij}^2 \omega^2}{\omega_{ij}^4} \right] - \frac{4\Gamma_{ij}^2 \omega^2}{\omega_{ij}^4} \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_{ij}^2}\right)}{\left[ \left(1 - \frac{4\omega^2}{\omega_{ij}^2}\right)^2 + \frac{4\Gamma_{ij}^2 \omega^2}{\omega_{ij}^4} \right] \times \left[ \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_{ij}^2}\right)^2 + \frac{\Gamma_{ij}^2 \omega^2}{\omega_{ij}^4} \right]^2} \right\}, \quad (23)$$

$$\chi_{\text{Im}}^{(2)}(\omega, \omega) = \sum_i \sum_{j>i} [\chi_{ij}^{(2)}(\omega, \omega)] = \sum_i \sum_{j>i} \frac{N_{i \rightarrow j} e^3}{\epsilon_0 m^2} \times \frac{-A_j}{\omega_{ij}^6} \times \left\{ \frac{2\Gamma_{ij} \omega}{\omega_{ij}^2} \left[ \frac{\left[ \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_{ij}^2}\right)^2 - \frac{\Gamma_{ij}^2 \omega^2}{\omega_{ij}^4} \right] + \left(1 - \frac{4\omega^2}{\omega_{ij}^2}\right) \times \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_{ij}^2}\right)}{\left[ \left(1 - \frac{4\omega^2}{\omega_{ij}^2}\right)^2 + \frac{4\Gamma_{ij}^2 \omega^2}{\omega_{ij}^4} \right] \times \left[ \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_{ij}^2}\right)^2 + \frac{\Gamma_{ij}^2 \omega^2}{\omega_{ij}^4} \right]^2} \right\}. \quad (24)$$

再利用二阶电极化率模长与倍频系数  $d^{(2)}$  之间的关系:

$$d^{(2)} = \frac{1}{2} |\chi^{(2)}|. \quad (25)$$

则可得出在给定吸收光谱情况下的晶体的倍频系数与外光电场的频率或波长的关系。

一般光学晶体对某一频率 ( $\omega_1$ ) 的光的倍频 ( $2\omega_1$ ) 物理过程为: 晶体中的原子首先通过双光子过程同时吸收频率为  $\omega_1$  的光的两个光子能量 ( $2\hbar\omega_1$ ) 跃迁到激发态, 然后又通过辐射  $2\omega_1$  (倍频) 频率的光跃迁回到初态。QILO 模型在描述多种物质的双光子吸收特性

方面曾取得了与实验吻合很好的结果,作为实例之一,图 3 给出了用 QILO 模型描述 PSPI 分子双光子的吸收特性及其与实验结果的对比情况<sup>[25]</sup>。这就为用 QILO

模型描述物质的和频、差频以及倍频等非线性特性问题奠定了良好基础。

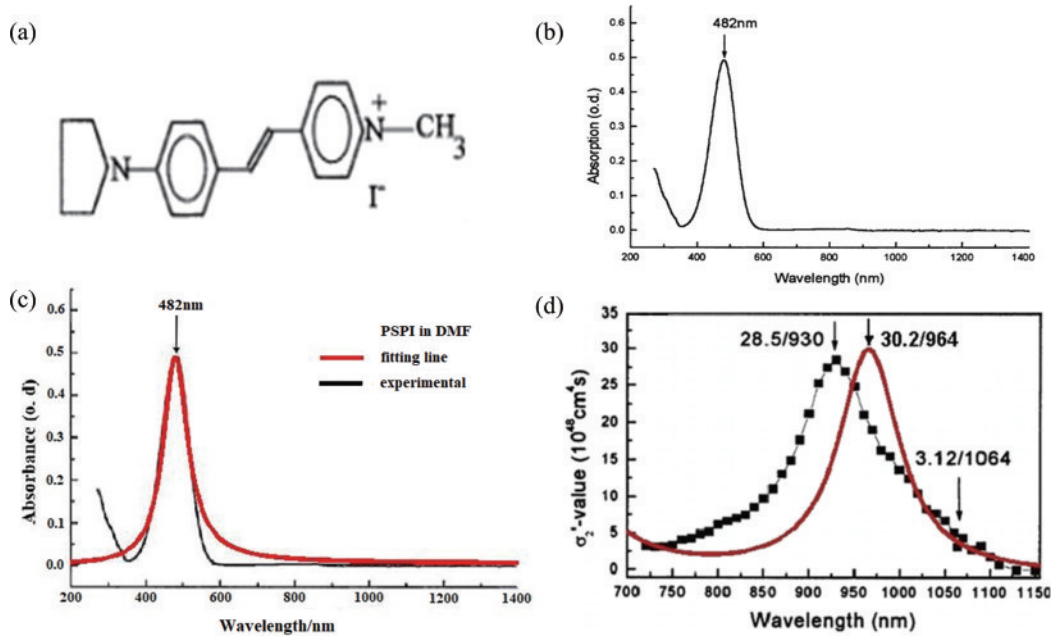


图 3 基于 QILO 模型对 PSPI 的数值模拟<sup>[25]</sup>。(a)PSPI 结构;(b)线性吸收光谱;(c)QILO 模型对光谱的拟合;(d)基于 QILO 模型对 PSPI 分子双光子吸收截面的拟合

Fig. 3 Numerical simulation of PSPI based on QILO<sup>[25]</sup>. (a) PSPI structure; (b) linear absorption spectrum; (c) fitting of QILO model to spectrum; (d) fitting of two-photon absorption cross section of PSPI molecule based on QILO model

### 3 分析与讨论

李艳军<sup>[26]</sup>设计合成了  $\text{Li}_2\text{SnTeO}_6$ 、 $\text{CsClO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  等非线性光学晶体材料,采用 Kurtz-Perry 粉末倍频技术研究了它们的二阶非线性光学效应,通过与 KDP 晶体进行对比,展示了三种晶体的倍频效果,并利用第一性原理计算了它们的二阶非线性光学系数,计算结果与实验吻合较好。我们以这三种晶体材料为例,采用 QILO 模型对这三种晶体的二阶非线性光学系数进行数值模拟与分析,并与文献<sup>[26]</sup>中利用第一性原理计算给出的结果进行对比。

$\text{Li}_2\text{SnTeO}_6$  晶体属于正交晶系,由畸变的  $\text{TeO}_6$  八面体与畸变的  $\text{SnO}_6$  八面体形成叠加的结构畸变,晶胞参数为  $a=5.072 \times 10^{-10} \text{ m}$ ,  $b=4.903 \times 10^{-10} \text{ m}$ ,  $c=8.402 \times 10^{-10} \text{ m}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ,其结构如图 5(a)所示,这种畸变结构使其具有宏观的二阶非线性光学效应。由晶胞参数可知该晶体的原子数密度  $N' \approx 4.80 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$ ,由此可估算出式(5)中与跃迁电子碰撞的环境原子或分子的有效半径  $R'$ 。考虑到晶体中原子在三维空间是有规律的周期排列,这些空间周期分布的原子构成空间点阵。因此,在计算电子跃迁过程中的阻尼系数时,需要结合晶体的物理图像,考虑式(7)中可调参数  $\delta$  的选取方法。

参数  $\delta$  在晶体情况下的取值是基于晶格常数来进

行估算的。现以晶胞为正立方结构、原子为球形(图 4)为例加以说明。晶体中的跃迁原子在从  $E_i$  能级(半径  $R_i$ )跃迁到  $E_j$  能级(半径  $R_j$ )过程中,其外层跃迁电子与环境分子发生碰撞并不像气体那样从  $R_i$  开始,而是从  $R_i + d$  开始碰撞(如图 4 左图所示),其中  $d$  满足如下关系

$$R_i + d + R' = C_{\text{lattice constant}} = R_i + (R' + d). \quad (26)$$

式(26)说明,若仍认为电子从  $E_i$  能级开始跃迁时就与环境分子发生碰撞,则此时环境分子的半径  $R'$  需要调整为  $R' + d$ ,即实际环境原子球的有效碰撞半径应视为  $R' + d$ (如图 4 右图所示)。令

$$R' + d = \delta R', \quad \delta = 1 + d/R'. \quad (27)$$

故当物体处于晶体状态时,(7)式中的  $\delta$  满足  $\delta > 1$ 。

在对  $\text{Li}_2\text{SnTeO}_6$  晶体材料的线性吸收光谱[图 5(b)]拟合过程中,我们取  $\delta=1.4$ (相当于取晶格常数大约是基态原子半径的 2.4 倍),相应晶体中的环境原子与跃迁电子碰撞的平均有效半径  $\delta R' \approx 5.1543 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。该吸收谱的峰值波长  $\lambda_{ij}^{\text{peak}} = 258 \text{ nm}$ ,相应的峰值频率  $\omega_{ij}^{\text{peak}} = 7.30 \times 10^{15} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 。利用 QILO 模型,调节线性吸收谱半峰全宽的数值,当  $\Gamma_{ij} = 3.056 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$  时,数值模拟的  $\text{Li}_2\text{SnTeO}_6$  晶体化合物的线性吸收光谱如图 5(c)点线所示。将  $\Gamma_{ij}$  和  $\omega_{ij}^{\text{peak}}$  的数值代入式(15)可以得到  $\text{Li}_2\text{SnTeO}_6$  晶体中跃

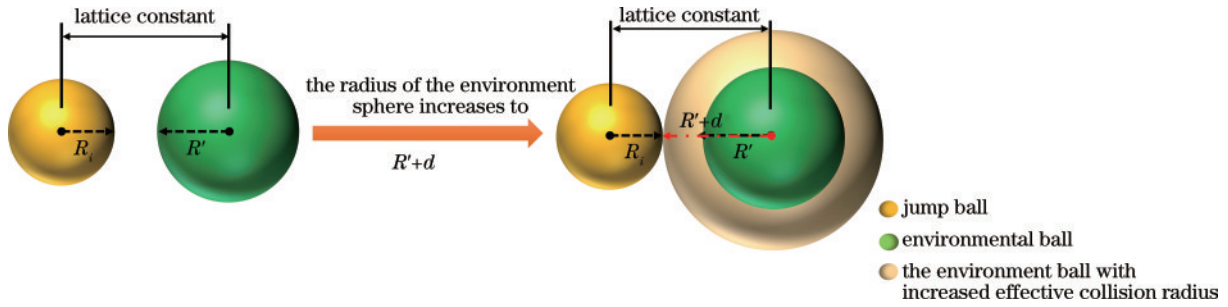


图 4 晶体中参与跃迁的原子与环境原子实际发生碰撞的示意图

Fig. 4 Sketch map of the actual collision between the jumping electron and the environment atom in the crystal

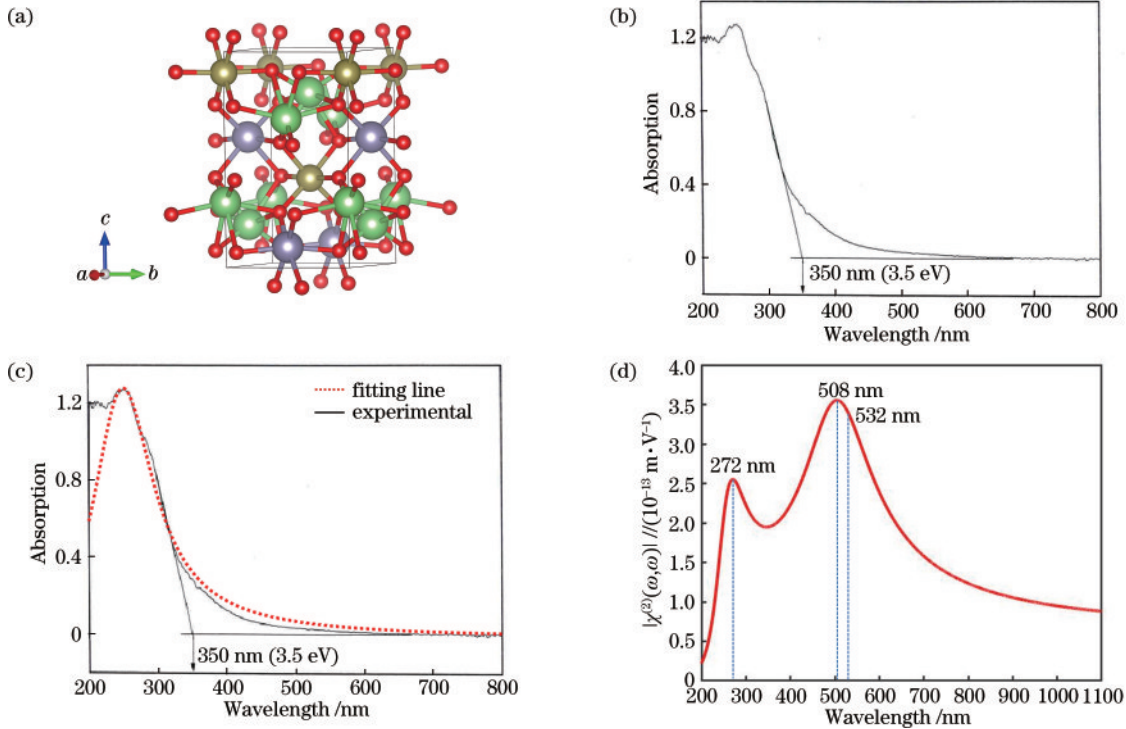


图 5 基于 QILO 模型对  $\text{Li}_2\text{SnTeO}_6$  晶体的数值模拟。(a) 晶体结构; (b) 线性吸收光谱; (c) QILO 模型对光谱的拟合图; (d) 基于 QILO 模型推算的晶体二阶电极化率(假设在 200~1100 nm 波长范围内没有其他吸收峰)

Fig. 5 Numerical simulation of  $\text{Li}_2\text{SnTeO}_6$  crystal based on QILO. (a) Crystal structure; (b) linear absorption spectrum; (c) fitting of QILO model to spectrum; (d) second-order electric susceptibility of crystal calculated based on QILO model (assuming no other absorption peak in the wavelength range of 200–1100 nm)

迁原子的单光子吸收的跃迁本征角频率  $\omega_{ij} = 7.46 \times 10^{15} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 。将  $\omega_{ij}$  和  $\Gamma_{ij}$  的数值代入式(7)和(20), 结合单光子吸收跃迁选择定则式(21), 并考虑到  $\text{Li}_2\text{SnTeO}_6$  晶体的初始极性, 可以确定出该晶体的跃迁原子在跃迁前后的有效主量子数和角量子数分别为  $i = 1.5259, i_\varphi = 0.5259, j = 3.8295, j_\varphi = 3.8295$ 。鉴于波长 1064 nm 的倍频波长为 532 nm, 或波长 532 nm 的光的双光子吸收波长为 1064 nm, 故波长 1064 nm 光的倍频物理过程为:  $\text{Li}_2\text{SnTeO}_6$  晶体的原子首先通过双光子过程吸收 1064 nm 的光跃迁到激发态, 然后又通过辐射波长 532 nm 的光跃迁回到初态。根据双光子吸收过程的跃迁选择定则  $\Delta l = 0$ , 则二阶电极化率中的跃迁有效量子数分别为  $i = 1.5259, i_\varphi = 0.5259, j = 3.8295, j_\varphi = 2.8295$ , 相应电子双光子吸收跃迁受

到的阻尼系数  $\Gamma_{ij}^{2PA} = 2.2643 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ 。再根据式(2)和(3), 可以进一步得到  $\text{Li}_2\text{SnTeO}_6$  晶体的二阶非线性效应参数  $A_{3,8295} = 3.9760 \times 10^{39} \text{ (SI)}$ 。最后利用式(25), 可以得到  $\text{Li}_2\text{SnTeO}_6$  晶体的二阶电极化率在 200~1100 nm 波长范围的变化曲线如图 5(d) 所示。

由图 5(d) 可以直接得出  $\text{Li}_2\text{SnTeO}_6$  晶体在 532 nm 处的倍频系数(详见表 1)。另外, 图 5(d) 也说明:  $\text{Li}_2\text{SnTeO}_6$  晶体在 508 nm 处的倍频系数要大于在 532 nm 处的倍频系数, 即:  $\text{Li}_2\text{SnTeO}_6$  晶体有可能在 508 nm 的光的倍频效率要高于在 532 nm 的光的倍频效率。

采用类似的方法, 本文对  $\text{CsClO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  晶体材料的线性吸收光谱和二阶非线性光学系数进行了数值模拟与分析, 数值模拟曲线如图 6 和图 7 所示。



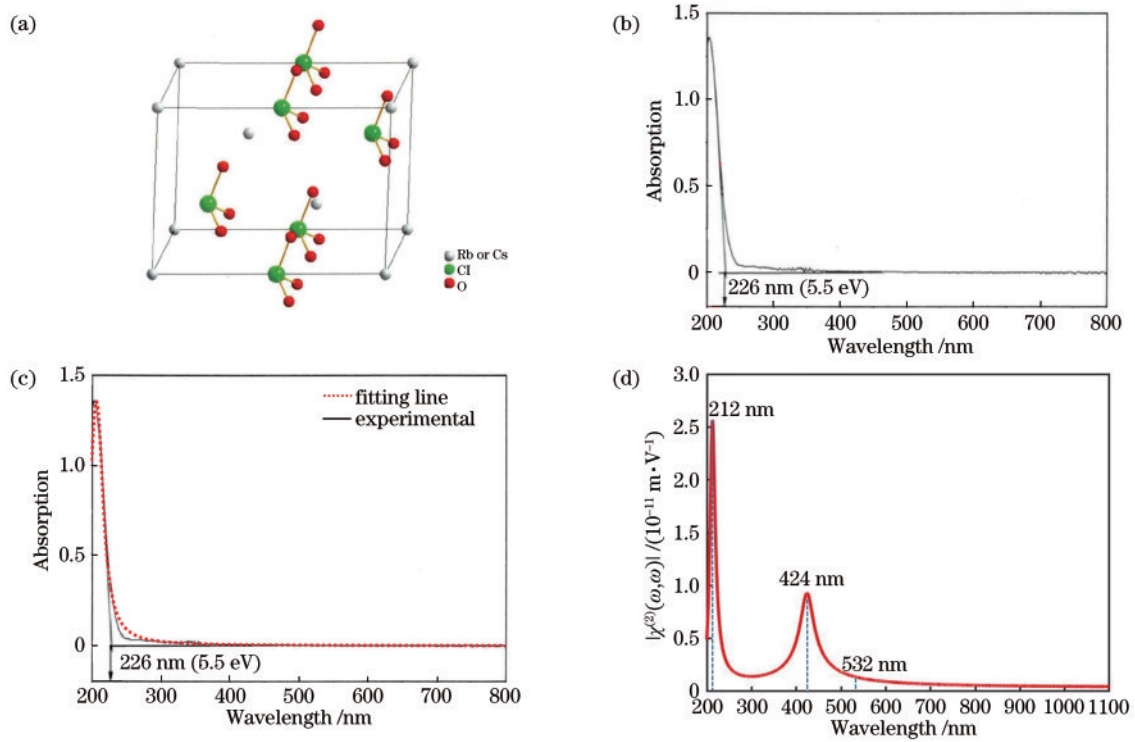


图 6 基于 QILO 模型对 CsClO<sub>3</sub> 晶体的数值模拟。(a) 晶体结构; (b) 线性吸收光谱; (c) QILO 模型对光谱的拟合图; (d) 基于 QILO 模型推算的晶体二阶电极化率(假设在 200~1100 nm 波长范围内没有其他吸收峰)

Fig. 6 Numerical simulation of CsClO<sub>3</sub> crystal based on QILO. (a) Crystal structure; (b) linear absorption spectrum; (c) fitting of QILO model to spectrum; (d) second-order electric susceptibility of crystal calculated based on QILO model (assuming no other absorption peak in the wavelength range of 200–1100 nm)

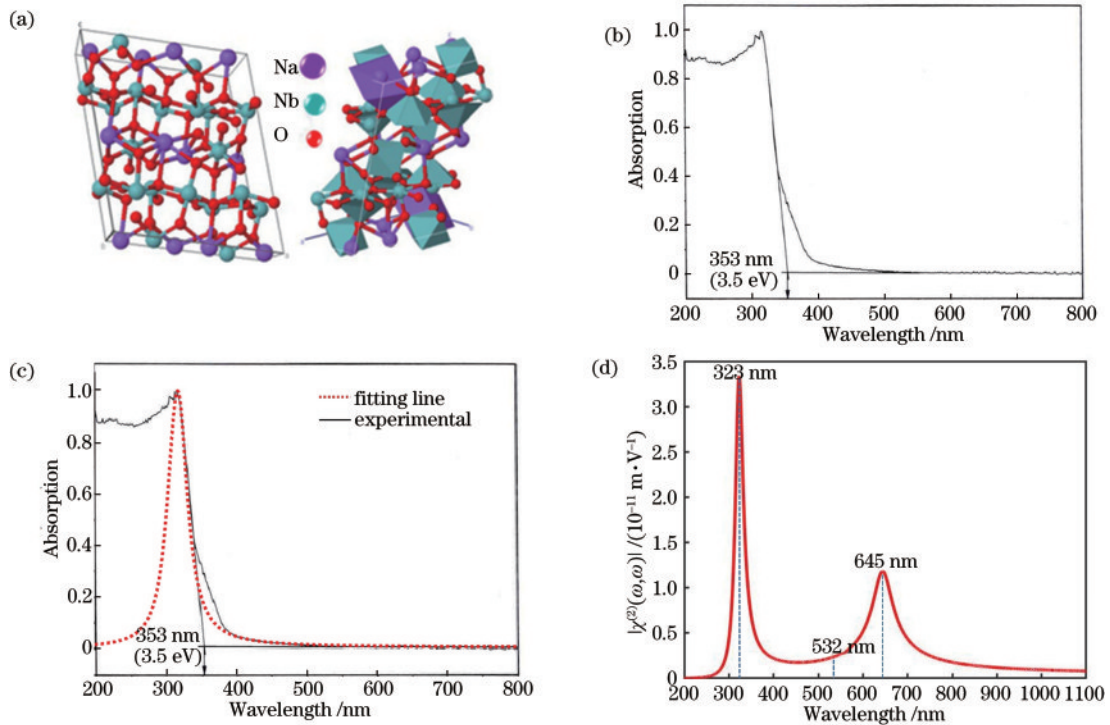


图 7 基于 QILO 模型对 Na<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>11</sub> 晶体的数值模拟。(a) 晶体结构<sup>[27]</sup>; (b) 线性吸收光谱; (c) QILO 模型对光谱的拟合图; (d) 基于 QILO 模型推算的晶体二阶电极化率(假设在 200~1100 nm 波长范围内没有其他吸收峰)

Fig. 7 Numerical simulation of Na<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>11</sub> crystal based on QILO. (a) Crystal structure<sup>[27]</sup>; (b) linear absorption spectrum; (c) fitting of QILO model to spectrum; (d) second-order electric susceptibility of crystal calculated based on QILO model (assuming no other absorption peak in the wavelength range of 200–1100 nm)

从图 6(d) 和图 7(d) 可以看出, 在  $\lambda = 532 \text{ nm}$  (1064 nm 的倍频光) 处  $\text{CsClO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  晶体材料的二阶电极化率  $\chi_{33}^{(2)}$  和倍频系数  $d_{33}^{(2)}$  的 QILO 模型的理论值, 详见表 1。表 1 中也列出了文献[26]中基于第一

性原理计算的三种晶体的二阶电极化率  $\chi_{33}^{(2)}$  和倍频系数  $d_{33}^{(2)}$  的计算值。由表 1 可知, 基于 QILO 模型得到的三种晶体的二阶电极化率  $\chi_{33}^{(2)}$  和倍频系数  $d_{33}^{(2)}$  的理论值与基于第一性原理计算给出的相应数值吻合较好。

表 1 基于第一性原理和 QILO 模型的三种晶体在 532 nm 处二阶电极化率和倍频系数

Table 1 Second-order electric polarizability and the second harmonic generation coefficients at 532 nm of the three crystals based on the first principle and QILO model

Method	Second-order electrical polarizability $\chi_{33}^{(2)}/(\text{pm}\cdot\text{V}^{-1})$			Second harmonic generation coefficients $d_{33}^{(2)}/(\text{pm}\cdot\text{V}^{-1})$		
	$\text{Li}_2\text{SnTeO}_6$	$\text{CsClO}_3$	$\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$	$\text{Li}_2\text{SnTeO}_6$	$\text{CsClO}_3$	$\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$
First principle	-0.38	1.48	-3.34	-0.19	0.74	-1.67
QILO model	0.34	1.38	2.34	0.17	0.69	1.17

## 4 结 论

综上所述, 基于 QILO 模型对三种光学晶体材料倍频系数的分析和数值模拟的结果表明: 量子阻抗 Lorentz 振子可以较好地描述这些晶体材料的倍频特性, 也为估算材料的和频、差频以及倍频等非线性问题提供了一种简单方法。人们也许可以尝试首先利用 QILO 模型对材料的非线性特性进行简单的估算, 再利用第一性原理进行精确的计算, 这将会降低利用第一性原理研究和计算介质材料的线性和非线性效应的复杂度、耗时量和难度, 有利于其在光学晶体探索中的推广应用和发展。特别是, 根据材料的线性吸收光谱, 利用 QILO 模型计算电子跃迁前后的有效量子数, 进而进一步推算材料的二阶电极化率与波长变化关系, 这对光学以及光学工程中的和、差或倍频的计算和实验等具有一定的参考意义<sup>[28]</sup>, 也有助于提高对材料的二阶非线性光学效应的利用效率。

## 参 考 文 献

- [1] Kurtz S K, Perry T T. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials[J]. Journal of Applied Physics, 1968, 39(8): 3798-3813.
- [2] Wang Q B, Zhou W J, Dong W M, et al.  $\text{Rb}_{21.89}\text{W}_{32.66}\text{O}_{108}$ : an excellent mid-and far-IR nonlinear-optical material with a wide band gap[J]. Inorganic Chemistry, 2020, 59(7): 4601-4607.
- [3] Wu Q, Zhou J F, Liu X M, et al.  $\text{Ca}_3(\text{TeO}_3)_2(\text{MO}_4)$  (M=Mo, W): mid-infrared nonlinear optical tellurates with ultrawide transparency ranges and superhigh laser-induced damage thresholds[J]. Inorganic Chemistry, 2021, 60(23): 18512-18520.
- [4] Kulkarni R B, Anis M, Hussaini S S, et al. Tuning optical properties of cadmium thiourea acetate nonlinear optical crystal exploiting organic ligand of L-proline[J]. Modern Physics Letters B, 2019, 33(1): 1850424.
- [5] Jerphagnon J, Kurtz S K. Maker fringes: a detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals[J]. Journal of Applied Physics, 1970, 41(4): 1667-1681.
- [6] Vivek P, Suvitha A, Jauhar R M, et al. Determination

of SHG  $d_{\text{eff}}$  by Maker fringes studies on unidirectional grown guanidinium chlorochromate single crystal for NLO device applications[J]. Journal of Optics, 2021, 50(1): 77-82.

- [7] Nash F R, Bergman J G, Boyd G D, et al. Optical nonlinearities in  $\text{LiIO}_3$ [J]. Journal of Applied Physics, 1969, 40(13): 5201-5206.
- [8] Wu G X, Chen J H, Li D R, et al. Quasi-phase-matching method based on coupling compensation for surface second-harmonic generation in optical fiber nanowire coupler[J]. ACS Photonics, 2018, 5(10): 3916-3922.
- [9] Cazan R, Geppert C, Nörtershäuser W, et al. Towards sympathetic cooling of trapped ions with laser-cooled  $\text{Mg}^+$  ions for mass spectrometry and laser spectroscopy [J]. Hyperfine Interactions, 2010, 196(1): 177-189.
- [10] 张光辉, 许东, 吕孟凯, 等. 用 ZCTC 晶体倍频半导体激光的紫光输出[J]. 光学学报, 2001, 21(3): 305-308. Zhang G H, Xu D, Lü M K, et al. Violet laser output based on frequency doubling of diode laser using ZCTC crystal[J]. Acta Optica Sinica, 2001, 21(3): 305-308.
- [11] 聂鸿坤, 宁建, 张百涛, 等. 光学超晶格中红外光参量振荡器研究进展[J]. 中国激光, 2021, 48(5): 0501008. Nie H K, Ning J, Zhang B T, et al. Recent progress of optical-superlattice-based mid-infrared optical parametric oscillators[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(5): 0501008.
- [12] 牛娜, 曲大鹏, 窦微, 等. 蓝光二极管抽运掺镱氟化钇晶体腔内倍频 348.9 nm 紫外激光器[J]. 中国激光, 2018, 45(12): 1201003. Niu N, Qu D P, Dou W, et al. 348.9 nm intra-cavity frequency-doubling ultraviolet laser in blue laser diode pumped Pr: YLF crystal[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(12): 1201003.
- [13] Otaguro W S, Wiener-Avnear E, Porto S P S. Determination of the second-harmonic-generation coefficient and the linear electro-optic coefficient in  $\text{LiIO}_3$  through oblique Raman phonon measurements[J]. Applied Physics Letters, 1971, 18(11): 499-501.
- [14] Triyono D, Purnamasari I, Rafsanjani R A. Effect of the Zr-substitution on the structural and electrical properties of  $\text{LaFeO}_3$ : XRD, Raman scattering, SEM, and impedance spectroscopy study[J]. Crystals, 2020, 10(5):



- 399.
- [15] 赵智刚, 玄洪文, 王景冲, 等. 真空紫外 193 nm 波段固体激光器研究进展综述[J]. 光学学报, 2022, 42(11): 1134010.  
Zhao Z G, Xuan H W, Wang J C, et al. Research progresses on vacuum-ultraviolet 193 nm band solid-state lasers[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(11): 1134010.
- [16] 沈杰, 魏宾, 周静, 等. Ba(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 电子结构第一性原理计算及光学性能研究[J]. 物理学报, 2015, 64(21): 217801.  
Shen J, Wei B, Zhou J, et al. First-principle study of electronic structure and optical properties of Ba(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> [J]. Acta Physica Sinica, 2015, 64(21): 217801.
- [17] 崔红卫, 张富春, 邵婷婷. Sn 掺杂 ZnO 电子结构与光学性质的第一性原理研究[J]. 光学学报, 2016, 36(7): 0716002.  
Cui H W, Zhang F C, Shao T T. First-principles study on electronic structure and optical properties of Sn-doped ZnO[J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(7): 0716002.
- [18] Caputo R, Demir S, Tekin A. First-principles crystal structure prediction of Cu(I)-TCNQ polymorphs[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(1): 70-82.
- [19] Aversa C, Sipe J E. Nonlinear optical susceptibilities of semiconductors: results with a length-gauge analysis[J]. Physical Review B, 1995, 52(20): 14636-14645.
- [20] 陈创天, 姚文娇. KBBF 族非线性光学晶体的发现及其深紫外谐波输出能力[J]. 光学学报, 2011, 31(9): 0900108.  
Chen C T, Yao W J. Discovery of KBBF family crystals and capability of deep-ultraviolet harmonic generation[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(9): 0900108.
- [21] 林哲帅, 吴以成. 非线性光学晶体探索的理论方法发展[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(10): 1773-1781.  
Lin Z S, Wu Y C. Development of theoretical methods for nonlinear optical crystals exploration[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2019, 48(10): 1773-1781.
- [22] 梁飞, 林哲帅, 吴以成. 基于第一性原理的新型非线性光学晶体探索[J]. 物理学报, 2018, 67(11): 114203.  
Liang F, Lin Z S, Wu Y C. First principle study of nonlinear optical crystals[J]. Acta Physica Sinica, 2018, 67(11): 114203.
- [23] 周广刚, 卢贵武, 于迎辉, 等. LBO 晶体线性和非线性光学性质的计算[J]. 中国激光, 2010, 37(5): 1342-1346.  
Zhou G G, Lu G W, Yu Y H, et al. Calculation for linear and nonlinear optical properties of LBO crystals[J]. Chinese Journal of Lasers, 2010, 37(5): 1342-1346.
- [24] Zhu J H, Zhang J, Li Y, et al. Quantized impedance dealing with the damping behavior of the one-dimensional oscillator[J]. AIP Advances, 2015, 5(11): 117217.
- [25] Zhang J, Li K, Fang Z J, et al. Quantum impedance Lorentz oscillator and its 1- and 2-photon-absorption applications[J]. AIP Advances, 2021, 11(7): 075218.
- [26] 李艳军. 若干二阶非线性光学新晶体材料的探索研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2011: 68-121.  
Li Y J. Study on new second-order nonlinear optical crystal materials[D]. Wuhan: Wuhan University, 2011: 68-121.
- [27] Romeu M C, Oliveira R G M, Sales A J M, et al. Impedance spectroscopy study of TiO<sub>2</sub> addition on the ceramic matrix Na<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>11</sub>[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2013, 24(12): 4993-4999.
- [28] 冯玺, 张兆伟. 基于差频技术的宽谱中红外飞秒激光的产生[J]. 中国激光, 2022, 49(1): 0101018.  
Feng X, Zhang Z W. Broadband mid-infrared light based on difference frequency generators[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(1): 0101018.