第16卷　第10期　　光　学　学　报　　Vol. 16, No. 10
1996年10月　　ACTA OPTICA SINICA　　October, 1996

单轴晶体三阶有效非线性系数的解析表达式*

谢绳武　　杨学林**
(上海交通大学应用物理系, 上海 200030)

摘　要　应用压缩角标方法所得到的三阶非线性系数的矩阵形式, 首次给出了在单轴晶体中进行三次谐波实验时, 各种相位匹配方式下, 其三阶有效非线性系数的解析表达式。这些表达式对三次谐波实验具有指导意义。

关键词　三次谐波,　非线性系数,　相位匹配。

1　引　　言

三次谐波实验在非线性光学领域中起着重要作用。它不但常用来测量新型非线性光学介质三阶非线性系数, 而且近来常用于分析样品表面、近表面以及样品的结构对称性[1, 2]。随着性能优异的非线性光学材料的不段涌现, 新型非线性光学晶体, 特别是有机非线性光学晶体, 在非线性光学的基础研究和应用研究中日益显示出其重要性。在各种单轴晶体中进行三次谐波实验也常有报道[3, 4]。由于晶体结构的各向异性, 其三次谐波信号的大小取决于其三阶极化率(四阶张量) $\chi^{(3)}_{ijkl}$ 共 81 个分量的贡献以及光波的入射方向。可以预计, 其三次谐波信号随着入射方向的不同也相应地会表现出各向异性特性, 这样分析其实验结果将变得十分复杂[1]。因此, 有必要寻找简化方法来得到三次谐波信号强度的简明表达式, 即获得三阶有效非线性系数 $\chi^{(3)}_{eff}$ 的表达式, 为测量出单轴晶体的三阶非线性极化率分量值提供方便, 同时也利于找到晶体应用时的最佳入射方向。它将为利用三次谐波实验来发现和应用新型非线性光学单轴晶体打下基础。本文利用文献[5]中给出的关于晶体中三阶有效非线性系数的计算方法, 针对单轴晶体的情况, 推导出了各种相位匹配方式时, 其三阶有效非线性系数的解析表达式。

2　三阶有效非线性系数的表达式

2.1　矩阵形式

根据晶体的光学分类, 三方、四方和六方晶系的晶体都属于单轴晶体。由文献[5], 对于上述三种晶系, 在承认 Kleinman 对称条件时, 单轴晶体三阶非线性极化张量经压缩角标所得到的不同矩阵形式可定义为 A 至 E 类, 它们所包括的晶体点群为 A: Tetragonal 4, $\bar{4}$, 4/m,

*　本工作得到上海市自然科学基金资助。

**　上海交通大学材料科学与工程博士后流动站, 上海 200030。

收稿日期: 1995年7月11日

B: Tetragonal 422, 4 mm, 4/mmmm, $\bar{4}$2m, C: Hexagonal 6, $\bar{6}$, 6/m, 622, 6 mm, 6/mm-mm, $\bar{6}$m2, D: Trigonal 3, $\bar{3}$, E: Trigonal 3m, $\bar{3}$m, 32, 其各自的矩阵形式如表1所列。

Table 1. Matrix forms of the third-order nonlinear susceptibility $\chi_{im}^{(3)}$ for uniaxial crystal classes under Kleinman symmetry condition

class	$\chi_{im}^{(3)}$
A	$\begin{bmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & 0 & 0 & 0 & \chi_{16} & 0 & \chi_{18} & -\chi_{12} & 0 \\ -\chi_{12} & \chi_{11} & 0 & \chi_{16} & 0 & 0 & 0 & \chi_{12} & \chi_{18} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} & 0 & \chi_{16} & 0 & \chi_{16} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
B	$\begin{bmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{16} & 0 & \chi_{18} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{11} & 0 & \chi_{16} & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{18} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} & 0 & \chi_{16} & 0 & \chi_{16} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
C	$\begin{bmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{16} & 0 & \frac{1}{3}\chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{11} & 0 & \chi_{16} & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{3}\chi_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} & 0 & \chi_{16} & 0 & \chi_{16} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
D	$\begin{bmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & \chi_{16} & -\chi_{15} & \frac{1}{3}\chi_{11} & 0 & \chi_{10} \\ 0 & \chi_{11} & 0 & \chi_{16} & -\chi_{10} & 0 & \chi_{10} & 0 & \frac{1}{3}\chi_{11} & \chi_{15} \\ -\chi_{15} & -\chi_{10} & \chi_{33} & 0 & \chi_{16} & 0 & \chi_{16} & \chi_{15} & \chi_{10} & 0 \end{bmatrix}$
E	$\begin{bmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & \chi_{16} & -\chi_{15} & \frac{1}{3}\chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{11} & 0 & \chi_{16} & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{3}\chi_{11} & \chi_{15} \\ -\chi_{15} & 0 & \chi_{33} & 0 & \chi_{16} & 0 & \chi_{16} & \chi_{15} & 0 & 0 \end{bmatrix}$

2.2 计算方法

对于三次谐波，假设入射光波电场强度的单位矢量分别为 $\boldsymbol{e}_i(\omega)$，$\boldsymbol{e}_j(\omega)$ 和 $\boldsymbol{e}_k(\omega)$，三次谐波信号电场强度的单位矢量为 $e_4(3\omega)$，那么，$\chi_{\mathrm{eff}}^{(3)}$ 可以表示成为[5]：

$$\chi_{\mathrm{eff}}^{(3)} = [e_4] \cdot [\chi_{jkl}^{(3)}] \cdot [e_{jkl}] = [e_4] \cdot [\chi_{im}^{(3)}] \cdot [e_m]. \tag{1}$$

$$[e_m] = \begin{bmatrix} L_{xxx} \\ L_{yyy} \\ L_{zzz} \\ L_{yzz} + L_{zyz} + L_{zzy} \\ L_{yyz} + L_{yzy} + L_{zyy} \\ L_{xzz} + L_{zxz} + L_{zzx} \\ L_{xxz} + L_{xzx} + L_{zxx} \\ L_{xyy} + L_{yxy} + L_{yyx} \\ L_{xxy} + L_{xyx} + L_{yxx} \\ L_{xyz} + L_{xzy} + L_{yxz} + L_{yzx} + L_{zxy} + L_{zyx} \end{bmatrix} \tag{2}$$

式中 $L_{ijk} = e_i(\omega) e_j(\omega) e_k(\omega)$，$i$, j, k 各自对应于折射率主轴坐标系中的电场强度单位矢量

的 x, y, z 分量。

2.3 单轴晶体三阶有效非线性系数的表达式

在单轴晶体内沿 $\boldsymbol{K}(\theta, \phi)$ 方向传播的光波矢, 将分解成正常光(o 光) 和非常光(e 光)。正常光的电场强度方向和非常光的电极化方向都垂直于光波矢 $\boldsymbol{K}$, 且非常光的电极化方向在 zok 平面之中。忽略光离散角, 可得到两偏振光电场强度的单位矢量,

$$e^{(o)} = [\sin\phi, -\cos\phi, 0], \qquad e^{(e)} = [\cos\theta\cos\phi, \cos\theta\sin\phi, -\sin\theta]. \tag{3}$$

式中, θ 为 $\boldsymbol{K}$ 矢量与光轴(z 轴) 之间的夹角, ϕ 为 $\boldsymbol{K}$ 矢量在 xoy 平面内的投影与 x 轴之间的夹角。当在单轴晶体进行三次谐波实验时, 由不同的 o 光与 e 光组合得到三种相位匹配条件。对于负单轴晶体, 第I 种, 即 ooo→e; 第II 种, ooe→e 第III种 eee→e。这样, $e_4 = e^{(e)}$; 相反, 对于正单轴晶体, 第I 种, 即 eee→o; 第II 种, eeo→o, 第III种 eoo→o。这样, $e_4 = e^{(o)}$。

在计算三阶有效非线性系数之前, 先推导出各种相位匹配方式时, 其 e_m 矩阵形式, 如表2所列。注意, 表2中的相位匹配(PM) 方式一栏只给出了三个入射光波相应的电场强度单位矢量方向, 因为 e_m 与三次谐波信号的电场强度单位矢量无关。

Table 2. The $[e_m]$ forms for uniaxial crystal when the wave vector $\boldsymbol{K}$ is along (θ, ϕ) direction, where $a = \sin\phi$, $b = \cos\phi$, $c = \sin\theta$, $d = \cos\theta$

PM	$[e_m]^T$
ooo	$[a^3, -b^3, 0, 0, 0, 0, 0, 3ab^2, -3a^2b, 0]$
ooe	$[a^2bd, ab^2d, 0, 0, -b^2c, 0, -a^2c, b^3d - 2a^2bd, a^3d - 2ab^2d, 2abc]$
oee	$[ab^2d^2, -a^2bd^2, 0, -bc^2, 2abcd, ac^2, -2abcd, a^3d^2 - 2ab^2d^2, 2a^2bd^2 - b^3d^2, 2b^2cd - 2a^2cd]$
eee	$[b^3d^3, a^3d^3, -c^3, 3ac^2d, -3a^2cd^2, 3bc^2d, -3b^2cd^2, 3a^2bd^3, 3ab^2d^3, -6abcd^2]$

有了以上矩阵形式, 由(1) 式可推导出了对于单轴晶体, 在各种相位匹配条件下, 其三阶有效非线性系数的表达式, 如表3所列。因为在实际三次谐波实验时, 常常取入射光波矢量位于主平面上, 故在表4中给出了三个主平面上相应的三阶有效非线性系数的简化表达式。

据验证, 对于同一晶类的正单轴晶体, 其第I 种相位匹配方式时的三阶有效非线性系数表达式与负单轴晶体第III种相位匹配方式时的表达式一样; 正单轴晶体第II 种相位匹配方式时的表达式与负单轴晶体第II 种相位匹配方式时的表达式一样; 正单轴晶体第III种相位匹配方式时的表达式与负单轴晶体第I 种相位匹配方式时的表达式一样。这些反映在表3中, 即: 负单轴晶体的相位匹配方式无括号, 而正单轴晶体的相位匹配方式对应为括号中的相位匹配方式。

Table 3. Third-order effective nonlinear coefficients for THG processes in uniaxial crystals, where $a = \sin\phi$, $b = \cos\phi$, $c = \sin\theta$, $d = \cos\theta$

class	PM	$\chi^{(3)}_{\mathrm{eff}}$
A	ooo → e (eoo → o)	$\chi_{11}abd(a^2 - b^2) - \chi_{12}d(a^4 + b^4 - 6a^2b^2) + 3\chi_{18}abd(b^2 - a^2)$
	ooe → e (eeo → o)	$2\chi_{11}a^2b^2d^2 + 4\chi_{12}abd^2(b^2 - a^2) + \chi_{16}c^2 + \chi_{18}d^2(a^4 + b^4 - 4a^2b^2)$
	oee → e (eee → o)	$\chi_{11}abd^3(b^2 - a^2) - 3\chi_{18}abd^3(b^2 - a^2) + \chi_{12}d^3(a^4 + b^4 - 6a^2b^2)$
B	ooo → e (eoo → o)	$\chi_{11}abd(a^2 - b^2) + 3\chi_{18}abd(b^2 - a^2)$

class	PM	$\chi_{eff}^{(3)}$
B	ooe → e	$2\chi_{11}a^2b^2d^2 + \chi_{16}c^2 + \chi_{18}d^2(a^4 + b^4 - 4a^2b^2)$
	(eeo → o)	
	oee → e	$\chi_{11}abd^3(b^2 - a^2) - 3\chi_{18}abd^3(b^2 - a^2)$
	(eee → o)	
C	ooo → e	0
	(eoo → o)	
	ooe → e	$(1/3)\chi_{11}d^2 + \chi_{16}c^2$
	(eeo → o)	
	oee → e	0
	(eee → o)	
D	ooo → e	$\chi_{15}ac(a^2 - 3b^2) + \chi_{10}bc(3a^2 - b^2)$
	(eoo → o)	
	ooe → e	$(1/3)\chi_{11}d^2 + 2\chi_{15}bcd(3a^2 - b^2) + 2\chi_{10}acd(3b^2 - a^2) + \chi_{16}c^2$
	(eeo → o)	
	oee → e	$3\chi_{15}acd^2(3b^2 - a^2) + 3\chi_{10}bcd^2(b^2 - 3a^2)$
	(eee → o)	
E	ooo → e	$\chi_{15}ac(a^2 - 3b^2)$
	(eoo → o)	
	ooe → e	$(1/3)\chi_{11}d^2 + 2\chi_{15}bcd(3a^2 - b^2) + \chi_{16}c^2$
	(eeo → o)	
	oee → e	$3\chi_{15}acd^2(3b^2 - a^2)$
	(eee → o)	

Table 4. Third-order effective nonlinear coeffcients for THG processes in uniaxial crystal when the wave vector $\boldsymbol{K}$ is on the principle planes, where $a = \sin\phi$, $b = \cos\phi$, $c = \sin\theta$, $d = \cos\theta$

class	PM	xoz	yoz	xoy
A	ooo → e	$-\chi_{12}d$	$-\chi_{12}d$	0
	(eoo → o)			
	ooe → e	$x_{18}d^2 + \chi_{16}c^2$	$\chi_{18}d^2 + \chi_{16}c^2$	χ_{16}
	oee → e	$\chi_{12}d^3$	$\chi_{12}d^3$	0
	(eee → o)			
B	ooo → e	0	0	0
	(eoo → o)			
	ooe → e	$\chi_{18}d^2 + \chi_{16}c^2$	$\chi_{18}d^2 + \chi_{16}c^2$	χ_{16}
	(eeo → o)			
	oee → e	0	0	0
	(eee → o)			
C	ooo → e	0	0	0
	(eoo → o)			
	ooe → e	$(1/3)\chi_{11}d^2 + \chi_{16}c^2$	$(1/3)\chi_{11}d^2 + \chi_{16}c^2$	χ_{16}
	(eeo → o)			
	oee → e	0	0	0
	(eee → o)			

class	PM	xoz	yoz	xoy
D	ooo → e (eoo → o)	$-\chi_{10}c$	$\chi_{15}c$	$\chi_{15}a(a^2-3b^2)+\chi_{10}b(3a^2-b^2)$
	ooe → e (eeo → o)	$(1/3)\chi_{11}d^2-2\chi_{15}cd+\chi_{16}c^2$	$(1/3)\chi_{11}d^2-2\chi_{10}cd+\chi_{16}c^2$	χ_{16}
	oee → e (eee → o)	$3\chi_{10}cd^2$	$-3\chi_{15}cd^2$	0
E	ooo → e (eoo → o)	0	$\chi_{15}c$	$\chi_{15}a(a^2-3b^2)$
	ooe → e (eeo → o)	$(1/3)\chi_{11}d^2-2\chi_{15}cd+\chi_{16}c^2$	$(1/3)\chi_{11}d^2+\chi_{16}c^2$	χ_{16}
	oee → e (eee → o)	0	$-3\chi_{15}cd^2$	0

结　论　本文应用压缩角标所得到的三阶非线性系数的矩阵形式，结合单轴晶体的情况，首次系统地给出了在单轴晶体中进行三次谐波实验时，各种相位匹配方式下其三阶有效非线性系数的表达式形式。在主平面上进行三次谐波实验时的表达式形式也一并给出。这些表达式无论对指导在单轴晶体中进行三次谐波实验，还是分析三次谐波实验的结果都具有重要意义。有了这些表达式，在加工晶体时，人们不但可以避免采用其三阶有效非线性系数为零的入射方向，而且根据不同的入射方向有不同的三阶有效非线性系数值，便于寻找最佳的入射方向。

参 考 文 献

[1] H. Kobayashi, K. Kubodera, Analysis of asymmetric fringe patterns of third-harmonic generation in a molecular crystal. *J. Appl. Phys.*, **69**(7): 3807~ 3810

[2] G. Lupke, G. Marowsky, Third-order processes and their relation to structural symmetry. *Appl. Phys.* (*B*), **53**(1): 71~ 81

[3] P. Qiu, A. Penzkofer, Picosecond third-harmonic light generation in β-BaB_2O_4. *Appl. Phys.* (*B*), 1988, **45**(2): 225~ 236

[4] A. Penzkofer, F. Ossig, P. Qiu, Picsecond third-harmonic light generation in calcite. *Appl. Phys.* (*B*), 1988, **47**(1): 71~ 81

[5] 杨学林，谢绳武，晶体中三阶有效非线性系数的计算方法. 光学学报，1995, **15**(4): 411~ 416

Third-Order Effective Nonlinear Coefficients for Third Harmonic Generation in Uniaxial Crystals

Xie Shengwu　　Yang Xuelin

(*Department of Applied Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai* 200030)

(Received 11 July 1995)

Abstract　Using the compact matrix forms of third-order susceptibility, we have derived the expressions of effective third-order nonlinear coefficients for third harmonic generation (THG) processes in uniaxial crystals. These expressions are significant in finding the optimum incident directions for THG in uniaxial crystals.

Key words　THG, nonlinear coefficients, phase-matching.