

# 铁电共振和非线性效应

史 隆 培

(物理学系)

## 提 要

本文基于质子—晶格耦合模型,采用分四套子格子描写质子系统,运用 $n+1$ 时格林函数方法,讨论了KDP型铁电晶体极化过程的线性和非线性效应.推导出二阶、三阶、四阶极化率能量.对线性效应:本文证明了沿 $c$ 轴纵向极化和沿 $a$ 轴横向极化两种情形的铁电共振频率分别为 $\omega_{B\pm}(0)$ 和 $\omega_L(0)$ ;在居里温度以上时,静态纵向线性极化率遵从铁电居里—外斯定律,静态横向线性极化率遵从反铁电居里—外斯定律.对非线性效应:本文证明了纵向极化不能产生非线性效应,只有横向极化或横向和纵向同时极化才能产生非线性效应.对横向极化情形,在横向可产生奇数倍频,在纵向可产生偶数倍频.此外,在远红外范围内存在检波、混频、参放、泡克耳、克尔、受激拉曼等非线性效应,当接近铁电共振时这些效应特别显著

## 一、引 言

随着激光、远红外和亚毫米波技术的发展,迫切地要求解决远红外和亚毫米波的讯号源和探测器及其他器件.本文以KDP型铁电晶体为例子阐明了铁电体的铁电共振和非线性效应,和利用铁电体制成远红外和亚毫米波段的线性和非线性器件的可能性.

对KDP型晶体极化过程的静态性质已有不少讨论<sup>[1-8]</sup>,本文运用 $n+1$ 时格林函数方法讨论KDP型晶体的铁电共振和与之相关的极化过程的动态性质.由于铁电共振处于远红外范围,我们可不考虑电子的极化过程.对KDP型晶体我们采用如下的质子—晶格耦合模型来描写,对质子系统,为了描写质子间的局部关联和集体关联,可以采用单胞有效自旋的方法,<sup>[6, 7]</sup>亦可如本文那样采用子格子的方法来处理,即区别单胞中存在四种不同的氢键,如图中的 $a, b, c, d$ 键.在晶体中每一种键构成一套子格子,子格子之间存在相互作用.假定四种键的隧道积分 $\Omega$ 都是一样,并只考虑最近邻质子间的相互作用, $a$ 键与 $b$ 键和 $c$ 键与 $d$ 键的相互作用积分相同,即 $J_{ab} = J_{cd}$ , $a$ 键(或 $b$ 键)与 $c$ 键(或 $d$ 键)的相互作用积分相同,即 $J_{ac} = J_{ad} = J_{bc} = J_{bd}$ ,一般 $J_{ab} \neq J_{ac}$ .由于四种氢键的质子处于晶体中四种不等价的位置上,因此要用四套子格子来描写质子系统.对晶格系统,我们用非简谐声子耦合模型来描写.质子与晶格的相互作用假定具有纵向耦合的形式,<sup>[3]</sup>在外电场 $E(t)$ 的作用下,系统的哈密顿量为

$$H = H_0 + V(t) \quad (1)$$

● 本文1979年5月收到

$$\mathbf{H}_0 = \mathbf{H}_s = \mathbf{H}_L + \mathbf{H}_{sL}$$

上式中 $\mathbf{H}_s$ 为质子系统的哈密顿量<sup>(2)</sup>,  $\mathbf{H}_L$ 为晶格系统的哈密顿量,  $\mathbf{H}_{sL}$ 为质子与晶格纵向耦合作用能<sup>(3)</sup>,  $V(t)$ 为外电场作用的微扰能.

$$\mathbf{H}_s = -\Omega \sum_f S_f^x - \frac{1}{2} \sum_{f_1 f_2} J_{f_1 f_2} S_{f_1}^z S_{f_2}^z \quad (2)$$

(2) 式中的  $f, f_1, f_2$  区分为  $a, b, c, d$  键

$$\mathbf{H}_L = \frac{1}{2} \sum_g (P_g P_{-g} + \omega_{Lg}^2 Q_g Q_{-g}) + \sum_{\substack{q_1 q_2 q_3 q_4 \\ (q_1 + q_2 + q_3 + q_4 = 0)}} \Gamma(q_1 q_2 q_3 q_4) Q_{q_1} Q_{q_2} Q_{q_3} Q_{q_4} \quad (3)$$

$$\mathbf{H}_{sL} = - \sum_{f q} F_{f q} S_f^z Q_q, \quad F_{f q} = F_q e^{i(f, q)}. \quad (4)$$

设电磁场传播方向上铁电体的线度远小于电磁场的波长, 这时简化为均匀场极化情形:

$$V(t) = \begin{cases} -\mu_1 E_z(t) \sum_f Q_f & \text{(纵向极化情形)} \\ -\mu_2 E_x(t) (\sum_a S_a^z - \sum_b S_b^z) & \text{(横向极化情形)}^{(4)} \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{cases} -\mu_2 E_x(t) (\sum_a S_a^z - \sum_b S_b^z) \\ -\mu_1 E_z(t) \sum_f Q_f - \mu_2 E_x(t) (\sum_a S_a^z - \sum_b S_b^z) \end{cases} \quad (6)$$

(横向纵向同时极化情形) (7)

上述简化情况并不失去普遍性, 因为极化率的计算和电磁场的传播效应可以分别加以讨论. 另外, 当外电磁场的波长远大于单胞的线度时, 外场激发的是  $q \approx 0$  的本征模. 一般在外电场作用下, 系统的极化强度与电场的关系可表示为

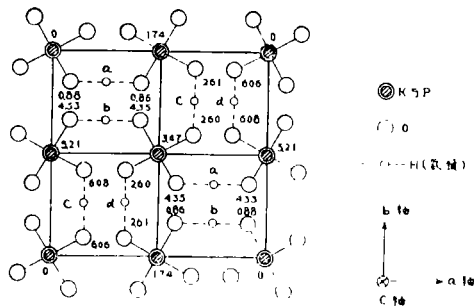
$$P_i = \sum_j \chi_{ij} E_j + \sum_{jk} \chi_{ijk} E_j E_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (8)$$

(8) 式中  $ijkl$  取  $xyz$  分别表示沿晶体的  $a$  轴、 $b$  轴、 $c$  轴方向(如图所示).

因此讨论极化过程的动态性质,

实际上归结为计算系统的极化率张量  $\chi_{ij}, \chi_{ijk}, \chi_{ijkl}, \dots$ . 而非线性光学效应与非线性极化率张量有着极为密切的联系.<sup>(10)</sup>

对计算系统在外场作用下极化强度的变化或极化率张量, 我们采用  $n+1$  时格林函数方法<sup>(9)</sup>, 即将极化强度表示为不同类型的格林函数所组成的无穷级数, 而格林函数可根据系统的性质, 从它的运动方程求解出来. 下面对本文所用到的  $n+1$  时格林函数方法及所采用的符号作一些说明.



KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 结构在(001)面上的投影图  
氢键有a、b、c、d四种, 它们分别处于晶体中四种不等价位置. 图上标出的数字为P、O、H离子沿C轴的高度(埃).

设体系的哈密顿量  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + V(t)$  其中  $\mathbf{H}_0$  为系统未受微扰的哈密顿量,  $V(t)$  为外作用下的微扰能. 我们来求系统的某一力学量  $A$  的统计平均值, 当系统未受微扰并处于平衡态时为

$$\langle A(t) \rangle = S_p \{ A(t) \rho_0 \} = \bar{A}$$

当系统受微扰后:

$$\langle A(t) \rangle = \bar{A} + \delta \langle A(t) \rangle \quad \text{其中} \quad \delta \langle A(t) \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \delta^{(n)} \langle A(t) \rangle \quad (9)$$

利用绝热移引方法处理微扰作用, 一般做法是, 令  $V(t) = \sum_{\Omega} e^{\Omega t} e^{-i\Omega t} V_{\Omega} (\varepsilon \rightarrow 0^+)$ , 据文献<sup>[9]</sup>可证明

$$\begin{aligned} \delta^{(n)} \langle A(t) \rangle &= \\ &= \sum_{\Omega_1 \cdots \Omega_n} \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \cdots dt_n G_{A; V_{\Omega_1} \cdots V_{\Omega_n}}^{n+1}(t-t_1, t_1-t_2, \cdots, t_{n-1}-t_n) \sum_{j=1}^n \varepsilon t_j - i \sum_{j=1}^n \Omega_j t_j \\ &= \sum_{\Omega_1 \cdots \Omega_n} (2\pi)^n e^{-i \sum_{j=1}^n \Omega_j t + n \varepsilon t} G_{A; V_{\Omega_1} \cdots V_{\Omega_n}}^{n+1} \left( \sum_{j=1}^n \Omega_j + i n \varepsilon, \sum_{j=2}^n \Omega_j + i(n-1)\varepsilon, \cdots, \Omega_n + i\varepsilon \right) \end{aligned} \quad (10)$$

上式中的  $n+1$  时推迟格林函数及其谱表示定义如下:

$$\begin{aligned} G_{A; V_{\Omega_1} \cdots V_{\Omega_n}}^{n+1}(t-t_1, t_1-t_2, \cdots, t_{n-1}-t_n) &= (-i)^n \theta(t-t_1) \theta(t_1-t_2) \cdots \\ &\quad \theta(t_{n-1}-t_n) \langle [\cdots [\tilde{A}(t) \tilde{V}_{\Omega_1}(t_1)] \tilde{V}_{\Omega_2}(t_2)] \cdots \tilde{V}_{\Omega_n}(t_n)] \rangle \\ &= \left( \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dE_1 dE_2 \cdots dE_n G_{A; V_{\Omega_1} \cdots V_{\Omega_n}}^{n+1}(E_1 E_2 \cdots E_n) e^{-iE_1(t-t_1)} e^{-iE_2(t_1-t)} \cdots e^{-iE_n(t_{n-1}-t_n)} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

其中

$$\tilde{A}(t) = e^{iH_0 t} A(t) e^{-iH_0 t}, \quad \tilde{V}_{\Omega}(t) = e^{iH_0 t} V_{\Omega} e^{-iH_0 t}$$

根据(11)式格林函数的定义, 经过对时间的微商, 可得到格林函数的运动方程

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} G_{A; V_{\Omega_1} \cdots V_{\Omega_n}}^{n+1}(t-t_1, \cdots, t_{n-1}-t_n) &= \delta(t-t_1) G_{[AV_{\Omega_1}], V_{\Omega_2} \cdots V_{\Omega_n}}^n(t_1-t_2, \cdots, t_{n-1}-t_n) \\ &\quad + G_{[AH_0], V_{\Omega_1} \cdots V_{\Omega_n}}^{n+1}(t-t_1, \cdots, t_{n-1}-t_n) \\ E_1 G_{A; V_{\Omega_1} \cdots V_{\Omega_n}}^{n+1}(E_1, E_2, \cdots, E_n) &= \frac{1}{2\pi} G_{[AV_{\Omega_1}], V_{\Omega_2} \cdots V_{\Omega_n}}^n(E_2, \cdots, E_n) \\ &\quad + G_{[AH_0], V_{\Omega_1} \cdots V_{\Omega_n}}^{n+1}(E_1 E_2 \cdots E_n) \end{aligned}$$

本文采用下面符号代表格林函数的谱表示,

$$\langle A | V_{\Omega_1} || V_{\Omega_2} || \dots V_{\Omega_n} \rangle_{l_1 l_2 \dots l_n} = G_{A; l_{\Omega_1} \dots V_{\Omega_n}}^{n+1} (E_1 E_2 \dots E_n)$$

则格林函数的运动方程可写成

$$E_1 \langle A | V_{\Omega_1} || V_{\Omega_2} || V_{\Omega_n} \rangle_{E_1 E_2 \dots E_n} = \frac{1}{2\pi} \langle [AV_{\Omega_1}] | V_{\Omega_2} || V_{\Omega_3} || \dots V_{\Omega_n} \rangle_{r_2 r_3 \dots r_n} + \langle [AH_0] | V_{\Omega_1} || V_{\Omega_2} || \dots V_{\Omega_n} \rangle_{r_1 r_2 \dots r_n} \quad (12)$$

## 二、铁电共振和线性极化率

### 1. 纵向极化情形

外电场沿晶体的c轴极化称为纵向极化。外场的作用使磷离子沿c轴方向产生位移，从而改变了沿c轴方向的极化强度。根据晶体结构的特性，质子是在垂直于c轴的平面上运动的，因此质子系统本身对c轴方向的极化强度并无贡献。质子系统的有序分布通过质子——晶格耦合引起磷离子的位移，从而间接地对c轴方向的极化强度产生影响，因此沿c轴方向的极化算符

$$P_c = \frac{\mu_1 N_0}{N} \sum_f Q_f \quad (13)$$

其中 $N_0$ 为单位体积的磷离子数， $N$ 为整个晶体的磷离子数， $\mu_1$ 为磷离子的有效电荷量， $Q_f$ 表示位于格点 $f$ 的磷离子位移算符。

在沿c轴方向的外电场 $E_z(t) = E_z(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t})$ 作用下系统的微扰能：

$$V(t) = -\mu_1 E_z(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) \sum_f Q_f = V_\omega(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) \quad (5')$$

据(10)(13)(5')式可得系统的极化强度偏离平衡值的一级项：

$$\begin{aligned} \delta^{(1)} \langle P_c(t) \rangle &= 2\pi \langle P_c | V_\omega \rangle_\omega e^{-i\omega t} + 2\pi \langle P_c | V_\omega \rangle_{-\omega} e^{i\omega t} \\ &= -N_0 \mu_1^2 E_z 2\pi \{ \langle Q_0 | Q_0 \rangle_\omega e^{-i\omega t} + \langle Q_0 | Q_0 \rangle_{-\omega} e^{i\omega t} \} \end{aligned} \quad (14)$$

其中 $Q_0$ 是 $Q_q$ 波矢 $q$ 为零的分量

$$Q_f = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q Q_q e^{-i(f \cdot q)};$$

根据格林函数方程(12)和(1)-(4)式可得到 $\langle Q_{-q} | Q_q \rangle_\omega, \langle P_q | Q_q \rangle_\omega, \langle S_f^\alpha | Q_q \rangle$ 所满足的方程式，在求这些方程式时作了如下假定和截断近似：

$$\begin{aligned} \langle S_f^x \rangle &= x, \quad \langle S_f^y \rangle = 0, \quad \langle S_f^z \rangle = S, \quad \langle Q_q \rangle = P \delta_{q,0} \\ \langle S_{f_1}^\alpha S_{f_2}^\beta | Q_q \rangle &= \langle S_{f_1}^\alpha \rangle \langle S_{f_2}^\beta | Q_q \rangle + \langle S_{f_2}^\beta \rangle \langle S_{f_1}^\alpha | Q_q \rangle \end{aligned}$$

上式中 $f, f_1, f_2$ 取 $a, b, c, d$ 键； $\alpha, \beta$ 取 $x, y, z$ 方向。

据  $q_1 + q_2 + q_3 + q_4 = 0$  条件：

$$\begin{aligned} \langle Q_{q_1} Q_{q_2} Q_{q_3} | Q_q \rangle &= \delta_{q_2, -q_3} \langle Q_{q_2} Q_{-q_2} \rangle \langle Q_{-q} | Q_q \rangle + \delta_{q_1, -q_2} \langle Q_{q_1} Q_{-q_1} \rangle \langle Q_{-q} | Q_q \rangle \\ &\quad + \delta_{q_1, -q_3} \langle Q_{q_1} Q_{-q_1} \rangle \langle Q_{-q} | Q_q \rangle \end{aligned}$$

再作变换:  $S'_f = \frac{1}{\sqrt{N/2}} \sum_q F_q^\alpha e^{-i(f, q)}$  (与  $f$  取  $a, b, c, d$  对应  $F$  取  $A, B, C, D$ ). 据 (12) 式求

得上述格林函数的能量动量表象的方程式. 与极化过程有关的是格林函数  $q=0$  的分量. 它们满足如下方程

$$\left. \begin{aligned} \omega \langle\langle Q_0 | Q_0 \rangle\rangle_\omega &= i \langle\langle P_0 | Q_0 \rangle\rangle_\omega \\ \omega \langle\langle P_0 | Q_0 \rangle\rangle_\omega &= -\frac{i}{2\pi} - i \tilde{\omega}_{L_0}^2 \langle\langle Q_0 | Q_0 \rangle\rangle_\omega + i \sqrt{\frac{N}{2}} F_0 G^z(\omega) \\ \omega G^x(\omega) &= i S J'_0 G^y(\omega) \\ \omega G^y(\omega) &= i \Omega G^z(\omega) - i S J'_0 G^x(\omega) - ix \{ J_1(0) G^z(\omega) + 2 J_2(0) G^z(\omega) \} \\ &\quad - i 2 \sqrt{2N} x F_0 \langle\langle Q_0 | Q_0 \rangle\rangle_\omega \\ \omega G^z(\omega) &= -i \Omega G^y(\omega) \end{aligned} \right\} (15)$$

其中

$$\begin{aligned} G^\alpha(\omega) &= \langle\langle A_0^\alpha | Q_0 \rangle\rangle_\omega + \langle\langle B_0^\alpha | Q_0 \rangle\rangle_\omega + \langle\langle C_0^\alpha | Q_0 \rangle\rangle_\omega + \langle\langle D_0^\alpha | Q_0 \rangle\rangle_\omega \\ S J'_0 &= S J_0 + P F_0; \quad J_0 = J_1(0) + 2 J_2(0) \\ J_1(0) &= 2 J_{ab}; \quad J_2(0) = 2 J_{ac}. \end{aligned}$$

据文献<sup>(6)</sup>, 利用热平衡时系统的自由能最小条件,  $\langle \frac{\partial H_0}{\partial P} \rangle = 0$ , 和平均场近似, 求得:

$$P = \frac{2 N F_0}{\tilde{\omega}_{L_0}^2} S \quad (16)$$

$$\text{所以 } J'_0 = J_0 + \frac{2 N F_0^2}{\tilde{\omega}_{L_0}^2}$$

$$\text{按}^{(6)} \quad \tilde{\omega}_{L_0}^2 = \omega_{L_0}^2 + \sum_q \tilde{F}(0, q) \langle Q_{-q} Q_q \rangle$$

由 (15) 式可求得

$$\langle\langle Q_0 | Q_0 \rangle\rangle_\omega = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega^2 - \omega_{S_0}^2}{[\omega^2 - \omega_{B^+}^2(0)][\omega^2 - \omega_{B^-}^2(0)]} \quad (17)$$

$$(17) \text{ 式中 } \omega_{S_0}^2 = S^2 J_0'^2 + \Omega(\Omega - x J_0)$$

$$\omega_{B^\pm}^2(0) = \frac{1}{2} \left\{ \tilde{\omega}_{L_0}^2 + \omega_{S_0}^2 \pm \sqrt{(\tilde{\omega}_{L_0}^2 - \omega_{S_0}^2)^2 + 8 x \Omega N F_0^2} \right\}$$

$$\text{或 } \omega^2(0) = \frac{1}{2} \left\{ \tilde{\omega}_{L_0}^2 + \omega_{S_0}^2 \pm \sqrt{(\tilde{\omega}_{L_0}^2 + \omega_{S_0}^2)^2 - 4 \tilde{\omega}_{L_0}^2 [S^2 J_0'^2 + \Omega(\Omega - x J_0')]} \right\} \quad (18)$$

从 (17) 式格林函数的奇点可定出系统  $q=0$  的本征频率为  $\omega_{B^\pm}(0)$ , 其中  $\omega_{B^-}(0)$  为软

模。

从(14)和(17)式可求得纵向线性极化率为

$$\chi_{zz}(\omega) = \chi_c(\omega) = -\frac{\mu_1^2 N_0}{[\omega_{B+}^2(0) - \omega_{B-}^2(0)]} \left\{ \frac{\omega_{B+}^2(0) - \omega_{s_0}^2}{\omega^2 - \omega_{B+}^2(0)} + \frac{\omega_{s_0}^2 - \omega_{B-}^2(0)}{\omega^2 - \omega_{B-}^2(0)} \right\} \quad (19)$$

(19)式表明, 当外电场的频率等于 $\omega_{B+}(0)$ 或 $\omega_{B-}(0)$ 时,  $\chi_c$ 趋于无穷, 即发生铁电共振。因此 $\omega_{B+}(0)$ 和 $\omega_{B-}(0)$ 称为纵向极化情形的铁电共振频率。对铁电相和顺电相的动态和静态纵向线性极化率:

(1) 铁电相情形:

利用热平衡时, 系统自由能最小条件来决定量子化轴, 可求得<sup>(6)</sup>

$$x = \Omega/J'_0 \quad (20)$$

将(20)代入(18)式可得

$$\omega_{B\pm}^2(0) = \frac{1}{2} \left\{ \tilde{\omega}_{L_0}^2 + \omega_{s_0}^2 \pm \sqrt{(\tilde{\omega}_{L_0}^2 + \omega_{s_0}^2)^2 - 4\tilde{\omega}_{L_0}^2 S^2 J_0'^2} \right\} \quad (21)$$

$$\omega_{s_0}^2 = S^2 J_0'^2 + \Omega^2(1 - J_0/J'_0)$$

将(21)式代入(19)式, 即得铁电相的动态极化率 $\chi_c(\omega)$ 。

静态极化率:

$$\chi_c(0) = -\frac{\mu_1^2 N_0}{\tilde{\omega}_{L_0}^2} \left[ 1 + \frac{\Omega^2}{S^2 J_0'^2} \frac{2TF_0^2/\tilde{\omega}_{L_0}^2 J_0}{(1 + 2NF_0^2/\tilde{\omega}_{L_0}^2 J_0)^3} \right] \quad (22)$$

(2) 顺电相情形:

据文献<sup>(6)</sup>, 对  $\frac{\Omega}{J'_0}$  不接近1/2的情况可求得在转变温度附近 $x$ 与温度的关系为

$$x = -\frac{\Omega}{J'_0} \frac{\theta_c}{\theta} \quad (23)$$

(23)式中 $\theta$ 是温度(以波耳兹曼常数为单位),  $\theta_c$ 为转变温度。将(23)式代入(18)式可得

$$\omega_{s_0}^2 = \Omega^2 \left( 1 - \frac{J_0 \theta_c}{J'_0 \theta} \right)$$

$$\omega_{B\pm}^2(0) = \frac{1}{2} \left\{ \tilde{\omega}_{L_0}^2 + \omega_{s_0}^2 \pm \sqrt{(\tilde{\omega}_{L_0}^2 + \omega_{s_0}^2)^2 - 4\tilde{\omega}_{L_0}^2 \Omega^2 (1 - \frac{\theta_c}{\theta})} \right\} \quad (24)$$

将(24)式代入(19)式, 即得顺电相的动态极化率 $\chi_c(\omega)$ 。

静态变化率

$$\chi_c(0) = -\frac{\mu_1^2 N_0}{\tilde{\omega}_{L_0}^2} \left[ 1 + \frac{2NF_0^2/\tilde{\omega}_{L_0}^2 J_0}{(1 + 2NF_0^2/\tilde{\omega}_{L_0}^2 J_0)} \frac{\theta_c}{\theta - \theta_c} \right] \quad (25)$$

(25)式与文献<sup>[9]</sup>从平衡态理论给出的结果相符。

从(19)(22)(25)式可得到极化率与频率和温度的关系。(25)式中右边第一项是晶格极化的贡献,第二项是质子—晶格耦合软模的贡献。在接近转变温度时,第一项可以忽略,极化率与温度的关系为熟知的居里—外斯定律。从(22)(25)两式看出,当温度趋近转变温度时,静态极化率趋向无穷大,(19)(21)(24)式表明,铁电共振频率有两个; $\omega_{B-}(0)$ 强烈地依赖于温度,当温度从低温或高温趋向转变温度时, $\omega_{B-}(0)$ 趋于零,因此 $\omega_{B-}(0)$ 是软模,而 $\omega_{B+}(0)$ 则较弱地依赖于温度,如发生一级相变时,极化率和 $\omega_{B-}(0)$ 在铁电相一侧发生突变。

## 2. 横向极化情形<sup>[4]</sup>

如外电场沿着晶体的 $a$ 轴(或 $b$ 轴)极化称横向极化。外电场的作用使 $a$ 键和 $b$ 键(或 $c$ 、 $d$ 键)的质子分布发生改变。无外电场时, $a$ 键和 $b$ 键的质子处于平衡态分布,即相邻两质子处于同时趋近或同时远离联接它们的磷酸根的平衡位置上,这时沿 $a$ 方向的极化强度为零。如沿 $a$ 轴存在外电场时, $a$ 键和 $b$ 键的质子分布偏离平衡态,从而产生沿电场方向的极化强度, $c$ 键和 $d$ 键的质子以及磷离子都是沿着垂直于 $a$ 轴方向运动,它们对 $a$ 轴方向的极化强度没有直接的贡献。因此沿 $a$ 轴方向的极化算符

$$\mathbf{P}_a = \frac{\mu_2 N_0}{N} \left( \sum_a S_a^z - \sum_b S_b^z \right) \quad (26)$$

其中 $N_0/2$ 为单位体积的 $a$ 键(或 $b$ 键)数, $N/2$ 为整个晶体中的 $a$ 键(或 $b$ 键)数, $\mu_2$ 为质子的有效电矩, $S_a^z$ (或 $S_b^z$ )为描写 $a$ 键(或 $b$ 键)质子状态的赝自旋算符的 $Z$ 分量。在沿 $a$ 轴方向的外电场 $E_x(t) = E(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t})$ 作用下,系统的微扰能为:

$$V(t) = -\mu_2 E_x(t) \left( \sum_a S_a^z - \sum_b S_b^z \right) = V_\omega(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) \quad (6')$$

据(10)(26)(6')式可求得沿 $a$ 轴方向系统的极化强度偏离平衡值的一级项为

$$\begin{aligned} \delta^{(1)} \langle \mathbf{P}_a(t) \rangle &= 2\pi \langle \mathbf{P}_a | V_\omega \rangle_\omega e^{-i\omega t} + 2\pi \langle \mathbf{P}_a | V_\omega \rangle_{-\omega} e^{-i\omega t} \\ &= -\mu_2^2 N_0 E_x 2\pi \left\{ \left[ \langle A_0 | A_0 \rangle_\omega - \langle B_0 | A_0 \rangle_\omega \right] e^{-i\omega t} + \right. \\ &\quad \left. \left[ \langle A_0 | A_0 \rangle_{-\omega} - \langle B_0 | A_0 \rangle_{-\omega} \right] e^{i\omega t} \right\} \quad (27) \end{aligned}$$

设  $G^\alpha(\omega) = \langle C_0^\alpha | A_0^\alpha \rangle_\omega + \langle D_0^\alpha | A_0^\alpha \rangle_\omega$  ( $\alpha$ 取 $x, y, z$ )

类似纵向极化情形,据方程(12)计算,可得格林函数能量动量表象中 $q=0$ 分量所满足的方程

$$\begin{aligned}
 \omega \langle A_0^x | A_0^z \rangle_\omega &= i S J_0' \langle A_0^y | A_0^z \rangle_\omega \\
 \omega \langle A_0^y | A_0^z \rangle_\omega &= \frac{ix}{2\pi} + i\Omega \langle A_0^z | A_0^z \rangle_\omega - i S J_0' \langle A_0^x | A_0^z \rangle_\omega \\
 &\quad - ix J_1(0) \langle B_0^z | A_0^z \rangle_\omega - ix J_2(0) G^z(\omega) - \\
 &\quad i \sqrt{\frac{N}{2}} x F_0 \langle Q_0 | A_0^z \rangle_\omega \\
 \omega \langle A_0^z | A_0^z \rangle_\omega &= -i\Omega \langle A_0^y | A_0^z \rangle_\omega \\
 \omega \langle B_0^x | A_0^z \rangle_\omega &= i S J_0' \langle B_0^y | A_0^z \rangle_\omega \\
 \omega \langle B_0^y | A_0^z \rangle_\omega &= i\Omega \langle B_0^z | A_0^z \rangle_\omega - i S J_0' \langle B_0^x | A_0^z \rangle_\omega \\
 &\quad - ix J_1(0) \langle A_0^z | A_0^z \rangle_\omega - ix J_2(0) G^z(\omega) - \\
 &\quad i \sqrt{\frac{N}{2}} x F_0 \langle Q_0 | A_0^z \rangle_\omega \\
 \omega \langle B_0^z | A_0^z \rangle_\omega &= -i\Omega \langle B_0^y | A_0^z \rangle_\omega \\
 \omega G^x(\omega) &= i S J_0' G^y(\omega) \\
 \omega G^y(\omega) &= i\Omega G^z(\omega) - i S J_0' G^x(\omega) - ix J_1(0) G^z(\omega) \\
 &\quad - i 2x J_2(0) \left[ \langle A_0^z | A_0^z \rangle_\omega + \langle B_0^z | A_0^z \rangle_\omega \right] - \\
 &\quad i \sqrt{2N} x F_0 \langle Q_0 | A_0^z \rangle_\omega \\
 \omega G^z(\omega) &= -i\Omega G^y(\omega) \\
 \omega \langle Q_0 | A_0^z \rangle_\omega &= i \langle P_0 | A_0^z \rangle_\omega \\
 \omega \langle P_0 | A_0^z \rangle_\omega &= -i \tilde{\omega}_{L_0}^2 \langle Q_0 | A_0^z \rangle_\omega + i \sqrt{\frac{N}{2}} F_0 \\
 &\quad \left\{ \langle A_0^z | A_0^z \rangle_\omega + \langle B_0^z | A_0^z \rangle_\omega + G^z(\omega) \right\}
 \end{aligned} \tag{28}$$

求解方程(28)可得

$$\langle A_0^z | A_0^z \rangle_\omega = \frac{x\Omega\omega^2}{2\pi\Delta_1} \left\{ \omega^2 - S^2 J_0'^2 - \Omega(\Omega + \gamma_1) \right\} \tag{29}$$

$$\langle B_0^z | A_0^z \rangle_\omega = -\frac{x\Omega^2\omega^2}{2\pi\Delta_1} \left\{ x J_1(0) - \gamma_1 \right\} \tag{30}$$

其中  $\Delta_1 = \omega^2(\omega^2 - \omega_A^2(0) - 2\Omega\gamma_1) (\omega^2 - \omega_E^2(0))$

$$= \frac{\omega^2(\omega^2 - \omega_A^2(0)) (\omega^2 - \omega_{B^+}^2(0)) (\omega^2 - \omega_{r^-}^2(0)) (\omega^2 - \omega_{r^+}^2(0))}{(\omega^2 - \Omega_+^2(0)) (\omega^2 - \Omega_-^2(0))}$$

$$\omega_{-}^2(0) = S^2 J_0'^2 + \Omega[\Omega - xJ_1(0)]$$

$$\omega_{E}^2(0) = S^2 J_0'^2 + \Omega[\Omega + xJ_1(0)] \quad (31)$$

$$\omega_{A}^2(0) = S^2 J_0'^2 + \Omega[\Omega + x(2J_2(0) - J_1(0))] \quad (32)$$

$$\Omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left\{ \tilde{\omega}_{L0}^2 + \omega_{-}^2(0) \pm \sqrt{(\tilde{\omega}_{L0}^2 - \omega_{-}^2(0))^2 + 8\Omega x N F_0^2} \right\}$$

$$\gamma_1 = \beta_1 + \alpha_1[xJ_2(0) - \beta_1]; \quad \alpha_1 = \frac{2\Omega[xJ_2(0) - \beta_1]}{\omega^2 - \omega_{-}^2(0) - 2\Omega\beta_1}; \quad \beta_1 = \frac{(N/2)xF_0^2}{\omega^2 - \tilde{\omega}_{L0}^2}$$

从(29)(30)式格林函数的奇点可确定系统的本征频率分别为 $\omega_{B\pm}$ ,  $\omega_E$ ,  $\omega_A$ , 它们的具体形式如(18)(31)(32)式所示。

由(27)(29)(30)式可求出横向线性极化率

$$\chi_{xx}(\omega) = \chi_a(\omega) = - \frac{\mu_2^2 N_0 x \Omega}{\omega^2 - \omega_E^2(0)} \quad (33)$$

据(33)式可求得铁电相和顺电相的动态和静态横向极化率。

#### (1) 铁电相情形

动态极化率 $\chi_a(\omega)$ 如(33)式, 其中 $\omega_L(0)$ 可据(20)(13)式可得

$$\omega_E^2(0) = S^2 J_0'^2 + \Omega^2 \left( 1 + J_1(0) / J_0' \right)$$

$$\text{静态极化率: } \chi_a(0) = \frac{\mu_2^2 N_0 \Omega^2 / J_0'}{S^2 J_0'^2 + \Omega^2 (1 + J_1(0) / J_0')} \quad (34)$$

#### (2) 顺电相情形

动态极化率 $\chi_a(\omega)$ 如(33)式, 其中 $\omega_E(0)$ 可据(23)(31)式求得

$$\omega_E^2(0) = \Omega^2 \left( 1 + \frac{J_1(0)\theta_c}{J_0' \theta} \right)$$

$$\text{静态极化率 } \chi_a(0) = \frac{\mu_2^2 N_0 \theta_c / J_0'}{\theta + J_1(0)\theta_c / J_0'} = \frac{c}{\theta - \theta_c'} \quad (35)$$

从(33)(34)(35)式可得到极化率与频率和温度的关系。(35)式表明, 在顺电相横向极化率与温度的关系服从反铁电的居里-外斯定律, 即 $\theta_c' < 0$ 。(34)(35)式证明静态极化率在转变温度时达到极大值(有限值)。铁电共振频率 $\omega_L(0)$ 随温度升高而减小, 在顺电相时减小较缓慢,  $\omega_E(0)$ 始终是大于零的值, 如发生一级相变, 极化率和 $\omega_E(0)$ 在铁电相一侧发生突变。

类似上述计算, 根据格林函数的对称性很容易证明:

$$\chi_{xy} = \chi_{yx} = \chi_{xz} = \chi_{zx} = \chi_{yz} = \chi_{zy} = 0$$

而  $\chi_{yy} = \chi_{xx}$

因此, 如选择晶体的主轴为坐标轴, 则线性极化率张量可表示为对角矩阵

### 三、非线性效应

我们分别讨论横向极化、纵向极化以及横向纵向同时极化三种情况所产生的非线性效应。

#### 1. 横向极化情形

外电场横向极化时, 在纵方向不产生线性效应, 但可能产生偶数倍频、检波、混频等非线性效应, 在横向则可能产生奇数倍频等非线性效应。现分述如下:

##### (1) 纵向倍频、检波、混频等效应

首先讨论倍频和检波效应, 这时外电场为单色电磁波, 其微扰能如(6')式, 纵向极化算符如(13)式。据(10)(13)(6')可求得系统的极化强度偏离平衡值的二级项为

$$\begin{aligned} \delta^{(2)} \langle \mathbf{P}_c(t) \rangle_{2\omega} &= (2\pi)^2 \{ \langle \mathbf{P}_c | V_\omega \| V_\omega \rangle_{2\omega, \omega} e^{-i^2\omega t} \\ &\quad + \langle \mathbf{P}_c | V_\omega \| V_\omega \rangle_{-2\omega, -\omega} e^{i^2\omega t} \} \quad (36) \\ \langle \mathbf{P}_c | V_\omega \| V_\omega \rangle_{2\omega, \omega} &= \mu_1 \mu_2^2 N_0 \sqrt{N} E_x^2 \{ \langle Q_0 | A_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} \\ &\quad - \langle Q_0 | B_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} \} \end{aligned}$$

根据三时格林函数的运动方程(12), 可得到格林函数能量动量表象的方程式如下; 应该说明的是, 在过渡到动量表象时, 据平移对称性可证明

$$\left. \begin{aligned} \langle S_g^a | S_g^z \| S_f^z \rangle &= \frac{1}{(N/2)^{3/2}} \sum_{q, q_1} e^{i(h-g, q_1) + i(h-f, q)} \langle H_{-q_1-q}^a | G_{q_1}^z \| F_q^z \rangle \\ \langle S_g^a | S_f^z \rangle &= \frac{1}{N/2} \sum_q e^{i(g-f, q)} \langle G_{-q}^a | F_q^z \rangle \\ \langle P_{q_1} | S_g^z \| S_f^z \rangle &= \frac{1}{N/2} \sum_q e^{i(g-f, q)} \langle P_{q_1} | G_{-q}^z \| F_q^z \rangle \\ \langle Q_{q_1} | S_g^z \| S_f^z \rangle &= \frac{1}{N/2} \sum_q e^{i(g-f, q)} \langle Q_{q_1} | G_{-q}^z \| F_q^z \rangle \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

其中  $f, g, h(F, G, H)$  取  $a, b, c, d (A, B, C, D)$

据(12), 可求得(37)式中格林函数  $q = q_1 = 0$  的分量所满足的方程式:

$$\left. \begin{aligned} 2\omega G^x(2\omega, \omega) &= -\frac{i}{2\pi\sqrt{N/2}} \langle A_0^y | A_0^z \rangle_\omega + i S J_0' G^y(2\omega, \omega) \\ 2\omega G^y(2\omega, \omega) &= \frac{i}{2\pi\sqrt{N/2}} \langle A_0^x | A_0^z \rangle_\omega + i(\Omega - x J_0) G^z(2\omega, \omega) \\ &\quad - i S J_0' G^x(2\omega, \omega) - i 2\sqrt{2N} F_0 x \langle Q_0 | A_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} \\ 2\omega G^z(2\omega, \omega) &= -i \Omega G^y(2\omega, \omega) \\ 2\omega \langle Q_0 | A_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} &= i \langle P_0 | A_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} \\ 2\omega \langle P_0 | A_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} &= -i \tilde{\omega}_{L0}^2 \langle Q_0 | A_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} + i \sqrt{\frac{N}{2}} F_0 G^z(2\omega, \omega) \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

其中

$$G^a(2\omega, \omega) = \langle A_0^a | A_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} + \langle B_0^a | A_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} + \langle C_0^a | A_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} \\ + \langle D_0^a | A_0^z \| A \rangle_{2\omega, \omega}$$

由(28), (38)式求得

$$\langle Q_0 | A_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} = \frac{3x\Omega S J_0' \omega^3}{(2\pi)^2 \Delta \Delta_1} \{ \omega^2 - S^2 J_0'^2 - \Omega(\Omega + \gamma_1) \} \quad (39)$$

$$\langle Q_0 | B_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} = -\frac{3x\Omega^2 S J_0' \omega^3}{(2\pi)^2 \Delta \Delta_1} \{ x J_1(0) - \gamma_1 \} \quad (40)$$

$$\Delta = 2\omega \{ (2\omega)^2 - \omega_{B+}^2(0) \} \{ (2\omega)^2 - \omega_{B-}^2(0) \}$$

将(39)(40)式代入(36)式, 求得二倍频项为

$$\delta^{(2)} \langle \mathbf{P}_c(t) \rangle_{2\omega} = \chi_{zxx}(2\omega, \omega) E_x^2 (e^{-i2\omega t} + e^{i2\omega t})$$

一般

$$\chi_{zxx}(\omega_1 + \omega_2, \omega_2) = \frac{3\mu_1 \mu_2^2 N_0 x \Omega S J_0' \sqrt{N} F_0}{2 \{ (\omega_1 + \omega_2)^2 - \omega_{B+}^2(0) \} \{ (\omega_1 + \omega_2)^2 - \omega_{B-}^2(0) \} \{ \omega_2^2 - \omega_E^2(0) \}}$$

据(16)式

$$\mu_1 N_0 2\sqrt{N} F_0 S / \tilde{\omega}_{10}^2 = P_S \quad \text{为自发极化强度}$$

类似上述推导可求得检波项

$$\delta^{(2)} \langle \mathbf{P}_c(t) \rangle_0 = 2(2\pi)^2 \mu_1 \mu_2^2 N_0 \sqrt{N} E_x^2 \{ \langle Q_0 | A_0^z \| A_0^z \rangle_{\omega, \omega} - \langle Q_0 | B_0^z \| A_0^z \rangle_{\omega, \omega} \} \\ = 2\chi_{zxx}(0, \omega) E_x^2$$

下面讨论混频, Pöckels 参放效应, 这时沿 $a$ 轴有两个不同频率的电场作用于系统, 微扰能为

$$V(t) = -\mu_2 \left( \sum_a S_a^z - \sum_b S_b^z \right) \{ E_{1x}(e^{-i\omega_1 t} + e^{i\omega_1 t}) + E_{2x}(e^{-i\omega_2 t} + e^{i\omega_2 t}) \} \\ = V_{\omega_1}(e^{-i\omega_1 t} + e^{i\omega_1 t}) + V_{\omega_2}(e^{-i\omega_2 t} + e^{i\omega_2 t}) \quad (6'')$$

据(10)(12)(13)(6'')式可求得和频项和差频项为

$$\delta^{(2)} \langle \mathbf{P}_c(t) \rangle_{\omega_1, \omega_2} = (2\pi)^2 \mu_1 \mu_2^2 N_0 \sqrt{N} E_{1x} E_{2x} \{ e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + e^{i(\omega_1 + \omega_2)t} \} \\ \{ \langle Q_0 | A_0^z \| A_0^z \rangle_{\omega_1 + \omega_2, \omega_2} + \langle Q_0 | A_0^z \| A_0^z \rangle_{\omega_1, \omega_2, \omega_1} \\ - \langle Q_0 | B_0^z \| A_0^z \rangle_{\omega_1 + \omega_2, \omega_2} - \langle Q_0 | B_0^z \| A_0^z \rangle_{\omega_1, \omega_2, \omega_1} \} \\ = [\chi_{zxx}(\omega_1 \pm \omega_2, \omega_2) + \chi_{zxx}(\omega_1 \pm \omega_2, \omega_1)] E_{1x} E_{2x} \{ e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + e^{i(\omega_1 + \omega_2)t} \}$$

若沿  $x$  方向除了  $E_x(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t})$  的电磁场外, 还加上恒定电场  $E_{0x}^*$ , 则产生 Pöckels 效应:

$$\delta^{(2)} \langle \mathbf{P}_c(t) \rangle_\omega = [\chi_{zxx}(\omega, \omega) + \chi_{zxx}(\omega, 0)] E_{0x} E_x(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t})$$

即恒定电场  $E_{0x}$  可以改变物体对光的折射率。

还可发生参放效应<sup>[10]</sup>。当频率  $\omega_p$  的泵场和频率  $\omega_s$  的讯号场通过非线性效应产生  $\omega_t = \omega_p - \omega_s$  的场, 最后泵场与  $\omega_t$  场耦合使讯号场  $\omega_s = \omega_p - \omega_t$  产生放大。另外当  $\omega_p + \omega_s = \omega_{B\pm}(0)$ , 及  $\omega_s$  (或  $\omega_p$ ) =  $\omega_E(0)$  时, 出现光子吸收过程。

从格林函数的对称性很容易证明: 横向极化产生的纵向倍频效应只能产生  $2\omega, 4\omega$ 、等偶数倍频项, 对  $3\omega, 5\omega$  等奇数倍频项为零。即

$$\chi_{zyy} = \chi_{zxx} \equiv 0; \quad \chi_{zyyyy} = \chi_{zxxxx} \equiv 0;$$

$$\chi_{zxxx} = \chi_{zyyy} = \chi_{zxxxxx} = \chi_{zyyyyy} = 0.$$

还可证明:

$$\chi_{zij} = \chi_{ziji} = \chi_{zjii} = \chi_{zjii} = 0 (i \neq j \text{ 并取 } x \text{ 或 } y)$$

### (2) 横向倍等非线性效应频

横向极化算符如(26)式, 微扰能如(6')式, 根据(10)(6')(26)式可得三倍频项为:

$$\delta^{(3)} \langle \mathbf{P}_a(t) \rangle_{3\omega} = (2\pi)^3 \{ \langle \mathbf{P}_a | V_\omega \| V_\omega \| V_\omega \rangle_{3\omega, 2\omega, \omega} e^{-i3\omega t} + \langle \mathbf{P}_a | V_\omega \| V_\omega \| V_\omega \rangle_{-3\omega, -2\omega, -\omega} e^{i3\omega t} \} \quad (41)$$

其中

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{P}_a | V_\omega \| V_\omega \| V_\omega \rangle_{3\omega, 2\omega, \omega} &= -\mu_2^4 E_x^3 N_0 \frac{N}{2} \{ \langle A_0^z | A_0^z \| A_0^z \| A_0^z \rangle_{3\omega, 2\omega, \omega} \\ &- \langle B_0^z | A_0^z \| A_0^z \| A_0^z \rangle_{3\omega, 2\omega, \omega} - \langle B_0^z | B_0^z \| B_0^z \| A_0^z \rangle_{3\omega, 2\omega, \omega} \\ &+ \langle A_0^z | B_0^z \| B_0^z \| A_0^z \rangle_{3\omega, 2\omega, \omega} + \langle B_0^z | B_0^z \| A_0^z \| A_0^z \rangle_{3\omega, 2\omega, \omega} \\ &- \langle A_0^z | B_0^z \| A_0^z \| A_0^z \rangle_{3\omega, 2\omega, \omega} - \langle A_0^z | A_0^z \| B_0^z \| A_0^z \rangle_{3\omega, 2\omega, \omega} + \\ &\langle B_0^z | A_0^z \| B_0^z \| A_0^z \rangle_{3\omega, 2\omega, \omega} \} \end{aligned}$$

根据(12)可求得四时和三时格林函数如下:

$$\begin{aligned} \langle A_0^z | A_0^z \| A_0^z \| A_0^z \rangle_{3\omega, 2\omega, \omega} &= K \{ 3\omega \langle A_0^x | A_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} \\ &+ i S J'_0 \langle A_0^y | A_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} \} \\ \langle B_0^z | A_0^z \| A_0^z \| A_0^z \rangle_{3\omega, 2\omega, \omega} &= L \{ 3\omega \langle A_0^x | A_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} \\ &+ i S J'_0 \langle A_0^y | A_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} \} \end{aligned} \quad (42)$$

● 恒定电场可看成频率趋于零的电磁场

$$\begin{aligned}
 \langle B_0^z | B_0^z \| A_0^z \| A_0^z \rangle_{3\omega, 2\omega, \omega} &= K \{ 3\omega \langle B_0^x | A_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} \\
 &\quad + iSJ'_0 \langle B_0^y | A_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} \} \\
 \langle A_0^z | B_0^z \| A_0^z \| A_0^z \rangle_{3\omega, 2\omega, \omega} &= L \{ 3\omega \langle B_0^x | A_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} \\
 &\quad + iSJ'_0 \langle B_0^z | A_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} \} \\
 \langle A_0^z | A_0^z \| B_0^z \| A_0^z \rangle_{3\omega, 2\omega, \omega} &= K \left\{ 3\omega \langle A_0^x | B_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} \right. \\
 &\quad \left. + iSJ'_0 \langle A_0^y | B_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} \right\} \\
 \langle B_0^z | A_0^z \| B_0^z \| A_0^z \rangle_{3\omega, 2\omega, \omega} &= L \left\{ 3\omega \langle A_0^x | B_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} \right. \\
 &\quad \left. + iSJ'_0 \langle A_0^y | B_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} \right\} \\
 \langle B_0^z | B_0^z \| B_0^z \| A_0^z \rangle_{3\omega, 2\omega, \omega} &= K \left\{ 3\omega \langle B_0^x | B_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} \right. \\
 &\quad \left. + iSJ'_0 \langle B_0^y | B_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} \right\} \\
 \langle A_0^z | B_0^z \| B_0^z \| A_0^z \rangle_{3\omega, 2\omega, \omega} &= L \left\{ 3\omega \langle B_0^x | B_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} \right. \\
 &\quad \left. + iSJ'_0 \langle B_0^y | B_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} \right\}
 \end{aligned} \tag{42}$$

上式中 
$$K = \frac{3\omega\Omega[(3\omega)^2 - S^2J_0'^2 - \Omega(\Omega + \gamma_3)]}{2\pi\left(\frac{N}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\Delta_3}$$

$$L = -\frac{3\omega\Omega^2[xJ_1(0) - \gamma_3]}{2\pi\left(\frac{N}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\Delta_3}$$

$$\Delta_3 = (3\omega)^2[(3\omega)^2 - \omega_-^2(0) - 2\Omega\gamma_3][(3\omega)^2 - \omega_E^2(0)]$$

$$\gamma_3 = \beta_3 + \alpha_3[xJ_2(0) - \beta_3]; \quad \alpha_3 = \frac{2\Omega[\lambda J_2(0) - \beta_3]}{(3\omega)^2 - \omega_-^2(0) - 2\Omega\beta_3}$$

$$\beta_3 = \frac{\frac{N}{2} xF_0^2}{(3\omega)^2 - \tilde{\omega}_{L_0}^2}$$

$$\begin{aligned}
 \langle A_0^x | A_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} &= R \langle A_0^x | A_0^z \rangle_{\omega} + iT \langle A_0^y | A_0^z \rangle_{\omega} \\
 \langle B_0^x | A_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} &= SJ'_0 M \left\{ 2\omega \langle A_0^x | A_0^z \rangle_{\omega} + iSJ'_0 \langle A_0^y | A_0^z \rangle_{\omega} \right\} \\
 \langle A_0^y | A_0^z \| A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} &= N \left\{ i2\omega \langle A_0^x | A_0^z \rangle_{\omega} - SJ'_0 \langle A_0^y | A_0^z \rangle_{\omega} \right\}
 \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned}
 \langle B_0^y | A_0^z | A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} &= -2\omega M \left\{ i2\omega \langle A_0^x | A_0^z \rangle_{\omega} - SJ_0' \langle A_0^y | A_0^z \rangle_{\omega} \right\} \\
 \langle B_0^x | B_0^z | A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} &= R \langle B_0^x | A_0^z \rangle_{\omega} + iT \langle B_0^y | A_0^z \rangle_{\omega} \\
 \langle A_0^x | B_0^z | A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} &= SJ_0' M \left\{ 2\omega \langle B_0^x | A_0^z \rangle_{\omega} + iSJ_0' \langle B_0^y | A_0^z \rangle_{\omega} \right\} \\
 \langle B_0^y | B_0^z | A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} &= N \left\{ i2\omega \langle B_0^x | A_0^z \rangle_{\omega} - SJ_0' \langle B_0^y | A_0^z \rangle_{\omega} \right\} \\
 \langle A_0^y | B_0^z | A_0^z \rangle_{2\omega, \omega} &= -2\omega M \left\{ i2\omega \langle B_0^x | A_0^z \rangle_{\omega} - SJ_0' \langle B_0^y | A_0^z \rangle_{\omega} \right\}
 \end{aligned} \right\} (43)$$

上式中 
$$R = - \frac{SJ_0' (2\omega)^2 [ (2\omega)^2 - S^2 J_0'^2 - \Omega(\Omega + \gamma_2) ]}{2\pi \left(\frac{N}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \Delta_2}$$

$$T = - \frac{2\omega}{2\pi \left(\frac{N}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \Delta_2} \left\{ [ (2\omega)^2 - \omega_-^2(0) - 2\Omega\gamma_2 ] [ (2\omega)^2 - \omega_E^2(0) ] + S^2 J_0'^2 [ (2\omega)^2 - S^2 J_0'^2 - \Omega(\Omega + \gamma_2) ] \right\}$$

$$M = \frac{3\omega\Omega [ xJ_1(0) - \gamma_2 ]}{2\pi \left(\frac{N}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \Delta_2}, \quad N = - \frac{R}{SJ_0'}$$

$$\Delta_2 = (2\omega)^2 [ (2\omega)^2 - \omega_-^2(0) - 2\Omega\gamma_2 ] [ (2\omega)^2 - \omega_E^2(0) ]$$

$$\gamma_2 = \beta_2 + \alpha_2 [ xJ_2(0) - \beta_2 ], \quad \alpha_2 = \frac{2\Omega [ xJ_2(0) - \beta_2 ]}{(2\omega)^2 - \omega_-^2(0) - 2\Omega\beta_2}$$

$$\beta_2 = \frac{\frac{N}{2} xF_0^2}{(2\omega)^2 - \tilde{\omega}_{L0}^2}$$

利用(28)(42)(43)式求出四时格林函数，代入(41)式，可得三倍频项为

$$\delta^{(3)} \langle \mathbf{P}_a(t) \rangle_{3\omega} = \chi_{xxxx}(3\omega, 2\omega, \omega) E_x^3 (e^{-i3\omega t} + i3\omega t)$$

一般 
$$\chi_{xxxx}(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3, \omega_2 + \omega_3, \omega_3) = - \frac{\mu_2^4 N_0 \Omega x}{2 [ (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)^2 - \omega_E^2(0) ] [ \omega_3^2 - \omega_E^2(0) ] } \left\{ 1 + \frac{5S^2 J_0'^2 [ (\omega_2 + \omega_3)^2 - \Omega_+^2(0) ] [ (\omega_2 + \omega_3)^2 - \Omega_-^2(0) ]}{ [ (\omega_2 + \omega_3)^2 - \omega_A^2(0) ] [ (\omega_2 + \omega_3)^2 - \omega_{B+}^2(0) ] [ (\omega_2 + \omega_3)^2 - \omega_{B-}^2(0) ] } \right\}$$

若沿x方向除了  $E_x(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t})$  的电磁场外，还加一恒定电场  $E_{0x}$  则产生Kerr效应：

$$\delta^{(3)} \langle \mathbf{P}_a(i) \rangle_{\omega} = [ \chi_{xxxx}(\omega, \omega, \omega) + \chi_{xxxx}(\omega, \omega, 0) ] E_{0x}^2 E_x (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t})$$

如沿  $x$  方向有讯号场  $E_{sx}(e^{-i\omega_s t} + e^{i\omega_s t})$ , 和泵场  $E_{px}(e^{-j\omega_p t} + e^{j\omega_p t})$ , 将产生受激拉曼效应:

$$\begin{aligned} \delta^{(3)} \langle \mathbf{P}_a(t) \rangle_{\omega_s} &= [\chi_{xxxx}(\omega_s, \omega_s + \omega_p, \omega_s) \\ &+ \chi_{xxxx}(\omega_s, \omega_s + \omega_p, \omega_p) + \chi_{xxxx}(\omega_s, 0, \omega_p) \\ &+ \chi_{xxxx}(\omega_s, \omega_s - \omega_p, \omega_s) + \chi_{xxxx}(\omega_s, \omega_s - \omega_p, -\omega_p) \\ &+ \chi_{xxxx}(\omega_s, 0, -\omega_p)] E_{px}^2 E_{sx}(e^{-i\omega_s t} + e^{i\omega_s t}) \end{aligned}$$

当满足  $\omega_p \cong \omega_s + \omega_{B+}(0)$ , 或  $\omega_p \cong \omega_s + \omega_{B-}(0)$ ,  $\omega_p \cong \omega_s + \omega_A(0)$  则产生很强的受激拉曼效应。当满足  $\omega_p + \omega_s = \omega_{B+}(0)$  或  $\omega_p + \omega_s = \omega_{B-}(0)$ ,  $\omega_p + \omega_s = \omega_A(0)$ , 可以产生双光子吸收过程。

类似上面推导可求出其他的四阶极化率张量组元

$$\begin{aligned} \chi_{yyxx}(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3, \omega_2 + \omega_3, \omega_3) &= \\ &= 5\mu_2^4 N_0 S^2 J_0'^2 x^2 \Omega^2 \left\{ J_2(0) [(\omega_2 + \omega_3)^2 - \tilde{\omega}_{L0}^2] - \frac{N}{2} F_0^2 \right\} / \left\{ (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)^2 - \omega_E^2(0) \right\} \\ &\quad \left\{ (\omega_2 + \omega_3)^2 - \omega_A^2(0) \right\} \left\{ (\omega_2 + \omega_3)^2 - \omega_{B+}^2(0) \right\} \left\{ (\omega_2 + \omega_3)^2 - \omega_{B-}^2(0) \right\} \left\{ \omega_3^2 - \omega_E^2(0) \right\} \end{aligned}$$

从格林函数的对称性很容易证明, 横向极化产生的横向倍频效应只能产生  $3\omega$ 、 $5\omega$  等奇数倍频项, 对于  $2\omega$ 、 $4\omega$  等偶数倍频项为零, 即可证明:  $\chi_{yyyy} = \chi_{xxxx} \neq 0$ ,  $\chi_{yyyyyy} = \chi_{xxxxxx} \neq 0$ ,  $\chi_{xxx} = \chi_{yyy} = \chi_{xxxxx} = \chi_{yyyyy} = 0$ , 还可证明:  $\chi_{xxxy} = \chi_{yyxx}$ ;  $\chi_{iii} = \chi_{iji} = \chi_{ijj} = \chi_{jij} = \chi_{jji} = \chi_{jji} = 0$ , (其中  $i \neq j$ . 取  $x$  和  $y$ )

### 2. 纵向极化情形

外电场纵向极化时, 在横向不产生任何线性和非线性效应, 这点可以从格林函数的对称性证明, 此外在纵向存在线性效应, 但是不存在非线性效应, 除非系统是无损耗的并处于铁电共振状态, 因为对这种情况, 给出的三阶以上格林函数满足齐次方程, 换言之

$$\chi_{izz} = \chi_{ijzz} = \chi_{ij \cdot \cdot kzz} = 0 \quad (i, j, \cdot \cdot k \text{ 可取 } x, y, z)$$

### 3. 横向和纵向同时存在极化场的情形

如果沿  $a$  轴存在电磁场  $E_x(e^{-i\omega_x t} + e^{i\omega_x t})$ , 沿  $c$  轴有  $E_z(e^{-\omega_z t} + e^{i\omega_z t})$ , 据 (10) (12) (26) (7) (6') 式可求出:

$$\chi_{xxz}(\omega_x + \omega_z, \omega_z) = \frac{3\mu_1 \mu_2^2 N_0 x \Omega S J_0' \sqrt{N} F_0}{2 \left\{ (\omega_x + \omega_z)^2 - \omega_E^2(0) \right\} \left\{ \omega_z^2 - \omega_{B+}^2(0) \right\} \left\{ \omega_z^2 - \omega_{B-}^2(0) \right\}}$$

如一极化场存在  $E_z$  和  $E_x$  分量, 则可在横向产生二倍频:

$$\delta^{(2)} \langle \mathbf{P}_a(t) \rangle_{2\omega} = \chi_{xxz}(2\omega, \omega) E_x E_z (e^{-i2\omega t} + e^{i\omega t})$$

如横向和纵向极化场其中一个为恒定电场, 则可产生 Pöckels 效应。如横向和纵向极化场分别是泵场和讯号场, 则可用两种不同操作方式产生参量放大。

如果沿  $a$  轴存在电场  $E_{1x}(e^{-i\omega_1 t} + e^{i\omega_1 t})$  和  $E_{2x}(e^{-i\omega_2 t} + e^{i\omega_2 t})$ , 沿  $c$  轴存在电场  $E_z(e^{-i\omega_z t} + e^{i\omega_z t})$ , 据(10)(12)(13)(7)(6')式可求出

$$\chi_{zxzx}(\omega_1 + \omega_2 + \omega_z, \omega_2 + \omega_z, \omega_z) = -N_0 \mu_1^2 \mu_2^2 \Omega x N F_0^2$$

$$\left\{ 1 + \frac{5S^2 J_0'^2}{[(\omega_2 + \omega_z)^2 - \omega_E^2(0)]} \right\} / 2 \left\{ (\omega_1 + \omega_2 + \omega_z)^2 - \omega_{B+}^2(0) \right\}$$

$$\left\{ (\omega_1 + \omega_2 + \omega_z)^2 - \omega_{B-}^2(0) \right\} \left\{ \omega_z^2 - \omega_{B+}^2(0) \right\} \left\{ \omega_z^2 - \omega_{B-}^2(0) \right\}$$

如一极化电场存在  $E_z$  和  $E_x$  分量, 则可在纵向产生三倍频:

$$\delta^{(3)} \langle P_c(t) \rangle_{3\omega} = \chi_{zxzx}(3\omega, 2\omega, \omega) E_x^2 E_z (e^{-i3\omega t} + e^{i3\omega t})$$

如横向和纵向极化场其中一个为电磁场另一个为恒定电场, 则可产生 Kerr 效应。如横向和纵向极化场其中一个为泵场另一个为讯号场, 则可以发生受激拉曼效应或双光子吸收过程。利用格林函数的对称性可以证明

$$\chi_{zyyz} = \chi_{xxzx}, \quad \chi_{zyyz} = \chi_{zxzx}.$$

### 四、结 论

1. 本文基于质子-晶格耦合模型, 推导出系统的  $q=0$  的本征频率为具有  $B$  对称性的  $\omega_{B+}(0)$  和  $\omega_{B-}(0)$ . 具有  $E$  对称性的  $\omega_E(0)$  和具有  $A$  对称性的  $\omega_A(0)$ , 其表达式与文献<sup>[5]</sup>有所不同, 本文所采用的  $n+1$  时格林函数方法原则上能计算出各阶极率张量的组元。

2. 对极化的线性效应, 由于纵向激发的是  $B$  模, 而横向极化激发的是  $E$  模, 因而表现有如下的不同点: ①横向和纵向极化两种情况的铁电共振频率不同。②横向和纵向的线性极化率不同, 如对静态极化的特殊情况, 在顺电相, 纵向极化率与温度的关系遵从铁电居里-外斯定律, 而横向极化率与温度的关系遵从反铁电居里-外斯定律, 即居里温度  $\theta_c' = -J_1(0)\theta_c / J_0'$  恒为负数, 其绝对值与转变温度  $\theta_c$  同数量级. 这里不存在文献<sup>[5]</sup>中所出现的  $\theta_c'$  为正数的情况。

3. 对极化的非线性效应, 本文证明了纵向极化情形在纵向和横向都不产生实际的非线性效应\*, 只有横向极化或横向纵向同时极化的情形才会产生非线性效应。这些非线性效应分为倍频、检波、混频、Pöckels、Kerr、受激拉曼、参放和双光子吸收效应等。对横向极化情形, 其纵向倍频效应只能产生偶数倍频项, 而横向倍频效只能产生奇数倍频项, 非线性效应的强度与系统的本征模激发的程度有关, 如二倍频效应是通过横向激发  $E$  模、再通过  $B$  模将之耦合成纵向二倍频, 因此当  $\omega \cong \omega_E^{(0)}$  或  $2\omega \cong \omega_{B\pm}^{(0)}$  时, 即  $E$  模或  $B$  模被高度激发时倍频效应最强。另外系统的自发极化强度  $P_s$ , 隧道积分  $\Omega$  越大非

\* 我们利用同样的方法可以证明: 对于只考虑晶格位移极化的位移型铁电体, 非线性效应是不存在的。

线性效应越强。特别是对二倍频效应，只当在铁电相时，即系统出现非中心对称时才可能发生。

4. 由于铁电共振频率处于远红外和亚毫米波范围，接近铁电共振时，极化率显著地增大，表现出很强的线性和非线性效应。利用这些效应可以制成一些高效率的远红外和亚毫米波段的固体器件。

譬如利用线性极化率各向异性所引起的双折射效应可以设计一些远红线性器件，利用检波效应制造远红外探测器，利用倍频效应从较低频率的讯号源倍频获得亚毫米波或远红外的讯号。或者利用混频效应从频率间隔一定的任意两个高频讯号差频出亚毫米波或远红外讯号。还可利用Pöckels、Kerr、参放、受激拉曼等效应制成光调制器光开关、光放大器、发生器和光吸收器等等。

本文所阐明的铁电体的铁电共振和非线性效应能否有实用的价值，将有待进一步的实验研究。目前有文献<sup>[11]</sup>报道KDP晶体在低温或高压下能观测到较尖的B模的拉曼散射峰。如果新材料在一般条件下得到很尖的铁电共振吸收峰，即材料损耗很小并解决转换效率的问题，则利用铁电体制成实用的远红线性和非线性器件将是可能的。

### 参 考 文 献

- [1] R. Blinc, *J. Phys. Chem. Solids*, 13 (1960), 204.
- [2] P. G. DeGennes *Solid, State Comm.*, 1(1963), 132.
- [3] K. K. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Japan*, 24 (1968), 497.
- [4] S. Havlin, E. Litov and E. A. Uehling, *Phys. Rev.*, B9(1974), 1024.
- [5] S. Havlin and Sompolinsky, *Ferroelectrics*, 14 (1976) 617.
- S. Havlin, E. Litov and H. Sompolinsky, *Phys. Lett.*, A53 (1975), 41.
- [6] 史隆培, KDP型晶体铁电相变的格林函数理论( I ), 中山大学学报, (1978), 4;
- KDP型晶体铁电相变的格林函数理论( II ), 1979年3月上海, 全国电介质物理会议论文报告.
- [7] R. J. Elliott and A. P. Young, *Ferroelectrics*, 7 (1974) 23.
- [8] M. Tokunaga and T. Matsubara, *Progr. Theor. Phys.* 35(1966), 581.
- [9] С. В. Тябликов, *Методы Квантовой Теории Магнетизма*, (1965).
- [10] P. N. Butcher, *Nonlinear Optical Phenomena*, Ohio State University Engineering Publications, Columbus, Ohio. (1965),
- [11] P. S. Peercy, *Phys. Rev.*, B12 (1975), 2725.
- P. S. Peercy, *Phys. Rev.*, B13 (1976), 3945.

## Ferroelectric Resonance and Nonlinear Effect

*Shi Long Pei*

### Abstract

The linear and nonlinear effect of Polarization Process in KDP type crystals are discussed by the method of  $N+1$  time Green's function based upon the model of coupling of the lattice with the proton system described as four sublattice. The second-rank, third-rank, fourth-rank susceptibility tensors are derived.

For linear effect: it is proved that the ferroelectric resonant frequencies of longitudinal polarization along the C axis and transverse polarization along the A axis are respectively  $\omega_{B\pm}(0)$  and  $\omega_E(0)$ . Above the transition temperature, the static longitudinal susceptibility obeys the ferroelectric Curie-Weiss's law and the static transverse susceptibility obeys the antiferroelectric Curie-Weiss's law.

For nonlinear effect: It is proved that the nonlinear effects can be resulted not from the longitudinal polarization, but from the transverse polarization or both transverse and longitudinal polarization. By the transverse polarization, the odd multiplying frequency fields are generated in transverse direction and the even multiplying frequency fields are generated in longitudinal direction. Besides, a number of the nonlinear effects such as rectification, mixing, Pöckels, Kerr, stimulated Raman, etc, effects are existed in the far-infrared region, these effects are obvious especially near the ferroelectric resonance.