

关于玻璃的非线性折射率及其计算方法

干福熹 林凤英

(中国科学院上海光机所)

激光技术的出现,使非线性光学得到发展。诸如,光的谐波的产生、参量振荡、受激散射、多光子吸收、自聚焦等。光学材料的非线性折射率的研究反映了强光与物质相互作用下非线性效应的极其重要的性质。因为,目前高功率固体激光器主要应用掺钕玻璃作为工作物质,其发展的主要障碍是由于高功率激光通过玻璃介质后,激光束的质量产生严重的退化(如光束畸变、分裂、自调制等),由于强激光自感应引起玻璃的折射率变化,使玻璃介质进一步受到破坏。因此,研究玻璃的非线性折射率及有关问题,为探索新的激光玻璃工作物质和改进钕玻璃激光器的性能都有重要的意义。

在光的电场作用下,原子或离子产生极化,宏观的极化矢量 P 可以表示为:

$$P = \mathcal{H}_1 |E| + \mathcal{H}_2 |E|^2 + \mathcal{H}_3 |E|^3 + \dots \quad (1)$$

其中 \mathcal{H} 为各次极化张量, $|E|$ 为电场强度。

由于低一阶的极化张量与高一阶的极化张量的比值约为原子内的内电场强度的量级 ($\sim 10^9$ 伏/厘米),所以在弱光的电场下,只有线性极化张量 \mathcal{H}_1 起作用;但在强光的作用下,非线性极化张量就起重要作用。由于玻璃态物质为各向同性的,所以外加电场方向的倒向,引起的极化矢量也倒向,偶次极化张

量(如 \mathcal{H}_2)为零,一般地说,玻璃中不产生诸如二次谐波、参量放大等现象。由于三次极化张量 \mathcal{H}_3 的作用,在玻璃中产生诸如自聚焦、自位相调制、自感应偏振变化、三次谐波、光学克尔、受激散射等非线性效应。线性折射率 n_0 和非线性折射率 n_2 与极化张量 \mathcal{H}_1 与 \mathcal{H}_3 的关系可简单地用下式表示:

$$n_0^2 - 1 = 4\pi \mathcal{H}_1 = 4\pi N r \quad (2)$$

$$n_2 = \left(\frac{2\pi}{n_0}\right) \mathcal{H}_3 = \left(\frac{2\pi N}{n_0}\right) \theta \quad (3)$$

$$\delta n = n_2 |E|^2 \quad (4)$$

其中 N 为单位体积原子或离子数, r 为极化率, θ 为非线性极化率 ($\sim \partial r / \partial E$)。

由于无机玻璃中不存在极性分子,所以也不存在有极性分子在电场内产生转动而定向的非线性极化效应。玻璃的非线性极化效应主要是由组成玻璃的离子的非线性极化,它由三种原因造成:(1)非线性电子畸变。围绕原子核平均位置的电子轨道非线性畸变,这种畸变的响应时间约为玻尔电子轨道的周期 10^{-16} 秒。(2)原子核部分,因光频感应引起的核运动,由于起伏引起非弹性散射,即喇曼散射。(3)其他反常色散引起的共振效应。当入射光频远小于玻璃的本征频率时 ($\omega \ll \omega_0$) 用 Bohr-oppenheimer 近似法可以求得非线性折射率的表达式为^[1]:

$$n_2 = \frac{12\pi}{n_0} (2C_{1122} + C_{1221}) \rightarrow \frac{2\pi}{n_0} \left(\frac{3}{4} \sigma + A_0 + B_0\right) \quad (\text{线偏振}) \quad (5)$$

表 1 若干光学玻璃和激光玻璃的非线性折射率的测量值和计算值

玻璃 品 种	n_2 测 量 值				(10^{-14}esu)		紫 外 本 征 吸 收 波 长 λ_s (微米) (按公式 12 计算)	n^2 计 算 值 (10^{-14}esu) (按公式 13, 14)	玻 璃 类 型
	电 击 穿 ^[4]	三 波 混 频 ^[5]	椭 圆 偏 振 面 旋 转 ^[2,6]	自 聚 焦 ^[7]	干 涉 法 ^[8~11]	其 它			
熔石英	13.6	18	10, 11	9.3	9.5, 9.9, 8.7		0.130	9.7	光学玻璃(德)
BK-7		23	17	12.4	14.6, 11.5		0.136	14.5	光学玻璃(德)
SF-6					90		0.212	91.1	光学玻璃(德)
SF-7					58.3		0.183	57.6	光学玻璃(德)
SF-55				83			0.206	83.7	光学玻璃(德)
LaSF-7			61		62		0.185	59.8	光学玻璃(德)
FK-5					10.7, 9.2		0.130	9.6	光学玻璃(德)
FK-6					11.3		0.131	11.1	光学玻璃(德)
FK-51					7, 8		0.119	5.9	光学玻璃(德)
LaK-3			25.7				0.151	26.8	光学玻璃(德)
EV-1, 2					9.1, 10		0.131	9.6	激光玻璃(美)
ED-2	21.2	26	17.3, 18	10	15.2, 16, 14.1		0.148	24.4	激光玻璃(美)
AO-LSO			14.4, 15		18.3		0.134	14	激光玻璃(美)
LSG-91H					15.9, 17.3		0.145	21.7	激光玻璃(日)
LHG-4, 5					11.6, 12.7		0.137	15.3	激光玻璃(日)
LG703						10.8 ^[12]	0.133	10.1	激光玻璃(德)
LG802						6.5 ^[12]	0.118	5.7	激光玻璃(德)
EY-1			20.6		17.7, 20.1, 25.4		0.149	25	磁光玻璃(美)

$$n_2 = \frac{24\pi}{n_0} C_{1122} \rightarrow \frac{\pi}{n_0} (\sigma + B_0 + 2A_0) \quad (6)$$

(圆偏振)

其中 C_{1122} 和 C_{1221} 为各向同性的介质(如玻璃)的两个独立的三次非线性极化系数, 并且 $C_{1122}/C_{1221} \approx 1$, 所以圆偏振光下非线性折射率约为线偏振下的三分之二。 σ 与 A_0 、 B_0 表示电子部分和核部分对非线性折射率的贡献, 无机玻璃非线性折射率主要由电子非线性畸变所决定, 约占 80%^[2, 3]。

二

可以利用各种三次非线性效应诸如自聚焦、椭圆偏振面旋转、三次谐波等来测量玻璃的非线性折射率 n_2 , 表 1 汇集了国外资料提供的几种光学玻璃和激光玻璃的 n_2 测量值。 n_2 的测量方法是比较复杂的, 且不同方法所测得的数值相差很大, 所以我们企图推导计算方法来求得玻璃的 n_2 值。

在可见光(或近红外与近紫外)区域的线性折射率是由紫外和红外共振吸收带所决定(即本征电子跃迁和振动跃迁), 而主要依赖于紫外吸收的本征频率。所以玻璃的非线性折射率可以理解为随着入射光的电场强度的增加, 决定玻璃色散曲线的紫外吸收本征频率产生斯塔克位移, 移向长波而使折射率增

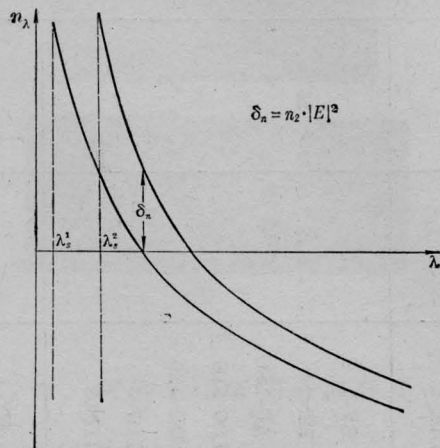


图1 玻璃的色散曲线

加, 见图 1。如果线性折射率 $n_0(\lambda)$ 与紫外本征频率 $\omega_0(1/\lambda_s)$ 成反比, 那末非线性折射率 n_2 与紫外本征频率的平方 $\omega_0^2(1/\lambda_s^2)$ 成反比。

要计算玻璃的非线性折射率就要先求得玻璃紫外本征吸收频率, 无机玻璃的紫外本征吸收是由于电子从化学键(如 Si-O、P-O、R⁺、R²⁺-O 等)的成键能级跃迁至反键能级。多组分的玻璃包括很多能级, 要从实验上测定和理论上计算都是很复杂的。我们企图从色散公式来推导 ω_0 值。

透明电介质的色散公式为:

$$n_\omega^2 - 1 = \frac{4\pi N e^2}{m} \sum_k \frac{f_k}{\omega_k^2 - \omega^2} \quad (7)$$

其中 m 、 e 为电子的质量和电荷, N 为单位体积内振动核心的数目, f_k 为具有频率 ω_k 的振子力。在可见光和近红外及近紫外区域玻璃的色散公式可以表达为:

$$n_\omega^2 - 1 = \frac{f_1}{\omega_1^2 - \omega^2} + \frac{f_2}{\omega^2 - \omega_2^2} \quad (8)$$

其中 ω_1 和 ω_2 为紫外和红外共振吸收频率, f_1 与 f_2 为与共振吸收有关的振子力。因为紫外共振吸收的影响要比红外吸收大得多, 所以将红外共振吸收归化到紫外部分, 使绝大多数无机玻璃的色散公式可以简化为:

$$n_\omega^2 - 1 = f \left[\frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

当 $\omega = 0(\lambda = \infty)$ 时, $f = (n_\infty^2 - 1)$, f 为与玻璃共振吸收的振子力有关的参数, $\omega_0 = 1/\lambda_s$ 为紫外吸收本征频率, 公式(9)可以改写为:

$$\frac{1}{(n_\lambda^2 - 1)^2} = \frac{1}{(n_\infty^2 - 1)^2} \left[1 - \frac{\lambda_s^2}{\lambda^2} \right] \quad (10)$$

如图 2 所示, 在可见光和近紫外区域无机玻璃的 $1/(n_\lambda^2 - 1)^2$ 与 $1/\lambda^2$ 之间成直线关系, 只在红外区域偏离直线, 这是受红外共振吸收的影响。当外推至 $n_\lambda = \infty$ 时, 就可以求得 λ_s 值(图中横坐标的截距)。同时, 如果知道两种波长的折射率, 从公式(10)改换成以下公式也可以计算出 λ_s 值:

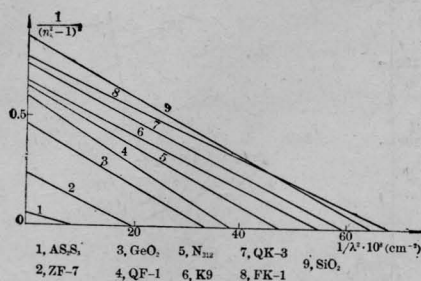


图2 若干玻璃的色散曲线

$$\frac{1}{\lambda_S^2} = \frac{(n_1^2 - 1)^2}{\lambda_1^2} - \frac{(n_2^2 - 1)^2}{\lambda_2^2} \quad (11)$$

我们根据已知的一些光学玻璃在波长 h 线 (4047 埃) 和 D 线 (5893 埃) 的折射率, 利用公式(11)计算出 λ_S 值。图3表示玻璃的非线性折射率 n_2 (取自表1中最近用于干涉法测得的比较精确的实验值)与紫外吸收波长 λ_S^2 之间的确成直线关系。

三

在设计高功率激光系统时, 需要事先知道作为激光工作物质和光学零件的激光玻璃和光学玻璃的非线性折射率 n_2 , 而目前各国光学玻璃目录中皆缺乏这类数据。光学玻璃最基本的光学常数为 D 线折射率 n_D 和平均色散 $n_F - n_C$, 根据公式(11)可以推导出只用玻璃 n_D 及 $n_F - n_C$ 数据来计算 λ_S 的公式:

$$n_F - n_C = \left[1 + (n_D^2 - 1) \left(\frac{\frac{1}{\lambda_D^2} - \frac{1}{\lambda_S^2}}{\frac{1}{\lambda_F^2} - \frac{1}{\lambda_S^2}} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} - \left[1 + (n_D^2 - 1) \left(\frac{\frac{1}{\lambda_D^2} - \frac{1}{\lambda_S^2}}{\frac{1}{\lambda_C^2} - \frac{1}{\lambda_S^2}} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

用最小误差拟合的方法用电子计算机计算了各种光学玻璃和激光玻璃的 λ_S 值, 按照

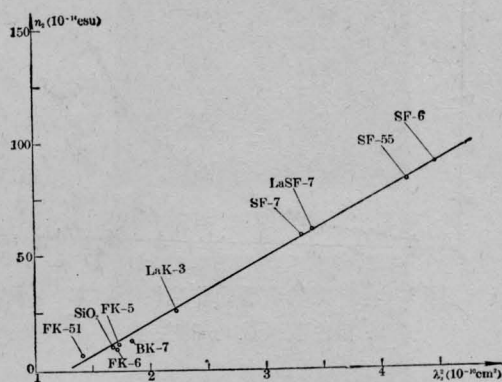


图3 光学玻璃非线性折射率与紫外吸收极限波长的关系

图3所示, 无机玻璃的 n_2 与 λ_S^2 之间成直线关系, 可以求得根据玻璃 λ_S 值计算 n_2 值的经验公式:

$$n_2 = -39 \times 10^{-14} + 29 \times 10^{-4} \times \lambda_S^2 \quad (\text{esu}) \quad (\text{氧化物玻璃}) \quad (13)$$

$$n_2 = -11 \times 10^{-14} + 12 \times 10^{-4} \times \lambda_S^2 \quad (\text{esu}) \quad (\text{氟磷酸盐和氟化物玻璃}) \quad (14)$$

其中 λ_S 单位用厘米, n_2 为线偏振条件下波长为1微米处的非线性折射率。计算误差约为 $\pm 2 \times 10^{-14}$ esu, 可以满足使用要求。

计算得到的各种光学玻璃的 n_2 值与色散系数 ($\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$) 的关系见图4。大部分玻璃处在一条曲线上, 用最小二乘方拟合法, 用电子计算机求得 n_2 与 ν 值之间的关系式为:

$$\nu \text{ 值在 } 68 \sim 90 \quad n_2 = 25.24 - 0.23\nu \quad (10^{-14} \text{esu}) \quad (15)$$

$$\nu \text{ 值在 } 25 \sim 68 \quad n_2 = 3210/\nu - 34.67 \quad (10^{-14} \text{esu}) \quad (16)$$

根据公式(12)~(14), 用电子计算机可以求得在光学玻璃分布图 ($n_D - \nu$ 值) 中的等 n_2 线, 见图5。图上也标出了各种国产光学玻璃及国内外激光玻璃的位置。设计高功率的激光系统应该采用分布图中左下角的激光玻璃和光学玻璃品种。

$$\alpha = \frac{0.6328\rho}{4\pi \cos 10^\circ} = 0.05111\rho \quad (20)$$

明条纹级数	1	2	3	4	5	6
ρ	3.848	7.015	10.20	13.32	16.47	19.62
a (微米)	0.1970	0.3585	0.5213	0.6808	0.8416	1.002

从上述二表可以看出,当 $\alpha+\beta$ 角度增大时,则等幅线将向远离节线方向移动,条纹间隔也相应加大,因此, $\alpha+\beta$ 测量值的误差直接影响振幅计算的精度。

从时间平均全息干涉的照片,能够比较精确地计算出振幅分布,根据材料力学的原理,在已知振动物体的振幅分布时,能够计算出振动物体的应力分布,因此,时间平均法干涉量度技术对振动物体的应力分析提供了新的途径。

以上例子,我们只计算到六级明条纹,为了能对更多级的条纹振幅进行计算,我们把 $J_0^2(\rho)$ 取极大及极小的 ρ 值列表于下。

$J_0^2(\rho)$ 各级极小值所对应的 ρ 值

n	ρ	n	ρ	n	ρ	n	ρ
1	2.404	9	27.49	17	52.62	25	77.74
2	5.520	10	30.63	18	55.76	26	80.89
3	8.653	11	33.76	19	58.90	27	84.03
4	11.79	12	36.91	20	62.04	28	87.18
5	14.93	13	40.05	21	65.18	29	90.32
6	18.07	14	43.19	22	68.33	30	93.46
7	21.21	15	46.34	23	71.47	31	96.60
8	24.35	16	49.48	24	74.61	32	99.74

$J_0^2(\rho)$ 各级极大值所对应的 ρ 值

n	ρ	n	ρ	n	ρ	n	ρ
1	3.848	9	29.05	17	54.19	25	79.32
2	7.015	10	32.19	18	57.33	26	82.46
3	10.20	11	35.33	19	60.47	27	85.60
4	13.32	12	38.47	20	63.61	28	88.75
5	16.47	13	41.62	21	66.75	29	91.89
6	19.62	14	44.76	22	69.90	30	95.03
7	22.76	15	47.90	23	73.04	31	98.17
8	25.90	16	51.04	24	76.18	32	

(上接第16页)

$$R_b = \frac{R_A}{n_A} + \frac{R_C}{n_C} \quad (18)$$

其中 R_A 、 R_C 、 n_A 、 n_C 分别为阴、阳离子的离子折射度和配位数。几种氧化物和氟化物在玻璃中的 \bar{n}_2 与 R_b 的关系见图7,氧化物和氟化物基本上在一条曲线上。在无机玻璃中氧离子和氟离子的配位数皆为2,氟离子的离子折射度($R_F=2.4$ 厘米³)比氧离子折射度($R_O=6.6$ 厘米³)小得多,所以氟化物在玻璃中的部分非线性折射率也比氧化物小得多。电价高的轻金属离子如 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 B^{3+} 、 Al^{3+} 、 Si^{4+} 、 P^{5+} 等的离子折射度很小,所以这类氧化物和氟化物 \bar{n}_2 值也很小,应该选择这些化合物作为要求低 n_2 玻璃的主要成分。

参 考 文 献

[1] R. Hellwarch; Progress in Quantum Electronics, 1977, Vol. 5, Part 1.

[2] R. Hellwarch; Phys. Rev., 1975, B-11, No. 2, 964.
 [3] M. J. Weber; Appl. Phys. Lett., 1978, 32, No. 7, 403.
 [4] W. L. Smith; Phys. Rev., 1975, B-12, No. 2, 706.
 [5] M. D. Levenson; IEEE J., Quant. Electr., 1974, QE-10, No. 2, 110.
 [6] A. Qwyong; Phys. Rev., 1972, B-5, No. 2, 629.
 [7] A. Feldman; IEEE J., Quant. Electr., 1973, QE-9, No. 11, 1054.
 [8] M. J. Moran; IEEE J., Quant. Electr., 1975, QE-11, No. 6, 259.
 [9] E. S. Bliss, D. R. Speck, W. W. Simmons; Appl. Phys. Lett., 1974, 25, No. 12, 728.
 [10] D. Milam, M. Weber; Opt. Commun., 1976, 18, No. 1, 172.
 [11] LLL, 1974, Reports.
 [12] Schatt-Mainz Innovation, 1977.
 [13] 干福熹,《中国科学》, 1974, 7, No. 4, 351.
 [14] 干福熹,汪少胜,《中国科学院光学精密机械研究所集刊》,第六集,1964年,39页。
 [15] С. С. Багданов; Структурная рефрактометрия, 1959, стр. 32.