



# 光学非线性测量新技术 ——4f相位成像技术

---

■ 宋瑛林 石光 著

---



国防工业出版社  
National Defense Industry Press

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

# 光学非线性测量新技术

—— $4f$  相位成像技术

宋瑛林 石光 著

国防工业出版社

·北京·

## 内 容 简 介

4f 相位成像技术是近年发展起来的测量光学非线性的新方法。本书讲述了 4f 相位成像技术的基本原理、发展与应用,书中包含了作者近年在 4f 相位成像技术方面的主要研究成果。全书分为 10 章,主要介绍 4f 相位成像技术的改进及其在非线性光学功能材料研究领域的应用实例,内容包括 4f 相位成像技术的起源、基本原理以及应用;时间分辨 4f 相位成像技术与非线性折射动力学研究;可以实现单点、单脉冲测量的双 4f 相位成像技术,以及反射 4f 相位成像技术等,此外还介绍了相位光阑的优化。

本书可作为从事光通信、光信息处理、光传感、光电功能材料等方面工作的科技人员的参考书,也可作为高等学校光学专业、光电功能材料专业的研究生教材。

### 图书在版编目(CIP)数据

光学非线性测量新技术:4f 相位成像技术/宋瑛林,石光著.

—北京:国防工业出版社,2016.12

ISBN 978-7-118-10177-5

I. ①光… II. ①宋… ②石… III. ①非线性光学—  
测量技术 IV. ①O437

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 188561 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

腾飞印务有限公司印刷

新华书店经售



\*

开本 710×1000 1/16 印张 13¼ 字数 248 千字

2016 年 12 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 62.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

# 前 言

激光器是20世纪人类最伟大的发明之一。自1960年至今,激光器已诞生50余年。激光器的发明极大拓展了人类认识自然世界的工具,催生了一系列新兴学科和技术,非线性光学与技术就是其中之一。1961年, Franken 等将红宝石激光束聚焦到石英晶体上,观察到了2次谐波辐射,就此开启了非线性光学的大门。至今研究的非线性光学材料也日益多种多样,从早期的无机晶体、有机小分子逐步扩展到半导体、有机化合物及聚合物、液晶、富勒烯、簇合物、纳米材料及光子晶体等。

非线性光学不仅丰富了人们关于光和物质相互作用方面的知识,而且还使光学技术产生了革命性的变化;不仅发展了激光技术本身,催生了许多新型的激光器,而且还推动了光学信息处理、光通信、光存储、光检测和激光医疗、激光加工等科学技术的发展。光学逻辑、光存储、光开关等新型光子器件已经获得商用。而这些新型光子器件的发展在很大程度上依赖于高性能的非线性光学材料的研究进展。

设计制备或者发现理想的光学非线性材料是非线性光学领域的基本任务之一。具体地讲,一方面是如何设计并制备非线性光学材料;另一方面是需要用方便、快捷的光学非线性测量技术对层出不穷的大量材料进行检测、筛选,以期发现性能更优良的非线性光学材料或总结出光学非线性与组分、结构等方面之间的规律,为继续制备有实用价值的非线性光学材料提供依据。光学非线性测量技术是研究非线性光学材料的关键。从20世纪60年代至今,人们已经先后提出多种测量非线性折射率的方法,主要包括非线性椭圆偏振法、非线性干涉法、光克尔门技术、简并四波混频法、3次谐波法及光束畸变法等。不同的测量技术具有各自的优缺点。 $Z$ 扫描技术是基于光束畸变原理测量光学非线性的技术,是目前应用最广泛的测量技术。这些测量方法为研究材料的非线性光学性质提供了强有力的支持,同时也推动了非线性光学的不断发展。这也是非线性光学测量成为非常活跃的非线性光学分支的原因。

基于相位物体 $4f$ 相干成像技术( $4f$  Coherent Imaging with Phase Object)是近年发展起来的基于光束畸变原理测量光学非线性的新方法,后来发展成为基于相位物体的非线性成像技术(Nonlinear - Imaging Technique with Phase Object, NIT - PO),本书统一简称为 $4f$ 相位成像技术。此技术具有单脉冲测量及对激

光脉冲的能量、时间分布、空间分布稳定性要求低等优点,可以实现宽波段光学非线性测量。本书主要介绍 $4f$ 相位成像技术的基本原理、发展及应用,内容涵盖了本研究组在 $4f$ 相位成像技术领域的研究成果,是在公开发表的研究论文、专利以及研究生论文的基础上整理而成的,是本研究组所有人员共同努力的结晶。聂仲泉博士完成了本书部分理论计算,杨俊义博士对第9章进行了改写,张磊硕士绘制了第1章部分光路图。感谢李云波博士、杨俊义博士、李常伟博士、孔德贵博士、税敏博士、潘广飞硕士、王煜硕士、侯登科硕士、刘金山硕士、朱宗杰硕士、张秀美硕士、蔡琦婧硕士、李中国硕士等辛勤、富有成效的工作。感谢王玉晓教授、张学如教授、杨昆副教授的支持。感谢中正大学物理系魏台辉教授的无私指导和合作。特别感谢李淳飞教授对本书结构和内容所做的修改指导。

由于作者的水平有限,不妥或错误之处在所难免,恳请读者批评指正。

作者  
2012.12

# 目 录

第 1 章 光学非线性测量技术 .....	1
1.1 光学非线性测量技术的分类 .....	1
1.2 光克尔门技术 .....	6
1.3 单光束 $Z$ 扫描技术 .....	9
参考文献 .....	20
第 2 章 $4f$ 相位成像技术的基本原理与发展 .....	23
2.1 衍射系统的屏函数和相因子判断法 .....	23
2.2 正弦光栅的衍射 .....	27
2.3 阿贝成像原理与相衬显微镜 .....	32
2.4 傅里叶变换 .....	36
2.5 空间滤波和信息处理 .....	45
2.6 $4f$ 成像技术的发展 .....	49
2.7 $4f$ 相位成像技术 .....	55
2.8 $4f$ 相位成像技术基本理论 .....	60
参考文献 .....	61
第 3 章 $4f$ 相位成像技术中的相位滤波 .....	63
3.1 相位滤波 .....	64
3.2 相衬 .....	71
3.3 讨论 .....	73
3.3.1 误差分析 .....	73
3.3.2 负 PO 对称性 .....	74
3.3.3 相衬的一阶近似和实验验证 .....	74
3.3.4 测量灵敏度 .....	75
3.3.5 相衬振荡和单调测量区间 .....	76
3.3.6 高阶非线性折射 .....	78
3.3.7 其他形状的相位物体 .....	78

参考文献 .....	78
<b>第 4 章 非线性吸收和非线性折射的测量 .....</b>	<b>80</b>
4.1 光的吸收和色散 .....	80
4.2 群速 .....	88
4.3 光的散射 .....	90
4.4 $4f$ 相位成像 $Z$ 扫描技术 .....	93
4.5 非线性吸收和非线性折射的同时测量 .....	96
4.6 非线性吸收对非线性折射测量的影响 .....	99
参考文献 .....	106
<b>第 5 章 时间分辨 <math>4f</math> 相位成像技术 .....</b>	<b>107</b>
5.1 基于 $4f$ 相位成像系统的时间分辨泵浦探测技术 .....	108
5.2 半导体 ZnSe 的超快束缚电子和自由载 流子非线性动力学 .....	109
5.3 金属酞菁化合物的激发态非线性动力学 .....	114
5.4 克尔分子液体的双光束耦合非线性动力学 .....	123
参考文献 .....	137
<b>第 6 章 双 <math>4f</math> 相位成像技术 .....</b>	<b>139</b>
6.1 串联双 $4f$ 相位成像技术 .....	141
6.2 并联双 $4f$ 相位成像技术 .....	142
6.3 ZnSe 的非线性折射转化研究 .....	144
6.3.1 实验步骤与过程 .....	146
6.3.2 近红外波段双光子诱导 ZnSe 非线性折射率符号改变 .....	149
6.3.3 实验结果 .....	149
6.3.4 理论分析 .....	152
参考文献 .....	153
<b>第 7 章 样品表面不均匀情况下的测量 .....</b>	<b>154</b>
7.1 测量原理 .....	155
7.2 超薄膜 CuPc(COONa) <sub>4</sub> /PDDA 的光学非线性测量 .....	156
7.2.1 石英基片预处理 .....	157
7.2.2 自组装薄膜的制备 .....	157
7.2.3 小角 X 射线衍射 (XRD) .....	159
7.2.4 $Z$ 扫描实验 .....	160

7.2.5	4f 相位成像实验 .....	161
	参考文献 .....	163
<b>第 8 章</b>	<b>厚介质 3 阶光学非线性测量 .....</b>	<b>164</b>
	参考文献 .....	173
<b>第 9 章</b>	<b>反射 4f 相位成像技术 .....</b>	<b>175</b>
9.1	光在电介质表面的反射和折射 .....	178
9.1.1	菲涅耳反射折射公式 .....	178
9.1.2	反射率和透射率 .....	182
9.1.3	斯托克斯倒逆关系 .....	184
9.1.4	相位关系与半波损问题 .....	184
9.1.5	反射、折射时的偏振现象 .....	185
9.1.6	全反射与消逝波 .....	186
9.2	反射 4f 相位成像技术理论模型 .....	187
	参考文献 .....	194
<b>第 10 章</b>	<b>相位光阑的优化与改进 .....</b>	<b>195</b>
10.1	圆形相位光阑的优化 .....	195
10.2	正负圆形相位光阑 .....	198
10.3	正负环形相位光阑 .....	201
	参考文献 .....	203



# 第1章

## 光学非线性测量技术

---

非线性光学研究历史可以追溯到 1875 年 Kerr 发现的克尔电光效应<sup>[1]</sup>。1931 年, Maria Göppert-Mayer 研究了双光子吸收效应理论<sup>[2]</sup>, 双光子吸收效应是第一个全光非线性光学现象。非线性光学作为现代光学的一个分支学科, 是在激光诞生以后才建立并迅速发展起来的。1961 年, 倍频效应的实验观察标志着非线性光学的诞生<sup>[3]</sup>。随着激光技术的进步, 非线性光学逐步从纳秒、皮秒时域扩展到飞秒、阿秒时域。一方面, 激光技术的进步丰富了非线性光学的研究内容, 扩展了非线性光学的研究范围; 另一方面, 非线性光学的发展也推动了激光技术的进步。迄今为止, 非线性光学在光子技术和光子器件及其相关领域已获得较为广泛的应用。非线性光学材料是研究新型光子器件的关键之一。理想的、具有应用价值的非线性光学功能材料应具有大的非线性极化率、快的非线性响应速度以及较低的非线性光学阈值。非线性光学材料的 3 阶非线性极化率的测量及物理起源的探索一直是非线性光学领域研究的重点之一。

### 1.1 光学非线性测量技术的分类

非线性光学材料的研究与需求促进了非线性光学测量技术的发展。从理论角度出发, 任何非线性光学效应都可用于介质的非线性光学参数测量。但是从测量技术的可操作性、技术实现的简易性及普遍性等方面考虑, 并不是所有的非线性光学效应都适合于非线性光学参数测量。目前主要的非线性光学测量技术包括非线性椭圆偏振法、非线性干涉法、简并四波混频法、波前分析法、3 次谐波法、光克尔门技术及光束畸变法等。 $Z$  扫描技术和  $4f$  相位成像技术都属于光束畸变法。光克尔门技术和  $Z$  扫描技术将在 1.2 节、1.3 节中重点介绍, 下面首先简单介绍其他几种技术。

#### 1. 非线性椭圆偏振法

非线性干涉法是一种多光束测量光学非线性的方法, 而非线性椭圆偏振法

(Nonlinear Ellipse Rotation, NER) 是一种单光束测量 3 阶非线性极化率张量的方法, 它通过测量光波偏振的改变来测量非线性极化率张量的分量  $\chi_{xyyx}^{(3)}$ 。1964 年 Maker 等用非线性椭圆偏振法对三溴甲烷进行了实验测量<sup>[4]</sup>, 测量的基本原理就是通过比较单色椭圆偏振光通过各向同性中心对称无吸收材料所产生的椭圆主轴旋转与透射光强度的关系来测量 3 阶非线性折射引起折射率变化。测量光路图如图 1-1 所示。

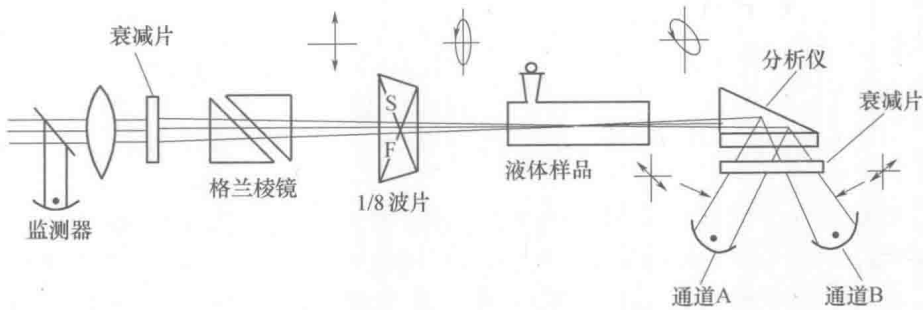


图 1-1 用于探测强度相关的振动椭圆偏振的实验装置

经过格兰棱镜的线偏振光以与 1/8 波片的快轴成  $45^\circ$  的角度入射到波片上, 这样线偏振光就变成了椭圆偏振光, 液体样品放置在 1m 长的液晶盒的中间, 光束经过液体样品后被一个洛匈棱镜分成两个分量 A 和 B, 一个分量的偏振方向平行于 1/8 波片的快轴, 为通道 A, 另一个分量的偏振方向平行于 1/8 波片的慢轴, 为通道 B。

根据公式  $P_A/P_T = (1 + 0.707 \sin \alpha)/2$ , 可以得到旋转的角度  $\alpha$ , 其中  $P_A$  是通道 A 的功率,  $P_T = P_A + P_B$  是总的激光入射能量。由关系式  $\alpha = (10\omega^2/(nc^3)) P_T B$  可以得到 B 的值, 也就是极化率分量  $\chi_{xyyx}^{(3)}$  的值。

1971 年, Hellwarth 等进一步提高了实验精度(达 10%), 测量出  $\text{CCl}_4$  液体中光克尔效应引起的非线性折射率在整个非线性折射率中所占比例<sup>[5]</sup>。后来 Owyong 又把椭圆偏振法推广到测量各向异性结构材料的 3 阶极化率张量分量, 并进行了时间分辨的测量<sup>[6]</sup>。非线性椭圆偏振法对实验装置要求较高。

## 2. 非线性干涉法

非线性椭圆偏振法是一种单光束测量方法, 而非线性干涉法是一种多光束测量方法。

测量非线性光学参数的干涉法是 Vedula 等在 1968 年提出来的<sup>[7]</sup>, 实验光路图如图 1-2 所示。把被测样品放在干涉仪的一个臂中, 这一路为强光照射; 另一路为弱光照射。两路强弱光的光强比例为 1000:1。两束光干涉可以形成一组干涉条纹。在强光照射下, 样品产生非线性效应, 在通过激光的样品区域

中,其折射率发生变化,这个折射率变化与激光光强的空间分布有关。这样干涉条纹将产生局部畸变。通过测量条纹的畸变可以计算出样品的非线性相移,从而给出样品的3阶极化率。此方法可以测量两个张量元 $\chi_{1111}^{(3)}$ 和 $\chi_{1122}^{(3)}$ 。

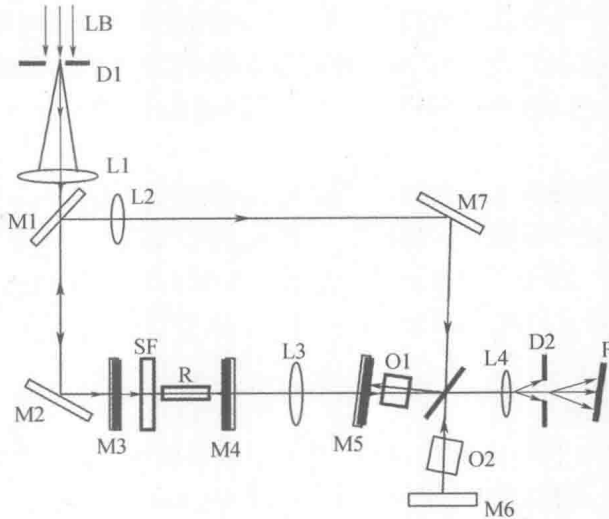


图 1-2 非线性干涉法测量光学非线性

事实上非线性折射率的测量都是通过测量介质的非线性相移实现的。

非线性干涉法是早期测量光学非线性参数的主要方法,研究人员进行了较深入研究,测量精度不断提高。Bliss 等用时间分辨干涉条纹对非线性折射率系数进行了测量,测量精度约为 20%<sup>[8]</sup>。为进一步提高实验精度,Moran 等用时间分辨的 Mach-Zehnder 干涉仪,在脉冲宽度为 1ns 的激光脉冲激发下,比较了未知样品和标准样品对通过其中强光产生的波面畸变,可测量出 1/30 的条纹移动<sup>[9]</sup>。1976 年,Millan 和 Weber 用变形改进的迈克尔逊干涉仪,使激发激光光束穿过样品两次,增加了传播长度和条纹的移动,可以测量非常弱的光学非线性<sup>[10]</sup>。1986 年,Olbright 等用改进的泰曼-格林干涉仪测量精度达到 1/100 的条纹移动<sup>[11]</sup>。1988 年,Saltiel 等介绍了一种相位共轭干涉法<sup>[12]</sup>,用两个基于四波混频的相位共轭镜构成的泰曼-格林干涉仪,可精确测量两镜所产生的共轭反射信号相对移动和它们的 $\chi^{(3)}$ 之比,能测量普通四波混频法所无法测量的弱反射信号,从已知标准样品可确定被测样品 $\chi^{(3)}$ 的实部和虚部。非线性干涉法测量的缺点是光路调节较为复杂。

### 3. 3 次谐波法

倍频效应是第一个应用激光发现的、第一个实验观察到的全光光学非线性效应,是典型的 2 阶非线性光学效应,属于两束光和频作用的结果。3 次谐波是有代表性的 3 阶非线性光学效应,属于 3 束同频率光波和频的结果, $P_i(3\omega) =$

$\chi_{ijkl}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) E_j(\omega) E_k(\omega) E_l(\omega)$ 。3次谐波法测量光学非线性的原理是利用3次谐波信号强度与样品厚度的变化关系<sup>[13]</sup>。3次谐波法的基本实验装置是将出射的激光束分为2束,一束作用于样品中产生3次谐波信号,另一束作用于参考样品中产生3次谐波信号。对于一个非相位匹配的3次谐波,通过改变样品和参考样品的长度,随着相互作用长度的改变,就能记录到条纹状的3次谐波信号。从这些条纹能得到样品和参考样品的相干长度,从3次谐波信号能得到3阶极化率。

这种方法的优点在于它探测的是纯电子非线性,因此取向、热以及其他共振条件下激发导致的非线性都已被排除。而且,由于只需要纳秒激光,故仪器设备也相对简单一些。由于3次谐波产生的是一个相干的过程,通过纯的电子相互作用,几乎瞬时发生,不依靠激发态的布居,所以非线性折射动力学不能通过3次谐波技术检测。

#### 4. 三波混频法

三波混频法是 Robert Adair 等在 1987 年提出的测量 3 阶非线性折射的方法<sup>[14]</sup>。在这个三波混频的过程中,2束频率分别为  $\omega_1$  和  $\omega_2$  ( $\omega_1 > \omega_2$ ) 的激光在样品中相互作用,产生新的频率为  $2\omega_1 - \omega_2$  和  $2\omega_2 - \omega_1$  的激光。在该过程中,频率为  $\omega_1$  的激光光强远大于频率为  $\omega_2$  的激光光强,因此得到的信号频率可以为  $2\omega_1 - \omega_2$ 。被用来进行混频的两束入射激光频率相差  $60\text{cm}^{-1}$ 。此方法的缺点是只能测得相对值,因此需要一个非线性折射率已知的材料作为基准,通过比较信号光强度的方法来得到介质的非线性折射率。

#### 5. 简并四波混频(DFWM)法

四波混频是 3 束相干光波利用介质的光学非线性产生第 4 束光波的四波相干作用过程。在能产生 3 阶非线性极化的介质中,入射频率为  $\omega_1$ 、 $\omega_2$  和  $\omega_3$  的光波,在满足相应的相位匹配条件时便可产生上述 3 个频率的各种和差组合光波。这些新的光波的产生都来源于响应频率的非线性极化。

3 个人射光  $E_{\omega_1} = \frac{1}{2} \varepsilon_1 [ e^{-i(\omega_1 t - k_1 r)} + e^{i(\omega_1 t - k_1 t)} ]$ ,  $E_{\omega_2} = \frac{1}{2} \varepsilon_2 [ e^{-i(\omega_2 t - k_2 r)} + e^{i(\omega_2 t - k_2 r)} ]$ ,  $E_{\omega_3} = \frac{1}{2} \varepsilon_3 [ e^{-i(\omega_3 t - k_3 r)} + e^{i(\omega_3 t - k_3 r)} ]$  同时作用于介质,产生频率为  $\omega_1 +$

$\omega_2 - \omega_3$  的非线性极化,有

$$P^{(3)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 - \omega_3) \propto \chi^{(3)}(\omega, \omega_1, \omega_2, -\omega_3) \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3 e^{-i[(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3)t - (k_1 + k_2 - k_3)r]}$$

(1-1)

当满足相位匹配条件  $k_\omega = k_1 + k_2 - k_3$  时,便会在  $k_1 + k_2 - k_3$  方向产生频率为  $\omega_1 + \omega_2 - \omega_3$  的光波。测量非线性极化率常用的是简并四波混频技术,这时 3 束入射光频率都相等,即  $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$ ,而且通过 3 束光混频  $\omega_1 + \omega_2 - \omega_3$  产

生的第4束光( $\omega_4$ )频率也为 $\omega$ 。这种混频的3束入射光方向具有特定配置,即和2束光相向入射,使 $k_2 = k_1$ ,第3束光与第1束光之间形成一个小的夹角。这时,由相位匹配的条件可知,所产生的新光束具有波矢 $k_4 = -k_3$ ,即其传播方向与第3束光相反。而且不论 $k_1$ 与 $k_3$ 夹角如何改变,相位匹配条件总是满足的。简并四波混频产生的第4束光有一个重要特性,它不仅沿第3束光的反向传播,而且是第3束光的相位共轭反射波,即相对各自的传播方向而言,第4束光的波阵面是第3束光的波阵面的空间反演。因此,任何介质的简并四波混频均可以做成第3束光的相位共轭反射镜。简并四波混频在相位共轭光学中有着重要应用。

1977年, Hellwarth 首先通过 DFWM 产生了共轭相位波<sup>[15]</sup>。同年 Yariv 和 Pepper 计算了这种相位共轭的反射率<sup>[16]</sup>。1979年,吴存恺等研究了透明介质的 DFWM 效应,通过测量后向反射波与入射波的强度比确定了多种透明介质的3阶极化率 $\chi_{\text{III}}^{(3)}$ <sup>[17]</sup>。而费浩生等用 DFWM 法测量了吸收介质的非线性折射率<sup>[18]</sup>,测量了掺半导体 CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>玻璃的3阶非线性极化率,发现了随泵浦光强度增加反射率饱和的现象。1981年,Smith 等把时间分辨技术用于 DFWM 中,区分了非线性快响应和慢过程<sup>[19]</sup>。DFWM 法可用于材料非线性时间响应的研究,若用非相干光延时法,甚至用纳秒激光脉冲就可测量皮秒级的介质超快弛豫过程,由此可区分多种光学非线性机制。最近,主要是采用飞秒激光来研究激发态光学非线性动力学问题,包括分子振动动力学问题、异构化动力学问题等<sup>[20,21]</sup>。

为了测量的方便,DFWM 技术一般通过比较相同实验条件下待测非线性样品和参考样品的相位匹配的四波混频信号强度关系来计算待测光学非线性样品的3阶非线性极化率。参考样品一般采用二硫化碳(CS<sub>2</sub>)。计算过程中还需要知道待测样品以及参考样品在测量波长处的线性折射率,如果待测样品在激光波长处有吸收,还需要作值的修正,若待测样品是薄膜,则需要测定待测薄膜厚度,便于和参考样品的厚度进行比较。由于许多机制可以导致四波混频信号的产生,采用 DFWM 法时需要仔细鉴别非线性光学效应的起源。

由于信号是相位匹配产生的,因此 DFWM 法具有很高的灵敏度,目前 DFWM 法已成为研究材料非线性性质的一种较为常用的方法。DFWM 对实验条件要求较为严格,不能区分非线性折射和非线性吸收。如果想要具体区分 $\chi^{(3)}$ 的实部和虚部,就要用另外的方法来测量。

## 6. 波前分析法

应用 Hartmann - Shack (HS) 波前传感器测量通过非线性介质的激光波前的变化量可以得到非线性折射系数<sup>[22]</sup>。HS 波前传感器通常用于天文学的自适应光学系统、视觉光学和视网膜成像、光学分量测试以及激光光束分析。它由许多具有相同焦距的微透镜阵列组成,将入射波前聚焦到 CCD (Charge Coupled Device, 电荷耦合器件) 阵列上。穿过每一个小透镜的波前的局部倾斜可以通过传

传感器上每个聚焦光斑的位移计算得到。通过对小透镜阵列取样计算,可以测量所有的局部倾斜,从而可以得到整个波前的变化。波前  $W(x,y)$  可以用一组 Zernike 多项式  $Z_n(x,y)$  来表示,  $W(x,y) = \sum_0^{\infty} c_n Z_n(x,y)$ ,  $c_n$  为权重。光路图如图 1-3 所示。

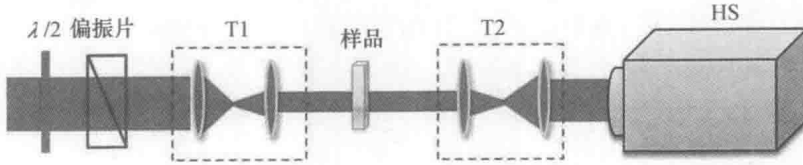


图 1-3 波前分析法光路图

激光强度由一个偏振片和半波片控制,用一个开普勒望远镜将光束直径准直到 1.1mm,光束瑞利长度大约为 5m,样品可以当作薄样品处理。光束经过样品后,被第二个望远镜放大,然后成像到 HS 波前传感器。波前数据通过基于美国国家仪器公司的 LabVIEW 平台开发的 Thorlabs 数据包处理。

通过对描述波前的 Zernike 系数进行处理,可以得到非线性折射率。这种方法适合测量透明材料的 3 阶非线性折射率。虽然这种方法灵敏度比传统的 Z 扫描技术低一个量级,但是它可以测量更大的区域(不需要聚焦),样品厚度的限制也可以忽略不计。

### 7. 光束畸变法

激光照射非线性光学介质,由于介质的非线性极化效应,激光束波前相位和强度都要发生改变,这是由于介质的光学非线性导致的光束畸变。自聚焦也可以产生光束畸变,光斑大小和光斑空间分布都会发生变化。早期的光束畸变法是通过测量在非线性介质中产生自聚焦的临界功率来得出介质的非线性折射系数。自聚焦临界功率为<sup>[23]</sup>

$$P_1 = \lambda^2 c / (32\pi^2 n_2) \quad (1-2)$$

为了提高测量精度,对临界功率进行修正,测量开关功率来得到非线性折射系数。开关功率为

$$P_2 = 3.77\lambda^2 c^2 / (32\pi^2 n_2) \quad (1-3)$$

光束畸变法测量光路简单,但是测量精度有待提高。1989 年发明的基于光束畸变原理的 Z 扫描技术具有很高的测量精度<sup>[24,25]</sup>,已发展成为应用最广泛的光学非线性测量技术,在 1.3 节中将其做较为详细的介绍。

## 1.2 光克尔门技术

光克尔效应(Optical Kerr Effect, OKE)是由光电场直接引起介质折射率变

化(即非线性折射率)的3阶非线性光学效应,光致折射率的改变量与光电场的平方成正比。光克尔效应技术又称光克尔门技术,是用来测量材料3阶非线性极化率的常用方法之一。具体来说,非线性介质在较强的光场作用下,会在沿平行和垂直于电场两个方向上产生不同的折射率变化,从而出现感应双折射,此时,在两个方向上的折射率之差与作用在介质中的光强成正比。

光克尔门技术的基本原理见图1-4。一般采用两束光,光强较强的一束作为泵浦光,用以激发介质,使其产生非线性光学效应,另一束光强较弱的光作为探测光,用以探测泵浦光引起的非线性变化。探测光路中的起偏器用来改变探测光的偏振方向,使其与泵浦光的偏振方向成45°。检偏器透光方向与起偏器正交。这样在没有泵浦光作用时,探测光原则上完全被消光。样品在有泵浦光作用下,泵浦光会诱导样品产生各向异性效应,当探测光通过介质时,其偏振方向会由于泵浦光引起样品的各向异性而发生改变,从而有部分探测光会透过检偏器,探测器会探测到信号。在光克尔效应实验中,泵浦光通过光学延迟线引入相对于探测光的时间延迟。泵浦光和探测光之间的时间延迟赋予了光学克尔效应实验的时间分辨能力,这种时间分辨能力在研究光与样品相互作用的微观机制、探索样品光学非线性来源方面有非常重要的意义。比如,在一些简单液体中分子内的响应时间通常是飞秒量级,分子间重新取向和重新分布时间通常是皮秒量级,这些响应都可以由光克尔效应探测到。光克尔门技术是研究非线性折射动力学常用的技术。

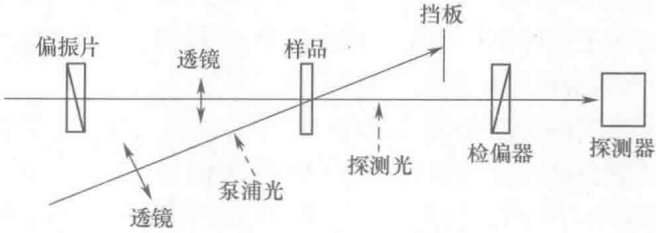


图1-4 光克尔效应实验原理图

1969年,Duguay和Hansen首次证实了强激光场完全能够诱导液体中的双折射,他们使用皮秒激光脉冲研究了二硫化碳和硝基苯的分子取向动力学特性<sup>[26]</sup>。在这种光学克尔效应中,激光脉冲的振荡光场在液体分子中产生诱导偶极子。这些诱导偶极子和激光场相互作用,使分子沿平行于激光偏振方向排列其最大极化率轴。这种排列在液体中产生瞬态的能被第二个光脉冲所读取的双折射。双折射的时间依赖揭示了微观动力学信息。1975年,Ippen和Shank将光外差探测引入光学克尔效应光谱中<sup>[27]</sup>,可以测量液体的非线性响应而不是它的平方大小。同时,外差探测也极大地增加了光学克尔效应信号强度。

另一个光学克尔效应光谱演进过程中的重要里程碑是McMorrow和Lotshaw



所发明的傅里叶变换去卷积技术<sup>[28]</sup>。在傅里叶变换去卷积过程中,外差探测的光学克尔效应数据和2次谐波产生自相关互相结合,从而计算光学克尔效应光谱密度,它形式上等价于玻色-爱因斯坦校正的拉曼光谱密度。这个过程补偿了所用激光脉冲的有限带宽效应,产生了不依赖于所用仪器的光谱密度,进而获得数据。在过去20年中,光学克尔效应光谱技术还取得了很多其他重要研究成果<sup>[29-31]</sup>。例如,开发了大量不同的技术,可以研究光学克尔效应响应多元张量,揭示液体动力学中重要的微观细节。

尽管光学克尔效应光谱技术可以提供主要源于纯电子超极化率的瞬态响应、相干驱动的分子振动所引起的超快阻尼振荡响应、平动各向异性及分子间相互作用诱导的分子极化率扭曲相关的中间级响应以及较慢的扩散重新定向响应等电子与原子核的微观光学非线性动力学信息,然而,这种依赖偏振和双折射的非线性技术仍然存在着无法忽视的弱点,突出表现在以下几个方面:

- (1) 无法揭示和受激瑞利翼散射相关的双光束耦合动力学。
- (2) 无法分离吸收与折射非线性动力学。
- (3) 探测激光的偏振方向受限。
- (4) 不能方便地确定非线性折射的正负。

事实上,不仅如此,直到现在人们对电子和原子核的光学非线性动力学物理本质在分子层面的认知仍然存在极大的困难与挑战<sup>[32-35]</sup>。举例如下:

(1) 相干耦合效应在时间分辨实验中对零时间延迟附近的光物理过程有重要影响,因此纯电子超极化率和光束耦合对光克尔效应光谱中相干时间内瞬态响应的贡献仍然需要进一步深入讨论。

(2) 在定向弛豫对核响应的贡献被去除后,仍然存在着一种指数或近指数衰减的成分,这种弛豫成分被称为中间级响应,并且普遍存在于简单液体中的光学克尔效应弛豫中。虽然在很久以前这种中间级响应就已有报道,但直到现在相关的分子级别的物理起源仍然没有被完全弄清楚。

(3) 分子的简化光谱密度没有显著的特征,简化光谱密度通常在低频处快速上升,然后随着频率的增加而呈现平的、圆的和三角的形状。尽管有大量的经验函数可以很好地拟合典型的简化光谱密度,但直到现在也没有特定的物理意义结论性地和这些形状相联系。对简单分子光克尔效应简化光谱密度进行微观解释仍然是一种挑战。

(4) 有机分子混合物的光克尔效应光谱行为已经受到大量关注。然而液体间的强相互作用和弱相互作用的理论解释仍然停留在定性分析阶段,它们之间的关系亟待解决。

在实际测量中,通常用CS<sub>2</sub>作为参考样品,通过比对法求待测样品的3阶极化率,即



$$\chi_s^{(3)} = \chi_r^{(3)} \left( \frac{I_s}{I_r} \right)^{1/2} \left( \frac{L_r}{L_s} \right) \left( \frac{n_s}{n_r} \right)^2 \frac{1}{R} \quad (1-4)$$

$$R = \frac{e^{-\alpha_0 L/2} (1 - e^{-\alpha_0 L})}{\alpha_0 L} \quad (1-5)$$

式中： $\alpha_0$  为材料的线性吸收系数； $L$  为待测样品的有效厚度； $n$  为样品的折射率；角标  $s$  和  $r$  分别为样品和参考样品  $\text{CS}_2$ ； $I_s$  和  $I_r$  分别为样品和参考样品在相同的实验条件下光克尔信号的峰值大小。

因此，在实际用光克尔效应方法测量材料的 3 阶非线性极化率时，只要在相同条件下测量待测样品和参考样品  $\text{CS}_2$  光克尔效应实验信号的峰值，通过式(1-4)很容易求出待测样品的 3 阶非线性极化率。

光克尔门技术的优点是可以测量介质非线性光学动力学过程。但缺点是测量的是 3 阶非线性极化率的模，不能给出非线性折射率的正负，也不能测量非线性吸收。

### 1.3 单光束 Z 扫描技术

1980 年 J. M. Harris 等提出了基于光束畸变原理的扫描法测量光学非线性的技术<sup>[23]</sup>。1989 年 M. Sheik - Bahae 等在光束畸变测量方法的基础上发明了 Z 扫描技术<sup>[24,25]</sup>，Z 扫描技术是一种单光束测量材料光学非线性吸收和折射的方法。这种单光束测量非线性折射率的方法灵敏度很高，可以探测到  $\lambda/250$  的相位变化。它的实验原理见图 1-5。从光源出来的激光经过衰减器 A 衰减，被透镜 L 聚焦。通过样品后被分束镜分成两束，一束直接进入探测器 D1，这部分测量到的信号是反映材料非线性吸收性质的，称为开孔 Z 扫描。非线性吸收与 3 阶极化率的虚部相关。另一束通过一个中心和光轴重合的小孔径光阑后进入另一个探测器 D2，这部分信号反映材料的非线性折射，称为闭孔 Z 扫描。非线性折射与 3 阶极化率的实部相关。如果激光脉冲能量波动较大，可以增加一路参考光路，从衰减片前面分出一束光，用探头监视激光器能量的波动，可以在一定程度上消除激光能量输出波动对实验结果产生的测量误差。样品放置在可移动的平台，沿光束传播方向在焦点两侧移动，探测器数据的读取和平台的移动可由计算机控制。

测量过程中，样品在焦点附近沿  $z$  轴（激光传播方向）前后移动，每当样品移到一个不同的  $z$  位置，就分别用 D1 和 D2 记录此位置的数据，最终可以得到两条实验曲线：一条是 D1，称为开孔 Z 扫描曲线，由于 D1 接收的是透过样品后整个光斑的能量，它反映的是样品不同位置处的非线性吸收情况；另一条是 D2，称为闭孔 Z 扫描曲线，它反映的是测量面上光轴附近的能量变化，既与非线性吸收有关也与非线性折射有关。