

文章编号: 1001-3806(2004)06-0580-05

介质化学结构对受激布里渊散射特性的影响

哈斯乌力吉^{1,2}, 吕志伟¹, 何伟明¹, 杨 珺¹, 王双义¹

(1. 哈尔滨工业大学 光电子技术研究所, 哈尔滨 150001; 2. 内蒙古民族大学 化学学院, 通辽 028043)

摘要: 为了研究介质化学结构与受激布里渊散射(SBS)的关系, 分析了介质化学结构对极化率、电致伸缩系数、增益系数、声子寿命、布里渊频移、吸收系数和光学击穿阈值等受激布里渊散射特性的影响。讨论了不同介质SBS特性有差异的因素。

关键词: 受激布里渊散射; 受激布里渊散射介质; 化学结构; 电致伸缩系数

中图分类号: O437.2 **文献标识码:** A

Influences of chemical construction of medium on stimulated Brillouin scattering

Hasiwuliji^{1,2}, Lü Zhi-wei¹, He Wei-ming¹, Yang Jun¹, Wang Shuang-yi¹

(1. Institute of Opto-electronics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. Faculty of Chemistry, Inner Mongolia University for Nationalities, Tongliao 028043, China)

Abstract: To investigate the relation between medium chemical construction and stimulated Brillouin scattering(SBS), the influences of medium chemical construction on the characteristics of SBS, such as the polarizability, the electrostriction coefficient, the gain coefficient, the phonon lifetime, the Brillouin frequency shift, the absorption coefficient and the optical breakdown threshold are analyzed. The reason for the different characteristics of medium is discussed.

Key words: stimulated Brillouin scattering(SBS); SBS medium; chemical construction; electrostriction coefficient

引 言

由于受激布里渊散射(SBS)具有相位共轭特性, 能够消除光传输过程中的相位畸变, 提高光束质量, 因此, 多年来人们广泛地研究了SBS相位共轭。SBS是介质内由强激光电致伸缩作用产生的强感应声波场对入射光的作用而引起的。大量研究表明, 介质的化学结构对SBS特性有很大的影响。目前, 使用的SBS介质有3类: 即气体、液体和固体。以上3类介质的SBS特性有很明显的差异, 如气体介质低气压时增益系数过小, 而高气压时声子寿命过长, 不利于脉冲的压缩和提高稳定性等; 液体介质一般具有较低的SBS阈值, 较宽的布里渊线宽, 但是大部分液体介质增益系数大的声子寿命过长, 声子寿命短的增益系数过小等; 固体介质声子寿命和增益系数为

中等大小, 但其抗损伤阈值低, 容易造成永久性损伤等。作者分析和讨论了介质化学结构对SBS特性的影响, 并从介质化学结构的角度解释了以上3类介质以及同类介质中不同介质的SBS特性有差异的缘故。

1 折射率和电致伸缩系数

受激布里渊散射是入射光波场与介质内弹性声波场之间相互作用而产生的一种散射现象。弹性声波场是由电致伸缩作用效应引起的, 所谓电致伸缩效应是指置于电场中的介质分子, 因极化而沿着电场方向排列, 一个分子的正极与另一个分子的负极衔接, 由于正负极相互吸引, 使整个介质沿电场方向发生收缩, 从而引起介质的变形。一般情况下, 由于电极化强度很小, 因此, 电致伸缩效应引起的形变是微小的^[1]。

介质的微观极化机制主要有3种^[2]: (1) 电子的位移极化, 即在电场作用下电子壳层相对于原子核发生位移所引起的极化; (2) 离子的位移极化, 即带电离子的相对位移引起的极化; (3) 固有电矩的转向极化, 原子的固有偶极矩在电场作用下取向一致化而引起的极化。以上3种极化中, 电子的位移极化

基金项目: 国家高技术惯性约束聚变主题资助项目(60278033); 国家自然科学基金资助项目(60088001)

作者简介: 哈斯乌力吉(1971-), 男, 讲师, 博士研究生, 主要从事非线性光学方面的研究。

E-mail: hasiwuliji @sohu.com

收稿日期: 2003-11-17; 收到修改稿日期: 2004-03-02

的惯性最小,因此在高频电场中,离子极化和偶极子取向化都跟不上电场的变化而对极化率贡献很小,主要是电子的位移极化率的贡献。介质的极化率就是由上述 3 种微观极化过程的综合所产生的宏观物理量。极化率的大小跟介质的组成成分、结构的对称性和化学键的形式等有关系。

介质的折射率、介电常数和电致伸缩系数等物理量归根结底都是由极化率来决定。非极性介质(极化只有电子位移引起)的折射率、介电常数、电致伸缩系数和极化率之间有以下关系式^[31]:

$$n \approx \varepsilon \quad (1)$$

$$\varepsilon_r = 1 + \chi \quad (2)$$

$$\gamma = \rho_0 (\partial \varepsilon / \partial \rho) = (n^2 - 1)(n^2 + 2)/3 \quad (3)$$

式中, n 为折射率, ε 为绝对介电常数, ε_r 为相对介电常数 ($\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_0$, ε_0 为真空介电常数), χ 为极化率, γ 为电致伸缩系数, ρ_0 为介质的平均质量密度。

气体介质中 Ar 和 Xe 属于稀有气体,它们是以单个原子的形式存在,原子的最外层电子层都是由充满的 ns^2 和 np^6 轨道组成,都具有稳定的 8 电子构型。它们的极化是由电子的位移所引起的。单个原子的电子的位移极化率与原子半径有关,原子半径越大,受核的束缚越弱,核外电子云极化率就越大,如 Ar 和 Xe 的极化率分别为 1.43 和 3.54 等。 N_2 , CH_4 和 SF_6 等气体介质的分子中元素的电负性(电负性是元素的原子在分子内吸引电子的能力)差值 ($X_A - X_B$) 均小于 1.7,所以它们均属于共价型化合物,分子中不存在离子。另外,以上介质均属于非极性分子。在单质分子中两个原子之间形成的化学键,由于原子核正电荷中心和负电荷重心重合,形成非极性键,因此, N_2 是非极性分子。不同原子间形成的共价键,由于原子的电负性不相同,成键原子的电荷分布不对称,电负性较大的原子带负电荷,电负性较小的原子带正电荷,正负电荷重心不重合,形成极性键,如 C—H 和 S—F 键等。虽然键有极性,但是分子不一定有极性。在双原子分子中,键有极性,分子就有极性。但以极性键组成的多原子分子却不一定是极性分子,这取决于分子的空间构型^[41]。在 CH_4 分子中 C—H 虽然是极性键,但分子为对称的四面体空间构型,键的极性相互抵消,分子没有极性。同样可知,在 SF_6 分子中 S—F 虽然是极性键,但分子为对称的八面体空间构型,键的极性相互抵消,分子没有极性。非极性分子的极化是由电子的位移极化所引起的,电子的位移极化率的大小跟分

子所含共有化运动的价电子或电子云的极化有关。气体介质分子中没有离域 π 键,而且电子云也比较小(所含原子的原子量小),因此极化率比较低。

液体介质均属于共价型化合物,其中 CS_2 , CCl_4 , $FC-72$ (C_6F_{14}), $FC-75$ (C_8F_{18})、苯、环己烷和正己烷等是非极性分子。它们与 CH_4 和 SF_6 相同,空间构型完全对称,键的极性相互抵消。丙酮、甲苯、硝基苯、甲醇和 H_2O 等是极性分子。由极性键组成的多原子分子,若空间构型不完全对称时,键的极性不能抵消,因此,分子仍然有极性。例如, H_2O 分子中, H—O 是极性键,而且分子的空间结构是非线型(夹角为 104.5°),两个 H—O 键的极性不能相互抵消,因此,分子有极性。 CS_2 、苯、甲苯和硝基苯^[4,51]等分子中含有离域 π (在 CS_2 分子中,碳原子与硫原子生成两个 C—S σ 键之后,由于 CS_2 是直线型分子,碳原子上两个未杂化成键的 p 轨道从侧面同硫原子的 p 轨道肩并肩地发生重叠形成两个离域 π 键,因此,在 CS_2 分子中有两个 σ 键和两个离域 π 键。在苯分子中 6 个碳原子都以 sp^2 杂化轨道互相沿对称轴的方向重叠形成 6 个 C—C σ 键,组成一个六边形,每个碳原子各以一个 sp^2 杂化轨道分别与氢原子 1s 轨道沿对称轴的方向重叠形成 6 个 C—H σ 键。由于是 sp^2 杂化,所有碳原子和氢原子都在同一平面上,每个碳原子还有一个垂直于 σ 键平面的 p 轨道,每个 p 轨道上有一个 p 电子,6 个 p 轨道组成了大离域 π 键),由于离域 π 电子具有高度离域性,因此它们的折射率比较高。除了离域 π 键以外,电子云的大小对电子的位移极化也有比较大的贡献,如 CCl_4 分子中,虽然没有离域 π 键,但是电子云比较大(氯元素的原子量大),因此电子的位移极化也比较大。 $FC-72$, $FC-75$ 、正己烷和环己烷等分子中,没有离域 π 键,而且电子云也比较小,因此它们的折射率相对比较低。丙酮、甲醇和 H_2O 等极性分子的极化是由电子的位移极化和固有电矩的转向极化的共同作用所引起的,但是固有电矩的转向极化对总极化率的贡献比较小,因此它们的总极化率仍然比较低。表 1 中给出了液体介质的物理参数,其中带有星号的参数是根据(3)式计算而得,其它参数摘自文献[6]~[8]。

晶体介质中 LAP 和 DLAP 属于离子晶体(晶格上的结点是正、负离子),它们的极化是由电子的位移极化和离子的位移极化的共同作用所引起的。LAP 和 DLAP 的电子云密度比较大,而且还有离子的位移极化的贡献,因此它们极化率比较高。 SiO_2 属于原子晶体(晶格上的结点是原子,原子以共价键

相结合),其极化是由电子位移极化所引起。 SiO_2 的电子云密度较小,所以其极化率比较低。

Table 1 Some physical parameters of SBS liquid mediums

	refractive index n	dielectric constant $\epsilon(t=20\text{ }^\circ\text{C})$	density $\rho_0/(\text{g cm}^{-3})$	average molecular weight m	sound velocity $v/(\text{m s}^{-1})$	polarizability μ/debye	electrostriction coefficient γ
CS_2	1.632	2.641	1.263	76	1250	0	2.37
CCl_4	1.460	2.238	1.594	153	1012	0	1.35
FC-72	1.251	1.565	1.68	340	512	0	0.67
FC-75	1.276	1.628	1.77	420	563	0	0.76 [*]
acetone	1.358	20.70	0.792	58	1168	2.88	0.99
benzene	1.501	2.284	0.878	78	1359	0	1.62
toluene	1.496	2.379	0.867	92	1327	0.45	1.75 [*]
nitrobenzene	1.529	34.82	1.206	123	1474	4.22	1.94
N-hexane	1.375	1.890	0.660	86	1085	0	1.15 [*]
C-hexane	1.426	2.023	0.778	84	1313	0	1.39 [*]
methanol	1.328	33.62	0.810	32	1121	1.70	0.96 [*]
ethanol	1.361	25.00	0.789	46	1161	1.67	1.09 [*]
water	1.324	80.37	1.000	18	1482	1.84	0.87

2 声子寿命和增益系数

受激布里渊散射增益系数和声子寿命分别由(4)式和(5)式表示^[7]:

$$g = 2k_i^2 \gamma^2 \tau / cn\rho_0 v \quad (4)$$

$$\tau = 1/\Gamma = 1/\alpha v \quad (5)$$

式中, g 为增益系数, k_i 为入射光波数, γ 为电致伸缩系数, τ 为介质声子寿命, c 为真空中的光速, n 为介质折射率, ρ_0 为介质的平均质量密度, v 为介质的声速, Γ 为布里渊线宽, α 为声波衰减系数。

忽略热效应时的声波衰减系数表达式由(6)式表示^[9]:

$$\alpha = k_s^2 \eta / v\rho_0 \quad (6)$$

式中, k_s 为介质的声波波数, η 为介质粘滞系数, v 为介质的声速, ρ_0 为介质的平均质量密度。

粘滞系数反映着介质的粘滞性,所谓粘滞性是指,当两层流体之间有相对运动时就会产生切向力,快的一层给慢的一层拉力,慢的一层给快的一层阻力,这一对力称为内摩擦力或粘滞力。3类介质中气体和液体有粘滞性,而晶体没有粘滞性。

把(6)式代入(5)式可得:

$$\tau = \rho_0 / k_s^2 \eta \quad (7)$$

气体分子之间的距离比较大,质量密度和粘滞系数小。对不同压强的气体介质而言,(7)式右边的参数中差异最大的是 ρ_0 ,并可知: $\tau \propto \rho_0$,因此,低压时气体介质的声子寿命较小,但是随着压强的提高声子

寿命迅速提高。

液体介质分子之间的距离比较小,质量密度和粘滞系数比较大。从(4)式可知: $g \propto \tau$,这就是大部分液体介质增益系数大的声子寿命过长、而声子寿命短的增益系数过小的主要缘故。对不同液体介质而言,(7)式右边的参数中 ρ_0 和 η 的差异最大,并可知: $\tau \propto \rho_0 / \eta$ 。

有关液体粘度的理论还没有完全建立,但液体的粘度是力的一种粘度,这个力是用以克服分子之间的相互作用力,从而使它们得以相对移动,因此,分子之间的相互作用力越大,粘度就越高。分子之间的相互作用力按作用力产生的原因和特性可分为3种:取向力、诱导力和色散力。所谓取向力是指,极性分子与极性分子之间偶极定向排列产生的作用力。显然,分子电偶极矩愈大,取向力就越大。所谓诱导力是指,当极性分子与非极性分子靠近时,极性分子的偶极使非极性分子变形,产生诱导偶极,产生的诱导偶极与极性分子的固有偶极相吸引产生的作用力。所谓色散力是指,由于每个分子中的电子和原子核皆处在不断的运动之中,因此,经常会发生电子云和原子核之间的瞬时相对位移,结果产生了瞬时偶极,两个瞬时偶极的相互吸引力,称为色散力。对于大多数分子,色散力是主要的,只有极性很大的分子,取向力才占较大比重,诱导力通常都很小^[4]。极性分子之间有时也会产生分子缔合作用,分子缔

合的重要原因由于分子之间形成了氢键,如水和甲醇等。氢键是由于与电负性极强的元素(如氟、氧)相结合的氢原子,和另一个分子中电负性极强的原子间所产生的引力而形成的。以水分子为例来说明氢键的形成,在水分子中氢与氧以共价键结合,由于氧的电负性较大,电子对被强烈地引向氧的一方,而使氢带正电性,同时,氢原子用自己唯一的电子形成共价键后,已无内层电子,它不被其它原子的电子云所排斥,而能与另一水分子中氧上的孤电子对相吸引。结果水分子间便构成氢键 $O-H \cdots O$ 而缔合在一起。

对非极性分子而言,分子之间的作用力主要是由色散力所引起的。分子的分子量愈大,分子中所

含原子数目越多,分子对称性越高(排列得越紧密),色散力就越大。液体介质中 CCl_4 , FC-72, FC-75 苯、甲苯、硝基苯和环己烷等分子具有以上特点,因此它们的粘滞系数比较大,声子寿命和增益系数相对比较小。对极性介质而言,分子之间作用力是由色散力和取向力的共同作用来决定的,虽然色散力很小,但是取向力大时,分子之间作用力也比较大,如水和甲醇等,因此,它们的声子寿命和增益系数比较小。表 2 中给出了在波长为 $1.064\mu m$ (其中布里渊频移是在波长为 $0.694\mu m$ 时的值)、温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时液体介质的 SBS 参数,其中带有星号的参数是根据文中公式计算而得,其它参数摘自文献[6],文献[8]和文献[10]。

Table 2 SBS parameters in liquid mediums

	absorption coefficient / cm^{-1}	frequency shift $\Delta\omega/\text{MHz}$	Brillouin line width I/MHz	SBS gain coefficient $g/(\text{cm}\cdot\text{GW}^{-1})$	phonon lifetime τ/ns	viscosity $\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$
CS_2	0.003	5850	52.3	68	6.4	0.367
CCl_4	0.004	4390	520	6	0.6	0.965
FC-72	$<10^{-5}$	1100	270	6	1.2	0.672
FC-75	$<10^{-5}$	1340	350	5	0.9	1.416
acetone	0.018	4600	224	15.8	2.67	0.330
benzene	0.018	6470	289	9.6	1.4	0.602
toluene	0.028	5910	250	13	1.27*	0.587
nitrobenzene	0.200	6618	396	7.2	0.80	1.634
N-hexane	0.047	4402	222	26	1.43*	0.313
C-hexane	0.058	5550	774	6.8	0.41*	0.980
methanol	0.156	4250	250	13	1.27*	0.591
ethanol	0.119	4550	353	12	0.9*	1.200
water	0.171	5690	317	3.8	1.87	1.006

晶体介质中晶格结点之间的距离很小,质量密度很大。晶格结点之间的作用力很大,故晶体没有粘滞性。但是,一般可近似认为晶体是粘滞系数很大的液体,故晶体介质的声子寿命和增益系数为中等大小。DLAP 是 LAP 中的氢(^1H)原子被其同位素氘(^2H)取代而成的晶体,因此 DLAP 的密度比 LAP 大。但它们的粘滞系数近似,故 DLAP 的声子寿命和增益系数比 LAP 的大。由于晶体没有流动性,电离的位置无法被弥补,因此,容易造成永久性损伤。

3 布里渊频移

受激布里渊散射的布里渊频移表达式为:

$$\Delta\omega = 2nv/\lambda \quad (8)$$

式中, n 为介质折射率, v 为介质的声速, λ 为入射

光波长。

对不同的介质来说布里渊频移的不同主要是由声速的不同所引起的。声速的表达式为:

$$v = \sqrt{\frac{B}{\rho}} = \sqrt{\frac{1}{C\rho}} \quad (9)$$

式中, B 为弹性模量(根据其定义知 $B = -Vdp/dV$, V 为介质体积, p 为压强), ρ 为介质的质量密度, C 为体压缩系数($C = 1/B$)。声速越快,布里渊频移就越大。气体、液体和晶体介质的声速依次变大,因此,它们的布里渊频移也依次变大。

4 吸收系数

介质对光的吸收具有选择性,即当光通过介质时,具有某种能量的光子被吸收,而另一种能量的光

子不被吸收,光子是否被介质所吸收,既决定于物质的内部结构,也决定于光子的能量。介质的原子和分子均具有不连续的量子化能级,当光子的能量等于某一能级的基态与激发态能量差时,则此能量的光子被吸收,并使原子或分子由基态跃迁到激发态。处于激发态的原子或分子并不稳定,在很短的时间(约 10^{-8} s)内又从激发态跃迁到基态。在此过程中,以热或光等形式将吸收的能量释放出来^[11]。

对不同的介质而言,组成分子的原子以及原子间的化学键不同,故吸收系数也互不相同。介质对近红外区的吸收主要是 $x-H$ (x 代表是C,N,O,S,P)的倍频、合音频的吸收^[12],因此,含有以上键的介质的吸收系数都比较大,如丙酮、苯、甲苯、硝基苯、正己烷、环己烷、甲醇和水等。介质的摩尔密度越大,被吸收的光子数目越多,吸收系数也就越大,因此,气体、液体和晶体介质的吸收系数依次变大。

5 光学击穿现象

光学击穿现象是介质内由雪崩电离引起的高度复杂的等离子的形成过程。雪崩电离过程是由介质中少量自由电子引起的。光学击穿通常是由介质内产生火花或闪光表现出来的,这种火花或闪光是形成等离子体时引起的。 CCl_4 的光学击穿的机理一般可认为如下:介质中的微观粒子吸收光后产生原初的自由电子,产生的自由电子与 CCl_4 分子结合形成 CCl_4^- 分子离子, CCl_4^- 分子离子电离成 Cl^- 离子和 CCl_3 自由基, Cl^- 离子在强激光的作用下很容易失去电子,从而积累大量的自由电子,并引发雪崩电离现象^[13]。

如果液体介质中存在微米级粒子,实验中在光和介质相互作用区域内,这些微粒子吸收光后很容易被电离或发生微爆炸(微粒子被破坏或汽化),促进介质光学击穿现象的发生。介质光学击穿阈值跟所含杂质悬浮颗粒的大小和数目有关以外,还跟介质本身化学结构特性有关^[8]。分子中化学键四周被外层原子包围得越严密,原子的电离能(从元素的一个最低能态的气体原子上,移去一个电子成为一价气态的正离子所需的能量)越高,电子亲和能(元素在基态时的原子获得一个电子成为负一价气态阴离子所放出的能量)越小,化学键键能(断开 $1\text{mol } A-B$ 为 A, B 时所需要的最低能量)越高,该分子就越不容易电离或断裂,因此光学击穿阈值就越高。全氟代烃($FC-72$ 和 $FC-75$)分子中,化学键四

周被氟原子包围,由于氟是半径最小的原子,其范德华半径是 0.135nm ,恰好把碳链骨架严密地包住,起了良好的保护作用^[8],故光学击穿阈值特别高。另外,吸收系数越大,抽运光到达焦点之前被介质吸收的越多,因此,介质越不易出现光学击穿现象,例如正己烷、环己烷和甲醇等吸收系数大的介质不易出现光学击穿现象。

6 结论

当介质分子中含有离域 π 键或电子云较大时,其折射率和电致伸缩系数比较大。介质的质量密度越小,粘滞系数越大,其声子寿命就越短,增益系数就越小。介质的声速越快,其布里渊频移就越大。当介质分子中含有 $x-H$ (x 代表是C,N,O,S,P)键时,介质对近红外光的吸收比较大。分子中键的四周被外层原子包围得越严密,电离能越高,电子亲和能越小,键能越大,吸收系数越大,其光学击穿阈值就越高。对新介质的开发具有一定的指导意义。

参考文献

- [1] 方学润,王义民,王文仪 *et al.* 物理学辞典 [M]. 合肥:安徽教育出版社,1988. 307~307.
- [2] 陈亚孚. 介质传输光学 [M]. 北京:兵器工业出版社,1995. 23~40.
- [3] 方俊鑫,殷之文. 电介质物理学 [M]. 北京:科学出版社,2000. 208~210.
- [4] 陈伯涛,林平娣,张启昆 *et al.* 无机化学 [M]. 3版,北京:高等教育出版社,1991. 257~267;292~295;574~575.
- [5] 曾昭琼,张振权,苏永成 *et al.* 有机化学 [M]. 3版,北京:高等教育出版社,1992. 148~150.
- [6] 程能林. 溶剂手册 [M]. 3版,北京:化学工业出版社,2002. 194~297.
- [7] EROKHIN A I, KOVALEV V I, FA ZULLOV F S. Determination of the parameters of a nonlinear of liquids in an acoustic resonance region by the method of nondegenerate four-wave interaction [J]. *Soviet J Q E*, 1986, 16(7): 872~877.
- [8] YOSHIDA H, KMETIK V, FUJITA H *et al.* Heavy fluorocarbon liquids for a phase-conjugated stimulated Brillouin scattering mirror [J]. *Appl Opt*, 1997, 36(16): 3739~3744.
- [9] 雷仕湛. 激光技术手册 [M]. 北京:科学出版社,1992. 994~996.
- [10] KAISER W, MAIER M. *Laser handbook* [M]. Amsterdam: North Holland, 1972. 1077~1150.
- [11] 薛华,李隆弟,郁鉴源 *et al.* 分析化学 [M]. 北京:清华大学出版社,1994. 214~220.
- [12] 钟海庆. 红外光谱法入门 [M]. 北京:化学工业出版社,1984. 176~182.
- [13] ANDREEV N F, KHAZANOV E, PAMANIK G A. Application of Brillouin cells to high repetition rate solid-state lasers [J]. *IEEE J Q E*, 1992, 28(1): 330~341.