

文章编号: 1001-3806(2003)03-0216-04

受激布里渊散射中的液体介质*

哈斯乌力吉^{1,2} 吕志伟¹ 何伟明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系, 通辽, 028043)

摘要: 介绍了目前使用的 SBS 液体介质, 分析了氟化物和氯化物是性能良好的 SBS 液体介质的原因, 并指出了 SBS 液体介质的未来发展趋势。

关键词: SBS 液体介质; 光致破坏阈值; 化学键能; 纯化介质; 碳氟化合物

中图分类号: O437.2 文献标识码: A

Liquid medium in stimulated Brillouin scattering

Hasiw ulji^{1,2}, Lü Zhiwei¹, He Weiming¹

(¹ Institute of Optoelectronics, Harbin Institute of Technology, Harbin, 150001)

(² Department of Chemistry, Inner Mongolia University for Nationalities, Tongliao, 028043)

Abstract: The SBS liquid medium used at present is introduced, the reason for the best characteristics of liquid fluoride and chloride as SBS medium is analyzed, and the potential good SBS liquid medium is discussed.

Key words: SBS liquid medium; optical breakdown threshold; chemical bond energy; purifying medium; heavy fluorocarbon

引言

受激布里渊散射(SBS)由于相位共轭特性,能够消除光传输过程中的相位畸变,提高光束质量,现已得到大量应用^[1](如在惯性约束核聚变(ICF)激光驱动器中的应用等)。大量实验研究表明,介质的性质对SBS性能有很大的影响,因此,对SBS介质的研究早已成为热门课题。目前使用的SBS介质有3类:即气体、液体和固体。气体介质需要高压状态(几十到几百大气压),采用高压是为了提高气体的密度,从而提高其受激散射增益,但高压操作给实验带来不便。并且气体的声子寿命过长,不利于脉冲的压缩和提高稳定性。固体介质虽然声子寿命很小,但其抗损伤阈值低^[2],易于造成永久性损伤,因此,除了有机晶体LAP和DLAP以外一般很少使用其它的固体作为SBS介质。而液体介质一般具有较低的SBS阈值、较宽的布里渊线宽、提纯方便、操作简单和价格低廉等优点,因此,SBS实验当中普遍

使用液体介质。经常采用的SBS液体介质有CS₂, CCl₄, D₂O, H₂O, GeCl₄, SiCl₄, SnCl₄, TiCl₄和PCl₃等无机物(除去碳氢化合物和其衍生物以外的化合物)以及苯、甲苯、硝基苯、丙酮、乙醇、甲醇、己烷、环己烷和碳氟化合物(例如C₂Cl₃F₃, C₆F₁₄和C₈F₁₈)等有机物(碳氢化合物和其衍生物)。

选择液体SBS介质一般有以下要求^[3]:(1)在波长范围内高度透明,在介质内可忽略少量热量的产生,即介质必须是无颜色、吸收系数很小、热传导系数大;(2)激光长期作用下,化学稳定性好,即光致破坏阈值高;(3)SBS阈值应低于任何其它非线性效应阈值(如自聚焦,受激喇曼散射(SRS)等);(4)液体非常洁净,无导致光致破坏的颗粒。其中化学稳定性和介质纯度跟介质的光致破坏阈值的大小密切相关,而光致破坏阈值的大小直接影响着SBS相位共轭镜(PCM)的能量和功率负载强度^[4]。在文献[5]中曾报道:目前,用过滤方法获得的超纯净碳氟化合物作为介质,SBS相位共轭镜(PCM)的最高承受能量已达到了73J,相应的SBS能量为30J。

1 目前常用的SBS液体介质

1.1 无机液体介质

常用的无机SBS液体介质有:H₂O, CS₂, GeCl₄,

* 国家高技术惯性约束聚变主题和国家自然科学基金及国防科技重点实验室基金资助项目。

作者简介:哈斯乌力吉,男,1971年10月出生。博士研究生。现从事受激布里渊散射介质的研究。

收稿日期:2002-10-08;收到修改稿日期:2002-12-02

SiCl₄, SnCl₄, TiCl₄, PCI₃ 和 CCl₄ 等。除 H₂O 和 CS₂ 以外其它均是氯化物, 并且都是共价型化合物^[6]。对于 GeCl₄, SiCl₄, SnCl₄ 和 TiCl₄ 等看似好象离子型化合物, 但从其熔点、沸点就可以知道它们

具有共价型化合物的特征: 熔点低, 易挥发或升华等。这些化合物均在空气中因水解而发烟, 不便于实验操作, 故 SBS 实验当中用得比较少。表 1 显示了这些无机介质的 SBS 参数^[7,8]及键能^[9]。

表 1 常用无机介质的 SBS 参数及键能

	GeCl ₄	SiCl ₄	SnCl ₄	CCl ₄	TiCl ₄	PCI ₃	D ₂ O	H ₂ O	CS ₂
折射率	1.46	1.41	1.51	1.46	1.62	1.52	1.33	1.32	1.59
SBS 频移 $\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$	0.070	0.072	0.076	0.092	0.110	0.090	0.122	—	—
热自聚焦阈值 E_{cr}/J	49	33	57	11	28	1.1	—	—	—
声子寿命 τ/ns	2.3	~ 2	1.2	0.6	1.47	~ 2	—	1.87	6.4
密度 $\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.87	1.48	2.33	1.59	1.73	1.57	1.10	0.99	1.26
定压热容 $c_p/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	0.73	0.85	0.63	0.87	0.79	0.86	0.42	—	—
沸点 $T_{boil}/^\circ\text{C}$	87	57	112	77	136	75	—	100	46.3
SBS 增益因子 $g/(\text{cm}\cdot\text{GW}^{-1})$	10	10	14	4	20	9	3.1	3.8	68
SBS 阈值 E_{SBS}/mJ	1.1	1.2	0.8	3	0.6	1.3	—	—	—
化学键类型	Ge-Cl	Si-Cl	Sn-Cl	C-Cl	Ti-Cl	P-Cl	D-O	H-O	C=S
键能 $/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	239	360	319	327	428	318	465	465	578

注: 本文中给出的折射率均为介质对波长约等于 589nm 的 D 线的折射率。

共价型化合物在强光的作用下可能有两种断裂方式^[10]。一种是成键的一对电子平均分给两个原子或原子团: $A:B \rightarrow A\cdot + B\cdot$, 这种断裂方式称为均裂。均裂生成的带单电子的原子和原子团称为自由基。

另一种方式是异裂: $A:B \rightarrow A^+ + B^-$ 或 $A:B \rightarrow A^- + B^+$, 异裂生成正离子和负离子, 这种经过异裂生成离子的反应称为离子型反应。自由基、正离子、负离子都是反应进程中的活泼中间体, 往往在生成的瞬间就参加化学反应。

从共价型化合物的断裂方式可看出, 共价键的断裂难易主要由键能的大小来决定。通常键能愈大, 键愈牢固, 由该键组成的化合物就愈稳定, 因此, 根据键能的大小可以判断化合物的稳定性。作为 SBS 液体介质的化合物必须有足够大的键能。

为什么这些无机介质大部分是氯化物呢? 这跟氯原子的结构密切相关。氯原子属于卤素, 卤素原子的价电子层结构为 ns^2np^5 , 与稀有气体 8 电子稳定结构比较: 卤素原子只缺少一个电子, 因此, 它们极易取得一个电子形成氧化数为 -1 的稳定的 x^{-1} 离子。卤素与同周期的其它元素比较有最大的电负性和最小的原子半径, 因此, 卤素元素是最活泼的非金属元素。但随着卤素原子序数增加, 原子半径逐渐增大, 成键能力逐渐变小, 故卤素原子中只有氟和氯原子跟其它原子结合而成的化合物有键能高、稳定性好等特点。这就是 SBS 介质当中氯化物和氯

化物较多的主要原因。其中氟化物比相应的氯化物还稳定, 如 PF₃ 和 PCI₃ 它们的键能分别为 $490\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $319\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, CF₄ 和 CCl₄ 分别为 $485\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $327\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这是由于氯原子半径较大或其它元素原子最外电子层没有孤对电子, 电子间的斥力减小了, 于是氟原子半径较小的因素占优势。

1.2 碳氟化合物

另一类新出现的表现良好的液体介质是碳氟化合物^[11]。表 2 显示了碳氟化合物的 SBS 参数及键能。碳氟化合物之所以成为一种良好的 SBS 介质,

表 2 碳氟化合物的 SBS 参数及键能

氟化碳的性能	FG-72	FG-75	C ₂ Cl ₃ F ₃
吸收系数 α/cm^{-1}	$< 10^{-5}$	$< 10^{-5}$	1.3×10^{-7}
光击穿阈值 $l/(\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2})$	100~ 130	100~ 130	—
SBS 频移 $\Delta\nu/\text{GHz}$	1.1	1.34	0.628
声速 $v/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	468	563	—
SBS 阈值 E/mJ	2.5	3.4	2.2
SBS 增益因子 $g/(\text{cm}\cdot\text{GW}^{-1})$	6~ 6.5	4.5~ 5	6
SBS 带宽 $\delta f/\text{MHz}$	270	350 (计算值 400)	189(计算值)
声子寿命时间 τ/ns	1.2	0.9	0.84
化学键类型	C-F	G-F	G-F
键能 $/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	486	486	486

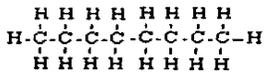


图1 正己烷分子式

物(如图1和图2所示),因此,碳氟化合物也属于有机物。从表2中可看出, C-F 键的键能特别高

($486\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),这是由于氟原子有其独特性质^[12]的缘故:氟是电负性(原子在分子中吸收电子的能力)最大(3.98)、原子半径最小(0.717nm)的原子,因此, C-F 键比碳原子与其它原子结合而成的键都要强。另外,因诱导效应的影响,碳氟化合物中的 C-C 键的键长比相应的烷烃中的 C-C 键的键长有所缩短(在同一个化学键中键长愈短键能愈大)。比如 CF-75 (C_8F_{18}) 中的 C-C 键的键长为 0.147nm,而正己烷 (C_8H_{18}) 中 C-C 键的键长为 0.154nm。这就是碳氟化合物很稳定的主要原因。

在 SBS 实验中液体介质的光致破坏阈值的大小跟它的化学结构有密切相关以外,还跟介质纯度有关。如果液体介质中存在纳米及微米级粒子,实验当中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^[13](微粒子被破坏或汽化),促进液体介质光致破坏作用的发生。这也是固体介质的抗损伤阈值低,在几个 GW/cm^2 下发生光致破坏作用的原因。例如 Yoshida 等报道的实验当中^[14],采用可透过 0.5 μm 粒子的过滤器得到的 C_8F_{18} 液体光致破坏阈值为 300mJ,相应的焦点处的光通量为 10.8 J/cm^2 。采用可透过 0.22 μm 粒

子过滤器预过滤,然后用可透过 0.025 μm 过滤器进行超过滤获得超纯净液体,即使泵浦能量达到 14J,相应的焦点处光通量为 140 J/cm^2 ,仍然未观察到液体光致破坏作用。

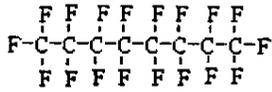


图2 FG75分子式

子过滤器预过滤,然后用可透过 0.025 μm 过滤器进行超过滤获得超纯净液体,即使泵浦能量达到 14J,相应的焦点处光通量为 140 J/cm^2 ,仍然未观察到液体光致破坏作用。

1.3 其它有机液体介质

除了碳氟化合物以外,目前常用的有机 SBS 液体介质有:甲醇、丙酮、苯、甲苯、硝基苯、正己烷和环己烷等。表3显示了这些介质的 SBS 参数。

有机化合物分子中,无论是 C-C 键和 C-H 键都是结合得比较牢固的共价键(键能分别是 $346\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $415\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。尤其有时因诱导效应的影响氢原子被其它原子或原子团取代之后 C-C 键变得更加巩固,因此,有许多有机化合物可当作 SBS 液体介质。液体介质的纯度不仅影响光致破坏阈值,而且还严重地影响受激布里渊散射的相位共轭度。葛传文等人研究了不同掺杂浓度的氯化铜甲醇溶液所产生的受激布里渊散射光的光斑大小、脉冲波形、相对能量的差异^[15]。随着掺杂浓度的增大,受激散射光的光斑变的越来越小,越来越暗弱。同时波形的宽度增大、振幅减小。

纯化散射介质可以提高液体介质的光致破坏阈值和受激布里渊散射的相位共轭度。目前提纯液体介质的方法有两种:一种是多次蒸馏方法^[16],这种方法设备简单、操作方便,但难以达到特别高的纯度。另一种方法是用过滤器过滤方法^[14],用这种方法可得纯度很高的液体介质,但这种方法设备复杂、操作不便、实验条件苛刻。一般情况下如果纯度要求不特别高时用多次蒸馏方法就可以了,但需要超纯净介质时一定要用过滤方法,否则难以达到要求。

表3 常用有机介质的 SBS 参数

	甲醇	丙酮	苯	甲苯	硝基苯	正己烷	环己烷
折射率	1.328	1.358	1.483	1.496	1.529	1.375	1.426
SBS 增益因子 $g/(\text{cm}\cdot\text{GW}^{-1})$	13	15.8	9.6	13	7.2	—	6.8
声子寿命时间 τ/ns	0.637	2.67	1.4	0.275	0.8	2.2	—
密度 $\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	0.791	0.791	0.897	0.866	1.206	0.660	0.778
沸点 $T_{\text{boil}}/^\circ\text{C}$	64.9	56.2	80.1	110.6	210.8	68.95	80.7

2 SBS 液体介质的发展趋势

将来的激光器系统应该是向小型化、高功率、高能量和高光束质量方向发展,因此,对 SBS 液体介质提出了更高的要求。寻找和合成具有:(1)良好的光学特性——从紫外到红外区吸收系数很小、低 SBS 阈值;(2)良好的热力学特性——高沸点、低粘

滞度;(3)高化学稳定性——高键能、高光致破坏阈值;(4)高纯度——无颗粒物的液体介质可能在 SBS 系统乃至整个激光技术都带来飞跃性的发展。

除了目前常用的几种无机液体介质以外,其它液体无机化合物均不满足液体介质的要求。因为它们均是离子型化合物,有易电离和有颜色等特点。而大部分液体有机化合物和它的衍生物是共价型化

合物,有不易电离和无颜色等特点,因此,从化学键类型的角度看,有机化合物和其衍生物是很有前途的 SBS 液体介质。但是,大部分有机化合物的吸收系数比较大,在实际应用当中受到限制。而一些衍生物(如卤代烃)的吸收系数比较小,故成了很好的 SBS 介质。目前使用的性能良好的液体介质均属于卤代烃,如:氟里昂($C_2Cl_3F_3$),FC-72(C_6F_{14})和 FC-75(C_8F_{18})等。由于氟原子有其独特性质^[12],除了以上卤代烃以外,寻找和合成其它卤代烃很可能是 SBS 液体介质的一个发展趋势。另外,混合液体由于分子间相互作用,其液体结构及性质较混合前单体状态往往有不同程度的改变^[17],因此,混合液体也有望成为理想的 SBS 介质。

3 结束语

综述了 SBS 液体介质的一般要求,介绍了目前使用的 SBS 液体介质,分析了氟化物和氯化物是性能良好的 SBS 液体介质的原因,指出了介质的化学结构与化学稳定性的关系。烷烃分子中,无论是 C-C 键和 C-H 键都是结合得比较牢固的共价键(键能分别 $346\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $415\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),尤其是因诱导效应两个或多个氢原子被氟原子取代之后 C-C 键变的更加巩固,因此,碳氟化合物是很稳定的 SBS 液体介质。除了化学结构以外,纯度也影响着 SBS 液体介质的光致破坏阈值的大小。另外分析了 SBS 液体介质的发展趋势:从化学结构的角度看,各种有

机化合物及其衍生物(如卤代烃)都是很有前途的 SBS 液体介质。

参 考 文 献

- [1] Dane C B, Neuman W A, Hackel L A. IEEE J Q E, 1994, 30(8): 1907~ 1915.
- [2] 丁迎春, 吕志伟, 韩松巍 *et al.* 激光杂志, 2001, 22(2): 1~ 4.
- [3] Andreev N F, Khazanov E, Pasmanik G A. IEEE J Q E, 1992, 28(1): 330~ 341.
- [4] 张 华, 范滇元. 激光杂志, 2000, 21(2): 7~ 9.
- [5] Kmetk V, Yoshida H. Proc SPIE, 1999~ 2000, 3889: 818~ 826.
- [6] 陈伯涛, 林平娣, 张启昆 *et al.* 无机化学. 3 版, 北京: 高等教育出版社, 1991.
- [7] 刘 莉, 吕志伟, 何伟明 *et al.* 激光杂志, 2000, 21(2): 10~ 12.
- [8] Erokhin A I, Kovalev V I, Fazulov F S. Soviet J Q E, 1986, 16(7): 872~ 877.
- [9] 印永嘉, 顾月姝, 陈德昌 *et al.* 大学化学手册. 济南: 山东科学技术出版社, 1985.
- [10] 曾昭琼, 张振权, 苏永成 *et al.* 有机化学. 3 版, 北京: 高等教育出版社, 1992.
- [11] Kmetk V, Fedorowicz H, Andreev A A *et al.* Appl Opt, 1998, 37(30): 7085~ 7090.
- [12] 徐国耀. 化工生产与技术, 1994, 3(3): 1~ 3.
- [13] 杨爱玲. 激光杂志, 2000, 21(5): 8~ 10.
- [14] Yoshida H, Kmetk V, Fujita H *et al.* Appl Opt, 1997, 36(16): 3739~ 3744.
- [15] 葛传文, 张为俊, 王 沛 *et al.* 激光与光电子学进展, 2000, 412(4): 18~ 22.
- [16] Eichler H J, Menzel R, Sander R *et al.* Opt Commun, 1992, 89(5): 260~ 262.
- [17] 杨爱玲, 杨经国. 激光杂志, 1998, 19(4): 13~ 17.

(上接第 215 页)

4 实验结果分析

对以上实验得到的 5 种不同外观颜色的天然冰洲石晶体透射光谱, 可以做以下分析。

(1) 选取的冰洲石样品 1, 2 和 4 在 210nm 处由于吸收而截止; 3 号样品在 300nm 处就被截止, 这种样品不适合作为紫外偏光镜的材料; 因此可知, 用冰洲石晶体制作紫外偏光镜其应用范围在 220nm 左右。但采用氟化钡和冰洲石组合的方法制作紫外偏光镜, 其应用波长可得到伸展^[6, 7]。

(2) 比较这 5 种样品, 可以看出, 晶体颜色为微黄色的样品其透光性能最好, 其透射率从 220nm 开始可以达到 80% 以上, 且保持得比较好。可见, 该样品是制作紫外偏光镜的最理想的材料。

(3) 样品 1(无色透明)在 300nm 附近有一明显

的吸收带。利用该吸收带, 采用化学光谱分析法可以分析出该样品所含的杂质。

用偏光透射光谱法研究双折射晶体的偏光透射特性是一种简单而实用的光学分析手段; 偏光透射光谱测量(包括偏光反射光谱的测量)对冰洲石紫外材料的偏光特性分析, 尤其对在紫外偏光镜的研究中发挥着重要的作用。

参 考 文 献

- [1] 金国藩, 李景镇. 激光测量学. 北京: 科学出版社, 1997: 219~ 226.
- [2] 李景镇, 苏世学, 赵俊民 *et al.* 光学手册. 西安: 陕西科学技术出版社, 1985: 497~ 532.
- [3] 李继仲. 冰洲石红外偏光器件研究. 曲阜师范大学研究生学位论文, 1990.
- [4] 李国华, 李继仲. 光谱学与光谱分析, 1991, 11(1): 18~ 20.
- [5] 李继仲, 李国华. 光谱学与光谱分析. 1994, 14(5), 117~ 120.
- [6] Wu F, Li G H. Appl Opt, 1995, 34(19): 3668~ 3670.
- [7] 吴福全. 曲阜师范大学学报, 1994, 20(2): 54~ 57.